

**ZEYTİN VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ İLE DIŞ ORTAM
HAVASINDAKİ OCP SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE OLASI
İLİŞKİLERİ**

Ahmet Egemen SAKIN



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEYTİN VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ İLE DIŞ ORTAM HAVASINDAKİ
OCP SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE OLASI İLİŞKİLERİ**

Ahmet Egemen SAKIN

0000-0002-0513-0520

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Ahmet Egemen SAKIN tarafından hazırlanan “ZEYTİN VE ÇAM AĞAC BİLEŞENLERİ İLE DIŞ ORTAM HAVASINDAKİ OCP SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE OLASI İLİŞKİLERİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafında oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Başkan: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
0000-0002-2544-9862
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN
0000-0001-5011-977X
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Cevriye MERT
0000-0003-3092-5023
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Ziraat Fakültesi,
Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK
0000-0001-7536-0332
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Gör. Aşkın BİRGÜL
0000-0002-7718-0340
Bursa Teknik Üniversitesi,
Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

../.../.....

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.../.../.....

Ahmet Egemen SAKIN

ÖZET

Doktora Tezi

ZEYTİN VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ İLE DIŞ ORTAM HAVASINDAKİ OCP SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE OLASI İLİŞKİLERİ

Ahmet Egemen SAKIN

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüsü'nde iki (U1 ve U2) ve Gemlik Kampüsü'nde bir (GK) noktadan dış ortam havası ve ağaç bileşeni örnekleri (zeytin ve çam ağaçlarından yaprak, bir yıllık dal ve iki yıllık dal örnekleri) alınmıştır. Analiz edilen örneklerde 10 adet organoklorlu pestisit (OCP) türü (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPTX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'DDT ve metoksiklor) hedeflenmiştir. Ölçülen konsantrasyonlar dış ortam havasında $184,47 \pm 176,69$ - $294,22 \pm 212,92$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$, zeytin bileşenlerinde $1,70 \pm 1,0$ - $5,36 \pm 2,46$ ng/gKM ve çam bileşenlerinde ise $5,62 \pm 4,33$ - $17,07 \pm 13,54$ ng/gKM aralığında değişmiştir. Dış ortam havası konsantrasyonu ve bitki bileşenlerinde hesaplanan seviyelerin literatür ile tutarlı oldukları görülmüştür. Hakkında sınırlı sayıda çalışmaya rastlanan bitkiler üzerindeki partikül fazın, önem verilmesi gereken bir bileşen olduğu ortaya konmuştur. Yapılan ıraksaklık katsayısı analizinde seçilen ağaç türleri, ağaç bileşenleri ve örnekleme noktalarının birbirlerinden farklı özelliklere sahip olduğunu, bu nedenle ayrı ayrı incelenmelerinin önemli çıktılar vereceğini işaret eden değerlere ulaşılmıştır. Üçlü grafik ile yapılan değerlendirmelerde ağaç bileşenleri ile dış ortam havasındaki baskın OCP gruplarının temsili sağlanmıştır. Kaynak belirleme çalışmalarında ağaç bileşenlerinin dış ortam havası ile benzer sonuçlar verdiği fakat kaynaklardan dış ortam havasından farklı şekillerde de etkilendikleri belirlenmiştir. Bunun yanında bileşen yaşının artmasıyla dış ortam havası ile dallar arasındaki kaynak belirleme tutarlılığı azalmıştır. Geri izleme çalışmaları ile bölgesel ölçekte kaynak oluşturabilecek alanlar tespit edilmiştir. Zeytin yaprağı, çam iğnesi ve bu ağaçların dallarında ölçülen OCP seviyeleri ile genel olarak dış ortam havası seviyelerinin modellenebileceği ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kalıcı organik kirleticiler, biyo-izleme, hava-bitki dağılımı, zeytin, çam, Bursa, bölgesel-zamansal değişim.

2020, xii + 185 sayfa.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DETERMINATION AND POSSIBLE RELATIONSHIPS OF OCP LEVELS IN OLIVE AND PINE COMPONENTS AND AMBIENT AIR

Ahmet Egemen SAKIN

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

In this study, ambient air and tree component samples (leaf, one-year branch and two-year branch samples from olive and pine trees) were collected from two points (U1 and U2) in the Bursa Uludağ University Görükle Campus and from one (GK) point in the Gemlik Campus. Ten organochlorinated pesticide (OCP) species (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehyde, p, p'DDT and methoxychlor) were targeted in the analyzed samples. The measured concentrations were ranged from 184.47 ± 176.69 to 294.22 ± 212.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in ambient air, 1.70 ± 1.0 to 5.36 ± 2.46 ng/gDM in olive tree components and $5,62 \pm 4,33$ to $17,07 \pm 13,54$ ng/gDM in pine tree components. It has been observed that the ambient air concentration and levels calculated in plant components were consistent with the literature. The particle phase on plants, of which a limited number of studies have been found, has been shown to be an important component. In the coefficient of divergence analysis, values were obtained indicating that the selected tree species, tree components and sampling points had different characteristics from each other; therefore, their separate examination would yield important results. In the evaluations made with ternary graphics, the representation of the dominant OCP groups in the ambient air was provided with tree components. In source determination processes, it has been determined that tree components gave similar results with the ambient air, but they were also affected by the sources in different ways. In addition, as the component age increased, the source determination consistency between the ambient air and branches decreased. Areas affecting sources on a regional scale were determined with the back trajectory studies. It has been shown that in general, ambient air levels could be modeled with OCP levels measured on olive leaves, pine needles and branches of these trees.

Key words: Persistent organic pollutants, bio-monitoring, air-plant partition, olive, pine, Bursa, spatiotemporal changes.

2020, xii + 185 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi ve lisansüstü eğitimim sırasında hiçbir konuda desteğini esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Yücel Taşdemir'e, yoğun çalışmalarım sırasında bana sabır gösterip destek olan eşim Gökçe'ye, en büyük motivasyon kaynağım olduğu için kızım Doğa'ya ve hayatım boyunca her anlamda yanımda olan annem Zergüzel Uysal ile ablam Işıl Sakın'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Burak Çalışkan, Arş. Gör. Leyla Gazigil ve Eren Er'e, tez çalışması ile ilgili gerekli kolaylıkları sağlayan Bursa Uludağ üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na ve lisansüstü eğitimim esnasında çok şey öğrendiğim ve beni destekleyen Bursa Uludağ üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin gerçekleştirilebilmesi için gerekli maddi desteği sağladığı için TÜBİTAK'a (114Y577 No.lu 1001 projesi) teşekkürü bir borç bilirim. Uludağ Üniversitesi BAP Birimi'ne (OUAP(MH) 2014/22 ve DDP (MH) 2020-11 projeleri) de tezim süresince sağladıkları mali destek için teşekkür ederim.

Ahmet Egemen SAKIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Organoklorlu Pestisitler (OCP'ler) ve Özellikleri.....	3
2.1.1. DDT, DDE ve DDD.....	3
2.1.2. Endrin, Endrin Keton ve Endrin Aldehit.....	4
2.1.3. Heptaklor.....	4
2.1.4. Alfa-, Beta-, Gama- ve Delta- Hekzaklor Sikloheksan (HCH).....	5
2.2. OCP'lerin Tarihçesi.....	5
2.3. OCP'lerin Sağlık ve Çevre Üzerine Etkileri.....	6
2.4. OCP'lerle İlgili Mevcut Düzenlemeler ve Sınır Değerler.....	6
2.5. OCP'lerin Birikimi ve Taşınımı.....	7
2.6. Atmosferik OCP'ler.....	9
2.7. Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK'ların) Bitki Bileşenleri ile İlişkileri.....	12
2.8. Bitkilerdeki Organik Kirletici Maruziyeti.....	14
2.9. Bitkilerdeki Organik Kirletici Birikimi.....	16
2.10. Bitkilerdeki OCP'ler.....	19
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	24
3.1. Örnekleme Noktaları.....	24
3.2. Ekstraksiyon ve Örneklerin Temizlenmesi.....	26
3.3. Ağaç Bileşenlerinin Belirlenmesi.....	31
3.4. Yağ ve Nem Tayini.....	31
3.5. Analiz.....	32
3.6. Kalite Kontrolü.....	33
3.7. İstatistiksel Yöntemler.....	33
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	36
4.1. U1 Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları.....	36
4.1.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler.....	36
4.1.2. Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler.....	39
4.1.3. Çam Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler.....	60
4.2. U2 Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları.....	76
4.2.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler.....	76
4.2.2. Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler.....	79
4.2.3. Çam Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler.....	96
4.3. GK Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları.....	110
4.3.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler.....	110
4.3.2. Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler.....	114

4.3.3. am Ağacı BileŖenlerindeki Seviyeler	134
5. SONUÇ	151
KAYNAKLAR	154
EKLER.....	174
EK 1.....	175
EK 2.....	176
ÖZGEMİŖ	177

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
m	Mili
k	Kilo
g	Gram
%	Yüzde
m	Metre
μ	Mikro
n	Nano
<	Küçüktür
>	Büyüktür
Σ	Toplam
p	Anlamlılık seviyesi
r^2	Regresyon katsayısı
R	İdeal gaz sabitini

Kısaltmalar Açıklama

ACE	Aseton
BHC	Benzen heksaklorür
DCM	Diklorometan
DDT	Dikloro difenil trikloroethan
ECD	Electron capture detector
GC	Gaz kromatografisi
GK	Bursa Uludağ Üniversitesi Gemlik Yerleşkesi
H	Henry sabiti
HCH	Hekzaklor sikloheksan
HEX	Hekzan
K _{BA}	Ağaç kabuğu-hava faz dağılım katsayısı
KM	Katı madde
K _{OA}	Oktan-ol-hava faz dağılım katsayısı
KOK	Kalıcı organik kirletici
K _{OW}	Oktan-ol su dağılım sabiti
LipCont	Ağaç kabuğunun lipid içeriği
LOD	Belirleme limiti
MA	Molekül ağırlığı
OCP	Organoklorlu pestisit
Ort	Ortalama
PAH	Polihalkalı aromatik hidrokarbon
PCA	Temel Bileşen Analizi
PE	Petrol eteri
PMF	Birincil Matris Faktörizasyonu
SS	Standart sapma
TSP	Havadaki toplam partikül madde konsantrasyonunu
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu
U1	Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Yerleşkesi Birinci Bölge
U2	Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Yerleşkesi İkinci Bölge
YUOB	Yarı Uçucu Organik Bileşik
ΔH_{vap}	Aşırı soğutulmuş sıvı-faz buharlaşma entalpisini

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. OCP'lerin kimyasal yapısı	4
Şekil 2.2. Yaprak kesit alanı	15
Şekil 3.1. Örnekleme noktaları	25
Şekil 3.2. U1 bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları.....	25
Şekil 3.3. U2 bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları.....	25
Şekil 3.4. GK bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları.....	26
Şekil 3.5. Çalkalayıcı	28
Şekil 3.6. Ultrasonik banyo.....	28
Şekil 3.7. Döner buharlaştırıcı	29
Şekil 3.8. Fraksiyon kolonu	29
Şekil 3.9. GPC kolonu	30
Şekil 3.10. Soxhlet ekstraktör	30
Şekil 3.11. Dal yaşlarının şekilsel gösterimi.....	31
Şekil 4.1. Dış ortam havasındaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	38
Şekil 4.2. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları	39
Şekil 4.3. Partikül faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	40
Şekil 4.4. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları	41
Şekil 4.5. Çözünmüş faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	43
Şekil 4.6. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	44
Şekil 4.7. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	45
Şekil 4.8. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	46
Şekil 4.9. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	48
Şekil 4.10. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	49
Şekil 4.11. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	53
Şekil 4.12. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 ay)	55
Şekil 4.13. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	57
Şekil 4.14. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	57
Şekil 4.15. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	59
Şekil 4.16. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	59
Şekil 4.17. Çam iğnesi \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	61
Şekil 4.18. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	62
Şekil 4.19. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	64
Şekil 4.20. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	65
Şekil 4.21. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	67
Şekil 4.22. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	68
Şekil 4.23. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	72

Şekil 4.24. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	73
Şekil 4.25. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	74
Şekil 4.26. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	75
Şekil 4.27. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	75
Şekil 4.28. Dış ortam havasındaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi ...	78
Şekil 4.29. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları	79
Şekil 4.30. Partikül faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	80
Şekil 4.31. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları	81
Şekil 4.32. Çözünmüş faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	82
Şekil 4.33. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	83
Şekil 4.34. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	84
Şekil 4.35. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	85
Şekil 4.36. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	86
Şekil 4.37. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	87
Şekil 4.38. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	91
Şekil 4.39. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 Ay)	92
Şekil 4.40. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	94
Şekil 4.41. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	94
Şekil 4.42. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	95
Şekil 4.43. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	96
Şekil 4.44. Çam iğnesi \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	97
Şekil 4.45. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	98
Şekil 4.46. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	99
Şekil 4.47. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	100
Şekil 4.48. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	101
Şekil 4.49. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	103
Şekil 4.50. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	106
Şekil 4.51. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	107
Şekil 4.52. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	108

Şekil 4.53. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	109
Şekil 4.54. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	109
Şekil 4.55. Dış ortam havasındaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	112
Şekil 4.56. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları	113
Şekil 4.57. Partikül faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	114
Şekil 4.58. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları	116
Şekil 4.59. Çözünmüş faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	118
Şekil 4.60. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	119
Şekil 4.61. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	120
Şekil 4.62. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	121
Şekil 4.63. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	123
Şekil 4.64. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	124
Şekil 4.65. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	128
Şekil 4.66. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 Ay)	130
Şekil 4.67. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	131
Şekil 4.68. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	132
Şekil 4.69. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	133
Şekil 4.70. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	133
Şekil 4.71. Çam iğnesi \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi.....	134
Şekil 4.72. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları.....	135
Şekil 4.73. Dallardaki \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi	137
Şekil 4.74. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları	138
Şekil 4.75. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları	140
Şekil 4.76. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.....	141
Şekil 4.77. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları	144
Şekil 4.78. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir).....	146
Şekil 4.79. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	146
Şekil 4.80. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)	148
Şekil 4.81. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi	148

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. OCP'ler ile ilgili limit değerler.....	7
Çizelge 2.2. Dış ortam havasında raporlanmış bazı OCP konsantrasyonları.....	10
Çizelge 2.3. Dış ortam havasında raporlanmış bazı Σ OCP konsantrasyonları.....	11
Çizelge 2.4. Bitkilerde raporlanmış bazı OCP konsantrasyonları	21
Çizelge 2.5. Bitkilerde raporlanmış bazı Σ OCP konsantrasyonları.....	23
Çizelge 4.1. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları.....	37
Çizelge 4.2. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar.	51
Çizelge 4.3. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar.	69
Çizelge 4.4. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları.....	78
Çizelge 4.5. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar.	89
Çizelge 4.6. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar	104
Çizelge 4.7. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları.....	112
Çizelge 4.8. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar	125
Çizelge 4.9. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar	142
Çizelge 4.10. Bölgeler arasında hesaplanan COD değerleri.....	150

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticilerin (KOK'ların), lipofilik, yüksek toksisiteye ve uzun yarılanma ömrüne sahip kimyasallar oldukları raporlanmıştır (Z. Wang ve ark. 2015). Pestisitler el kitabının pestisit saydığı 881 adet bileşenin (Mumtaz ve ark. 2016) içerisinde, bazı üyeleri KOK'lar grubuna dahil olan organoklorlu pestisitlerin (OCP'ler) de bulunduğu bildirilmiştir (Bajwa ve ark. 2016). Bu kirleticiler tarımsal alanlarda ve şehirlerde istenmeyen zararlıların kontrolünde sıklıkla kullanılmıştır (Q. Li ve ark. 2016). Ancak insanlar ile hayvanların endokrin ve üreme sistemlerinde problemlere yol açmaları vb. toksik etkileri anlaşılmıştır (M. Chen ve ark. 2015). Doğadaki kalıcılıkları ve toksisiteleri sebebiyle bu kirleticilerin tarımsal amaçla kullanımı birçok ülkede yasaklanmıştır (Gong ve ark. 2015). Buna rağmen, farklı çevresel ortamlarda ve yüksek konsantrasyonlarda ölçülebildikleri raporlanmıştır (Q. Zhang ve ark. 2015).

Atmosferik KOK'ların örneklenmesinde klasik yöntem olan yüksek hacimli örnekleyicilerin yanı sıra pasif örnekleyiciler de sıklıkla ve başarıyla kullanılmaktadır (Adu-Kumi ve ark. 2012, Bajwa ve ark. 2016, Q. Li ve ark. 2016, Meire ve ark. 2016, Srimurali ve ark. 2015, Y. Wang ve ark. 2012). Ağaç kabukları ve dört mevsim yeşil kalan ağaçların yapraklarından da, doğal pasif örnekleyiciler olarak yararlanılmaktadır (Al Dine ve ark. 2015, Holt ve ark. 2016, Q. Li ve ark. 2016, S. C. Sofuoglu ve ark. 2013). Bitki bileşenleri kullanılarak dış ortam konsantrasyonlarının belirlenmesi ise oldukça ucuz ve kolay örnekleme imkânları sunmaktadır (Klánová ve ark. 2009, Newton ve ark. 2014, Rappolder ve ark. 2007, van Drooge ve ark. 2014). Bu amaçla yapılan çalışmalarda çam kabukları ve çam iğneleri sıklıkla tercih edilmektedir. Çam bileşenlerinde ölçülen seviyelerin dış ortam konsantrasyonlarına çevrilebilmesi için örnekleme kapasitesinin bilinmesi gerekmektedir. Ne yazık ki bu kapasitenin hesaplanması için gerekli veri seti tamamlanmamış durumdadır (Holt ve ark. 2016). Bu nedenle, çam ve zeytin ağacı bileşenleri ile eş zamanlı toplanan pasif ya da aktif örnekler, ağaç bileşenlerinin davranışlarını anlama açısından oldukça faydalıdır. KOK'ların doğadaki akıbetlerinin belirlenmeleri için de biyolojik olarak incelenmeleri önem taşımaktadır. Yapılan çalışmada Bursa Uludağ Üniversitesi'nin Görükle ve Gemlik Kampüsleri'nden toplanan ağaç bileşen örnekleri ile bu bölgedeki çam ve zeytin ağaçlarındaki OCP kirliliğinin belirlenmesi, ve ölçülen dış ortam OCP konsantrasyonları ilişkilendirilmesi ve

modellenmesi amaçlanmıştır.

Çam ağaçları ülkemiz genelinde yaygın olsa da zeytin ağaçları Marmara, Ege ve Akdeniz Bölgelerinde yoğun bir şekilde mevcuttur. Zeytin bileşenlerinde OCP'lerin incelendiği çalışmalar son derece azdır. Ağaçların bir yıllık dalları, iki yıllık dalları ve yaprakları, oluşum evreleri ve içerikleri açısından farklılıklar sunduğu bildirilmiştir (Wei ve ark. 2017). Dolayısıyla bu çalışmada, her iki ağacın bileşenleri ayrı ayrı gözönüne alınmıştır. Bunun yanında literatürdeki çalışmalarda bitki yaprakları, üzerlerindeki partikül faz ile beraber ya da bu faz saf su ile yıkanarak analiz edilmiştir (A. Zhang ve ark. 2015). Bu çalışmada ise zeytin yaprakları üzerindeki partikül faz silinerek ayrıca analiz edilmiştir.

Çalışmanın amaçları genel olarak;

- I. Dış ortam, zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki (yaprak, 1 yaşındaki dal ve 2 yaşındaki dal) ve zeytin yaprakları üzerindeki partikül fazdaki OCP tür ve seviyelerinin belirlenmesi,
- II. Lipid oranı yüksek ağaç bileşenlerinin ekstraksiyonu ve OCP'lerden ayrılması için jel permeasyon kolonu metodunun uygulanması,
- III. Ölçüm sonuçlarından hareketle ağaç bileşenlerinin atmosferik konsantrasyonları temsil oranlarının araştırılması,
- IV. Biyo-izlemede ağaç türüne bağlı olarak farklılıkların ortaya konulması,
- V. Zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP seviyelerinin zamana ve mekâna bağlı değişimlerinin incelenmesi,
- VI. Ölçüm bölgelerindeki olası kaynakların ve ağaç bileşenlerinin bunlardan etkilenme seviyelerinin belirlenmesi,
- VII. Zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP seviyeleri ile dış ortam OCP konsantrasyonlarının modellenmesidir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Organoklorlu Pestisitler (OCP'ler) ve Özellikleri

Kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) grubunun en kalıcı sınıfı organoklorlu bileşiklerdir (Harp 2005). KOK grubunda dünyaca kabul edilmiş en tehlikeli 12 bileşik PCB'ler, PCDD'ler, PCDF'ler, DDT, aldrin, endrin, dieldrin, klordan, mireks, heptaklor ve toksafen olarak kabul edilmektedir (Kıstaubayeva 2015). OCP'ler genel olarak 3 bölüme ayrılabilir. Bunlar, DDT ve benzeri türler, siklodien bileşikleri ve benzen heksaklorür (BHC) izomerleridir (Alexander 1981). OCP'ler genel olarak termal stabilitesi yüksek ve suda çok çözünmeyen kimyasallardır. Bunun yanında yağda ve organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Moleküllerindeki benzen halkaları OCP'ler için ayırt edici bir özelliktir (Jayaraj ve ark. 2016). Çalışmada kullanılan OCP türlerinin kimyasal yapıları Şekil 2.1'de görülebilir.

2.1.1. DDT, DDE ve DDD

Teknik DDT genel olarak o,o'-DDT, o,p'-DDT (%15) ve p,p'-DDT'nin (%85) karışımıdır (Alamdar ve ark. 2014). DDT'nin teknik türü DDE (1,1 dikloro 2,2 bis (p-kloro fenil) etilen) ve DDD'nin (1,1 dikloro 2,2 bis (p-kloro fenil) etan) karışımı şeklinde de kullanılabilir. Bu kirleticiler kristal formda, beyaz, tatsız ve neredeyse kokusuzdur. DDT endüstriyel olarak üretilen bir kimyasal olduğundan doğada bulunmaz. DDE ve DDD de DDT'nin parçalanması ile oluşurlar.

α -HCH	β -HCH	γ -HCH	δ -HCH
HEPX	Endrin	Endosulfan- β	Endrin Aldehit
p,p'-DDT	Metoksiklor		

Şekil 2.1. OCP'lerin kimyasal yapısı (Toxics 2011)

2.1.2. Endrin, Endrin Keton ve Endrin Aldehit

Endrin, kemirgen böceklerin ve kuşların kontrolünde kullanılan beyaz renkli, katı formda ve neredeyse kokusuz bir kimyasaldır. Suda düşük çözünürlüğe sahiptir ve doğada kendiliğinden bulunmaz. Güneş ışığına ya da yüksek sıcaklığa maruz kalması durumunda endrin keton ve endrin aldehit oluşturur (ATSDR 2002c). Endrin ketonlar ile endrin aldehitlerin oluştuktan sonraki son halleri ile ilgili bir bilgi bulunmamaktadır. Ancak endrin parçalandıktan sonra geriye kalan fraksiyonu %5'ten azdır.

2.1.3. Heptaklor

Heptaklor, binalardaki böceklerin öldürülmesi ve tarım ürünlerinin böceklere karşı korunması amacıyla kullanılan bir pestisit türüdür. 1952 yılından itibaren kullanılmaya başlanmıştır (ATSDR 1979). Heptaklorün ya da heptaklor epoksitin (HEPX) doğal bir

kaynağı yoktur. Toz formunda, saf klordan daha beyaz renge ve kamfor benzeri bir kokuya sahiptir. Teknik türü bej renktedir. Heptaklorun bozunması ile HEPX oluşur (T. F. Bidleman ve ark. 1998). Bu kirleticiler suda çözünmeyen, kolay yanmayan ve patlamayan bir yapıya sahiptir.

2.1.4. Alfa-, Beta-, Gama- ve Delta- Hekzaklor Siklohekzan (HCH)

HCH'ler sekiz izomerden oluşur. Hidrojen atomlarının kimyasal yapılarındaki yerleşimine göre adlandırılırlar. γ -HCH, α -HCH, β -HCH ve δ -HCH ticari öneme sahip olan türlerdir. Ticari formu yaklaşık olarak %60-70 α -HCH, %5-12 β -HCH, %10-15 γ -HCH, %6-10 δ -HCH ve %3-4 ϵ -HCH'den oluşmaktadır (He ve ark. 2014). γ -HCH (lindan) orman bitkileri, meyve, sebze ve hayvan tesislerinde kullanılmak üzere insektisit olarak üretilmiş bir kimyasaldır (Rissato ve ark. 2006). Bu kirleticiler, buharlaşarak havaya geçer ve 12 ppm'den yüksek konsantrasyonlarda hafif küf kokusu hissettirirler (ATSDR 2002a).

2.2. OCP'lerin Tarihçesi

Organoklorlu pestisitler, 1940-1960 yılları arasında tarımsal faaliyetlerde sıklıkla kullanılmıştır. Yararlı etkilerinin yanında doğada uzun süre kalmaları ve yan etkileri sebebiyle Avrupa ve Kuzey Amerika'da kullanımları yasaklanmış veya sınırlandırılmıştır (Meeker ve Boas 2011). 1982'den sonra Türkiye'de klorlu hidrokarbon pestisit etken maddelerinden sadece Hekzaklorosiklohekzan (HCH), DDT, heptaklor, endosulfan ve toksafenin kısıtlı kullanımına izin verilmiştir (Ünlü ve Alpar 2018). 1985 yılından sonra ise toksafen ve endosulfan hariç diğer tüm organoklorlu pestisitlerin kullanımı yasaklanmıştır (Nevin Vural 2005).

Sentezi yapılan ilk OCP'ler DDT'lerdir ve 1847 yılında Othmar Zeidler tarafından sentezlenmiştir. Biyolojik aktiviteleri 1936 yılında Paul U. Müller tarafından ortaya konmuştur. Biyolojik ve mekanik yollarla hastalık bulaştıran canlılara karşı ilk kez İkinci Dünya Savaşı'nda kullanılmaya başlanmıştır. DDT'lerden sonra sentetik pestisitlerin üretimi hız kazanmıştır (Ware 1974). Türkiye'de ise DDT'nin kullanımı 1945 yılında başlamıştır. 1965 yılına kadar ithalat olarak ülkemize gelen bu kimyasallar, İzmit Klor Alkali fabrikasında üretilmeye başlandıktan sonra ihtiyaç ülke içerisinde karşılanmıştır

(Nevin Vural 2005). 1981 yılında DDT kullanımına kısıtlama gelmesine karşın DDT'lerin üretimi ve kullanımı 1984 yılına kadar devam etmiştir.

HCH'ler 1825 yılında Michael Faraday tarafından sentezlenmiştir. Vander Linden HCH'nin 4 izomerini 1912 yılında bulmuş ve 1942 yılında insektisit özellikleri ortaya çıkmıştır (Dağlıoğlu 2009). Amerika'da HCH kullanımı 1950'li yıllarda başlamıştır. 1970'li yıllara doğru ölçülen seviyeler artmıştır. Amerika'da 1978, Türkiye'de ise 1985 yılında kullanımları yasaklanmıştır (Turgut ve ark. 2013).

2.3. OCP'lerin Sağlık ve Çevre Üzerine Etkileri

DDT'nin akut zehirlenmesinde yüz, dil ve dudak paraftezi, aşırı duyarlılık, denge bozukluğu, huzursuzluk, kusma ve baş ağrısı başlıca belirtilerdir (Fisher ve ark. 2003). Bu semptomlar yüksek doza maruz kaldıktan yaklaşık 6-24 saat sonra ortaya çıkar (ATSDR 2002b). Bu kirleticinin kronik zehirlenmesi ise DDT kalıntısı bulunan besin maddelerinin tüketilmesi ile oluşmaktadır. Kronik toksisite sonucunda adale ağrıları, titremeler ve kansızlık oluşabilir. Uluslararası Kanseri Araştırma Merkezine göre DDT kansere sebep olmaktadır (Dağlıoğlu 2009).

HCH'nin solunması sonucunda kan değerlerinde ve hormonlarda değişiklikler ve halsizlik gözlemlenmiştir (Tsygankov ve ark. 2015). γ -HCH izomerinin memeliler üzerinde uyarılma, sinir sistemi üzerinde düzensizlik, solunum yetmezliği, ölüm ve felç oluşturduğu belirlenmiştir (Dağlıoğlu 2009). α -HCH ve β -HCH izomerlerinin aşırı uyarılma ve havaleye sebep olabilecekleri belirtilmiştir (K. H. Kim ve ark. 2017). Bu izomerler göz, boğaz, burun ve deride iritasyon yaparken γ -HCH izomerinin bu etkileri görülmemiştir. Bu izomerler arasında γ -HCH'nin deride birikimi daha yüksektir, bu nedenle daha toksik olduğu bildirilmiştir (Dağlıoğlu 2009).

2.4. OCP'lerle İlgili Mevcut Düzenlemeler ve Sınır Değerler

Ülkemizde gıda ürünlerinde bulunmasına izin verilen en yüksek OCP seviyeleri Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın Türk Gıda Kodeksi Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri Yönetmeliği ile belirlenmiştir. Yönetmeliğe aykırı davranılması durumunda

5996 sayılı Kanunun ilgili maddelerine göre idari yaptırım uygulanacağı belirtilmiştir. Yönetmelikte raporlanan sınır değerler Çizelge 2.1’de sunulmuştur.

Çizelge 2.1. OCP’ler ile ilgili limit değerler

Kirletici Parametreler	Ürün Grupları	Ülkemizde Uygulanan Sınır Değerler (2015 Yılı)(mg/kg)
Aldrin ve Dieldrin	Taze veya dondurulmuş meyveler; sert kabuklu meyveler	0,01
	Taze veya dondurulmuş sebzeler	0,01
	Baklagiller (kuru)	0,01
	Yağlı tohumlar ve yağlı meyveler	0,02
	Yağlık zeytin	0,01
	Tahıllar	0,01
	Çay	0,02
DDT	Tüm ürünler (çay hariç)	0,05
	Çay	0,02
Endosulfan	Taze veya dondurulmuş meyveler; sert kabuklu meyveler	0,05
	Taze veya dondurulmuş sebzeler	0,05
	Baklagiller (kuru)	0,05
	Yağlı tohumlar	0,1
	Tahıllar	0,05
	Çay	0,1
	Şerbetçi otu	0,1
	Baharat	0,1
	Şeker Bitkileri	0,1
Endrin	Tüm ürünler	0,01
Heptaklor	Tüm ürünler	0,01
HCB	Tüm ürünler(yağlı tohumlar ve yağlı meyveler ve kabak çekirdeği hariç)	0,01
	Yağlı tohumlar ve yağlı meyveler	0,02
	Kabak çekirdeği	0,05
α -HCH	Tüm ürünler	0,01
β -HCH	Tüm ürünler	0,01
HCH(γ -izomeri hariç izomerler toplamı)	Tüm ürünler (yağlı tohumlar ve tahıllar hariç)	0,01
	Yağlı tohumlar	0,02
	Tahıllar	0,02
Lindan	Tüm ürünler	0,01

2.5. OCP’lerin Birikimi ve Taşınımı

İlk sentetik pestisitler 1940’lı yıllarda üretilmeye başlanmıştır ve bu ürünlerin kullanılması ile gıda üretimi alanında ciddi bir gelişme kaydedilmiştir. Pestisitlerin doğa

ve insanlar üzerinde olumsuz etki yaratabileceği düşüncesi 1960'lı yılların başlarında ortaya çıktıktan sonra bu konu üzerinde birçok araştırma yapılmıştır (Van Der Werf 1996). Yapılan çalışmalarda uygulanma metoduna göre pestisitlerin sadece %0,3 lük bir kısmının zararlılar üzerinde direkt etki edebileceği raporlanmıştır. Başka bir deyişle uygulanan kimyasalın %99,7'si doğada başka bir yere gidebileceği ve bu durumun hedeflenen organizmalar dışındaki canlıların etkilenmesine sebep olabileceği bildirilmiştir (Pimentel, 1995). Pestisitler bir uçak ile uygulandığında ise %50'ye kadarki kısmının amaçlanan alanı ıskalayabildiği raporlanmıştır (Pimentel ve Levitan 1986).

Tarımda kullanılan pestisitler genel olarak sıvı halde bitkilerin üzerine ya da toprağa spreylenecek şekilde uygulanırlar. Bazı durumlarda pestisitler toprağa enjekte edilebilir ya da tohum iyileştirme amacıyla granül halde uygulanabilirler. Uygulanan tekniğe, pestisit özelliklerine ve ortam şartlarına göre pestisitler bitkiler, toprak ve hava arasında dağılırlar (Pimentel ve Levitan 1986). Uygulama alanında toprağa ya da bitkilere ulaşan pestisitler parçalanma ve dispersiyon yolu ile ortamdan uzaklaşabilmektedir. Bu tür durumlarda pestisitler buharlaşarak havaya geçebilir, sızıntı ve yağmur suyu ile yer altı ve yüzey suyuna karışabilir ya da toprakta ve bitkilerde bulunan organizmalar tarafından tutulabilmektedirler (Van Der Werf 1996).

Pestisitlerin toprak ortamındaki davranışlarını toprak organizmaları tarafından parçalanmaları, kimyasal parçalanma, organik ve mineral toprak bileşenlerine olan sorpsiyonları ve bağlanmaları, bitki kökleri tarafından tutulmaları, buharlaşmaları ve akan su sebebiyle seyrilmeleri belirlemektedir (Miglioranza ve ark. 1999). Pestisitlerin toprakta mikrobiyal ve kimyasal yollarla olan parçalanmalarına genel olarak bozunma denmektedir ve bozunma hava sıcaklığının artması ile artış göstermektedir (Van Der Werf 1996). Bitkilerin toprak tarafından birikime uğratılması, besin zincirindeki pestisit ana kaynaklarından biridir (S. Paterson ve ark. 1990). Toprakta olan buharlaşma ile yapraklar tarafından tutulan kirlilik, bitkinin genel pestisit kirliliğine köklerden daha çok katkı yapabilmektedir (Topp ve ark. 1986).

Pestisitlerin toprak ya da bitki yüzeyine uygulandığı durumlarda, pestisit kaybının en büyük sebebi buharlaşmadır. Pestisitlerin buharlaşma hızı genelde kimyasal parçalanma, yıkanma ve sızma hızlarından yüksek olmaktadır (Van Der Werf 1996). Atmosferik

taşınım ve çökelmeleri sebebiyle pestisitler tüm dünyaya yayılabilmektedir (Atlas ve Schauffler 1990). Pestisitlerin en yüksek buharlaşma hızları nemli toprak ya da bitki yüzeylerine uygulandıkları durumlarda oluşmaktadır (Van Der Werf 1996). Yüksek moleküler ağırlığa ve buna bağlı olarak düşük buhar basıncına sahip olan DDT gibi pestisitler bile, atmosferdeki düşük konsantrasyonları ve hidrofobik özelliklerine rağmen buharlaşmaktadırlar (Spencer ve Cliath 1990). Bitkilerin pestisitler tarafından kirlenmelerinde pestisitlerin yapraklardaki buharlaşma ve çökme mekanizmaları ana neden olarak gösterilmektedir (Falay 2016). Bu durum kirleticilerin insanlara ve hayvanlara etkisi üzerinde önemli bir role sahiptir (Van Der Werf 1996).

2.6. Atmosferik OCP'ler

OCP'ler hava, su, toprak ve biyota gibi ortamlarda kalıcılığı yüksek kimyasallardır. OCP'lerin atmosferdeki en büyük kaynağı, büyük alan ve kullanılan miktarlar nedeniyle tarımsal uygulamalardır (United Nations Environmental Programme 2002). Yarı uçucu özellikleri sebebiyle bu kimyasallar buldukları ya da uygulandıkları alanlardan atmosfere geçiş yapabilirler. OCP'ler buharlaşma ve çökme proseslerinin tekrarlanması ile farklı ortamlarda görülebilirler ve uzun mesafeler taşınabilirler (Meijer ve Shoeib ve ark. 2003).

Dış ortam havası konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla kullanılan geleneksel örnekleme yöntemi aktif hava örnekleyiciler olsa da, pasif örnekleme yöntemi özellikle yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) ve KOK'lar için günden güne kullanımı artan bir alternatiftir (Kalina ve ark. 2017). Örnekleyicilerin birim zamanda örneklediği hava hacmi (R) ve örnekleme içerisindeki parçalanma hala tartışma konusu olsa da (Melymuk ve ark. 2017, C. Xu ve ark. 2020) elektrik bulunmayan kırsal bölgelerde ve aynı anda birçok noktada örnekleme yapılmasını gerektiren bölgesel çalışmalarda çok önemli yer tutmaktadır (Q. Xu ve ark. 2013). Çeşitli çalışmalarda dış ortam havasında belirlenen OCP seviyeleri Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Dış ortam havasında raporlanmış bazı OCP konsantrasyonları

	α _HCH	β _HCH	γ _HCH	δ _HCH	HEPX	Endrin	Endo.- β	End. ald.	p,p'_DDT	Metok.	Referanslar
Türkiye, Bursa,	31	184	46	72	114	bla		138	8	134	(Esen 2013)
Türkiye, Bursa,	66	168	71	14	bla	bla		20	bla	77	(S. Siddik Cindoruk 2011)
Batı Antarktika	0,5-13,6	0,04-2,7	0,1-7,9	0,04-2,7			0,1-9,2		0,02-1,5		(Hao ve ark. 2019)
Fransa	bla	bla-1,2	0-0,65	bla-1,8	0-0,32		0,49-0,78		0-1,25	1,22-1,61	(Lévy ve ark. 2018)
Çin	5	13,08	3,17	0,58	bla	bla		bla	23,72	bla	(Q. Li ve ark. 2016)
Pakistan	16,4	5,6	1,3	9,2	7	bla		bla	79	bla	(Sultana ve ark. 2014)
Gana Cumhuriyeti	12,75	15,2	20,85	1,25	bla	bla		bla	6,6	bla	(Adu-Kumi ve ark. 2012)
Avrupa	24	2	35	bla	bla	bla		bla	6	bla	(Halse ve ark. 2011)
Çek Cumhuriyeti	13,8	5,8	20						3,7		(Kalina ve ark. 2017)
Hırvatistan	12	27	bla	bla	bla	bla		bla	7	bla	(Aliyeva ve ark. 2012)
Bosna- Hersek	5	15	bla	bla	bla	bla		bla	3	bla	
Sırbistan	6	67	bla	bla	bla	bla		bla	5	bla	
Çin	1,4-8,8	0,61-2,1	0,48-1,9		0,1-0,13				1,6-2,4		(Qiao ve ark. 2019)
İspanya	1.35±1.91	0.19±0.29	0.98±1.15	0.51±0.74							(Navarro ve ark. 2019)
Çin	12.6 ± 7.85	1.75±1.87	21.1±10.1						1.38± 0.79		(Wu ve ark. 2020)
Türkiye	24.7	83.6	20.70	58.13	26.20	12.10	21.30		6.05	8.90	(Kuzu 2016)
Hindistan	bla-48	bla-1150	bla -913						bla -1025		(Srimurali ve ark. 2015)
Çin	112.6	388.9	50	103.2					124.4		(Y. Wang ve ark. 2012)

bla: belirleme limitinin altında

Çizelge 2.3. Dış ortam havasında raporlanmış bazı Σ OCP konsantrasyonları

Bölge	Örnekleme Tarihi	ΣOCP Sayısı	Konsantrasyon (pg/m3)	Referans
Çin	Mayıs 2015-Nisan 2016	26	1000-6300	(Yu ve ark. 2019)
Çin	Ocak-Aralık 2013	5	4,19-15,33	(Qiao ve ark. 2019)
İspanya	2016 Kış- 2018 Sonbaharı	4	3.09±3.90	(Navarro ve ark. 2019)
Çin	Mart-Mayıs 2016	5	36,58	(Wu ve ark. 2020)
Kore	2015	3	128,53	(L. Kim ve ark. 2020)
Kenya	Ekim-Kasım 2017	10	18-1277	(Lisouza ve ark. 2020)
Türkiye	Mayıs-Kasım 2013	22	0.884-97.0	(Can-Güven ve ark. 2019)
Pakistan	Şubat-Nisan 2014	15	680-13470	(Bajwa ve ark. 2016)
Çin	Ocak-Eylül 2013	8	26,56	(Q. Li ve ark. 2016)
Türkiye	Şubat 2015	18	321,6-571,4	(Kuzu 2016)
Hindistan	Nisan 2009-Ocak 2010	13	bla-41400	(Srimurali ve ark. 2015)
Pakistan	Eylül-Ekim 2013	20	123–856	(Sultana ve ark. 2014)
Çin	Eylül 2006	7	928,1	(Y. Wang ve ark. 2012)
Türkiye	Haziran 2008 - Haziran 2009	14	198	(Esen 2013)
Türkiye	Haziran 2008 - Haziran 2009	10	416	(S. Siddik Cindoruk 2011)
Antarktika	Aralık 2010- Haziran 2018	13	101-278	(Hao ve ark. 2019)
Fransa	2013-2016	21	2547	(Lévy ve ark. 2018)
ABD	Nisan 2000 -Eylül 2003	15	357,07	(Goel ve ark. 2010)
Çek Cumhuriyeti	Ekim 2003 -Aralık 2013	8	167±61	(Kalina ve ark. 2017)

bla:belirleme limitinin altında

2.7. Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK'ların) Bitki Bileşenleri ile İlişkileri

Biyo-izleme, canlı materyalin çevresel koşullarla ilgili bilgi sağlamak için bir araç olarak kullanılmasıdır (Freedman 2010, Goffinet ve Shaw 2000). Tipik anlamıyla biyo-izleme, bir kirletici maddenin veya rahatsızlığın, türlerin görünümü veya davranışındaki farklılıkları gözlemleyerek o türler üzerindeki etkisinin derecesini belirlemek için bir hedef türün ölçülmesi veya gözlemlenmesidir (Freedman 2010). Biyo-izlemeye yönelik başka bir yaklaşım ise, bitki veya hayvan olmak üzere seçilmiş bir türden toplanan dokuların kimyasal analizini içerir (Raymond ve ark. 2010). Bu kirleticiler türler tarafından tutulmuş veya dokularının yüzeyinde birikmiş olabileceğinden, söz konusu türün toplandıkları yerin yakınındaki bir kirleticiye maruz kalma derecesine ilişkin bilgi sağlar. Bu amaçla, çeşitli kirleticiler için farklı organizmalar analiz edilmektedir. Her iki biyo-izleme yöntemi, bir kirleticinin mekânsal ve zamansal eğilimlerine ilişkin fikir verebilir; bununla birlikte, bu çalışma için, "biyo-izleme" terimi, atmosferik birikme derecesinin bir ölçüsünü sağlamak için dokuların toplanması ve kimyasal analizi anlamındadır. Etkili bir biyo-gözlemci olabilmek için, bir türün sahip olması gereken birkaç özellik vardır. Bunlar arasında geniş bir coğrafi dağılım, tanımlama ve toplama kolaylığı, yeterli numunenin toplanmasına izin veren verimli büyüme alışkanlıkları ve ayrıca kirleticileri büyümeyi engellemeden biriktirme ve ayırma kapasitesi bulunmaktadır (Freedman 2010).

Çevredeki organik kirletici maddelerin miktarını değerlendirmek için yıllardır biyo-izlemeden yararlanılmaktadır. Organik kirleticilerin küresel kirlilik düzeyini belirlemek için yapılan biyolojik izleme çalışmalarında genel olarak bitki örtüsü kullanılmaktadır (Calamari ve ark. 1991, Morosini ve ark. 1993, Simonich ve Hites 1995, Strachan ve ark. 1994). Bitki örtüsünün seçilmesinin en büyük nedenlerinden biri Dünya'nın kara yüzeyinin %80'inden fazlası bitki örtüsü ile kaplı olması ve bitki örtüsü genellikle üzerinde büyüdüğü topraktan 6-14 kat daha fazla yüzey alanına sahip olmasıdır (Simonich ve Hites 1994). Ek olarak, dış ortam havasına maruz kalan çoğu bitkinin yüzeyi, aşırı buharlaşma-terlemeyi önlemek için bir balmumu veya lipid tabakasıyla kaplıdır. Yüksek yüzey alanı ve lipid tabakası sebebiyle, bitki örtüsü KOK'ların çevresel döngüsünde önemli bir rol oynamaktadır (Simonich ve Hites 1994). Bununla beraber klasik dış ortam havası örnekleme metotlarının yerine bitkilerin kullanılması önemli

avantajlar sağlamaktadır. Bitki örtüsü ile dış ortam havasının örneklenmesi oldukça kolay ve klasik yöntemlere göre çok daha ucuzdur. Literatürde bitki bileşenlerinde, özellikle iğnelerde ve ağaç kabuklarında, KOK'ların başarıyla ölçüldüğü çalışmalar bulunmaktadır (J. Chen ve ark. 2006, S. Sıddık Cindoruk ve ark. 2020, Dai ve ark. 2008, 2009, Falandysz ve ark. 2012, Hanedar ve ark. 2020, Kylin ve ark. 2003, Odabasi ve ark. 2015, Sari ve ark. 2020).

Ormanlar, atmosferik KOK'ların tutulmasında ve bunları düşen yapraklar vasıtasıyla karasal ekosistemlere aktarılmasında önemli bir rol oynamaktadırlar (Collins ve ark. 2006, Horstmann ve McLachlan 1998, Nizzetto ve ark. 2006, Simonich ve Hites 1995). Ormanlar organik kirleticiler için etkili hava filtreleridir (Barber ve ark. 2004, Choi ve ark. 2008, Nizzetto ve ark. 2006, Simonich ve Hites 1994, Su ve ark. 2007). Bitki örtüsü, toplam küresel KOK yükünün yalnızca küçük bir yüzdesini içermesine rağmen, hava ile yakın temas halinde olan geniş bir yüzey alanına sahiptir. Doğada faz değiştirebilen KOK miktarının büyük bir yüzdesinin bitki örtüsünde bulunduğu öngörülmektedir. Bitki örtüsü ve hava arasında KOK'ların taşınımı, yerel hava konsantrasyonlarını tamponlama gibi doğrudan bir etkiye sahiptir. Bitki örtüsünün atmosferik KOK konsantrasyonları üzerinde sahip olduğu bir diğer önemli etki “Orman Filtresi Etkisi”dir (Nizzetto ve ark. 2006). büyük miktarlarda KOK'ları temizler. Böylelikle atmosferdeki KOK'ların konsantrasyonlarını azaltır. Ek olarak, KOK'lar daha sonra toprağa aktarılır ve bitki örtüsü altındaki toprağın KOK konsantrasyonları artar (Simonich ve Hites, 1994, Meijer ve ark. 2003).

Şehirler, ülkeler ve kıtalar çapında yapılan çalışmalarda KOK'ların biyo-izlemesi için farklı bitki türleri kullanılmıştır. İğne yapraklılar gibi yaprak dökmeyen bitkilerin yıl boyunca örneklenebilir olması sebebiyle, hem yerel, hem bölgesel, hem de küresel düzeyde KOK'ların biyo-izlemesi için çok uygun olduğu bildirilmiştir. Atmosferik organik kirleticilerin zamansal ve bölgesel biyo-izlemelerinde kozalaklı ağaçlar başarıyla kullanılmışlardır (Howsam ve ark. 2000, Meijer ve Ockenden ve ark. 2003, Piccardo ve ark. 2005, Tremolada ve ark. 1996, D. Wang ve ark. 2009).

Çam ağaçlarının iğnelerindeki mumsu tabakanın tutma özelliği sayesinde, özellikle lipofilik kirleticilerin biyo-izlemesinde oldukça kullanışlı oldukları bildirilmiştir (Ratola

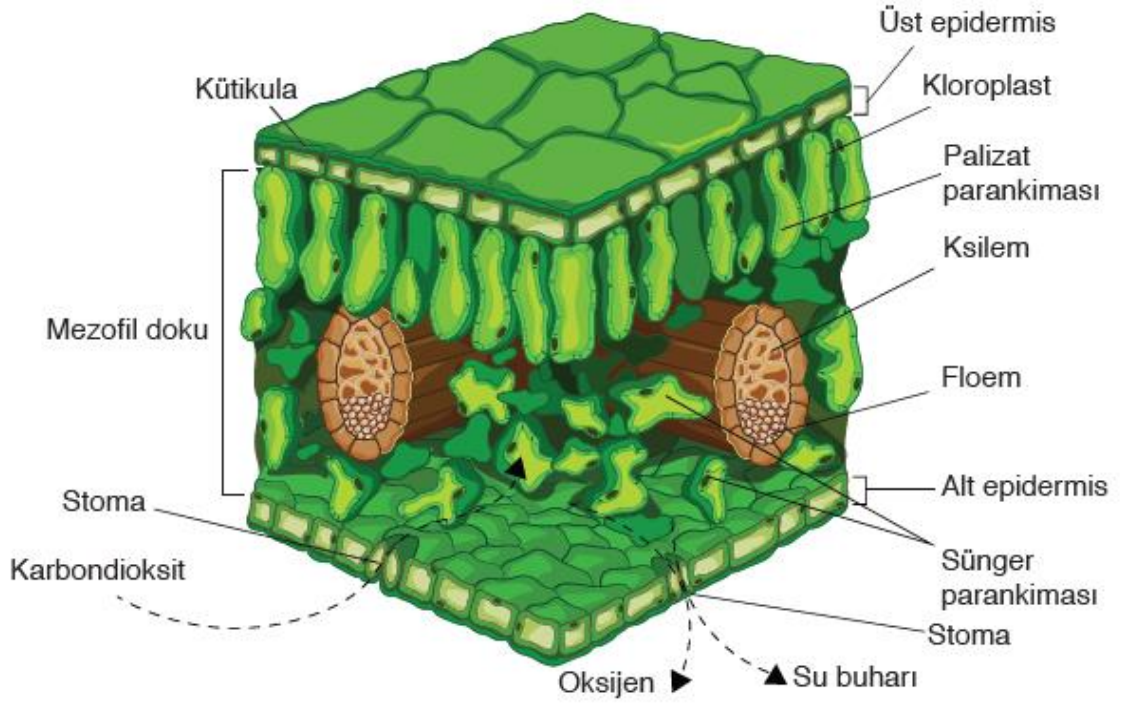
ve ark. 2009, Simonich ve Hites 1995). Dünya çapında farklı çam türlerinin varlığı, çeşitli KOK seviyelerinin geniş bölgelerde izlenmesine olanak tanımıştır. Yapılan çalışmalarda farklı çam türlerinin biyo-izleme amacıyla kullanılabilceği raporlanmıştır (Lang ve ark. 2000, Lehndorff ve Schwark 2004, Ratola ve ark. 2006, Wagrowski ve Hites 1997).

Zeytin ağaçları çam ağaçlarının sunduğu avantajların birçoğuna sahiptir. Zeytin (*Olea europaea* L.), geleneksel olarak yağmurla beslenen bahçelerde yetiştirilen, yaprak dökmeyen, geniş yapraklı bir ağaç türüdür (Tsamir-Rimon ve ark. 2020). Zeytin ağaçları, Akdeniz Havzasında, Güney Asya'dan Çin'e ve Kanarya Adaları'na kadar geniş bir coğrafyada bulunur. Zeytin, hem Akdeniz kültürünün hem de Akdeniz diyetinin hayati bir bileşenidir (Şahiner ve ark. 2020). Zeytin ağacı, kültürel ve ekonomik yaşamda kilit bir rol oynamıştır ve birkaç bin yıla kadar yaşayabilmektedir (Wachsmann 2014).

2.8. Bitkilerdeki Organik Kirletici Maruziyeti

Bitkiler organik kirleticilere köklerle topraktan ve yer üstü bileşenleri (yapraklar, iğneler, tohumlar, sürgünler ve ağaç kabuğu) ile havadan maruz kalırlar (Wimmer 1997). Bu kirleticiler çeşitli bitki dokularında birikebilir, toprağa veya atmosfere geri dönebilir ve bitkinin farklı dokularına taşınabilirler (Weiss ve ark. 2003). KOK'lar atmosferden yer üstü bitki bileşenleri tarafından çoğunlukla yapraklardaki stomalar veya kütikula (Şekil 2.2) yoluyla alınır (Trapp 2000).

Yaprak karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu kompleks yapı mezofil, epidermis, floem ve ksilem adı verilen dört farklı dokudan oluşur (Yeats ve Rose 2013). Epidermis, yaprağın dış duvarını oluşturur. Ek olarak, yaprağın su kaybını azaltan epidermisin hücreleri tarafından mumsu kütikula tabakası salgılanır. Kütikula tabakasının kalınlığı bitki türüne ve iklim şartlarına göre değişmektedir. Mezofil, yaprağın ortasındaki yumuşak iç dokudur. Mezofil hücreleri, kloroplastlarla dolu özek doku (selüloz çeperleri kalınlaşmış fakat odunlaşmamış) hücreleridir. Bu hücreler boşluklar içerir. Hücrelerdeki boşluklar stoma ile atmosfere açılır ve böylece gaz alışverişini kolaylaştırarak etkili bir fotosentez sağlar. Yaprtağın damarları floem ve ksilem içerir. Ksilem damarların üstünde iken floem damarların altındadır. Floem maddeleri yapraklardan diğer bitki organlarına taşır. Ksilem ise suyu ve suda çözünen maddeleri köklerden yapraklara taşır (Falay 2016).



Şekil 2.2. Yaprak kesit alanı (Anonim 2017)

Bitkilerde terleme stoma tarafından kontrol edilir (Melotto ve ark. 2008). Stoma, epidermise yerleşir ve atmosfer ile bitki arasındaki gaz değişimini sağlar. Stoma, bitki türüne göre yaprağın üstünde, altında veya her iki yanında olabilir. Stoma birçok bitkide gündüz açılır ve gece kapanır (Falay 2016). Karbondioksit (CO₂), oksijen (O₂) ve hava kirleticileri bitkilere doğrudan atmosferden geçerler. Bu süreç çoğunlukla stomadan difüzyonla gerçekleşir. Ayrıca kirleticiler, kütikuladan difüzyon ve adsorpsiyon yoluyla yaprağa geçebilirler (Wimmer 1997).

Kütikula heterojen bir tabakadır ve hem polimer matriksten hem de çözünür kütikuler lipidlerden oluşur (Yeats ve Rose 2013). Kütin, üç boyutlu polimerize bir dokudur (ester, peroksit ve eter tarafından oluşan yağ asitleri) ve kütikül tabakasının %20 ila %4'ünü oluşturabilir (Wimmer 1997). Balmumu tabakası (epikutikular mum) kütin tabakasına gömülüdür. Epikutikular mumlar, mekanik etkiler veya yağ çözücü ajan ile yapraklardan uzaklaştırılabilir (Sharma ve ark.2018). Asit yağmurları ve zararlı maddeler yaprak yüzeyine çökmesi epikutikular mumların yapısını bozmakta ve dolayısıyla kütikula tabakasının geçirgenliğini etkilemektedir (Wimmer 1997).

KOK'lar yaprak yüzeyinde adsorbe edilmekte ve ardından difüzyonla kutikula tabakasına girmektedirler. Daha sonra epidermal hücrelerin duvarlarına ulaşan kirleticiler, hücre zarından geçerek hücrelere ulaşırlar (Wimmer, 1997). Ayrıca, gaz fazdaki kirleticiler de kovucuklarla (bitkinin solunumuna yardım eden küçük delikler) bitkilere girebilirler. Bitkilerde dokuların gaz (su buharı, O₂, CO₂ vb.) değişimi kovucuklarla sağlanır. Kovucuklar kökten veya dallardan hafifçe dışarı çıkar ve gözle görülebilir. Bunlar, çizgi, oval veya yuvarlak şekilli yapılar olabilirler (Falay 2016).

2.9. Bitkilerdeki Organik Kirletici Birikimi

Kirleticiler, topraktan köklere geçerek bitkiye girebilir ve bitkide ksilem tarafından taşınabilirler (McKone ve Maddalena 2007). Ksilem, suyu terleme yoluyla köklerden yapraklara taşırken, topraktan gelen kirliliği de yapraklara kadar farklı bileşenlere yayabilir. Organik kirleticiler atmosferden bitki örtüsüne yaprakların mumsu kutikula tabakasına gaz faz ve partikül faz çökmesiyle ya da stoma yoluyla girebilirler (Omasa ve ark.2002). Floem, fotosentez ürünlerini köklere ve diğer bitki dokularına ulaştırırken, bu kirleticileri de bitkinin farklı bölgelerine taşıyabilir (Collins ve ark.2006, Simonich ve Hites 1995). Bu taşınım mekanizmaları, üç faktörden etkilenmektedirler (Barber ve ark.2004, Holoubek ve ark.2000, Howsam ve ark.2000, Simonich ve Hites 1995). Bu faktörler kirleticinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (lipofiliklik, suda çözünürlük, Henry sabiti, moleküler ağırlık, buhar basıncı), çevre koşulları (ortam havası sıcaklığı, toprağın organik içeriği) ve yaprağın özellikleridir (yüzey alanı, lipid içeriği, stoma sayısı, yaprak morfolojisi ve yaprağın tüylü/tüysüz durumu) (Falay 2016).Yaprakların fizyolojik özellikleri, havadaki partiküllerin yaprak yüzeyinde tutulması ve süpürme etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar (Howsam ve ark.2000, Trapp ve MC Farlane 1996). Yaprak yüzeyleri, hem mumsu kutikülün morfolojisi ve kimyası, hem destomanın sayısı, dağılımı, kılların varlığı veya yokluğu gibi değişkenler sebebiyle bitki türleri arasında büyük farklılıklar gösterir (Howsam ve ark.2000).

Çoğu lipofilik organik kirletici, kök epidermisinde ve toprak parçacıklarında dağılarak iç köke veya ksileme geçmez (Sally Paterson ve ark.1994, Simonich ve Hites 1995, M. J. Wang ve Jones 1994, Wild ve Jones 1991). Bu nedenle, lipofilik organik kirleticilerin kökler yoluyla alınması, önemli bir birikim yolu değildir (M. J. Wang ve Jones 1994).

Lipofilik organik kirleticiler için ana birikim, yaprak yüzeyindeki hava yoluyla olmaktadır (Simonich ve Hites 1995). Bu kirleticilerin yaprakta birikme derecesi, kirleticilerin atmosferdeki gaz/partikül dağılımına, oktanol-hava dağılım katsayısına (K_{OA}) ve bitki türlerine bağlıdır (Sally Paterson ve ark. 1991). Yaprığın lipit konsantrasyonu ve yüzey alanı da birikme derecesini etkilemektedir (Simonich ve Hites 1994). Lipofilik organik kirleticilerin dış yapraktan iç yaprağa geçişleri oldukça yavaştır ve bu bileşikler floem tarafından taşınırlar. Genel olarak, büyük K_{OA} 'ya sahip gaz fazı kirleticilerin birikimleri daha kolaydır (Simonich ve Hites 1994, Tolls ve McLachlan 1994).

KOK'lar yapraklar/iğneler tarafından sorplandıktan sonra, floem sıvısıyla diğer bitki dokularına aktarılırlar (Ockenden ve ark. 1998). Ksilemden farklı olarak (esas olarak ölü hücrelerden oluşur), floem canlı hücrelerden oluşur (Pittermann ve ark. 2016). Kirleticilerin, lipit ve lipofilik katıları bakımından zengin ksilem hücresel zarlarına adsorbe olma olasılığı da vardır. Ksilem bitki boyunca köklerden suyu ve inorganik iyonları taşır, ayrıca bitkinin terleme ve fotosentez sırasında kaybettiği suyu geri kazanmasını sağlar (Collins ve ark. 2006). Floem'deki hareket çok yönlüdür, oysa ksilemde tek yönlüdür (yukarı doğru). Bir ağacın büyümesi sırasında, floem ölü kabukla dökülürken eski ksilem tutulur ve birkaç yıl boyunca su iletmek için kullanılabilir (Chaney 1999). Ağaç büyüdükçe ksilem sadece yapısal bir destek sağlar (Falay 2016). Bu nedenle, su akışı, radyal yönde öz oduna doğru azalır ve lipofilik organik kirleticiler (yüksek oktanol-su dağılım katsayılarına sahip, $\log K_{OW} > 4$) ksilem hücrelerinde kalma eğilimindedir (Collins ve ark. 2006, Odabasi ve ark. 2015). Lipofilik organik kirleticilerin çoğunun bozunma ve metabolizma oranlarının ihmal edilebilecek kadar düşüktür ve deneysel kanıtlar, bitkilerde çok kalıcı olduğunu göstermektedir (Thompson ve ark. 1998).

Bitkiler KOK'ları kök sistemine alabilmelerine ve ardından ksilem yoluyla yer değiştirebilmelerine rağmen, çoğu KOK'lar için topraktan kök ile alım, toprakta ve suda düşük çözünürlükleri sebebiyle sınırlıdır (Kacálková ve Tlustoš 2011). Çoğu lipofilik organik kirletici, kökün epidermisine veya toprak parçacıklarına geçer ve bu nedenle iç köke veya ksileme çekilmezler (Collins ve ark. 2006, Odabasi ve ark. 2015, Simonich ve Hites 1995). Bununla birlikte, iğne yapraklı ağaçların ksileminin yüksek lipit içeriği,

kökün zaman içinde atmosferik KOK'ları depolamasını ve biriktirmesini sağlar (Falay 2016).

KOK'lar havada hem gaz hem de partikül fazda mevcuttur. KOK'ların bu iki faz arasındaki dağılımı, ortam hava sıcaklığına, havada bulunan parçacıkların yapısına ve kirleticinin fiziksel-kimyasal özelliklerine bağlıdır (Barber ve ark. 2004, Tasdemir ve Vardar ve ark. 2004). Kirleticilerin partikül gaz faz dağılımında sıcaklığın önemli bir etkisi vardır. Havadaki parçacıkların yüzeylerinin organik kimyasallar açısından oktanole benzer şekilde davrandığı varsayılır, bu nedenle K_{OA} , havadaki partikül ve gaz fazları arasında KOK'ların dağılımını tanımlamak için kullanılabilir (Barber ve ark. 2004). K_{OA} , yaprak yüzeylerine kirletici emiliminin anlaşılmasında anahtar bir parametre haline gelmiştir. K_{OA} , K_{AW} (Henry yasası sabiti) ve K_{OW} kullanılarak hesaplanabilir veya doğrudan ölçülebilir (Harner ve Mackay 1995). K_{OA} 'nın bir bileşiğin havaya karşı oktanol (veya bitki mumu) tercihinin bir ölçüsü olduğu göz önüne alındığında, K_{OA} , denge koşulları altında, bitkide ölçülen lipofilik kirletici konsantrasyonunun, havada ölçülene oranı ile oldukça ilişkilidir (Simonich ve Hites 1995). Düşük dış ortam hava sıcaklıklarında (sonbahar ve kış mevsimi) KOK'lar bitki örtüsüne geçerler ve yüksek dış ortam hava sıcaklıklarında (yaz mevsimi) buharlaşırlar (Nakajima ve ark. 1995, Simonich ve Hites 1994).

Farklı KOK'lar atmosferde farklı davranışlar sergilerler (gaz-partikül faz dağılımı vb.). Bitkilerin farklı yapıları ve habitatları nedeniyle, her biriktirme işleminin etkisi, bileşik sınıfları ve bitki türleri arasında değişiklik gösterebilir (Harner ve ark. 2006). Organik bileşiklerin bitkilerde birikimi, $\log K_{OA} < 8.5$ için dengede gaz-partikül dağılımı, 8.5 ile 11 arasında $\log K_{OA}$ için kinetik olarak sınırlı gaz birikimi ve $\log K_{OA} > 11$ için partiküle bağlı birikim ile gerçekleşir (Barber ve ark. 2004). Bu, genellikle gaz fazdaki PCB'lerin ve PCN'lerin seviyelerinin partikül faza bağlı olanlara göre baskın olacağı anlamına gelirken, daha yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar, PCDD/F'ler ve PBDE'ler ağırlıklı olarak partikül fazında bulunabilirler (Harner ve Shoeib 2002). Bitki türleri, yaprak tipi, yüzey alanı ve tüylülüğe bağlı olarak değişen verimlilik derecelerinde partikülleri yakalayabilir (Smith ve Jones 2000). Bazı bitki türlerinin, partikül madde ve bunların içerdiği KOK'ları toplama ve/veya tutmada diğerlerinden çok daha verimli olduğu bulunmuştur (Falay 2016).

KOK'lar atmosferden karasal yüzeylere kuru ve ıslak çökme yoluyla geçerler. Kuru çökme prosesinin, bitkiler için KOK'ların başlıca birikim yolu olduğu görüşü bulunmaktadır (Welsch-Pausch ve ark. 1995). Kuru çökme, gaz fazındaki kimyasalların havadan karasal yüzeye çökmesi şeklinde meydana gelebilir. Gazların kuru çökmesi muhtemelen K_{OA} 'ya bağlıdır. Kuru partikül çökmesi, havanın partikül yükünün çökme hızına bağlıdır. Bu hız partikül boyutu, dağılımı ve rüzgar hızı ile belirlenir. Islak çökme, çökeltme sırasında hem gaz fazın hem de partikül faza bağlı kimyasalların yıkanmasıdır ancak çığ oluşumu, sisler ve sis sırasında da meydana gelebilir. Islak çökme, sırasıyla K_{AW} ve çökmenin partikül süpürme verimliliğine bağlıdır. Farklı yağış türleri (şiddetli yağmur, ince yağmur, kar, vb.), ıslak çökme seviyesi ve biriken KOK'ların nihai varış yeri (bitki örtüsü, toprak, su akışı) üzerinde oldukça farklı etkilere sahip olabilir.

2.10. Bitkilerdeki OCP'ler

Bitkiler, dış ortam havasının biyo-izlemesi amacıyla kullanılabilirler (Blais ve ark. 2003, Di Guardo ve ark. 2003, Kylin ve ark. 2003). Bu izleme yöntemi klasik örnekleyicilere göre daha ucuzdur ve hava kalitesi hakkında bilgi sağlar (Holt ve ark. 2016). Biyo-izleme çalışmalarında pratik ve uygun biyo-gözlemcilerin seçilmesi önem taşımaktadır. Farklı ağaç türleri (Howsam ve ark. 2000, D. Wang ve ark. 2009); likenler (Augusto ve ark. 2010, Blasco ve ark. 2008, Schrlau ve ark. 2011) ve yosunlar (Kapusta ve ark. 2014, Krommer ve ark. 2007) KOK'ların biyo-izleme çalışmaları için kullanılabilir. Yosunlar ve çam ağaçları, daha geniş dağılımları (Blais ve ark. 2003, Di Guardo ve ark. 2003, Oishi 2018) ve bazı fiziksel özellikleri nedeniyle sıklıkla kullanılan türlerdir. Doğru bitkinin seçilmesinin yanı sıra hangi bitki bileşeninin kullanılacağı da çok önemlidir. Ağaç kabuğu, yapraklar ve dallar da biyo-izleme çalışmalarında kullanılmış ağaç bileşenleridir (Al Dine ve ark. 2015, Birke ve ark. 2018, Kalugina ve ark. 2018, Niu ve ark. 2019, Odabasi ve ark. 2015).

KOK'ların hidrofobik özellikleri yağ dokusunda iyi çözümlerini sağlar. Dolayısıyla reçine/yağ içeriği yüksek olan çam/zeytin gibi bitkilerde büyük miktarlara ulaşmaları teorik olarak mümkündür. KOK'ların çevredeki seviyelerini belirlemek ve değerlendirmek için; bitki örtüsü, gıda, toprak, hava ve su gibi pasif olarak nitelendirilen

ortamlar kullanılmaktadır (Augusto ve ark. 2010). Bu ortamlar içinde örnek alımı kolay, düşük maliyetli ve KOK'ların uzun sürelerde izlenmesini sağlayan pasif örnekleyciler olarak bitkiler öne çıkmaktadır (Amigo ve ark. 2011, Augusto ve ark. 2010, Tremolada ve ark. 1996). Bitkiler arasında çam ağaçlarının; reçine miktarları, yıl boyu yeşil kalmaları ve ayırt edilebilir yıllık büyümeleri gibi avantajları bulunmaktadır (Tomashuk ve ark. 2012).

Zeytin ağaçlarına Ülkemizin Akdeniz iklimine sahip bölgelerinde sıklıkla rastlanıldığı bildirilmiştir (Turan ve ark. 2011). Akdeniz ülkelerinde organik kirletici seviyelerinin bitkilerle izlenmesinde genel olarak çam ve zeytin ağaçları kullanılmıştır. (S. Sıddık Cindoruk ve ark. 2020, Holoubek ve ark. 2000, Holt ve ark. 2016, Loganathan ve ark. 2007, Ockenden ve ark. 1998, Odabasi ve ark. 2016, 2015, Rappolder ve ark. 2007, Sari ve ark. 2020, S. C. Sofuoglu ve ark. 2013). Zeytin ağaçları da yağ miktarları, yıl boyunca yeşil kalmaları ve yıllık büyümelerinin ayırt edici olabilmeleri sebebiyle çam ağaçlarına benzer şekilde başarılı biyo-izleyiciler oldukları bildirilmiştir. Literatürde çeşitli bitkilerde raporlanan OCP seviyelerinden bazıları Çizelge 2.4 ve Çizelge 2.5'de sunulmuştur.

Çizelge 2.4. Bitkilerde raporlanmış bazı OCP konsantrasyonları

Tür (ng/gKM)	α _HCH	β _HCH	γ _HCH	δ _HCH	HEPX	Endrin	Endo.- β	End. ald.	p,p'_DDT	Metok.	Referans
Çam İğnesi	3,33	2,28	1,44	1,33					2,88		(Dai ve ark. 2008)
Çam İğnesi	2.21	2.25							0.23		(Kylin ve ark. 2003)
Çam İğnesi	0,17 –3,6					0,12 –8,8					(Luo ve ark. 2020)
Çam İğnesi			23,67								(Granier ve Chevreuil 1992)
Ladin İğnesi	0,05 –0,50					0,23 –3,1					(Luo ve ark. 2020)
Köknar iğnesi	0,05 –1,6 (Σ HCHs)					0,42 – 3,9 (Σ_6 DDT)					
Çam Kabuğu	9,5±5,2	36,6±24,4	15,4±5,8	11,9±7,7					63,9±62,4		(Tarcau ve ark. 2013)
Çam Kabuğu	0,12-1,2	0,21-3,8	0,13-1,2	0,07-0,47	BLA	BLA			0,31-12		(He ve ark. 2014)
Çam Kabuğu	6.17×10^{-2} (Σ HCHs)					6.28 (Σ_6 DDT)					(X. Wang ve ark. 2020)
Söğüt Kabuğu	0,40	1,2	0,46	0,19	bla	bla	bla		3,4		(He ve ark. 2014)
Ağaç Kabuğu						1.31-65.8 (Σ_6 DDT)					(Niu ve ark. 2017)
Ağaç Kabuğu*	1.16	2.51	1.67	0.368					0.29		(Niu ve ark. 2014)

Çizelge 2.4. Bitkilerde raporlanmış bazı OCP konsantrasyonları (devam)

Ağaç Kabuğu	9,5	39.6	15,4	11,9					63.9	(Tarcau ve ark. 2013)	
Ağaç Kabuğu	29-160 (ΣHCHs)								20-140 (Σ ₆ DDT)	(He ve ark. 2016)	
Ağaç Kabuğu	78 – 184 (ΣHCHs)								85-1690 (Σ ₆ DDT)	(Haodong Yuan ve ark. 2017)	
Ağaç Kabuğu									0,965 (Σ ₂ DDTs)	(Salamova ve Hites 2010)	
Mango Yaprağı*	bla-1,3	bla-12	bla-2						2.7–649	(Marco ve Kishimba 2007)	
Hindistan Sakızağacı	0.38-2.48 (ΣHCHs)								0.42-5.53 (Σ ₆ DDT)	(Qiu ve ark. 2019)	
Patates	bla-8,66	1,15-7,9	6,3-87		2,2-3,9	0,33-31	1,23-13,06		19,83-154,2	1,83-6,03	(Zohair ve ark. 2006)
Havuç	bla-4,26	4,33-5,5	3,8-8,1		0,43-8,43	0,013-22,70	2,33-14,96		2,05-207,8	1,3-5,6	(Tarcau ve ark. 2013)
Turp	7.8–43.1	6.8–52.3	6.1–21.1	1,1–29.0	0.4–9.8	0.6–15,1	0.5–9.5	0.3–6.4	0.3–6,0	bla–16.6	(Q. Li ve ark. 2016)
Turp Yaprağı	6,0–88.9	8,8–98.9	6,7–61.2	5,3–87.8	0,6–30.1	0,4–12.7	1,7–21.9	bla–8.5	0,7–9.0	bla–6.7	(Chourasiya ve ark. 2015)
Gingko Yaprağı	9,48 (ΣHCHs)								4,73 (Σ ₆ DDT)	(Dai ve ark. 2008)	

bla: belirleme limitinin altında

: ng/g

Çizelge 2.5. Bitkilerde raporlanmış bazı Σ OCP konsantrasyonları

Bölge	Örnekleme Tarihi	Tür	ΣOCP Sayısı	Konsantrasyon (ng/g*-ng/gKM)	Referans
Fransa	1988 Sonbaharı	Çam İğnesi	1	23,67	(Granier ve Chevreuil 1992)
İsveç	Haziran 1994	Çam İğnesi	4	4,83	(Kylin ve ark. 2003)
Tibet	Haziran-Ağustos 2010,2016, 2017	Çam İğnesi	10	4,17	(Luo ve ark. 2020)
Çin	Nisan-Kasım 2005	Çam İğnesi	8	15,3*	(Dai ve ark. 2008)
Tibet	Haziran-Ağustos 2010,2016, 2017	Ladin İğnesi Köknaar iğnesi	10	2,67 1,47	(Luo ve ark. 2020)
Nepal	Nisan 2016 – Temmuz 2017	Çam Kabuğu	6	6,29	(X. Wang ve ark. 2020)
Romanya	Ağustos-Eylül 2005	Çam Kabuğu	10	194,1*	(Tarcau ve ark. 2013)
Çin	Nisan-Mayıs 2013	Ağaç Kabuğu	6	4,42	(Niu ve ark. 2017)
Çin	Temmuz-Ağustos 2012	Ağaç Kabuğu	10	49-220	(He ve ark. 2016)
Çin	Ağustos 2007	Ağaç Kabuğu	5	0.05-12.9*	(Zhao ve ark. 2008)
Çin	Ocak 2014	Ağaç Kabuğu	10	398	(Haodong Yuan ve ark. 2017)
Çin	Ağustos 2011	Ağaç Kabuğu	20	19*	(He ve ark. 2014)
Çin	Ocak-Eylül 2013	Ağaç Kabuğu	8	83 (ng/g Lipit)	(Q. Li ve ark. 2016)
Çin	Mayıs 2013	Ağaç Kabuğu	4	5,71*	(Niu ve ark. 2014)
ABD	Ocak 2003-Aralık 2007	Ağaç Kabuğu	2	0,965	(Salamova ve Hites 2010)
Çin	Ağustos 2014	Hindistan Sakız Ağacı Yaprağı	10	2,67	(Qiu ve ark. 2019)
Tanzanya	Eylül 2002	Mango Yaprağı	4	bla-261*	(Marco ve Kishimba 2007)
Çin	Nisan-Kasım 2005	Ginko Yaprağı	8	14,2*	(Dai ve ark. 2008)

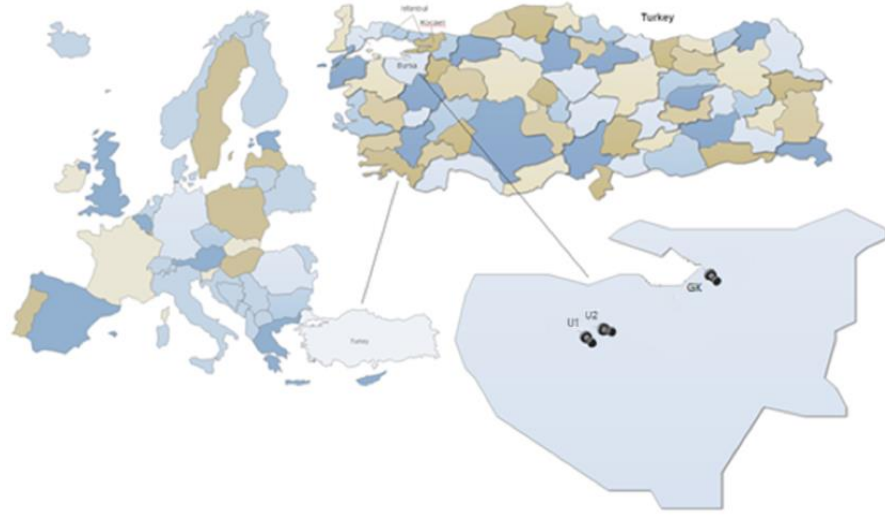
bla: belirleme limitinin altında

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Örnekleme Noktaları

Tez çalışması kapsamındaki örnekleme noktaları Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüsü'nde (BUÜK'de) ve Gemlik Kampüsü'nde (BUÜGK'nde) bulunmaktadır (Şekil 3.1). BUÜK, yaklaşık 68.000 öğrenciye sahip ve şehir merkezine 18 km uzaklıkta yarı kırsal özellikte bir bölgedir (Şekil 3.1). U1 BUÜZF tarafından işletilen zeytin bahçelerinde bulunmaktadır. Burası BUÜK'nün Görükle Çıkış Kapısına ve Görükle yerleşimine en yakın bir noktadır. Konumu sebebiyle Görükle yerleşiminin kentsel etkisinin yanında BUÜK'ne yakın bahçelerden gelebilecek tarımsal kaynakların da etkisi altındadır. U2 noktası da BUÜK kuzey sınırına yakın ve bakımı BUÜZF tarafından yapılan bir zeytinliktir. Bölgeye yakın bulunan arı kovanları ve bahçelerdeki bakım onarım sonucunda oluşan kirlenmeler dışında kampüs içerisinden önemli bir kaynak olmadığı düşünülmektedir. Ancak yakın çevrede bulunan Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi (NOSAB), hipodrom, çevre köyler ve yerleşim merkezleri, otoban gibi kaynaklardan gelebilecek kirlilik bölgede etkisini gösterebilmektedir. GK bölgesi ise Marmara Denizi'nin doğusunda bulunmaktadır ve Gemlik İlçesi ile beraber Marmara Denizi'nden gelen kirliliğin de bölgedeki seviyelere katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Örnekleme noktası kampüste bulunan öğrenci kantini ve yurtların yakınında bulunan bir zeytinliktir. Bu noktanın yakınında kampüs sınırında bulunan birkaç zeytinlik yanında yazlık amaçlı kullanılan evler de bulunmaktadır.

Dış ortam havası örnekleri PUF diskler ile toplanmıştır. PUF disk örnekleyciler zeytinliklerde seçilmiş iki adet zeytin ağacına yerleştirilmiştir. Zeytin bileşeni örnekleri seçilen zeytin ağaçlarından toplanırken, çam bileşeni örnekleri ise zeytin ağaçlarına en yakın çam ağaçlarından toplanmıştır. Örnekleme bölgelerinde zeytin ve çam ağaçlarının konumları Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Örnekleme noktaları



Şekil 3.2. U1 bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları



Şekil 3.3. U2 bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları



Şekil 3.4. GK bölgesindeki çam ve zeytin ağaçlarının konumları

3. 2. Ekstraksiyon ve Örneklerin Temizlenmesi

Yapılan çalışmada toplanan örnekler zeytinliğin içerisinde belirlenmiş ikişer adet zeytin (*Olea europaea*) ve çam (*Pinus nigra*) ağacından alınmıştır. Örnekler yaklaşık 1,5 -2 m yükseklikten, homojenliğe özen gösterilerek ağaçların dört bir tarafından toplanmıştır. Sonuçlar iki ağaçtaki tür konsantrasyonlarının ortalamaları alınarak sunulmuştur.

Ağaçların dört tarafından ikişer dal olacak şekilde toplanan örnekler, alüminyum folyolara sarılarak ağzı kilitli poşetlere konmuş ve soğutulmuş buzluklarda taşınmıştır. Laboratuvara getirilen örnekler bileşenlerine ayrıldıktan sonra her bir bileşen örneği 40 mL aseton/hegzan (ACE/HEX; 1/1, v/v) içerisinde bir gece çalkalanmıştır (Şekil 3.5). Örnekler daha sonra 15 dk ultrasonik ekstraktörde ekstrakte edilmiş (Şekil 3.6) ve sonrasında ACE/HEX çözeltisi süzülerek alınmıştır. Ağaç bileşenlerinin üzerine tekrar 50 mL diklorometan/petrol eteri (DCM/PE; 1/1, v/v) eklenerek 30 dk daha ultrasonik ekstraktörde muamele edilmiştir. ACE/HEX ve DCM/PE çözeltileri birleştirilmiştir (90 mL). Örneklerin hacmi döner buharlaştırıcı yardımıyla 5 mL'ye indirilmiş, üzerine 10 mL HEX eklenmiş ve döner buharlaştırıcı ile tekrardan 2 mL'ye indirilerek solvent değişimi sağlanmıştır (Şekil 3.7) (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2010). Örnekler, silisik asit hidrat, alüminyum oksit ve sodyum sülfat bulunan bir kolonda temizlenmiş ve fraksiyonlarına ayrılmıştır (Şekil 3.8) (Karaca ve Tasdemir 2015). Fraksiyon öncesinde, silisik asit ve alüminyum oksitin aktivasyon ve deaktivasyon işlemleri yapılmıştır. Bu amaçla silisik asit (H_4SiO_4 ; Sigma Aldrich; ≤ 100 mesh) 24 saat boyunca 105 °C'lik

etüvde tutularak aktivite edilmiştir. Desikatörde soğutulduktan sonra 3 g tartılarak üzerine 100 µL (%3) saf su eklenmiştir (Tasdemir ve Odabasi ve ark. 2004). Suyun homojen olarak dağılımı için iyice sallandıktan sonra deaktivasyon işlemi tamamlanmıştır. Alüminyum oksit (Al_2O_3 ; Merck) ise fraksiyonda kullanılacak sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve cam yünü ile beraber 450 °C'lik kül fırınında tutulmuştur. Alüminyum oksit desikatörde soğuduktan sonra 2 g tartılarak üzerine 120 µL (%6) saf su eklenmiş ve homojen dağılım için iyice sallanmıştır (Tasdemir ve Holsen 2006). Hem silisik asit hem de alüminyum oksit fraksiyonda kullanılmadan önce 1 saat beklenmiştir. Hazırlanan kimyasallar iç çapı 1,5 cm olan ve uç kısmına cam yünü yerleştirilmiş kolona silisik asit, alüminyum oksit ve sodyum sülfat olacak şekilde sırasıyla ilave edilmiştir (Evcı ve ark. 2016). Kolon öncelikle olası kirlilikler için sırasıyla 20 mL DCM ve 20 mL'lik petrol eteri (PE) ile yıkanmış, ardından 2 mL'lik örnek kolona dikkatlice dökülmüştür. Örnek kolona tamamen girdikten sonra üzerine 25 mL'lik PE ilave edilmiş ve OCP'ler toplanmıştır. Kolondan toplanan örnekler döner buharlaştırıcı yardımı ile 5 mL'ye indirilmiş sonrasında 15 mL HEX eklenerek hacmi 1 mL'ye azaltılmıştır. Hacmi 1 mL olan örnekler 6 g biobead S-X3 içeren Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) kolonundan geçirilmiştir (Şekil 3.9) (S. Siddik Cindoruk ve ark. 2020). Bu aşamada 60 cm uzunluğa ve 20 mm iç çapa sahip kolonlar kullanılmıştır. Her kolonun ucuna solvent akışını engellemeyecek miktarda cam yünü yerleştirilmiştir. GPC kolonu prosedür öncesinde en az 30 mL HEX:DCM geçirilerek temizlenmiştir. Temizleme solventi medya üstünde 1 mm kaldığında örnek kolona pastör pipet ile damlatılmıştır. Medya örneği emdiğinde 15 mL HEX:DCM (1:1) kolondan geçirilmiş ve atık solvent olarak beherde toplanmıştır. Ardından 35 mL solvent kolona eklenmiş ve tamamı vial alınmıştır (Sarı ve ark. 2020). Toplanan solvent döner buharlaştırıcı ile 1 mL ye indirilmiştir. Viallere alınan örnekler GC analizine kadar -20°C'deki derin dondurucuda saklanmıştır.

Dış ortam havası örnekleri PUF diskler kullanılarak toplanmıştır. Örnekleme öncesinde PUF diskler sırasıyla saf su, metanol, DCM ve ACE/HEX çözeltilerinin herbiri ile 24 saatlik soxhlet ekstraksiyonlarıyla temizlenmiştir. Örneklerin ekstraksiyonları ise soxhlet ekstraktörleri kullanılarak yapılmıştır. 500 mL ACE/HEX karışımı ile bir gece soxshletlerde ekstrakte edilen örneklerin hacmi döner buharlaştırıcı yardımıyla 5 mL'ye indirilmiştir (S. Siddik Cindoruk 2011). 10 mL HEX eklendikten sonra döner

buharlaştırıcı ile tekrar 2 mL'ye indirilen örnekler, ağaç bileşenleri ile aynı fraksiyon kolonlarında temizlenmiştir. Kolondan toplanan örnekler döner buharlaştırıcı ile 5 mL'ye indirilmiştir. 15 mL HEX eklendikten sonra 1 mL'ye azaltılan örnekler GC analizine hazır hale getirilmiştir.



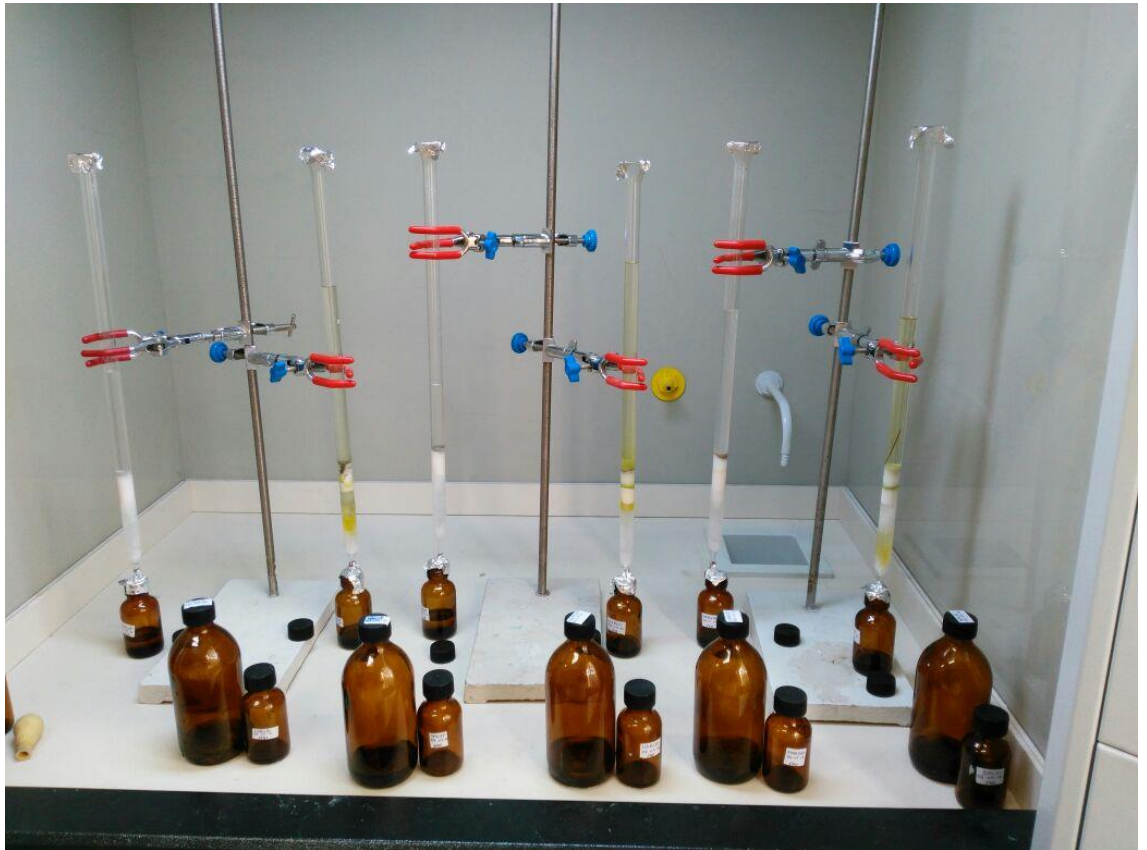
Şekil 3.5. Çalkalayıcı



Şekil 3.6. Ultrasonik banyo



Şekil 3.7. Döner buharlaştırıcı



Şekil 3.8. Fraksiyon kolonu



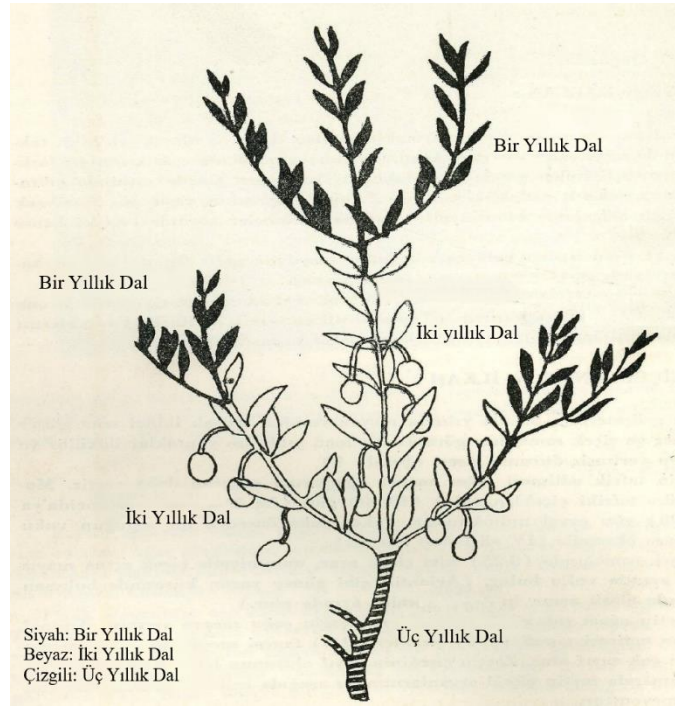
Şekil 3.9. GPC kolonu



Şekil 3.10. Soxhlet ekstraktör

3.3. Ağaç Bileşenlerinin Belirlenmesi

Örneklemede toplanan zeytin yaprakları üzerlerindeki partiküller, temiz peçeteler ile hafifçe silinerek toplanmıştır. Bu peçeteler analiz edilmiş ve partikül faz olarak değerlendirilmiştir. Partiküllerinden arındırılmış yapraklarda ölçülen OCP'ler ile çözünmüş faz belirlenmiştir. Çam dallarından toplanan iğneler ise partikül faz ayrımı yapılmadan analiz edilmiştir. Zamanla oluşabilecek OCP birikiminin etkisinin araştırılması için ağaçlardan toplanan 1 ve 2 yıllık dallar ayrıca incelenmiştir. Zeytin ağaçlarının son sürgünlerinden toplanan örnekler bir yıllık, bir önceki sürgünden toplanan örnekler ise iki yıllık dallar olarak değerlendirilmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Dal yaşlarının şekilsel gösterimi

3.4. Yağ ve Nem Tayini

Zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP miktarları birim katı maddedeki kütle cinsinden rapor edileceğinden, örneklerdeki nem miktarı belirlenmiştir. Bu amaçla toplanan her örnekten analiz edilmeyecek 3 g tartılarak bir gece 105°C'de bekletilmiştir. Daha sonra son tartımı yapılan örneklerdeki nem miktarı Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Konsantrasyonlar belirlenirken, ölçülen OCP kütleleri ekstrakte edilen

kütlelerdeki nemsiz zeytin bileşeni gramajına bölünmüştür (Lei ve ark. 2015). Bu nedenle tezdeki ağaç bileşenleri sonuçları katı madde (KM) cinsinden ifade edilmiştir.

$$\% \text{ nem} = (\text{ilk tartım} - \text{son tartım}) / \text{ilk tartım} \times 100 \quad (3.1)$$

Ağaç bileşenlerinin lipid tayini ise Tomashuk ve ark.nın (2012) metodu modifiye edilerek yapılmıştır. Yaprak ve dal örneklerinin lipid içeriğini belirlemek amacı ile 5 g numune cam şişeye konulmuş ve üzerine 50 mL PE:DCM (1:1) karışımı eklenmiştir. Örnek bir gece çalkalandıktan sonra, 15 dakika süreyle ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuştur. PE/DCM karışımı başka bir kaba boşaldıktan sonra numune 40 mL ACE:HEX, (1:1) karışımı ile 30 dak daha ultrasonik ekstraksiyona maruz bırakılmıştır (Tomashuk ve ark. 2012). Örnek, cam yününden süzölmüş ve ilk karışımın (PE/DCM) üzerine ilave edilmiştir. Toplam örnek hacmi (50+40= 90 mL) döner buharlaştırıcıda 5 mL ve daha sonra da yüksek saflıkta azot ile 2 mL'ye düşürölmüştür. Hacmi azaltılan örnek yaklaşık 3 g sodyum sülfat kolonundan geçirilmiştir. Kolonun altına sabit tartıma getirilmiş cam şişe konmuştur. Bu cam şişeye alınan sıvı numune tamamen uçuncaya kadar muamele edilmiştir. Son olarak da bu cam tüpün ağırlığı belirlenmiş ve temiz cam tüp ağırlığı ile arasındaki farktan numune lipid içeriği belirlenmiştir.

Yapılan işlemler sonucunda zeytin yaprağı, bir yıllık zeytin dalı ve iki yıllık zeytin dalı için nem miktarları sırasıyla %33,74±18,17, %29,68±15,9 ve %29,47±13,4, çam bileşenleri için ise nem oranları aynı sırayla %61±2, %60±3 ve %55±5 olarak hesaplanmıştır. Zeytin yapraklarında %4,25±0,86, zeytin dallarında %1,34±0,12, çam iğnelerinde %2,12± 0,39 ve çam dallarında %2,41± 0,24 lipid oranları ölçölmüştür.

3.5. Analiz

OCP örnekleri ECD dedektöre sahip Agilent 7890 gaz kromatografisi (GC-ECD) ile okunmuştur. Örneklerin analizinde 10 adet OCP türünün (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPTX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'DDT ve metoksiklor) belirlenmesi amaçlanmıştır. OCP analizi için kullanılan fırın sıcaklık programında şu şekildedir; fırın 80 °C'de 1 dakika bekletilmiş 20°C/dk ile 300 °C'ye yükseltilmiştir (S. Sıddık Cindoruk ve Ozturk 2016). Program bu sıcaklıkta 3,5 dakika bekletildikten sonra sona erdirilmiştir. GC'de DB-5 (30 m× 0.32 mm× 0.25 μ m) kılcal kolon kullanılmış ve

taşıyıcı gaz olarak helyum gazı (1 mL/dk) ile beraber maskeleyen gaz olarak yüksek saflıkta azot gazı (60 mL/dk) kullanılmıştır. Dedektör sıcaklığı 320 °C ve enjektör giriş sıcaklığı 250 °C'dir.

3.6. Kalite Kontrolü

Çalışmada kullanılan cam eşyalar ve tüm ekipmanlar musluk suyu, saf su, ACE ve DCM ile temizlenmiştir. Tüm adımlarda cam, paslanmaz çelik ve teflon malzemeler kullanılmıştır. Örneklerin toplanması, taşınması, saklanması ve laboratuvar analizi esnasında oluşabilecek kirlenmelerin tespit edilebilmesi için örnek sayısının en az %10'u kadar şahit örnekler kullanılmıştır. Dış ortam örnekleri için temiz puf diskler, ağaç bileşeni örnekleri için ise toz halde 5 g temiz sodyum sülfat kullanılmıştır. Şahit örneklere, toplanan örnekler ile aynı analiz adımları uygulanmıştır. Şahit örneklerden elde edilen sonuçlar kullanılarak her tür için LOD ($LOD = \text{ort} + 3 \times SS$) değerleri hesaplanmış ve örneklere LOD düzeltilmesi uygulanmıştır. Elde edilen konsantrasyonlardan şahit örneklerin ortalamaları çıkarılarak şahit düzeltmeleri yapılmıştır (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014, A. Sofuoglu ve ark. 2004, L. Zhang ve ark. 2013). Ekstraksiyon ve analizler esnasındaki geri kazanımların belirlenmesi için hedeflenen türleri içeren harici geri kazanım standartları kullanılmıştır ve raporlanan veriler geri kazanım düzeltilmesi yapılmadan sunulmuştur (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014, A. Sofuoglu ve ark. 2004). Cihaz belirleme limiti (CBL), sinyal/gürültü oranı 3'den büyük olan en düşük seviye kalibrasyon standardı pikleri kullanılarak belirlenmiştir. 1 mL enjeksiyon için CBL değeri 0,04 pg olarak hesaplanmıştır.

3.7. İstatistiksel Yöntemler

Çalışmada, dış ortam havasında ve farklı ağaç bileşenlerinde ölçülen konsantrasyonlar arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla lineer regresyon, farklılıkların belirlenmesi amacıyla ise t-testi kullanılmıştır. İstatistiksel analizlerin ve testler Sigmaplot 13 bilgisayar programında uygulanmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde, KOK'ların bölgesel konsantrasyon değişimindeki kaynak farklılıklarını ortaya koymak için ıraksaklık katsayısı analizinin (COD'nin) kullanıldığı görülmektedir (Y. Liu ve ark. 2017). 0 COD değeri, iki örnekleme noktasında

ölçülen konsantrasyonlar arasında fark olmadığını gösterirken, bu değer bir yaklaşması maksimum farkı göstermektedir (Kong ve ark. 2010, Krudysz ve ark. 2008, Wilson ve ark. 2006). COD 0.2'den büyük olduğu durumlarda, ölçülen tür konsantrasyonlarının farklı kaynakları gösterdiği bildirilmiştir (Krudysz ve ark. 2008). Çalışmada dış ortam havasının ve seçilen ağaç bileşenlerinin farklı kaynaklardan etkilenip etkilenmediklerinin belirlenmesinde COD analizinden yararlanılmıştır. COD değerlerinin hesaplanması için Eşitlik 3.2 kullanılmıştır

$$COD = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{X_{ij} - X_{ik}}{X_{ij} + X_{ik}} \right)^2} \quad (3.2)$$

Bu formülde j ve k zeytin ağacının farklı bileşenlerini, p örnek sayısını, X_{ji} ve X_{jk} ise i OCP türünün sırasıyla j ve k ağaç bileşenindeki ortalama konsantrasyonlarını belirtmiştir.

Çalışma kapsamında toplanan örneklerdeki baskın OCP gruplarının net bir şekilde belirlenebilmesi için üçlü grafik kullanılmıştır. Üçlü grafikteki grupların belirlenmesinde organik kirleticilerin bitkilerdeki birikimi açısından çok önemli bir özellik olan logK_{OA} (Barber ve ark. 2004) değerleri göz önüne alınmıştır. logK_{OA}'ları 8-9 arası (α -HCH ve γ -HCH), 9-10 arası (HEPX ve endrin) ve 10'dan büyük türler (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) ile gruplar oluşturulmuştur. Üçlü grafiklerde %50'den yüksek bölümlerde bulunan gruplar baskın kabul edilmiştir.

Çalışmamızda kaynak belirlemede kullanılacak boyut azaltma yöntemi olarak PMF modeli seçilmiştir. Bu amaçla kullanılan klasik metotlardan birinin de temel bileşen analizi olduğu raporlanmıştır (Principal Component Analysis, PCA). PCA'da büyük boyutlu verilerde en yüksek oran ile veri setinin temsil edildiği fakat bunu yaparken boyut indirgemenin sağlanabildiği bildirilmiştir (Ringnér 2008). PMF'nin, PCA'ya göre örnekleme noktalarının ya da örneklenen türlerin belirsizliklerinin hesaba katılabilmesi, faktör bileşenlerinin birbirine dik olmak zorunda olmaması ve pozitifliğe zorlayan bir model olması gibi avantajları bulunmaktadır (Aydın ve ark. 2014). Data setleri ile ilk olarak PCA analizi yapılmıştır. Yapılan PMF hesaplamalarında, PCA analizinde en yoğun kümelenmenin gözlemlendiği bileşen sayısı seçilmiştir. PMF analizinin uygulanmasında ise EPA PMF 5.0 programı kullanılmıştır.

Ağaç bileşenlerinde ölçülen seviyeler ile dış ortam havası konsantrasyonlarının belirlenmesinde, ölçülen değerlere karşı modellenen hava konsantrasyonlarının grafiği çizildiğinde, 1'e eşit olan eğim değeri dengeyi ifade etmiştir. Ancak denge aralığının belirlenmesinde belirsizliklerin de dikkate alınması gerektiği bildirilmiştir (Uusitalo ve ark. 2015). Bu amaçla, bileşen (u_B) ve dış ortam havası (u_A) örnekleri için numune toplama ve analiz belirsizlikleri %15 olarak kabul edilmiştir (Aslan-Sungur ve ark. 2014 Çetin ve ark. 2017). K_{BA} hesaplamaları için de %15 belirsizlik ($u_{K_{BA}}$) dikkate alınmıştır (Cetin ve ark. 2017). Toplam belirsizlik (u) Eşitlik 3.3 kullanılarak hesaplanmıştır ve %26 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle denge aralığı 0,76-1,26 ($1,0 \pm 0,26$) olarak kabul edilmiştir.

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_{K_{AB}}^2} = \sqrt{(15\%)^2 + (15\%)^2 + (15\%)^2} = 26\% \quad (3.3)$$

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. U1 Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları

4.1.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler

Dış ortam havası örneklerinin toplanması amacıyla PUF diskler içeren pasif hava örnekleyiciler (PHÖ'ler) kullanılmıştır. PUF diskler ayda bir toplanmış ve örnekleme hacimleri Herkert ve ark. (2008) tarafından oluşturulan model kullanılarak hesaplanmıştır. Bölgede ölçülen Σ_{10} OCP konsantrasyonları 86,82 pg/m^3 ile 846,61 pg/m^3 arasında olup ortalaması $294,22 \pm 212,91 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bursa'da yapılmış dış ortam havası ölçümlerinde Σ_{10} OCP konsantrasyonları 416 pg/m^3 (S. Siddik Cindoruk 2011), 198 pg/m^3 (Esen 2013) ve 599 pg/m^3 (Sanlı ve Tasdemir 2020) olarak raporlanmıştır. Çalışmamızda belirlenen konsantrasyonlar Bursa'daki değerler arasında yer almaktadır. Kullanılan örnekleyici farklılıklarının ölçülen konsantrasyonlara yansıdığı görülmüştür. Şanlı ve Taşdemir (2020) ile Cindoruk (2011) yaptıkları çalışmalarda yüksek hacimli hava örnekleyici (YHHÖ), Esen (2013) pasif örnekleyici kullanmıştır. Bununla beraber, örnekleme noktalarının da ölçülen seviyeler üzerinde etkisi olmuştur. Örneğin çöp depolama sahası yakını, deniz kenarı, kentsel bölgeler ve sanayi bölgeleri yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlarda farklılıklara yol açmıştır. Hao ve ark. (2019) 2011-2017 yılları arasında topladıkları örnekler ile yasal uygulamaların OCP'lerin dış ortam havası konsantrasyonlarını azaltmakta oldukça başarılı olduklarını ortaya koymuştur. Bursa bölgesinde ise net bir azalma trendi görülmemesi ise bölgede aktif kaynaklar olduğunu ya da taşınımın bölgede ölçülen konsantrasyonları etkilediğini göstermiştir. Bununla beraber çalışmamızda dünyanın farklı bölgelerinde ölçülen seviyeler ile tutarlı konsantrasyonlar hesaplanmıştır (Çizelge 2.2). Örneğin, Pakistan, Antarktika ve ABD'de bu tezde ölçülen değerlerle kıyaslanabilir seviyeler raporlanmıştır (Dong ve ark. 2019, Goel ve ark. 2010, Sultana ve ark. 2014).

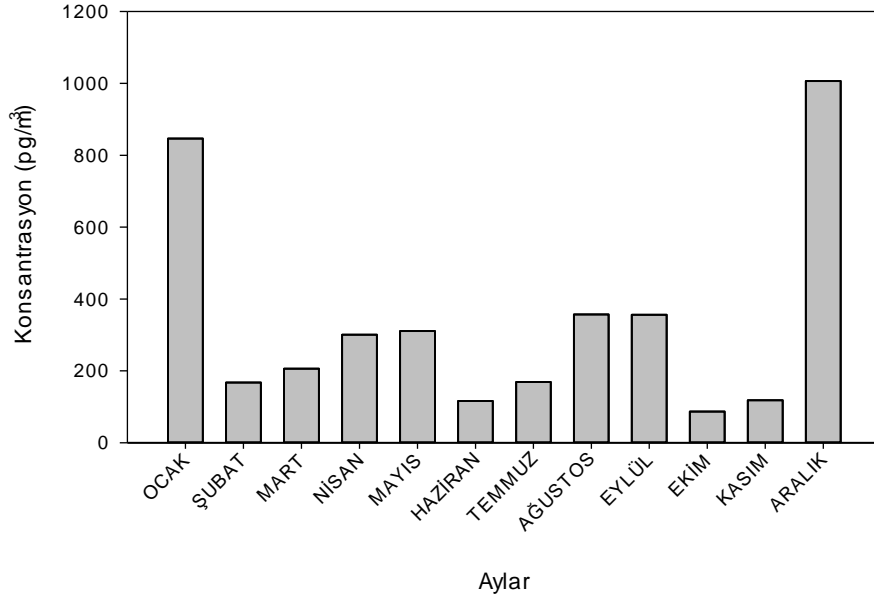
Dış ortam havası Σ_{10} OCP seviyelerinin örnekleme süresince değişimleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. En yüksek seviyelere Kasım ve Aralık aylarında ulaşılmıştır. Soğuk dönemlerde, karışma yüksekliğinin düşük olması sebebiyle, yüksek konsantrasyonlar ölçülebileceği raporlanmıştır (Schäfer ve ark. 2015). Bu aylardaki karışma

yüksekliklerinin en düşük üç değer arasında olması (Çizelge 4.1) kirleticilerin atmosferik seyrelmelerini oldukça kısıtlamıştır. Denys ve ark.nın 2012 yılında yayınladıkları çalışmada KOK'lar ile kirlenmiş olan ağaç dallarının yakılmasının, bölgedeki dış ortam havası konsantrasyonlarına etkisinin olacağı bildirilmiştir (Denys ve ark. 2012). Tez çalışmasındaki örneklemeler esnasında budanan ağaç dallarının çiftçiler tarafından bölge yakınlarında yakıldıkları gözlemlenmiştir. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı'nın 2016 yılında yayınladığı Zeytin Hastalıkları ve Zararlıları ile Mücadele kitabında da zeytinliklerdeki budamaların Aralık ayı itibari ile yapıldığı belirtilmiştir (Anonim 2016). Bu nedenle, bölgede yakılan budanmış dallardan çıkan OCP'ler de ölçülen dış ortam havası seviyelerini arttırmıştır.

Çizelge 4.1. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları

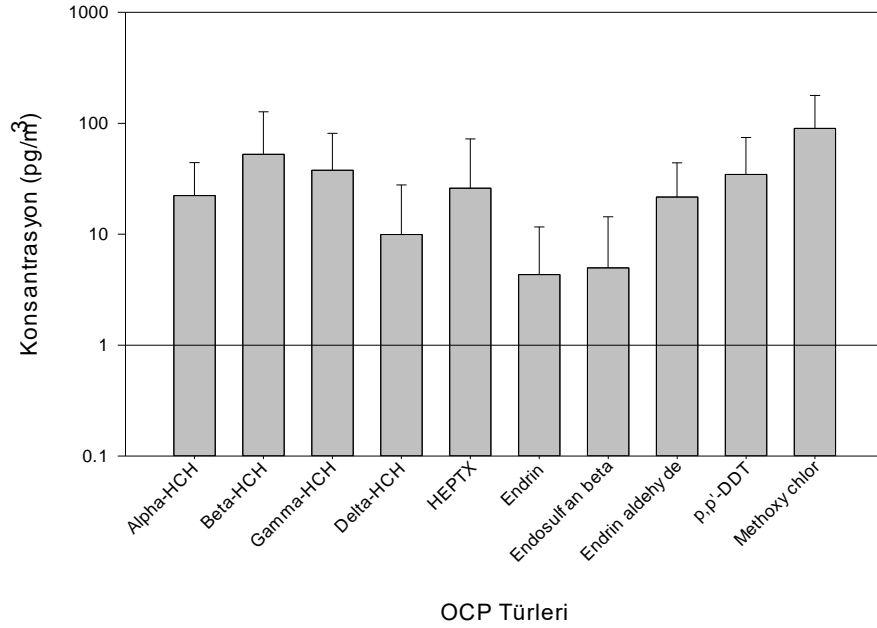
Aylar	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yük.
	m/s	°C	mm	m
Ocak	3,70	1,76	198.65	346,64
Şubat	3,34	8,2	95.82	313,92
Mart	3,43	8,31	110.83	466,72
Nisan	2,91	14,00	47.92	467,77
Mayıs	3,14	14,64	86.34	530,70
Haziran	3,29	20,89	33.11	577,15
Temmuz	3,76	22,06	1.35	572,58
Ağustos	3,73	22,51	18.02	550,79
Eylül	3,19	18,53	20.2	543,62
Ekim	2,98	13,39	17.99	418,36
Kasım	3,39	8,83	86.6	379,10
Aralık	3,24	0,99	198.65	368,53

(Stein ve ark. 2016)



Şekil 4.1. Dış ortam havasındaki $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Ölçülen OCP'lerin tür dağılımlarında, en yüksek konsantrasyona sahip üç OCP'nin metoksiklor, β -HCH ve γ -HCH olduğu görülmüştür (Şekil 4.2). Metoksiklor ve β -HCH daha önce Bursa'da yapılan iki çalışmada da en yüksek üç konsantrasyon arasında bulunmuştur (S. Siddik Cindoruk 2011, Esen 2013). Ölçülen üst seviyedeki türlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. γ -HCH ise her iki çalışmada da ölçülebilir seviyelerdedir fakat yüksek konsantrasyonlara ulaşmamıştır. Bilinçsiz ya da kaçak kullanımların OCP seviyelerini artırmış olabileceği önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Karadeniz ve Yenisoy-Karakaş 2015). Farklı ülkelerde yapılan çalışmalarda da U1 bölgesinde elde edilenlere benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Fransa'da yapılan bir çalışmada, metoksiklor en yüksek seviyede görülmüştür (Lévy ve ark. 2018). Gana Cumhuriyeti'nde yapılan başka bir çalışmada ise en yüksek konsantrasyona sahip iki türün γ -HCH ve β -HCH olduğu raporlanmıştır (Adu-Kumi ve ark. 2012).



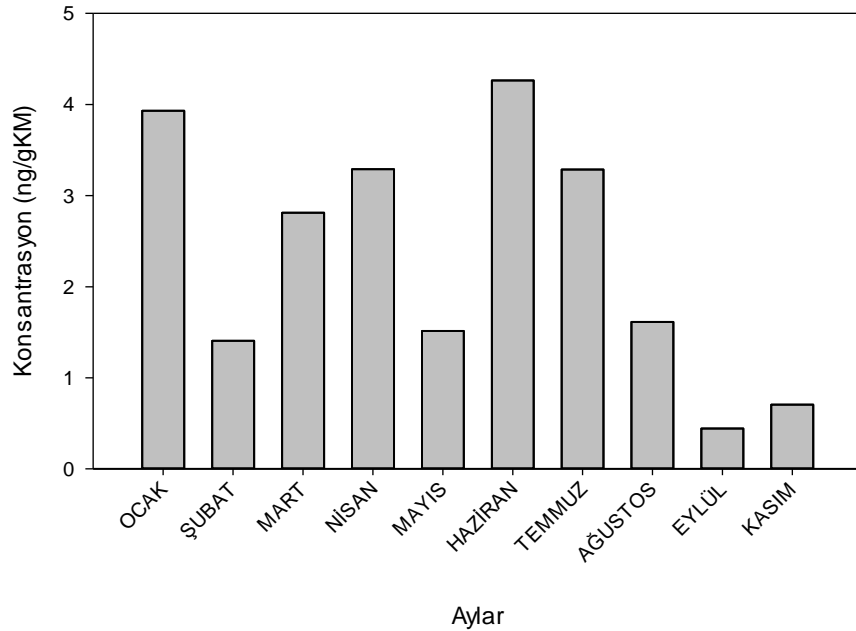
Şekil 4.2. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları

4.1.2 Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

Partikül Faz Konsantrasyonları

Partikül faz örneklerinde elde edilen Σ_{10} OCP konsantrasyonları 0,44 ng/gKM ile 4,27 ng/gKM arasında değişmiştir. Ölçülen değerlerin ortalaması ise $2,32 \pm 1,36$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3). Literatürde yapraklar üzerindeki partikül fazın ayrı olarak değerlendirildiği kısıtlı sayıda çalışmaya ulaşılmıştır. Çalışmamızda görülen seviyeler ise bu fazın göz ardı edilmemesi gerektiğini ortaya koymuştur. Partikül fazdaki en yüksek konsantrasyona Haziran ayında, en düşük konsantrasyona ise Eylül ayında rastlanmıştır. Haziran ayında sıcaklıklardaki yükselme ve yağışlardaki azalma, bölgedeki tozmayı arttırmıştır. Eylül ayında ise örnekleme alanı ve çevresindeki bahçelerde ilaçlama ihtiyacı görülmemiştir (Anonim 2020). OCP'lerin kullanılmamış olması sebebiyle düşük konsantrasyonlar ölçülmüş olabilir. Bursa'da yapılan partikül faz çökmesi çalışmalarında da Eylül ayında oldukça düşük partikül faz akıların raporlanması bu görüşümüzü desteklemiştir (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014, Eker ve Tasdemir 2018).

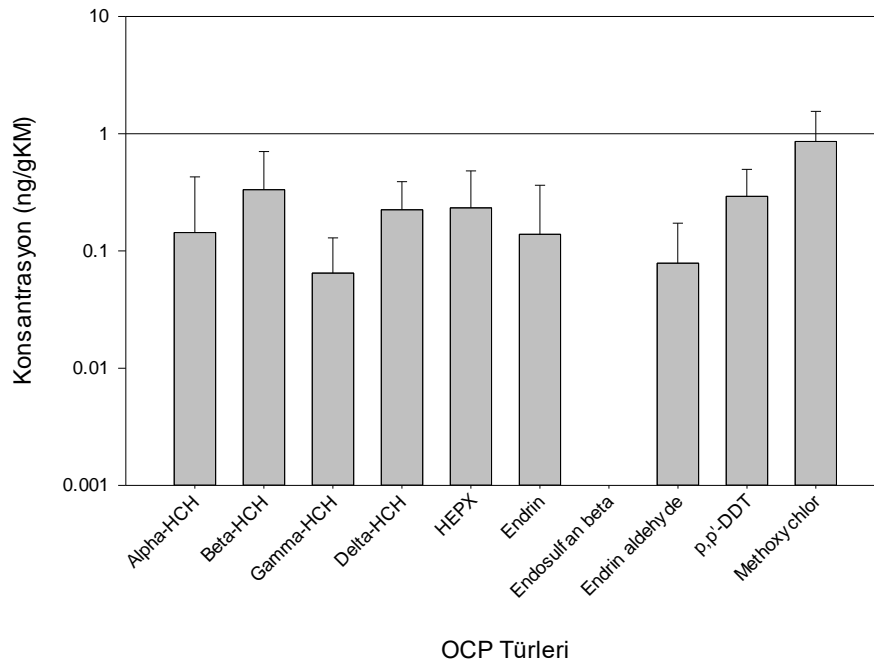
Tür ortalamalarında ilk üç sırada metoksiklor, β -HCH ve p,p'-DDT görülmüştür (Şekil 4.4). Metoksiklor ve p,p'-DDT'nin bu türler içerisinde yüksek molekül ağırlığa sahip türlerden olmalarının yanında buharlaşma entalpisi ve oktanol-hava faz dağılım katsayısı (K_{OA}) değerlerinin en yüksek iki tür olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Bu nedenle partikül fazda bulunmayı tercih etmişlerdir. Poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların), çam iğnelere çökelmelerinde partikül fazın etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada da genel olarak ağır ve yüksek K_{OA} 'ya sahip türlerin partikül fazı daha fazla tercih ettikleri raporlanmıştır (Yang ve ark. 2007). Aynı çalışmada bazı hafif türlerin, kendilerinden daha ağır türlerden yüksek partikül oranlarına sahip olabilecekleri de görülmüştür.



Şekil 4.3. Partikül faz Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Literatürde ağaç bileşenlerindeki partikül faz OCP'lerin ayrı olarak değerlendirildiği bir çalışmaya ulaşılamamıştır. Dış ortam havasındaki kirleticiler bitkileri doğrudan etkiledikleri için (Wimmer, 1997), bitki bileşenlerinde bulunan sonuçlar raporlanan akı ve dış ortam havası konsantrasyonu değerleri ile karşılaştırılmıştır. Bursa'da yapılan bir atmosferik çökeltme çalışmasında, en yüksek partikül faz akılarına sırasıyla endosulfan- β , metoksiklor ve β -HCH'nin sahip olduğu bildirilmiştir (Cindoruk ve Öztürk, 2016). Bizim çalışmamızda ise partikül faz örneklerinde endosulfan- β türüne rastlanmamışken

benzer şekilde en yüksek konsantrasyonlar metoksiklor, β -HCH ve p,p'-DDT'de ölçülmüştür. Cindoruk ve Öztürk'ün (2016) yaptığı çalışma Marmara Denizi kıyısında olduğundan bu çalışmadaki örnekleme noktasından farklı OCP kaynaklarına sahip oldukları görülmüştür. Bursa'da yapılan ve p,p'-DDT'nin incelenmediği bir diğer atmosferik çökeltme çalışmasında da metoksiklor ile β -HCH, partikül fazda en büyük üç akıdan ikisini oluşturmuştur (Eker ve Taşdemir 2018). Çin'de toplanan dış ortam havası partikül faz (PM 2.5) örneklerinde ise β -HCH en yüksek ikinci konsantrasyona ulaşmıştır (Liu ve ark. 2019).



Şekil 4.4. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

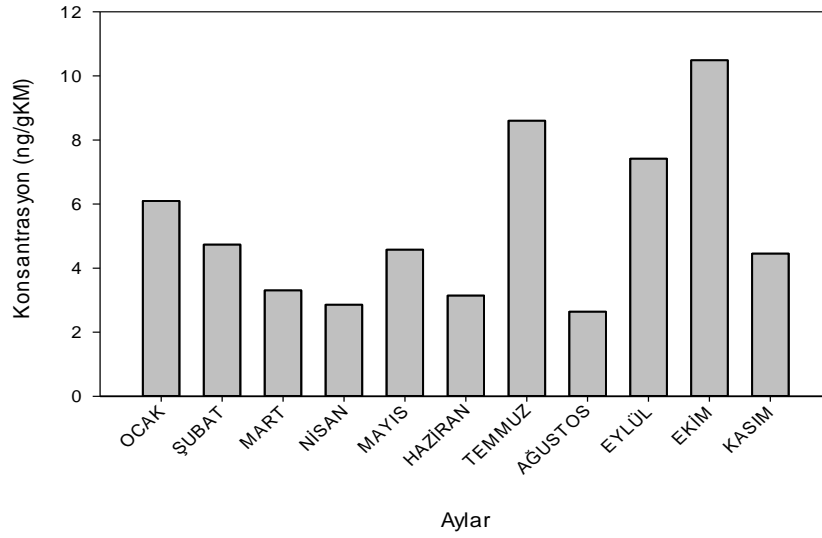
Zeytin yaprağında ölçülen partikül fazın toplam (çözünmüş+partikül fazın) Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının $\%32,86 \pm 16,04$ 'ünü oluşturduğu hesaplanmıştır. Literatürde OCP'lerin bitkilerdeki partikül faz konsantrasyonları ile ilgili bir çalışmaya ulaşamadığından, elde edilen değerler farklı YUOB'lerin bitkilerdeki partikül faz konsantrasyonları, dış ortam havası konsantrasyonları ve akıları ile karşılaştırılmıştır. Aynı örnekleme döneminde Bursa'da iki farklı bölgede zeytin yapraklarındaki PCB konsantrasyonlarının incelendiği tez çalışmasında, $\%37,7 \pm 12,7$ ve $\%22,0 \pm 7,5$ partikül faz yüzdeleri raporlanmıştır (Verim 2019). Çin'de 2005 yılında toplanan çam

iğnelerindeki partikül fazın toplam PAH konsantrasyonlarına katkısı ise 23.1 ± 3.4 olarak hesaplanmıştır (Yang ve ark. 2007). Bursa’da farklı karakterdeki bölgelerde yapılan akı ölçümü çalışmalarında OCP’lerin partikül faz yüzdeleri %28,5 (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014) ve %50.2 (S. Sıddık Cindoruk ve Ozturk 2016) olarak raporlanmıştır. Dış ortam havası konsantrasyonu ölçümlerinin yapıldığı çalışmalarda ise partikül faz, toplam konsantrasyonların Bursa Yavuzselim’de %32,5, Mudanya’da %35, Butal’de %23 ve BUÜK’de %31,82’ini oluşturmuştur (S. Siddik Cindoruk 2011). BUÜK’de yapılan başka bir çalışmada ise partikül faz toplam konsantrasyonun %35’ini meydana getirmiştir (Sanlı ve Tasdemir 2020). Çalışmamızda hesaplanan değerler literatürde raporlanan oranlarla uyumludur.

Bu çalışmada hesaplanan partikül faz oranlarının türler bazındaki yüzdeleri %6,26 ile %63,08 arasında değişmiştir. Çam iğnelerindeki PAH’ların araştırıldığı bir çalışmada ise türlerin partikül faz yüzdelerinin %4,41-69,92 arasında olduğu raporlanmıştır (Yang ve ark. 2007).

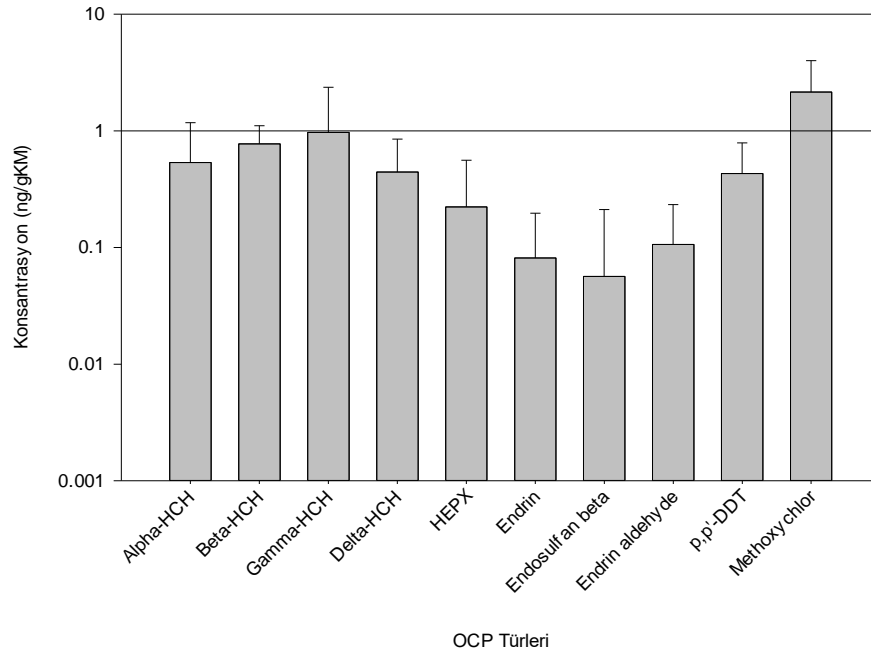
Çözünmüş Faz Konsantrasyonları

Çözünmüş fazda ölçülen Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalaması $5,31 \pm 2,57$ ng/gKM (2,65-10,49 ng/gKM arasında) olarak hesaplanmıştır. Fransa’da yarı kırsal bir bölgede çam ağaçlarında ölçülen Σ_{11} OCP seviyeleri (6,6 ng/gKM) ile yakın değerlere ulaşılmıştır (Al Dine ve ark. 2015). Hedeflenen tür sayıları ve bitki türlerindeki değişiklikler, raporlanan sonuçlarda farklılığa sebep olmuştur (Çizelge 2.4). En yüksek ve en düşük konsantrasyonlar sırası ile Ekim (10,49 ng/gKM) ve Ağustos (2,65 ng/gKM) aylarında elde edilmiştir (Şekil 4.5). OCP’ler yarı uçucu özellikleri sebebiyle (C. Li ve ark. 2017) sıcak havalarda gaz faza geçme eğilimi göstermiş, dolayısıyla buldukları yüzeyleri terk etmişlerdir.



Şekil 4.5. Çözünmüş faz Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Örneklerde en sık rastlanan türlerin HCH izomerleri olduğu görülmüştür. Yakın bölgelerdeki teknik HCH veya Lindan kullanımlarının buna sebep olabileceği düşünülmüştür. İtalya’da yapılan bir çalışmada da çam iğnelerinin örnekleme noktası yakınlarındaki HCH kaynaklarından etkilendikleri raporlanmıştır (Battisti ve ark. 2017). Örneklerde en az endosulfan- β türüne rastlanmıştır. Endosulfan kullanımı 2007 yılında yasaklanmış olduğundan, örneklerde daha az görülmüştür. Kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen, tarımsal bölgelerde kaçak olarak kullanılıyor olabileceği belirtilmiştir (Karadeniz ve Yenisoay-Karakas, 2015). Yaprak örneklerindeki türlerin rastlanma oranlarına paralel olarak en düşük konsantrasyona endosulfan- β ulaşmıştır ($0,06 \pm 0,16$ ng/gKM) (Şekil 4.6). En yüksek seviye ise metoksiklorde görülmüştür ($2,15 \pm 1,84$ ng/gKM). Farklı ülkelerde bitki örneklerinde yapılan çalışmalarda metoksiklor baskın türler arasına dahil olamamıştır (Chourasiya ve ark. 2015, Zohair ve ark. 2006). Bu çalışmada yüksek metoksiklor konsantrasyonlarının görülmesi, Bursa bölgesindeki kirliliğe işaret etmiştir. Bursa’da dış ortam havasında metoksiklor türünün baskın OCP’ler arasında olması görüşümüzü desteklemiştir (Cindoruk, 2011, Esen, 2013).



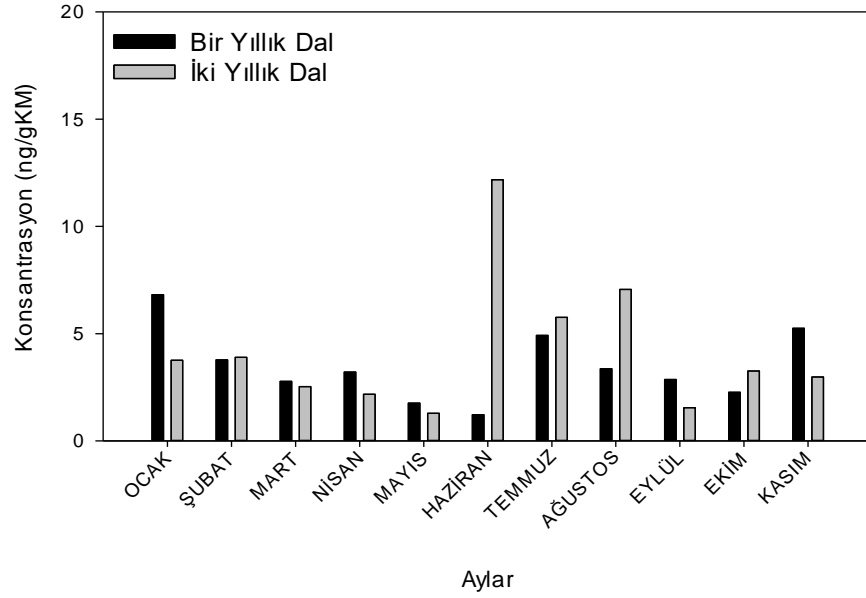
Şekil 4.6. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

Partikül faz örnekleri ile çözünmüş fazda elde edilen tür konsantrasyonları arasında lineer regresyon işlemi uygulandığında istatistiksel olarak önemli bir ilişki olduğu belirlenmiştir ($p < 0,01$; $r^2 = 0,08$; $n = 94$). Elde edilen p değeri partikül ve gaz fazda bulunan OCP kirliliğinin ilişkili olduğunu işaret ederken, düşük r^2 değeri mevcut kaynaklardan fazların aynı şekilde etkilenmediğini göstermiştir.

Dal Konsantrasyonları

Bir yıllık dal örneklerindeki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının 1,44 ile 7,89 ng/gKM arasında, iki yıllık örneklerdeki ise 1,29 ile 12,81 ng/gKM arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.7). Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalaması bir yıllık ve iki yıllık dallar için sırasıyla $3,47 \pm 1,64$ ng/gKM ve $4,22 \pm 3,15$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır. Literatürde ağaç dallarındaki OCP seviyeleri ile ilgili sonuçlara ulaşamamıştır. Bu nedenle ölçülen OCP seviyelerinin literatürle karşılaştırılması amacıyla farklı ağaç bileşenlerindeki OCP seviyeleri kullanılmıştır. Çin’de ağaç kabuklarında bu çalışma ile tutarlı OCP konsantrasyonları ölçülmüştür (Σ_6 OCP= 4,42 ng/gKM) (Niu ve ark. 2017). Nepal’de çam kabuklarında ise bu çalışmadan yüksek fakat karşılaştırılabilir (Σ_6 OCP= 6,29 ng/gKM) sonuçlara ulaşılmıştır (Wang ve ark. 2020). Bir yıllık ve iki yıllık dallardaki seviyeler

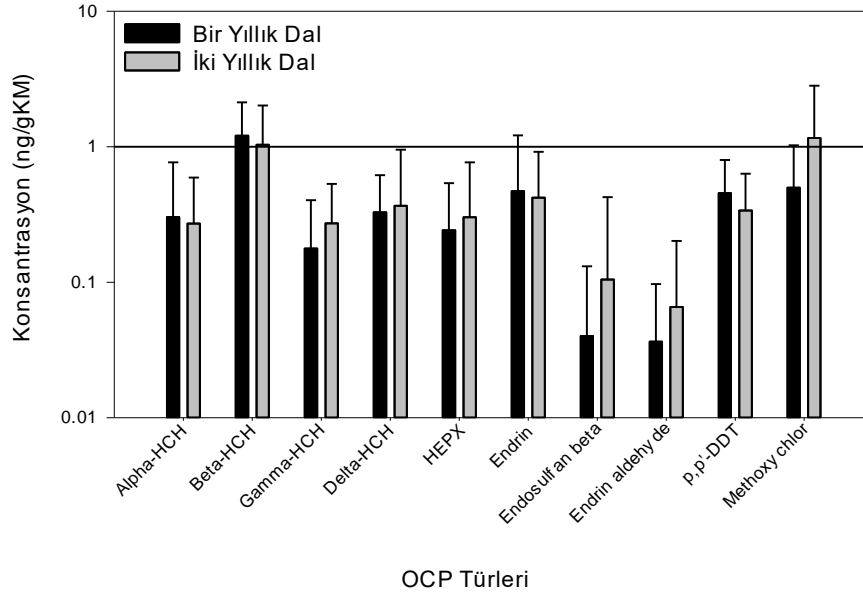
arasında lineer regresyon ($p<0,01$, $r=0,291$, $n=97$) ve t-testi ($n=176$, $p=0,598$) uygulandığında, istatistiksel olarak benzer olduklarını bildiren sonuçlara ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, bölgedeki bir ve iki yıllık dal örneklerinin kaynaklardan benzer şekilde etkilendiklerini işaret etmiştir.



Şekil 4.7. Dallardaki $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bir yıllık ve iki yıllık dal örneklerinin ikisinde de en sık rastlanan türlerin α -HCH, β -HCH ve p,p'-DDT olduğu görülmüştür. Ortalamaları en yüksek türler bir yıllık dal örneklerinde β -HCH ve metoksiklor iken, iki yıllık dal örneklerinde metoksiklor ve β -HCH olduğu hesaplanmıştır (Şekil 4.8). Bu bileşenlerdeki baskın OCP'lerin aynı olması birikim karakteristiklerinin benzer olduğunu göstermiştir. Sıralamanın farklı olmasında ise bir önceki yıl maruz kalınan kirleticiler (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2015) ya da taşınım faaliyetleri (Pfautsch 2016) etkili olmuştur. Yapraklardaki çözünmüş fazdaki en yüksek konsantrasyonlar sırasıyla metoksiklor, γ -HCH ve β -HCH türlerinde görülmüştür. Yapraklardaki partikül fazda ise dal örneklerine benzer şekilde metoksiklor ve β -HCH en yüksek seviyelere ulaşmıştır. γ -HCH partikül fazda oldukça düşük seviyelerde görülmüştür. Yapraklardaki çözünmüş ve partikül faz OCP'lerin toplamları değerlendirildiğinde, en baskın tür metoksiklor iken γ -HCH ($1,03\pm 1,42$ ng/gKM) ve β -HCH'nin ($1,00\pm 0,66$ ng/gKM) çok yakın konsantrasyonlara sahip olduğu dikkat

çekmiştir. γ -HCH'nin yapraklardaki çözünmüş fazda bulunmayı tercih etmesi, çözünmüş faz yaprak örneklerinin partikül faz ve dal örneklerinden farklılaşmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.8. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

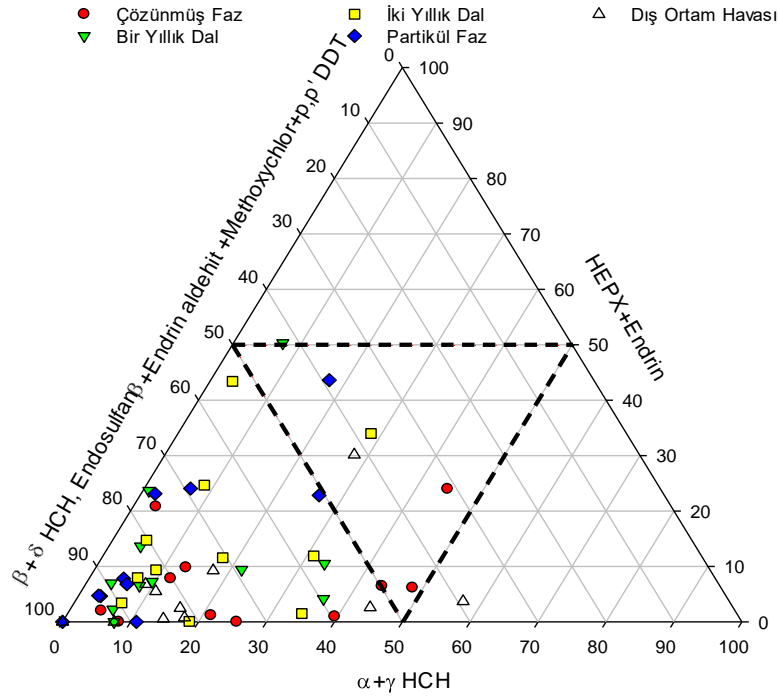
Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

U1 bölgesinde toplanan dış ortam havası ve seçilen zeytin ağacı bileşeni örneklerinin, etkilendikleri kaynaklardaki farklılıklarının belirlenmesi amacıyla COD analizi kullanılmıştır. Dış ortam havası, yapraklardaki çözünmüş faz, yapraklardaki partikül faz, bir yıllık dal ve iki yıllık dal örnekleri arasında 10 adet COD (zeytin yaprağı çözünmüş faz-partikül faz, zeytin yaprağı çözünmüş faz-bir yıllık dal, zeytin yaprağı çözünmüş faz -iki yıllık dal, zeytin yaprağı partikül faz -bir yıllık dal, zeytin yaprağı partikül faz - iki yıllık dal, bir yıllık dal - iki yıllık dal, dış ortam havası-zeytin yaprağı çözünmüş faz, dış ortam havası-zeytin yaprağı partikül faz, dış ortam havası - bir yıllık dal ve dış ortam havası - iki yıllık dal) işlemi uygulanmıştır. 0,2'den yüksek COD değerlerinin örneklenen bileşenler ya da bölgeler arasında fark olduğunu işaret ettiği bildirilmiştir (Kong ve ark. 2010, Krudysz ve ark. 2008, Wilson ve ark. 2006). Çalışmamızda elde edilen değerler 0,23-0,96 arasında değişmiştir (Ek 2). Bu durum tez çalışmasında tercih edilen bileşenlerin kaynaklardan birbirlerinden farklı şekilde etkilendiklerini ve ayrı olarak incelenmeye değer olduklarını göstermiştir. En düşük COD değeri bir yıllık ve iki yıllık dallar arasında hesaplanmıştır. Dallar ağacın aynı bileşeni olduğundan yakın sonuçlar

elde edilse de, bileşen yaşı sonuçların farklılaşmasına sebep olmuştur (Luo ve ark. 2020). Dış ortam havası ve iki yıllık dallar arasında ise en yüksek COD değerine ulaşılmıştır. Dal örneklerinin bir yıl önce maruz kaldıkları farklı kirleticiler, birikim sebebiyle (Odabasi ve ark. 2015) dış ortam havası konsantrasyonlarından uzaklaşılmasına sebep olmuştur.

Tür Dağılımları

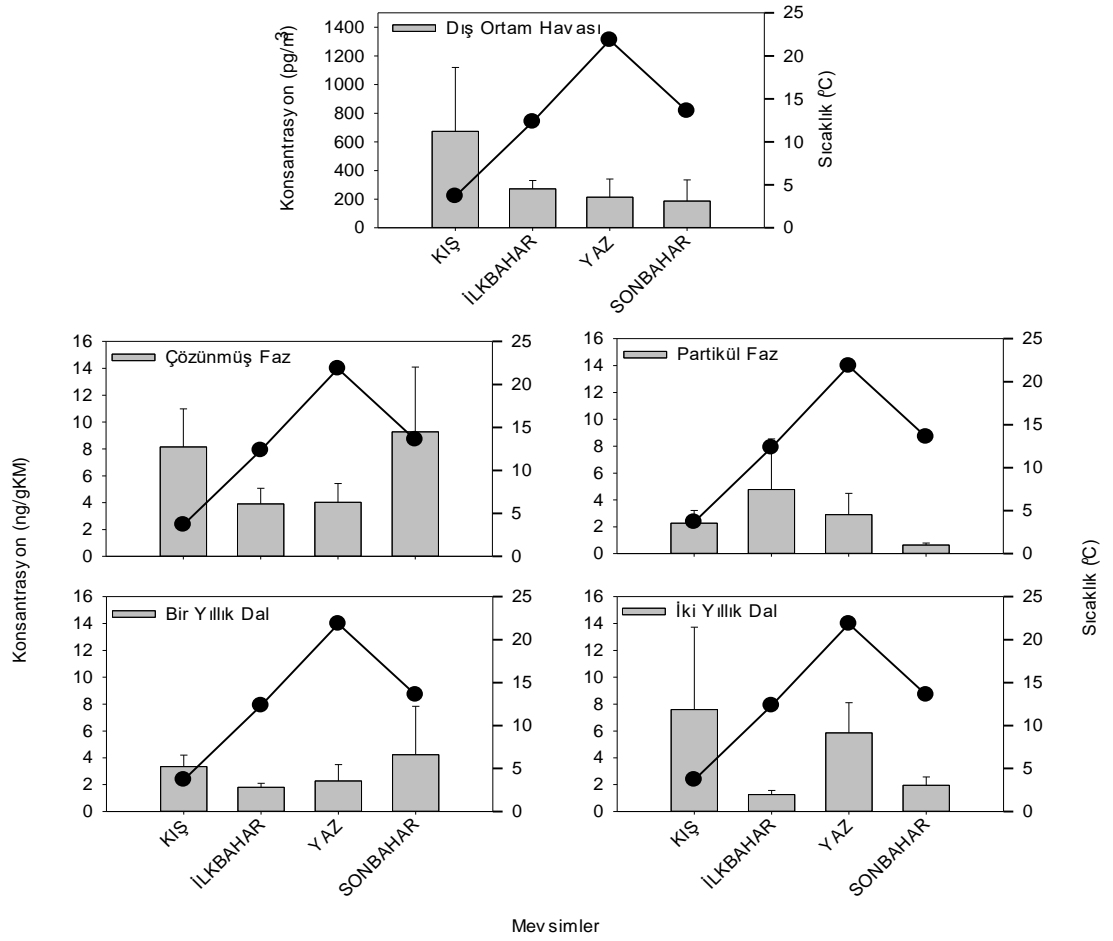
Yukarıdaki bölümlerde kısaca değinilse de örneklerdeki baskın OCP türlerinin net bir şekilde gösterilmesi amacıyla üçlü grafik kullanılmıştır. Dış ortam havası örneklerinde genel olarak $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) dominant duruma geçmiştir (Şekil 4.9). Örneklerden birinde ise düşük $\log K_{OA}$ 'ya sahip OCP'ler (α -HCH ve γ -HCH) baskınlaşmıştır. α -HCH ve γ -HCH, örneklenen OCP'ler içerisinde en düşük molekül ağırlığa ve buharlaşma entalpisine de sahip olduklarından (Toxics 2011), gaz faza geçmeye en yatkın türler oldukları görülmüştür. Bu nedenle bazı örneklerde baskın türleri oluşturmuşlardır. Zeytin ağacı bileşenlerinde de dış ortam havası örneklerine benzer şekilde $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler dominant durumda bulunmuştur. Sonuçlar zeytin ağacı bileşenleri ile dış ortam havasındaki baskın OCP gruplarının temsil edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 4.9. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri Şekil 4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.5 ve Şekil 4.7’de, mevsimsel değişimleri ise Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Bursa Tarım İl Müdürlüğü zeytin ağaçlarında ilaçlama işlemlerinin genel olarak Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında yapıldığını bildirmiştir. Ancak bu aylardaki Σ_{10} OCP seviyelerinde ciddi bir artışa rastlanmamıştır. Örnekleme noktasındaki ilaçlamalar BUÜZF tarafından yapıldığından, yasaklanmış kimyasalların (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p’DDT ve metoksiklor) kullanılmamış olmasına bağlı olarak bir artış olmamıştır.



Şekil 4.10. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Örnekleme noktasındaki meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Sıcaklık, yağış, rüzgar hızı ve karışma yüksekliği gibi meteorolojik parametreler ile dış ortam ve zeytin bileşenleri konsantrasyonları arasındaki ilişkiler korele edilmiştir (Çizelge 4.2). Dış ortam havası konsantrasyonları, sıcaklık, yağış ve karışma yüksekliği ile istatistiksel olarak ilişkili bulunmuştur. Atmosferdeki kirleticilerin yağmur etkisiyle süpürülebilecekleri fakat suda düşük çözünürlüğe sahip OCP’lerin bu prosesten diğer kirleticiler kadar etkilenmeyecekleri raporlanmıştır (Goel ve ark. 2010). Bu çalışmada karşılaşılan durumun konsantrasyonları arttıran bir faktör ile değil, yağışların çok olduğu aylarda yerel kaynakların aktif olması ile bağlantılı olduğu görülmüştür. Korelasyon işleminde dış ortam havası ile sıcaklık ve karışma yüksekliği arasında ters yönde bir ilişki saptanmıştır. Sıcaklıkların yükselmesi ile artan karışma

yüksekliği, daha düşük dış ortam konsantrasyonlarının ölçülmesine sebep olmuştur. Bileşen seviyeleri ve meteorolojik parametreler arasında ise önemli bir istatistiksel ilişkiye rastlanmamıştır ($p>0.05$). Zeytin ağaçlarındaki metabolik faaliyetler (Zhang ve ark. 2015) ya da büyüme dönemlerindeki ağaç bileşenlerindeki kütle artışı sebebiyle oluşan konsantrasyon azalmaları sebebiyle (Dai ve ark. 2009) meteorolojik etmenlere bağlılık maskelenmiş olabilir. Bunun yanında yakın bölgelerdeki muhtemel aktif kaynaklar da meteorolojik etkilerin görülmesini engellemiştir.

Kaynak Belirlenmesi

Bu çalışmada çeşitli zeytin ağacı bileşenlerinde oluşan OCP seviyelerinin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla α -HCH/ γ -HCH oranları ve pozitif matris faktörizasyonu (Principle Matrix Factorisation, PMF) yöntemleri uygulanmıştır.

α -HCH/ γ -HCH oranları HCH seviyelerinin güncel kullanımlardan mı yoksa eski kullanımlarından mı kaynaklandığı konusunda karar verilmesi için değerlendirilmiştir. Bu oran 1'den çok küçükse aktif lindan kullanımına, 3-7 arasında ise aktif teknik HCH kullanımına işaret ettiği bildirilmiştir (Kuzu 2016, Q. Li ve ark. 2016, D. Xu ve Zhong ve ark. 2004). Bu çalışmada hesaplanan α -HCH/ γ -HCH oranları dış ortam havası için 0,26 ile 1,23, yapraklardaki çözünmüş faz için 0,11-3,11, partikül faz için \approx 0-9,52, bir yıllık dallar için 0,33-11,19 ve iki yıllık dallar için 0,10-1,61 aralığında değişmiştir. Dış ortam havası örneklerinde bahsedilen referans değerler aralığında bir orana rastlanmamıştır. Dış ortam konsantrasyonlarının meteorolojik parametreler ile istatistiksel olarak ilişkili oldukları Bölüm 4.1.2.6'da belirtilmiştir. Bu durum meteorolojik parametreler sebebiyle oluşan seyrelme ya da atmosferik taşınımın yerel kaynaklardan daha etkili olduğunu göstermiştir. Dolayısı ile α -HCH/ γ -HCH oranları belirli bir kaynağı işaret edememiştir. Zeytin yaprağı çözünmüş ve partikül faz örneklerinde Şubat ayında teknik-HCH kullanımını işaret eden oranlara rastlanmıştır. Ağustos ayında ise sadece yapraklar üzerindeki partikül fazda Lindan kullanımına işaret eden bir orana rastlanmıştır. Dış ortam havasında elde edilen oranlarda güncel kullanımı işaret eden değerler görülmemiştir. Bu nedenle hesaplanan oranların bitki içi taşınım ya da bölgedeki tozuma ile topraktaki kirliliğe maruz kalınmasıyla oluşabileceği düşünülmüştür. Dal örneklerinde ise dış ortam örneklerine benzer şekilde bahsedilen

referans değerler aralığında bir orana rastlanmamıştır. Dallar iç taşınım mekanizmasının önemli bir parçası olduğundan (Pfautsch 2016), taşınımına daha fazla maruz kalmış ve kirleticilerin etkileri maskelenmiştir.

Çizelge 4.2. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Çözünmüş faz	Partikül Faz	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksekliği
Dış Ortam	0,193	0,257	0,164	-0,011	0,082	-0,288	0,281	-0,188
	0,050	0,010	0,115	0,911	0,379	0,002	0,002	0,043
	102	94	94	104	116	116	116	116
Çözünmüş Faz		0,276	0,181	0,221	-0,074	0,007	-0,045	-0,026
		0,007	0,080	0,0237	0,449	0,943	0,647	0,785
		94	94	105	106	106	106	106
Partikül Faz			0,244	0,569	-0,026	-0,0257	0,0821	0,0437
			0,0225	<0,001	0,799	0,802	0,422	0,669
			87	96	98	98	98	98
Bir Yıllık Dal				0,291	0,164	-0,161	0,143	-0,167
				0,004	0,106	0,113	0,160	0,099
				97	98	98	98	98
İki Yıllık Dal					0,13	0,177	-0,088	0,143
					0,179	0,067	0,365	0,140
					108	108	108	108
Rüzgar Hızı						0,0437	0,251	0,132
						0,547	0,001	0,068
						192	192	192
Sıcaklık							-0,803	0,879
							<0,001	<0,001
							192	192
Yağış								-0,655
								<0,001
								192

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

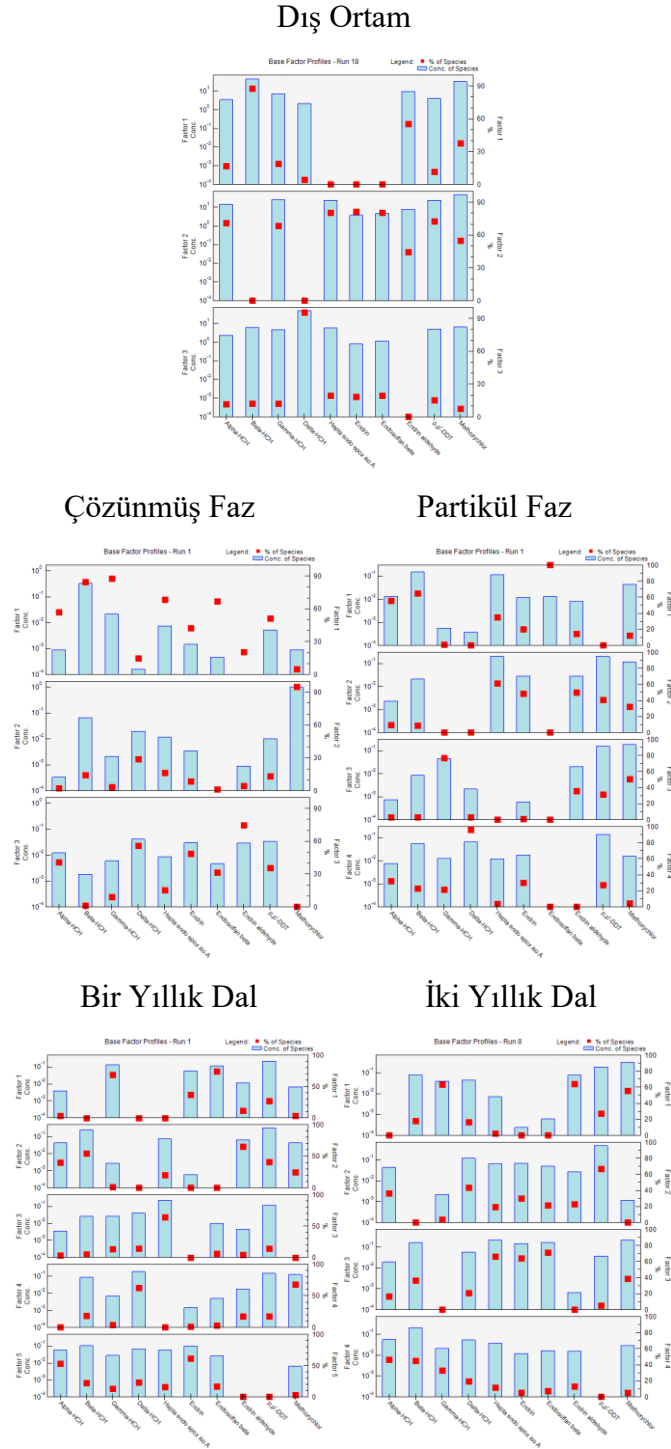
Anlamlılık seviyesi (p)

Örnek Sayısı (n)

Çalışmamızda kaynak belirlemede kullanılacak boyut azaltma yöntemi olarak PMF modeli seçilmiştir. Data setleri ile ilk olarak PCA analizi yapılmıştır. Yapılan PMF

hesaplamalarında, PCA analizinde ulaşılan bileşen sayısı kullanılmıştır. Dış ortam havası örneklerinin PMF analizinde birinci bileşen ile β -HCH, üçüncü bileşen ile δ -HCH'nin ilişkili olduğu görülmüştür (Şekil 4.11). Bu OCP'lerin γ -HCH üretiminde açığa çıkan yan ürünler oldukları, aynı zamanda teknik HCH karışımları içerisinde α -HCH ve β -HCH izomerleri ile beraber buldukları bildirilmiştir (Vijgen ve ark. 2011). Chen ve ark. (1984) yaptıkları çalışmada, β -HCH ve δ -HCH türlerinin fotokimyasal olarak yarılanma ömürlerinin α -HCH ile γ -HCH'ye göre yaklaşık %50 fazla olduğunu raporlamışlardır. Bu nedenle β -HCH ve δ -HCH'nin tek başına görüldüğü iki bileşen, farklı bölgelerden gelen uzun mesafeli taşınımlar ile ilişkilendirilmiştir. PMF analizindeki ikinci bileşende ise α -HCH, γ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β ve p,p'-DDT türleri bulunmuştur. HEPX türünün en muhtemel kaynağının toprak olduğu ve hatta dış ortam havasındaki seviyelerinin topraktan buharlaşması ile ilişkili olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007). α -HCH ve γ -HCH'nin ise teknik HCH karışımlarını işaret ettiği belirtilmiştir (He ve ark. 2014a). Bileşende görülen diğer OCP'lerin teknik karışımlar içerisinde beraber kullanıldıklarını belirten bir kaynağa ulaşılamamıştır. Bu bilgiler ışığında teknik HCH ve farklı OCP'lerin yasadışı ya da bilinçsiz kullanımı (Karadeniz ve Yenisoy-Karakaş 2015) sebebiyle kirlenmiş topraklardan olan buharlaşma, ikinci bileşen ile bağdaştırılmıştır. Çözünmüş faz yaprak örneklerinden elde edilen veri seti, dış ortam konsantrasyonlarına benzer şekilde üç bileşen ile temsil edilmiştir. Birinci bileşen ile β -HCH, γ -HCH, HEPX ve endosulfan- β türlerinin ilişkili olduğu görülmüştür. HEPX bulundurması sebebiyle toprak kaynaklı olduğu düşünülen bu bileşende, dış ortam konsantrasyonlarından farklı olarak α -HCH yerine β -HCH ilişkili durumdadır ve endrin görülmemiştir. Dış ortam havası ve yapraklardaki çözünmüş faz, topraktan benzer şekilde etkilenseler de bazı farklılıkların oluşabildiği dikkat çekmiştir. Bununla beraber ikinci ve üçüncü bileşenler ile ilişkili metoksiklor ve endrin aldehitin dış ortam havası sonuçlarında hiçbir bileşende bulunmaması, çözünmüş faz yaprak örneklerinin farklı kaynaklardan da etkilendiğini işaret etmiştir. Partikül faz sonuçlarının PMF analizinde dış ortam havası ve çözünmüş yaprak örneklerinden farklı olarak dört bileşen kullanılmıştır. Bileşenler ile ilgili türlerden sadece δ -HCH dış ortam havası konsantrasyonları ile benzerlik göstermiştir. PUF diskler genel olarak çözünmüş faz kirleticileri örneklediklerinden, yapraklardaki partikül faz ile benzer kaynaklara ulaşılamamıştır. Bir yıllık dalların temsil edilmesinde

5, iki yıllık dalların ise 4 bileşen kullanılmıştır. Dal örneklerinde partikül ve çözünmüş faz ayrımı yapılmamasının yanında, dallar bitki içi taşınım mekanizmasının çok önemli bir parçası olduğundan (Pfausch 2016) dış ortam konsantrasyonları ile benzer kaynakları işaret etmemiştir.



Şekil 4.11. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenleri için PMF sonuçları

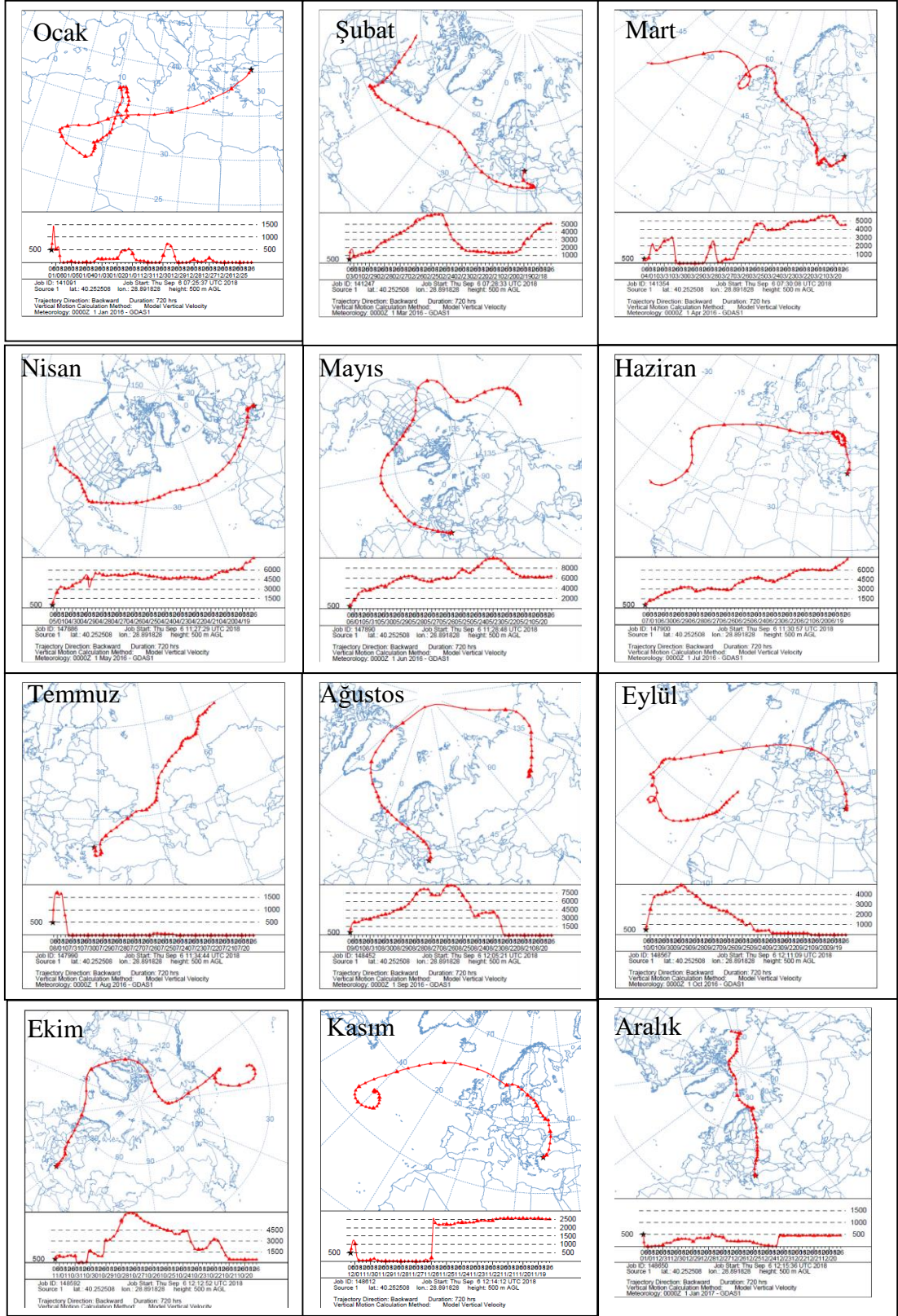
Örnekleme bölgesine ulaşan hava kütlelerinin izlediği yolun değerlendirmeye alınması amacıyla HYSPLIT geri izleme modeli çalıştırılmıştır. Her ay için oluşturulan hava kütlelerinin yol güzergâhları Şekil 4.12’de sunulmuştur. Zeytin bileşenlerindeki yüksek konsantrasyonların olduğu ayların yapraklardaki partikül faz için Haziran, yapraklardaki çözünmüş faz için Ekim, bir yıllık dallar için Ocak-Kasım ve iki yıllık dallar için Haziran olduğu belirlenmiştir. Dış ortam havası örneklerinde ise Ocak ve Aralık aylarında yüksek seviyeler ölçülmüştür. Bu aylardaki hava kütlelerinin izledikleri yollar uzun mesafeli olarak değerlendirildiklerinde ortak bir özellik belirlenememiştir. Hava kütlelerinin izledikleri yollar bölgesel ölçekte (Anonim 2007) değerlendirildiğinde ise bu aylarda örnekleme noktalarında kuzey ve güneybatı yönünden gelen hava kütleleri ile karşılaşmıştır. Örnekleme bölgesinin kuzeyinde bulunan İstanbul ve Kocaeli gibi endüstriyel olarak gelişmiş kentlerin KOK’lar açısından kaynak oluşturduğu daha önce yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Cindoruk ve Tasdemir, 2010). Örnekleme noktasının güneybatısında kaynak oluşturabilecek bölgeler düşünüldüğünde ise Hasanağa ve Kayapa Organize Sanayi Bölgeleri ile Ulubat Gölü ve çevresindeki tarımsal faaliyetler göze çarpmıştır.

Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Zeytin yapraklarında elde edilen çözünmüş ve partikül faz seviyeleri kullanılarak dış ortam havası OCP konsantrasyonları modellenmiştir. Dış ortam havası seviyelerinin modellenmesinde çam iğnelerinde ölçülen YUOB konsantrasyonları ile oluşturulmuş model kullanılmıştır (Denklem 1 ve 2) (St-Amand ve ark. 2009b).

$$C_p = \frac{C_{vp} \times m}{A \times V_p \times t} \quad (4.1)$$

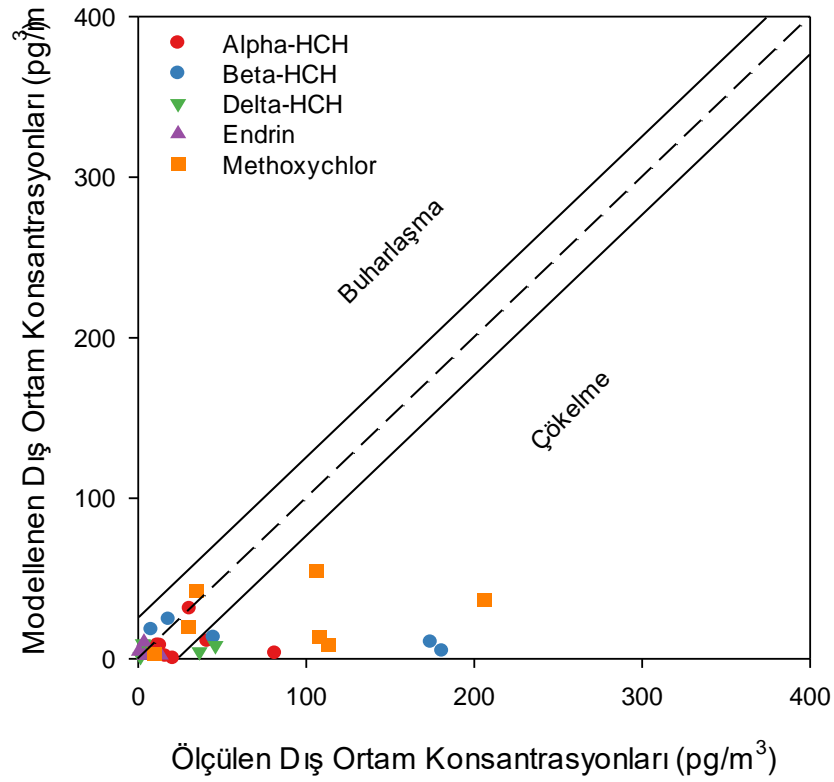
$$C_g = \frac{C_{vg} \times m}{A \times V_{gt} \times t} \quad (4.2)$$



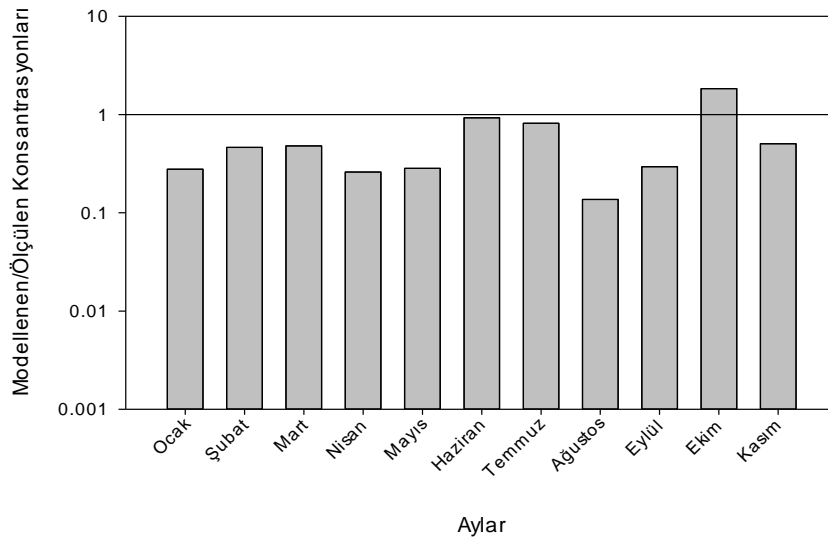
Şekil 4.12. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 ay)

Bu eşitliklerde C_p dış ortamdaki partikül fazda bulunan OCP konsantrasyonunu (ng/m^3), C_g dış ortamdaki gaz fazda bulunan OCP konsantrasyonunu (ng/m^3), A toplam yüzey alanı (m^2) (Hesaplanan yüzey alan $3,81 \text{ m}^2/\text{kg}$ (BUÜ'nden toplanan zeytin yapraklarının alanları, ağırlıklarına bölünerek hesaplanmıştır), t zamanı (saat), C_{vp} partikül faz çökme hızını (m/saat), V_{gt} net gaz faz transfer katsayısı (m/saat) ve m zeytin yapraklarının ağırlığını (g) temsil etmiştir (St-Amand ve ark. 2009b).

Yapraklar kullanılarak hesaplanan dış ortam $\sum_5\text{OCP}$ konsantrasyonları partikül faz için $0,96 \text{ pg}/\text{m}^3$ ile $22,57 \text{ pg}/\text{m}^3$, gaz faz için $35,62 \text{ pg}/\text{m}^3$ ile $90,67 \text{ pg}/\text{m}^3$ aralığında değişmiştir. Ortalama konsantrasyonlar ise aynı sıra ile $9,59 \pm 7,23 \text{ pg}/\text{m}^3$ ile $59,17 \pm 20,73 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan konsantrasyonlar örnekleme bölgesinde yapılan dış ortam ölçümleri ($\sum_5\text{OCP}$ $160,08 \pm 108,32 \text{ pg}/\text{m}^3$) ile mukayese edildiğinde kabul edilebilir seviyelerde oldukları görülmüştür. Modellenen ve ölçülen tür konsantrasyonları arasında t-testi ($n=31$, $p>0,01$) ve lineer regresyon ($n=31$, $r=0,34$, $p>0,05$) uygulandığında, iki serinin istatistiksel olarak farklı olduğunu işaret eden sonuçlara ulaşılmıştır. Hesaplanan konsantrasyonların mevsimsel değişimleri ile meteorolojik parametreler arasında da istatistiksel bir ilişki görülmemiştir. St-Amand ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada bu modelde sıcaklığın dahil edilmediğini, bunun yanında dolaylı ve direkt kayıpların da değerlendirmeye alınmadığını belirtmişlerdir. Bölgede ölçülen dış ortam konsantrasyonlarının meteorolojik etmenler ile ilişkileri Bölüm 4.1.2.6'da istatistiksel olarak ortaya konmuştur. Bu nedenle modellenen konsantrasyonlar ile ölçülen konsantrasyonlar arasında net bir ilişki görülememiştir. Uygulanan modelin dış ortam OCP konsantrasyonlarındaki kısa süreli değişimlerin incelenmesi yerine bölgedeki OCP kirliliği hakkında fikir vermesi amacıyla kullanılmasının daha uygun olacağı anlaşılmıştır. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.13'de gösterilmiştir. Ekim ayında modellenenlerden yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Diğer aylarda ise dış ortam konsantrasyonlarından daha düşük seviyeler modellenmiştir. Denge şartlarına en yakın ayın Haziran olduğu görülmüştür. Bu bilgiler ışığında OCP'lerin Ekim ayında atmosfere buharlaşma eğiliminde iken, diğer aylarda atmosferden zeytin yapraklarına geçiş (çökme) eğiliminde oldukları tespit edilmiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.13. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



Şekil 4.14. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

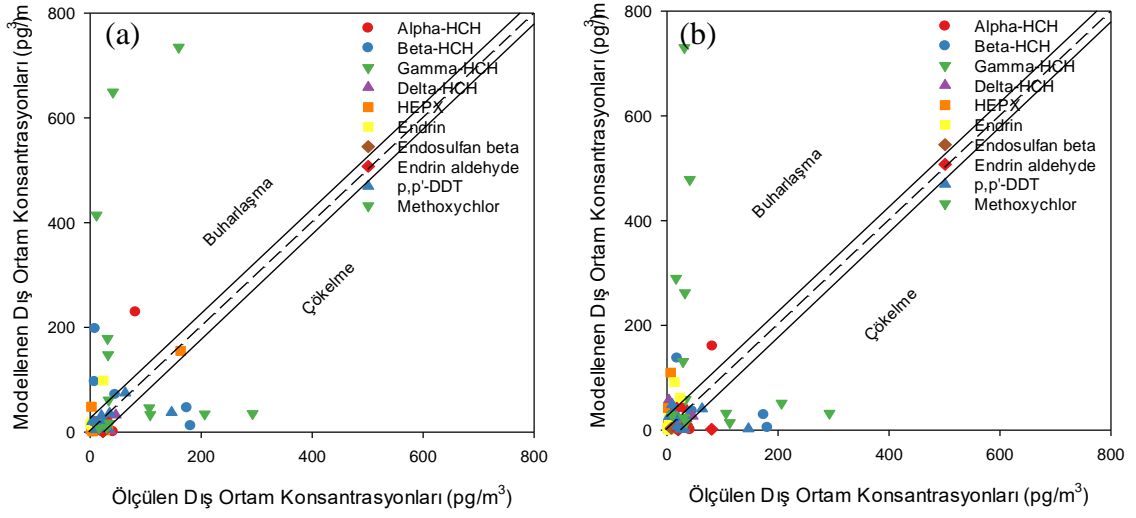
Tezde kullanılan diğ er bir yaklaşımda ise zeytin dallarından elde edilen konsantrasyonlar kullanılarak dış ortam OCP seviyelerinin modellenmesi için Zhao ve ark.nın (2008), ç am kabuklarını kullanarak oluşturdukları model denenmiştir (Eş itlik 4.3 ve Eş itlik 4.4).

$$K_{BA} = \{ (\text{LipCont})^{1.67} K_{OA}^{0.542} \cdot \exp[(-0.964 \Delta H_{\text{vap}} + 3.130) (1/T - 1/302.05) \cdot 10^3/R] \cdot 10^{-9} + 210 B (\text{SSA})^{0.706} (P_{\text{ptn}}/154)^{-0.766} (\text{TSP}) K_{OA} \} / (1 + B (\text{TSP}) K_{OA}) \quad (4.3)$$

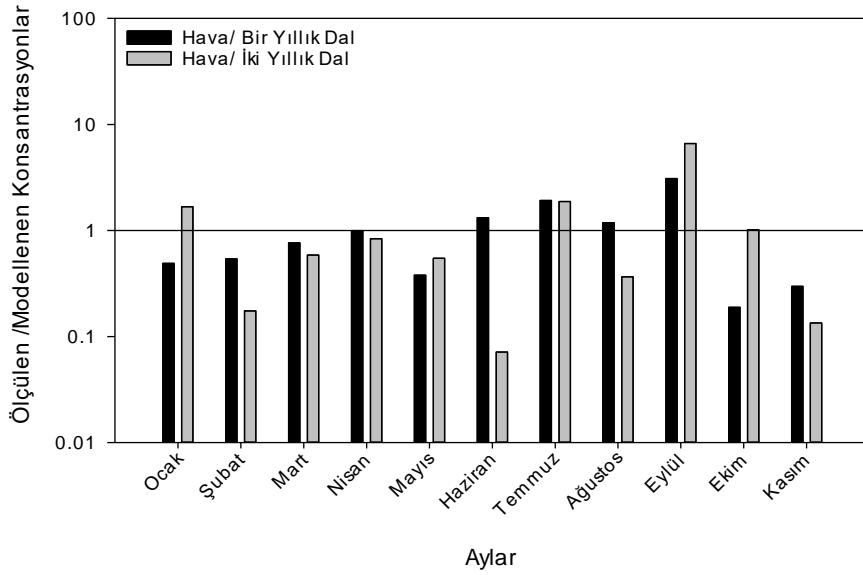
$$K_{BA} = (C_B/C_A) \quad (4.4)$$

Bu eş itliklerde, K_{BA} ağ aç kabuğ u-hava faz dağılım katsayısını, LipCont, ağ aç kabuğ unun lipid içeriğ ini (6805 g/m^3), K_{OA} , oktanol-hava faz dağılım katsayısını, T mutlak sıcaklığ ı (K), R ideal gaz sabitini ($8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), SSA spesifik yüzey alanını ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), P_{ptn} yağ ıř miktarını (mm), TSP havadaki toplam partikül madde konsantrasyonunu ($\mu\text{g m}^{-3}$), B sabit bir sayıyı ($\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) ifade etmektedir ($C_p/C_g = B \times \text{TSP} \times K_{OA}$).

Bir yıllık dallar kullanılarak hesaplanan dış ortam $\Sigma_{10}\text{OCP}$ konsantrasyonları $87,98 \text{ pg/m}^3$ ile $1722,89 \text{ pg/m}^3$ arasında, iki yıllık dallardan elde edilen değ erler ise $53,84 \text{ pg/m}^3$ ile $1924,24 \text{ pg/m}^3$ arasında değ işmiştir. Bir yıllık ve iki yıllık dallar ile hesaplanan dış ortam $\Sigma_{10}\text{OCP}$ konsantrasyonlarının ortalamaları sırasıyla $442,63 \pm 472,18 \text{ pg/m}^3$ ve $589,11 \pm 484,19 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bölgede ölçülen dış ortam konsantrasyonlarının ($336,90 \pm 293,00 \text{ pg/m}^3$) ise bu iki değ er ile mukayese edilebilir seviyelerde olduğ u görülmüştür. Modellenen ve ölçülen değ erler lineer regresyon iş lemi ile karşılaştırıldığ ında bir ($p > 0,05$; $r^2 = 0,04$; $n = 60$) ve iki ($p > 0,05$; $r^2 = 0,01$; $n = 59$) yıllık dal örneklerinde istatistiksel olarak anlamlı sonuçlara ulaşılamamıştır. Elde edilen sonuçlar ağ aç kabukları kullanılarak oluşturulan bu modelin U1 bölgesinde zeytin dalları ile kullanılmasının makul sonuçlar vermeyeceğ ini iş aret etmiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada ç ökelme eğ ilimleri Ş ekil 4.15 a, b'de gösterilmiştir. Bir yıllık dallarda Ocak, Ş ubat, Mart, Nisan, Mayıs, Ekim ve Kasım aylarında ölçülenlerden yüksek konsantrasyonlar modellenmiştir (Ş ekil 4.16). Bu aylarda bir yıllık dallarda bulunan OCP'lerin atmosfere geç me eğ ilimde oldukları görülmüştür. İki yıllık dallardaki Ocak, Temmuz, Eylül ve Ekim ayları dışında OCP'lerin atmosfere geç me eğ iliminde olduğ unu iş aret eden sonuçlara ulaşılmış tır.



Şekil 4.15. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



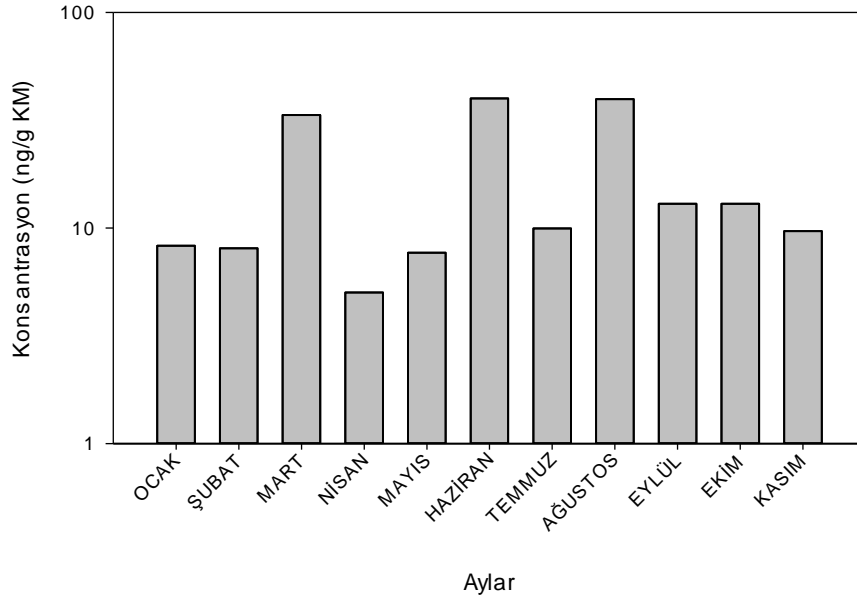
Şekil 4.16. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

4.1.3 am Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

am İğnesi Konsantrasyonları

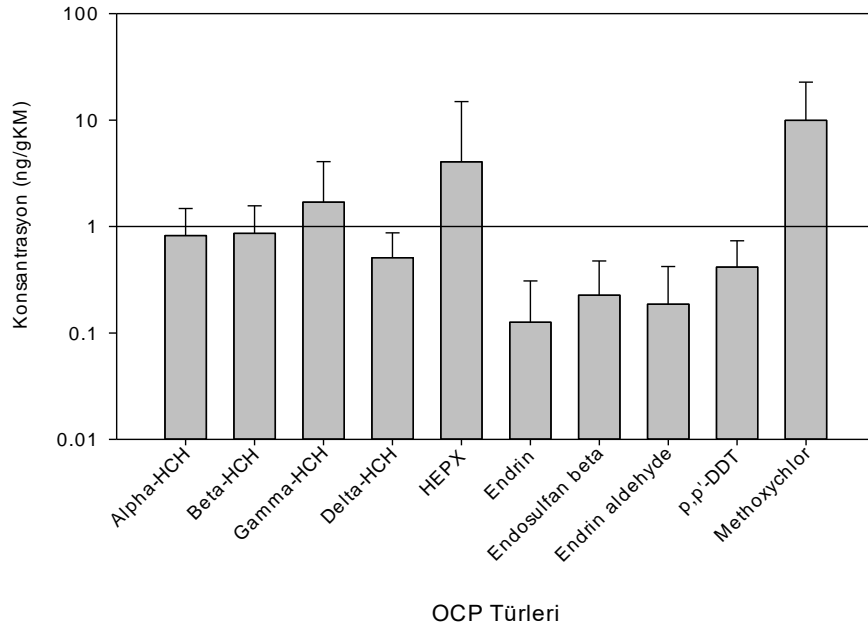
Çalıřma kapsamında toplanan am iđnelerinden elde edilen $\sum_{10}OCP$ deđerlerinin aylık ortalaması $17,07\pm 13,53$ ng/gKM olarak hesaplanmıřtır (Aralık: 5,03-39,92 ng/gKM) (řekil 4.17). Tibet'te ($\sum_{10}OCP$; 4,17 ng/gKM) ve İsvet'te (\sum_4OCP ; 4,83 ng/gKM) bu çalıřmadan dűřük konsantrasyonlar raporlanmıřtır (Luo ve ark. 2020). Çin'de 8 OCP tűrűnűn incelendiđi bir çalıřmada ise bu alıřmadakilere yakın deđerler bildirilmiřtir (15,3 ng/g) (Dai ve ark. 2008). Hedeflenen tűr sayıları ve bűlgesel farklılıkların ۆlűlen konsantrasyonlar űzerinde etkili olduđu gűrűlműřtir.

Literatűrde toplam HCH deđerlendirmelerinin yapıldıđı çalıřmalar bulunduđundan bu deđerler de hesaplanmıřtır. Bu çalıřmada, am iđnesi ۆrneklerinde elde edilen \sum_4 HCH konsantrasyonlarının ortalaması $3,90\pm 2,75$ ng/gKM olarak hesaplanmıřtır (0,92-10,45 ng/gKM arasında). Sonuçlar Zagreb'de 8 bűlgeden toplanan ۆrnekler için raporlanan bir yıllık am iđnesi deđerleri ile tutarlılık gűstermiřtir (2,39-7,22 ng/g) (Kořul ve Romanić 2008). 2013 yılında Fransa'da yapılan bir çalıřmada (Al Dine ve ark. 2015), daha yűksek deđerler (2-22,2 ng/g) bildirilmiřtir. Çin de 2012 yılında toplanan ۆrneklerde de bu çalıřmadan yűksek HCH konsantrasyonları raporlanmıřtır (1,5-25 ng/gKM) (Lei ve ark. 2015). Çin'in ۆnemli bir HCH ۆreticisi olması ۆlűlen konsantrasyonları etkilemiřtir (Fang ve ark. 2017).



Şekil 4.17. Çam iğnesi Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bu çalışmada, çam iğnelerinde belirlenen OCP'lerin ortalama değerleri Şekil 4.18'de sunulmuştur. Çam iğnelerindeki p,p'-DDT konsantrasyonunun, Çin de 2002 yılında yapılan bir çalışmada ölçülen değerlerden çok daha düşük olduğu görülmüştür (15,7-103,1 ng/gKM) (Xu ve ark. 2004). Çin'in OCP üretimi ve kullanımının çok yüksek olduğu bildirilmiştir (Fang ve ark. 2017). Bunun yanında, çalışmanın yapıldığı tarih OCP'lerin kullanımının yasaklanmasına daha yakın olduğundan (Hao ve ark. 2019), yüksek konsantrasyonlara ulaşılmıştır. Çin'de farklı bir bölgede 10 yıl sonra alınan örneklerde de bu çalışmadan yüksek konsantrasyonlar raporlanmıştır (0,58-1,67) (Lei ve ark. 2015). Fakat konsantrasyonlarda 2004'de yayınlanan çalışmaya göre 177 kata kadar düşüş görülmüştür. Çalışmada elde edilen sonuçların Hırvatistan'da raporlanan değerler (0-7,4 ng/gKM) ile tutarlı olduğu görülmüştür (Romanić ve Klinčić 2012).



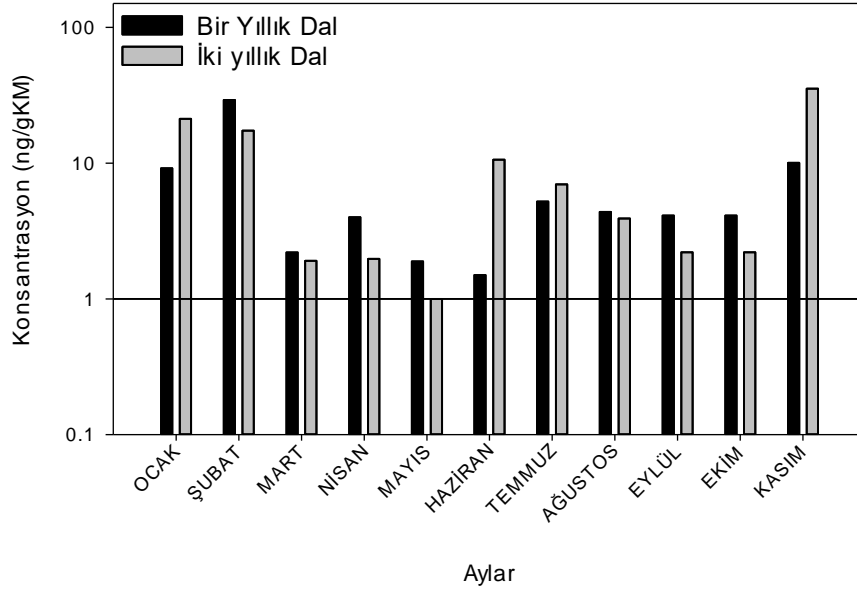
Şekil 4.18. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları

Çam iğnelerindeki en yüksek ortalama konsantrasyonlara metoksiklor ve HEPX türleri ulaşmıştır. Bu türlerden HEPX'in, heptaklorun kalıcılığı en yüksek izomeri olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). HEPX'in yüksek seviyelere ulaşmasında kalıcılık özelliği etkili olmuştur. Bu tür, çam iğnelerinin incelendiği Fransa'daki çalışmalarda kentsel ve kırsal bölgelerde görülmezken, banliyö karakterindeki bir bölgede tespit edilmiştir (0,15-0,3 ng/g) (Al Dine ve ark. 2015). Çin'de üç farklı bölgede yapılan çalışmada ise her örnekleme noktasında HEPX'e rastlanmıştır (0,9-3,38 ng/gKM) (Lei ve ark. 2015). Bu çalışmada her iki çalışmadan da yüksek değerlere ulaşılmıştır ve bu durum bölgedeki çam ağaçlarının ciddi bir HEPX kirliliğine maruz kaldıklarını işaret etmiştir. Literatürde bitki bileşenlerinde yapılan çalışmalarda metoksiklor üst sıralarda görülmemiştir (Chourasiya ve ark. 2015, Zohair ve ark. 2006). U1 bölgesinde zeytin yapraklarındaki çözünmüş fazda da metoksiklor en yüksek konsantrasyona ulaşmıştır. Bursa'da dış ortam havasında da metoksiklorun baskın OCP'lerden olduğu raporlanmıştır (Cindoruk, 2011, Esen, 2013). Bölgedeki metoksiklor kirliliği ölçülen konsantrasyonların artmasına sebep olmuştur. Endosulfan-β örneklerin sadece dördünde ölçülebilmştir. Endrin'den sonra en düşük ortalama konsantrasyona sahip olan endosulfan-β seviyeleri Çin'de yapılan bir çalışmadan daha düşüktür (1,11-2,68 ng/gKM) (Lei ve ark. 2015). Çin'in Dünya'daki OCP üretimi ve kullanımındaki pozisyonu, bu konsantrasyon farklılıklarında etkili

olmuştur (Fang ve ark. 2017). Endrin, endrin aldehit ve metoksiklor türlerine ise çam iğneleri ile yapılan çalışmalarda rastlanamamıştır (Dai ve ark. 2008, Granier ve Chevreuil 1992, Kylin ve ark. 2003, Luo ve ark. 2020).

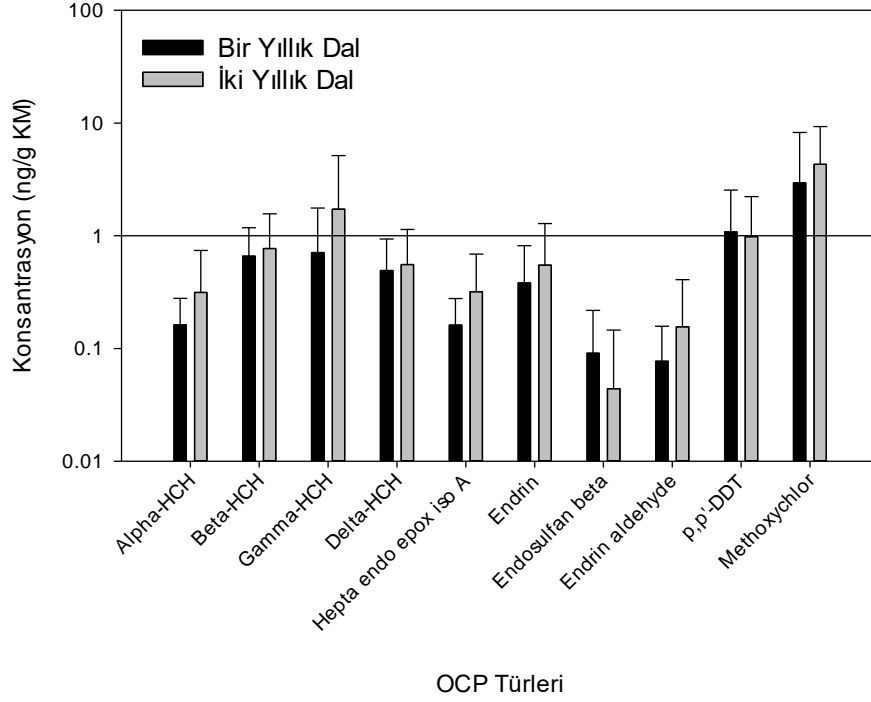
Dal Konsantrasyonları

Bir ve iki yıllık dal örneklerinde elde edilen Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalaması sırası ile $6,90 \pm 7,90$ ng/gKM (1,50-29,24 ng/gKM arasında) ve $9,52 \pm 10,96$ ng/gKM (1,00-35,40 ng/gKM arasında) olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.19). Literatürde ağaç dallarındaki OCP seviyeleri ile ilgili sonuçlara ulaşılamamıştır. Bu nedenle farklı ağaç bileşenlerindeki OCP seviyeleri karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Nepal’de çam kabukları için bir yıllık dal örneklerine yakın (Σ_6 OCP= 6,29 ng/gKM) sonuçlar raporlanmıştır (Wang ve ark. 2020). Çin’de ağaç kabuklarında ölçülen OCP konsantrasyonları ise dallardan elde edilen değerlerden düşüktür (Σ_6 OCP= 4,42 ng/gKM) (Niu ve ark. 2017). Çin’de yapılan kabuk ile ilgili başka bir çalışmada ise yüksek bir değer (Σ_{20} OCP= 19 ng/g) raporlanmıştır (He ve ark. 2014b). İncelenen çalışmalar, dallarda ölçülen seviyelerin literatür ile tutarlı olduğunu göstermiştir. Literatürde çam iğnelerinde yapılan çalışmalarda genel olarak bileşenin yaşının artması ile artan konsantrasyonlara ulaşılmıştır. Buna sebep olarak, yaşlı örneklerin kirleticilere daha uzun süre maruz kalması gösterilmiştir (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016). Bu çalışmada da iki yıllık dal örneklerinde bir yıllık dallardan daha yüksek seviyeler görülmüştür. Çalışmamızda çam dallarında iğne örneklerine göre daha düşük seviyeler ölçülmüştür. Odabaşı ve ark.’nın 2016 yılında yayınladıkları çalışmada, 4 farklı gruba ait KOK’ların çam iğnelerindeki seviyelerinin dal örneklerine göre daha yüksek olduğunu raporlanmıştır (Odabasi ve ark. 2016). Çalışmamızda bu sonuçlarla örtüşen değerlere ulaşılmıştır.



Şekil 4.19. Dallardaki $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bir yıllık dallarda en yüksek konsantrasyona sahip ilk üç türü, metoksiklor, p,p'-DDT ve γ -HCH oluşturmaktadır. İki yıllık dal örneklerinde ise aynı türler ilk üçte görülürken sıralamaları metoksiklor, γ -HCH ve p,p'-DDT şeklinde farklılaşmıştır (Şekil 4.20). Örnekler arasındaki bu fark metabolik ya da taşıma farklılıkları yanında (Pfausch 2016), iki yıllık örneklerin daha önce maruz kaldığı kirlilikler (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016) sebebiyle oluşmuştur. Bir yıllık dallar ile iki yıllık dallarda elde edilen tür konsantrasyonları arasında yapılan lineer regresyon işlemi sonucunda, yüksek bir ilişkiye rastlanmıştır ($p < 0,01$, $r = 0,671$, $n = 109$). Bu sonuç da, dal örneklerinin benzer kaynaklardan etkilenebildiklerini göstermektedir.



Şekil 4.20. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

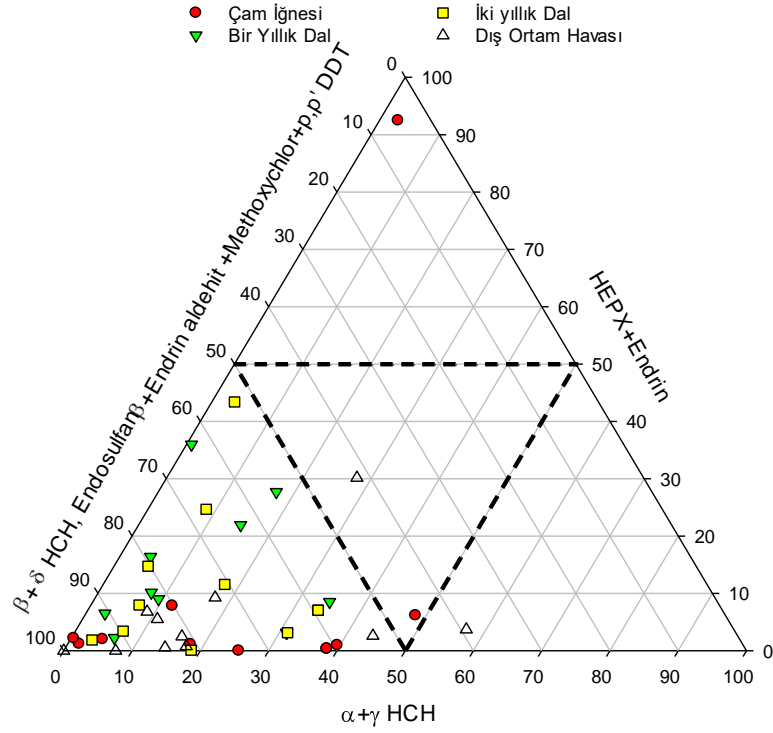
Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

U1 bölgesinde çam bileşenleri (çam iğnesi, bir yıllık dal ve iki yıllık dal) ve dış ortam örneklerinin maruz kalınan kaynaklardan ne oranda etkilendiklerinin belirlenmesi için COD analizinden faydalanılmıştır. Hesaplanan 6 COD (çam yaprağı - bir yıllık dal, çam yaprağı - iki yıllık dal, bir yıllık dal - iki yıllık dal, dış ortam havası- çam yaprağı, dış ortam havası - bir yıllık dal ve dış ortam havası - iki yıllık dal) değerleri 0,26-0,94 arasında değişmiştir (Ek 2). Hesaplanan değerlerin hepsi 0,2'den yüksek olduğundan, seçilen bileşiklerin kaynaklardan farklı bir şekilde etkilendikleri anlaşılmıştır (Krudysz ve ark. 2008). Bileşenler arasındaki en düşük ve en yüksek COD değerleri sırasıyla bir yıllık-iki yıllık dal ve iki yıllık dal-dış ortam havası ikililerinde görülmüştür. Bu bölgede zeytin ağaçlarındaki en yüksek ve en düşük COD değerlerine de aynı bileşenlerle ulaşılmıştır. Ağaç bileşenlerinin önceki yıllarda maruz kaldıkları kirleticilere bağlı olarak konsantrasyonlarının değişebildiği raporlanmıştır (Luo ve ark. 2020). Bu nedenle iki yıllık dallarda ölçülen konsantrasyonlar, dış ortam havası seviyelerinden farklılaşarak yüksek COD değerlerinin hesaplanmasına sebep olmuştur. Dalların yaşları sebebiyle bazı

birikim farklılıkları görülse de temelde aynı bileşenler olmaları ve benzer yapıları sebebiyle düşük COD değerleri hesaplanmıştır.

Tür Dağılımları

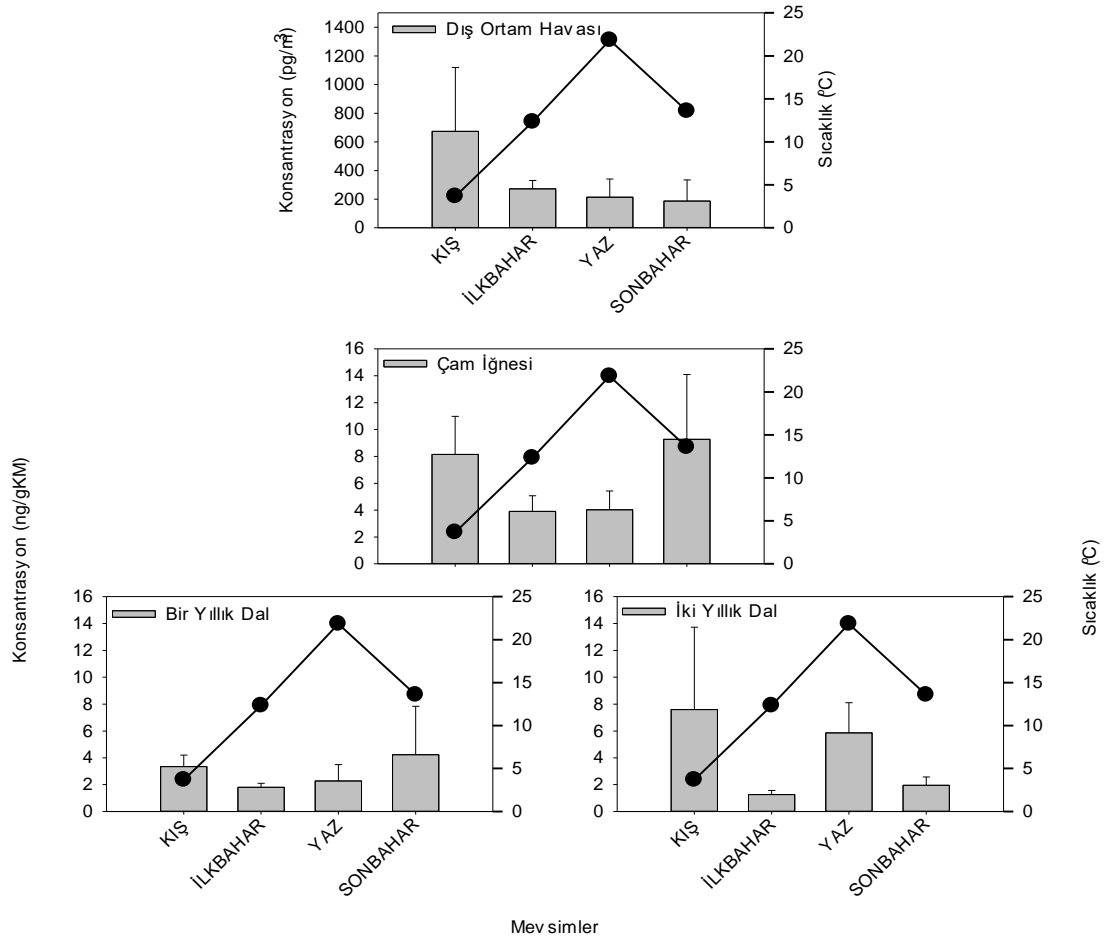
U1 bölgesindeki dış ortam havası ve çam bileşenlerinde ölçülen OCP konsantrasyonları değerlendirilirken yüksek konsantrasyona sahip türlerden bahsedilmiştir. Bununla beraber örneklerdeki baskın OCP gruplarının daha iyi ortaya konabilmesi amacıyla üçlü grafik oluşturulmuştur (Şekil 4.21). Dış ortam havasındaki hakim grubun $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) olduğu görülmüştür. Bunun yanında düşük buharlaşma entalpileri ve molekül ağırlıkları sebebiyle, bir örnekte α -HCH ve γ -HCH türleri baskın duruma geçmiştir. Çam bileşenlerinde de baskın OCP türlerini, $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler oluşturmuştur. Ancak bir çam iğnesi örneğinde dominant türlerin HEPX ve endrin olduğu dikkat çekmektedir. Bu türler dış ortam havası örneklerinde baskın olmadığından, bitki içi taşınım ya da metabolik faaliyetler sebebiyle üst seviyelere ulaşmışlardır (Dai ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2015). Bunun yanında HEPX toprak kaynaklı bir OCP türü olduğu için (Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007), bölgedeki tozuma yada topraktan alınan besin maddeleri ve su ile beraber çam iğneleri bu OCP'lere maruz kalmış olabilir. U1 bölgesinde dış ortam ve çam bileşeni örneklerinde oldukça benzer baskın OCP gruplarına ulaşılmıştır. Bu nedenle dış ortam havasındaki baskın OCP türlerinin belirlenmesinde, seçilmiş çam bileşenlerinin kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

Dış ortam havası, çam iğnesi, bir yıllık dal ve iki yıllık dal örneklerindeki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.17 ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Mevsimsel ortalama konsantrasyonlar ise Şekil 4.22'de sunulmuştur. Zeytinliklerde ilaçlamaların yapıldığı Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında (Anonim 2016), Haziran ayındaki çam iğnelerindeki metoksiklor türü dışında, yüksek konsantrasyonlar görülmemiştir. Bu nedenle görülen kirliliğin ilaçlama kaynaklı olmadığı düşünülmüştür. Metoksiklorun yüksek $\log K_{OA}$ ve buharlaşma entalpisine sahip bir tür olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Bu nedenle partikül fazda bulunmayı tercih etmiş ve tozuma sebebiyle çam iğnelerinde yüksek seviyeler oluşturmuş olabilir. Dal örneklerinde bulunmayan kutikula tabakası iğnelerin tozmadan daha fazla etkilenmesine neden olmuştur (Simonich ve Hites, 1995, Chaney, 2000, Collins ve ark. 2006).



Şekil 4.22. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Çalışmada incelenen meteorolojik parametreler ile dış ortam havası ve çam bileşenlerinde ölçülen OCP konsantrasyonları korele edilmiştir. Korelasyon sonuçları Çizelge 4.3.'de sunulmuştur. Dış ortam havası konsantrasyonları sıcaklık, yağış ve karışma yüksekliği ile istatistiksel olarak ilişkili bulunmuştur. İki yıllık dallar da dış ortam havası örneklerine benzer şekilde bu meteorolojik etmenler ile ilişkilirken, bir yıllık dallar sadece karışma yüksekliği ve yağışla ilişkili olarak belirlenmiştir. İğne örnekleri ile meteorolojik parametreler arasında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilmemiştir. Ağaç yaprakları büyürken kütle artışı sebebiyle KOK konsantrasyonlarının azalması gibi metabolik faaliyetler ya da bitki içi taşınım sebebiyle (Dai ve ark. 2009) meteorolojik parametreler ile olan ilişkiler maskelenmiştir.

Çizelge 4.3. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksekliği	Çam İğnesi	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Dış Ortam
Rüzgar Hızı	0,0437	0,251	0,132	0,0571	0,105	0,147	0,0824
	0,547	<0,001	0,068	0,559	0,278	0,126	0,379
	192	192	192	107	109	110	116
Sıcaklık		-0,803	0,879	0,0799	-0,18	-0,238	-0,288
		<0,001	<0,001	0,413	0,062	0,012	0,002
		192	192	107	109	110	116
Yağış			-0,655	-0,0167	0,18	0,244	0,281
			<0,001	0,864	0,061	0,010	0,002
			192	107	109	110	116
Karışma Yüksekliği				0,0914	-0,294	-0,286	-0,188
				0,349	0,002	0,002	0,043
				107	109	110	116
Çam İğnesi					0,0608	0,132	0,341
					0,536	0,174	<0,001
					106	107	103
Bir Yıllık Dal						0,671	0,19
						<0,001	0,0518
						109	105
İki Yıllık Dal							0,273
							0,004
							106

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

Anlamlılık seviyesi (p)

Örnek Sayısı (n)

Kaynak Belirlenmesi

Kaynak belirleme çerçevesinde çam bileşenleri için α -HCH/ γ -HCH oranları belirlenmiştir. Bu oran birden çok küçükse Lindan kullanımını, 3-7 arasındaysa HCH kullanımını ve birden büyükse eski kullanım ya da taşınım kaynaklı HCH kirliliğini işaret ettiği bildirilmiştir (Dai ve ark. 2009, Kuzu 2016, Li ve ark. 2016, Xu ve ark. 2004). Dış ortam havasında 0,26 ile 1,23, çam iğnelerinde 0,11 ile 4,92, bir yıllık çam dallarında 0,06 ile 11,18, iki yıllık çam dallarında ise 0,10 ile 0,99 arasında α -HCH/ γ -HCH oranları görülmüştür. Dış ortam havasında elde edilen α -HCH/ γ -HCH oranları güncel kullanımı

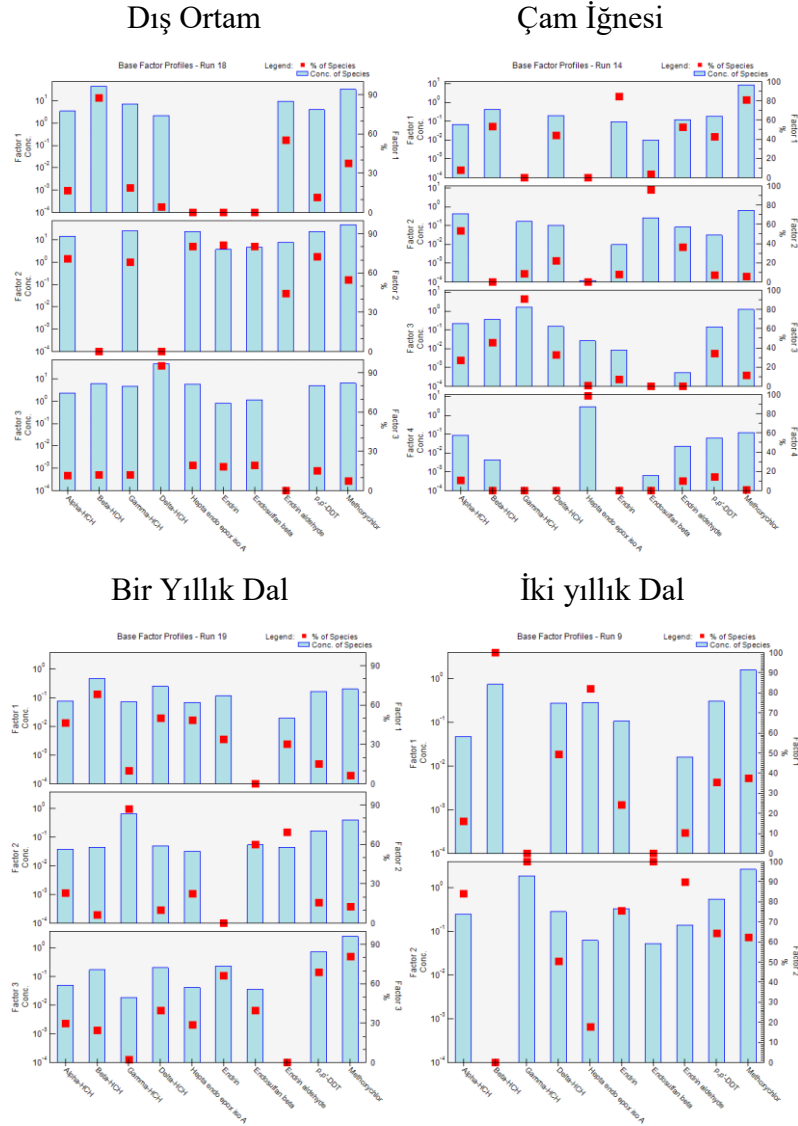
belirten aralıklarla örtüşmemektedir. Atmosferik taşınımın bu bölgede yerel kaynaklardan daha baskın olduğu önceki bölümlerde bildirilmiştir. Sadece çam iğnelerinde Şubat ayında teknik HCH kullanımını işaret eden bir orana rastlanmıştır. Aynı bölgede zeytin yapraklarında hem çözünmüş hem de partikül faz örneklerinde Şubat ayında benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Bölüm 4.1.2.6'da belirtildiği gibi bu aylarda zeytinliklerde ilaçlama yapılmadığından (Anonim 2016) ve dış ortam havasında böyle bir kaynak görülmediğinden, bitki içi taşınım yada metabolik faaliyetler sebebiyle bu oranlara ulaşılmış olabilir (Dai ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2015). Çam dallarında da zeytin dallarına benzer şekilde sınır değerler içerisinde bir α -HCH/ γ -HCH oranına rastlanmamıştır. Bu durum bölüm 4.1.2.7'deki dalların bitki içi taşınımına daha fazla maruz kaldıkları için (Pfausch 2016) kaynakları maskeleyebileceği görüşünü desteklemiştir.

Çalışmada uygulanacak ikinci kaynak belirleme yöntemi olarak PMF seçilmiştir. PMF yönteminde kullanılan bileşen sayısının belirlenmesinde PCA kılavuz alınmıştır. Dış ortam havası örneklerindeki birinci bileşen ile β -HCH, üçüncü bileşenle ise δ -HCH tek başına ilişkilidir. β -HCH ve δ -HCH türlerinin teknik HCH karışımları içerisinde α -HCH ve β -HCH izomerleri ile beraber buldukları (Vijgen ve ark. 2011) ve kalıcılıklarının bu türlere göre oldukça yüksek olduğu (Chen ve ark. 1984) bildirilmiştir. Bu nedenle, birinci ve üçüncü bileşen farklı kaynaklardan gelen uzun mesafeli taşınım ile bağdaştırılmıştır. İkinci bileşende α -HCH, γ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β ve p,p'-DDT türleri bulunmuştur. HEPX'in toprak kaynaklı bir kirletici olduğu raporlanmıştır (Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007). α -HCH ile γ -HCH'nin ise teknik HCH kullanımını sonucunda görüldüğü belirtilmiştir (He ve ark. 2014). Bu nedenle, ikinci bileşen farklı OCP kullanımları sebebiyle kirlenmiş topraklardaki buharlaşmalar ile ilişkilendirilmiştir.

Çam iğnelerinde elde edilen dağılımlarda birinci bileşeni endrin ve metoksiklor oluşturmuştur (Şekil 4.23). Dış ortam havası örneklerinde endrin toprak kaynaklı ikinci bileşen ile ilişkiliyken metoksiklor hiçbir bileşende görülmemiştir. Çam iğnelerinde endosulfan- β , γ -HCH ve HEPX türlerinin ise her biri, bir bileşen ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Dış ortam havası örneklerinde toprak kaynaklı olarak görülen bu türler iğne örneklerinde farklı bileşenlere bölünmüştür. Bu durum yaprak örneklerinin topraktaki kirleticilerden ve dış ortam havasından farklı şekilde etkilendiğini işaret etmiştir. Bitki içi

taşınım (Pfausch 2016), metabolik faaliyetler (Dai ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2015) ya da dış ortam havasından çökme (Welsch-Pausch ve ark. 1995) prosesleri ulaşılan sonuçları etkilemiştir. Bununla beraber dış ortam konsantrasyonlarında görülmeyen türlerin PMF bileşenleri ile ilişkili çıkması, ağaç bileşenlerinin kaynaklardan farklı bir şekilde etkilendiklerini göstermiştir. Bir yıllık dallarda β -HCH, dış ortam havası örneklerine benzer şekilde, tek başına bir bileşeni oluşturmuştur. γ -HCH, endosulfan- β da dış ortam örneklerine benzer şekilde bir bileşendeysen bu türlere endrin aldehit de eklenmiştir. Endrin aldehitin dış ortam havasındaki hiçbir bileşenle ilişkisi görülmemiştir. Bir yıllık dallarda üçüncü bileşende ise dış ortam havası bileşenlerinde görülmeyen metoksiklor ile toprak kaynaklı olarak görülen p,p'-DDT bulunmuştur. Endrin aldehit ve metoksiklor dış ortam havası bileşenleri ile ilişkili değilken, bir yıllık dal bileşenlerinde görülmüştür. Bu durum ağaç bileşenlerinin kaynaklardan farklı şekilde etkilenebileceği görüşümüzü desteklemiştir. İki yıllık dal örneklerinde β -HCH ve HEPX bir bileşendeysen, δ -HCH dışındaki diğer tüm türler ikinci bileşeni oluşturmuştur. İki yıllık dallardaki PMF işlemi sonuçlarının diğer bileşenlerden farklı olduğu dikkat çekmiştir. İki yıllık çam dalları bir sene önce maruz kaldıkları kirlilik sebebiyle, dönemsel dış ortam havası ölçümlerinden ve genç ağaç bileşenlerinden farklılaşmıştır.

Çam bileşenleri ve dış ortam havasındaki kaynakların belirlenmesi için yapılan son çalışma olarak HYSPLIT seçilmiştir. Hava kütlelerinin modellenen aylık güzergâhları Şekil 4.12'de sunulmuştur. Haziran ve Ağustos aylarında çam iğnelerinde yüksek konsantrasyonlara rastlanmıştır. Bir yıllık dallarda Şubat ve Kasım, iki yıllık dallarda ise Ocak ve Kasım aylarında yüksek seviyeler ölçülmüştür. Ocak ve Aralık aylarında ise dış ortam havasında yüksek seviyelere ulaşılmıştır. Yüksek konsantrasyonların olduğu aylarda uzun mesafeli taşınımlar açısından ortak bir kaynak tespit edilememiştir. Bölgesel taşınımlar ile ilgili ise kuzey, kuzeybatı ve güneybatı yönünden gelen hava kütleleri ile ölçülen seviyelerde yükselme görülmüştür. Örnekleme bölgesinin kuzeyinde bulunan İstanbul ve kuzeybatısında bulunan Kocaeli, endüstriyel olarak oldukça gelişmiş kentlerdir. Marmara denizi üzerinden taşınım ile bu kentlerin kirliliğinin kaynak oluşturduğu önceki çalışmalarda raporlanmıştır (Cindoruk ve Tasdemir, 2010). Ulubat Gölü ve çevresindeki tarımsal faaliyetler ile Hasanağa ve Kayapa Organize Sanayi Bölgeleri ise örnekleme bölgesinin kuzeybatısındaki önemli kaynaklardır.

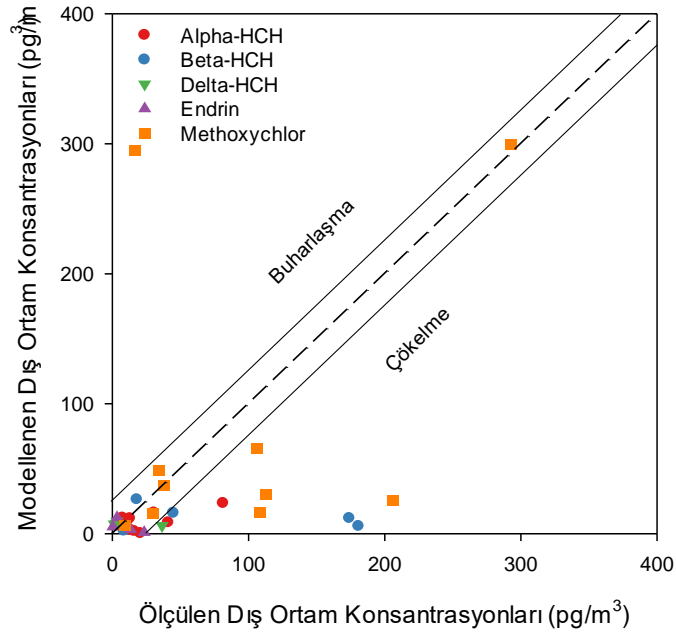


Şekil 4.23. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları

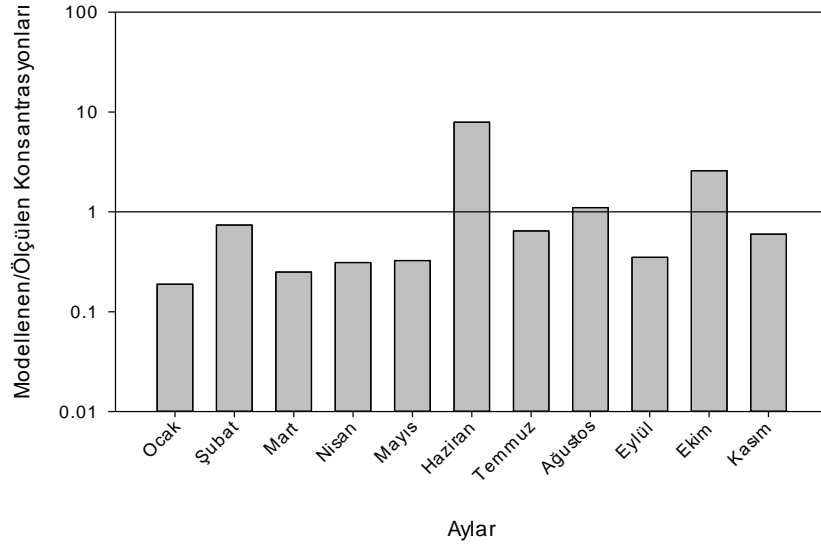
Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Literatürde, ağaç bileşenleri kullanılarak dış ortam havası KOK seviyelerinin modellenmesi ile ilgili çalışmalar üzerine yoğunlaşmıştır (Odabasi ve ark. 2016, St-Amand ve ark. 2007, 2009a). Çalışmamızda literatürde bulunan iki modelin uygulaması yapılmıştır. İlk olarak Amand ve ark.nın 2007’de yayınladıkları model uygulanmıştır. Çam iğneleri kullanılarak modellenen Σ_5 OCP dış ortam havası konsantrasyonlarının ortalaması $118,24 \pm 113,95 \text{ pg/m}^3$ ($18,53$ - $345,46 \text{ pg/m}^3$ arasında) olarak hesaplanmıştır. Bölgede ölçülen Σ_5 OCP konsantrasyonlarının ortalaması ise $160,08 \pm 108,32 \text{ pg/m}^3$

(42,57-313,18 pg/m^3 arasında) olarak hesaplanmıştır. Ölçülenlerden bir miktar düşük olmakla beraber karşılaştırılabilir seviyelerde konsantrasyonlar modellenmiştir. Yapılan lineer regresyon işlemi, ölçülen ve modellenen değerlerin istatistiksel olarak ilişkili olduklarını işaret etmiştir ($p < 0,05$, $r = 0,428$, $n = 33$). Bu sonuç bölgeden toplanan çam iğneleri kullanılarak dış ortam havasının temsil edilebileceğini göstermiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.24’de gösterilmiştir. Modellenen ve ölçülen $\Sigma_5\text{OCP}$ seviyelerinin ilişkileri incelendiğinde (Şekil 4.25) Haziran, Ağustos ve Ekim aylarında ölçülenden daha yüksek konsantrasyonlar modellenmiştir. Bu aylarda çam iğnelerinde bulunan OCP’lerin buharlaşma eğiliminde olacakları görülmüştür. Modele göre dengeye en çok Ağustos ayında yaklaşmıştır.

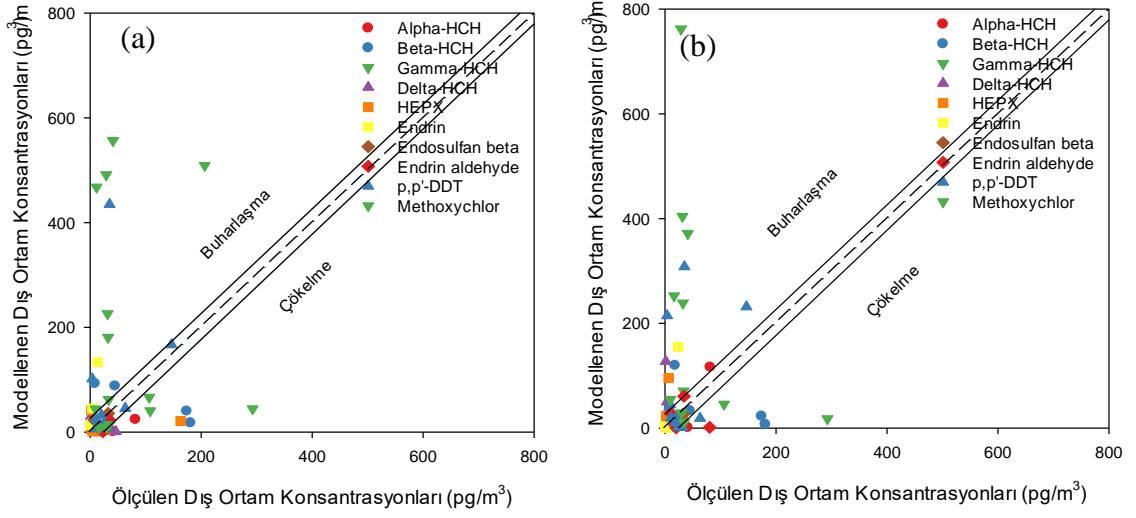


Şekil 4.24. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)

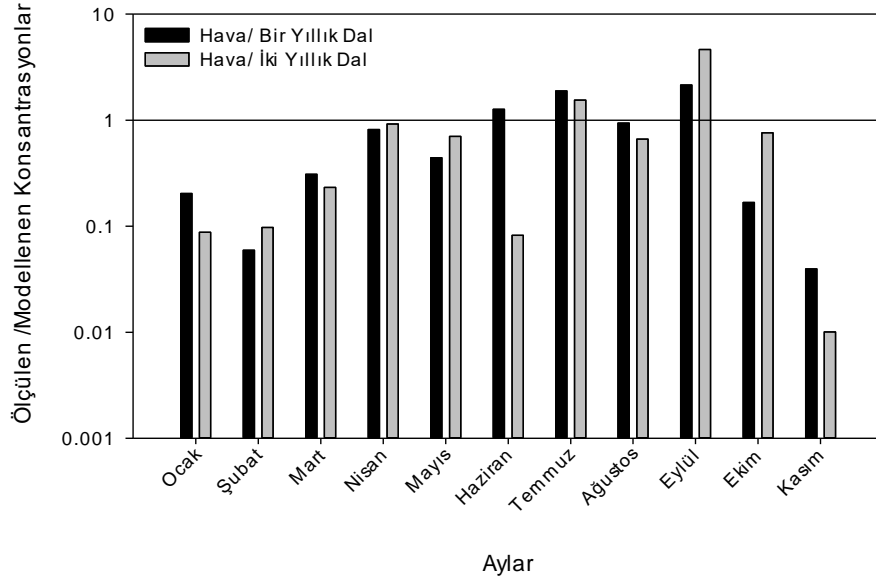


Şekil 4.25. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çalışmada ikinci olarak Zhao ve ark.nın 2008 yılında geliştirdikleri model uygulanmıştır. Bir yıllık ve iki yıllık dallar kullanılarak modellenen $\sum_{10}\text{OCP}$ konsantrasyonlarının ortalamaları sırasıyla $1176,79 \pm 1428,99 \text{ pg/m}^3$ ve $2456,73 \pm 4136,49 \text{ pg/m}^3$ olarak bulunmuştur. Modellenen konsantrasyonların ölçülenlerden ($336,90 \pm 293,00 \text{ pg/m}^3$) oldukça yüksek olduğu dikkat çekmiştir. Önerilen model ağaç kabukları kullanılarak oluşturulmuştur. Dalların lipit içeriklerinin ağaç kabuklarına göre fazla olması modellenen değerlerin yüksek seviyelerde çıkmasında etkili olmuştur. Modellenen ve ölçülen konsantrasyonların ilişkilerinin incelenmesi amacıyla lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. Regresyon işlemi sonuçları bir ($p < 0,05$, $r = 0,27$, $n = 66$) ve iki ($p < 0,05$, $r = 0,31$, $n = 63$) yıllık dalların her birinden modellenen değerlerin, dış ortam havası konsantrasyonları ile istatistiksel olarak ilişkili olduğunu göstermiştir. Bu durum U1 bölgesinden toplanan bir yıllık ve iki yıllık çam dalı örnekleri ile dış ortam havası konsantrasyonlarının izlenmesinin uygun olacağına işaret etmiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.26 a, b’de gösterilmiştir. Şekil 4.27’de ölçülen dış ortam konsantrasyonları ile modellenen dış ortam konsantrasyonlarının oranları verilmiştir. Bir yıllık dallarda Haziran, Temmuz ve Eylül, iki yıllık dallarda ise Temmuz ve Eylül dışındaki aylarda dallardan atmosfere buharlaşma eğilimini gösteren sonuçlara ulaşılmıştır. Bir yıllık dallarda Ağustos, iki yıllık dallarda ise Nisan ayının dengeye en çok yaklaşan ay olduğu görülmüştür.



Şekil 4.26. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



Şekil 4.27. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Seçilen Ağaçların İlişkileri

Tez çalışması kapsamında, izleme çalışmalarında zeytin ve çam ağacı bileşenleri kullanılmıştır. Bu bileşenlerin maruz kaldıkları OCP kaynaklarından etkilenmelerini ortaya koymak amacıyla iki ağacın bileşenleri arasında COD analizleri uygulanmıştır. U1 bölgesinden toplanan çam iğnesi-zeytin yaprağı çözünmüş faz, çam iğnesi-zeytin yaprağı partikül faz, bir yıllık çam ve zeytin dalları ve iki yıllık çam ve zeytin dalları arasında yapılan COD analizi sonuçları aynı sırayla 0,25, 0,57, 0,87 ve 0,39 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen analiz sonuçlarınının 0,2'den yüksek olması, bu bölgede toplanan zeytin ve çam bileşenlerinin maruz kaldıkları kaynaklardan farklı olarak etkilendiklerine işaret etmiştir. Çam iğnelerinin dış ortam havası konsantrasyonlarına benzerliği ve çam dallarındaki seviyelerin karışma yüksekliği ile olan ilişkileri, zeytin yaprağı ve zeytin dalı örneklerinde görülmemiştir. Bununla beraber çam iğneleri kullanılarak modellenen değerler, dış ortam konsantrasyonları ile istatistiksel olarak ilişkili iken, zeytin yapraklarında benzer sonuçlara ulaşılamamıştır. Zeytin yaprağı ve zeytin dalı örneklerinin, çam iğne ve çam dallarına göre dış ortam konsantrasyonlarını daha zayıf bir şekilde temsil ettikleri görülmüştür. Ağaçların büyüme dönemlerinde kütlelerinin arttığı ve bu nedenle kirletici konsantrasyonlarının azaldığı raporlanmıştır (Dai ve ark. 2009). Bununla beraber ağaçların yaşı, bakım durumu ve topraktaki besin maddelerinin büyüme hızlarında etkili oldukları bildirilmiştir (Bessonov ve Volpert 2000, Kaupenjohann 1997). Bu nedenle ağaçların büyüme hızlarındaki farklılıklar sonuçlara yansımış olabilir.

4.2. U2 Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları

4.2.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler

Çalışmada toplanan çam ve zeytin örnekleri ile beraber dış ortam havası örnekleri de alınmıştır. Dış ortam havası örnekleri PUF disk içeren pasif hava örnekleyiciler kullanılarak toplanmıştır. Örnekleyicilerde elde edilen kütlelerin konsantrasyona çevrilmesinde kullanılacak örnekleme hacimleri, Herkert ve ark.nın (2018) oluşturdukları model kullanılarak belirlenmiştir. Ölçülen Σ_{10} OCP konsantrasyonları $15,70 \text{ pg/m}^3$ - $480,42 \text{ pg/m}^3$ arasında değişmiş (Şekil 4.28) olup, ortalamaları $184,47 \pm 176,69 \text{ pg/m}^3$ 'tür. Hesaplanan ortalama konsantrasyonlar Bursa'da raporlanmış değerlerden bir miktar

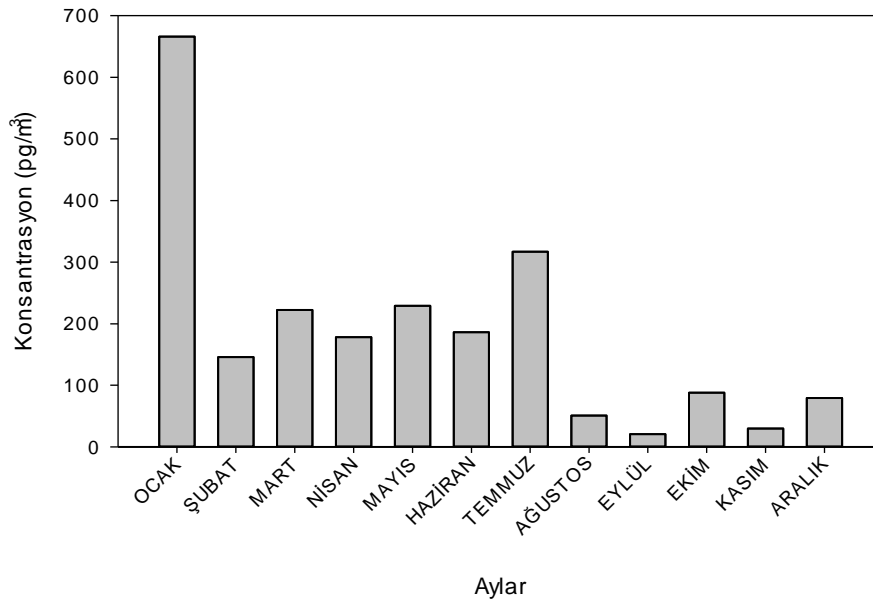
düşük, fakat karşılaştırılabilir seviyelerde bulunmuştur (416 pg/m³ (S. Siddik Cindoruk 2011), 198 pg/m³ (Esen 2013) ve 599 pg/m³ (Sanlı ve Tasdemir 2020)). Örnekleyicilerdeki ve örnekleme noktalarındaki farklılıklar sebebiyle daha düşük seviyelere ulaşılmış olmakla birlikte, literatürle kıyaslanabilir mertebelerde değerler elde edilmiştir (Tablo 4.2). Literatürde yasal uygulamalar sebebiyle OCP'lerin dış ortam havası konsantrasyonlarının düşüş eğiliminde oldukları bildirilmiştir (Hao ve ark. 2019). Bursa bölgesinde azalma trendi görülmemesi, bölgedeki aktif kaynakları ya da taşınımın bölgede ölçülen konsantrasyonları etkilediğini göstermiştir. Kore (L. Kim ve ark. 2020), Kenya (L. Kim ve ark. 2020), Antarktika (Hao ve ark. 2019) ve Pakistan'da (Sultana ve ark. 2014) raporlanan değerler ile tutarlı sonuçlara ulaşılmıştır. Örnekleme süresince en yüksek seviyeler Ocak ayında görülmüştür. Zeytinliklerde budama işlemlerinin Aralık ayı ve sonrasında yapıldığı raporlanmıştır (Anonim 2016). Budanan dalların ise bölge yakınlarında yakıldığı örneklemeler esnasında gözlemlenmiştir. Kontamine olmuş ağaç bileşenlerinin yakılması dış ortam havası açısından önemli bir kaynak oluşturmaktadır (Denys ve ark. 2012). Yakılan dallar ve soğuk hava sebebiyle azalan karışma yüksekliği görülen seviyelerde etkili olmuştur (Çizelge 4.4).

Dış ortam havasında en yüksek ortalama değerlere sahip türler sırasıyla γ -HCH, Metoksiklor ve p,p'-DDT olmuştur (Şekil 4.29). Metoksiklor Bursa'da yapılan çalışmalarda da üst seviyelerde raporlanmıştır (S. Siddik Cindoruk 2011, Esen 2013). γ -HCH ise önceki çalışmalarda ölçülebilir seviyelerin üzerinde bulunmuştur (S. Siddik Cindoruk 2011, Esen 2013, Sanlı ve Tasdemir 2020). Bölgede raporlanan OCP konsantrasyonlarında ciddi bir p,p'-DDT kirliliğine rastlanmamıştır. Bilinçsiz ilaçlamalar yada kaçak kullanımların atmosferik taşınımı sebebiyle yüksek seviyelere ulaşılmıştır (Karadeniz ve Yenisoğ-Karakaş 2015). Literatürde Gana Cumhuriyeti (Adu-Kumi ve ark. 2012), Fransa (Lévy ve ark. 2018), Antarktika (Hao ve ark. 2019), ABD (Goel ve ark. 2010) ve Çin'de (Yu ve ark. 2019) raporlanan üst seviyedeki türler bu çalışma ile benzerlik göstermiştir.

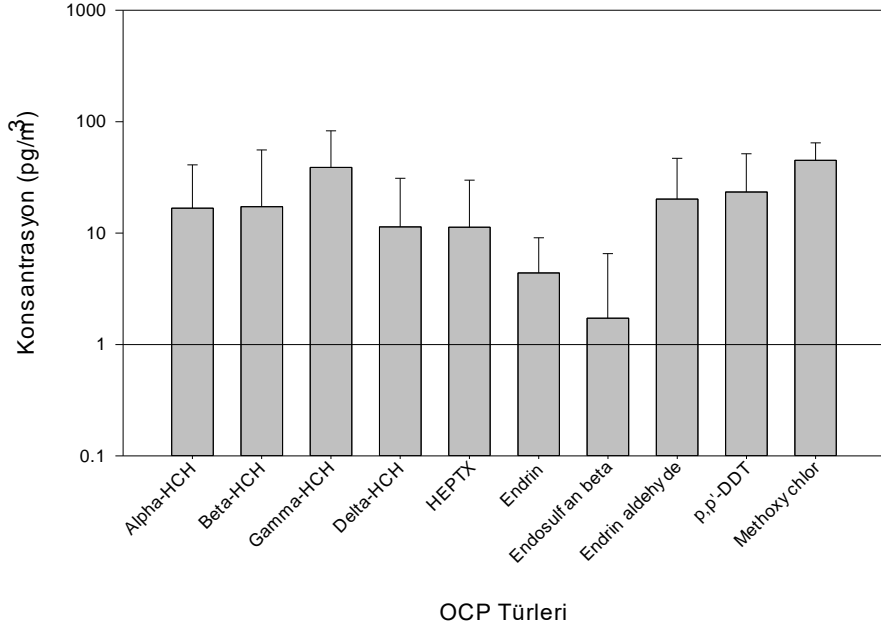
Çizelge 4.4. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları

Aylar	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Toplam Yağış	Karışma Yük.
	m/s	°C	mm	m
Ocak	3,70	1,76	198,65	346,64
Şubat	3,34	8,2	95,82	313,92
Mart	3,43	8,31	110,83	466,72
Nisan	2,91	14,00	47,92	467,77
Mayıs	3,14	14,64	86,34	530,70
Haziran	3,29	20,89	33,11	577,15
Temmuz	3,76	22,06	1,35	572,58
Ağustos	3,73	22,51	18,02	550,79
Eylül	3,19	18,53	20,2	543,62
Ekim	2,98	13,39	17,99	418,36
Kasım	3,39	8,83	86,6	379,10
Aralık	3,24	0,99	129,74	368,53

(Stein ve ark. 2016)



Şekil 4.28. Dış ortam havasındaki $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

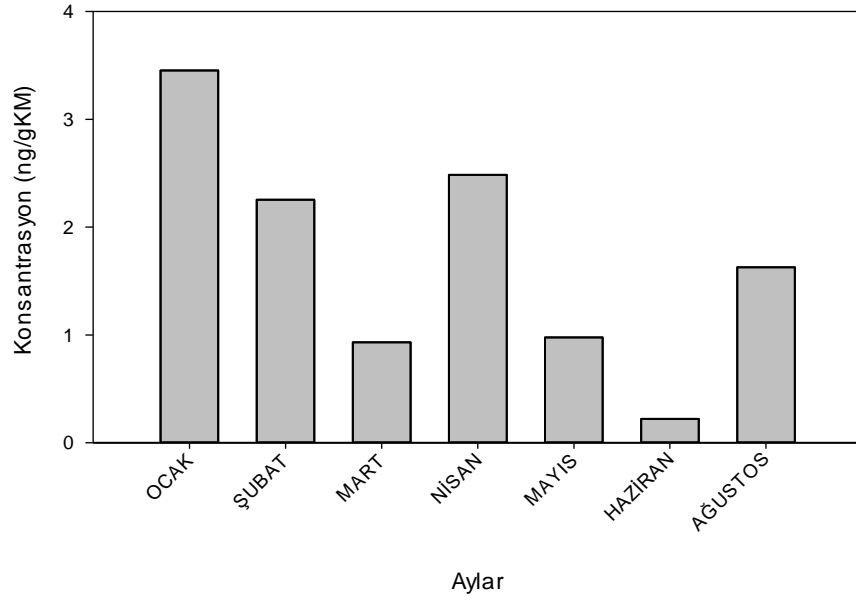


Şekil 4.29. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları

4.2.2. Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

Partikül Faz Konsantrasyonları

Toplanan yaprak örnekleri üzerindeki partiküller temiz peçeteler ile silinerek analiz edilmiş ve partikül faz olarak raporlanmıştır. Elde edilen \sum_{10} OCP konsantrasyonları 0,22 ng/g KM ile 3,45 ng/g KM arasında değişirken (Şekil 4.30), ortalamaları $1,71 \pm 1,10$ ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Ölçülen seviyeler partikül fazın önemli bir bileşen olduğunu göz önüne sermiştir. \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının en yüksek değerine Ocak ayında, en düşük değerine ise Haziran ayında rastlanmıştır. KOK'ların gaz/partikül dağılımlarının incelendiği çalışmalarda, sıcaklığın artması ile partikül fazda bulunan kirleticilerin buharlaşarak gaz faza geçme eğilimleri olduğu raporlanmıştır (R. Wang ve ark. 2015). Bu nedenle Haziran ayında artan sıcaklıklar ile partikül fazdaki kirleticiler buharlaşma eğilimine girmiş ve düşük konsantrasyonlar elde edilmiştir. OCP'ler aynı özellikleri sebebiyle soğuk havalarda çökme eğilimine girmiş ve en yüksek konsantrasyon Ocak ayında ölçülmüştür.

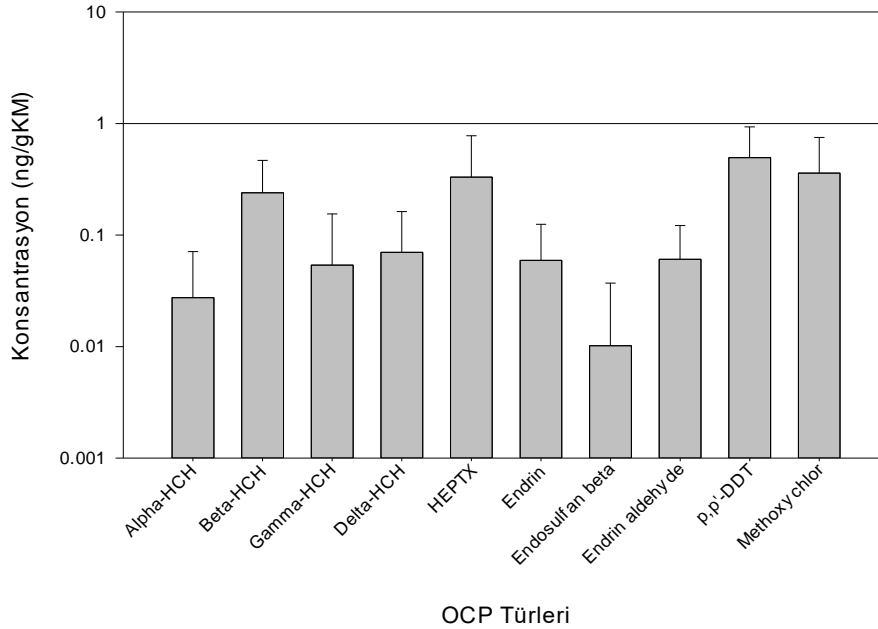


Şekil 4.30. Partikül faz Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Partikül fazda en yüksek konsantrasyona sahip türler incelendiğinde, ilk üç sırada p, p'-DDT, metoksiklor ve HEPX yer almıştır (Şekil 4.31). p,p'-DDT ve metoksiklorün ölçülen türler içerisinde en yüksek $\log K_{OA}$ ve buharlaşma entalpisine sahip türler olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Bu nedenle partikül fazda bulunmak istemeleri teorik olarak makul bulunmuştur. p,p'-DDT ve metoksiklor bu bölgeye benzer şekilde U1 bölgesinde de yüksek seviyelerde saptanmıştır. HEPX, heptaklor izomerleri içerisinde kalıcılığı en yüksek izomerdir. Heptaklorun topraktaki metabolizması sonucu oluşan HEPX'in buharlaşmasının, atmosferdeki seviyeler için en tatmin edici açıklama olduğu raporlanmıştır (T. F. Bidleman ve ark. 1998). HEPX atmosferik çökeltme ya da topraktan olan tozular sebebiyle yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Literatürde bitkiler üzerinde ölçülen partikül faz ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya ulaşılabilmektedir. Yapılan çalışmalarda ise OCP'ler ile ilgili yayınlar görülememiştir. Bitkiler içinde buldukları atmosferik konsantrasyonlardan direkt olarak etkilendiklerinden (Wimmer 1997), karşılaştırma amacıyla dış ortam havası akı ve konsantrasyon çalışmaları kullanılmıştır. Bursa'da raporlanan atmosferik kuru çökeltme akılarında metoksiklor ve HEPX en yüksek seviyedeki türler arasında yer almıştır (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014). Eker ve Taşdemir'in (2008) çalışmasında da metoksiklor yüksek akıya sahip türlerden olmuştur

(Eker ve Taşdemir 2018). Ölçülen yüksek HEPX seviyelerinin literatür ile tutarlı olduğu görülmüştür.

Zeytin yaprağı örneklerindeki partikül fazın toplam (çözünmüş+partikül fazın) Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının $30,30 \pm 18,83$ 'ünü oluşturduğu hesaplanmıştır. Literatürde OCP'lerin bitkilerdeki partikül faz seviyeleri ile ilgili bir çalışmaya ulaşılamamıştır. Bu nedenle ölçülen değerler farklı YUOB'lerin bitkilerdeki partikül faz konsantrasyonları, dış ortam havası konsantrasyonları ve akıları ile karşılaştırılmıştır. Bursa'da iki farklı bölgede zeytin yapraklarındaki partikül faz PCB oranları $37,7 \pm 12,7$ ve $22,0 \pm 7,5$ olarak raporlanmıştır (Verim 2019). Çam iğnelerindeki PAH'ların incelendiği bir çalışmada ise $23,1 \pm 3,4$ partikül faz oranı bildirilmiştir (Yang ve ark. 2007). Bursa'da farklı bölgelerde OCP'lerin partikül faz akı yüzdeleri %28,5 (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014) ve %50,2 (S. Siddik Cindoruk ve Ozturk 2016) bulunmuştur. Dış ortam havası konsantrasyonu ölçümlerinin yapıldığı çalışmalarda ise %23 ile %35 arasında değişen partikül faz oranları bildirilmiştir (S. Siddik Cindoruk 2011, Sanlı ve Tasdemir 2020). Çalışmamızda literatürde raporlanan oranlarla uyumlu partikül faz yüzdeleri hesaplanmıştır.

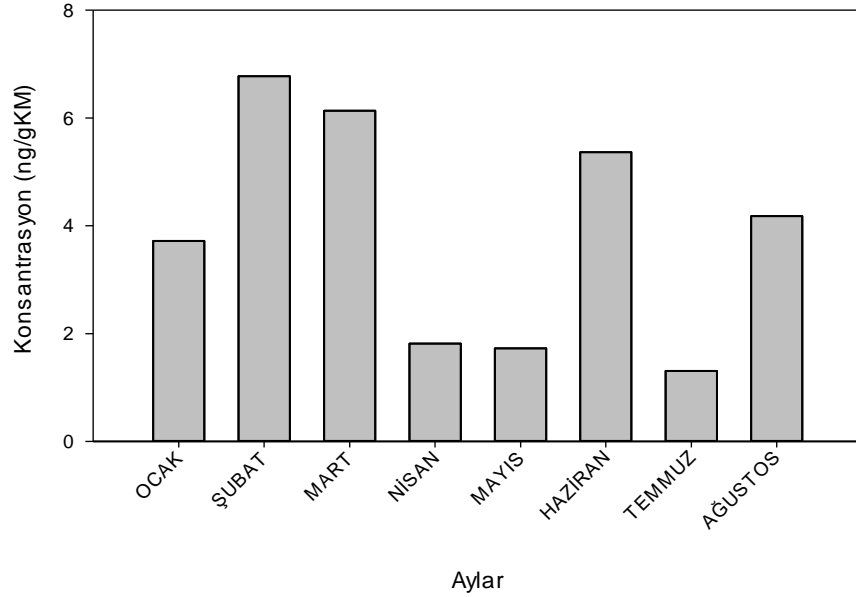


Şekil 4.31. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

Bölgede elde edilen OCP türlerinin partikül faz yüzdeleri %13,17 ile %59,66 arasında değişmekte olup ortalamaları $28,64 \pm 12,99$ olarak hesaplanmıştır. PAH'ların çam iğnelerindeki partikül faz yüzdelerinin araştırıldığı bir çalışmada türlerin partikül faz oranlarının %4,41-%69,92 arasında değiştiği raporlanmıştır (Yang ve ark. 2007). Çalışmada elde edilen değerler bu aralıktadır ve literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Çözünmüş Faz Konsantrasyonları

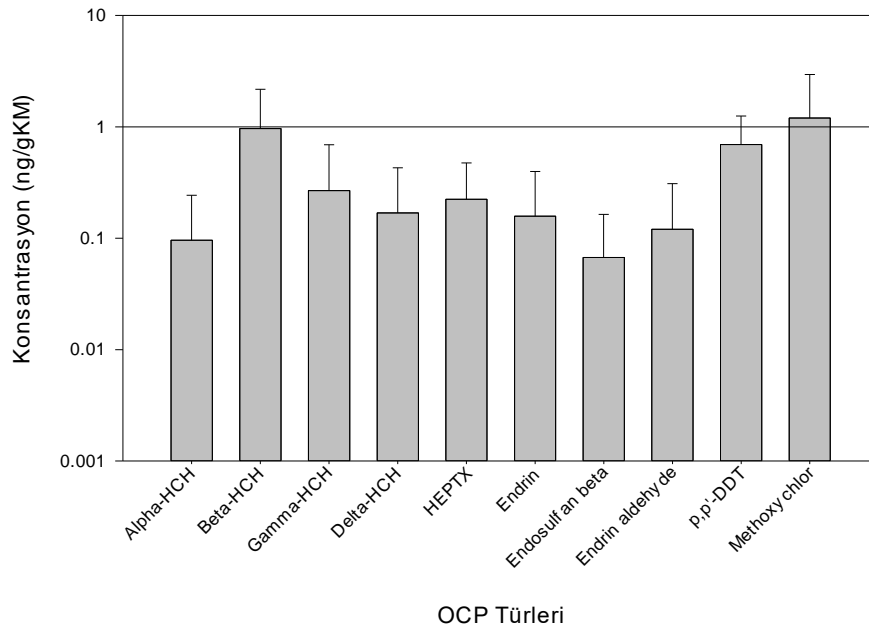
Zeytin yapraklarındaki çözünmüş fazda ölçülen \sum_{10} OCP konsantrasyonları 1,30 ng/g KM ile 6,78 ng/g KM aralığında değişmiş ve ortalamaları $3,88 \pm 2,11$ ng/g KM olarak hesaplanmıştır. Belirlenen değerlerin Çin'de (Niu ve ark. 2017, Qiu ve ark. 2019), Tibet'de (Luo ve ark. 2020) ve İsveç'te (Kylin ve ark. 2003) raporlanan seviyelerle tutarlı ve literatürle karşılaştırılabilir oldukları görülmüştür (Çizelge 2.5). En yüksek ve en düşük seviyeler sırasıyla Şubat ve Temmuz aylarında elde edilmiştir (Şekil 4.32). OCP'ler yarı uçucu özelliklerine uygun olarak (Li ve ark. 2017) sıcak havalarda buharlaşmayı, soğuk havalarda ise yapraklar üzerine çökelmeyi tercih etmişlerdir.



Şekil 4.32. Çözünmüş faz \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çözünmüş fazda en yüksek konsantrasyona sahip türler metoksiklor, β -HCH ve p,p'-DDT olmuştur. Metoksiklor ve p,p'-DDT partikül faz örneklerinde de baskın türler arasında yer almıştır (Şekil 4.33). Farklı bölgelerde bitkiler üzerinde yapılan çalışmalarda

p,p'-DDT'nin (Q. Li ve ark. 2016, Zohair ve ark. 2006) ve β -HCH'nin (Q. Li ve ark. 2016, Tarcau ve ark. 2013) üst seviyelerde raporlandıkları çalışmalara rastlanmıştır. Metoksiklorun yüksek konsantrasyonlarda raporlandığı çalışmalara ise ulaşamamıştır. Bursa'da dış ortam havasında yüksek seviyelerde metoksiklor konsantrasyonlarının bildirilmesi sebebiyle (Cindoruk, 2011; Esen, 2013) bölgesel kirliliğin zeytin yapraklarındaki metoksiklor seviyelerini arttırdığı düşünülmüştür.



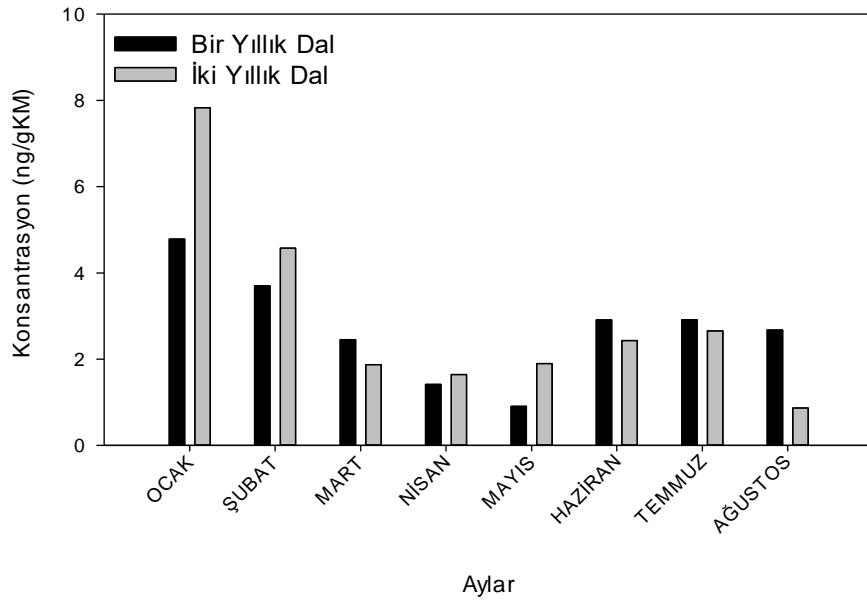
Şekil 4.33. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

Yapraklardaki partikül ve çözünmüş fazda ölçülen tür konsantrasyonları arasında lineer regresyon işlemi uygulandığında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişkiye rastlanamamıştır ($p>0,05$). Bu durum U2 bölgesindeki partikül ve çözünmüş fazın farklı kaynaklardan etkilendiklerini işaret etmiştir.

Dal Konsantrasyonları

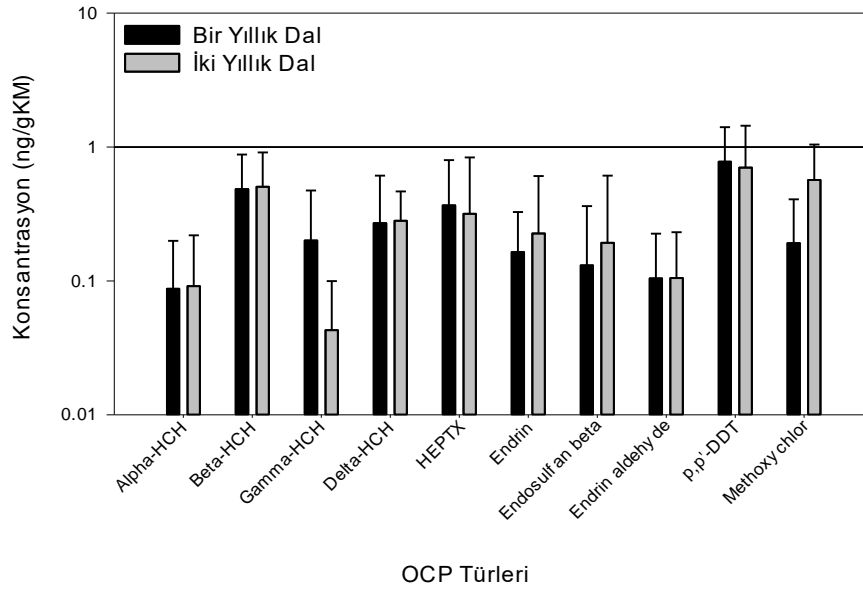
Toplanan zeytin dalı örneklerinden elde edilen \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalamaları bir yıllık dallarda $2,72\pm 1,22$ ng/g KM (0,9-4,79 ng/g KM arasında), iki yıllık dallarda ise $2,97\pm 2,24$ ng/g KM olarak hesaplanmıştır (0,87-7,83 ng/gKM) (Şekil 4.34). Hesaplanan konsantrasyonlar Çin (Qiu ve ark. 2019) ve Tibet'te (Luo ve ark. 2020) raporlanan değerler ile tutarlıdır ve literatürde ulaşılabilen çalışmalardaki OCP

konsantrasyonları ile karşılaştırılabilir mertebelerde olduğu görülmüştür (Çizelge 2.3). Dal örneklerinde elde edilen tür konsantrasyonlarının birbirleri ile karşılaştırılması amacıyla lineer regresyon işlemi uygulandığında yüksek oranda ilişkiye rastlanmıştır ($p<0,01$, $r=0,421$, $n=54$). Elde edilen sonuçlar bir ve iki yıllık dalların benzer kaynaklara maruz kaldıklarını göstermiştir. Bileşen yaşı ile ilgili çalışmalarda bir önceki senenin etkilerinin konsantrasyonlarda gözlemlenebileceği raporlanmıştır (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016). Bu nedenle bir ve iki yıllık dallarda benzer sonuçlara ulaşılması bölgede uzun süreli kaynakların varlığını işaret etmiştir.



Şekil 4.34. Dallardaki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bir yıllık dal örneklerinde p,p'-DDT, β -HCH ve HEPX en yüksek seviyelerde iken, iki yıllık dallarda p,p'-DDT, metoksiklor ve β -HCH üst sıralarda bulunmuştur (Şekil 4.35). Metoksiklor bir yıllık dallarda üst seviyelerde değilken, iki yıllık dallarda bir önceki sene maruz kalınan kirlilikler (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016) sebebiyle yüksek seviyelerde görülmüştür.



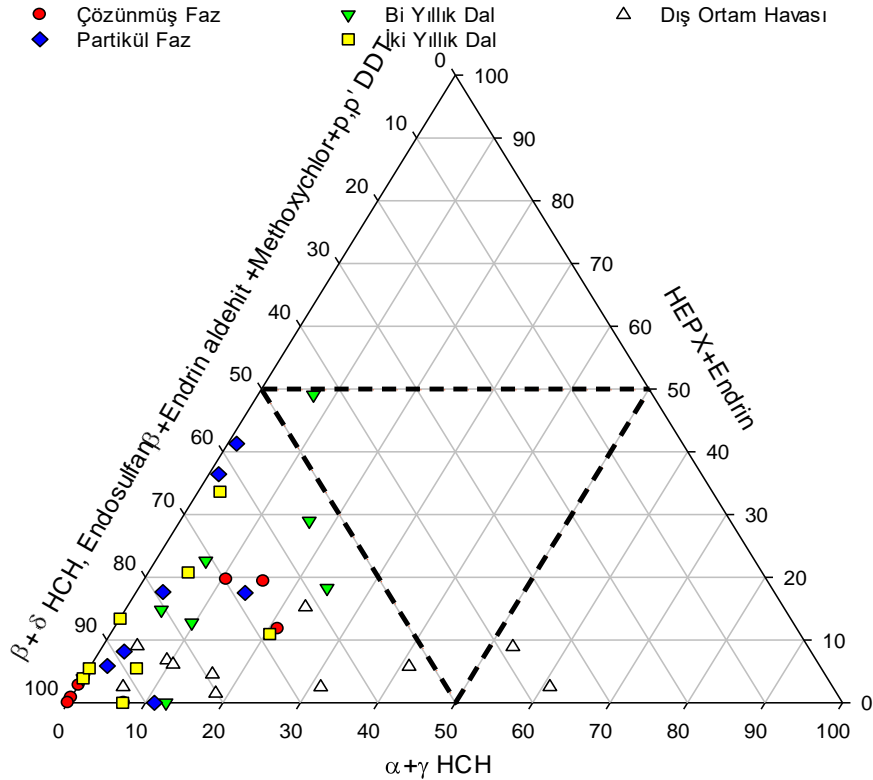
Şekil 4.35. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

U2 bölgesinde dış ortam havası ve zeytin ağacı bileşeni örnekleri toplanmıştır. İncelenen bu örneklerin maruz kaldığı kaynak farklılıkları COD analizi ile belirlenmiştir. Dış ortam havası, yapraklardaki çözülmüş faz, yapraklardaki partikül faz, bir yıllık dal ve iki yıllık dal örnekleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi amacıyla 10 adet COD analizi yapılmıştır. Analizler sonucunda elde edilen değerler 0,27 ile 0,98 aralığında yer almıştır. 0,2'den büyük değerlerin incelenen örneklerin farklı kaynaklardan etkilendiklerini gösterdiği bildirilmiştir (Kong ve ark. 2010, Krudysz ve ark. 2008, Wilson ve ark. 2006). Çalışmada belirlenen bileşenler farklı kaynaklardan etkilendiklerinden, incelenmeleri önem taşımaktadır. En düşük COD değerine bir ve iki yıllık dallar arasında ulaşılmıştır. Bir yıllık ve iki yıllık dallar ağacın aynı bileşeni olması sebebiyle yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bununla beraber bileşen yaşı sebebiyle ulaşılan sonuçlar farklılaşmıştır (Luo ve ark. 2020). En yüksek COD değeri ise yapraklardaki partikül faz ile dış ortam havası konsantrasyonu arasında hesaplanmıştır. Dış ortam konsantrasyonlarının örneklemede kullanılan PUF disk içeren pasif hava örnekleyiciler genel olarak gaz fazdaki kirleticileri tuttuklarından, partikül faz örnekleri ile daha az benzemeleri teorik olarak makul bulunmuştur.

Tür Dağılımları

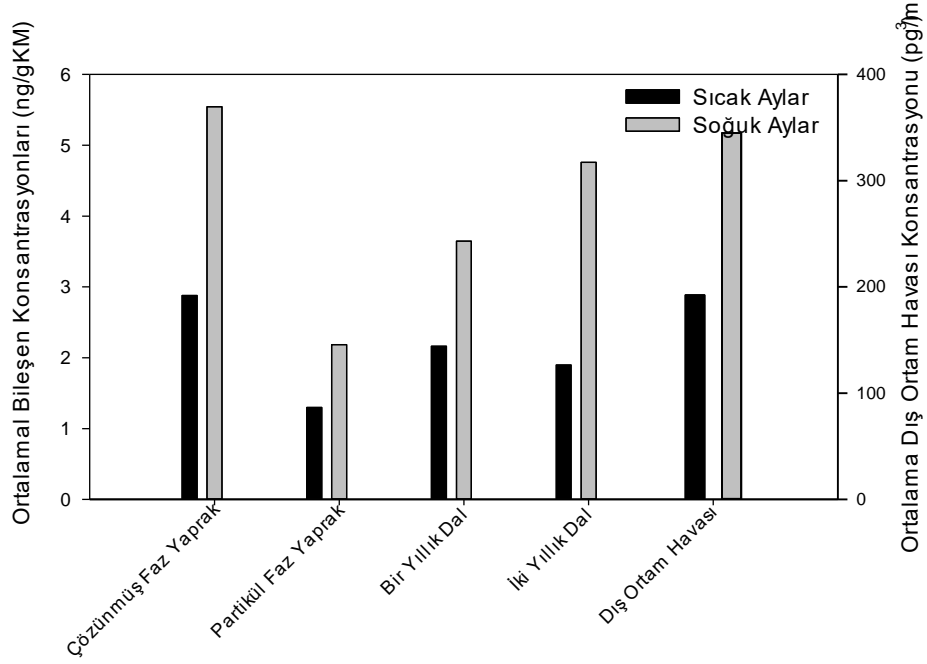
Zeytin bileşenleri ve dış ortam havası seviyeleri değerlendirilirken üst sıralardaki türlere değinilse de, baskın OCP gruplarının net bir şekilde belirlenebilmesi için üçlü grafik kullanılmıştır (Şekil 4.36). U2 bölgesinde ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarında iki örnek düşük $\log K_{OA}$ 'ya sahip türlerin (α -HCH ve γ -HCH) oluşturduğu bölgede yer almıştır. α -HCH ile γ -HCH en düşük molekül ağırlığına ve buharlaşma entalpisine de sahip türler olduklarından (Toxics 2011) gaz faza geçmeye en istekli OCP'ler oldukları görülmüştür. Bununla beraber dış ortam havasındaki baskın türleri genel olarak $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) oluşturmuştur. Bir örnek dışında zeytin bileşenlerinin hepsinde de $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük türler baskın gruplar olarak yer almıştır. Bu durum U2 bölgesinde toplanan zeytin ağacı bileşenlerinin dış ortam havası ve bölge genelindeki baskın türler ile ilgili tutarlı bilgi verebileceğini işaret etmiştir.



Şekil 4.36. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

U2 bölgesinden toplanan dış ortam havası ve zeytin bileşeni örneklerindeki OCP seviyelerinin sıcak ve soğuk mevsimlerdeki değişimleri incelenmiş ve Şekil 4.37’ de sunulmuştur. Zeytinliklerde ilaçlamaların yapıldığı dönemin Nisan, Mayıs ve Haziran ayları olduğu bildirilmiştir (Anonim 2016). Bu aylarda ölçülen dış ortam havası ve zeytin bileşeni konsantrasyonları incelendiğinde ciddi bir artışa rastlanmamıştır (Şekil 4.28, Şekil 4.30, Şekil 4.32, Şekil 4.34). Bölgedeki zeytinliklerin bakım ve ilaçlamaları BUÜZF tarafından yapıldığı öğrenilmiştir. Yasaklanmış kimyasalların (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p’DDT ve metoksiklor) kullanılmaması sebebiyle, bu dönemde bir artış görülmemiştir.



Şekil 4.37. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Çalışmada ölçülen dış ortam havası ve zeytin bileşeni konsantrasyonları ile seçilen meteorolojik parametreler (sıcaklık, yağış, rüzgar hızı ve karışma yüksekliği) korele edilmiştir. Korelasyon sonuçları Çizelge 4.5’de sunulmuştur. Bölgede ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının rüzgar hızı, sıcaklık ve yağış ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

İki yıllık zeytin dalları da dış ortam havasına benzer şekilde sıcaklık, karışma yüksekliği ve yağış ile istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar vermişken, zeytin yapraklarındaki partikül faz ise sadece karışma yüksekliği ile ilişkili bulunmuştur. Bileşenlerin karışma yüksekliği ve sıcaklık ile ilişkilerinin negatif yönde olduğu görülmüştür. Sıcaklıkların artması ile yarı uçucu özellikte olan OCP'lerin (Kalina ve ark. 2017) buharlaşması ve konsantrasyonlarının azalması teorik olarak makul olmakla beraber; karışma yüksekliklerinin artmasıyla bölgedeki kirlilik seyredtiğinden, bileşenlerde daha düşük seviyeler görülmüştür. İki yıllık dal ve dış ortam havası örneklerinde ise yağış ile görülen ilişkinin, bölgedeki yağışların konsantrasyonları arttırmasını işaret etmediği düşünülmüştür. Yerel kaynaklar sebebiyle yüksek seviyelerin ölçüldüğü aylarda yağışların da artması, istatistiksel olarak anlamlı sonuçların oluşmasına neden olmuştur. Genç zeytin ağacı bileşenlerinde (yapraklardaki çözünmüş faz, partikül faz ve bir yıllık dal) ise meteorolojik etmenler ile bir ilişkiye rastlanmamıştır. Hızlı büyüme dönemindeki kütle artışına bağlı konsantrasyon azalmaları (Dai ve ark. 2009) sebebiyle, meteorolojik parametrelerin etkileri maskelenmiş olabilir.

Kaynak Belirlenmesi

Çalışmada toplanan örnekler ile uygulanan ilk kaynak belirleme yöntemi olarak α -HCH/ γ -HCH oranları belirlenmiştir. Bu oran ile bölgedeki Lindan ya da teknik HCH kullanımı belirlenmiştir. Birden çok küçük oranların Lindan kullanımını, 3-7 arasında oranların HCH kullanımını ve birden büyük oranların eski yada taşınım kaynaklı HCH kirliliğini işaret ettiği bildirilmiştir (Dai ve ark. 2009, Kuzu 2016, Q. Li ve ark. 2016, Y. Wang ve ark. 2012, D. Xu ve Zhong ve ark. 2004). Dış ortam havasında 0,12-1,75, yapraklardaki çözünmüş fazda 0,10-0,68, partikül fazda 9,83, bir yıllık dallarda 0,06-0,68 ve iki yıllık dallarda 3,00-50,25 arasında değişen oranlar hesaplanmıştır. Dış ortam havası konsantrasyonlarında elde edilen oranlar güncel kullanımı işaret eden değerler arasında yer almamıştır. Bununla beraber bir yıllık ve iki yıllık dal örneklerinde sadece Mart ayında Lindan kullanımı işaret eden oranlara rastlanmıştır. Dış ortam konsantrasyonları ve zeytin yapraklarında lindan kullanımını işaret eden oranlar görülmediğinden, ulaşılan oranlara aktif kullanımın sebep olmadığı düşünülmüştür. Bitki içi taşınım sebebiyle ve metabolik faaliyetler (Pfausch 2016) ile değişen konsantrasyonlar, dal örneklerinde hesaplanan oranları etkilemiş olabilir (Graham ve ark. 2004).

Çizelge 4.5. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Partikül Faz	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Dış Ortam Havası	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksesliği
Çözünmüş Faz	0,213	0,274	0,366	0,149	0,0466	-0,103	0,0875	-0,12
	0,078	0,015	<0,001	0,202	0,684	0,368	0,443	0,292
	69	78	78	75	79	79	79	79
Partikül Faz		0,376	0,35	0,234	-0,099	-0,225	0,187	-0,274
		0,001	<0,001	0,058	0,412	0,060	0,121	0,025
		69	69	66	70	70	70	70
Bir Yıllık Dal			0,54	0,226	0,119	-0,102	0,101	-0,133
			<0,001	0,051	0,183	0,255	0,261	0,136
			127	75	127	127	127	127
İki Yıllık Dal				0,224	0,091	-0,27	0,281	-0,274
				0,053	0,304	0,002	0,001	0,001
				75	127	127	127	127
Dış Ortam Havası					0,2	-0,215	0,423	-0,131
					0,031	0,020	<0,001	0,16
					116	116	116	116
Rüzgar Hızı						0,043	0,251	0,132
						0,547	<0,001	0,068
						192	192	192
Sıcaklık							-0,803	0,879
							<0,001	<0,001
							192	192
Yağış								-0,655
								<0,001
								192

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

Anlamlılık seviyesi (p)

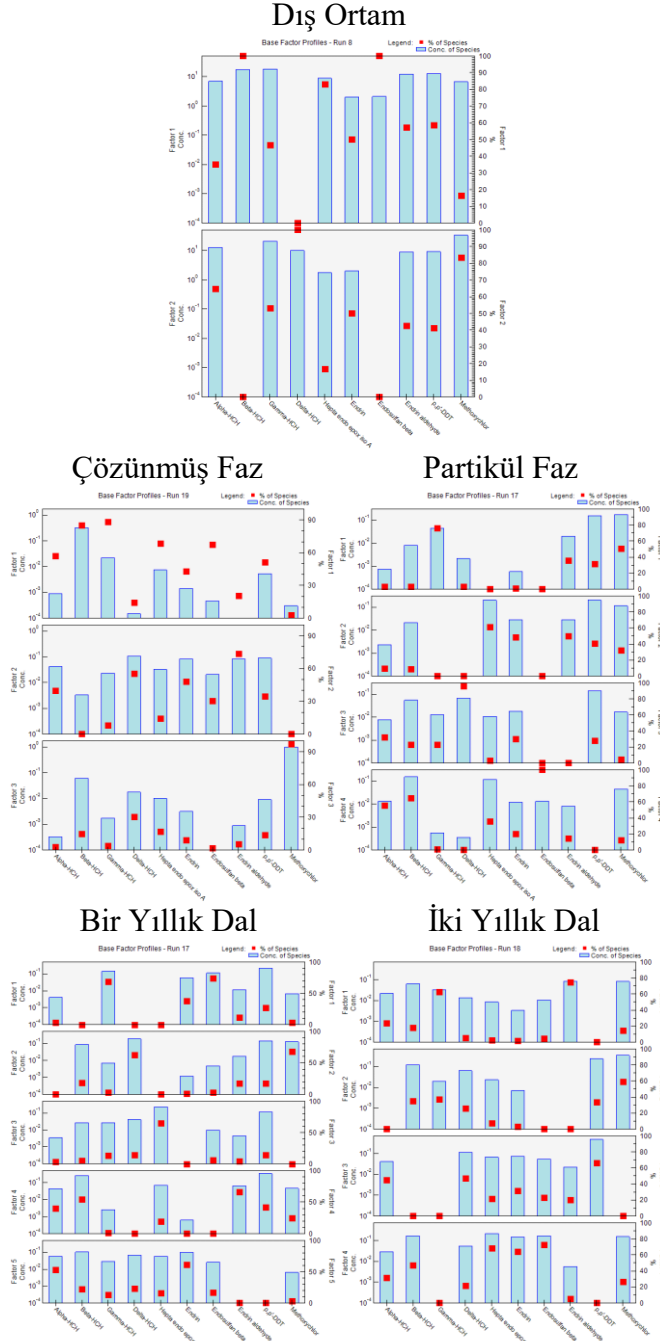
Örnek Sayısı (n)

Kaynak belirleme çalışmalarında ikinci olarak boyut azaltma yöntemi kullanılmıştır. PMF modeli PCA'ya göre bileşenlerin birbirlerine dik olma zorunluluğunun olmaması, belirsizliklerin hesaplamaya dahil edilebilmesi ve pozitifliğe zorlayan bir yaklaşım olması sebebiyle tercih edilmiştir (Ringnér 2008). Bu yöntemde veri kümesinin ayrılacağı bileşenler belirlenirken, PCA yöntemi uygulanmış ve özdeğerleri 1'den büyük olan bileşen sayısı baz alınmıştır. Dış ortam havası örneklerinde birinci bileşende β -HCH,

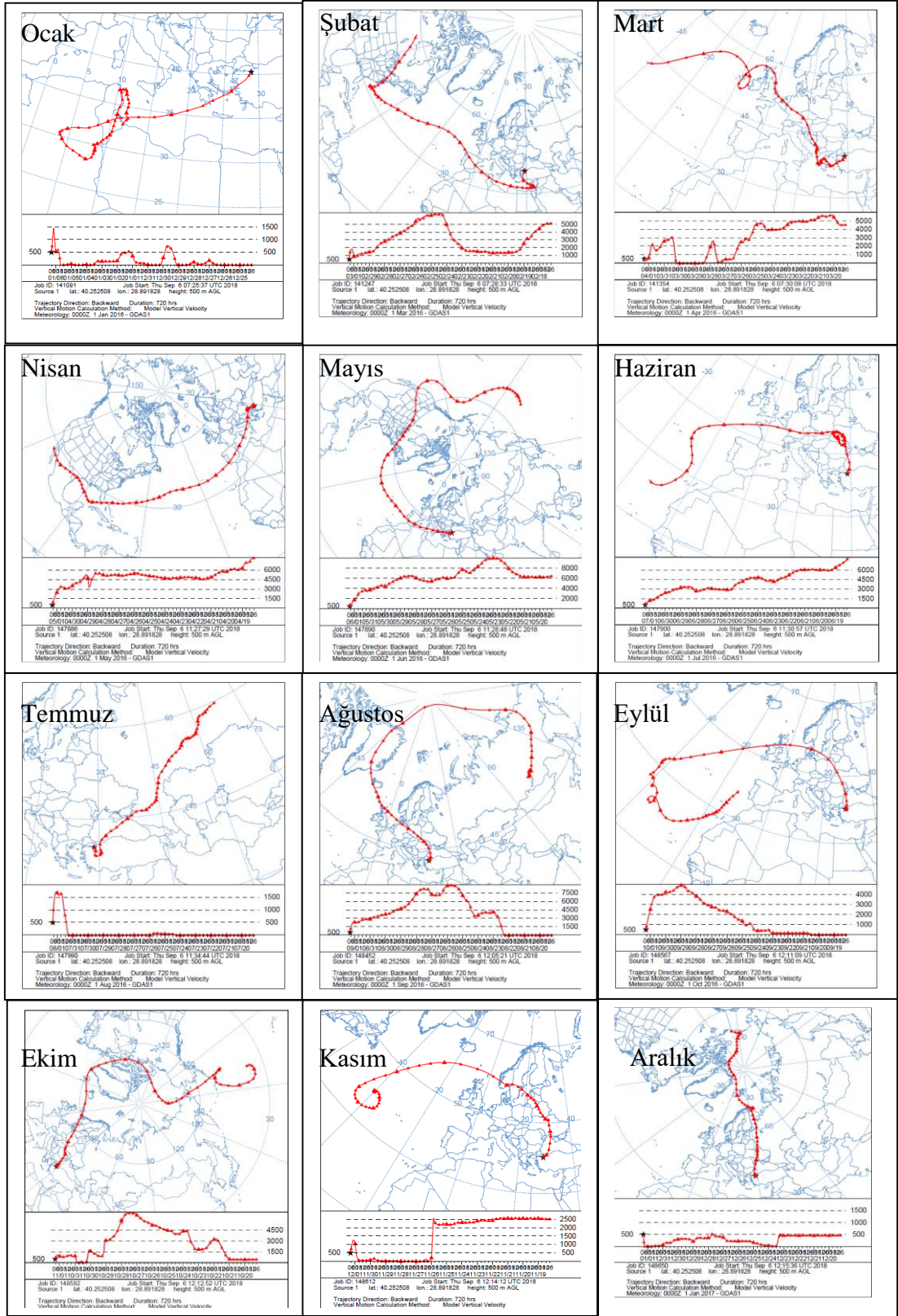
HEPX ve endosulfan- β bulunmuştur (Şekil 4.38). HEPX'in kirlenmiş topraktan buharlaşmalar sebebiyle dış ortam havasında görülen bir OCP türü olduğu raporlanmıştır (Terry F. Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007). Bu nedenle birinci bileşenin topraktan buharlaşmayı işaret ettiği düşünülmüştür. α -HCH, δ -HCH ve metoksiklor türleri ikinci bileşenle yüksek oranda ilişkilidir. α -HCH/ γ -HCH oranlarında güncel kullanımı işaret eden bir orana rastlanmadığından bu bileşen atmosferik taşınım ile ilişkilendirilmiştir. Yaprak örneklerinde birinci bileşende, dış ortam havasında toprak kaynaklı olarak görülen türler ile beraber β -HCH'de bulunmuştur. İkinci bileşende ise dış ortam havası ile benzer bir türe rastlanmamıştır. Üçüncü bileşende metoksiklor tek başına bulunurken, dış ortam havasındaki atmosferik taşınım kaynaklı diğer türler çözünmüş fazda görülmemiştir. Bu durum yapraktaki çözünmüş faz ve dış ortam örnekleri OCP kaynaklarından benzer şekilde etkilenseler de, bazı farklılıklar görülebileceğini işaret etmiştir. Partikül faz örneklerinde HEPX tek başına bir bileşende iken, β -HCH ve endosulfan- β farklı bir bileşende saptanmıştır. Dış ortam havası konsantrasyonlarında ise bu türler aynı bileşende görülmüştür. Partikül fazda bunun dışında bir benzerlik görülmezken, dış ortam havası konsantrasyonlarının topraktan kaynaklanan kısmıyla olan benzerlik dikkat çekmiştir. Bir yıllık dallarda dış ortam konsantrasyonlarında atmosferik taşınım sebebiyle görülen δ -HCH ve metoksiklor aynı bileşendedir. Bununla beraber toprak kaynaklı HEPX tek başına bir bileşendedir. İki yıllık dallarda ise HEPX ve endosulfan- β 'nin aynı bileşende olması dışında dış ortam havası konsantrasyonlarına benzerlik saptanmamıştır. Dal örnekleri özellikle toprak kaynaklı kirlilik açısından dış ortam konsantrasyonlarına benzerken, yaşın artmasıyla ilişkiler azalmıştır.

U2 bölgesinde toplanan örneklerle uygulanan son kaynak belirleme çalışması ise bölgeye ulaşan hava kütlelerinin geri izleme rotalarının modellenmesi olmuştur. Bu amaçla HYSPLIT geri izleme modeli kullanılmıştır. Oluşturulan geri izleme rotaları Şekil 4.39'te sunulmuştur. Dış ortam havası, zeytin yaprağı partikül faz, bir yıllık dal ve iki yıllık dal konsantrasyonları için Ocak, zeytin yaprağı çözünmüş faz konsantrasyonları için Şubat ve Mart aylarında yüksek seviyelerin ölçüldüğü görülmüştür. Bu aylardaki geri izleme rotaları uzun mesafeli kaynakların belirlenmesi amacıyla değerlendirildiğinde ortak bir noktaya ulaşılamamıştır. Daha yakın kaynakların belirlenmesi amacıyla bölgesel ölçekte (Anonim 2007) değerlendirmeler yapıldığında ise güneybatı yönünden gelen hava

kütleleri ile yüksek seviyelere ulaştığı belirlenmiştir. Bölgenin güneybatısında bulunan Ulubat Gölü ve çevresindeki tarımsal faaliyetler ile Hasanağa Organize Sanayi Bölgesi'nin önemli kaynaklar oluşturabilecekleri düşünülmüştür.



Şekil 4.38. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenleri için PMF sonuçları

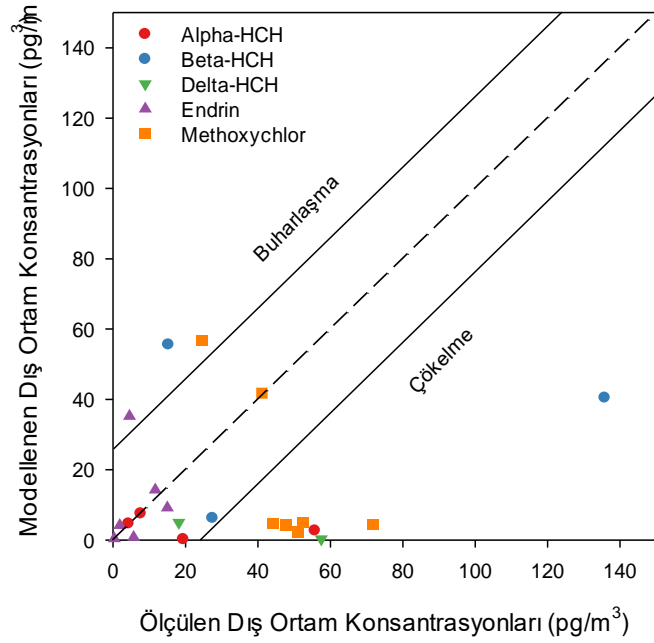


Şekil 4.39. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 Ay)

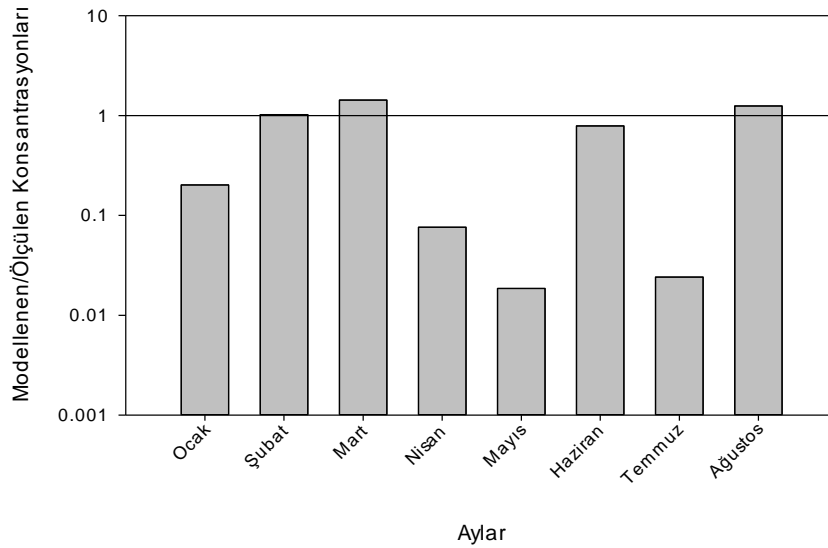
Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Ağaç kabukları ve çam iğneleri kullanılarak farklı bölgelerdeki atmosferik KOK konsantrasyonlarının belirlendiği çalışmalar literatürde yaygınlaşmıştır (Odabasi ve ark. 2016, St-Amand ve ark. 2007, 2009a). Yapılan çalışmada zeytin yaprakları ve dalları kullanılarak atmosferik OCP kirliliği modellenmiştir.

Yapraklardaki OCP seviyeleri kullanılarak dış ortam havası konsantrasyonlarının hesaplanmasında St-Amand ve ark.nın 2009 yılında yayınladıkları model kullanılmıştır (St-Amand ve ark. 2009b). Σ_5 OCP konsantrasyonları gaz faz için $2,66 \text{ pg/m}^3$ ile $92,28 \text{ pg/m}^3$, partikül faz için $0,58 \text{ pg/m}^3$ ile $10,70 \text{ pg/m}^3$ arasında değişmiştir. Ortalama konsantrasyonlar ise aynı sırayla $45,82 \pm 36,74 \text{ pg/m}^3$ ve $4,24 \pm 3,47 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bölgedeki dış ortam Σ_5 OCP konsantrasyonları ise $117,21 \pm 69,83 \text{ pg/m}^3$ ölçülmüştür. Modellenen değerler ölçülenlerden düşük olsalar da mukayese edilebilir seviyelerde oldukları görülmüştür. Modellenen ve ölçülen konsantrasyonların ilişkilerinin incelenmesi amacıyla uygulanan lineer regresyon ($p > 0,05$) ve t-testi ($p < 0,05$) sonuçlarında, istatistiksel olarak ilişkili olmadıklarını belirten değerlere ulaşılmıştır. St-Amand ve ark. (2009) dolaylı ve direkt kayıplar ile sıcaklık gibi meteorolojik parametrelerin modele dahil edilmediğini belirtmiştir. Bölüm 4.3.2.6'da ise ölçülen dış ortam konsantrasyonları meteorolojik parametreler ile ilişkiliyken, dış ortam konsantrasyonlarının ilişkili olmadıkları bildirilmiştir. Belirlenen seviyeler bu nedenle farklılaşmıştır. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.40'da gösterilmiştir. Modellenen/ölçülen konsantrasyon oranlarında Şubat, Mart ve Ağustos aylarında birden büyük değerler elde edilmiştir. Sonuçlar bu aylarda OCP'lerin yaprak üzerine çökme, diğer aylarda ise yapraklardan buharlaşma eğiliminde olacaklarını işaret etmiştir. Modele göre dengeye en fazla yaklaşılan ay ise Şubat ayı olmuştur (Şekil 4.41).



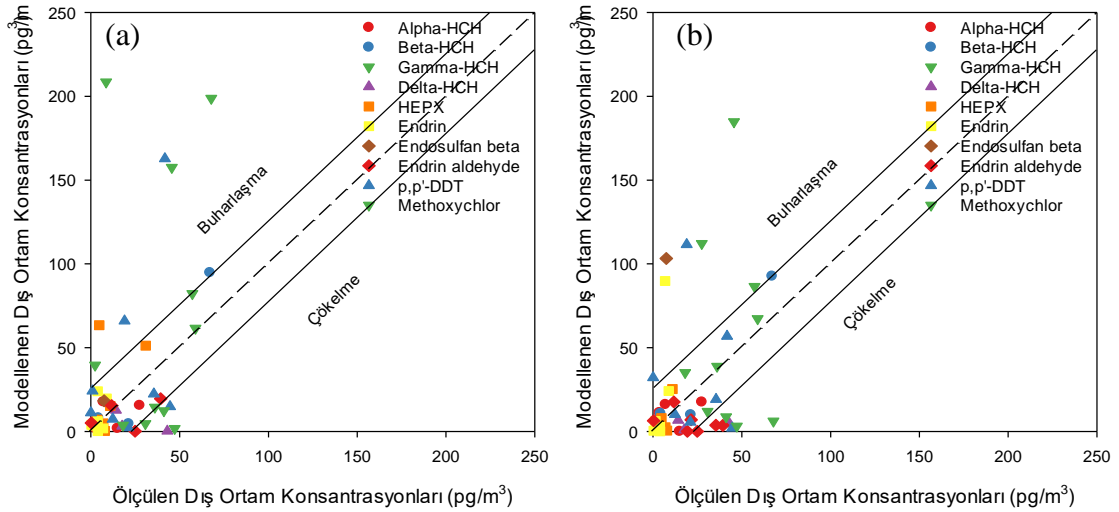
Şekil 4.40. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



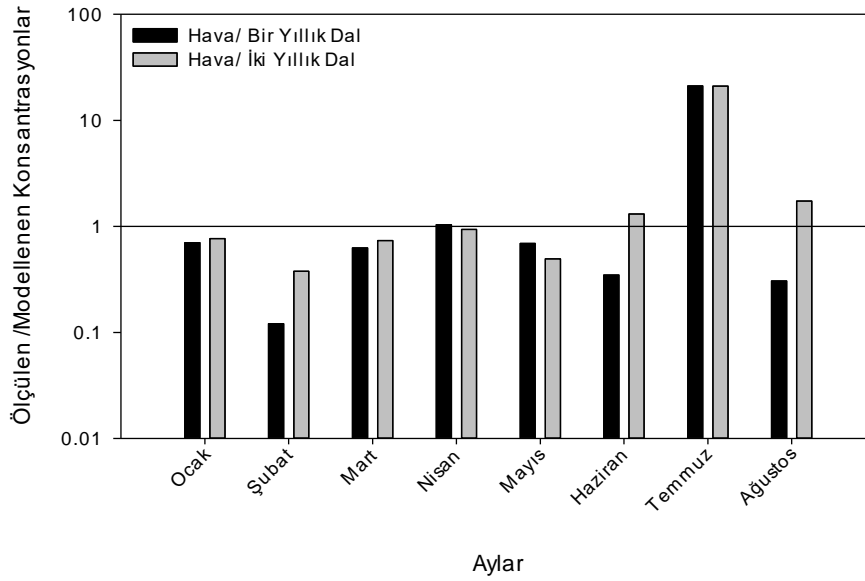
Şekil 4.41. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çalışma kapsamında bir diğer model olarak Zhao ve ark.nın 2008 yılında, çam kabukları ile oluşturdukları modeldir kullanılmıştır. Bu model çam dallarında ölçülen OCP seviyeleri kullanılarak çalıştırılmıştır. Bir yıllık dallardan modellenen dış ortam havası

Σ_{10} OCP konsantrasyonları $14,97 \text{ pg/m}^3$ ile $1205,59 \text{ pg/m}^3$ arasında, iki yıllık dallardan modellenenler ise $15,35 \text{ pg/m}^3$ ile $866,80 \text{ pg/m}^3$ arasında değişmiştir. Bir yıllık ve iki yıllık dallar için ortalama Σ_{10} OCP konsantrasyonları ise sırasıyla $465,90 \pm 413,06 \text{ pg/m}^3$ ve $299,39 \pm 279,54 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bölgede ölçülen dış ortam konsantrasyonlarının ($184,47 \pm 176,68 \text{ pg/m}^3$) bu değerler ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Modellenen ve ölçülen değerlerin ilişkileri lineer regresyon ile incelendiğinde bir yıllık ($p < 0,01$; $r = 0,520$, $n = 48$) ve iki yıllık ($p < 0,05$; $r = 0,306$, $n = 47$) dal örnekleri ile istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum zeytin dallarının genel olarak bölge atmosferindeki OCP kirliliğini temsil edebileceğini göstermiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.42 a, b’de gösterilmiştir. Bir yıllık dallar kullanılarak modellenen konsantrasyonların Nisan ve Temmuz aylarında ölçülenlerden düşük olduğu saptanmıştır (Şekil 4.43). Bu aylarda atmosferde bulunan OCP’lerin bir yıllık dallara geçme eğilimde olmaları anlaşılmıştır. İki yıllık dallarda ise Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında OCP’lerin atmosferden zeytin dallarına çökme eğiliminde olmaları sonucu ortaya çıkmıştır. Her iki dal grubunda da dengeye en çok Nisan ayında yaklaşmıştır.



Şekil 4.42. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)

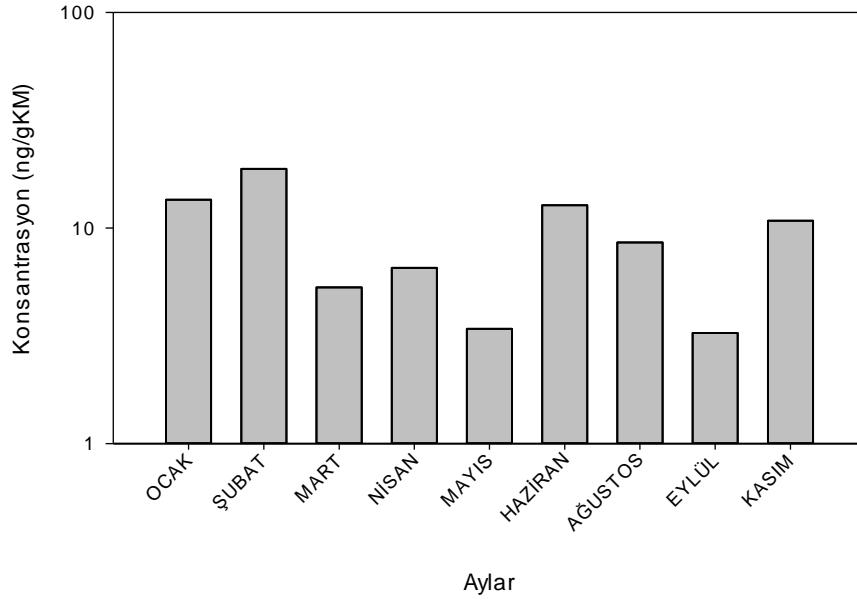


Şekil 4.43. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

4.2.3. Çam Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

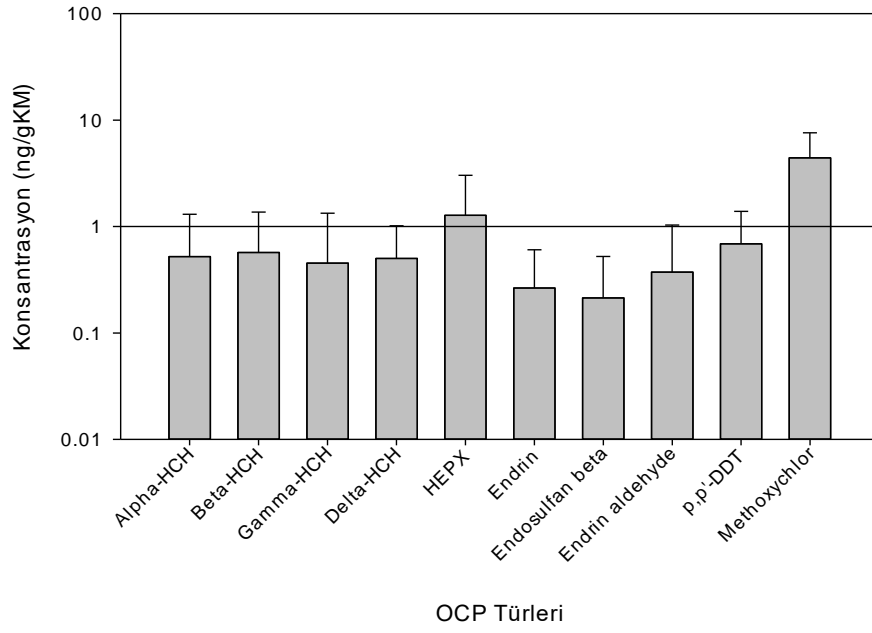
Çam İğnesi Konsantrasyonları

Çalışma kapsamında çam iğnelerindeki birikimin incelenmesi amacıyla son yılın iğne örnekleri kullanılmıştır. Bu bölgedeki $\sum_{10}OCP$ konsantrasyonları 3,26-18,48 ng/gKM aralığında değişmiştir (Şekil 4.44). Ortalamaları $9,23 \pm 5,22$ ng/gKM olan bu konsantrasyonların, literatürde raporlanan veriler ile tutarlı oldukları görülmüştür (Al Dine ve ark. 2015, Lei ve ark. 2015, Romanić ve Klinčić 2012, D. Xu ve Deng ve ve ark. 2004). Analizlerde hedeflenen \sum_4HCH konsantrasyonlarının ortalamaları $1,99 \pm 1,82$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin Çin’de geri plan bölgelerde ölçülenler ile benzer seviyelerde olduğu görülmüştür (Lei ve ark. 2015). Çalışmamızda ölçülen p,p’-DDT konsantrasyonları ise Hırvatistan’da raporlanan sonuçlar arasında kalmıştır (Romanić ve Klinčić 2012). Lei ve ark. 2015 yılında 1,11-2,68 ng/gKM aralığında değişen endosulfan- β konsantrasyonları bildirmiştir ve bu değerlerin U2 bölgesinde ölçülenlerden oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Lei, Ran ve ark. 2015). HEPX seviyeleri ise raporlanan değerler arasında bulunmuştur (Al Dine ve ark. 2015, Lei ve ark. 2015). Ölçülen tür konsantrasyonlarının da raporlanan değerler ile tutarlı olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 2.5).



Şekil 4.44. Çam iğnesi Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çam iğnelerindeki en yüksek konsantrasyona sahip türlerin metoksiklor ve HEPX olduğu görülmüştür (Şekil 4.45). HEPX'in, heptaklor izomerleri arasında kalıcılığı en yüksek izomer olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Bu nedenle yüksek seviyelerde ulaşmış olabilir. HEPX Fransa'daki bir çalışmada kentsel ve kırsal bölgelerdeki çam iğnelerinde görülmezken, banliyö karakterindeki bir bölgede ölçülebilir seviyelerde olduğu raporlanmıştır (0,15-0,3 ng/g) (Al Dine ve ark. 2015). Çin'de üç farklı bölgede yapılan çalışmada ise her örnekleme noktasında HEPX'e rastlanmıştır (0,9-3,38 ng/gKM) (Lei ve ark. 2015). Bu çalışmada ölçülen HEPX konsantrasyonları raporlanan değerler arasında kalmıştır. Çam iğnelerinde yüksek seviyede ölçülen bir diğer tür ise metoksiklördür. Literatürde yapılan çalışmalarda bitki bileşenlerindeki metoksiklor seviyelerinin üst sıralarda olmadığı görülmüştür (Chourasiya ve ark. 2015, Zohair ve ark. 2006). Bursa'da dış ortam havasında yapılan çalışmalarda metoksiklor baskın OCP'ler arasında bulunmuştur (Cindoruk, 2011, Esen, 2013). Bununla beraber U1 ve U2 bölgesinde incelenen zeytin yaprağı ve çam iğnesi örneklerinde de metoksiklorun üst sıralarda olması, bölgedeki metoksiklor kirliliğine işaret etmiştir.

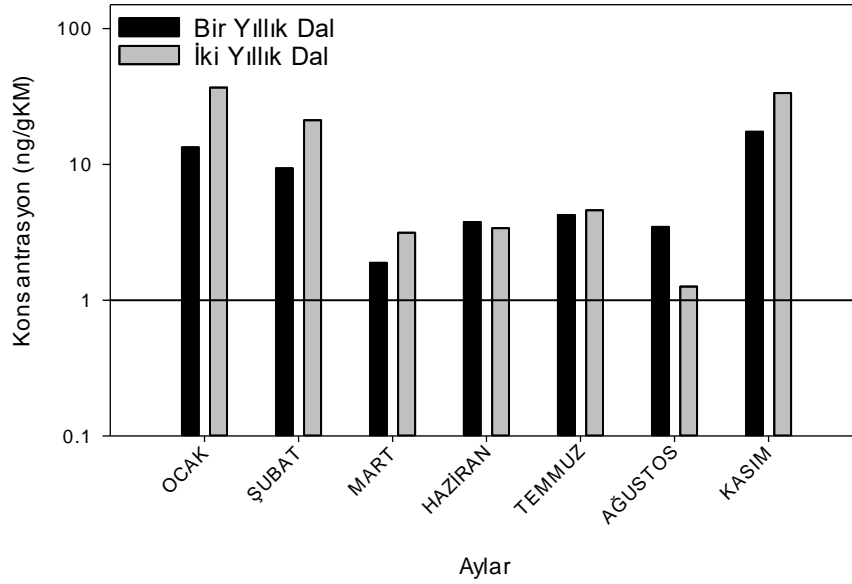


Şekil 4.45. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları

Dal Konsantrasyonları

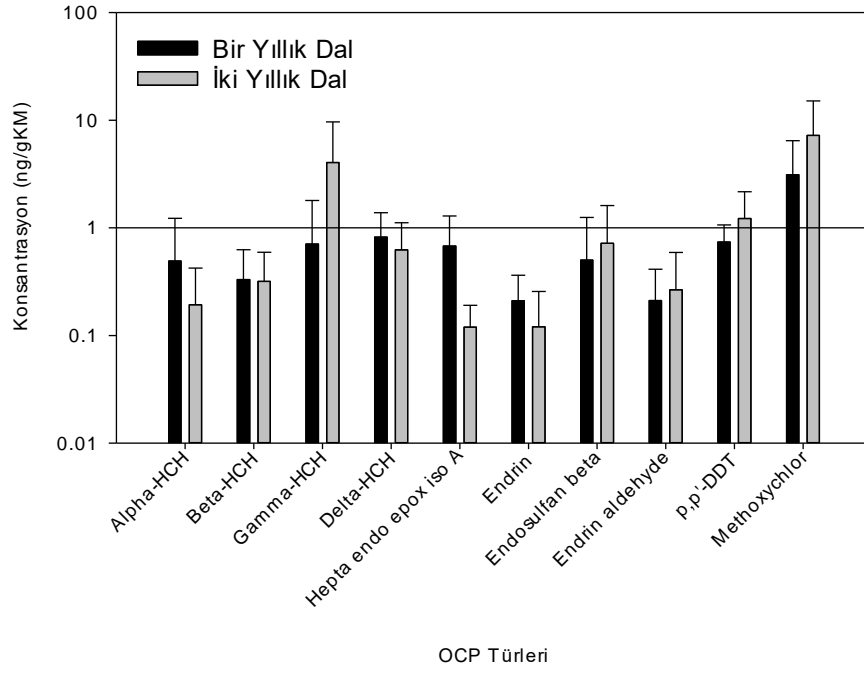
Toplanan çam örneklerinde bir yıllık ve iki yıllık dallar birbirinden ayrı olarak incelenmiştir. Bu yolla çam bileşenlerinin yaşının, OCP birikimiyle olan ilişkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Bir yıllık dallarda ölçülen Σ_{10} OCP konsantrasyonunun ortalaması $7,65 \pm 5,89$ ng/gKM iken (1,88-17,40 ng/gKM arasında), iki yıllık dallarda $14,86 \pm 15,45$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır (1,26-36,83 ng/gKM arasında) (Şekil 4.46). Literatür çalışmaları incelendiğinde, ağaç dallarındaki OCP seviyeleri ile ilgili değerlere ulaşamamıştır. Bu nedenle ölçülen seviyeler farklı ağaç bileşenleri ile karşılaştırılmıştır. Çin'de çam iğneleri (Σ_8 OCP=15,3 ng/g) ile ginko bitkisinde (Σ_8 OCP=14,2 ng/g) (Dai ve ark. 2008) ve Nepal'de çam kabuğunda (Σ_6 OCP=6,29 ng/gKM) (X. Wang ve ark. 2020) raporlanan değerler ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bununla beraber ölçülen konsantrasyonların literatür ile kıyaslanabilir seviyelerde olduğu görülmüştür (Çizelge 2.5). İki yıllık dallarda elde edilen konsantrasyonların bir yıllık dallardan daha büyük olduğu dikkat çekmiştir. Odabasi ve ark. 2016'yılında yayınladıkları çalışmada, iki yıllık çam iğnelerinin bir yıllık iğnelere göre daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduklarını raporlamıştır. Çam iğnelerinin kalıcılığı yüksek kirleticilere daha uzun süre maruz kalmaları sebebiyle böyle bir durumun oluştuğu bildirilmiştir (Odabasi ve ark. 2016). İki yıllık çam dalları da OCP'lere daha uzun süreler maruz kaldıklarından, bir yıllık dal

örneklerinden daha yüksek seviyelere ulaşmışlardır. Odabasi ve ark.nın (2016) bildirdiği gibi bu çalışmada da çam iğnelerinde dal örneklerinden daha yüksek konsantrasyonlara ulaşılmıştır.



Şekil 4.46. Dallardaki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bir yıllık dallar için en baskın türlerin sırasıyla metoksiklor, δ -HCH ve p,p'-DDT olduğu görülmüştür. İki yıllık dallar için ise bu OCP'ler metoksiklor, γ -HCH ve p,p'-DDT şeklindedir. Bir yıllık örneklerde 7. Sırada olan γ -HCH iki yıllık dal örneklerinde daha üst sıralara ulaşmıştır (Şekil 4.47). İki yıllık dalların önceki dönemlerde maruz kaldıkları kirlilikler sebebiyle (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016) baskın türler farklılaşmıştır. Bunu yanında bileşenlerdeki metabolik faaliyetlerin de ölçülen seviyeler üzerinde etkili olduğu raporlanmıştır (Pfautsch 2016). Bir yıllık ve iki yıllık dallarda elde edilen tür konsantrasyonları arasında lineer regresyon işlemi uygulandığında ise istatistiksel olarak yüksek oranda ilişkili oldukları görülmüştür ($p < 0,01$, $r = 0,872$ $n = 66$). Bu durum bir ve iki yıllık dalların benzer kaynaklardan etkilenebildiklerini işaret etmiştir.



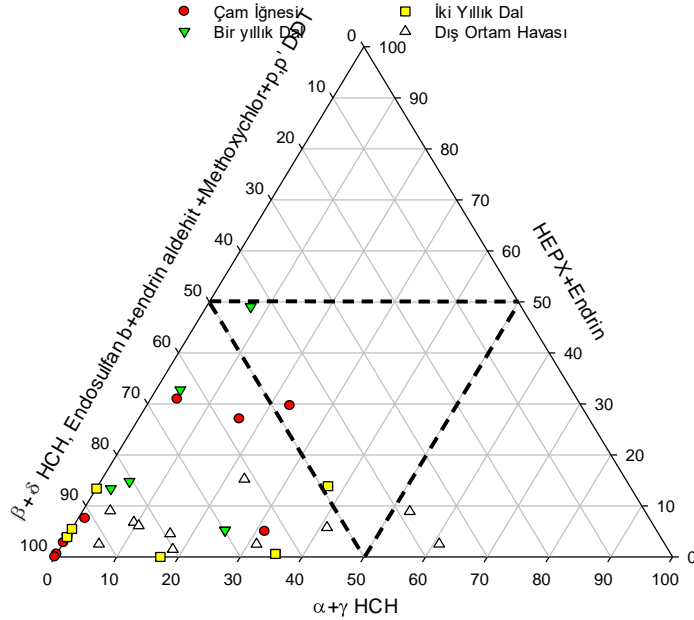
Şekil 4.47. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

Örneklenen çam bileşenlerin ve dış ortam havasının, maruz kalınan kaynaklardan etkilenme oranlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla COD analizi kullanılmıştır. 0,2'den büyük COD değerlerinin kaynaklardaki farklılığı işaret ettiği önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Krudysz ve ark. 2008). Çam yaprağı-bir yıllık dal, çam yaprağı-iki yıllık dal, bir yıllık dal-iki yıllık dal, dış ortam havası-çam yaprağı, dış ortam havası-bir yıllık dal ve dış ortam havası-iki yıllık dal ikilileri arasında hesaplanan COD değerleri 0,24-0,90 aralığında değişmiştir (Ek 2). Ulaşılan COD değerleri tüm bileşenlerin kaynaklardan farklı şekillerde etkilendiğini ve incelenmelerinin önem arz ettiğini işaret etmiştir. En düşük COD değerine çam iğneleri ve bir yıllık dal örnekleri arasında ulaşılmıştır. Bu türler seçilen çam bileşenleri arasındaki en genç ikili olduklarından, daha benzer sonuçlar elde edilmiştir. En yüksek COD değerleri ise dış ortam havası örnekleri ile çam iğneleri arasında hesaplanmıştır. Çam iğnelerinin analizlerinde gaz ve partikül faz ayrımı yapılmamıştır. Dış ortam havası örneklerinin toplanmasında kullanılan PUF disk içeren pasif hava örnekleyiciler ise genel olarak gaz faz kirleticileri tuttuklarından ölçülen seviyeler farklılaşmıştır.

Tür Dağılımları

Bileşenlerde ölçülen OCP konsantrasyonlarının incelendiği bölümde yüksek seviyelerdeki türlerden bahsedilse de, baskın OCP gruplarının daha net görülmesi amacıyla üçlü grafik oluşturulmuştur. Çam bileşeni örneklerinin tümünde $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'lerin (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) baskın durumda oldukları görülmüştür (Şekil 4.48). Dış ortam havası örneklerinde ise genel durum çam bileşenlerine benzer olsa da, iki adet dış ortam havası örneğinde düşük K_{OA} 'lı türler olan α -HCH ve γ -HCH dominant duruma geçmiştir. α -HCH ve γ -HCH buharlaşmaya en yatkın türler olmaları sebebiyle (en düşük K_{OA} , en düşük molekül ağırlığı ve en düşük buharlaşma entalpisine sahip türler) bazı örneklerde baskın türleri oluşturmuştur. Bölgedeki kirlilik genel olarak incelendiğinde $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük türlerin baskın olduğu ve seçilen çam örneklerinin dış ortam konsantrasyonlarıyla benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Sonuçlar bölgede dış ortam havasındaki baskın türlerin temsil edilmesi amacıyla seçilen çam bileşenlerinin kullanılabilceğini işaret etmiştir.

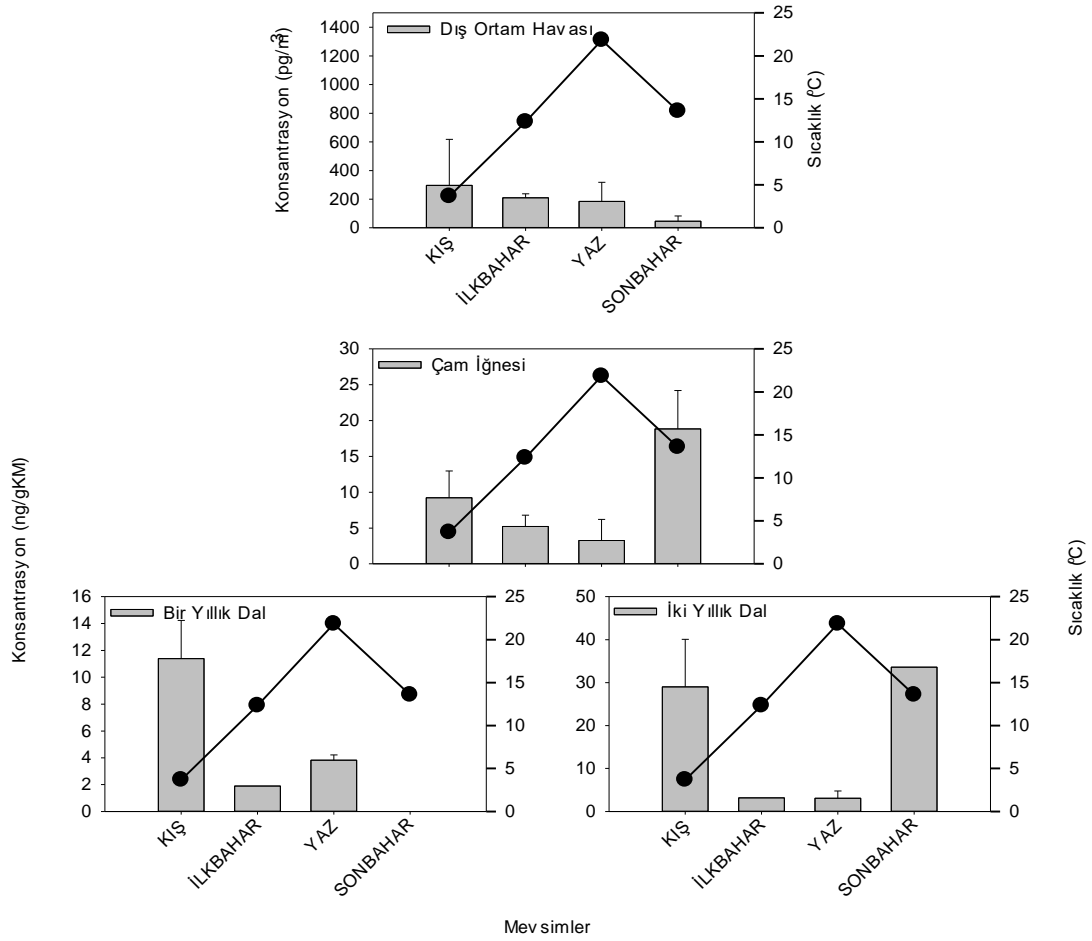


Şekil 4.48. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

Dış ortam havası, çam iğnesi, bir yıllık dal ve iki yıllık dal örneklerindeki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimleri sırasıyla Şekil 4.28, Şekil 4.44 ve Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Mevsimsel ortalama konsantrasyonlar ise Şekil 4.49'da sunulmuştur. Zeytinliklerdeki ilaçlamalar Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında (Anonim 2016) yapıldığından, bu aylardaki dış ortam ve çam bileşeni seviyeleri öncelikli olarak incelenmiştir. Hesaplanan konsantrasyonlarda ciddi artışlara rastlanmamıştır. Bu nedenle U2 bölgesinde hedeflenen OCP türlerinin kullanılmadığı sonucuna varılmıştır.

Çalışmada incelenen çam bileşenleri ve dış ortam havasında ölçülen OCP konsantrasyonları ile meteorolojik parametrelerin korelasyon sonuçları Çizelge 4.6.'da sunulmuştur. Dış ortam havası konsantrasyonlarının sıcaklık ile negatif yönde, yağış ile ise pozitif yönde istatistiksel olarak ilişkili olduğu belirlenmiştir. Düşük sıcaklıkların ve yüksek yağışın olduğu dönemlerde, yerel kaynaklar sebebiyle yüksek konsantrasyonlar ölçüldüğünden, istatistiksel olarak ilişki görülmüştür. Bu kaynaklar Bölüm 3.2.1'de tartışılmıştır. Bir ve iki yıllık dallar ise sıcaklık, yağış ve karışma yüksekliği ile ilişkili bulunmuştur. İğne örnekleri ile meteorolojik parametreler arasında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilmemiştir. Ağaç yaprakları büyürken kalıcı organik kirletici konsantrasyonlarının azalması gibi metabolik faaliyetler yada bitki içi taşınım sebebiyle (Dai ve ark. 2009) meteorolojik parametreler ile olan ilişkiler maskelenmiştir.



Şekil 4.49. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Kaynak Belirlenmesi

α -HCH/ γ -HCH oranları, OCP'lerin incelendiği çalışmalarda sıklıkla HCH kaynağının belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Birden çok küçük ve 3-7 arasındaki oranların sırasıyla güncel Lindan ve HCH kullanımını, birden büyük oranların ise eski yada taşınım kaynaklı HCH kirliliğini işaret ettiği bildirilmiştir (Dai ve ark. 2009, Kuzu 2016, Li ve ark. 2016, Xu ve ark. 2004). Dış ortam havası, çam iğneleri, bir yıllık çam dalları ve iki yıllık çam dallarında sırasıyla 0,12-1,75, 0,60-4,39, 0,40-1,89 ve 0,03-0,16 arasında değişen α -HCH/ γ -HCH oranları hesaplanmıştır. Dış ortam havasında güncel kullanımları belirten oranlara rastlanmamıştır. Bununla beraber çam iğnelerinde Ocak ve Mart aylarında teknik HCH kullanımını işaret eden oranlar ile karşılaşılmıştır. Dış ortam havası ve diğer çam ağacı bileşenlerinde benzer oranlar görülmediğinden, rastlanan oranlar

güncel bir kullanım ile ilişkilendirilmemiştir. Bitki içi taşınım ya da metabolik faaliyetler sebebiyle bu oranlara ulaşılmıştır (Dai ve ark. 2009).

Çizelge 4.6. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Dış Ortam Havası	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksekliği
Çam İğnesi	0,316	0,322	0,183	0,0891	-0,118	0,146	-0,201
	0,017	0,013	0,094	0,396	0,261	0,163	0,053
	56	58	85	93	93	93	93
Bir Yıllık Dal		0,872	0,119	-0,0324	-0,27	0,278	-0,347
		<0,001	0,354	0,794	0,027	0,022	0,004
		66	63	67	67	67	67
İki Yıllık Dal			0,263	-0,023	-0,316	0,336	-0,346
			0,0343	0,847	0,008	0,004	0,003
			65	69	69	69	69
Dış Ortam Havası				0,2	-0,215	0,423	-0,131
				0,031	0,020	<0,001	0,16
				116	116	116	116
Rüzgar Hızı					0,043	0,251	0,132
					0,547	<0,001	0,068
					192	192	192
Sıcaklık						-0,803	0,879
						<0,001	<0,001
						192	192
Yağış							-0,655
							<0,001
							192

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

Anlamlılık seviyesi (p)

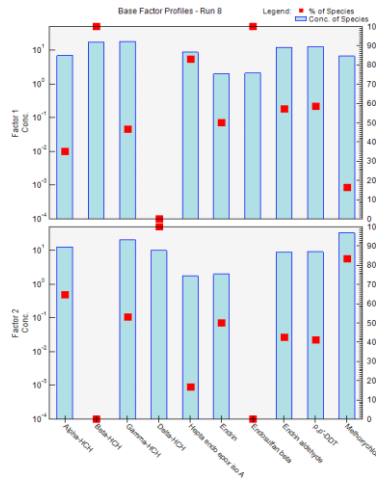
Örnek Sayısı (n)

PMF yönteminin diğer boyut azaltma işlemlerine göre analiz belirsizliklerinin işleme dâhil edilmesi, bileşenlerin birbirlerine dik olması gerekmemesi ve pozitifliğe zorlayan bir model olması gibi avantajları bildirilmiştir (Aydın ve ark. 2014). Bileşen sayılarının belirlenmesinde PCA işlemi özdeğerleri 1'den büyük olan bileşen sayıları esas alınmıştır. Elde edilen tüm sonuçlar Şekil 4.50'de sunulmuştur. Dış ortam havası örneklerinde birinci bileşen ile β -HCH, HEPX ve endosulfan- β türlerinin ilişkili olduğu

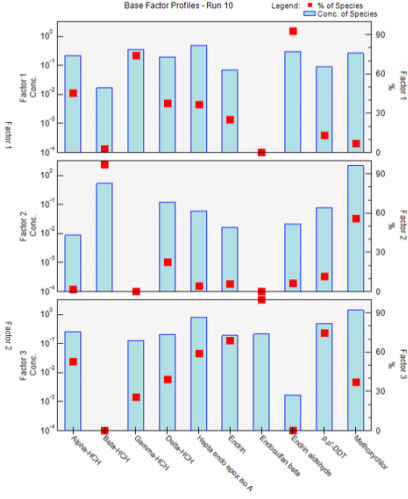
görülmüştür. HEPX'in topraktan buharlaşarak dış ortam havasına geçen bir OCP olduğu bildirilmiştir (Terry F. Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007). Bu nedenle birinci bileşenin toprak kaynaklı kirliliğin buharlaşması ile ilişkilendirilmiştir. İkinci bileşende α -HCH, δ -HCH ve metoksiklor türleri bulunmuştur. Bölgede dış ortam konsantrasyonlarında aktif HCH kullanımını işaret eden α -HCH/ γ -HCH oranları görülmediğinden, bu bileşen atmosferik taşınım ile bağdaştırılmıştır. Çam iğnesi örneklerinde dış ortam havasında toprak kaynaklı olduğu düşünülen iki tür β -HCH ve endosulfan- β , iki ayrı bileşende görülmüştür. Bu durum çam iğnelerinin topraktaki kirlilikten farklı şekillerde (tozuma sebebiyle partikül çökmesi yada buharlaşan kirleticilerin atmosferik çökmesi vb.) etkilendiğini göstermiştir. Bir yıllık dal örneklerinde HEPX tek başına bir bileşen ile ilişkili bulunmuştur. Diğer iki bileşende ise, dış ortam havasında toprak ve atmosferik taşınım kaynaklı türler karışmış halde tespit edilmiştir. İki yıllık dallarda ise dış ortam havası konsantrasyonları ile ciddi bir ilişkiye rastlanamamıştır. Dallar bitki içi taşınımında aktif rol oynayan bileşenler olduklarından (Pfausch 2016) çam iğneleri kaynaklar açısından dış ortam havası ile daha fazla benzerlik göstermiştir. Dalların yaşı arttıkça dış ortam havasıyla olan benzerlikleri de azalmıştır.

Atmosferik taşınım kaynaklı kirliliğe sebep olan bölgelerin belirlenebilmesi amacıyla modellenen örnekleme noktasına ulaşan hava kütlelerinin izlediği rotalar Şekil 4.39'da sunulmuştur. Rotalarının oluşturulması amacıyla HYSPLIT geri izleme modeli kullanılmıştır. Dış ortam konsantrasyonları için Ocak, çam yaprakları için Şubat, bir yıllık dallar için Kasım ve iki yıllık dallar için ise Ocak ile Kasım aylarında yüksek konsantrasyonlara ulaşılmıştır. Bu aylarda modellenen geri izleme rotalarında uzun mesafeli ortak bir kaynak belirlenememiştir. Bunun yanında geri izleme rotaları bölgesel ölçekte (Anonim 2007) değerlendirildiğinde kuzeydoğu ve güneybatı yönlerinden gelen hava kütleleriyle konsantrasyonların arttığı görülmüştür. Ulubat Gölü ve çevresinde yürütülmekte olan tarımsal faaliyetler ile Hasanağa ve Kayapa Organize Sanayi Bölgeleri güneybatı yönünde kaynak oluşturabilecek önemli bölgeler olduğu görülmüştür. Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi, Bursa yerleşiminin kuzeyi ve İznik Gölü'nün ise kuzeydoğu yönündeki önemli kaynaklar olabileceği belirlenmiştir.

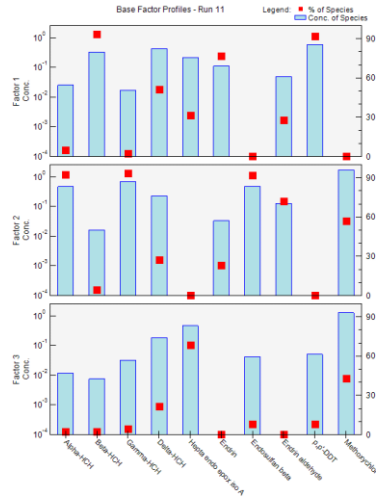
Dış Ortam



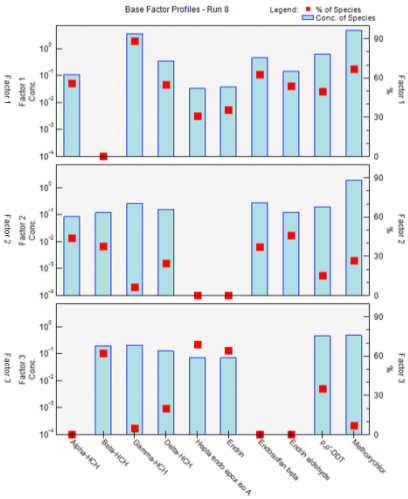
Çam İğnesi



Bir Yıllık Dal



İki Yıllık Dal

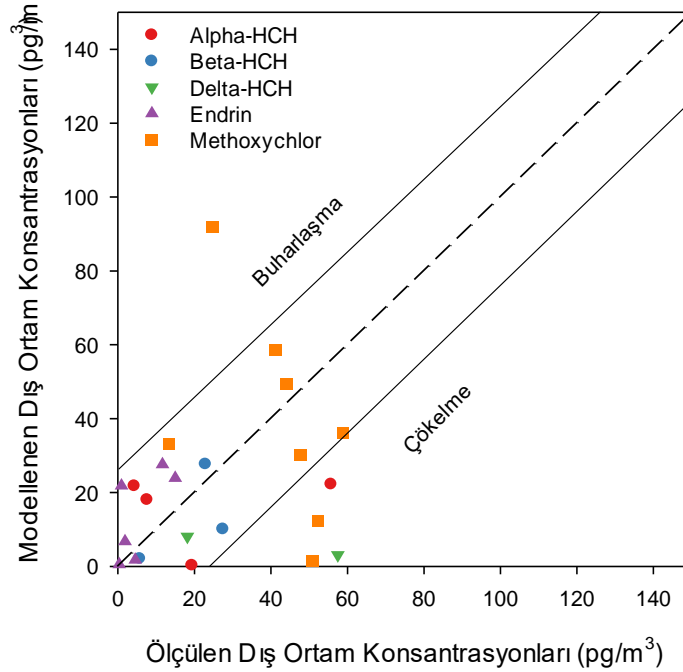


Şekil 4.50. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları

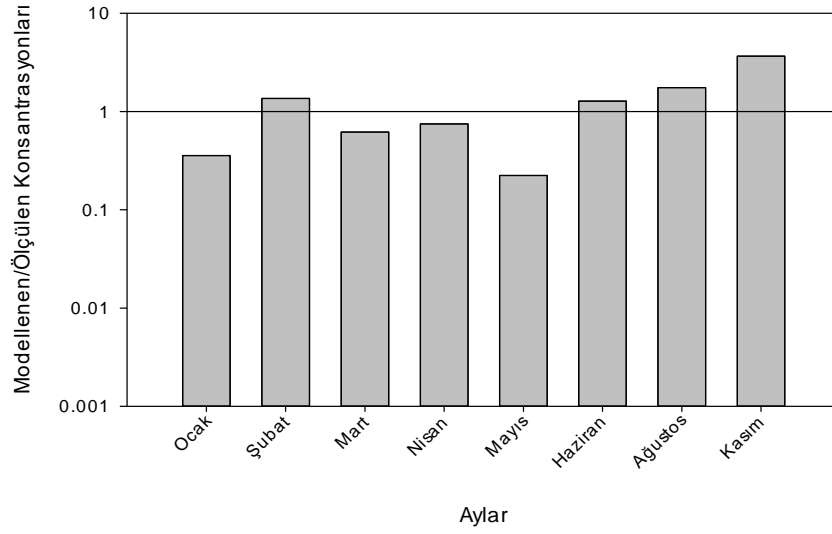
Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Toplanan çam bileşeni örnekleri kullanılarak dış ortam konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla literatürde kullanılan modellerden bazıları çalıştırılmıştır. Çam iğneleri ile St Amand ve ark.nın 2007 yılında yayınladıkları model (St-Amand ve ark. 2007), dal örnekleri ile ise çam kabukları ile oluşturulmuş bir model uygulanmıştır (Odabasi ve ark. 2016, St-Amand ve ark. 2007, 2009a).

Çam iğneleri kullanılarak modellenen Σ_5 OCP konsantrasyonları 22,98 pg/m^3 ile 116,94 pg/m^3 arasında değişmiştir. Bu değerlerin ortalaması $67,81 \pm 31,80 \text{ pg}/\text{m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Bölgedeki dış ortam havası Σ_5 OCP konsantrasyonları ise $97,00 \pm 77,15 \text{ pg}/\text{m}^3$ ölçülmüştür ($18,07 \text{ pg}/\text{m}^3$ - $265,33 \text{ pg}/\text{m}^3$ arasında). Modellenen konsantrasyonların, ölçülen dış ortam havası seviyeleri ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Ölçülen ve modellenen değerler arasında lineer regresyon işlemi uygulandığında, istatistiksel olarak ilişkili olmadıklarını gösteren sonuçlara ulaşılmıştır ($p > 0,05$). St Amand ve ark. (2007) modelde dolaylı ve direk kayıpların göz önüne alınmadığını, bununla beraber sıcaklık gibi meteorolojik parametrelerin hesaplamalara dahil edilmediğini bildirmiştir. Bu nedenle ölçülen ve modellenen sonuçlarda farklılıklar oluşmuştur. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Modele göre dengeye en çok yaklaşan ayın Nisan olduğu belirlenmiştir. Ölçülen ve modellenen konsantrasyonlar karşılaştırıldığında (Şekil 4.52) Şubat, Haziran, Ağustos ve Kasım aylarında ölçülenlerden yüksek konsantrasyonlar modellendiği görülmüştür. Modele göre bu aylarda OCP’lerin çam iğnelerinden buharlaşma eğiliminde oldukları belirlenmiştir.



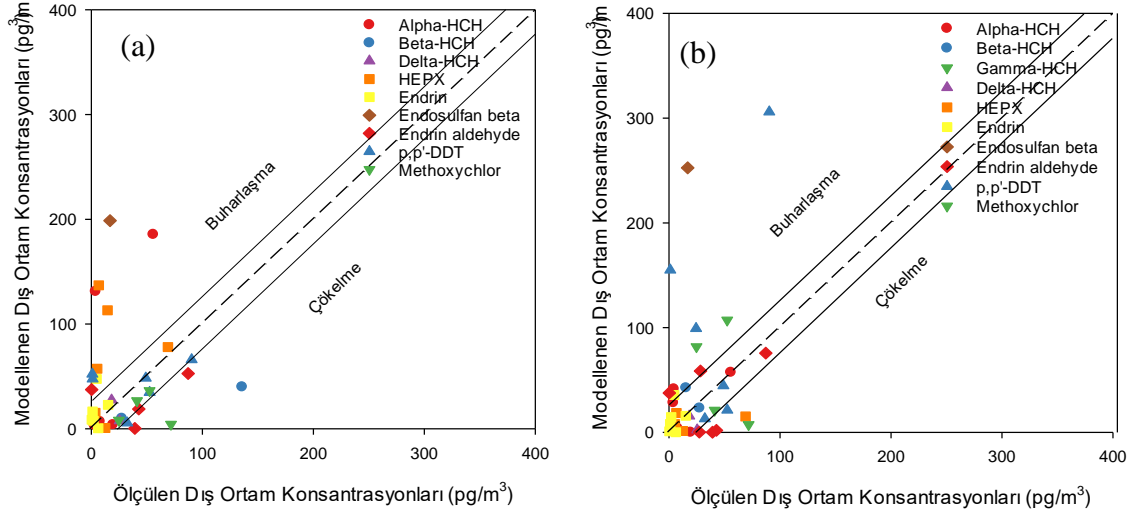
Şekil 4.51. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



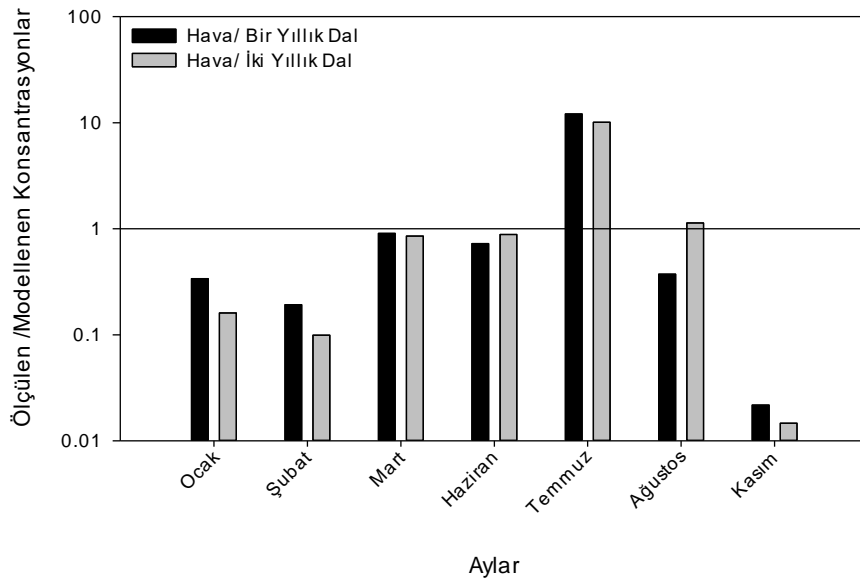
Şekil 4.52. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Zhao ve ark.nın oluşturduğu model kullanılarak elde edilen dış ortam konsantrasyonları ile ölçülen konsantrasyonların ilişkileri Şekil 4.53 a,b'de gösterilmiştir. Bir yıllık dallar ile hesaplanan konsantrasyonlar $21,78 \text{ pg/m}^3$ ile $1559,87 \text{ pg/m}^3$ arasında, iki yıllık dallar kullanılarak modellenen konsantrasyonlar ise $26,01 \text{ pg/m}^3$ ile $3285,816 \text{ pg/m}^3$ aralığında değişmiştir. Ortalama konsantrasyonlar ise bir yıllık dallar için $572,78 \pm 554,57 \text{ pg/m}^3$ ve iki yıllık dallar için $981,37 \pm 1137,97 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. U2 bölgesindeki dış ortam havası konsantrasyonları ise $184,47 \pm 176,69 \text{ pg/m}^3$ ölçülmüştür. Modellenen konsantrasyonların daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Dış ortam konsantrasyonlarının hesaplanmasında kullanılan model çam kabukları kullanılarak oluşturulmuştur (Zhao ve ark. 2008). Çam dallarının çam kabuklarına göre daha yüksek lipit içeriğine sahip olması (Odabasi ve ark. 2016) ölçülen konsantrasyonlara yansımıştır. Dallar kullanılarak hesaplanan ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonları arasında yapılan lineer regresyon işlemi sonucunda istatistiksel olarak anlamlı sonuçlara ulaşılamamıştır ($p > 0,05$). Bu sonuç çam kabukları kullanılarak oluşturulan bu modelin, U2 bölgesinde iki yıllık çam dalları ile de kullanılmasının makul sonuçlar vermeyeceğini ortaya koymuştur. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.53 a, b'de gösterilmiştir. Bir yıllık dallarda dengeye en çok yaklaşılan zaman Mart ayı iken, iki yıllık dal örneklerinde Haziran ayı olduğu görülmüştür. Bir yıllık dal örneklerinde Temmuz, iki yıllık örneklerde ise Temmuz ve Ağustos ayı dışındaki örneklerde

OCP'lerin buharlaşma eğiliminde olacağını işaret eden sonuçlara ulaşılmıştır (Şekil 4.54).



Şekil 4.53. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



Şekil 4.54. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Seçilen Ağaçların İlişkileri

U2 bölgesinde zeytin ve çam ağacı bileşenleri dış ortam havası izleme çalışmalarında kullanılmıştır. Bileşenlerin OCP kaynaklarından etkilenme farklılıklarının değerlendirilmesi amacıyla COD analizleri uygulanmıştır. COD değerleri çam iğnesi-zeytin yaprağı çözünmüş faz, çam iğnesi-zeytin yaprağı partikül faz, bir yıllık çam-zeytin dalı ve iki yıllık çam-zeytin dalı ikilileri arasında hesaplanmıştır. Bu değerler aynı sırayla 0,25, 0,57, 0,87 ve 0,39 bulunmuştur. COD sonuçlarının hepsi 0,2'den yüksek olduğundan, bölgede toplanan zeytin ve çam bileşenlerinin kaynaklardan farklı şekillerde etkilendikleri görülmüştür. Örnek olarak bir yıllık ve iki yıllık zeytin dalları kullanılarak modellenen konsantrasyonlar ölçülen dış ortam havası konsantrasyonları ile ilişkilirken, çam dallarında bir ilişkiye rastlanmamıştır. Zeytin yaprakları ve çam iğneleri ile modellenen dış ortam konsantrasyonlarının ise ölçülenler ile istatistiksel olarak ilişkili olmadıkları saptanmıştır. U2 bölgesinde zeytin dallarıyla modellenen konsantrasyonların dış ortam seviyelerini daha iyi temsil ettikleri görülmüştür. Büyüme esnasında artan kütle ile konsantrasyonlardaki azalma ve metabolik faaliyetler sebebiyle (Dai ve ark. 2009, Q. Zhang ve ark. 2015) ölçülen seviyeler dış ortam havasından daha az etkilenmiş olabilir. Ayrıca topraktaki makro ve mikro besin maddeleri ile bu besinlerin konsantrasyonları da ağaçların büyüme hızlarını etkileyerek birbirlerinden farklılaşmalarına sebep olmuş olabilir (Bessonov ve Volpert 2000, Kaupenjohann 1997). Bu sonuçlar çam ve zeytin ağaçlarından değerleri veriler elde edileceğinden, ayrıca incelenmelerinin önemli olduğunu işaret etmiştir.

4.3. GK Bölgesinde Ölçülen OCP Konsantrasyonları

4.3.1. Dış Ortam Havasındaki Seviyeler

Örnekleme süresince dış ortam havası örneklerinin toplanmasında PUF disk içeren pasif hava örnekleyicileri kullanılmıştır. Bu örnekleyiciler birer ay süreyle örnekleme noktalarında bekletilmiştir ve Herkert ve ark.nın (2008) oluşturdukları model ile örnekleme hacimleri belirlenmiştir (Herkert ve ark. 2018). Örneklemede ölçülen $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının ortalamaları $188,00 \pm 129,36$ pg/m^3 olarak hesaplanmıştır (15,70-480,42 pg/m^3 arasında). Bursa'da daha önce raporlanan dış ortam havası OCP

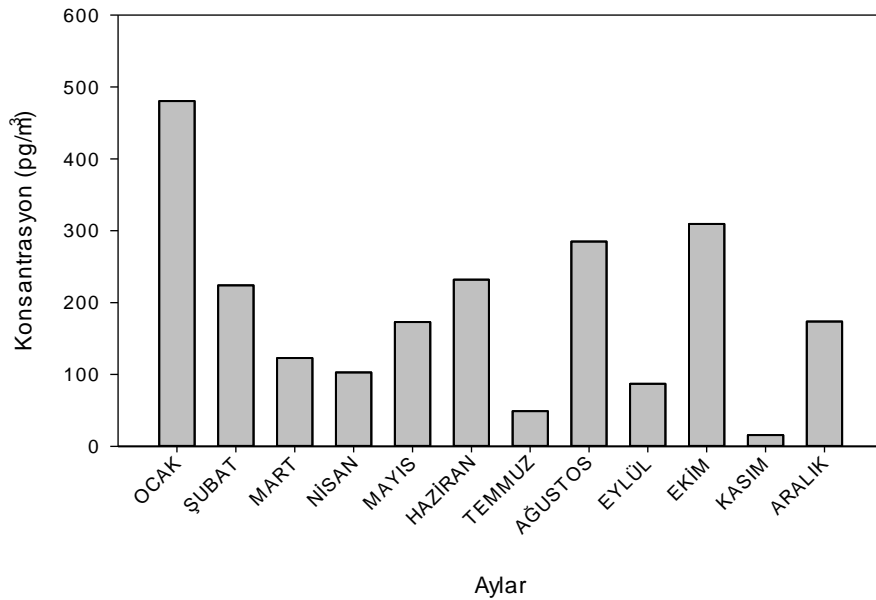
seviyelerinin, belirlenen değerden yüksek olduğu görülmüştür (416 pg/m³ (S. Siddik Cindoruk 2011), 198 pg/m³ (Esen 2013) ve 599 pg/m³ (Sanlı ve Tasdemir 2020)). Kullanılan rnekleyiciler ve rneklemeye noktalarındaki farklılıklar, ulaşılan sonuçlara yansımıştır. OCP'lerin kullanımının yasaklanması ile ilgili yasal yaptırımlar sebebiyle, dış ortam konsantrasyonlarında azalma meydana geldiği bildirilmiştir (Hao ve ark. 2019). Bursa'da yapılan çalışmalarda ise net bir azalma trendine ulaılamamıtır. Bu durum kentte aktif kaynakların olduğunu ya da atmosferik taınımdan etkilenildiğini işaret etmiştir. Son yıllarda Çin ($\Sigma_3\text{OCP}$ 36,58 pg/m³ (Wu ve ark. 2020) ve Kore'de ($\Sigma_5\text{OCP}$ 128,53 pg/m³ (Wu ve ark. 2020), bu çalışmadan dk seviyeler raporlanmıştır. Çin'de yapılan farklı bir çalışmada ise oldukça yüksek konsantrasyonlar bildirilmiştir ($\Sigma_{26}\text{OCP}$ 1000-6300 pg/m³ (Yu ve ark. 2019)). Hedeflenen tür sayıları ve bölgesel farkların ölçülen değerlerde önemli etkiye sahip olduğu görülmüştür. ek Cumhuriyeti'nde yapılan bir çalışmada ise bu çalışmaya yakın değerler bildirilmiştir ($\Sigma_8\text{OCP}$ 167±61 pg/m³ (Wu ve ark. 2020)). Ölçülen seviyelerin literatür ile tutarlı olduğu belirlenmiştir.

Aylık $\Sigma_{10}\text{OCP}$ seviyelerinde (ekil 4.55), en yüksek değere Ocak ayında ulaşılmıştır. Çalışma genelinde tüm bölgelerde en yüksek konsantrasyonların görüldüğü ayların Ocak ve Aralık olduğu dikkat çekmiştir. Soğuk aylarda karışma yüksekliğinin dk olmasının kirleticilerin seyrememesi açısından oldukça önemli olduğu raporlanmıştır (izelge 4.7) (Schäfer ve ark. 2015). Bununla beraber zeytinliklerdeki budama işlemlerinin Aralık ayı sonrasında yapılmakta olduğu bildirilmiştir (Anonim 2016). Budanan dalların çiftçiler tarafından yakın mesafede yakıldıkları örneklemeler esnasında gözlemlenmiştir. KOK'lar ile kirlenmiş ağaçların yakılması bölgedeki dış ortam havası konsantrasyonları açısından önemli bir kaynak olduğundan (Denys ve ark. 2012), budama dönemleri ve dk karışma yükseklikleri sebebiyle yüksek seviyeler ölçülmüştür.

Çizelge 4.7. Meteorolojik parametrelerin aylık ortalamaları

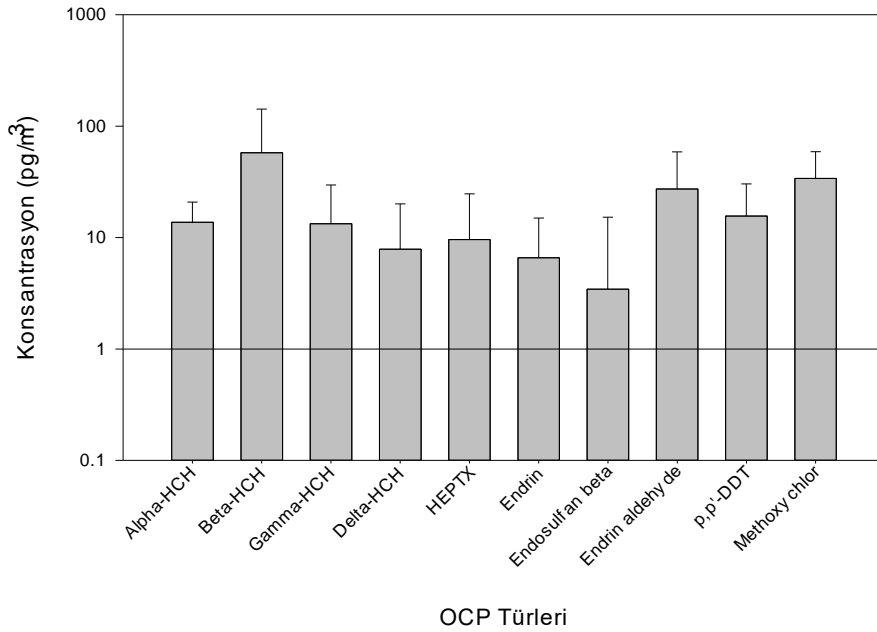
Aylar	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Toplam Yağış	Karışma Yük.
	m/s	°C	mm	m
Ocak	3.77	2.54	177.58	346.79
Şubat	3.43	8.52	99.31	311.57
Mart	3.46	8.57	103.85	451.12
Nisan	2.94	14.24	50.38	438.31
Mayıs	3.07	15.04	69.31	493.78
Haziran	3.39	21.12	31.64	543.42
Temmuz	3.87	22.33	2.40	556.51
Ağustos	3.90	22.84	19.71	541.39
Eylül	3.34	18.94	24.85	545.72
Ekim	3.23	13.80	17.65	445.96
Kasım	3.53	9.43	89.32	392.55
Aralık	3.55	1.72	127.48	411.33

(Stein ve ark. 2016)



Şekil 4.55. Dış ortam havasındaki $\Sigma_{10}\text{OCP}$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Dış ortam havasında en yüksek ortalama konsantrasyonlara sahip türlerin β -HCH, metoksiklor ve endrin aldehit olduğu görülmüştür (Şekil 4.56). Metoksiklor ve β -HCH Bursa’da yapılan çalışmalarda da üst sıralarda raporlanmıştır (S. Siddik Cindoruk 2011, Esen 2013). Bunun yanında endrin aldehit daha düşük seviyelerde ölçülmüştür. Önceki çalışmalarda Bursa’nın çok farklı bölgelerinden örnekler toplanmış olmasına rağmen, Gemlik bu noktalar arasına olmadığı tespit edilmiştir. Gemlik bölgesinde bulunan yerel kaynaklar yada bölgenin maruz kaldığı taşınım endrin aldehit konsantrasyonlarını yükseltmiş olabilir. Bu tez çalışmasında BUÜK’de yapılan eş zamanlı ölçümlerde endrin aldehitin üst sıralarda olmaması bu görüşümüzü desteklemiştir. Çin’de (Q. Li ve ark. 2016), Ghana’da (Adu-Kumi ve ark. 2012) ve Bosna Hersek’te (Aliyeva ve ark. 2012) yapılan çalışmalarda β -HCH, Fransa’da (Lévy ve ark. 2018) ise metoksiklor üst sıralarda görülmüştür. Bursa dışında endrin aldehitin hedeflendiği bir dış ortam havası çalışmasına ise rastlanamamıştır (Çizelge 2.2).

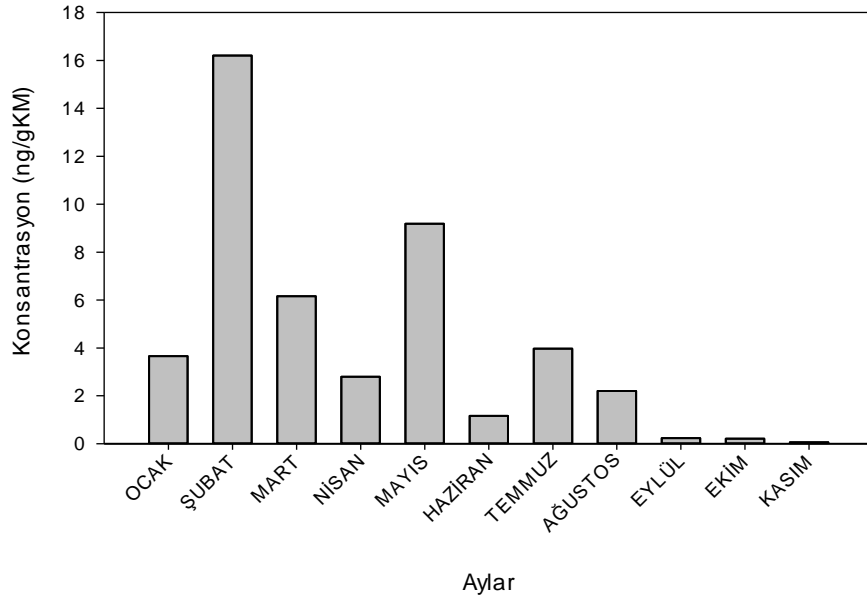


Şekil 4.56. Dış ortam havasında ölçülen ortalama OCP tür konsantrasyonları

4.3.2. Zeytin Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

Partikül Faz Konsantrasyonları

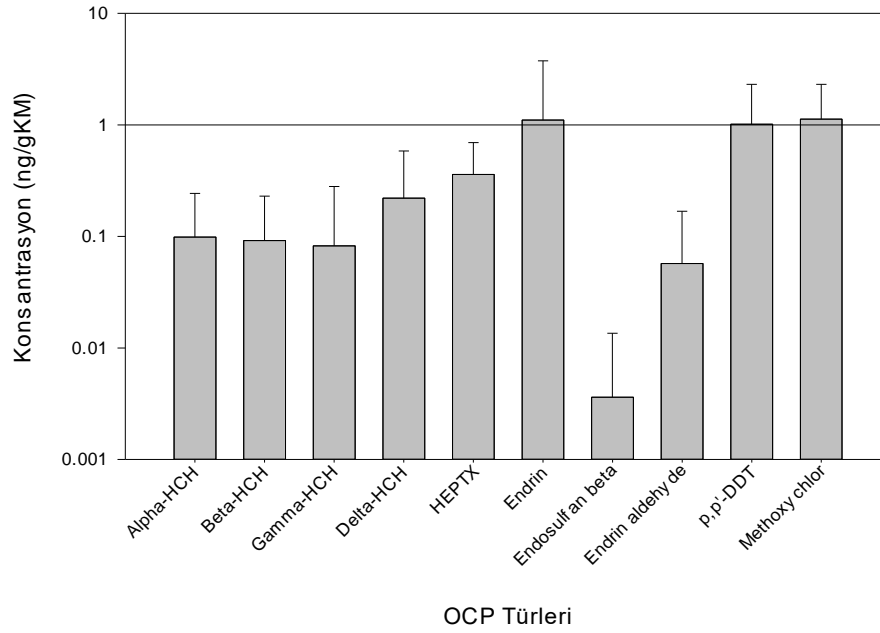
GK bölgesinde toplanan zeytin yapraklarındaki partikül faz Σ_{10} OCP konsantrasyonları 0,06 ile 16,20 ng/gKM arasında değişmiştir (Şekil 4.57). Ölçülen seviyelerin ortalamaları ise $4,17 \pm 4,87$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır. Bitki örneklerinde partikül faz OCP'lerin incelendiği çalışmalara ulaşılamadığından, sonuçlar raporlanan farklı kirletici konsantrasyonları ve dış ortam havası akıları ile karşılaştırılmıştır. Aynı örnekleme döneminde ve zeytin yapraklarında ölçülen Σ_{82} PCB partikül faz konsantrasyonları 0,88-15,67 ng/g aralığında değişmiştir (Verim 2019). İncelenen her iki kirletici grubu da yarı uçucu özellikte (Li ve ark. 2017) ve kullanımı yasaklanan kimyasallar olduğundan (Karadeniz ve Yenisoay-Karakaş 2015, X. Wang ve ark. 2020) benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Bunun yanında hedeflenen türler ve tür sayıları sonuçlarda farklılıklara sebep olmuştur.



Şekil 4.57. Partikül faz Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Partikül fazda en yüksek ortalamaya sahip türlerin metoksiklor, endrin ve p,p'-DDT olduğu görülmüştür (Şekil 4.58). DDT'lerin yüksek kalıcılığa sahip OCP türleri oldukları ve aynı zamanda “dirty dozen” olarak adlandırılan kalıcı organik kirleticilerden ilk

yasaklanan grupta buldukları raporlanmıştır (Haque ve ark. 2017). Bu tür kalıcılık özelliği sebebiyle partikül fazda yüksek konsantrasyonlara ulaşmış olabilir (Holt ve ark. 2017). Aynı zamanda metoksiklor ve p,p'-DDT en yüksek K_{OA} ve buharlaşma entalpisi değerlerine sahip olduklarından (Toxics 2011) bu özellikleri de partikül fazda bulunmalarına katkı sağlamıştır. Endrinin incelenen OCP'ler arasında yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu raporlanmıştır (Toxics 2011). Çam iğnelerindeki partikül fazın toplam konsantrasyonlara etkisinin araştırıldığı bir çalışmada yüksek molekül ağırlıklı türlerin partikül fazı tercih ettikleri bildirilmiştir (Yang ve ark. 2007). Bu nedenle endrin partikül fazda bulunmayı daha fazla tercih etmiş olabilir. Literatürde yapraklar üzerindeki partikül faz ile ilgili kısıtlı sayıda çalışmaya ulaşılabilmektedir. İncelenen çalışmalar ise OCP'ler ile ilgili değildir. Bu nedenle sonuçların literatürle karşılaştırılmasında akı çalışmalarından da yararlanılmıştır. Bursa'da ölçülen partikül faz kuru çökmesinde en yüksek akıya sahip türün metoksiklor olduğu görülmüştür (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014). İzmir'de yapılan bir çalışmada ise bizim çalışmamızla ortak türlerden en yüksek partikül faz akısına p,p'-DDT ulaşmıştır (Odabasi ve Cetin 2012). Partikül faz örneklerinde en düşük seviyedeki türün ise endosulfan- β olduğu belirlenmiştir. Endosulfanın, örneklerin toplandığı dönemde kullanımı yasaklanmış kimyasallardan olduğu bildirilmiştir (Ugranli ve ark. 2016). Bunun yanında doğada kalış süresince oksidasyon ve hidroliz prosesleri ile çalışmamızda incelenmeyen endosulfan sülfat ve endosulfan diole dönüşebildiği raporlanmıştır (Fang ve ark. 1996). Endosulfan sülfatın, endosulfanın topraktaki bozunması sonucu oluşan baskın tür olduğu bulunmuştur (Tiwari ve Guha 2013). Bu nedenle partikül fazdaki endosulfanın kaynağının topraktan olan tozular olması durumunda, endosulfan- β daha az bulunmuş olabilir.



Şekil 4.58. Partikül faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

Yapraklarda elde edilen toplam konsantrasyonlardaki (çözünmüş+partikül faz) partikül faz oranları aylık olarak %0,88-%81,05 arasında değişmiştir. Bu değerlerin ortalamaları %34,72±26,32 olarak hesaplanmıştır. Bursa’da iki farklı bölgede zeytin yapraklarında ölçülen partikül faz PCB’lerin toplam konsantrasyonunun %37,7±12,7 ve %22,0±7,5’ini oluşturduğu raporlanmıştır (Verim 2019). Elde edilen oranların Verim’in raporladığı aralıkta olduğu görülmüştür. Çin’de çam iğnelerindeki PAH’ların partikül faz oranları ise toplamın %23.1±3.4’ünü oluşturmuştur (Yang ve ark. 2007). PAH’larda elde edilen değerlerin bu çalışmadan düşük olduğu dikkat çekmiştir. YUOB’lerin gaz-partikül faz dağılımlarında molekül ağırlıklarının oldukça büyük önem taşıdığı bildirilmiştir (Maharaj Kumari ve Lakhani 2018, Moreau-Guigon ve ark. 2016). Çalışmalarda incelenen PAH, PCB ve OCP’lerin molekül ağırlıklarının sırasıyla 128,1-276,3 g/mol, 223,1-498,7 g/mol ve 290,83-389,3 g/mol aralığında değiştiği görülmüştür (Toxics 2011). OCP’ler ve PCB’lerin örneklediği bölgelerin aynı olması ile beraber, bu türlerin molekül ağırlıkları PAH’lara göre daha yakın olduğundan, benzer sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde Bursa’da raporlanan partikül faz OCP akılarının toplamın %28,5 (S. Siddik Cindoruk ve Tasdemir 2014) ve %65’ini (Sanlı ve Tasdemir 2020) oluşturdukları raporlanmıştır. Hesaplanan partikül faz oranlarının literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

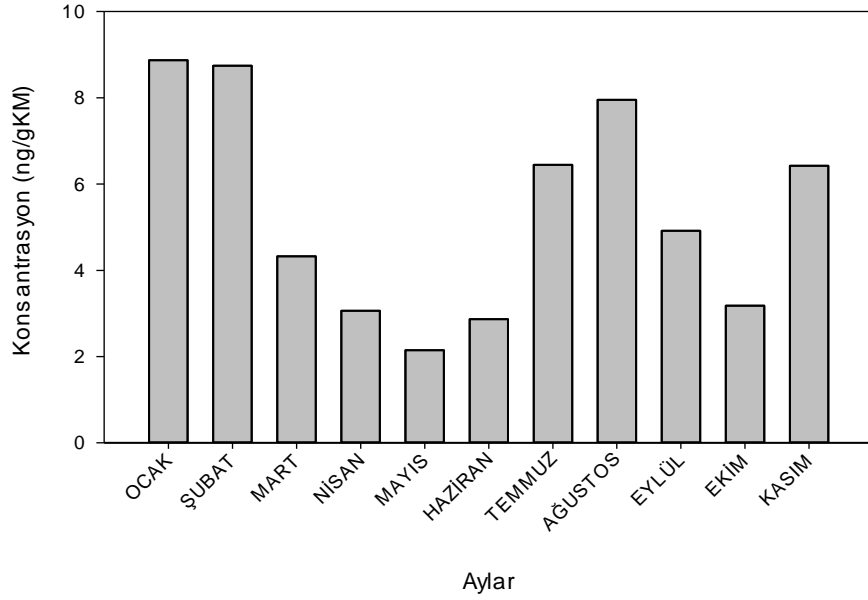
Partikül faz oranları türlere göre %5 ile %96,7 arasında değişmiştir. Çam iğnelerinde PAH'ların incelendiği çalışmada raporlanan partikül oranlarının ise %4,41-69,92 arasında olduğu bildirilmiştir (Yang ve ark. 2007). Bu çalışmada PAH'ların oranlarından daha yüksek yüzdelerle de ulaşıldığı dikkat çekmiştir. Çam iğnelerinde raporlanan aralık dışında kalan OCP'lerin endrin ve metoksiklor olduğu tespit edilmiştir. Bu türlerin molekül ağırlıkları aynı sırayla 380.907 g/molve 345.65 g/mol'dür (Toxics 2011). Hesaplanan yüksek partikül faz yüzdelerinde OCP'lerin molekül ağırlıkları ve yapraklardaki fiziksel farklılıkların (yaprak genişliği, tüylülük vb.) etkisi görülmüştür (Trapp ve McFarlane, 1995, Howsam ve ark. 2000).

Çözünmüş Faz Konsantrasyonları

Yaprak örneklerindeki partikül fazlar toplandıktan sonra analiz edilen yapraklardan çözünmüş faz konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu fazdaki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalamaları 5.36 ± 2.46 ng/gKM olarak hesaplanmıştır (2,15.-8,87 arasında). Çam iğnelerinde yapılan bir çalışmada Σ_{11} OCP seviyelerinin ortalamalarının 6,6 ng/gKM olduğu görülmüştür (Al Dine ve ark. 2015). Zeytin yapraklarında bu çalışma ile tutarlı sonuçlara ulaşılmıştır. En yüksek çözünmüş faz konsantrasyonları Ocak ve Şubat, en düşük konsantrasyonlar ise Mayıs ve Haziran aylarında görülmüştür (Şekil 4.59). OCP'ler yarı uçucu kirleticiler oldukları bildirilmiştir (Li ve ark. 2017). Bu nedenle soğuk aylarda yapraklar üzerine çökme, sıcak aylarda yapraklardan buharlaşma eğiliminde olmuşlardır. Bunun yanında bölgedeki yerel kaynaklar da seviyelerin artışında etkili olmuştur.

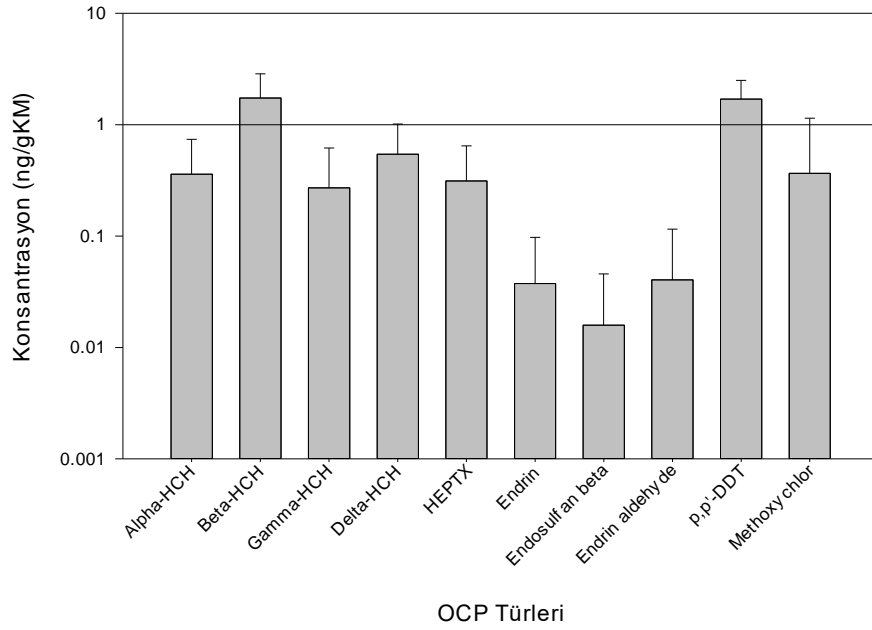
Ölçülen konsantrasyonlarda en yüksek seviyelere sahip OCP'lerin α -HCH, β -HCH ve p,p'-DDT olduğu saptanmıştır (Şekil 4.60). Yüksek molekül ağırlığına rağmen hem partikül hem de gaz fazda yüksek seviyelerde görülen p,p'-DDT, bölgede olası bir DDT kirliliğini işaret etmiştir. β -HCH'nin kalıcılığı yüksek bir OCP türü olduğu bildirilmiştir (He ve ark. 2014). Aynı zamanda çam iğnelerindeki seviyelerin yakınlardaki HCH kaynaklarından etkilendikleri raporlanmıştır (Battisti ve ark. 2017). Bu nedenle yüksek α -HCH ve β -HCH seviyeleri yakın bölgelerdeki muhtemel kaynakların taşınımı ile ilişkilendirilmiştir. Hedeflenen OCP türleri arasında en düşük konsantrasyona sahip olan

türün endosulfan- β olduğu tespit edilmiştir. Bu türün kullanımı 2007 yılında yasaklandığından (Karadeniz ve Yenisoay-Karakas, 2015) düşük seviyelerde görülmüştür.



Şekil 4.59. Çözünmüş faz $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çözünmüş faz ve partikül fazda elde edilen değerlerin karşılaştırılması amacıyla lineer regresyon işlemi uygulanmıştır. İki bileşen arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olmadığını işaret eden sonuçlara ($p>0,05$; $r^2=0,1$; $n=109$) ulaşılmıştır. Bu durum bölgedeki partikül ve çözünmüş fazın kaynaklardan farklı şekilde etkilendiklerini göstermiştir.

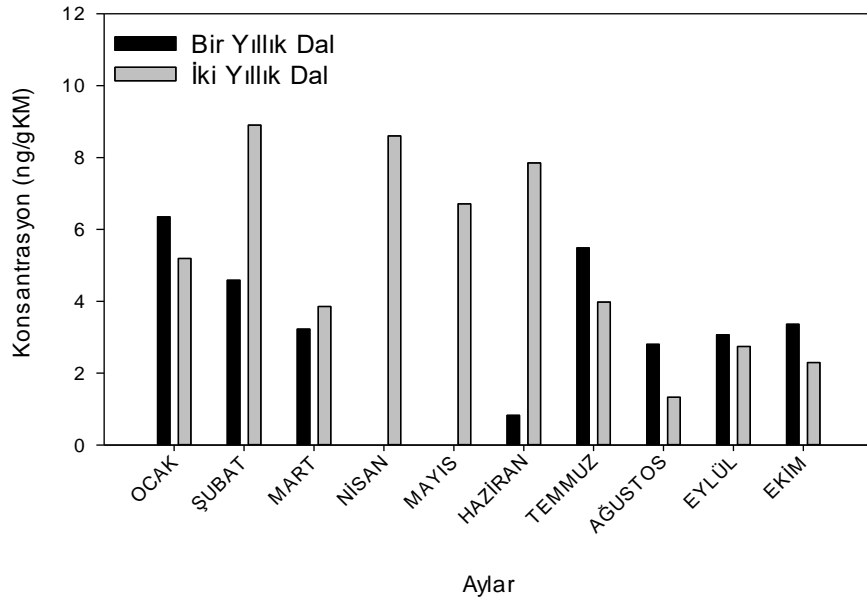


Şekil 4.60. Çözünmüş faz ortalama OCP tür konsantrasyonları

Dal Konsantrasyonları

Yapılan çalışmada ağaç bileşeni yaşlarının OCP birikimine olan etkisinin de araştırılması amacıyla dallar bir ve iki yıllık örnekler ile incelenmiştir. Elde edilen \sum_{10} OCP konsantrasyonları bir yıllık dal örnekleri için $5,86 \pm 2,82$ ng/gKM (1,74-9,69 ng/g KM arasında), iki yıllık dal örnekleri için ise $5,15 \pm 2,73$ ng/gKM (1,33-8,90 ng/g KM arasında) olarak hesaplanmıştır. GK bölgesinde örneklenen zeytin dallarında bir yıllık dalların iki yıllıklara göre daha yüksek seviyelere sahip olduğu dikkat çekmiştir. Kavak yapraklarında OCP'lerin incelendiği bir çalışmada yapraklardaki lif miktarının zamanla artmasıyla dış ortam havası ile yaprak arasındaki kütle alışverişinin durağanlaştığı bildirilmiştir. Aynı zamanda hızlı büyüyen genç yaprakların adsorpsiyon kapasitesinin fazla olması sebebiyle, daha yüksek OCP konsantrasyonlarının görülmesinin makul olduğu raporlanmıştır (Dai ve ark. 2009). Wenzel ve ark. (2000) çam iğnelerinde PAH ve hafif PCB'lerin konsantrasyonları yaşla artarken, OCP'lerin ve yüksek molekül ağırlıklı PCB'lerin bileşen yaşından etkilenmediklerini bildirmiştir. Dal örneklerindeki seviye sıralamasının literatür ile tutarlı olduğu görülmüştür. Bir ve iki yıllık dal örnekleri arasındaki ilişkinin incelenmesi amacıyla t testi ($n=160$, $p>0,05$) ve lineer regresyon işlemleri uygulandığında ($p<0,01$; $r=0,504$; $n=78$), istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar

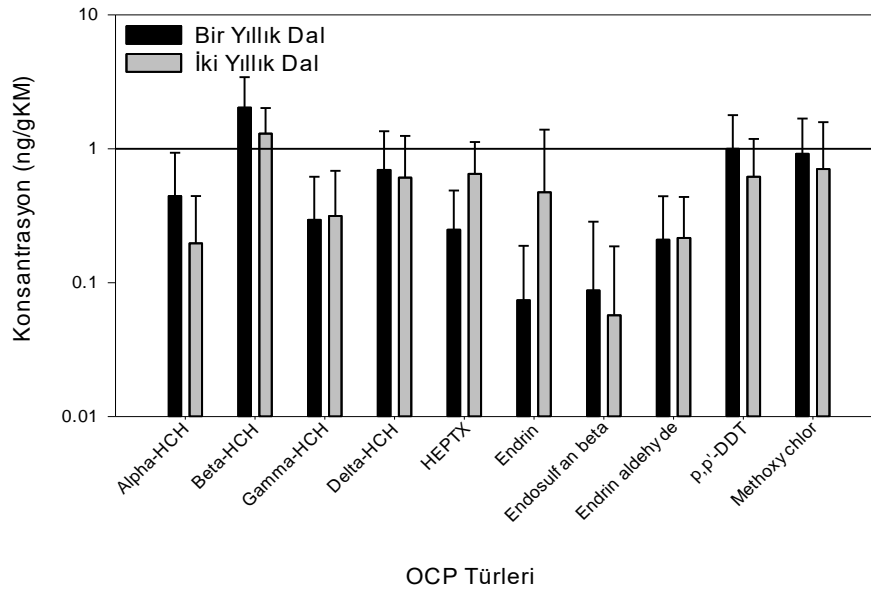
ile karşılaşılmıştır. Bölgede uzun süreli kaynaklar bulunması durumunda iki yıllık dallar bir önceki sene de benzer kirleticilere maruz kalmış olabilir. Bir ve iki yıllık dal örneklerinde en düşük konsantrasyonlara aynı sırayla Haziran ve Ağustos, en yüksek seviyelere ise Ocak ve Şubat aylarında ulaşılmıştır (Şekil 4.61). OCP'ler yarı uçucu kirleticiler olduklarından sıcak aylarda buharlaşma, soğuk aylarda çökeltme eğiliminde olacakları bildirilmiştir (Li ve ark. 2017). OCP'lerin bu özellikleriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.61. Dallardaki Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Bir yıllık dal örneklerinde en yüksek üç konsantrasyon sırası ile β -HCH, p,p'-DDT ve metoksiklor'e aitken, iki yıllık dal örneklerinde β -HCH, HEPX ve metoksiklor üst sıralara ulaşmıştır (Şekil 4.62). HEPX seviyeleri bir yıllık dal örneklerinde yedinci sıradayken, iki yıllık dal örneklerinde üçüncü sırada görülmüştür. İki yıllık dal örneklerinde görülen yüksek HEPX seviyesini daha önce maruz kalınan kirlilikler (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2015) ya da bitki içi taşınım prosesleri (Li ve ark. 2017) etkilemiş olabilir. β -HCH, p,p'-DDT ve HEPX'in kendi izomerleri arasında kalıcılıkları yüksek olan türler olduğu raporlanmıştır (Haque ve ark. 2017, He ve ark. 2014). Bu türlerin yüksek seviyelere ulaşmasında kalıcılıkları da etkili olmuştur. Metoksiklorun ise daha düşük kalıcılığı ve toksisitesi sebebi ile DDT'lerin yerini alması için üretilmiş bir kimyasal olduğu bildirilmiştir (M. Chen ve ark. 2015). Bu tür çözünmüş faz yaprak

örneklerinde düşük seviyelerde bulunmuştur. Partikül faz ve dal örneklerinde yüksek konsantrasyonlarda görülmesi, bu bölgedeki Metoksiklor kirliliğinin topraktan tozuma yada atmosferik partikül çökmesi kaynaklı olabileceğine işaret etmiştir. Bir yıllık ve iki yıllık dal örneklerinin her birinde yaprak örneklerine benzer olarak, en az rastlanan tür endosulfan-β olmuştur. Edosulfan kullanımı 2007 yılında yasaklanmış olsa da, tarımsal bölgelerde kullanımına rastlanabileceği raporlanmıştır (Karadeniz ve Yenisoay-Karakaş 2015).



Şekil 4.62. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

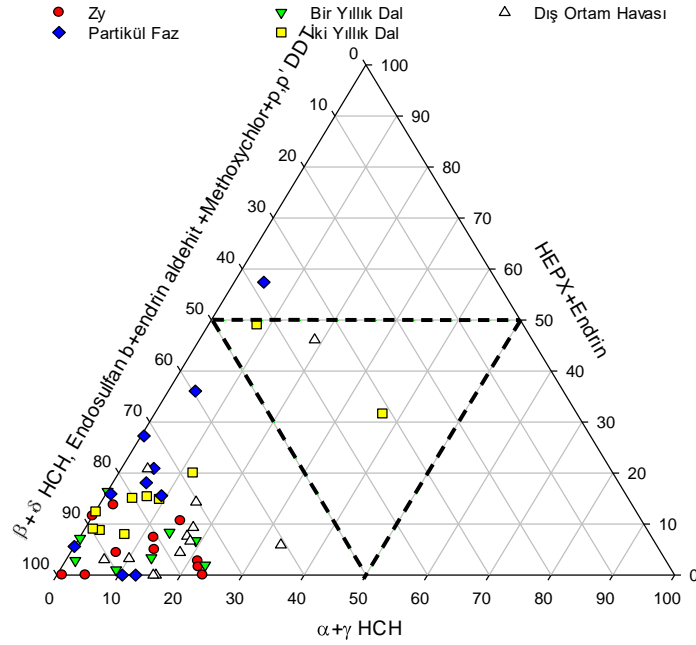
Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

GK bölgesinde dış ortam havası ve zeytin ağacı bileşen örnekleri toplanmış, bu örneklerdeki OCP konsantrasyonları incelenmiştir. Örneklerin kaynaklardan etkilenme farklılıkları COD analizi ile belirlenmiştir. Bileşen çiftleri arasında 10 adet (zeytin yaprağı çözünmüş faz-partikül faz, zeytin yaprağı çözünmüş faz-bir yıllık dal, zeytin yaprağı çözünmüş faz-iki yıllık dal, zeytin yaprağı partikül faz-bir yıllık dal, zeytin yaprağı partikül faz-iki yıllık dal, bir yıllık dal-iki yıllık dal, dış ortam havası-zeytin yaprağı çözünmüş faz, dış ortam havası-zeytin yaprağı partikül faz, dış ortam havası-bir yıllık dal ve dış ortam havası-iki yıllık dal arasında) COD analizi uygulanmış ve 0,30 ile 0,94 aralığında sonuçlar hesaplanmıştır. 0,2'den büyük COD değerlerinin analiz edilen

grupların farklı kaynaklardan etkilendiklerini işaret ettiği bildirilmiştir (Kong ve ark. 2010, Krudysz ve ark. 2008, Wilson ve ark. 2006). Elde edilen sonuçlar seçilen tüm bileşenlerin birbirinden farklı kaynaklardan etkilendiklerini ve incelenmelerinin önemli bilgiler sunacağını göstermiştir. COD değerleri içinde en yüksek ve en düşüklerinin sırasıyla dış ortam havası-iki yıllık dal ve yaprak çözünmüş faz-bir yıllık dal ikililerine ait olduğu belirlenmiştir. İki yıllık dal örnekleri bir önceki sene maruz kaldıkları kirleticiler sebebiyle (Luo ve ark. 2020) dış ortam konsantrasyonlarından uzaklaşmıştır. Genç ağaç bileşenleri de (çözünmüş faz yaprak ve bir yıllık dal) güncel kirleticilere eş zamanlı maruz kaldıklarından farklı kaynakları işaret eden COD değerleri hesaplanırsa da düşük sonuçlar görülmüştür.

Tür Dağılımları

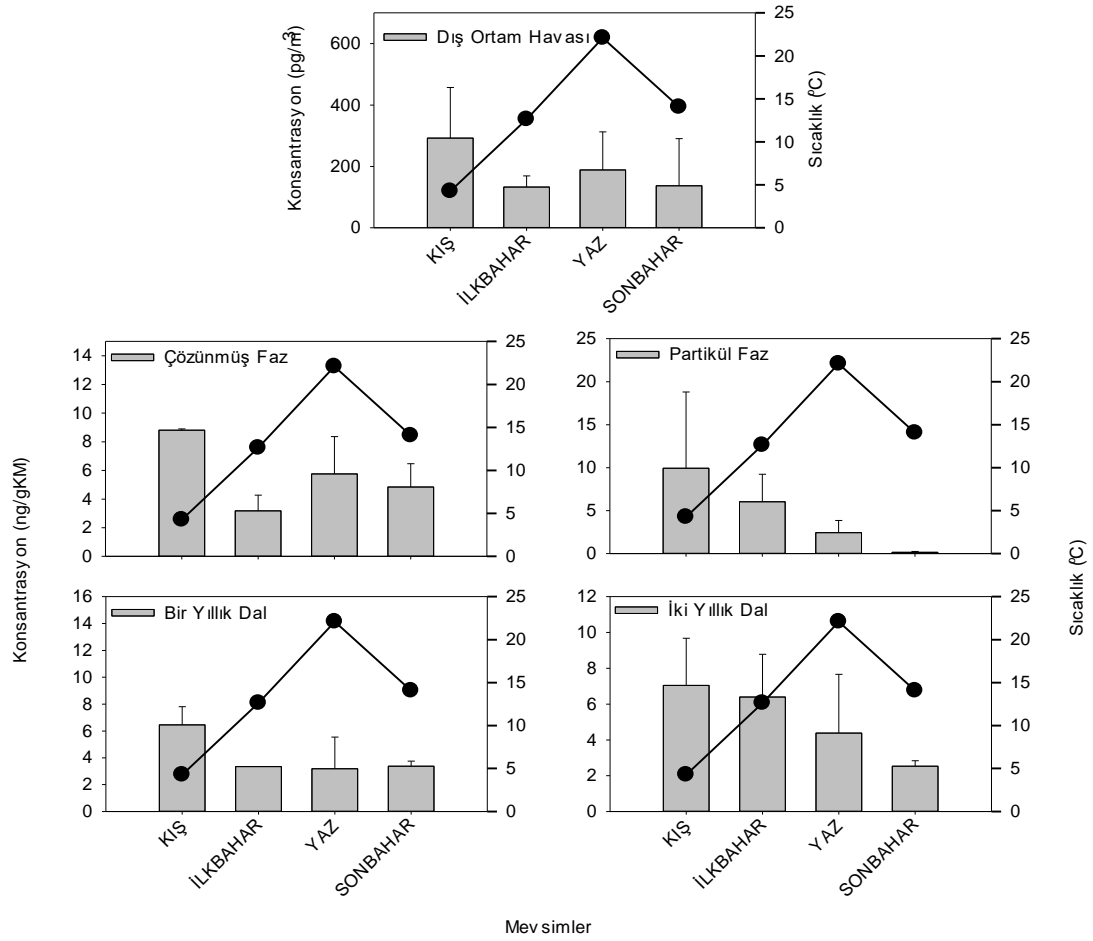
Bileşen konsantrasyonlarının incelendiği bölümlerde, üst seviyelerdeki türlerden bahsedilmiştir. Bununla beraber baskın OCP gruplarının net bir şekilde sunulabilmesi için üçlü grafik kullanılmıştır. Dış ortam havası örneklerinde $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'lerin (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) baskın olduğunu belirlenmiştir (Şekil 4.63). Bununla beraber yapraklardaki partikül faz örneklerinden biri dışındaki tüm bileşen örneklerinde de $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler dominant durumda bulunmuştur. Bahsedilen partikül faz örneğinde ise $\log K_{OA}$ 'sı 9-10 arasında olan HEPX ve endrin türleri baskın duruma geçmiştir. HEPX ve endrinin, endosulfan- β 'dan sonra en yüksek molekül ağırlığına sahip türler olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Ayrıca HEPX'in toprak kaynaklı bir OCP türü olduğu raporlanmıştır (Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007). Bu özellikleri sebebiyle HEPX ve endrin bir örnekte partikül fazda dominant durumda bulunmuştur. Zeytin ağacı bileşenlerinde belirlenen baskın türlerin büyük bir oranla dış ortam havası örnekleri ile aynı olduğu saptanmıştır. Bu durum zeytin ağacı bileşenlerinin dış ortam havasındaki baskın OCP gruplarının belirlenmesi için kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4.63. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

Zeytin ağacı ve dış ortam havasındaki mevsimsel değişimler Şekil 4.64’de sunulmuştur. Bölgedeki ilaçlamalar BUÜZF tarafından yapıldığından, yasaklanmış kimyasalların (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p’DDT ve metoksiklor) kullanılmamış olduğu beklentisi oluşmuştur. Zeytin ağaçlarındaki ilaçlamaların yapıldığı Nisan, Mayıs ve Haziran (Anonim 2016) aylarında konsantrasyonlarda bir artış görülmemesi (Şekil 4.55, Şekil 4.57, Şekil 4.59, Şekil 4.60) bu beklentimizi doğrulamıştır.



Şekil 4.64. Dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

Çizelge 4.7.'de sunulan meteorolojik parametreler ile dış ortam ve zeytin ağacı bileşenlerinde ölçülen konsantrasyonlar korele edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8'de gösterilmiştir. Zeytin yapraklarındaki çözülmüş faz ve rüzgar hızı arasında elde edilen ilişki dışında istatistiksel olarak anlamlı bir sonuca ulaşılamamıştır. Rüzgar hızının artması ile bölgedeki dış ortam havası konsantrasyonlarının seyrelme yoluyla azalacağı raporlanmıştır (Simcik ve ark. 1997, Wania ve ark. 1998). Bu nedenle çözülmüş faz yaprak seviyelerinde rüzgar hızıyla bir artış beklenmemiştir. Ancak farklı kaynaklar sebebiyle Ocak ve Ağustos gibi rüzgar hızlarının arttığı aylarda yüksek konsantrasyonların ölçülmesi, istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar hesaplanmasına sebep olmuştur. Zeytin bileşenlerinde ise metabolik faaliyetler (A. Zhang ve ark. 2015) ya da

büyüme dönemlerinde artan kütle ile konsantrasyonlardaki düşüşler (Dai ve ark. 2009) sebebiyle meteorolojik etmenler ile ilişkiler maskelenmiştir.

Çizelge 4.8. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Partikül Faz	Dış Ortam Havası	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksekliği
Çözünmüş Faz	0,65	0,349	0,099	0,378	0,217	-0,088	0,116	-0,134
	<0,001	<0,001	0,303	<0,001	0,023	0,359	0,228	0,163
	54	99	109	107	109	109	109	109
Bir Yıllık Dal		0,584	0,283	0,476	0,071	-0,16	0,171	-0,125
		<0,001	0,0361	<0,001	0,476	0,108	0,084	0,208
		103	55	54	103	103	103	103
İki Yıllık Dal			0,118	0,066	-0,14	-0,081	0,026	-0,056
			0,243	0,518	0,077	0,307	0,742	0,477
			100	98	160	160	160	160
Partikül Faz				-0,021	-0,040	-0,144	0,095	-0,131
				0,827	0,676	0,134	0,32	0,173
				108	110	110	110	110
Dış Ortam Havası					0,076	-0,128	0,149	-0,122
					0,434	0,185	0,123	0,207
					108	108	108	108
Rüzgar Hızı						0,101	0,078	0,096
						0,182	<0,001	0,203
						176	176	176
Sıcaklık							-0,953	0,813
							<0,001	<0,001
							176	176
Yağış								-0,741
								<0,001
								176

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

Anlamlılık seviyesi (p)

Örnek Sayısı (n)

Kaynak Belirlenmesi

Çalışma kapsamında ölçülen OCP konsantrasyonlarının kaynaklarının belirlenmesi amacıyla HCH'lere özgü α -HCH/ γ -HCH oranları, PMF analizi ve geri izleme modelleri kullanılmıştır.

α -HCH/ γ -HCH oranları ile, bölgedeki HCH kirliliğinin Lindan yada teknik HCH kullanımı ile ilişkilendirilebileceği raporlanmıştır (Y. Wang ve ark. 2012). 1'den çok küçük değerlerin linden, 3-7 arasında değerlerin ise teknik HCH kullanımı işaret ettiği bildirilmiştir (Kuzu 2016, Q. Li ve ark. 2016, D. Xu ve Zhong ve ve ark. 2004). Yapılan çalışmada dış ortam havası, yapraklardaki çözünmüş faz, partikül faz, bir yıllık dal ve iki yıllık dallar için elde edilen oranlar sırasıyla; 0,33-28,42, 0,33-8,13, 0,16-10,98, 0,16-2,77 ve 0,12-5,25 arasında değişmiştir. Dış ortam havası konsantrasyonlarında sınır değerler arasında bir orana rastlanmamıştır. Bununla beraber birden büyük oranların görülmesi bölgede taşınım kaynaklı HCH kirliliği olabileceğini işaret etmiştir (Dai ve ark. 2009, Kuzu 2016, Y. Wang ve ark. 2012, D. Xu ve Zhong ve ve ark. 2004). Zeytin ağacı bileşenlerinde sadece iki yıllık dallarda Mart ayında bu aralıklarda bir orana rastlanmıştır. Diğer bileşenlerde ve dış ortam havasında aktif kullanımı işaret eden bir orana rastlanmadığından bitki içi taşınım mekanizmaları (Pfausch 2016) ya da metabolik faaliyetler sebebiyle bu değerlere ulaşılmıştır olabilir (Dai ve ark. 2009, A. Zhang ve ark. 2015).

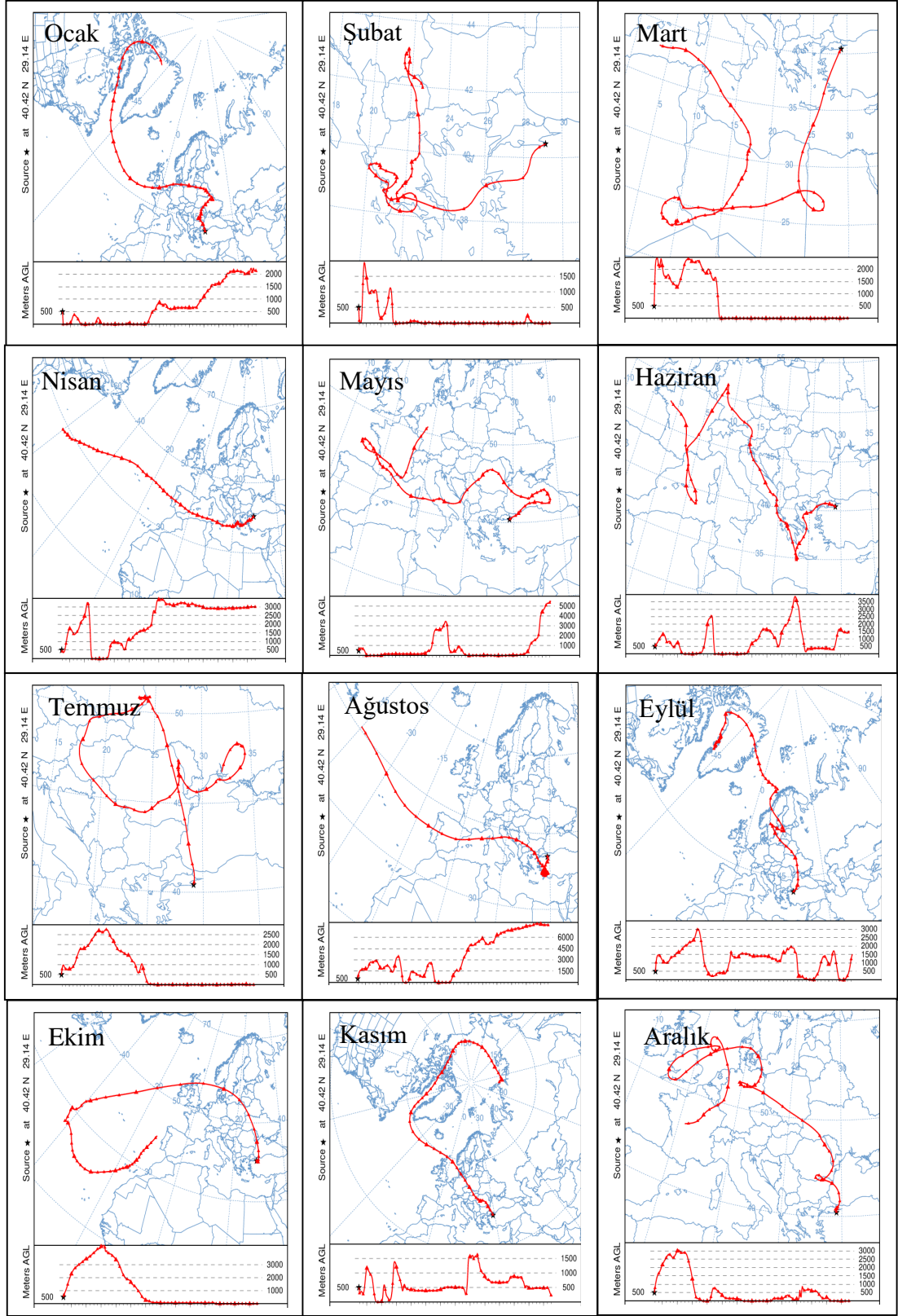
PMF'nin örneklenen türlerin yada örnekleme noktalarındaki belirsizliklerin hesaplamaya dahil edilebildiği ve pozitifliğe zorlayan bir model olması yanında, faktör bileşenlerinin birbirlerine dik olmak zorunda olmaması gibi avantajları olduğu bildirilmiştir (Ringnér 2008). PCA analizi sonucunda oluşan bileşen sayıları kullanılarak PMF analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.65). Dış ortam havası konsantrasyonları 4 bileşen ile temsil edilmiştir. β -HCH, δ -HCH ve endosulfan- β türlerinden her birinin farklı bileşenler ile ilişkili oldukları görülmüştür. Hesaplanan α -HCH/ γ -HCH oranlarında teknik HCH kullanımını işaret eden sonuçlar ile karşılaşılmamıştır. β -HCH ve δ -HCH'nin ise HCH izomerleri arasında kalıcılığı daha yüksek olan türlerden olduğu bildirilmiştir (Toxics 2011). Bu nedenle β -HCH ve δ -HCH türleri uzun mesafeli atmosferik taşınım ile ilişkilendirilmiştir. Endosulfan kullanımı, incelenen diğer OCP'ler gibi örnekleme

tariflerinden önce yasaklanmıştır (Ugranli ve ark. 2016). Fakat bu kimyasalların bilinçsiz ve kaçak kullanımlarının sürdüğü raporlanmıştır (Karadeniz ve Yenisoy-Karakas, 2015). Yakın bölgelerdeki kullanımların OCP'ler açısından kaynak oluşturabileceği de literatür çalışmalarında bildirilmiştir (Battisti ve ark. 2017). Bu nedenle endosulfan- β da atmosferik taşınım ile bağdaştırılmıştır. Dış ortam havasındaki bir başka bileşende ise HEPX ve endrin aldehit türleri bulunmuştur. HEPX toprak kaynaklı bir kirletici olduğundan (Terry F. Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007) bu bileşen topraktaki kirliliğin buharlaşması ile ilişkilendirilmiştir. Zeytin yapraklarındaki partikül fazda endosulfan- β ile endrin aldehit birinci bileşen ile, γ -HCH ve endrin ikinci bileşen ile, β -HCH ve δ -HCH ise üçüncü bileşen ile ilişkili bulunmuştur. Dış ortam havasında farklı bileşenlerde görülen β -HCH ve δ -HCH partikül faz örneklerinde aynı bileşende görülmüştür. Bunun dışında endosulfan- β ile beraber, dış ortam havası konsantrasyonlarında ilişkili görülmeyen endrin aldehit aynı bileşenle ilişkilidir. Partikül fazda görülen γ -HCH'nin de dış ortam havası bileşenleri ile ilişkili durumda olmadığı dikkat çekmiştir. Dış ortam havasındaki OCP'ler PUF disk içeren pasif hava örnekleyiciler kullanılarak ölçülmüştür. Bu örnekleyiciler genel olarak gaz fazdaki kirleticileri tuttuğundan, partikül faz ile farklılıklar oluşmuştur. Çözünmüş faz yaprak bileşenlerinde ise γ -HCH ve endosulfan- β bir bileşenle ilişkili iken, metoksiklor ve α -HCH farklı bileşenlerde tek başına bulunmuştur. Dış ortam havasında endrin ile aynı bileşenle ilişkili olan γ -HCH'ye, çözünmüş fazda endosulfan- β ile beraber rastlanmıştır. Diğer bileşenlerin ise dış ortam havası ile benzerlikleri bulunmamıştır. Bir yıllık dallarda dış ortam konsantrasyonlarına benzer şekilde endosulfan- β ve δ -HCH birer bileşen ile ilişkili iken, dış ortamda görülmeyen endrin başka bir bileşende tek başına bulunmuştur. Üçüncü bileşen ile α -HCH, γ -HCH ve p,p'-DDT yüksek oranda ilişkilidir fakat bu türlerle dış ortam havasında karşılaşılmamıştır. İki yıllık dallarda ise partikül faza benzer şekilde endosulfan- β ile endrin aldehit bir bileşende, α -HCH ve γ -HCH'nin başka bir bileşende olduğu dikkat çekmiştir. Metoksiklor ve endrin ise birer bileşen ile yüksek oranda ilişkili bulunmuştur. İki yıllık dalların dış ortam konsantrasyonları ile endosulfan- β 'nin bir bileşenle ilişkili olması dışında benzerliğine rastlanmamıştır. Zeytin ağacı bileşenlerinde, dış ortam havası ile benzerlikler bulunsa da farklı kaynaklardan da etkilenildiği görülmüştür. Bileşen yaşının artması ile kaynaklardaki benzerlikler ise azalmıştır. Zeytin

Örnekleme noktasına taşınım yolu ile kirlilik getiren bölgelerin belirlenmesi için, HYSPLIT geri izleme modeli kullanılarak örnekleme noktalarına ulaşan hava kütlelerinin izledikleri yollar belirlenmiştir. Aylık geri izleme rotaları Şekil 4.66'da sunulmuştur. Dış ortam havası için Ocak, yapraklardaki partikül faz için Şubat, çözünmüş faz için Ocak-Şubat, bir yıllık dallar için Ocak ve iki yıllık dallar için Şubat-Nisan aylarında yüksek seviyelere ulaşılmıştır. Bu aylardaki uzun mesafeli hava hareketlerinin ortak bir kaynağı görülmemiştir. Geri izleme rotaları bölgesel ölçekte değerlendirildiğinde, bu aylarda kuzey ve güneybatı yönünden gelen hava kütleleri ile karşılaşmıştır. Örnekleme bölgesinin kuzeyinde yakın mesafedeki Gemlik yerleşimi ile endüstriyel olarak oldukça gelişmiş Kocaeli ve İstanbul kentleri önemli kaynaklar olarak dikkat çekmiştir. Güneybatı yönünde ise Kurşunlu, Mudanya ve Bursa gibi önemli yerleşim yerleri muhtemel kaynakları oluşturmuştur.

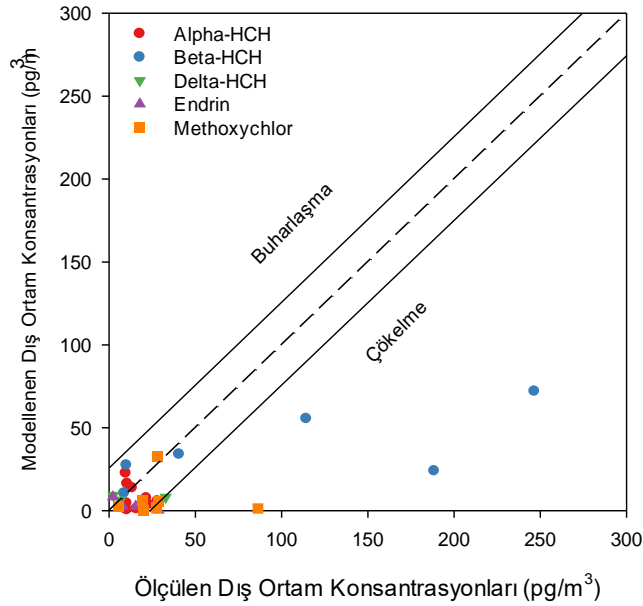
Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Ağaç bileşenleri kullanılarak YOUB'lerin dış ortam havası konsantrasyonlarının belirlenmesi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde ağaç kabukları (Odabasi ve ark. 2016) ve çam iğnelerinin (St-Amand ve ark. 2007, 2009a) sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmada ise zeytin ağaçlarından örneklenen zeytin yaprağı çözünmüş faz, partikül faz, bir yıllık dal ve iki yıllık dal seviyeleri kullanılarak dış ortam havası OCP konsantrasyonları modellenmiştir.

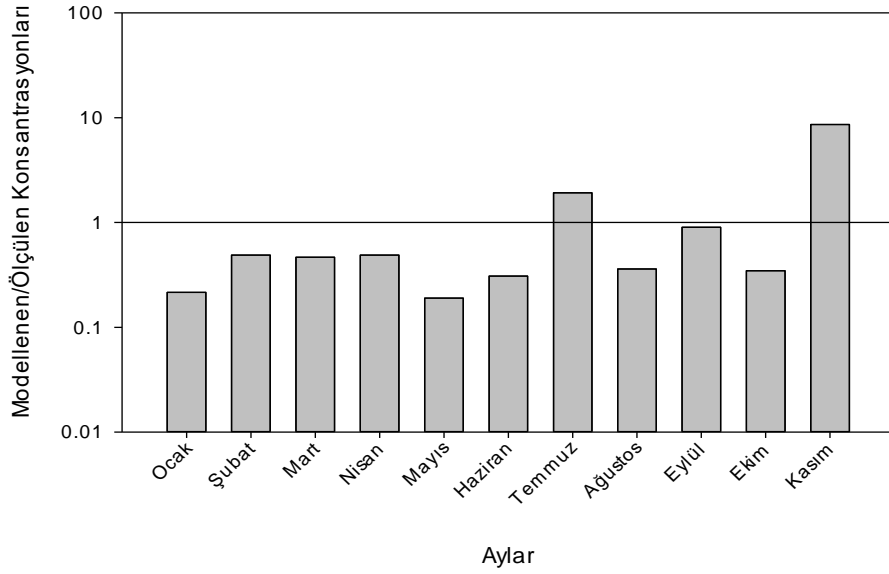


Şekil 4.66. HYSPLIT geri izleme modeli sonuçları (yükseklik: 500m; süre:1 Ay)

Yapraklardaki konsantrasyonlar kullanılarak modellenen $\Sigma_5\text{OCP}$ türünün dış ortam konsantrasyonlarının ortalamaları gaz ve partikül faz için sırasıyla $57,18 \pm 24,59 \text{ pg/m}^3$ ($19,68-84,76 \text{ pg/m}^3$ arasında) ve $12,57 \pm 13,41 \text{ pg/m}^3$ ($0,09-36,97 \text{ pg/m}^3$ arasında) olarak hesaplanmıştır. Ölçülen konsantrasyonlar ($124,74 \pm 97,69 \text{ pg/m}^3$) modellenenlerden yüksek olsa da kıyaslanabilir seviyelerde oldukları görülmüştür. Ölçülen ve modellenen değerler arasında lineer regresyon işlemi uygulandığında, istatistiksel olarak ilişkili olduğunu işaret eden sonuçlar ile karşılaşılmıştır ($p > 0,01$, $r = 0,712$, $n = 30$). Bu durum GK bölgesinde toplanan zeytin yaprakları ile bölgedeki dış ortam OCP kirliliğinin temsil edilebileceğini işaret etmiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.67’de gösterilmiştir. $\Sigma_5\text{OCP}$ konsantrasyonları aylık olarak karşılaştırıldıklarında Temmuz ve Kasım aylarında modellenen konsantrasyonların ölçülenlerden yüksek olduğu belirlenmiştir. Modele göre bu aylarda yapraklardaki OCP’ler buharlaşma eğilimine girmiştir. Örnekleme süresince dengeye en çok Eylül ayında yaklaşmıştır (Şekil 4.68).

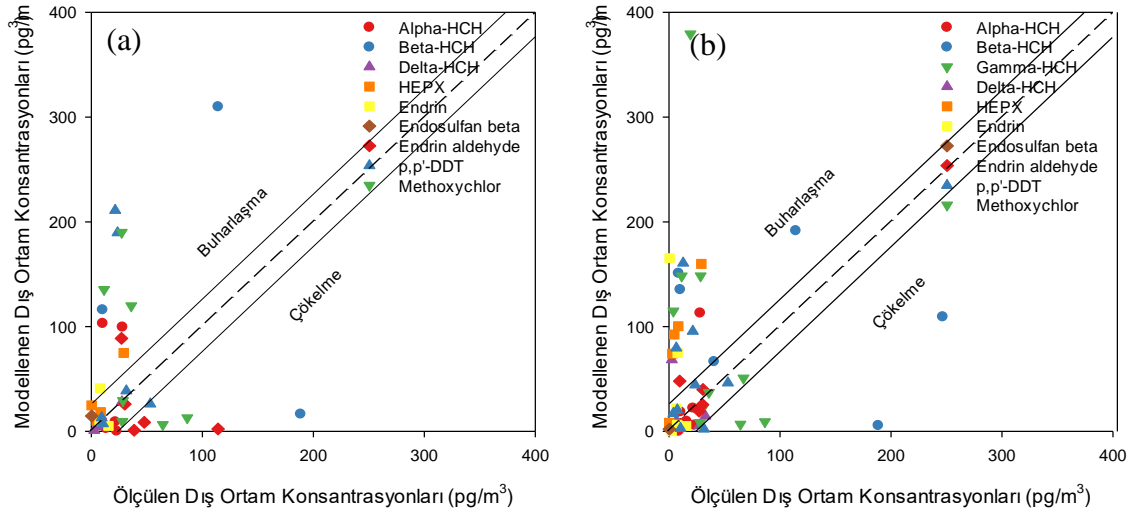


Şekil 4.67. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)

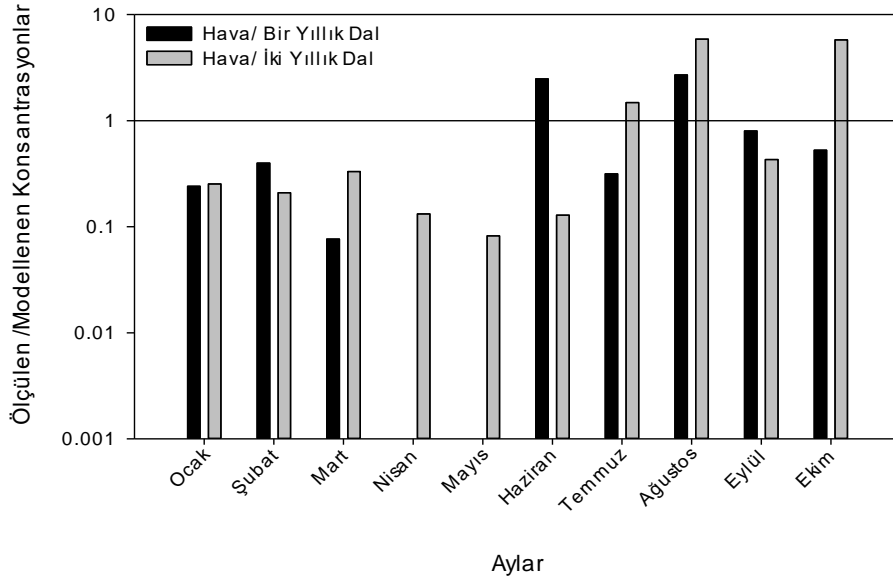


Şekil 4.68. Zeytin yaprakları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Zhao ve ark. (2008) tarafından oluşturulan model ile hesaplanan ve ölçülen konsantrasyonlar arasındaki ilişkiler Şekil 4.69 a, b’de gösterilmiştir. Bir yıllık ve iki yıllık dallar kullanılarak hesaplanan ile ölçülen Σ_{10} OCP konsantrasyonları arasındaki ilişkiler lineer regresyon işlemi ile incelenmiştir. Bir yıllık dallar ile dış ortam havası arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişkiye rastlanmıştır ($p < 0,05$, $r = 0,309$, $n = 42$). Bu nedenle bir yıllık dal örnekleri ile bölgedeki dış ortam havası OCP kirliliğinin temsil edilebileceği görülmüştür. İki yıllık dal örneklerinin ise dış ortam havasıyla istatistiksel olarak ilişkisi bulunmamıştır. Ağaç bileşenlerinin yaşlarının artması ile beraber önceki yılların birikimlerini taşıyabilecekleri raporlanmıştır (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2015). Dal örneklerindeki baskın türlerin incelendiği bölümde de iki yıllık dal örneklerinde bu durumun etkileri görülmüştür. Bir önceki yıl farklı kirleticilere maruz kalan iki yıllık dallar, güncel dış ortam havasından uzaklaşmıştır. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.69 a, b’de gösterilmiştir. Ölçülen/modellenen konsantrasyon oranları incelendiğinde bir yıllık dallarda Haziran ve Ağustos aylarında modellenenlerden yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. İki yıllık dallarda ise bu ayların Temmuz, Ağustos ve Ekim ayları olduğu görülmüştür (Şekil 4.70). Modele göre belirtilen aylarda OCP’lerin çökme eğiliminde olmaları beklenmiştir.



Şekil 4.69. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)

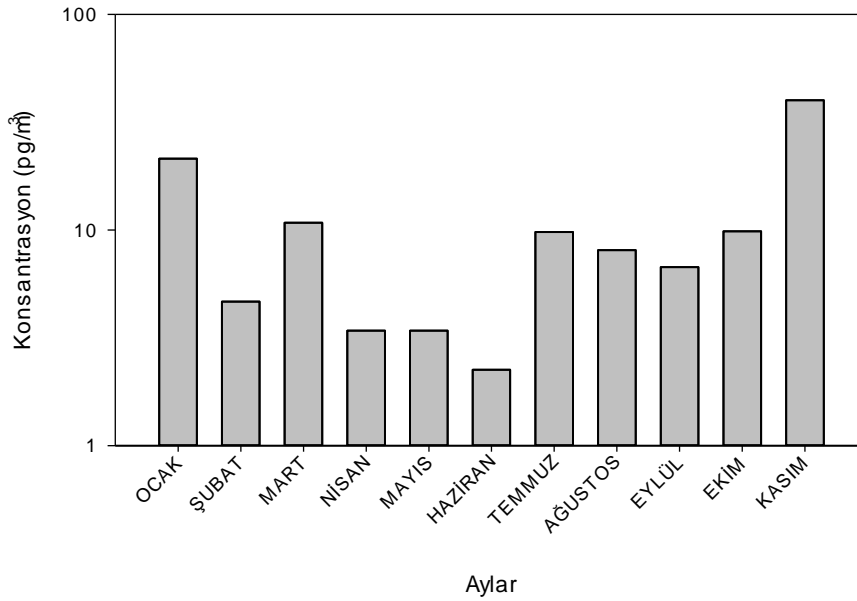


Şekil 4.70. Zeytin dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

4.3.3. Çam Ağacı Bileşenlerindeki Seviyeler

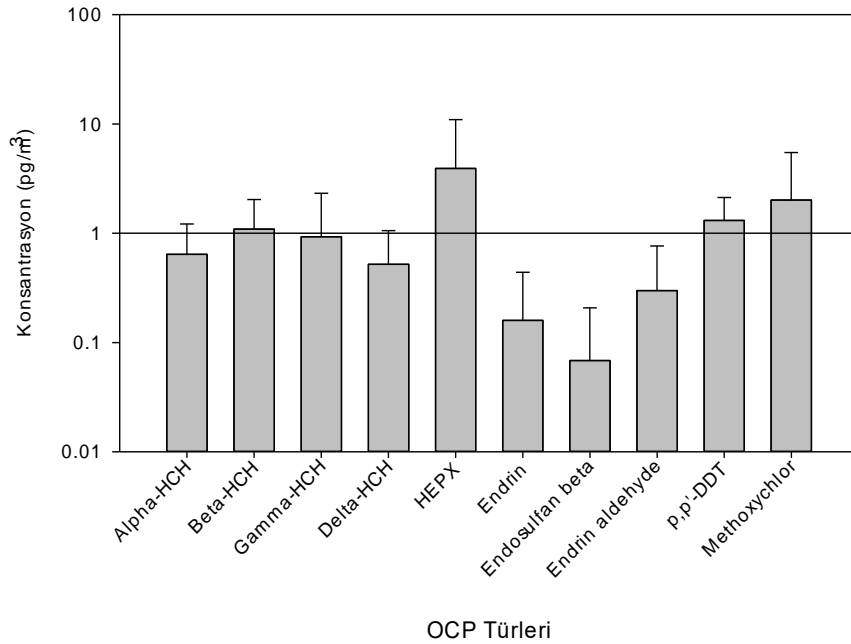
Çam İğnesi Konsantrasyonları

GK bölgesinde örneklenen çam iğnelerindeki \sum_{10} OCP konsantrasyonları 2,25-40,01 ng/gKM aralığında değişmiştir (Şekil 4.71) ve ortalamaları $10,96 \pm 11,01$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır. Ölçülen seviyelerin Tibet (\sum_{10} OCP; 4,17 ng/gKM)(Luo ve ark. 2020), İsveç (\sum_4 OCP; 4,83 ng/gKM)(Kylin ve ark. 2003) ve Çin’de (\sum_8 OCP; 15,3 ng/gKM)(Dai ve ark. 2008) raporlanan değerler arasında olduğu görülmüştür. Bununla beraber literatürde raporlanan konsantrasyonlar ile karşılaştırılabilir seviyeler belirlenmiştir (Çizelge 2.5). Bitki bileşenlerinde HCH’ler ile ilgili çalışmalara rastlandığından \sum_4 HCH değerleri literatür ile karşılaştırılmıştır. \sum_4 HCH konsantrasyonlarının ortalaması $3,18 \pm 1,98$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır. Bu değer Xu ve ark.nın (2004) yılında raporladıkları seviyelerden yaklaşık 6 kat daha düşük olduğu dikkat çekmiştir. Xu ve ark’nın (2004) çalışması Çin’in büyük bir metropolünde yapılmıştır. Ölçülen seviyelerin bu denli yüksek olması üst seviyedeki OCP üretimi ve kullanımı (Fang ve ark. 2017b, D. Xu ve Zhong ve ark. 2004) ile ilişkilendirilmiştir. Çin’de 2015 yılında yayınlanan başka bir çalışmada ise temiz bölge olarak seçilen örnekleme noktasında (Lei ve ark. 2015) ve Tibet’te (Luo ve ark. 2020) toplanan örnekler ile tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.71. Çam iğnesi \sum_{10} OCP konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çam iğnelerindeki p,p'-DDT konsantrasyonlarının ortalamaları $1,31 \pm 0,82$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.72). Hırvatistan'da yapılan bir çalışmada 8 bölgeden toplanan örneklerde 7 bölgede ölçülebilir seviyelerin altında olan p,p'-DDT, bir bölgede 7,44 ng/g ve 6,13 ng/g konsantrasyonlarında ölçülmüştür (Romanic et al 2012). Çin de yapılan çalışmalar incelendiğinde 2015 yılında yayınlanan bir çalışma ile benzer sonuçlar elde edilmişken, 2004 yılında raporlanandan çok daha düşük değerlere ulaşıldığı (Lei ve ark. 2015, D. Xu ve Zhong ve ve ark. 2004) ve ölçülen değerlerin literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çam iğnesi örneklerindeki en yüksek konsantrasyona HEPX ulaşmıştır (Şekil 4.21). Aynı dönemde Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Kampüsü'nde toplanan örneklerde de yüksek konsantrasyona sahip türler arasında HEPX dikkat çekmiştir. Bu türün yüksek kalıcılık özelliği ve Bursa bölgesindeki genel HEPX kirliliği, ölçülen seviyelere yansımıştır. Ölçülen HEPX konsantrasyonlarının Fransa'da yapılan bir çalışmadaki değerlerden yüksek olduğu görülmüştür (Al Dine ve ark. 2015). Çin'de 2015 yılında yayınlanan bir çalışmada ise aynı mertebelerde sonuçlara ulaşılmıştır (Lei ve ark. 2015). Elde edilen sonuçlar Bursa bölgesindeki çam iğnelerinde ciddi bir HEPX kirliliği olduğunu göstermiştir.

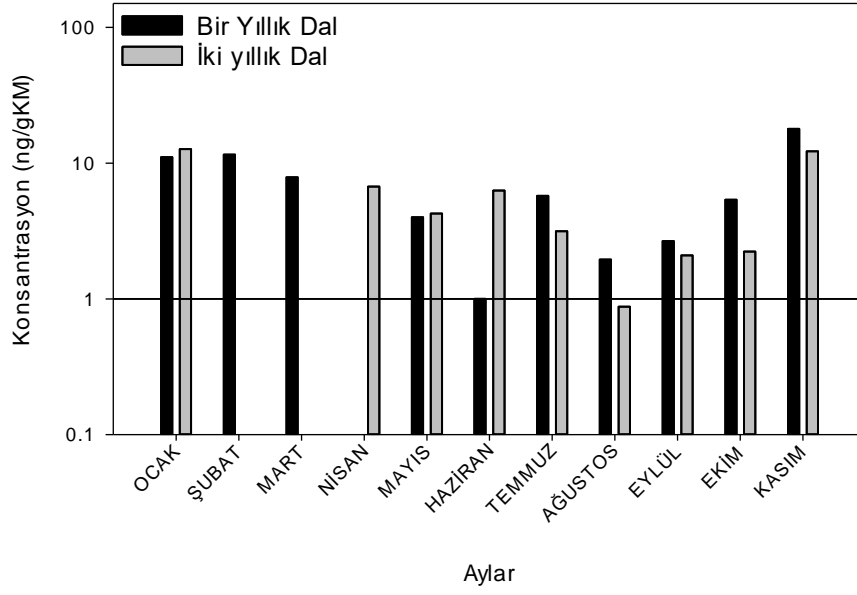


Şekil 4.72. Çam iğnesi ortalama OCP tür konsantrasyonları

Literatürde çam iğneleri üzerinde raporlanmış endosulfan- β konsantrasyonlarına da rastlanmıştır. Bu tür çam iğnesi örneklerinin %27'sinde ölçülebilir seviyelerdedir ve diğer türlere göre en düşük ortalama konsantrasyona sahip olmuştur. Literatür çalışmalarında raporlanan değerler de genel olarak bu çalışmadan yüksek bulunmuştur (Chourasiya ve ark. 2015, Lei ve ark. 2015, Zohair ve ark. 2006). Bu nedenle, çalışmanın yapıldığı bölgelerdeki çam iğnelerinde ciddi bir endosulfan- β kirliliği oluşmadığı yönünde değerlendirilmiştir.

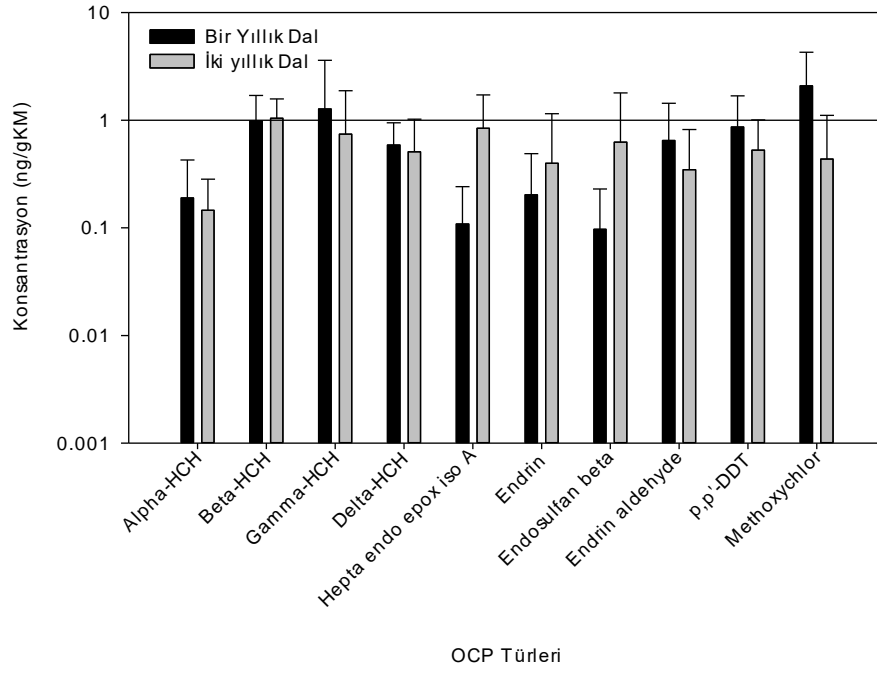
Dal Konsantrasyonları

Σ_{10} OCP konsantrasyonlarının ortalamaları bir yıllık dallar için $6,92 \pm 5,28$ ng/gKM (1,00-17,92 ng/gKM arasında) iken, iki yıllık dallar için $5,62 \pm 4,33$ ng/gKM olarak hesaplanmıştır (0,88-12,70 ng/gKM arasında) (Şekil 4.73). Bir yıllık dallarda elde edilen seviyelerin iki yıllık dallardan daha yüksek olduğu dikkat çekmiştir. Farklı yaşlarda ağaç bileşenlerindeki OCP seviyelerinin incelendiği çalışmalarda, genç bileşenlerin daha yüksek seviyelere sahip olabileceği raporlanmıştır (Dai ve ark. 2009, Wenzel ve ark. 2000). Elde edilen sonucun literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Literatürde ağaç dallarında raporlanmış OCP seviyelerine rastlanmadığından, ölçülen değerler farklı ağaç bileşenleri ile karşılaştırılmıştır. Nepal (Σ_6 OCP 6,29 ng/gKM) (X. Wang ve ark. 2020) ve Çin'de (Σ_6 OCP;4,42 ng/gKM)(Niu ve ark. 2017) ağaç kabuklarında ölçülen seviyeler ile tutarlı konsantrasyonlar belirlenmiştir. Literatürde farklı bitkilerde raporlanan değerler ile de karşılaştırılabilir seviyelere ulaşıldığı görülmüştür (Çizelge 2.5).



Şekil 4.73. Dallardaki $\Sigma_{10}OCP$ konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Metoksiklor γ -HCH ve β -HCH'nin bir yıllık dal örneklerinde sırasıyla en yüksek konsantrasyonlara sahip türler olduğu belirlenmiştir. İki yıllık dal örneklerinde ise β -HCH, HEPX ve γ -HCH türleri yüksek seviyelere ulaşmıştır (Şekil 4.74). Bir ve iki yıllık dallarda ilk üç konsantrasyonda tür ve sıra farklılıklarının oluşması bileşenlerin bir yıl önce maruz kaldığı kirleticiler ile ilişkilendirilmiştir (Luo ve ark. 2020, Odabasi ve ark. 2016). Bunun yanında bileşenlerdeki taşınım karakterleri (Pfausch 2016) ve metabolik faaliyetler de (Dai ve ark. 2009) ölçülen konsantrasyonları etkilemiştir. Bir ve iki yıllık dal örneklerinde ölçülen konsantrasyonlar arasında yapılan lineer regresyon işlemi istatistiksel olarak anlamlı sonuçlar elde edilmiştir ($p < 0,01$, $r = 0,304$, $n = 79$). Bu durum dal örneklerinin benzer kaynaklardan etkilendiklerini işaret etmiştir.



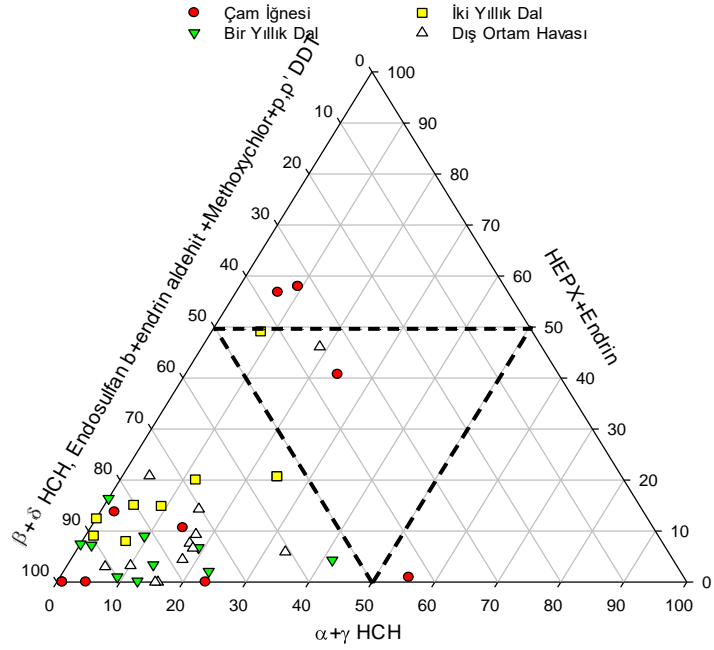
Şekil 4.74. Dallardaki ortalama OCP tür konsantrasyonları

Seçilen Bileşenlerin İlişkileri

GK bölgesinde toplanan dış ortam havası ve çam bileşenlerinin maruz kaldıkları kaynaklardan ne kadar farklı etkilendikleri COD analizi ile belirlenmiştir. Çam iğnesi, bir yıllık çam dalı, iki yıllık çam dalı ve dış ortam havası örnekleri arasında 6 adet COD değeri hesaplanmıştır (Ek 2). Çam iğneleri ile bir yıllık dallar arasında en düşük COD değerine (0,38) ulaşılmışken, en yüksek değer (0,91) dış ortam havası ile iki yıllık dallar arasında görülmüştür. En yüksek ve en düşük COD değerlerine sahip ikililer bölgede örneklenen zeytin yaprağı örnekleri ile benzerlik göstermiştir. Toplanan en genç bileşenler olan çam iğneleri ve bir yıllık dallarda daha benzer sonuçlara ulaşılmışken, bir önceki yıl farklı kirleticilere maruz kalmış iki yıllık dallar ile dış ortam havası örnekleri arasında en yüksek fark görülmüştür. Elde edilen COD değerlerinin hepsinin 0,2'den büyük olması, tüm bileşenlerin kaynaklardan birbirlerinden farklı şekillerde de etkilendiklerini işaret etmiştir. Bu nedenle her bir bileşenin incelenmesinin önem taşıdığı sonucuna ulaşılmıştır.

Tür Dağılımları

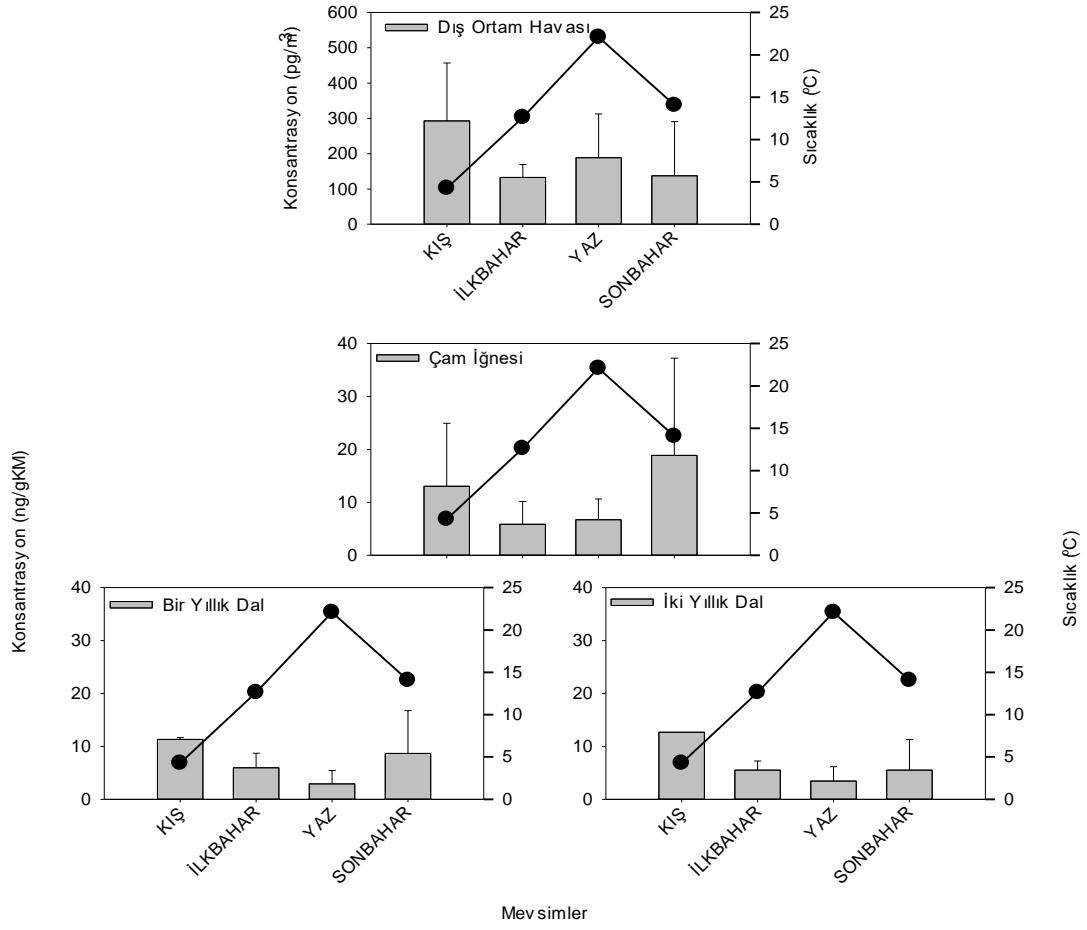
GK bölgesinde ölçülen OCP seviyelerinin değerlendirilmesi aşamasında üst sıralardaki türlerden bahsedilmiştir. Bununla beraber baskın OCP gruplarının daha iyi ortaya konabilmesi amacıyla üçlü grafik oluşturulmuştur (Şekil 4.75). Çam bileşenlerindeki OCP grupları incelendiğinde $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'lerin (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor) genel olarak baskın durumda oldukları görülmüştür. Çam iğnelerinin de bu eğilimde olmasının yanında bir örnekte $\log K_{OA}$ 'sı 8 ile 9 arasında olan α -HCH ve γ -HCH türleri dominant konuma geçmiştir. Bununla beraber iki örnek de $\log K_{OA}$ 'sı 9 ile 10 arasında olan HEPX ve endrin türleri baskın konumda bulunmuştur. Bu gruplar dış ortam havası örneklerinde dominant olmadığından, bitki içi taşınım ya da metabolik faaliyetler sebebiyle üst seviyelere ulaşmışlardır (Dai ve ark. 2009, Zhang ve ark. 2015). Aynı zamanda çam iğnesi örneklerindeki gaz ve partikül faz ayrı olarak incelenmemiştir. Bu nedenle buharlaşma entalpisi düşük (α -HCH ve γ -HCH (Toxics 2011)) yada toprak kaynaklı (HEPX (Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007)) türler, bazı örneklerde baskın konuma ulaşabilmiştir. Bölgedeki dış ortam havasındaki hakim grubun ise $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler olduğu görülmüştür. Dış ortam havası ve çam bileşeni örnekleri oldukça benzer baskın OCP gruplarını işaret etmiştir. Bu nedenle dış ortam havasındaki baskın OCP türlerinin belirlenmesinde, seçilmiş çam bileşenlerinin kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.75. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP tür dağılımları

Zamansal Değişimler

Dış ortam havası ve çam ağacı bileşenlerindeki mevsimsel değişimler Şekil 4.76'da sunulmuştur. Zeytinliklerdeki ilaçlamaların Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında yapıldığı bildirilmiştir (Anonim 2016). Bu aylardaki çam ağacı bileşeni ve dış ortam havası seviyelerinde önemli bir artışa rastlanmamıştır (Şekil 4.55, Şekil 4.71, Şekil 4.73). GK bölgesindeki zeytinliklerdeki bakımlar BUÜZF tarafından yapıldığından, bilinçli ilaçlamalar sonucunda kullanımı yasaklanmış OCP'lerin (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'DDT ve metoksiklor) seviyelerinde artış görülmemiştir.



Şekil 4.76. Dış ortam ve çam ağacı bileşenlerindeki OCP konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi

GK bölgesinde ölçülen bileşen ve dış ortam havası konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiler korelasyon yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9’da gösterilmiştir. Tüm çam bileşenleri yağış ile ilişkiliyken, bir ve iki yıllık çam dallarının ek olarak sıcaklık ve karışma yüksekliği ile ilişkili oldukları görülmüştür. Çam iğnelerinde ise metabolik faaliyetler (Q. Zhang ve ark. 2015) ya da büyüme dönemlerinde ağaç bileşenlerindeki kütle artışının konsantrasyonları azaltması sebebiyle (Dai ve ark. 2009) sıcaklık ve karışma yüksekliği arasında bir ilişkiye ulaşılamamış olabilir. Dal örnekleri ile sıcaklık ve karışma yüksekliği arasında ters yönlü bir ilişki bulunmuştur. OCP’ler yarı uçucu kirleticiler olduğundan (C. Li ve ark. 2017), sıcaklıkların artması ile dallardan buharlaşma eğilimine girmiştir. Karışma yüksekliğinin arttığı durumlarda dış ortam havası konsantrasyonları seyreleceğinden, dallarda daha düşük seviyeler ölçülmüştür. Bununla beraber sıcak aylarda karışma yüksekliğinin

artması da görülen ilişkiyi etkilemiştir. Yağışların arttığı dönemlerde yerel kaynaklar sebebiyle bölgedeki konsantrasyonların yükselmesi ise çam bileşenleri ile yağış arasında bir ilişki görülmesine sebep olmuştur. Örneklem noktasındaki kullanıma bağlı olmayan kaynaklar ve bölge çevresindeki olası bilinçsiz yada kaçak kullanımlar (Karadeniz ve Yenisoay-Karakaş 2015) dış ortam havası konsantrasyonları ile meteorolojik parametreler arasındaki ilişkiyi maskeleyebilir.

Çizelge 4.9. Konsantrasyonlar ve meteorolojik parametreler arasındaki korelasyonlar

	Bir Yıllık Dal	İki Yıllık Dal	Dış Ortam Havası	Rüzgar Hızı	Sıcaklık	Yağış	Karışma Yüksekliği
Çam	0,197	0,29	-0,044	0,137	-0,186	0,244	-0,133
İğnesi	0,050	0,005	0,645	0,154	0,052	0,010	0,167
	99	90	108	110	110	110	110
Bir Yıllık Dal		0,304	0,006	0,060	-0,333	0,35	-0,295
		0,006	0,95	0,55	<0,001	<0,001	0,003
		79	98	99	99	99	99
İki Yıllık Dal			0,031	0,028	-0,416	0,389	-0,286
			0,769	0,779	<0,001	<0,001	0,004
			89	99	99	99	99
Dış Ortam Havası				0,076	-0,128	0,149	-0,122
				0,434	0,185	0,123	0,207
				108	108	108	108
Rüzgar Hızı					0,101	0,078	0,096
					0,182	0,3	0,203
					176	176	176
Sıcaklık						-0,953	0,813
						<0,001	<0,001
						176	176
Yağış							-0,741
							<0,001
							176

Hücre İçerikleri

Korelasyon Katsayısı (r)

Anlamlılık seviyesi (p)

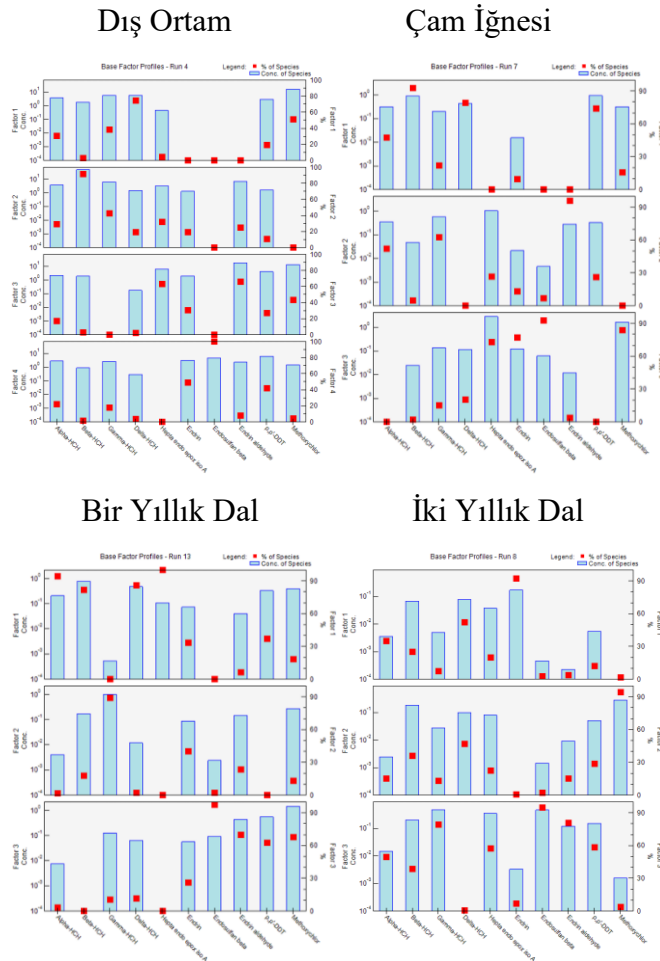
Örnek Sayısı (n)

Kaynak Belirlenmesi

Çalışma kapsamında yapılan kaynak belirleme çalışmalarında ilk olarak α -HCH/ γ -HCH oranları belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında bu oranın 3-7 arasında olmasının aktif teknik HCH kullanımına, çok küçük olmasının ise linden kullanımına işaret ettiği görülmüştür (Kuzu 2016, Q. Li ve ark. 2016, D. Xu ve Zhong ve ark. 2004). Dış ortam havası konsantrasyonlarında bu oran 0,33-28,42 arasında değişirken, çam iğnelerinde 0,29-2,52, bir yıllık çam dallarında 0,03,03-2,77 ve iki yıllık çam dallarında 0,11-1,20 arasında bulunmuştur. Örneklerde sınır değerler arasında bir orana rastlanmamıştır. Bu durum bölgede aktif Lindan ya da teknik HCH kullanımı olmadığını işaret etmiştir. Bölgedeki ilaçlamalar BUÜZF tarafından yapıldığından beklentimiz doğrultusunda sonuçlarla karşılaşmıştır.

Kaynak belirleme işlemlerinde ikinci olarak boyut azaltma yöntemi uygulanmıştır. Bu amaçla PMF analizi seçilmiştir. PMF'nin pozitifliğe zorlama ve bileşenlerin birbirlerine dik olma zorunluluğu olmaması gibi avantajları bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.77' de gösterilmiştir. Dış ortam havası örnekleri 4 bileşen ile temsil edilmiştir. β -HCH, δ -HCH ve endosulfan- β türlerinden her birinin farklı bileşenler ile ilişkili oldukları görülmüştür. Hesaplanan α -HCH/ γ -HCH oranlarında teknik HCH kullanımına işaret eden sonuçlar ile karşılaşılmamıştır. Ayrıca β -HCH ile δ -HCH'nin, HCH izomerleri arasında kalıcılığının daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Endosulfan kullanımı da, HCH'ler gibi örnekleme tarihlerinde yasaklanmıştır (Ugranli ve ark. 2016) fakat bu kimyasalların bilinçsiz ve kaçak kullanımlarının sürdüğü bildirilmiştir (Karadeniz ve Yenisoy-Karakas, 2015). Bu nedenle β -HCH, δ -HCH ve endosulfan- β türleri, atmosferik taşınım ile ilişkilendirilmiştir. Dış ortam havası konsantrasyonlarındaki bir başka bileşende ise HEPX ve endrin aldehit türleri bulunmuştur. HEPX toprak kaynaklı bir kirletici olduğundan (Terry F. Bidleman ve ark. 2002, Venier ve Hites 2007) bu bileşen topraktan olan buharlaşmalar ile bağdaştırılmıştır. Çam iğnelerinde, dış ortam havası örneklerinde ayrı bileşenlerde olan β -HCH ve δ -HCH, aynı bileşen ile ilişkili iken bu türlere p,p'-DDT eklenmiştir. HEPX içermesi sebebiyle toprak ile ilişkilendirilen bileşende ise diğer türlerin dış ortam havasından farklı olduğu görülmüştür. Endrin aldehit ise dış ortam havasından farklı şekilde tek başına bir bileşende bulunmuştur. Çam iğnesi örnekleri atmosferik taşınım ve topraktan gelen kirleticiler açısından dış ortam

havası ile benzer özellikler gösterirken, kaynaklardan farklı şekillerde de etkilendiklerini işaret eden sonuçlara ulaşılmıştır. Bunun yanında çam iğnelerinde partikül ve gaz faz ayrımı yapılmamıştır. Dış ortam havası örneklemede kullanılan PUF disk içeren pasif hava örnekleyiciler genel olarak gaz fazı örnekleediklerinden, elde edilen sonuçların farklılaşmasında etkili olmuştur. Bir yıllık ve iki yıllık dal örneklerinde dış ortam örnekleri ile benzerliğe rastlanmamıştır. Bitki bileşenleri arasındaki iletimin sağlanması esnasındaki maruziyet (Pfausch 2016), dış ortam havası konsantrasyonları ile benzerliği azaltmış olabilir. Bununla beraber çam iğnelerine benzer şekilde gaz-partikül faz ayrımının yapılmaması da ulaşılan sonuçlarda etkilidir.



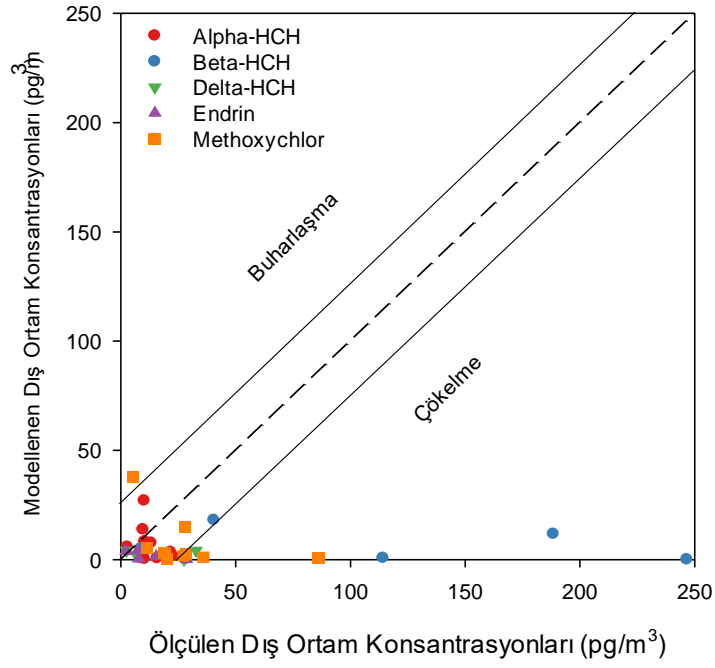
Şekil 4.77. Dış ortam ve çam ağacı bileşenleri için PMF sonuçları

GK bölgesinden toplanan dış ortam havası ve çam bileşeni örneklerinde ölçülen OCP'lerin kaynaklarının belirlenmesi ile ilgili yapılan son çalışmada, bölgeye ulaşan

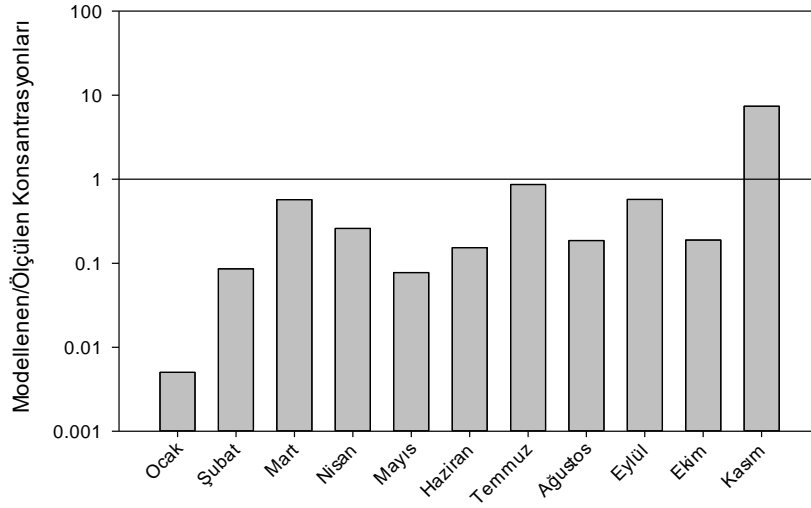
hava kütlelerinin izledikleri yollar belirlenmiştir. Bu amaçla HYSPLIT geri izleme modeli çalıştırılmıştır. Örneklere özgü rotalar Şekil 4.66'da sunulmuştur. Dış ortam havası konsantrasyonlarında Ocak, çam iğnesinde ve bir yıllık dallarda Kasım, iki yıllık dal örneklerinde ise Ocak ve Kasım aylarında yüksek OCP seviyelerine ulaşılmıştır. Bu aylarda hava kütlelerinin izlediği yollar incelendiğinde Avrupa kıtası üzerinden gelen rotalara rastlanmıştır. Belirlenen rotaya yakın Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde Romanya (Tarcau ve ark. 2013), Sırbistan (Aliyeva ve ark. 2012) ve Çek Cumhuriyeti'nde (Kalina ve ark. 2017) yüksek seviyelere rastlanmamıştır (Çizelge 2.3 ve Çizelge 2.5). Bu nedenle yakın bölgelerden gelen taşınımların konsantrasyon artışlarında daha büyük etkisi olduğu düşünülmüştür. Bölgesel ölçekteki rotalarda her iki ayda da kuzey yönünden gelen hava kütleleri ile karşılaşmıştır. Örnekleme bölgesinin kuzeyinde bulunan Kocaeli ve İstanbul kentlerinin KOK'lar açısından önemli kaynaklar oldukları raporlanmıştır (S. Siddik Cindoruk 2011). Bununla beraber Gemlik yerleşimi de önemli bir kentsel kaynak oluşturmuştur.

Dış Ortam Konsantrasyonlarının Modellenmesi

Çalışma kapsamında dış ortam konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla, çam iğneleri ve çam dallarında elde edilen seviyeler kullanılmıştır. Çam iğnesi sonuçları kullanılarak hesaplanan Σ_5 OCP konsantrasyonları $1,74 \text{ pg/m}^3$ ile $61,00 \text{ pg/m}^3$ arasında değişmiş ve ortalamaları $26,50 \pm 17,80 \text{ pg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Ölçülen Σ_5 OCP seviyelerinin ortalamaları ise $118,23 \pm 91,42 \text{ pg/m}^3$ 'tür ve $8,26 \text{ pg/m}^3$ ile $345,72 \text{ pg/m}^3$ aralığında değişmiştir. Ölçülen ve modellenen değerler arasında yapılan lineer regresyon işlemi sonucunda istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki olmadığı görülmüştür ($p > 0,5$). St Amand ve ark.nın (2007) yaptıkları çalışmada bu modele dolaylı ve direkt kayıpların dâhil edilmediğini belirtmişlerdir. Bu nedenle belirlenen değerler arasında bir ilişki görülmemiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.78'de gösterilmiştir. Ölçülen/modellenen Σ_5 OCP konsantrasyonlarının oranları Şekil 4.79'da sunulmuştur. Sadece Kasım ayında ölçülenlerden yüksek konsantrasyonlar modellenmiştir. Modele göre bu ayda OCP'lerin yapraklardan buharlaşma eğiliminde olmaları görülmüştür. Sonuçlar dengeye en çok yaklaşan ayın Temmuz ayı olduğunu işaret etmiştir.

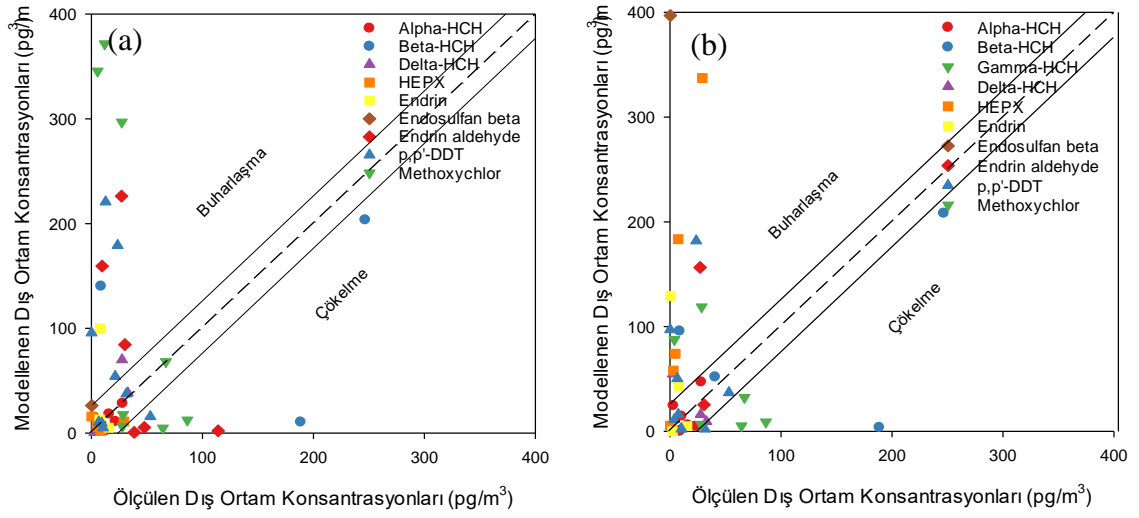


Şekil 4.78. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)

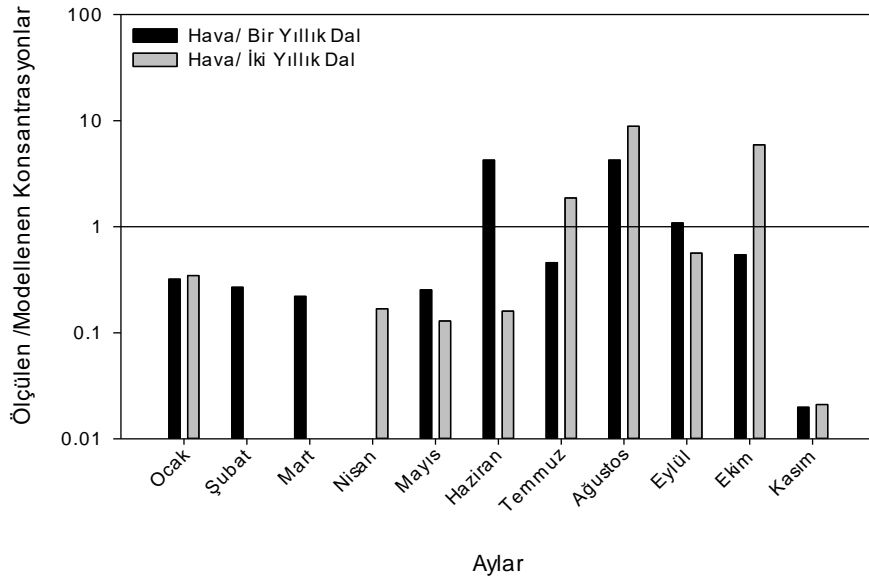


Şekil 4.79. Çam iğneleri kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Çam ağacı bileşenleri ile ikinci olarak Zhao ve ark. (2008) tarafından çam kabukları ile oluşturulan model çalıştırılmıştır. Bir yıllık ve iki yıllık dallar kullanılarak hesaplanan Σ_9 OCP konsantrasyonlarının ortalamaları sırasıyla $523,13 \pm 463,66 \text{ pg/m}^3$ ($54,55 \text{ pg/m}^3$ - $1494,38 \text{ pg/m}^3$ aralığında) ve $643,33 \pm 615,90 \text{ pg/m}^3$ ($26,16 \text{ pg/m}^3$ - $1445,85 \text{ pg/m}^3$ aralığında) olarak hesaplanmıştır. Dış ortam havası Σ_9 OCP konsantrasyonları ise $180,00 \pm 129,36 \text{ pg/m}^3$ ($15,70$ - $480,42 \text{ pg/m}^3$ arasında) ölçülmüştür. Modellenen konsantrasyonların ölçülenlerden bir miktar yüksek fakat karşılaştırılabilir mertebelerde olduğu görülmüştür. Model, çam kabukları kullanılarak oluşturulmuştur ve çam dallarındaki yüksek lipit içeriği modellenen değerleri artırmıştır. Bununla beraber PUF disk içeren pasif hava örnekleyicilerin genel olarak atmosferdeki gaz faz kirleticileri tuttukları bildirilmiştir (Harner ve Bidleman 1997). Dal örneklerinde ise partikül-gaz faz ayrımı yapılmadığından daha yüksek seviyeler hesaplanmıştır. Modellenen ve ölçülen konsantrasyonlar arasındaki ilişkiler lineer regresyon analizi ile incelendiğinde istatistiksel olarak bir ilişkiye rastlanmamıştır ($p > 0,05$). Bu durum modelin GK bölgesinde çam dalları ile kullanılmasının makul sonuçlar vermeyeceğine işaret etmiştir. Örneklenen türlerin buharlaşma yada çökme eğilimleri Şekil 4.80 a, b’de gösterilmiştir. Ölçülen/modellenen konsantrasyon oranları incelendiğinde bir yıllık dallarda Haziran, Ağustos ve Eylül aylarında ölçülen seviyelerin modellenenlerden yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.81). İki yıllık dallarda ise Temmuz, Ağustos ve Ekim aylarında modellenenlerden yüksek konsantrasyonlar ölçülmüştür. Modele göre bahsedilen aylarda OCP’lerin dallardan buharlaşma eğiliminde olacakları belirlenmiştir. Dal bileşenlerinin her biri için dengeye en çok Eylül ayında yaklaşılmıştır.



Şekil 4.80. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası OCP konsantrasyonları; (a) bir yıllık dallar (b) iki yıllık dallar (kesikli çizgi denge durumunu (1:1), kesiksiz çizgi ise denge durumundaki belirsizliği ifade etmektedir)



Şekil 4.81. Çam dalları kullanılarak modellenen ve ölçülen dış ortam havası konsantrasyonlarının zamansal değişimi

Seçilen Ağaçların İlişkileri

GK bölgesinde dış ortam havası OCP konsantrasyonlarını izlemek amacıyla zeytin ve çam

ağaçları kullanılmıştır. Zeytin ve çam ağaçlarının kaynaklardan etkilenme farklılıkları uygulanan COD analizleri ile ortaya konmuştur. Yapılan COD analizi sonuçları çam iğnesi-zeytin yaprağı çözünmüş faz, çam iğnesi-zeytin yaprağı partikül faz, bir yıllık çam-zeytin dalları ve iki yıllık çam-zeytin dalları için sırasıyla 0,48, 0,69, 0,47 ve 0,32 olarak hesaplanmıştır. COD sonuçları 0,2'den büyük olduğundan, zeytin ve çam bileşenlerinin kaynaklardan farklı şekillerde etkilendiklerini işaret etmiştir. Örnek vermek gerekirse zeytin ağacı bileşenlerinden yapraklardaki çözünmüş faz ve bir yıllık dallar, dış ortam havası ile istatistiksel olarak ilişkilirken, çam bileşenlerinde bu benzerliğe ulaşamamıştır. Aynı şekilde modellenen dış ortam havası konsantrasyonlarında da zeytin yapraklarındaki çözünmüş faz ve bir yıllık zeytin dallarında istatistiksel olarak anlamlı sonuçlara ulaşılmışken, çam bileşenlerinde elde edilen değerler istatistiksel olarak anlamlı değildir. Ağaçların büyüme hızlarının, oluşturdukları metabolitlerine bağlı olduğu bildirilmiştir (Bessonov ve Volpert 2000). Ayrıca metabolitlerin oluşturulması için ihtiyaç duyulan makro ve mikro besinlerin ağaç türlerine göre değişiklik gösterdiği raporlanmıştır (Kaupenjohann 1997). Topraktaki besin seviyeleri, ağaçların yaşı ve bakım durumu büyüme hızlarını etkilemiş olabilir. Büyüme hızının ağaç bileşenlerinde ölçülen konsantrasyonlar üzerinde etkisi olduğundan, çam ve zeytin ağaçlarında farklı sonuçlara ulaşılmış olabilir (Dai ve ark. 2009). Bu nedenle her iki ağaç türünün de incelenmesinin önem taşıdığı görülmüştür.

Seçilen Bölgelerin İlişkileri

Tez çalışması kapsamında kendine has özellikleri ile ön plana çıkan 3 bölgeden dış ortam havası, zeytin ve çam bileşeni örnekleri toplanmıştır. Bölgelerdeki kaynak farklılıklarının belirlenmesi amacıyla özdeş ağaç bileşenleri ve dış ortam havası örnekleri ile 3 bölge arasında toplam 24 COD değeri hesaplanmıştır. COD değerleri 0,28-0,52 arasında değişmiştir (Çizelge 4.10). COD değerlerinin 0,2'den yüksek olması, tüm bölgelerin birbirinden farklı karakterde olduğuna işaret etmiştir. Dış ortam havasında yapılan kaynak belirleme işlemlerinde U1 bölgesinde farklı bölgelerden gelen uzun mesafeli β -HCH ve δ -HCH taşınımları ile topraktan buharlaşan α -HCH, γ -HCH, HEPX, endrin, endosulfan- β ve p,p'-DDT türleri önemli kaynaklar olarak öne çıkmıştır. U2 bölgesinde ise topraktan buharlaşma kaynaklı β -HCH, HEPX ve endosulfan- β ile atmosferik taşınım kaynaklı α -HCH, δ -HCH ve metoksiklorun dominant kaynaklar olduğu belirlenmiştir.

Son bölge olan GK’da topraktan buharlaşma kaynaklı HEPX ve endrin aldehit ile farklı bölgelerden gelen atmosferik taşınım kaynaklı β -HCH, δ -HCH ve endosulfan- β türleri baskın kaynakları oluşturmuştur. Kaynak belirleme işlemi de bölgelerdeki kaynakların birbirlerinden farklı olduğu sonucunu desteklemiştir. Ağaç bileşenleri ise dış ortam konsantrasyonlarına benzer sonuçlar verirken, bileşenlerin kaynaklardan farklı şekillerde de etkilendiklerini işaret eden çıktılara ulaşılmıştır. Bileşen yaşının artması ise dış ortam havası ile kaynak benzerliklerini azaltmıştır. Elde edilen sonuçlar belirlenen örnekleme noktalarının birbirinden farklı olduğunu göstermiştir.

Çizelge 4.10. Bölgeler arasında hesaplanan COD değerleri

Bileşenler	Bölgeler		
	U1-U2	U1-GK	U2-GK
Dış Ortam Havası	0,36	0,29	0,39
Zeytin Yaprağı Çözünmüş Faz	0,36	0,47	0,45
Zeytin Yaprağı Partikül Faz	0,47	0,47	0,49
Bir Yıllık Zeytin Dalı	0,39	0,52	0,47
İki Yıllık Zeytin Dalı	0,37	0,41	0,28
Çam Yaprağı	0,33	0,33	0,35
Bir yıllık Çam Dalı	0,40	0,43	0,30
İki Yıllık Çam Dalı	0,44	0,51	0,47

5. SONUÇ

Yapılan çalışmada Bursa Uludağ Üniversitesi Kampüslerinde 3 bölgeden toplanan dış ortam havası ile zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki 10 OCP türü incelenmiştir. Bu türlere değişik oranlarda her bileşende rastlanmıştır. Bileşenlerdeki tür konsantrasyonları değerlendirildiğinde, bölgesel olarak benzer kaynaklardan etkilenilse de, metabolik faaliyetler sebebiyle farkların oluşabildiği görülmüştür. Bölgelerin karakterine uygun olarak görülen tür konsantrasyonlarındaki farklılıklar, zeytin ve çam bileşenlerinin bölgesel çalışmalarda kullanılabilmesini işaret etmiştir. Her iki ağacın bir yıllık ve iki yıllık dallarındaki $\Sigma_{10}OCP$ seviyelerinin sıralamasının, bölgelere göre değişiklik gösterebildiği dikkat çekmiştir. Literatürde farklı çalışmalarda yaş ile KOK seviyelerinin yükseldiği bunun yanı sıra lif miktarının zamanla artması sebebiyle dış ortam havasıyla kütle alışverişinin azalması nedeniyle daha genç bileşenlerde yüksek konsantrasyonları ölçülebileceği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada ise ağır PCB'lerin ve OCP'lerin bitkideki seviyelerinin bileşen yaşından etkilenmedikleri bildirilmiştir. Bu nedenle dal örneklerindeki farklılıklarının literatür ile tutarlı olduğu görülmüştür. Literatürde yapraklar üzerindeki partikül faz KOK'ler ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır. Bazı çalışmalarda ise çözünmüş faz ile beraber değerlendirildiği ya da saf su ile yıkanarak değerlendirme dışında bırakıldıkları raporlanmıştır. Bu çalışmada ise partikül faz peçeteler ile silinerek analiz edilmiş ve yüksek önem taşıdığı belirlenmiştir.

Örneklemlerin yapıldığı bölgelerdeki kaynak farklılıklarının yanında, seçilen ağaçların ve belirlenen ağaç bileşenlerinin kaynaklardan etkilenmeleri araştırılmıştır. Bu amaçla COD analizi uygulanmıştır. Bölgelerdeki bileşenler arasında ve farklı bölgelerdeki eş bileşenler arasında hesaplanan tüm COD değerleri 0,2'nin üzerindedir. Sonuçlar seçilen örnekleme noktalarının farklı kaynaklara sahip olduğunu ve ağaçlar ile bileşenlerin kaynaklardan farklı şekillerde de etkilendiklerini işaret etmiştir.

Tez kapsamında örneklenen dış ortam havası ve seçilen ağaç bileşenlerindeki baskın OCP gruplarının belirlenmesi amacıyla üçlü grafikler oluşturulmuştur. Dış ortam havası, çam ve zeytin ağaçlarında ölçülen baskın türlerin genel olarak $\log K_{OA}$ 'sı 10'dan büyük OCP'ler (β -HCH, δ -HCH, endosulfan- β , endrin aldehit, p,p'-DDT ve metoksiklor)

olduğu grlmŖtir. Bununla beraber bazı örneklerde OCP türlerinin fizikokimyasal özelliklerine uygun olarak $\log K_{OA}$ 'sı 8-9 arası yada $\log K_{OA}$ 'sı 9-10 arası grupların dominant konuma geçtiği dikkat ekmiŖtir.

Ağaç bileŖenlerinde llen OCP seviyelerinin meteorolojik parametrelere ve zamana bağlı deđiŖimleri incelenmiŖtir. Bölgelerde aktif kullanımların belirlenmesi amacıyla ilaçlama dönemlerindeki konsantrasyonlar deđerlendirilmiŖtir. Bu dönemlerde aktif kullanımı iŖaret eden konsantrasyon artıŖlarına rastlanmamıŖtır. Ölçülen konsantrasyonlar ile meteorolojik parametreler arasındaki iliŖkilerin incelenmesi amacıyla ise lineer regresyon iŖlemi uygulanmıŖtır. Meteorolojik parametreler ile iliŖkilerin, bölgelere ve ağaç bileŖenlerine göre deđiŖebildiđi sonucuna ulaŖılmıŖtır. Ağaç bileŖenlerindeki metabolik faaliyetler ve bileŖenler arası taŖınım bazı örneklerde OCP türlerinin meteorolojik parametreler ile iliŖkilerini maskeleyiŖtir. DıŖ ortam konsantrasyonlarında ise bölge yakınındaki bilinçsiz yada kaçak kullanımlar ve OCP kullanımı dıŖındaki kaynaklar (budanan dalların yakılması vb.) nedeniyle bazı meteorolojik parametreler ile iliŖkiler belirlenememiŖtir.

DıŖ ortam konsantrasyonları ve ağaç bileŖenlerindeki OCP kirliliğinin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla istatistiksel yöntemler ve HYSPLIT geri izleme modeli kullanılmıŖtır. Kaynakların belirlenmesinde ilk yöntem olarak α -HCH/ γ -HCH oranları hesaplanmıŖtır. DıŖ ortam havası konsantrasyonlarında referans değerler arasında oranlar görülmezken, ağaç bileŖenlerinde bitki içi taŖınım sebebiyle az sayıda referans değerler içinde kalan orana rastlanmıŖtır. PMF analizi ile bölgelere özgü kaynaklar belirlenmiŖtir. Bitki bileŖenlerinde dıŖ ortam havasına benzer sonuçlara ulaŖılmasının yanında, kaynaklardan farklı Ŗekillerde de etkilendiklerini iŖaret eden kümeler grlmŖtir. HYSPLIT geri izleme modelinde uzun mesafeli taŖınımların ortak bir kaynağına ulaŖılamazken, bölgesel ölçekte kirlilik oluŖturabilecek bölgeler belirlenmiŖtir.

alıŖma kapsamında ağaç bileŖenlerinde ölçülen konsantrasyonlardan dıŖ ortam havası seviyelerinin modellenmesi amacıyla yapraklar ve dallarda farklı modeller kullanılmıŖtır. Kullanılan modeller ile hesaplanan ve llen OCP konsantrasyonları arasındaki iliŖkilerin bölgelere ve ağaç bileŖenlerine göre farklılık gösterdikleri dikkat ekmiŖtir.

Bitki içi taşınım, bileşenlerdeki metabolik faaliyetler ve ağaçların büyüme hızlarındaki farklılıklar dış ortam havası ile ilişkilerin belirlenmesinde etkili olmuştur. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, am ve zeytin ağacı bileşenleri kullanılarak bölgelerdeki dış ortam havası konsantrasyonlarının izlenebileceğini işaret eden sonuçlar ile karşılaşılmıştır.

Sonraki çalışmalarda bölgelerdeki topraklarda bulunan OCP seviyelerinin de incelenmesinin önemli katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir. Bununla beraber besin maddesi olarak oldukça önem taşıyan zeytin ve zeytinyağına geçen OCP seviyelerinin belirlenmesinin, kirleticilerin oluşturabileceği risklerin ortaya konması açısından faydalı olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Adu-Kumi, S., Kareš, R., Literák, J., Borůvková, J., Yeboah, P. O., Carboo, D., Akoto, O., Darko, G., Osa, S., Klánová, J. 2012.** Levels and seasonal variations of organochlorine pesticides in urban and rural background air of southern Ghana. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6): 1963–1970.
- Al Dine, E. J., Mokbel, H., Elmoll, A., Massemin, S., Vuilleumier, S., Toufaily, J., Hanieh, T., Millet, M. 2015.** Concomitant evaluation of atmospheric levels of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in Strasbourg (France) using pine needle passive samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22): 17850–17859.
- Alamdar, A., Syed, J. H., Malik, R. N., Katsoyiannis, A., Liu, J., Li, J., Zhang, G., Jones, K. C. 2014.** Organochlorine pesticides in surface soils from obsolete pesticide dumping ground in hyderabad city, pakistan: Contamination levels and their potential for air-soil exchange. *Science of the Total Environment*, 470: 733–741.
- Alexander, M. 1981.** Pesticides in the Soil Environment. *Journal of Environmental Quality*, 10(4): 562–562.
- Aliyeva, G., Kurkova, R., Hovorkova, I., Klánová, J., Halsall, C. 2012.** Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air and soil across Azerbaijan. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(6): 1953–1962.
- Amigo, J. M., Ratola, N., Alves, A. 2011.** Study of geographical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons using pine needles. *Atmospheric Environment*, 45(33): 5988–5996.
- Anonim 2007.** Çevresel Kirlilik İzleme Rehberi. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. Ankara.
- Anonim 2016.** Zeytin Hastalıkları ve Zararlılar ile Mücadele. Tarım ve Orman Bakanlığı. Ankara.
- Anonim 2017.** leaf diagram cross. <https://www.101diagrams.com/anatomy-of-a-leaf-diagrams/leaf-diagram-cross/> (Erişim Tarihi: 20.11.2020).
- Anonim 2020.** Bitki Zararlıları Zirai Mücadele Teknik Talimatları. Tarım ve Orman Bakanlığı. Ankara.
- Atlas, E. L., Schauffler, S. 1990.** Concentration and variation of trace organic compounds in the North Pacific atmosphere. *Long Range Transport of Pesticides. Chelsea (MI): Lewis Publishers* : Long Range Transport of Pesticides. Chelsea (MI): Lewis Publishers, Ed.: D. A. Kurtz (Ed.), CRC Press, 161–184.
- ATSDR 1979.** Heptachlor and heptachlor epoxide. ATSDR's Toxicological Profiles,

Atlanta, Georgia.

ATSDR 2002a. Toxicological Profile for Alpha-, Beta-, Gamma-, and Delta-Hexachlorocyclohexane. *ATSDR's Toxicological Profiles* : ATSDR's Toxicological Profiles, Atlanta, Georgia.

ATSDR 2002b. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. *ATSDR's Toxicological Profiles* : ATSDR's Toxicological Profiles, Atlanta, Georgia.

ATSDR 2002c. Toxicological Profile for Endrin. *ATSDR's Toxicological Profiles* : ATSDR's Toxicological Profiles, Atlanta, Georgia.

Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., Pereira, M. J., Branquinho, C. 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: A comparison with soil, air and pine needles. *Environmental Pollution*, 158(2): 483–489.

Aydin, Y. M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., Elbir, T. 2014. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, 97: 271–285.

Bajwa, A., Ali, U., Mahmood, A., Chaudhry, M. J. I., Syed, J. H., Li, J., Zhang, G., Jones, K. C., Malik, R. N. 2016. Organochlorine pesticides (OCPs) in the Indus River catchment area, Pakistan: Status, soil-air exchange and black carbon mediated distribution. *Chemosphere*, 152: 292–300.

Barber, J. L., Thomas, G. O., Kerstiens, G., Jones, K. C. 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Environmental Pollution* : Environmental Pollution (Vol. 128), , 99–138.

Battisti, S., Boselli, C., Ubaldi, A., Roffi Isabelli, C., Mauti, T., Della Marta, U., Scaramozzino, P. 2017. Measurements of β and α hexachlorocyclohexane in Juglans regia and Prunus spinosa trees in a contaminated area, central Italy. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(26): 20876–20882.

Bessonov, N., Volpert, V. 2000. Mathematics Subject Classification. Primary 92C80; Secondary 92C15.

Bidleman, T. F., Jantunen, L. M. M., Wiberg, K., Harner, T., Brice, K. A., Su, K., Falconer, R. L., Leone, A. D., Aigner, E. J., Parkhurst, W. J. 1998. Soil as a source of atmospheric heptachlor epoxide. *Environmental Science and Technology*, 32(10): 1546–1548.

Bidleman, Terry F., Jantunen, L. M. M., Helm, P. A., Brorström-Lundén, E., Juntto, S. 2002. Chlordane enantiomers and temporal trends of chlordane isomers in arctic air. *Environmental Science and Technology*, 36(4): 539–544.

Birke, M., Rauch, U., Hofmann, F. 2018. Tree bark as a bioindicator of air pollution in the city of Stassfurt, Saxony-Anhalt, Germany. *Journal of Geochemical Exploration*, 187: 97–117.

Blais, J. M., Wilhelm, F., Kidd, K. A., Muir, D. C. G., Donald, D. B., Schindler, D. W. 2003. Concentrations of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in amphipods (*Gammarus lacustris*) along an elevation gradient in mountain lakes of western Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(11): 2605–2613.

Blasco, M., Domeño, C., Nerín, C. 2008. Lichens biomonitoring as feasible methodology to assess air pollution in natural ecosystems: Combined study of quantitative PAHs analyses and lichen biodiversity in the Pyrenees Mountains. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(3): 759–771.

Calamari, D., Bacci, E., Focardi, S., Gaggi, C., Morosini, M., Vighi, M. 1991. Role of Plant Biomass in the Global Environmental Partitioning of Chlorinated Hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 25(8): 1489–1495.

Can-Güven, E., Gedik, K., Kurt-Karakuş, P. B. 2019. Polyurethane foam disk passive sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants in an agricultural region with hot climate. *Atmospheric Pollution Research*, 10(6): 1913–1920.

Chaney, W. R. 1999. Water and chemical movement beneath the bark. *Arbor age*, 25–32.

Chen, J., Zhao, H., Gao, L., Henkelmann, B., Schramm, K. W. 2006. Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*Cedrus deodara*) needles at Dalian, China. *Environmental Pollution*, 144(2): 510–515.

Chen, M., Chen, L., Huang, P. 2015. Assessment, Composition and Possible Source of Organochlorine Pesticides in Surface Soils from Ürümqi, China. *Pedosphere*, 25(6): 888–900.

Chen, Z. M., Zablak, M. J., Leavitt, R. A. 1984. Comparative Study of Thin Film Photodegradative Rates for 36 Pesticides. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 23(1): 5–11.

Choi, S.-D., Li, H., Su, Y., Gevaio, B., Harner, T., Staebler, R. M., Wania, F. 2008. Depletion of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons by a forest canopy. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(1): 2359–2380.

Chourasiya, S., Khillare, P. S., Jyethi, D. S. 2015. Health risk assessment of organochlorine pesticide exposure through dietary intake of vegetables grown in the periurban sites of Delhi, India. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8): 5793–5806.

Cindoruk, S. S. 2011. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey. *Chemosphere*, 82(1): 78–87.

- Cindoruk, S. S., Tasdemir, Y. 2010.** Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): Concentrations, patterns, partitioning, and dry deposition level estimations in a residential site of Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 162(1–4): 67–80.
- Cindoruk, S. S., Tasdemir, Y. 2014.** The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmospheric Environment*, 48: 207–217.
- Cindoruk, S. S., Ozturk, E. 2016.** Atmospheric deposition of organochlorine pesticides by precipitation in a coastal area. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24): 24504–24513.
- Cindoruk, S. S., Sakin, A. E., Tasdemir, Y. 2020.** Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environmental Pollution*, 256: 1–10.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A. 2006.** Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 40: 45–52.
- Dağhoğlu, N. 2009.** İnsan Cilt Altı Yağ Dokusunda Organoklorlu Pestisitlerin Kalıntı Düzeylerinin Tesbiti. *Doktora Tezi*. Ç.Ü., Sağlık Bilimleri Enstitüsü Adli Tıp Anabilim Dalı, Adana.
- Dai, T., Zhu, X., Meng, W., Yu, Y., Wang, W., Li, F., Liu, F., Yang, Y., Wu, D. 2008.** Could ginkgo foliage serve as a bio-monitor for organochlorine pesticides in air?. *Science in China, Series B: Chemistry*, 51(11): 1093–1101.
- Dai, T., Zhu, X., Wang, W., Meng, W., Yu, Y., Li, F., Yang, Y., Liu, F. 2009.** Feasibility of poplar foliages as bio-monitors for organochlorine pesticides in air. *Chinese Science Bulletin*, 54(9): 1515–1521.
- Denys, S., Gombert, D., Tack, K. 2012.** Combined approaches to determine the impact of wood fire on PCDD/F and PCB contamination of the environment: A case study. *Chemosphere*, 88(7): 806–812.
- Di Guardo, A., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G., Calamari, D. 2003.** Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere*, 52(5): 789–797.
- Dong, H., Xian, Y., Xiao, K., Wu, Y., Zhu, L., He, J. 2019.** Development and comparison of single-step solid phase extraction and QuEChERS clean-up for the analysis of 7 mycotoxins in fruits and vegetables during storage by UHPLC-MS/MS. *Food Chemistry*, 274(381): 471–479.
- Eker, G., Tasdemir, Y. 2018.** Atmospheric Deposition of Organochlorine Pesticides (OCPs): Species, Levels, Diurnal and Seasonal Fluctuations, Transfer Velocities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(4): 625–633.

Esen, F. 2013. Development of a Passive Sampling Device Using Polyurethane Foam (PUF) to Measure Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides (OCPs) near Landfills. *Environmental Forensics*, 14(1): 1–8.

Evcı, Y. M., Esen, F., Taşdemir, Y. 2016. Monitoring of Long-Term Outdoor Concentrations of PAHs with Passive Air Samplers and Comparison with Meteorological Data. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71(2): 246–256.

Falandysz, J., Orlikowska, A., Jarzyska, G., Bochentin, I., Wyrzykowska, B., Drewnowska, M., Hanari, N., Horii, Y., Yamashita, N. 2012. Levels and sources of planar and non-planar PCBs in pine needles across Poland. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 47(5): 688–703.

Falay, Ö., E. 2016. Investigation of Spatial and Historical Variation of Air Pollution in Industrial Regions Using PAHs and PCBs In Tree Components, Soil And Air. *Doktora Tezi*, D.E.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, İzmir.

Fang, Y., Nie, Z., Die, Q., Tian, Y., Liu, F., He, J., Huang, Q. 1996. Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes. *Choice Reviews Online*, 33(05): 33-2729.

Fang, Y., Nie, Z., Die, Q., Tian, Y., Liu, F., He, J., Huang, Q. 2017a. Organochlorine pesticides in soil, air, and vegetation at and around a contaminated site in southwestern China: Concentration, transmission, and risk evaluation. *Chemosphere*, 178: 340–349.

Fang, Y., Nie, Z., Die, Q., Tian, Y., Liu, F., He, J., Huang, Q. 2017b. Organochlorine pesticides in soil, air, and vegetation at and around a contaminated site in southwestern China: Concentration, transmission, and risk evaluation. *Chemosphere*, 178: 340–349.

Fisher, A., Walker, M., Powell, P. 2003. DDT and DDE: Sources of Exposure and How to Avoid Them. *Nevada Cooperative Extension*, (1): 1–6.

Freedman, B. 2010. Environmental Science: A Canadian Perspective. Pearson Canada. 576 pp.

Goel, A., McConnell, L. L., Torrents, A., Kuang, Z., Hapeman, C. J., Meritt, D. W., Alexander, S. T., Scudlark, J. R., Scarborough, R. 2010. Environmental factors affecting the levels of legacy pesticides in the airshed of Delaware and Chesapeake Bays, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(9): 1893–1906.

Goffinet, B., Shaw, A. 2000. Bryophyte Biology, Cambridge: Cambridge University Press. North Carolina. 476 pp.

Gong, P., Wang, X. ping, Xue, Y. gang, Sheng, J. jiang, Gao, S. peng, Tian, L. de, Yao, T. dong 2015. Influence of atmospheric circulation on the long-range transport of organochlorine pesticides to the western Tibetan Plateau. *Atmospheric Research*, 166: 157–164.

- Granier, L., Chevreuil, M. 1992.** On the use of tree leaves as bioindicators of the contamination of air by organochlorines in France. *Water, Air, & Soil Pollution*, 64(3–4): 575–584.
- Halse, A. K., Schlabach, M., Eckhardt, S., Sweetman, A., Jones, K. C., Breivik, K. 2011.** Spatial variability of POPs in European background air. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(4): 1549–1564.
- Hanedar, A., Güneş, E., Kaykioğlu, G., Çelik, S. Ö., Cabi, E. 2020.** Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the soil, atmospheric deposition and biomonitor samples in the Meric-Ergene River Basin, Turkey. *Environment, Development and Sustainability*, 22(4): 3389–3406.
- Hao, Y., Li, Y., Han, X., Wang, T., Yang, R., Wang, P., Xiao, K., Li, W., Lu, H., Fu, J., Wang, Y., Shi, J., Zhang, Q., Jiang, G. 2019.** Air monitoring of polychlorinated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in West Antarctica during 2011–2017: Concentrations, temporal trends and potential sources. *Environmental Pollution*, 249: 381–389.
- Haque, R., Inaoka, T., Fujimura, M., Ahmad, A. S., Ueno, D. 2017.** Intake of DDT and its metabolites through food items among reproductive age women in Bangladesh. *Chemosphere*, 189: 744–751.
- Harner, T., Bidleman, T. F. 1997.** Polychlorinated naphthalenes in urban air. *Atmospheric Environment*, 31(23): 4009–4016.
- Harner, T., Mackay, D. 1995.** Measurement of Octanol-Air Partition Coefficients for Chlorobenzenes, PCBs, and DDT. *Environmental Science and Technology*, 29(6): 1599–1606.
- Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A. M., Hung, H., Caine, J., Peters, A. 2006.** Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 144(2): 445–452.
- Harner, T., Shoeib, M. 2002.** Measurements of octanol-air partition coefficients (K_{OA}) for polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Predicting partitioning in the environment. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(2): 228–232.
- Harp, P. R. 2005.** Encyclopedia of Toxicology, Elsevier Inc. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694000007377>
- He, C., Jin, J., Li, G., Wang, Y. 2016.** Exchange of organohalogen compounds between air and tree bark in the Yellow River region. *Chemosphere*, 153: 478–484.
- He, C., Jin, J., Xiang, B., Wang, Y., Ma, Z. 2014.** Upper Yellow River air concentrations of organochlorine pesticides estimated from tree bark, and their relationship with socioeconomic indices. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 26(3): 593–600.

Herkert, N. J., Spak, S. N., Smith, A., Schuster, J. K., Harner, T., Martinez, A., Hornbuckle, K. C. 2018. Calibration and evaluation of PUF-PAS sampling rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 20: 210–219.

Holoubek, I., Kořínek, P., Šeda, Z., Schneiderová, E., Holoubková, I., Pacl, A., Tříška, J., Cudlín, P., Čáslavský, J. 2000. The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales. *Environmental Pollution*, 109(2): 283–292.

Holt, E., Audy, O., Booij, P., Melymuk, L., Prokes, R., Klánová, J. 2017. Organochlorine pesticides in the indoor air of a theatre and museum in the Czech Republic: Inhalation exposure and cancer risk. *Science of the Total Environment*, 609: 598–606.

Holt, E., Kočan, A., Klánová, J., Assefa, A., Wiberg, K. 2016. Spatiotemporal patterns and potential sources of polychlorinated biphenyl (PCB) contamination in Scots pine (*Pinus sylvestris*) needles from Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19): 19602–19612.

Horstmann, M., McLachlan, M. S. 1998. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmospheric Environment*, 32(10): 1799–1809.

Howsam, M., Jones, K. C., Ineson, P. 2000. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I - Concentrations and profiles. *Environmental Pollution*, 108:413–424.

Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P. 2016. Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary Toxicology*, 9(3–4): 90–100.

Kacálková, L., Tlustoš, P. 2011. The uptake of persistent organic pollutants by plants. *Central European Journal of Biology*, 6(2): 223–235.

Kalina, J., Scheringer, M., Borůvková, J., Kukučka, P., Příbylová, P., Bohlin-Nizzetto, P., Klánová, J. 2017. Passive Air Samplers As a Tool for Assessing Long-Term Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Organic Compounds. *Environmental Science and Technology*, 51(12): 7047–7054.

Kalugina, O. V., Mikhailova, T. A., Shergina, O. V. 2018. Contamination of Scots pine forests with polycyclic aromatic hydrocarbons on the territory of industrial city of Siberia, Russia. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(21): 21176–21184.

Kapusta, P., Szarek-Łukaszewska, G., Godzik, B. 2014. Present and past deposition of heavy metals in Poland as determined by moss monitoring. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(6): 2047–2053.

- Karaca, G., Tasdemir, Y. 2015.** Application of Advanced Oxidation Processes for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal from Municipal Treatment Sludge. *Clean - Soil, Air, Water*, 43(2): 191–196.
- Karadeniz, H., Yenisoay-Karakaş, S. 2015.** Spatial distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides in water and soil samples in Bolu, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(3): 94-106.
- Kaupenjohann, M. 1997.** Tree nutrition. Nutrients in Ecosystems : Nutrients in Ecosystems, 275–296.
- Kim, K. H., Kabir, E., Jahan, S. A. 2017.** Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the Total Environment*, 525–535.
- Kim, L., Jeon, J. W., Son, J. Y., Kim, C. S., Ye, J., Kim, H. J., Lee, C. H., Hwang, S. M., Choi, S. D. 2020.** Nationwide levels and distribution of endosulfan in air, soil, water, and sediment in South Korea. *Environmental Pollution*, 265:.
- Kıstaubayeva, A. 2015.** PAH ve OCP Bileşiklerinin Toprak Ortamında Mekânsal Dağılımının Belirlenmesi ve Hava-Toprak Fazı Geçişlerinin Araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği. İstanbul.
- Klánová, J., Čupr, P., Baráková, D., Šeda, Z., Anděl, P., Holoubek, I. 2009.** Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites?. *Environmental Pollution*, 157(12): 3248–3254.
- Kong, S., Ding, X., Bai, Z., Han, B., Chen, L., Shi, J., Li, Z. 2010.** A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in five typical cities of Liaoning Province, China. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1–3): 70–80.
- Kožul, D., Romanić, S. H. 2008.** Distribution of organochlorine compounds in pine needles collected in Zagreb. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81(4): 339–342.
- Krommer, V., Zechmeister, H. G., Roder, I., Scharf, S., Hanus-İllnar, A. 2007.** Monitoring atmospheric pollutants in the biosphere reserve Wienerwald by a combined approach of biomonitoring methods and technical measurements. *Chemosphere*, 67(10): 1956–1966.
- Krudysz, M. A., Froines, J. R., Fine, P. M., Sioutas, C. 2008.** Intra-community spatial variation of size-fractionated PM mass, OC, EC, and trace elements in the Long Beach, CA area. *Atmospheric Environment*, 42(21): 5374–5389.
- Kuzu, S. L. 2016.** Compositional Variation of PCBs, PAHs, and OCPs at gas phase and size segregated particle phase during dust incursion from the saharan desert in the northwestern anatolian peninsula. *Advances in Meteorology*, 2016
- Kylin, H., Hellström, A., Nordstrand, E., Zaid, A. 2003.** Organochlorine pollutants in

Scots pine needles - Biological and site related variation within a forest stand. *Chemosphere*, 51(8): 669–675.

Lang, Q., Hunt, F., Wai, C. M. 2000. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from white pine (*Pinus strobus*) needles and its implications. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(6): 639–644.

Lehndorff, E., Schwark, L. 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler - Part II: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmospheric Environment*, 38(23): 3793–3808.

Lei, X., Ran, D., Lu, J., Du, Z., Liu, Z. 2015. Concentrations and distribution of organochlorine pesticides in pine needles of typical regions in Northern Xinjiang. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(3): 1705–1712.

Lévy, M., Al-Alam, J., Ridacker, C., Massemin, S., Millet, M. 2018. Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France). *Atmospheric Environment*, 195: 12–23.

Li, C., Huo, S., Yu, Z., Xi, B., Yeager, K. M., He, Z., Ma, C., Zhang, J., Wu, F. 2017. National investigation of semi-volatile organic compounds (PAHs, OCPs, and PCBs) in lake sediments of China: Occurrence, spatial variation and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 579: 325–336.

Li, Q., Lu, Y., Jin, J., Li, G., Li, P., He, C., Wang, Y. 2016. Comparison of using polyurethane foam passive samplers and tree bark samples from Western China to determine atmospheric organochlorine pesticide. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 41: 90–98.

Lisouza, F. A., Owuor, P. O., Lalah, J. O. 2020. Sources, distribution, and risk assessment of organochlorine pesticides in Nairobi City, Kenya. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 96: 178–185.

Liu, J., Wang, H. Y., Song, S. J., Ma, H. C., Sun, W. T., Wang, L., Wang, Y., Yi, X. L., Guo, L. Q., Li, P. H. 2019. Levels, potential sources and risk assessment of organochlorine pesticides in atmospheric particulate matter at regional background site. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(9): 2008–2016.

Liu, Y., Yan, C., Ding, X., Wang, X., Fu, Q., Zhao, Q., Zhang, Y., Duan, Y., Qiu, X., Zheng, M. 2017. Sources and spatial distribution of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Shanghai, China. *Science of the Total Environment*, 584–585: 307–317.

Loganathan, B. G., Seaford, K. D., Owen, D. A., Kumar, K. S., Sajwan, K. S. 2007. Accumulation of Polychlorinated Biphenyls in Pine Needles Collected from Residential and Industrial Areas in Western Kentucky. *Journal of the Kentucky Academy of Science*, 68(1): 37–49.

Luo, Y., Sun, J., Wang, P., Li, Y., Li, H., Xiao, K., Yang, R., Zhang, Q., Jiang, G. 2020. Age dependence accumulation of organochlorine pesticides and PAHs in needles with different forest types, southeast Tibetan Plateau. *Science of the Total Environment*, 716.

Maharaj Kumari, K., Lakhani, A. 2018. PAHs in Gas and Particulate Phases: Measurement and Control. Springer, Singapore. 75 pp.

Marco, J. A. M., Kishimba, M. A. 2007. Organochlorine pesticides and metabolites in young leaves of *Mangifera indica* from sites near a point source in Coast region, Tanzania. *Chemosphere*, 68(5): 832–837.

McKone, T. E., Maddalena, R. L. 2007. Plant uptake of organic pollutants from soil: Bioconcentration estimates based on models and experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* : Environmental Toxicology and Chemistry. 26: 2494–2504.

Meeker, J. D., Boas, M. 2011. Pesticides and Thyroid Hormones. *Encyclopedia of Environmental Health* : Encyclopedia of Environmental Health, 428–437.

Meijer, S. N., Ockenden, W. A., Steinnes, E., Corrigan, B. P., Jones, K. C. 2003. Spatial and temporal trends of POPs in Norwegian and UK background air: Implications for global cycling. *Environmental Science and Technology*, 37(3): 454–461.

Meijer, S. N., Shoeib, M., Jantunen, L. M. M., Jones, K. C., Harner, T. 2003. Air - Soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 1. Field measurements using a novel in situ sampling device. *Environmental Science and Technology*, 37(7): 1292–1299.

Meire, R. O., Khairy, M., Targino, A. C., Galvão, P. M. A., Torres, J. P. M., Malm, O., Lohmann, R. 2016. Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). *Chemosphere*, 144: 2175–2182.

Melotto, M., Underwood, W., Sheng, Y. H. 2008. Role of stomata in plant innate immunity and foliar bacterial diseases. *Annual Review of Phytopathology*, 101–122.

Melymuk, L., Bohlin-Nizzetto, P., Prokeš, R., Kukučka, P., Příbylová, P., Vojta, Š., Kohoutek, J., Lammel, G., Klánová, J. 2017. Uncertainties in monitoring of SVOCs in air caused by within-sampler degradation during active and passive air sampling. *Atmospheric Environment*, 167: 553–565.

Miglioranza, K. S. B., Aizpún De Moreno, J. E., Moreno, V. J., Osterrieth, M. L., Escalante, A. H. 1999. Fate of organochlorine pesticides in soils and terrestrial biota of “Los Padres” pond watershed, Argentina. *Environmental Pollution*, 105(1): 91–99.

Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Gaspéri, J., Blanchard, M., Teil, M. J., Mandin, C., Chevreuil, M. 2016. Seasonal fate and gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment*, 147: 423–433.

Morosini, M., Schreitmüller, J., Reuter, U., Ballschmiter, K. 1993. Correlation Between C-6/C-14 Chlorinated Hydrocarbons Levels in the Vegetation and in the Boundary Layer of the Troposphere. *Environmental Science and Technology*, 27(8): 1517–1523.

Mumtaz, M., Mehmood, A., Qadir, A., Mahmood, A., Malik, R. N., Sabir, A. M., Li, J., Zhang, G. 2016. Polychlorinated biphenyl (PCBs) in rice grains and straw; risk surveillance, congener specific analysis, distribution and source apportionment from selected districts of Punjab Province, Pakistan. *Science of the Total Environment*, 543: 620–627.

Nakajima, D., Yoshida, Y., Suzuki, J., Suzuki, S. 1995. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in azalea leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere*, 30(3): 409–418.

Navarro, I., de la Torre, A., Sanz, P., Arjol, M. A., Fernández, J., Martínez, M. A. 2019. Organochlorine pesticides air monitoring near a historical lindane production site in Spain. *Science of the Total Environment*, 670: 1001–1007.

Nevin Vural 2005. Toksikoloji, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi yayınları. Ankara. 695 s.

Newton, S., Bidleman, T., Bergknut, M., Racine, J., Laudon, H., Giesler, R., Wiberg, K. 2014. Atmospheric deposition of persistent organic pollutants and chemicals of emerging concern at two sites in northern Sweden. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, 16(2): 298–305.

Niu, L., Xu, C., Xu, Y., Zhang, C., Liu, W. 2014. Hexachlorocyclohexanes in tree bark across Chinese agricultural regions: Spatial distribution and enantiomeric signatures. *Environmental Science and Technology*, 48(20): 12031–12038.

Niu, L., Xu, C., Zhang, C., Zhou, Y., Zhu, S., Liu, W. 2017. Spatial distributions and enantiomeric signatures of DDT and its metabolites in tree bark from agricultural regions across China. *Environmental Pollution*, 229: 111–118.

Niu, L., Xu, C., Zhou, Y., Liu, W. 2019. Tree bark as a biomonitor for assessing the atmospheric pollution and associated human inhalation exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China. *Environmental Pollution*, 246: 398–407.

Nizzetto, L., Cassani, C., Di Guardo, A. 2006. Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types. *Ecotoxicology and Environmental Safety* : Ecotoxicology and Environmental Safety: 63, 75–83.

Ockenden, W. A., Steinnes, E., Parker, C., Jones, K. C. 1998. Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environmental Science and Technology*, 32(18): 2721–2726.

Odabasi, M., Cetin, B. 2012. Determination of octanol-air partition coefficients of

organochlorine pesticides (OCPs) as a function of temperature: Application to air-soil exchange. *Journal of Environmental Management*, 113: 432–439.

Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2016. Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree components. *Chemosphere*, 160: 114–125.

Odabasi, M., Ozgunerge Falay, E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2015. Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region. *Environmental Science and Technology*, 49(4): 2105–2114.

Oishi, Y. 2018. Comparison of moss and pine needles as bioindicators of transboundary polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in central Japan. *Environmental Pollution*, 234: 330–338.

Omasa, K., Tobe, K., Kondo, T. 2002. Absorption of Organic and Inorganic Air Pollutants by Plants. *Air Pollution and Plant Biotechnology : Air Pollution and Plant Biotechnology*, 155–178.

Paterson, S., Mackay, D., Tam, D., Shiu, W. Y. 1990. Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. *Chemosphere*, 21(3): 297–331.

Paterson, Sally, Mackay, D., Gladman, A. 1991. A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere*, 23(4): 539–565.

Paterson, Sally, Mackay, D., McFarlane, C. 1994. A Model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 28(13): 2259–2266.

Pfautsch, S. 2016. Hydraulic Anatomy and Function of Trees—Basics and Critical Developments. *Current Forestry Reports*, 236–248.

Piccardo, M. T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F. 2005. Pinus nigra and Pinus pinaster needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 133(2): 293–301.

Pimentel, D., Levitan, L. 1986. Pesticides: Amounts applied and amounts reaching pests. Often, less than 0.1% of pesticides applied to crops reaches target pests. *BioScience*, 36(2): 86–91.

Pittermann, J., Wilson, J. P., Brodribb, T. J. 2016. Water Transport, the Role in Plant Diversification of. *Encyclopedia of Evolutionary Biology : Encyclopedia of Evolutionary Biology*, 358–365.

Qiao, L. na, Zhang, Z. feng, Liu, L. yan, Song, W. wei, Ma, W. li, Zhu, N. zheng, Li, Y. fan 2019. Measurement and modeling the gas/particle partitioning of organochlorine

pesticides (OCPs) in atmosphere at low temperatures. *Science of the Total Environment*, 667: 318–324.

Qiu, Y. W., Qiu, H. L., Zhang, G., Li, J. 2019. Bioaccumulation and cycling of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in three mangrove reserves of south China. *Chemosphere*, 217: 195–203.

Rappolder, M., Schröter-Kermani, C., Schädel, S., Waller, U., Körner, W. 2007. Temporal trends and spatial distribution of PCDD, PCDF, and PCB in pine and spruce shoots. *Chemosphere*, 67(9): 1887–1896.

Ratola, N., Lacorte, S., Alves, A., Barceló, D. 2006. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles by gas chromatography-mass spectrometry. Comparison of different extraction and clean-up procedures. *Journal of Chromatography A*, 1114(2): 198–204.

Ratola, N., Lacorte, S., Barceló, D., Alves, A. 2009. Microwave-assisted extraction and ultrasonic extraction to determine polycyclic aromatic hydrocarbons in needles and bark of *Pinus pinaster* Ait. and *Pinus pinea* L. by GC-MS. *Talanta*, 77(3): 1120–1128.

Raymond, B. A., Basingthwaight, T., Shaw, D. P. 2010. Measuring nitrogen and sulphur deposition in the Georgia Basin, British Columbia, using lichens and moss. *Journal of Limnology*, 69(SUPPL. 1): 22–32.

Ringnér, M. 2008. What is principal component analysis?. *Nature Biotechnology*, 303–304.

Rissato, S. R., Galhiane, M. S., Ximenes, V. F., de Andrade, R. M. B., Talamoni, J. L. B., Libânio, M., de Almeida, M. V., Apon, B. M., Cavalari, A. A. 2006. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of São Paulo State, Brazil. *Chemosphere*, 65(11): 1949–1958.

Romanić, S. H., Klinčić, D. 2012. Organochlorine compounds in pine needles from Croatia. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(6): 838–841.

Şahiner, E., Polymeris, G. S., Atlihan, M. A., Aktürk, S., Meriç, N. 2020. Indirect dating of an olive tree planting event using luminescence of the sediments lying beneath the roots of the tree: a pilot study in the south-western part of Anatolia, Turkey. *Journal of Quaternary Science*, 35(5): 706–715.

Salamova, A., Hites, R. A. 2010. Evaluation of tree bark as a passive atmospheric sampler for flame retardants, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environmental Science and Technology*, 44(16): 6196–6201.

Sánchez-Osorio, J. L., Macías-Zamora, J. V., Ramírez-Álvarez, N., Bidleman, T. F. 2017. Organochlorine pesticides in residential soils and sediments within two main agricultural areas of northwest Mexico: Concentrations, enantiomer compositions and potential sources. *Chemosphere*, 173: 275–287.

Sanlı, G. E., Tasdemir, Y. 2020. Seasonal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in air samples during day and night periods in Bursa, Turkey. *Atmospheric Pollution Research*, 11(12): 2142-2153

Sari, M. F., Esen, F., Tasdemir, Y. 2020. Biomonitoring and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Pine Tree Components from Three Different Sites in Bursa, Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 78(4): 646–657.

Schäfer, K., Blumenstock, T., Bonn, B., Gerwig, H., Hase, F., Münkel, C., Nothard, R., von Schneidmesser, E. 2015. Mixing layer height measurements determines influence of meteorology on air pollutant concentrations in urban area. *Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XX*, 96400.

Schrlau, J. E., Geiser, L., Hageman, K. J., Landers, D. H., Simonich, S. M. 2011. Comparison of lichen, conifer needles, passive air sampling devices, and snowpack as passive sampling media to measure semi-volatile organic compounds in remote atmospheres. *Environmental Science and Technology*, 45(24): 10354–10361.

Sharma, P., Kothari, S. L., Rathore, M. S., Gour, V. S. 2018. Properties, variations, roles, and potential applications of epicuticular wax: A review. *Turkish Journal of Botany*, 135–149.

Simcik, M. F., Zhang, H., Eisenreich, S. J., Franz, T. P. 1997. Urban contamination of the Chicago/Coastal Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environmental Science and Technology*, 31(7): 2141–2147.

Simonich, S. L., Hites, R. A. 1994. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature*, 370(6484): 49–51.

Simonich, S. L., Hites, R. A. 1995. Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29(12): 2905–2914.

Smith, K. E. C., Jones, K. C. 2000. Particles and vegetation: Implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation. *Science of the Total Environment*, 246(2–3): 207–236.

Sofuoglu, A., Cetin, E., Bozacioglu, S. S., Sener, G. D., Odabasi, M. 2004. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 38(27): 4483–4493.

Sofuoglu, S. C., Yayla, B., Kavcar, P., Ates, D., Turgut, C., Sofuoglu, A. 2013. Olive tree, *Olea europaea* L., leaves as a bioindicator of atmospheric PCB contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9): 6178–6183.

Spencer, W. F., Cliath, M. M. 1990. Long range transport of pesticides. CRC Press, Florida, ABD, 480 pp.

- Srimurali, S., Govindaraj, S., Krishna Kumar, S., Babu Rajendran, R. 2015.** Distribution of organochlorine pesticides in atmospheric air of Tamilnadu, southern India. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(6): 1957–1964.
- St-Amand, A. D., Mayer, P. M., Blais, J. M. 2007.** Modeling atmospheric vegetation uptake of PBDEs using field measurements. *Environmental Science and Technology*, 41(12): 4234–4239.
- St-Amand, A. D., Mayer, P. M., Blais, J. M. 2009a.** Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. *Atmospheric Environment*, 43(28): 4283–4288.
- St-Amand, A. D., Mayer, P. M., Blais, J. M. 2009b.** Prediction of SVOC vegetation and atmospheric concentrations using calculated deposition velocities. *Environment International*, 35(6): 851–855.
- Stein, A. F., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., Ngan, F., Chai, T., Draxler, R. R. 2016.** NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system: History, applications, and new developments. *Air and Waste Management Association - Guideline on Air Quality Models 2016: The New Path* : 35–52.
- Strachan, W. M. J., Kylin, H., Eriksson, G., Jensen, S. 1994.** Organochlorine compounds in pine needles: Methods and trends. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13(3): 443–451.
- Su, Y., Wania, F., Harner, T., Lei, Y. D. 2007.** Deposition of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons to a boreal deciduous forest. *Environmental Science and Technology*, 41(2): 534–540.
- Sultana, J., Syed, J. H., Mahmood, A., Ali, U., Rehman, M. Y. A., Malik, R. N., Li, J., Zhang, G. 2014.** Investigation of organochlorine pesticides from the Indus Basin, Pakistan: Sources, air-soil exchange fluxes and risk assessment. *Science of the Total Environment*, 497–498: 113–122.
- Tarcau, D., Cucu-Man, S., Boruvkova, J., Klanova, J., Covaci, A. 2013.** Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Science of the Total Environment*, 456–457: 317–324.
- Tasdemir, Y., Holsen, T. M. 2006.** Gas-phase deposition of polychlorinated biphenyls (PCBs) to a water surface sampler. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 41(10): 2071–2087.
- Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoglu, A., Murphy, T. J., Holsen, T. M. 2004.** Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles. *Atmospheric Environment*, 38(16): 2447–2456.
- Tasdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T. M. 2004.** Concentrations and

gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, 131(1): 35–44.

Thompson, P. L., Ramer, L. A., Schnoor, J. L. 1998. Uptake and transformation of TNT by hybrid poplar trees. *Environmental Science and Technology*, 32(7): 975–980.

Tiwari, M. K., Guha, S. 2013. Kinetics of the biodegradation pathway of endosulfan in the aerobic and anaerobic environments. *Chemosphere*, 93(3): 567–573.

Tolls, J., McLachlan, M. S. 1994. Partitioning of Semivolatile Organic Compounds between Air and *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Science and Technology*, 28(1): 159–166.

Tomashuk, T. A., Truong, T. M., Mantha, M., McGowin, A. E. 2012. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon profiles and sources in pine needles and particulate matter in Dayton, Ohio, USA. *Atmospheric Environment*, 51: 196–202.

Topp, E., Scheunert, I., Attar, A., Korte, F. 1986. Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 11(2): 219–228.

Toxics, P. 2011. Estimation Program Interface (EPI) Suite. *Program*, 2–5.

Trapp, S. 2000. Modelling uptake into roots and subsequent translocation of neutral and ionisable organic compounds. *Pest Management Science*, 56(9): 767–778.

Trapp, S., MC Farlane, C. 1996. Plant contamination: modeling and simulation of organic chemical processes. *Choice Reviews Online*, 33(05): 33-2729-33–2729.

Tremolada, P., Burnett, V., Calamari, D., Jones, K. C. 1996. Spatial distribution of PAHs in the U.K. atmosphere using pine needles. *Environmental Science and Technology*, 30(12): 3570–3577.

Tsamir-Rimon, M., Ben-Dor, S., Feldmesser, E., Oppenheimer-Shaanan, Y., David-Schwartz, R., Samach, A., Klein, T. 2020. Rapid starch degradation in the wood of olive trees under heat and drought is permitted by three stress-specific beta amylases. *New Phytologist*.

Tsygankov, V. Y., Boyarova, M. D., Kiku, P. F., Yarygina, M. V. 2015. Hexachlorocyclohexane (HCH) in human blood in the south of the Russian Far East. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(18): 14379–14382.

Turan, D., Kocahakimoglu, C., Kavcar, P., Gaygisiz, H., Atatanir, L., Turgut, C., Sofuoglu, S. C. 2011. The use of olive tree (*Olea europaea* L.) leaves as a bioindicator for environmental pollution in the Province of Aydin, Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 18(3): 355–364.

Turgut, C., Cutright, T. J., Mermer, S., Atatanir, L., Turgut, N., Usluy, M., Erdogan, O. 2013. The source of DDT and its metabolites contamination in Turkish

agricultural soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(2): 1087–1093.

Ugranli, T., Gungormus, E., Kavcar, P., Demircioglu, E., Odabasi, M., Sofuoglu, S. C., Lammel, G., Sofuoglu, A. 2016. POPs in a major conurbation in Turkey: ambient air concentrations, seasonal variation, inhalation and dermal exposure, and associated carcinogenic risks. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22): 22500–22512.

United Nations Environmental Programme 2002. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances - Antarctica Regional Report.

Ünlü, S., Alpar, B. 2018. Ecological Risk Assessment of HCH and DDT Residues in a Sediment Core from the Küçükçekmece Lagoon, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 101(3): 358–364.

Uusitalo, L., Lehikoinen, A., Helle, I., Myrberg, K. 2015. An overview of methods to evaluate uncertainty of deterministic models in decision support. *Environmental Modelling and Software*, 24–31.

Van Der Werf, H. M. G. 1996. Assessing the impact of pesticides on the environment. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 60(2–3): 81–96.

van Drooge, B. L., Garriga, G., Grimalt, J. O. 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus Halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3): 398–403.

Venier, M., Hites, R. A. 2007. Chiral organochlorine pesticides in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41(4): 768–775.

Verim, İ. 2019. Bursa'nın Üç Farklı Bölgesinde Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Zeytin Ağacı ve Çam Ağacı Bileşenleri Kullanılarak Biyoizlenmesi ve Kaynak Belirlenmesi. *Y. Lisans Tezi*, B.U.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Bursa.

Vijgen, J., Abhilash, P. C., Li, Y. F., Lal, R., Forter, M., Torres, J., Singh, N., Yunus, M., Tian, C., Schäffer, A., Weber, R. 2011. Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs—a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers. *Environmental Science and Pollution Research*, 152–162.

Wachsmann, S. 2014. The Oxford Handbook of the Bronze Age Aegean edited by Eric H.Cline (Ed.) with 61 Contributors 976 pp., 162 halftones, 11 line illustrations Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, 2010, £115, ISBN 978-0195365504. *International Journal of Nautical Archaeology*, 43(1): 203–206.

Wagrowski, D. M., Hites, R. A. 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environmental Science and Technology*, 31(1): 279–282.

- Wang, D., Tian, F., Yang, M., Liu, C., Li, Y. F. 2009.** Application of positive matrix factorization to identify potential sources of PAHs in soil of Dalian, China. *Environmental Pollution*, 157(5): 1559–1564.
- Wang, M. J., Jones, K. C. 1994.** Uptake of Chlorobenzenes by Carrots from Spiked and Sewage Sludge-Amended Soil. *Environmental Science and Technology*, 28(7): 1260–1267.
- Wang, R., Liu, G., Zhang, J. 2015.** Variations of emission characterization of PAHs emitted from different utility boilers of coal-fired power plants and risk assessment related to atmospheric PAHs. *Science of the Total Environment*, 538: 180–190.
- Wang, X., Gong, P., Wang, C., Wang, X., Pokhrel, B., Dotel, J. 2020.** Spatial distribution patterns and human exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Nepal using tree bark as a passive air sampler. *Environmental Research*, 186:.
- Wang, Y., Guo, S., Xu, Y., Wang, W., Qi, S., Xing, X., Yuan, D. 2012.** The concentration and distribution of organochlorine pesticides in the air from the karst cave, South China. *Environmental Geochemistry and Health*, 34(4): 493–502.
- Wang, Z., Na, G., Ma, X., Ge, L., Lin, Z., Yao, Z. 2015.** Characterizing the distribution of selected PBDEs in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic. *Chemosphere*, 137: 9–13.
- Wania, F., Haugen, J. E., Lei, Y. D., Mackay, D. 1998.** Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 1013–1021.
- Ware, G. W. 1974.** Ecological History of DDT in Arizona. *Journal of the Arizona Academy of Science*, 9(2): 61.
- Wei, X., Lyu, S., Yu, Y., Wang, Z., Liu, H., Pan, D., Chen, J. 2017.** Phylloremediation of air pollutants: Exploiting the potential of plant leaves and leaf-associated microbes. *Frontiers in Plant Science*.
- Weiss, P., Offenthaler, I., Öhlinger, R., Wimmer, J. 2003.** Chapter 13 Higher plants as accumulative bioindicators. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, 6(C): 465–500.
- Welsch-Pausch, K., Mclachlan, M. S., Umlauf, G. 1995.** Determination of the Principal Pathways of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dihenzofurans to *Lolium multiflorum* (Welsh Ray Grass). *Environmental Science and Technology*, 29(4): 1090–1098.
- Wenzel, K. D., Weißflog, L., Manz, M., Hubert, A., Schüürmann, G. 2000.** Differences in time-dependent accumulation of hydrophobic xenobiotics in pine needles. *Fresenius Environmental Bulletin*, 9(1–2): 047–055.

Wild, S. R., Jones, K. C. 1991. Studies on the polynuclear aromatic hydrocarbon content of carrots (*Daucus carota*). *Chemosphere*, 23(2): 243–251.

Wilson, J. G., Kingham, S., Sturman, A. P. 2006. Intraurban variations of PM₁₀ air pollution in Christchurch, New Zealand: Implications for epidemiological studies. *Science of the Total Environment*, 367(2–3): 559–572.

Wimmer, R. 1997. Hava kirliliğinin ekolojisi, zararlı maddelerin bitkiler üzerindeki etkisi. Çevresel Kirlilik İzleme Rehberi. Ankara.

Wu, Z., Lin, T., Hu, L., Guo, T., Guo, Z. 2020. Atmospheric legacy organochlorine pesticides and their recent exchange dynamics in the Northwest Pacific Ocean. *Science of the Total Environment*, 727.

Xu, C., Hu, J., Wu, J., Wei, B., Zhu, Z., Yang, L., Zhou, T., Jin, J. 2020. Polychlorinated naphthalenes, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, and polychlorinated biphenyls in soils in an industrial park in Northwestern China: Levels, source apportionment, and potential human health risks. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 188.

Xu, D., Deng, L., Chai, Z., Mao, X. 2004. Organohalogenated compounds in pine needles from Beijing city, China. *Chemosphere*, 57(10): 1343–1353.

Xu, D., Zhong, W., Deng, L., Chai, Z., Mao, X. 2004. Regional distribution of organochlorinated pesticides in pine needles and its indication for socioeconomic development. *Chemosphere*, 54(6): 743–752.

Xu, Q., Zhu, X., Henkelmann, B., Schramm, K. W., Chen, J., Ni, Y., Wang, W., Pfister, G., Mu, J., Qin, S., Li, Y. 2013. Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(1): 133–143.

Yang, P., Chen, J., Wang, Z., Qiao, X., Cai, X., Tian, F., Ge, L. 2007. Contributions of deposited particles to pine needle polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(11): 1248–1253.

Yeats, T. H., Rose, J. K. C. 2013. The formation and function of plant cuticles. *Plant Physiology*, 5–20.

Yu, S. Y., Liu, W. J., Xu, Y. S., Zhao, Y. Z., Cai, C. Y., Liu, Y., Wang, X., Xiong, G. N., Tao, S., Liu, W. X. 2019. Organochlorine pesticides in ambient air from the littoral cities of northern China: Spatial distribution, seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment. *Science of the Total Environment*, 652: 163–176.

Yuan, Haodong, Jin, J., Bai, Y., Li, Q., Wang, Y., Wang, Q. 2017. Organochlorine pesticides in tree bark and human hair in Yunnan Province, China: Concentrations, distributions and exposure pathway. *Science of the Total Environment*, 580: 1027–1033.

- Yuan, Hezhog, Liu, E., Zhang, E., Luo, W., Chen, L., Wang, C., Lin, Q. 2017.** Historical records and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediment from a representative plateau lake, China. *Chemosphere*, 173: 78–88.
- Zhang, A., Luo, W., Sun, J., Xiao, H., Liu, W. 2015.** Distribution and uptake pathways of organochlorine pesticides in greenhouse and conventional vegetables. *Science of the Total Environment*, 505: 1142–1147.
- Zhang, L., Dong, L., Yang, W., Zhou, L., Shi, S., Zhang, X., Niu, S., Li, L., Wu, Z., Huang, Y. 2013.** Passive air sampling of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in the Yangtze River Delta, China: Concentrations, distributions, and cancer risk assessment. *Environmental Pollution*, 181: 159–166.
- Zhang, Q., Chen, Z., Li, Y., Wang, P., Zhu, C., Gao, G., Xiao, K., Sun, H., Zheng, S., Liang, Y., Jiang, G. 2015.** Occurrence of organochlorine pesticides in the environmental matrices from King George Island, west Antarctica. *Environmental Pollution*, 206: 142–149.
- Zhao, Y., Yang, L., Wang, Q. 2008.** Modeling Persistent Organic Pollutant (POP) partitioning between tree bark and air and its application to spatial monitoring of atmospheric POPs in Mainland China. *Environmental Science and Technology*, 42(16): 6046–6051.
- Zohair, A., Salim, A. B., Soyibo, A. A., Beck, A. J. 2006.** Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. *Chemosphere*, 63(4): 541–553.

EKLER

- EK 1** OCP'lerin Modellerde Kullanılan Özellikleri
EK 2 COD Analizi Sonuçları

EK 1 OCP'lerin Modellerde Kullanılan Özellikleri

Kuru Çökme Hızları (Vd) ve Kütle Transfer Katsayıları (KTK) (Eker ve Tasdemir 2018)

	Vd(m/sa)	KTK (m/sa)
Alfa-HCH	430,582	18,720
Beta-HCH	134,269	20,700
Delta-HCH	235,255	14,940
Endrin	318,223	7,200
Metoksiklor	38,698	29,412

Oktanöl-Hava Faz Dağılım Katsayıları (K_{OA}) (Toxics 2011)

Alfa-HCH	18197008,5
Beta-HCH	134896288,2
Gama-HCH	5495408738,5
Delta-HCH	467735141,2
HEPX	416869383,4
Endrin	134896288,2
Endosulfan beta	3388441561,3
Endrin aldehit	1621810097,3
p,p'-DDT	6606934480,0
Metoksiklor	36993106721,2

EK 2 COD Analizi Sonuçları

Bileşenler	Bölgelerde Hesaplanan COD'ler		
	U1	U2	GK
Zeytin Yaprağı Çözünmüş-Partikül Faz	0.50	0.41	0.57
Zeytin Yaprağı Çözünmüş Faz-Bir Yıllık Dal	0.30	0.42	0.30
Zeytin Yaprağı Çözünmüş Faz-İki Yıllık Dal	0.33	0.34	0.46
Zeytin Yaprağı Partikül Faz-Bir Yıllık Dal	0.47	0.35	0.59
Zeytin Yaprağı Partikül Faz-İki Yıllık Dal	0.46	0.33	0.59
Zeytin Bir Yıllık Dal-İki Yıllık Dal	0.27	0.23	0.32
Dış Ortam Havası- Yaprak Çözünmüş Faz	0.95	0.92	0.90
Dış Ortam Havası- Yaprak Partikül Faz	0.98	0.93	0.89
Dış Ortam Havası- Bir Yıllık Zeytin Dalı	0.90	0.64	0.80
Dış Ortam Havası- İki Yıllık Zeytin Dalı	0.95	0.96	0.93
Çam Yaprağı-Bir Yıllık Dal	0.24	0.52	0.38
Çam Yaprağı-İki Yıllık Dal	0.47	0.47	0.48
Çam Bir Yıllık Dal-İki Yıllık Dal	0.39	0.26	0.44
Dış Ortam Havası- Çam İğnesi	0.90	0.88	0.83
Dış Ortam Havası- Bir Yıllık Dal	0.89	0.91	0.87
Dış Ortam Havası- İki Yıllık Dal	0.87	0.94	0.91

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet Egemen SAKIN
Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir 1987
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Antalya Adem Tolunay Anadolu Lisesi
Lisans : Anadolu Üniversitesi Eskişehir
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Bursa Uludağ Üniversitesi

İletişim (e-posta) : esakin@uludag.edu.tr

Yayımları :

Cindoruk, S. S., Sakın A. E., Tasdemir, Y. 2020. Levels of persistent organic pollutants in pine tree components and ambient air. *Environmental Pollution*, 256.

Esen, F., Sakın, A. E., Sari, M. F. 2017. Bursa’da trafiğin yoğun olduğu bir bölgede pasif hava örnekleyici kullanarak poliklorlubifenillerin (PCB’lerin) konsantrasyonlarının mevsimsel olarak belirlenmesi. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 22(3): 225-233.

Sakın A. E., Tasdemir, Y. 2020. Determination of fluxes and mass transfer coefficients of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Atmospheric Pollution Research*, 11(8): 1379-1385.

Sakın A. E., Esen, F., Tasdemir, Y. 2017. Effects of sampling interval on the passive air sampling of atmospheric PCBs levels. *Journal of Environmental Science and Health, Part Atoxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, 52(7): 673-679.

Sakın A. E., Tasdemir, Y. 2016. Determination of Atmospheric PCB Level Variations in Continuously Collected Samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71: 235–245