

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TARIMSAL ALANLARDAKİ POPs MİKTARLARININ
ARAŞTIRILMASI; SAKARYA ÖRNEĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Meltem USLAN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN

Ocak 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TARIMSAL ALANLARDAKİ POPs MİKTARLARININ
ARAŞTIRILMASI; SAKARYA ÖRNEĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Meltem USLAN

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 28 / 01 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Mehmet İskender
Yrd. Doç. Dr. Mehmet İskender
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
Doç. Dr. Ertan DURMUŞOĞLU
Üye

Fatih Karadağ
Yrd. Doç. Dr. Fatih Karadağ
Üye

Bu alışma 1080244 nolu Tübitak ve 2007.01.12.003 nolu BAPK Projeleri Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma sűresince yakın ilgisini esirgemeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet İŐLEYEN' e, deęerli gűrűşlerinden yararlandıęım ve bana her zaman destek olan babam Prof. Dr. Arif H. USLAN'a teŐekkűrű borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
1.1. Toprağın Yapısı	2
1.2. Toprakların Sınıflandırılması	4
1.3. Sakarya İli ve Toprak Yapısı	7
1.4. Kalıcı Organik Kirleticiler	8
1.4.1. Dioksinler ve furanlar	9
1.4.2. Poliklorlu bifeniller (PCB)	10
1.4.3. Hezaklorobenzen (HCB)	11
1.4.4. Organoklorlu pestisitler	11
1.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)	14
1.6. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)	15
1.6.1. Gaz kromatografisi	15
1.6.1.1. Taşıyıcı gaz	18
1.6.1.2. Örnek enjeksiyon sistemi	19
1.6.1.3. Kromatografik fırın	19
1.6.1.4. Kromatografik kolonlar	20
1.6.1.5. Dedektörler	21
1.6.2. Kütle spektrometresi	21

1.6.3. GC-MS bağlantısı	23
BÖLÜM 2.	25
MATERYAL VE METOD.....	25
2.1. Materyal.....	25
2.2. Metod.....	25
2.2.1. Toprak örneklerinin alınması.....	25
2.2.2. Nem ölçümü.....	26
2.2.3. GC – MS analizleri.....	28
BÖLÜM 3.	30
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	30
3.1. Toprak Örneklerinde Nem Tayini.....	31
3.2. Standart Grafiklerinin Çizimi.....	31
3.3. Toprak Analizleri.....	34
KAYNAKLAR.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DDD	: p,p1-diklorodifenildikloroetan
DDE	: p,p1-diklorodifeniltrikloroetilen
DDT	: p,p1-diklorodifeniltrikloroetan
EPA	: Çevre koruma ajansı
GC-MS	: Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi
GKK	: Gaz - katı kromatografisi
GSK	: Gaz - sıvı kromatografisi
HCB	: Hekzaklorobenzen
KOK	: Kalıcı organik kirleticiler
LOQ	: Tayin sınırı
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCB	: Poliklorlu bifeniller
PCDD	: Poliklorlanmış dioksin
PCDF	: Furanlar
PCP	: Poliklorofenoller

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	a) Dioksin b) Furanın kimyasal yapısı	9
Şekil 1.2.	Poliklorlu bifenil' in kimyasal yapısı	10
Şekil 1.3.	Hekzaklorobenzen' in kimyasal yapısı	11
Şekil 1.4.	Organoklorlu Pestisitlerin kimyasal formülleri	12
Şekil 1.5.	DDT benzeri maddelerin kimyasal formülleri	13
Şekil 1.6.	Siklodien insektisitlerin Diels – Alder reaksiyonu ile sentezi	14
Şekil 1.7.	Önemli PAH' ların kimyasal formülleri	14
Şekil 1.8.	Tipik bir gaz kromatogram	17
Şekil 1.9.	Üç ayrı ayırım değerinde iki pikin ayrılması	18
Şekil 1.10.	Bir gaz kromatografi cihazı	19
Şekil 1.11.	Kütle spektrometresi	22
Şekil 1.12.	Jet seperatör	24
Şekil 2.1.	Toprak örneklerinin alındığı yerlerin bölgedeki konumları	26
Şekil 3.1.	Pestisitlerin doğadaki hareketleri	30
Şekil 3.2.	Toplam pik alanı dikkate alınarak çizilmiş standart grafikleri	33
Şekil 3.3.	Bölgedeki KOK değerleri.....	37

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1.	Toprak katmanlarının içeriği	1
Tablo 1.2.	Sakarya ili tarım alanlarının dağılımı	8
Tablo 2.1.	Toprak Örneklerinin alındığı yerler	27
Tablo 3.1.	2002 yılı Sakarya İlinde tarımsal mücadele ilaçları kullanımı	31
Tablo 3.2.	Sakarya bölgesi toprak örneklerinde nem tayini	32
Tablo 3.3.	Standartların GC-MS' deki analiz sonuçları	33
Tablo 3.4.	Toprak örneklerindeki klorlanmış organik pestisit miktarları.....	35
Tablo 3.5.	Toprak örneklerindeki PAH miktarları	36
Tablo 3.6.	Topraktaki KOK miktarlarının değişim aralığı ve ortalama değerleri	38

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sakarya, GC-MS, DDT ve PAH

Sakarya ilçeleri tarım arazilerinden toplanan 33 toprak örneğinde organoklorlu pestisit (DDT ve dönüşüm ürünleri) ve polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) (Naftalin, Fenantren, Piren, Floranten) analizleri GC-MS yöntemiyle yapılmıştır. En yüksek DDT bileşenleri değerlerine Karasu' da, en yüksek PAH değerlerine Geyve ve Kocaali' de ulaşılmıştır. Ortalama değerler toplam pestisitler için 46,87 ppb ve toplam PAH' lar için 53,5 ppb olarak saptanmıştır.

RESEARCH OF THE POPs AMOUNT IN AGRICULTURAL LANDS; SAKARYA SAMPLE

SUMMARY

Key Words: Sakarya, GC-MS, DDT and PAH

Organochlorine pesticides (DDTs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Naphthalene, Phenanthrene, Pyrene, Fluoranthene) are analyzed by GC-MS method on 33 soil samples which are collected from agricultural land of different districts of Sakarya. According to analysis results, it is determined that the DDT components values are at the highest level in Karasu while the PAH components values are at the highest level in Geyve and Kocaali. Mean values of all pesticides and all PAHs are determined as 46,87 ppb and 53,5 ppb, respectively.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) uzun yıllar toprakta kalan, biyolojik parçalanmaya dirençli, suda çözünürlükleri düşük, lipid ve organik maddelere ilgileri yüksek olan bir gruptur. LogKow diye adlandırılan izooktan/ su arasındaki dağılma kat sayısı ile ifade edilirler. Bu kat sayısı maddenin suya mı yoksa organik maddeye mi tutunduğunu gösterir. logKow katsayısı 3,5' dan büyük olan madde kalıcı organik kirletici olarak ifade edilir.

Klorlanmış Organik pestisit olan DDT ve onun yıkılma ürünleri olan DDE ve DDD DDT aşırı hidrofobik olmasından dolayı toprağın organik kısmına bağlanarak toprakta uzun süre kalabilir. Polisiklik aromatik hidrokarbonlar da (Çok Halkalı Hidrokarbonlar) endüstriyel faaliyetlerin sonucunda su, toprak ve hava ortamlarındaki miktarları son yıllarda çevresel ilgi odağı olmuştur. Suyu toprak erozyonu yoluyla geçiren ve sedimentlerde birikirler.

Kirlenmiş topraklardaki KOK' lar toprak su etkileşimi sonucu suya veya su hava etkileşimi sonucu havaya geçebilirler. KOK' lar suda eser miktarda çözünürler. Erozyon yoluyla sucul ortamlara veya atmosferik taşınım sonucunda uzun mesafelere taşınabilir. Uzun yarılanma ömrü, atmosferik taşınım, biyo-birikim ve kanserojen etkileri nedeniyle de son yıllarda arıtılması veya kullanımının sınırlandırılması hedeflenen en önemli kimyasallardır.

Bu çalışmanın amacı Sakarya bölgesindeki tarımsal amaçlı kullanılan topraklardaki Kalıcı Organik Kirleticilerden olan klorlanmış organik pestisitlerin (DDE, DDT ve DDD), Polisiklik aromatik hidrokarbonların (Floranten, Naftalin, Piren ve Fenantren) miktarlarının ölçülmesi ve bu toprakların kirlilik dökümünün çıkarılmasıdır. Sakarya bölgesindeki tarımsal amaçlı kullanılan topraklardaki pestisit ve PAH' ların miktarı şu ana kadar ölçülmemiştir. Verilerin değerlendirilmesi ile kirleticilerin yüksek

olduğu bölgeler saptanacak ve bu bölgeler için daha detaylı bilimsel araştırmaların yapılması ilk adım atılmış olacaktır.

1.1. Toprağın Yapısı

Toprak, anakaya üzerinde bulunan ve ortalama 50-60 cm kalınlığında katmanlı bir yapıdır. Bilimsel adıyla horizon denilen bu birbirinden farklı katmanlar ve katman içerikleri tablo 1.1.' de verilmiştir [1,2].

Tablo 1.1. Toprak katmanlarının içeriği

O katmanı	• Yüzey döküntüsü : Klasik orman toprağının en üst tabakasıdır. Çöl, otlak ve tropik orman topraklarında bulunmaz. Yeni düşmüş yaprak ve organik çürükçüller ile kısmen ayrılmış organik maddelerden oluşur.
A katmanı	• Üst toprak : İğne yapraklı orman toprağı hariç diğer tüm topraklarda bulunur. Kısmen ayrılmış organik madde (humus), yaşayan organizmalar ve bazı inorganik maddeler içerir.
E katmanı	• Yıkama bölgesi : Sadece klasik orman toprağında bulunur. Çözünmüş maddelerin aşağı hareket ettiği geçiş bölgesidir.
B katmanı	• Alt toprak : Demir, alüminyum ve humus bileşenleri birikintisi ve A ve E katmanlarından süzülen kilden oluşur.
C katmanı	• Kısmen parçalanmış inorganik maddeler katmanıdır.

Toprak katmanlarının hepsi, oranları farklı da olsa, katı maddelere, boşluklara ve bu boşlukları dolduran su ve havaya sahiptir. Toprağın hacim olarak yaklaşık %50' sini organik ve inorganik yapıdaki katı maddeler ve %50'sini de boşluklar oluşturur. Mineral maddelerden oluşan inorganik maddeler %50' lik hacmin yaklaşık % 45 gibi büyük bir bölümünü oluştururken, organik maddeler sadece %5' ini kapsamaktadır.

Toprakların yapısında, kayaların ufalanma ve ayrışmaları sonucu açığa çıkan (birincil) ya da değişim sonucu oluşan (ikincil) iki tip mineral vardır. Örneğin

kuvars, topraklarda en fazla rastlanan birincil minerallerdendir, kil minerallerinin büyük bir kısmıyla hematit, limonit ve jips, ikincil mineralleri oluşturur.

Toprağın iki mikrondan küçük kısımlarını oluşturan kil taneleri nemliyen yapışkan ve jelatin yapıdadır. Kuruduklarında sertleşir ve birbirine sıkı bir şekilde bağlanır. Bu nedenle toprakların pratikte gözlenen fiziksel özellikleri, kil tipi ve miktarı tarafından büyük ölçüde etkilenir. Ayrıca kilin toprak çözeltisinde bulunan iyonları yüzeylerinde tutmaları ve biriktirmeleri bitki beslenmesi yönünden büyük bir önem taşır.

İki mikrondan daha büyük olan inorganik yapı maddelerinin 2-20 mikron arasında büyüklüğe sahip olanlarına silt, 20-2000 mikron çaplı olanlarına ise kum adı verilir. Bu taneler daha çok birincil minerallerden oluşur ve toprağın yalnız fiziksel özellikleri üzerinde önemli rol oynarlar. Ayrışmaları sonucunda yeni kil minerallerinin oluşmasını ve bu sırada bitki besin maddelerinin açığa çıkmasını da sağlarlar.

Toprağın daha çok yüzey kısımlarında yer alan organik maddeler ise, hem toprakların oluşumunda, hem de toprakların özellikleri üzerinde etkilidirler. Örneğin, toprağın koyu renginin oluştururlar. Toprağa düşen bitkisel ve hayvansal artıklar mikroorganizmaların yaşama ve beslenme ortamlarını oluşturur. Bunlar, ölü organik artıkları ayrıştırarak ince dağılmış, 10^{-2} - 10^{-5} μm boyutlarında koloidal yapı, koyu renkli olan ve humus adı verilen maddeyi meydana getirir. Humus tabakası ağırlığının % 110' u kadar su tutabilir ve 1 cm^3 ünde en az 25 milyon mikroorganizma yaşar. Bu mikroorganizmalar sayesinde ham gıda maddeleri bitkilere faydalı hale getirilir. Bir dekar toprakta 35 – 75 ton humus ve 877 kg bakteri bulunur. Doğada 17,5 cm kalınlıkta bir toprak tabakası 100 ile 1000 yılda meydana gelir ve üzerindeki bitki örtüsüyle erozyona karşı direnç kazanır.

Toprakların oluşumunda fiziksel, kimyasal ve biyolojik yollardan büyük etkisi olan ve toprağın boşluklarını dolduran suyun kaynağını ise yağışlar ve sulamayla toprağa verilen sulardır. Toprağa giren suyun bir kısmı yerçekimiyle alt katlara doğru

sızarken, bir kısmı buharlaşır ve bir kısmı da gerektiğince bitkilerce kullanılmak üzere küçük toprak boşlukları içinde tutulur. Toprak havası da mevcut su miktarıyla ters orantılı olarak değişir.

1.2. Toprakların Sınıflandırılması

İlk modern toprak sınıflaması 19. yüzyılda başlamış ve 1950' li yıllara gelindiğinde,

- Sovyet Rusya coğrafi genetiksel sınıflaması
- Batı Avrupa morfojenetik sınıflaması
- ABD' de Curtis Fletcher Marbut' un morfojenetik esaslı sınıflaması (Eski Amerikan Sınıflaması)

olmak üzere üç sınıflama sistemi ortaya çıkmıştır. FAO ve UNESCO 1961' de küçük ölçekli dünya toprak haritasının düzenlenmesi çalışmalarını başlatmıştır. Sürdürülen çalışmalar, 1974' te yeni toprak sınıflandırma sistemi şeklinde tamamlanmıştır. FAO/UNESCO sınıflandırma sistemi olarak tanıtılan bu sistemle, iki kategorili bir sınıflama yapılmıştır. Toprak Taksonomisinin büyük gruplarına karşılık gelen bu kategoriler alt kategoriler, özel horizonlar ve görünümlerin karışımından oluşturulmuştur. Zaman içerisinde sistem daha da geliştirilmiş son şekliyle 1999' da 12 ordodan (takımdan) oluşan "Toprak Taksonomisi" olarak açıklanmıştır. Bu sınıflandırma sisteminde ana toprak sınıfları Latince sözcüklerden alınmış ve böylece ortak bir dil birliği de sağlanmıştır. Hazırlanan haritalar sayesinde yetiştiriciler uygun işleme yöntemini geliştirmişler ve toprakların birbirleriyle, çevreyle, iklimle, zamanla, ilişkileri de anlaşılabilir hale gelmiştir. Ancak ülkemizde hâlâ, Eski Amerikan Toprak Sınıflandırma sistemi kullanılmaktadır ve 1952 - 1954 yıllarında FAO' nun yardımıyla, Amerikalı toprak uzmanı Harvey Oakes başkanlığında Türk uzmanlarından oluşan bir grupça Türkiye'nin 1/800.000 ölçekli genel toprak haritasını hazırlamışlardır. Daha sonra farklı çalışmalar yapılmışsa da ülkemizin kendine özgü bir toprak sınıflama sistemi hala yoktur. Günümüz Toprak Taksonomisinde 12 toprak çeşidi vardır.

Alfisoller: Kil ve bitki besinlerince zengin alt toprağa sahip topraklar olarak tanımlanırlar. Bu grup, kilin önemli ölçüde A horizonundan taşınarak B horizonunda biriktiği, karbonatların yıkanma sonucu taşındığı toprakları kapsar ve normal olarak karışık bir bitki örtüsüne sahiptir. Alfisoller yıkanmanın fazla olduğu dünyanın nemli sahalarında, özellikle kıtaların batı kesimlerinde geniş yapraklı ormanlar altında yaygındır. Bu topraklarda demir ve alüminyum bileşikleri hakimdir. Ülkemizde Akdeniz Bölgesi'nde görülen "kırmızı kahverengi Akdeniz toprakları" bu grup içerisinde yer almaktadır.

Andisoller: Normal olarak volkanik ana maddeden oluşmuş toprakları kapsar. Bu topraklar yüksek gözeneklilik, parçacık yüzey alanı, ve su tutma kapasitesine sahiptirler.

Aridisoller: Kurak bölge topraklarıdır. Nem azlığı nedeniyle organik madde bakımından da son derece fakirdirler. Toprakta derin ve geniş çatlaklar göze çarpar. Çöl toprakları da Aridosollerdendir. Ülkemizde ise, Güneydoğu Anadolu'da Harran Ovası'nda ve İç Anadolu'nun bazı kesimlerinde rastlanır.

Entisoller: Çok yakın bir geçmişte oluşmuşlardır. Sürekli olarak aşınma ve birikme olaylarının meydana geldiği sahalardaki toprakları kapsarlar. Ülkemizde, toprakların sürekli olarak taşındığı dağlık alanlarımızda, delta oluşumu ve alüvyonlaşmanın sürekli olarak devam ettiği ovalarımızda bu topraklara rastlanır.

İnceptisoller: Ayrışmanın biraz daha ilerlediği ve toprak oluşumunun başlangıç safhasını aştığı, yani toprakta horizonlaşmanın başladığı toprakları bünyesine alır. Örneğin delta ovalarında taşkına uğramayan alüvyal topraklar bu takıma girer. Yine yamaçlardaki aşınmanın durduğu sahalarda, birikinti koni ve yamaç depoları üzerinde horizonlaşmaya başlayan topraklar da bu takımda yer alır. Türkiye'de de yaygın olarak rastlanır.

Mollisoller: Yumuşak toprakları ifade eder. Daha çok orta enlemlerde otsu yerlerde görülürler. Bu yumuşak yapılı üst toprak, organik madde bakımından zengindir.

Topraktaki katyonlar genellikle yıkanmaya uğramadıkları için besin maddeleri bakımından zengindirler. Bu nedenle mollisoller üzerinde tarım yapılan topraklardır. Ülkemizde bu topraklara, Batı Anadolu ve İç Anadolu'da az eğimli yerlerde, Doğu Anadolu'nun tektonik kökenli ovalarında yaygın olarak rastlanır.

Spodosoller: Organik maddenin biriktiği toprağın yıkanarak asitleştiği, organik asitlerin ve kilin B horizonunda çimentolaşarak sert bir katın oluştuğu toprakları kapsar. Besin maddeleri yönünden fakir olan bu topraklara, Kuzey Amerika'da, Avrupa ve Asya'nın tundra alanlarının güneyindeki sahalarda, iğne yapraklı ormanların altında rastlanır. Ülkemizde Karadeniz, Marmara bölgelerindeki dağlık alanlarda ve Kuzey Anadolu dağlarının yüksek kesimlerinde yaygındırlar.

Ultisoller: Özellikle tropikal bölgelerde fazla yağış ve sıcaklıktan dolayı ayrışmanın fazlaca ilerlediği ve toprak oluşumunun son aşamasında olduğu toprakları kapsar. Ülkemizde özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde yer yer bu topraklara rastlanılır.

Oxisoller: Oksitlerce, özellikle demir ve alüminyum oksit yönünden zengin tropikal bölge topraklarını kapsar. Toprakta bulunan mineraller aşırı derecede ayrışmış ve yine yıkanmadan dolayı toprak besin maddeleri yönünden fakirleşmiştir. Ülkemizde bu takımdan topraklara rastlanmamaktadır.

Vertisoller: Çayır ve savanlardaki topraklardır. Killi olmaları nedeniyle su aldıklarında şişer, kurduklarında ise üzerlerinde derin çatlaklar oluşur. Ülkemizde Muş, Harran, Karacabey ovalarıyla Ergene Havzası'nda rastlanır. Bu topraklarda alt toprakta kireç birikimi görülür.

Histosoller: Bitki artıklarının özellikle bataklık ya da sazlık alanlarda biriktiği kısımlarda görülür. Ülkemizde bu topraklara Amik Ovası, Hatay - Maraş grabeninde (çöküntü alanında), Muş ve Erzurum ovalarında ve İç Anadolu'da eski bataklık sahalarda rastlanır.

Gelisoller: Kutup bölgelerindeki tundura alanlarda bulunur. Ülkemizde bu toprak koşullarını sağlayan bölge bulunmaz [1].

1.3. Sakarya İli ve Toprak Yapısı

Marmara Bölgesi'nin kuzeydoğu bölümünde yer alan Sakarya 29,57,53 doğu meridyenleri ve 40, 17, 41, 13 kuzey paralelleri arasında yer almaktadır. Doğudan Bolu, Düzce güneyden Bilecik, batıdan Kocaeli, kuzeyden ise Karadeniz ile çevrilidir. İlin yüzölçümü 4817 km², il merkezinin yüksekliği ise ortalama 31 metredir. Biri merkez olmak üzere on üç ilçesi vardır.

Sakarya ili toprakları denizden genel olarak 30-60 m yüksekliktedir. Yıllık ortalama sıcaklık 14.1 °C ve ortalama yağış 804,3 mm olurken nem oranı ise % 72 dir [3].

İlin toprak sınıflandırmasına bakıldığında topraklar Entisoller ve İnseptisoller grubuna girer. Bölgede alüvyon toprakları hakimdir. Bu topraklar akarsular tarafından taşınıp depolanan materyaller üzerinde oluşan genç topraklardır.

İlçe topraklarında çok az yer kaplayan kahverengi orman topraklar kireççe zengin topraklardır. Profilleri A-B-C şeklindedir. A horizonu çok belirgindir ve koyu kahverengi dağınık ve gözeneklidir. B horizonu açık kahverengi veya kırmızıdır. Az oranda kil bulunabilir.

İlçe toprakları % 96 oranında tarıma elverişlidir. Sakarya İlinde tarım yapılan topraklar 245.356 hektar genişlikle ilin yaklaşık % 51' ini kaplamaktadır. Bu toprakların 19.511 hektarlık bölümünde sulu tarım yapılmaktadır. İl topraklarının kullanım amacına göre dağılımı Tablo1.2' de gösterilmiştir [4].

Tablo 1.2. Sakarya ili tarım alanlarının dağılımı

İlçesi	Toplam Tarım alanı	Tarla arazisi	Sebze arazisi	Meyve arazisi	Fındık arazisi	Bağ arazisi	Zeytin arazisi	Kavak arazisi
Merkez	44.700	42.102	1.480	843	2.912			1.858
Akyazı	27.657	9.974	304	317	7.171			4.658
Ferizli	13.663	5.013	150	12	3.909			237
Geyve	14.552	9.080	621	2.108	704	2.113	103	286
Hendek	29.266	7.098	533	6	12.219			858
Karapürçek	3.833	335	53	5	2.831			609
Karasu	29.299	10.842	100	8	16.878			1.471
Kaynarca	22.789	21.563	325	164	3.148			249
Kocaali	20.656	663	217	15	17.596			102
Pamukova	12.710	3.093	990	1.543	64	1.300	61	62
Sapanca	1.338	201	95	389	421			232
Söğütü	11.146	8.266	560	70	791			113
Taraklı	13.747	6.353	9	467	16	180		285
TOPLAM	245.356	124.583	5.437	5.947	68.660	3.593	164	11.020

1.4. Kalıcı Organik Kirleticiler

Kalıcı organik kirleticiler terimi genel bir terimdir ve farklı organik bileşik gruplarını kapsar. Uzun yıllar toprakta kalan, biyolojik parçalanmaya dirençli, suda çözünürlükleri düşük, lipid ve organik maddelere ilgileri yüksek olan bir gruptur. Oda sıcaklığında yarı uçucudurlar ve atmosfer yoluyla uzun mesafelere taşınabilirler. Tekrarlanan hava – toprak yüzey değişimleri sonucu geniş alanlara yayılırlar. Toksik özellikleri, biyolojik birikim için potansiyel kaynak olması, küresel taşınım nedeniyle çevresel ilgi odaklarının en önemlilerinden biridir [5].

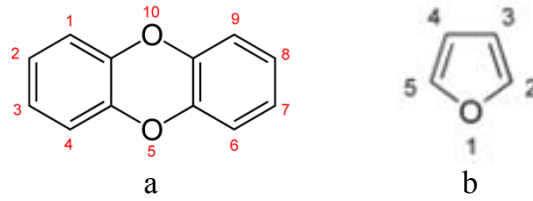
Kalıcı organik kirleticiler toprağın veya sedimentlerin organik maddelerine sıkıca bağlanır ve zamanla iç kısımlarına kadar geçer (A→B horizon geçişi). Azalan toprak mikroorganizma derişimi nedeniyle parçalanabilirliği hızlıca azalır. Toprak tipi ve karakterine bağlı olarak parçalanma hızı değişmesine rağmen, Chlordane ve DDE gibi Kalıcı Organik Kirleticiler bu tarımsal topraklarda yıllarca kalabilir.

Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından belirlenen, 4 ana grup altında toplanan kalıcı organik kirleticilerden azaltılması hedeflenen en önemli 12 tanesi Aldrin, Chlordane, DDT/DDE, Dieldrin, Dioxins, Eldrin, Furans, Heptachlor, Lindane, Mirex, PCBs, Toxaphene' dir [6]. Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar

(PAHs) da biyolojik birikme potansiyelinden dolayı, kalıcı organik kirleticiler olarak sınıflandırılır.

1.4.1. Dioksinler ve furanlar

Poliklorlanmış dioksin (PCDD) ve Furanlar (PCDF); benzer fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler gösteren, çok yüksek toksiteye sahip, aromatik, bileşiklerdir.



Şekil 1.1. a. Dioksin

b. Furanın kimyasal yapısı

Bunlar klorlu bileşiklerin yakılması ve üretilmesi sırasında istenmeden ortaya çıkan yan ürünlerdir. En önemli dioksin kaynakları:

- Kentsel ve PVC gibi kimyasal katı atıkların yakılması
- Kâğıtların ağartılması işlemi
- Otomobil eksoz gazları
- Metal sanayisi

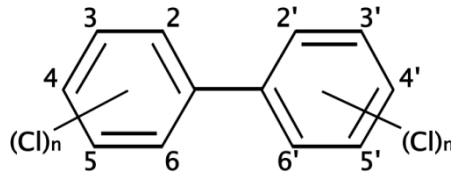
Hayvansal gıdalar, özellikle yağ oranı yüksek olanlar dioksin içeriği açısından önemlidirler. Dioksin, etlerinden yararlanan hayvanlara genellikle solunum yoluyla veya direk temasla bulaşmaktadır. Bu hayvanlar ya katı atıkların yakıldığı fırınların etrafında otlatılmaktadır veya Poliklorofenoller (PCP) ile işlem görmüş tahtalardan yapılmış alanlarda beslenmektedir [7]. Ryan ve arkadaşları, Kanada' da analizledikleri 144 tavuk ve domuz eti örneklerinin yarısında 25 - 100 ppt (pg/g) arasında dioksin ve furan izomerleri saptamışlardır [8]. Süt ve süt Ürünleri de dioksin ve furan izomerlerinin bulunduğu gıda kaynaklarıdır. Rappe ve arkadaşları, İsviçre' de 6 farklı bölgeden toplanan inek sütlerinde kentsel katı atık yakma üniteleri

civarında beslenen ineklerin sütlerinde dioksin ve furan izomerleri düzeyleri tesisin bulunmadığı otlak alanlara göre daha yüksek olduğunu saptamışlardır [9].

Bitkisel kaynaklı gıdalarda dioksin ve furan içeriği çok azdır. Belirlenebilir düzeylerde bulunmaları nadiren görülür. Norris yaptığı çalışma sonucu bitkisel ürünlerin bu bileşikleri ya hiç içermediğini veya çok az düzeyde içerdiğini belirtmiştir [7].

1.4.2. Poliklorlu bifeniller (PCB)

Poliklorlu bifenil (PCB)'ler, 1930' lu yıllarda endüstriyel kullanım amacıyla üretilmeye başlanan organik klorlu bileşiklerdir. PCB' ler, bir bifenil yapısı üzerine değişik sayıdaki (1 ile 10 arasında) klor iyonlarının farklı konfigürasyonlarda (orto, meta ve para) bağlanmasıyla meydana gelen aromatik bileşiklerdir [10]. Klor iyonlarının bağlanma yeri ve sayıları nedeniyle, teorik olarak 209 farklı PCB bileşeni üretilebilir.



Şekil 1.2. Poliklorlu bifenil' in kimyasal yapısı

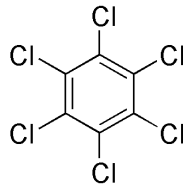
Kimyasal ve fiziksel yapı bakımından oldukça stabil maddeler olduklarından, başlıca kapasitör, transformatör, trafo ve hidrolik pompalarda yanmayı ve enerji kaybını önlemek için elektrik izolasyon maddesi, matbaa mürekkebi, boya ve pestisit yapımında kullanılırlar [11]. PCB' ler, bilinen tüm kimyasal maddeler arasında doğada en kalıcı olanlarıdır. Lipofilik özellikleri nedeniyle yağ dokusunda birikme eğiliminde oldukları bilinmektedir [12].

PCB' lerin kanserojenik, bağışıklık siseminini baskılayıcı, hormonal sistemin işleyişini bozucu, nörotoksik, hepatotoksik ve teratojenik etkileri olduğu saptanmıştır. Sıçanlarda ve primatlarda prenatal ve perinatal PCB' lere maruz kalma

ile öğrenme, hafıza bozukluğu ve sinir hücrelerinde morfolojik değişiklikler arasında ilişki olduğu bildirilmiştir. Çocuklarda baş ağrılarında ve bilişsel fonksiyon bozukluklarında artış ve psikomotor gelişimde gecikme tespit edilmiştir. Sıçanlarda yapılan birçok laboratuvar çalışmalarında subletal doz PCB uygulaması farklı beyin bölgelerinde dopamin, noradrenalin, serotonin ve bunların metabolitlerinin düzeylerinde düşümlere sebep olduğu belirlenmiştir [13].

1.4.3. Hekzaklorobenzen (HCB)

Tarımda tohumlar için fungusit olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda klorlu çözen ve PVC gibi organoklorlu madde üretimleri sırasında istenmeden ortaya çıkan yan ürünlerdendir. Atık yakma tesislerinin uçucu külleri ve baca gazı kirlilik kontrol sistemlerinde, klor-alkali tesislerinin ve klorlu ahşap koruyucusu üreten tesislerin atıklarında rastlanan yan ürünlerdir.

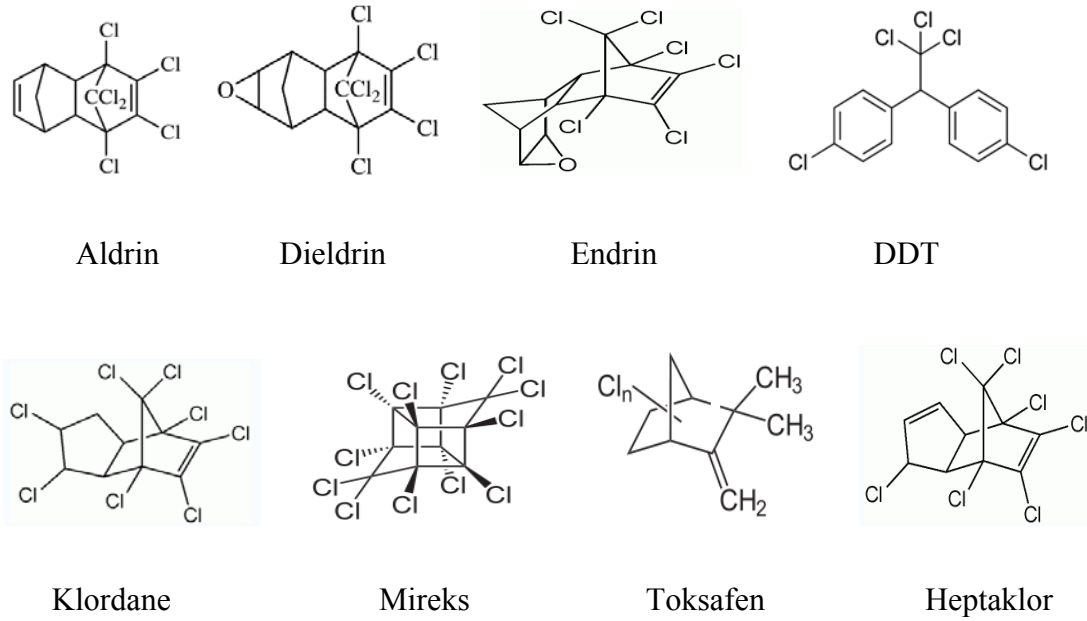


Şekil 1.3. Hekzaklorobenzen' in kimyasal yapısı

HCB ve PCB' nin benzer yapıya sahip olması nedeniyle troid hormonların etkisini taklit eder ve fonksiyonel troid bozukluklarına ve otoimmün troid hastalıklarına sebep olur [14,15].

1.4.4. Organoklorlu pestisitler

UNEP tarafından tespit edilmiş en önemli 8 pestisit bulunmaktadır: aldrin, dieldrin, endrin, DDT (p,p¹-diklorodifeniltrikloroetan), klordane, mireks, toksafen ve heptaklor. Hepsi klorlu hidrokarbon insektisitleri grubunu oluşturur. Büyük bir çoğunluğunun üretimi ve kullanımı bütün dünyada yasaklanmış veya kısıtlama altına alınmıştır. Gene de DDT' nin halen bazı üçüncü dünya ülkelerinde sinek öldürücü olarak kullanıldığı bilinmektedir.



Şekil 1.4. Organoklorlu Pestisitlerin kimyasal formülleri

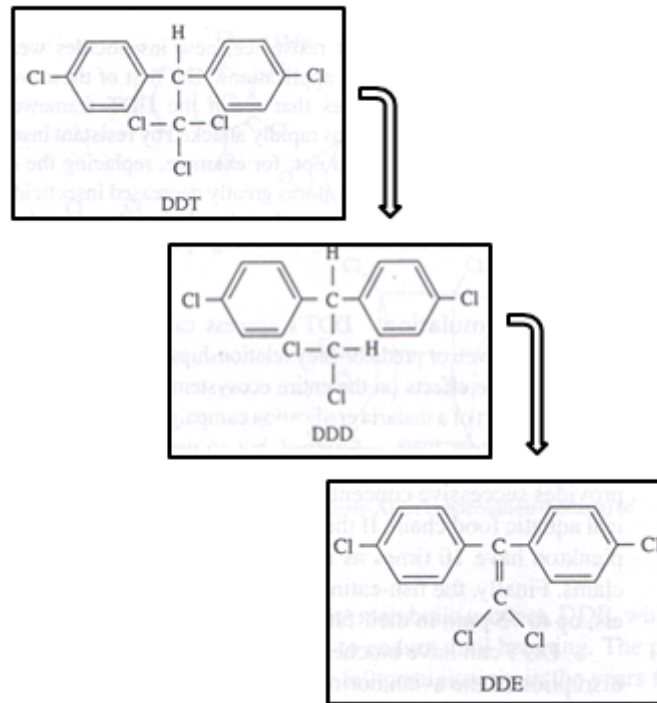
Böceklerle mücadelede ilk kullanılan pestisit DDT' dir. İkinci dünya savaşı sırasında tifüs ve sıtma salgınlarını önlemek amacıyla kullanılmıştır. İsviçreli kimyacı Poul Muller tarafından keşfedilmiş ve bu buluşu kendisine 1948 Nobel Tıp ve Fizyoloji ödülünü kazandırmıştır. Savaşın sonrasın ziraî mücadelede yaygın olarak kullanılan ilk pestisit olmuştur.

DDT hidrofobik karakteri nedeniyle böceklerin dış örtülerinden kolayca geçer ve onları hızla felce uğratar. Böceklerde sinir hücrelerine bağlanarak Na^+ iyonunun geçişini sağlayan moleküler kanalları açarak sinir hücresinin iç ve dış yüzeyindeki iyon dengesini bozar ve sinirsel iletişimi bloke eder. İnsan ve hayvanlarda DDT toksisitesi düşüktür. Çünkü dokularında çok az adsorplanır; yani DDT böcekler için seçimli bir toksisisteye sahiptir. Fakat böceklerin direnç geliştirmeleri sonucu DDT etkinliğini kaybetmeye başlamıştır. 1960' larda kullanımı azalmış 20 yıldan uzun süreden beri de Amerika ve diğer gelişmiş ülkelerde, birçok alanda kullanımı yasaklanmıştır.

Yüksek DDT uygulamalarına maruz kalan böceklerden kısmi dirence sahip olanlar hassas olanlardan daha büyük oranda hayatta kalır ve yeni nesiller daha yüksek dirençlilik karakteri geliştirir. DDT için ana direnç faktörü DDT-az olarak

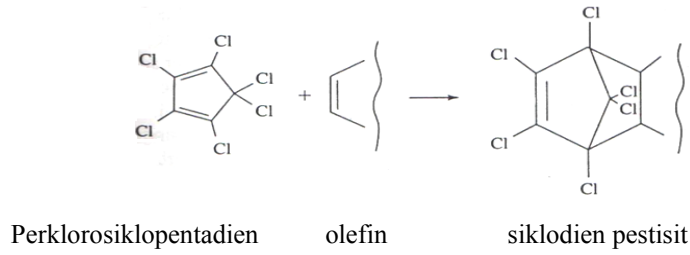
adlandırılan ve DDT' de dehidroklorinasyon reaksiyonunu katalizleyerek DDE (p,p'-diklorodifeniltrikloroetilen) oluşturan enzimdir. DDE, DDT' den tamamen farklı bir şekle sahip olduğundan böcek sinir hücrelerine kuvvetle bağlanamaz böylece daha yüksek DDT-az üretme kabiliyetine sahip böcekler daha çok ayakta kalır.

Direnç gelişimi nedeniyle yeni insektisit arayışlarına DDT iskeleti sabit tutulup sübstitüentler değiştirilerek başlanmıştır. Böcek sinir hücrelerinde bağlanma merkezinin yapısı bilinmediğinden deneyler deneme - yanılma yöntemiyle yürütülmüştür. Örneğin fenil halkalarına bağlı klorların hidrojenle yer değiştirmesi insektisit aktivitesini büyük oranda azaltmıştır. Aynı klorların metoksi gruplarıyla yer değiştirmesiyle oluşan metoksiklor yeterli insektisit özelliğine sahiptir ve suda çözünürlüğü daha yüksek olduğundan yıkılma reaksiyonlarına daha hassastır; yani biyobirikimi DDT' den düşüktür. Etan iskeletindeki bir klorun hidrojenle yer değiştirmesi ise DDD (p,p'-diklorodifenildikloroetan)' yi oluşturur. Bu da insektisit olarak DDT ile benzer bir aktiviteye sahiptir.



Şekil 1.5. DDT benzeri maddelerin kimyasal formülleri

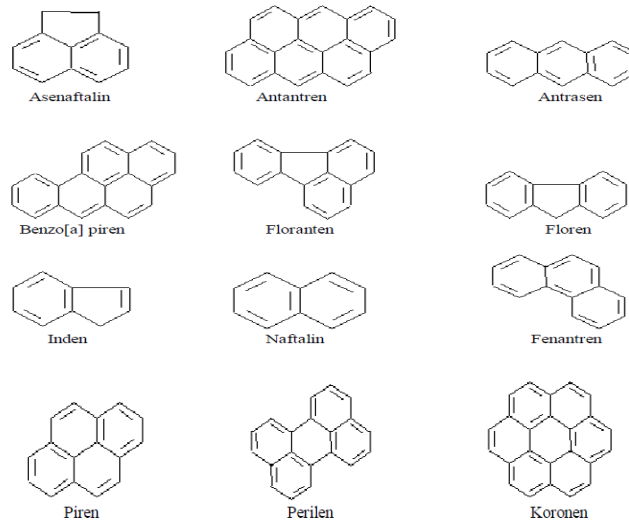
Daha sonra DDT' den tamamen farklı organoklorlu moleküller keşfedilmiştir. Bunlar da böcekler için nörotoksik maddelerdir ve çoğu perklorosiklopentadien ve uygun bir olefin arasında Diels – Alder katılma reaksiyonları ile sentezlenmiş siklodien insektisitleri sınıfı maddelerdir. Şekil 1.8' da verilen DDT ve Toksofen dışındaki altı bileşik bu sınıfı oluşturur. Toksofen ise bir madde karışımıdır ve doğal bir hidrokarbon olan kamfen ile klorun reaksiyonu sonucu oluşur [16].



Şekil 1.6. Siklodien insektisitlerin Diels – Alder reaksiyonu ile sentezi

1.5. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar çok halkalı büyük aromatik hidrokarbonlardır. Yüksek sıcaklıklarda organik maddelerin tam yanmaması sonucu oluşurlar. PAH kaynakları ısı ve güç üretimi, endüstriyel prosesler, egzoz gazları, sigara dumanı, volkanik patlama ve orman yangınlarıdır. US-EPA, 16 PAH' ı temel kirleticiler olarak belirlemiştir. İçerisinde en tehlikelisi benzo -(a)- pyren' dir (Şekil 1.7.) [17].



Şekil 1.7. Önemli PAH' ların kimyasal formülleri

Temel özellikleri yüksek uçuculukları nedeniyle atmosferde kolay taşınabilirlik, ışık, NO_x, O₃ ile reaksiyonları sonucu foto bozunabilirlik ve mutajenik ve kanserojenik etkileridir.

Topraklarda doğal yollarla da PAH oluşabilmektedir. Aromatik bileşikler toprağın organik bünyesinde doğal olarak bulduklarından belirli koşullar altında PAH' lara dönüşebilmektedir. PAH' ların toprakta tutunması humuslu maddeler tarafından olmaktadır. Bu nedenle organik maddenin fazla olduğu topraklarda birikim gösterirler. Toprağa bağlanma güçleri moleküldeki benzen halkasının sayısının artması ile artar.

Kanserojen etkileri karaciğer sitokrom P450 enzimleriyle aktivasyonu sonucu oluşur. Bu enzim PAH halkalarına oksijen katarak epoksit ürünlerini oluşturur. Bunlarda DNA bazlarıyla reaksiyona girerek gen yapısını değiştirirler.

1.6. Gaz Kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS)

GC/MS, dedektörü kütle spektrometresi olan gaz kromatografisidir. Sistem GC' nin ayırma yeteneğini MS nin özel spektrum verme yeteneği ile birleştirmiştir. Bilinen GC dedektörleri belirli bir madde sınıfına duyarlı olduğu halde MS her türlü organik bileşiğin spektrumunu verebilir. Kullanılan GC/MS data sistemi elde edilen her GC pikinin kütle spektrumunu hafızasında taşır. Bilgisayar bilinen standart spektrum ile bilinmeyen spektrumunu karşılaştırarak piki teşhis eder ve korelasyon katsayısını verir.

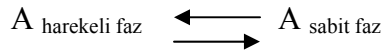
GC/MS spektrumu orijinal çubuk grafiklerdir. Çubukların yüksekliği, kütle fonksiyonu olarak, her bireysel pike karşı gelen iyonların nisbi büyüklüğünü verir. Bu iyonlar orijinal molekülün elektronik olarak en kararlı bölümlerine ilişkin bilgi verir ve molekülün yapısını açıklamak için değerlendirilir.

1.6.1. Gaz kromatografisi

Gaz kromatografisi bozunmadan uçucu hale geçebilen organik ve anorganik bileşiklerin, taşıyıcı inert bir gaz yardımı, ile ısıtılmış bir kromatografi kolonunda farklı hızlarla ilerleyerek ayrılması (elüsyonu) ve tayininde kullanılan bir tekniktir.

Gaz - katı kromatografisinde (GKK) ayırım, karışımdaki bileşenlerin hareketli gaz fazı ile gözenekli katı tanecikler arasında adsorpsiyon dengesine göre bölüşülmesi ile sağlanır. Gaz - sıvı kromatografisinde (GSK) ise sabit faz katı tanecikler üzerine tutturulmuş sabit bir sıvı fazından oluşur ve ayırım bileşenlerin gaz ve sıvı fazda farklı dağılımları ile sağlanır. Kolondan elüe edilen bileşikler uygun bir detektörle belirtilir.

Kromatografi kolonu örnek bileşenlerinin elüsyonunu ne kadar farklı hızla sağlarsa, ayırmada o kadar etkindir. Elüsyon hızı ise bileşenlerin hareketli ve sabit fazlar arasında dağılım denge sabitlerine bağlıdır. Hareketli ve sabit fazlar ve ayırma koşulları değiştirilerek bileşenlerin kolonda alıkonma süreleri ve elüsyon hızları değiştirilebilir. Bir A örnek bileşeni için:

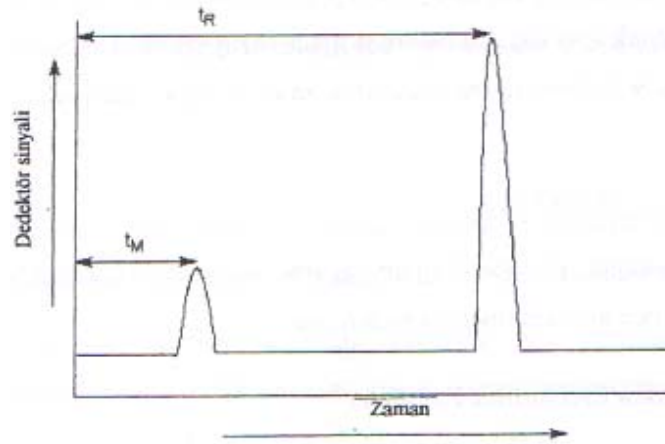


dengesi yazılabilir. Bu dengenin sabitine dağılım sabiti veya dağılım katsayısı, K, denir.

$$K = C_S / C_M \quad (1.1.)$$

Bu eşitlikte, C_S bileşenin sabit fazdaki, C_M ise hareketli fazdaki molar derişimidir. İdeal koşullarda oldukça geniş bir derişim aralığında K sabittir. Böyle bir durumda C_S değeri C_m ile doğrudan orantılı olup, Gauss tipi pikler elde edilir ve alıkonma zamanı madde miktarına bağımlı değildir.

Şekil 1.8.' da iki bileşenli bir karışımın gaz kromatografik ayırımı görülmektedir. Bir bileşen bandını enjeksiyon noktasından kolon boyunca taşıyarak dedektöre ulaştırmak için gerekli hareketli faz hacmine alıkonma hacmi (V_T) ve geçen süreye alıkonma süresi (t_R) kolonda tutulmayan bir bileşenin kolondan geçmesi için gerekli süreye ölü zaman, t_M , gerekli hacme ise kolonun ölü hacmi veya boş hacmi, V_M (V_0), denir. Ölü hacmin büyük olması ayırma gücünü azaltır.



Şekil 1.8. Tipik bir gaz kromatogram

Düzeltilmiş alıkonma hacmi, V'_r veya zamanı, t'_r ise

$$V'_r = V_r - V_m \quad \text{veya} \quad t'_r = t_R - t_M \quad (1.2.)$$

olur. Bir bileşenin kolonda ortalama ilerleme hızı, v , ve benzer şekilde taşıyıcı gaz moleküllerinin kolonda ortalama doğrusal ilerleme hızları, u

$$v = L / t_R \quad \text{ve} \quad u = L / t_M \quad \text{dir.} \quad (1.3.)$$

Bu eşitliklerde L kolondaki dolgunun boyudur. Birincisi ikincisinden önce elüe edilen iki bileşen için bağıl alıkonma, a

$$a = k'_2 / k'_1 = K_2 / K_1 = V'_{r2} / V'_{r1} = t_{R2} / t_{R1} \quad (1.4.)$$

bağıntısıyla verilir. Bağıl alıkonma sabit ve hareketli fazların cinsine, ve kolon sıcaklığına bağlıdır, ve tanımı gereği birden büyüktür. Ayırım (Rezolusyon), R_s , komşu iki pikin ayrılma derecesini gösterir.

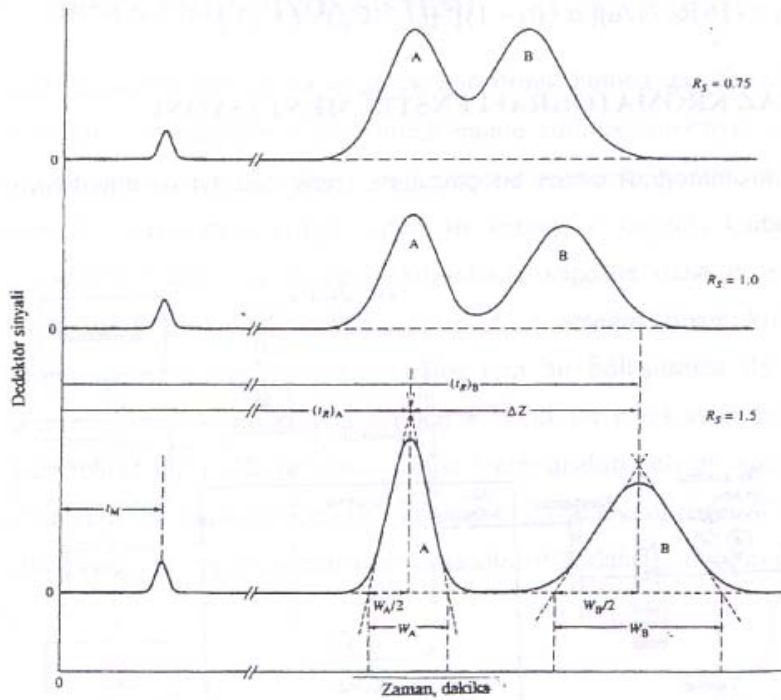
$$R_s = (t_{R2} - t_{R1}) / 0.5 (W_1 + W_2) \quad (1.5.)$$

$R_s = 1 - 0$ olduğunda komşu iki pik alan olarak yaklaşık % 4 oranında çakışır, $R_s = 1,5$ olduğunda ise alan olarak çakışıklık yalnızca yaklaşık % 0,3 kadar olup

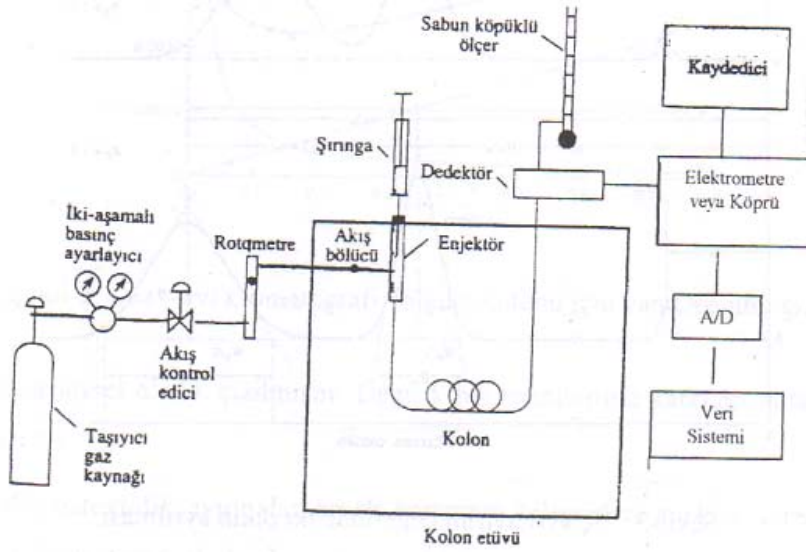
ayrılma pratikçe tam kabul edilir. Bu değerler yaklaşık eşit miktarlardaki bileşen derişimleri içindir. Bileşenlerin biri çok fazla diğeri eser düzeyde ise yeterli ayrılma için daha büyük ayırım gerekir. Değişik ayırım değerlerinde iki pikin ayrılması Şekil 1.9.' de görülmektedir. Ayırımı artırmak için kolon boyu artırılabilir, ancak kolon boyu artırıldığında analiz süresi uzar. Gaz kromatografi cihazı birçok ünite içerir. Şekil 1.10.' de temel bir cihaz şeması gösterilmektedir.

1.6.1.1. Taşıyıcı gaz

Hareketli faz olarak azot, argon, helyum ve karbon dioksit gibi inert bir gaz veya hidrojen kullanılır. Gaz seçiminde dedektörün türü de göz önüne alınmalıdır. Taşıyıcı gaz su ve diğersafsızlıklardan arındırılmalıdır. Oksijen safsızlığının giderilmesi de gerek ayırma ve gerekse kolondaki sıvı fazın yükseltgenerek bozulmasını önlemek açısından zorunludur. Tekrarlanabilir kromatogramlar elde edebilmek için taşıyıcı gaz hızının gaz silindirlerine bağlı iki basamaklı basınç ayarlayıcıları ile kontrol edilmesi gerekir. Gaz basıncı genellikle kolon girişinde oda basıncının 1 - 5 atmosfer üzerindedir ve dolgulu kolonlar için



Şekil 1.9. Üç ayrı ayırım değeri için iki pikin ayrılması



Şekil 1.10. Bir gaz kromatografi cihazı

20 - 150 ml/dk ve açık boru tipi kapiler kolonlarda 1-25 ml/dk kadardır. Gaz hızı kolon girişi gaz basıncı ayarlanarak kontrol edilir ve bilyeli rotametreler veya kolon çıkışında bir sabun köpüğü büreti ile ölçülür.

1.6.1.2. Örnek enjeksiyon sistemi

Kolonda iyi bir ayırma yapabilmek için örnek kolona gaz fazında ve çok kısa sürede verilmelidir. Bu nedenle kolon enjeksiyon bölümü sıcaklığı en az uçucu bileşenin 20-50 °C üzerinde tutulur. Dolgulu kolonlarda kapasite daha büyük olduğu için sızdırmayan silikon lastik bir septumdan enjekte edilen örneğin tamamı kolona gönderilir. Kapiler kolonlarda ise kapasitenin aşılması için bir bölüştürücü ile enjekte edilen örneğin ancak küçük bir kısmı kolona gönderilir. Enjeksiyon amacı ile otomatik örnek vericiler de kullanılmaktadır.

1.6.1.3. Kromatografik fırın

Bir maddenin kolonda alıkonması kolon sıcaklığına bağlıdır. Bu nedenle kolon içerisinde sıcaklık homojen olarak dağılmalı ve $\pm 0,1$ °C ile sabit tutulmalıdır. Fırınlarda elektriksel olarak oda sıcaklığı ile 400 °C arasında ısıtılabilir. Isıtılmış bir kolonun zamandan kazanabilmek için kısa sürede soğutulabilmesi ve

seçilen programa göre hızla ısıtılabilmesi ve programlama koşullarının 0,2 °C veya daha iyi tekrarlanabilir olması gerekir.

1.6.1.4. Kromotografik kolonlar

Başlangıçta inert katı destek üzerine kaplanmış sıvı fazla doldurulan dolgulu kolonlarda yapılmaktaydı. Daha sonra, dolgusuz boru şeklindeki kapiler kolonlarla da daha başarılı ayırmaların yapılabileceği görüldü. Kapiler kolonlarda sabit faz kapiler boru çeperlerine mikrometre veya daha az kalınlıklarda kaplanmaktadır. Dolgulu kolonlarla kıyaslandığında açık kapiler kolonların: Daha büyük ayırma gücü, daha kısa analiz süresi, daha büyük seçimliliği gibi avantajları ve daha düşük örnek kapasitesi gibi dezavantajı vardır. Bu kolonların boyu 10 - 100 m, iç çapları 0,1 – 0,53 mm arasındadır.

Kapiler kolonlarda kullanılan sabit fazlar ayrılacak bileşenlerin yapısına göre seçilir. Apolar maddeleri ayırmak için apolar, polar maddeleri ayırmak için ise polar kolonlar kullanılır. Temel madde polisiloksan esastır. Siyanopropil gibi polar; fenil ve metil gibi apolar grupların sayısına göre taşıyıcı çok veya az polar veya apolar karakter kazanır.

Taşıyıcı gazda bulunabilen oksijen safsızlığı veya fazla sıcaklık etkisi sonucu sıvı faz parçalanabilir ve açığa çıkan silanol grupları etkisi ile kromatografik piklerde kuyruk oluşur. Böyle kolon bozulmalarını önlemek için sabit faz silika yüzeye bağlanabilir veya kendi molekülü içinde çapraz bağlar oluşturulur.

Dolgulu kolonlarda ya kolon sabit bir katı fazla (GKK) veya katı destek üzerine kaplanmış sıvı fazla (GSK) doldurulur. Bu kolonların ayırma güçleri kapiler kolonlar kadar iyi değildir, ancak daha az karmaşık örneklerin ayrılmasında ve kapasiteleri daha fazla oldukları için preparatif amaçlarla kullanılmaktadırlar. Bu kolonlar genellikle paslanmaz çelik, nikel veya camdan yapılmaktadırlar. Boyları 1 - 6 metre ve iç çapları 2 – 6 mm arasındadır.

Katı destekler genellikle diatome toprakları, teflon ve bazı gözenekli polimerlerdir. Bu kolonlarda partikül boyutlarının küçük ve birbirine yakın olması kolon verimini artırır. Ancak partikül boyutunun küçülmesi daha fazla basınç gerektirmektedir.

1.6.1.5 . Dedektörler

Örnek karışımının bileşenleri kolonda ayrıldıktan sonra kolon çıkışında uygun bir dedektörle belirtilmesi gereklidir. İdeal bir dedektörde şu özellikler aranır:

- Uygun duyarlık
- Kararlılık ve tekrarlanabilirlik
- Bileşen derişimine doğrusal yanıt aralığı
- Oda sıcaklığı ile en az 400 °C derece arasında kullanılabilirlik
- Akış hızından bağımsız kısa yanıt süresi
- Yüksek güvenilirlik ve kullanma kolaylığı
- Tüm bileşenler için benzer yanıtlar, veya bir veya daha fazla tür bileşenler için yüksek ve seçimli yanıtlar
- Örneği bozmaması

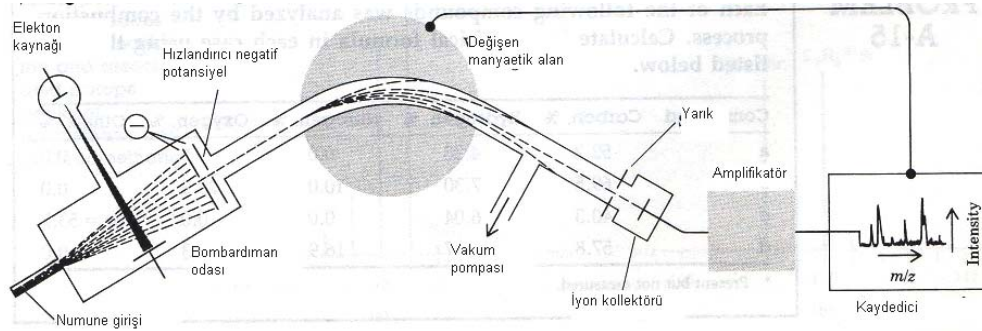
Mevcut dedektörlerin hiçbiri bu özelliklerin hepsini taşımamaktadır. Bazı dedektörler birim zamanda dedektöre ulaşan madde miktarına göre yanıt verirler (kütle duyar dedektörler), örneğin: alev iyonlaştırmalı, alev fotometrik ve elektron yakalama dedektörleri gibi. Diğer tür dedektörler ise taşıyıcı gaz içindeki madde derişimine yanıt verirler (derişim duyar dedektörler), örneğin: termal iletkenlik dedektörü gibi.

1.6.2. Kütle spektrometresi

Bu yöntemde, organik moleküller vakum içerisinde (10^{-6} mm Hg), elektron bombardıman ile iyonlaştırılıp parçalara bölünür. Elde edilen bu pozitif yüklü parçaların kütleleri ayrı ayrı kaydedilerek molekülün tanınmasında kullanılır.

Elektron bombardımanı molekülden bir elektron ayrılmasına sebep olur. Bu elektron genellikle p veya n orbitallerinden çıkar. Pozitif yüklü radikal haline gelen molekül

çok dayanıksız olduğundan çeşitli şekillerde parçalanarak daha kararlı radikallere ve pozitif yüklü iyonlara dönüşür. Spektrometrelerde bu parçaların kütle/yük oranları ölçülerek kaydedilir. Spektrum çözülmesi sırasında, en fazla olarak elde edilen parçanın miktarı % 100 olarak kabul edilir ve geriye kalan parçalar da buna oranla yüzde miktar olarak hesaplanır. Bu iyonlar arasında en önemlisi moleküler iyon diye bilinen ve molekülün bir elektron kaybetmesi ile elde edilen iyondur. Bu, bileşiğin molekül ağırlığını verir. Spektrumdaki en yoğun iyon ise, en uygun bağ kırılması sonucu elde edildiğinden, bunun niceliği de moleküldeki bağlar hakkında bilgi verebilir. Parçaların kütlesi ve bileşiğin molekül ağırlığı bilindiği için, bu bileşiğin, hangi atomları ne oranda birleşmesinden meydana geldiği bulunabilir. Ayrıca kütlesi bilinen iyon parçalarının numunede ne şekilde bağlı bulunduğunu, böylece molekülün strüktürünü bulmak mümkün olabilir. Kütle spektrumlarını elde etmekte kullanılan cihazın genel görünüşü şekil 1.11’ de verilmiştir.



Şekil 1.11. Kütle spektrometresi

Spektrometre üç önemli bölümden meydana gelir; İyonlaşma odası, Manyetik Analizör ve İyon toplayıcısı ve Numune giriş sistemleridir. Spektrometre, çok yüksek vakumda çalıştığı için numune giriş sistemleri önemlidir. Katı, gaz ve sıvı numunelerin ayrı ayrı giriş tertibatları vardır. Bunlar, genellikle biri kapandıktan sonra diğeri açılan seri halindeki subaplarla içteki vakumu, koruyacak şekilde düzenlenmiştir. Numune alete birkaç basamaktan geçirilerek iletilir. Ayrıca bu basamaklardan birinde numunenin buharlaştırılması gerekir.

Buhar halinde iyonlaşma odasına gelen numune, bir elektron kaynağından çıkan ve 70 eV' luk enerjiye sahip elektronlarla bombardıman edilerek iyonlaştırılır. Organik

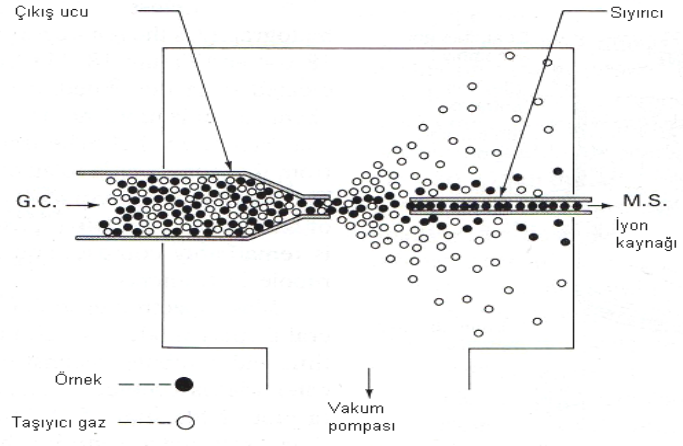
bileşikleri iyonlaştırmak için gerekli enerji 10 eV kadardır. 70 eV' luk enerjiye sahip elektronların kullanılması ile moleküller iyonun parçalara bölünmesi de sağlanmış olur. Çeşitli kütleyle sahip iyonlar, hızlandırıcı negatif potansiyel (8 kV kadardır) yardımı ile büyük bir hızla analizör kısmına geçer. Analizör, manyetik alan içerisine yerleştirilmiş eğri bir tüptür. Manyetik alan, değişik kütleyle sahip pozitif iyonların, değişik yarı çapta birer yay doğrultusunda ilerlemelerine sebep olur. Yayın yarıçapının kütle ile olan bağıntısı denklem (1.6.)' de verilmiştir.

$$m/e = H^2 r^2 / 2V \quad (1.6.)$$

Burada m: kütle, e: yük (+1), H: manyetik alan şiddeti, V: Hızlandırıcı potansiyel, r: iyonların çizdiği yayın yarı çapıdır. V ve r sabit oldukları için manyetik alanı değiştirmek suretiyle, analizör tüpü içindeki değişik kütleyle sahip her iyon için yukarıdaki denklem sağlanarak, bütün iyonlar sırayla iyon toplatıcıya yöneltilebilir. Böylece kütle ağırlığı farklı bütün iyonlar toplanıp miktar ve kütleleri ölçülerek kaydedilir.

1.6.3. GC-MS bağlantısı

Gaz kromatografik ekipmanlar çeşitli tipte hızlı tarayıcı kütle spektrometreleri ile direkt olarak bağlantı oluşturulabilir. Kapiler kolonların akış hızı, kolon çıkışını direkt olarak kütle spektrometresinin iyonizasyon odasına bağlamak için yeterince düşüktür. Paket kolonlarda ise taşıyıcı gazın büyük bir kısmını uzaklaştırmak için bir jet separatör kullanılması gerekir (Şekil 1.12.). Kimyasal inertliği sebebiyle camdan yapılan separatörde çıkış ucu, gaz moleküllerinden daha ağır olan analizlenecek bileşenlerin momentumunu %50 veya daha çok arttırarak onların kütle girişine yönelmelerini sağlar. Hafif helyum atomları ise daha çok saçılır ve uygulanan vakumla uzaklaştırılır [18,19].



Şekil 1.12. Jet seperatör

BÖLÜM 2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

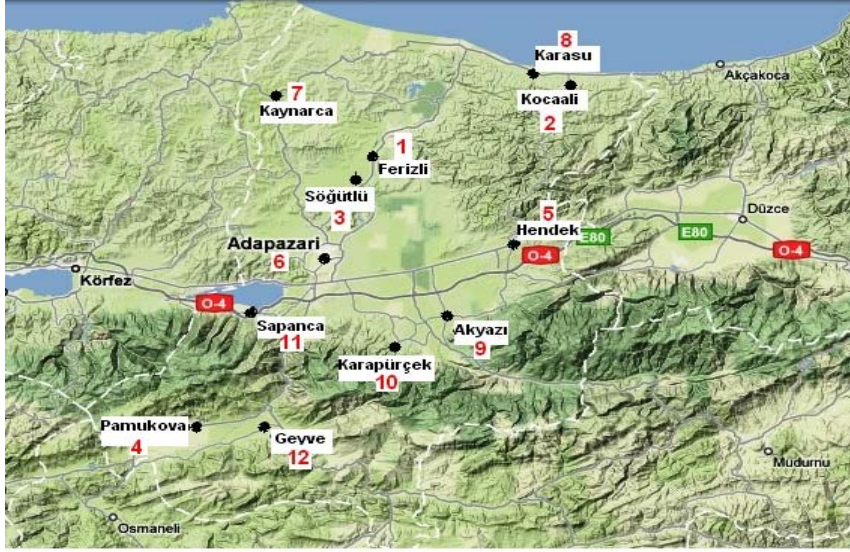
p,p' – DDE Chemservice, West Chester, PA' dan, p,p' – DDD ve p,p' – DDT EPA, Research Triangle Park, NC' den, PAH karışımı Supelco, Bellefonte, PA, (Catalogue No.48905-U)' dan, ¹³C₁₂ p,p' – DDE ve d₁₀-Floranten, d₁₀-naftalin, d₁₀-Fenantren ve d₁₀-Piren iç standartları Cambridge Isotope Laboratories, Andover, MA' dan temin edilmiştir. Kullanılan diğer tüm maddeler kromatografik saflıktadır.

Analizde g-DEX-120 kolonu (Supelco; 30m x 0.25mm iç çaplı x 0.25 mm film kalınlığında) monte edilmiş Saturn 2000 İyon Tutucu GC/ MS sistemi (Varian, Sugar Land, TX, USA) kullanılmıştır. Bir deaktive edilmiş silika guard kolon (0.5 m x 0.25 mm) analitik kolonun önüne ve arkasına press-tight konnektörle (Restek, Bellefonte, PA, USA) monte edilmiştir.

2.2. Metod

2.2.1. Toprak örneklerinin alınması

Toprak numuneleri alınırken tarımsal faaliyetler göz önünde tutulmuştur. Numuneler geçmişte ve şuanda tarım yapılan bölgelerden seçilmiştir. Tarımın fazla yapıldığı bölgelerden daha fazla numune alınmıştır. Bölgede numune alınan yerler numaralarla belirtilmiştir. (şekil 2.1, Tablo 2.1).



Şekil 2.1. Toprak örneklerinin alındığı yerlerin bölgedeki konumları

Numuneler topraktan 0 – 15 cm derinlikten alınmıştır. Numune topraklar, içerisindeki toprak dışı maddelerden temizlenip homojen hale getirilmek için 2 - 2,5 mm çaplı elekten geçirilmiş ve 125 ml Amber cam şişelere konarak analiz için saklanmıştır.

2.2.2. Nem ölçümü

Nem miktarı önce 3g örneği tartılması, sonra 95 °C’ de bir gece kurutulup tekrar tartılmasıyla belirlenmiştir.

$$\text{Kuru toprak miktarı} = \left(1 - \frac{\text{Nem miktarı}}{100}\right) \times \text{Numune miktarı} \quad (2.1.)$$

Tablo 2.1. Toprak Örneklerinin alındığı yerler

İlçe	Numune No	Numunenin Alındığı Köy
Ferizli	1A	Seyfiler köyü
	1B	Damlık köyü
Kocaali	2A	Merkez
	2B	Yayla mah. Mevki
	2C	Merkez
Söğütli	3A	Hasanfaki köyü
	3B	Fındıklı köyü
	3C	Yeniköy
Pamukova	4A	Karapınarköyü
	4B	Gökgöz köyü
	4C	Merkez
Hendek	5A	Merkez köyü
	5B	Aksu köyü
Adapazarı	6A	Aşağıdere
	6B	Yazlık
Kaynarca	7A	Güven köyü
	7B	Seyhtimari köyü
	7C	Dudu köyü
Karasu	8A	Namazgah mevki
	8B	Kızıltepe köyü
	8C	Merekz aziziye
Akyazı	9A	Aktarla köyü
	9B	Eskibedil köyü
	9C	Uzuncular köyü
Karapürçek	10A	Mesudiye köyü
	10B	Merkez
	10C	Yazılıgürgen köyü
Sapanca	11A	Uzunkum köyü
	12A	Epceler köyü
Geyve	12B	Eşme köyü(buğday)
	12C	Eşme köyü(elma)
	12D	Merkez
	12E	Bağlarbaşı

2.2.3. GC – MS analizleri

Şişelenen numuneler GC - MS' de tayin edilmek üzere Amerika' da Connecticut Zirai Araştırma Enstitüsüne gönderilmiştir. Analizlerin aşağıdaki şekilde yapıldığı belirtilmiştir.

2.2.3.1. Ekstraksiyon işlemi

3g alınan toprak PFA kaplı teflon CEM MES-1000 mikrodalga fırın kabına kondu ve toluende 4 µg/ml ¹³C₁₂-p,p'-DDE ve d₁₀-Floranten, d₁₀-naftali, d₁₀-Fenantren ve d₁₀-Pirenin her birinden 2 µg/ml içeren 100 µl iç standar çözeltisi katılmıştır. Üstüne 50 ml, 2:3 (v/v) hekzan / aseton karışımı eklenmiş ve dengeye gelmesi için 45 dk beklenmiştir. Sonra fırına yerleştirilerek % 100 güç ile 7 dk' da 120 °C' ye çıkarılıp 20 dk beklenmiştir. Sonra soğutuldu ve sıvı kısmı bir balona dekante edilir. Kalan katı kısma iki kez daha 15 ml 2:3 (v/v) hekzan / aseton karışımı ile aynı işlemler uygulanarak sıvı kısımlar orjinal ekstraksiyon sıvısı ile birleştirilmiştir. Birleştirilmiş sıvı fazlar 90 °C' de sıcak su banyosuna batırılarak kuruluğa kadar deriştirilmiştir. Üzerine 3 ml izooktan katılmıştır. Tekrar kuruluğa kadar deriştirilerek 10 ml izooktanda çözülmüştür. Son ekstraksiyon çözeltisi 200 ng işaretli DDE içerir. Örnekler GC-MS ile analizlenmiştir [20,21,23].

2.2.3.2. Standartların hazırlanması

DDT, DDE, DDD, Floranten, Piren, Naftalin ve fenantren kalibrasyon standartları 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 µg/L derişiminde izooktan içerisinde hazırlanmıştır. DDT, DDE, DDD çözeltilerinin her birine eşit hacimde 100 µg/L derişiminde ¹³C₁₂ DDE iç standartı; Floranten, Piren, Naftalin ve fenantren çözeltilerinin her birine eşit hacimde 100 µg/L derişiminde d₁₀- işaretli kendi iç standartları katılmıştır. Dolayısıyla analizde kullanılan standartlar yukarıda belirtilenin yarı derişiminde standart ve 50 µg/L iç standart içermektedir [20].

2.2.3.3. Örneklerin analizi

Standart ve örnek analizlerinde aşağıda belirtilen GC fırın sıcaklığı ve MS tarama aralığı programları kullanılmıştır.

GC fırın programı: Başlangıç sıcaklığı 120 °C' de 1 dk, sonra 20°C/dk hızla 155 °C' ye, 0,5 °C/dk hızla 195 °C' ye, 20°C/dk hızla 230 °C' ye çıkarılıp 21dk bekletilmiştir. Enjeksiyon portu 230 °C' de tutularak 3 µl analiz örneği enjekte edilmiştir. GC-MS arayüzey sıcaklığı 200 °C dir [22].

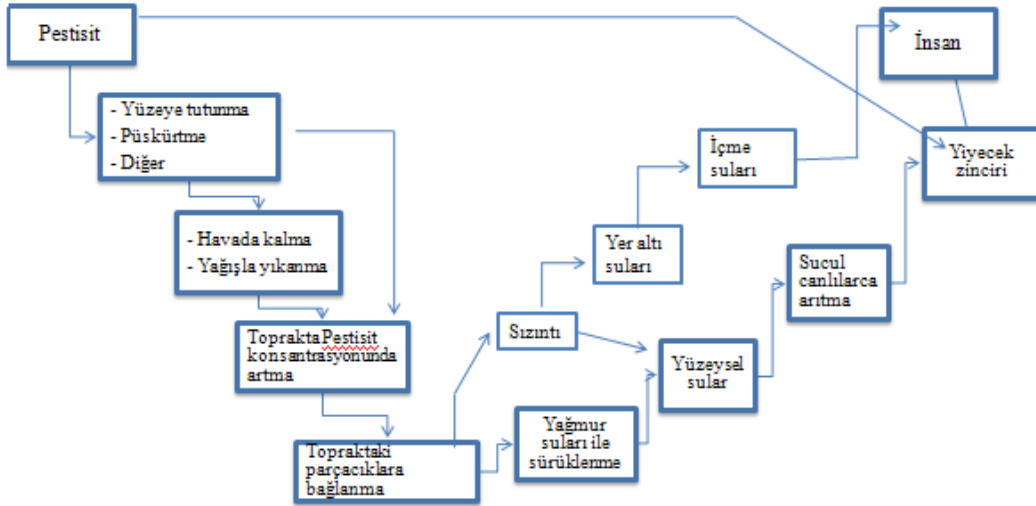
MS tarama programı: 6 dk' lık filament geçikmesi; 6-13 dk, m/z 120-140; 13-31 dk, m/z 145-170; 31-46 dk, m/z 170-195; 46-53 dk, m/z 265- 345; 53-85.5 dk, m/z 195- 425; 85,5-92 dk, m/z 220- 340; 92-116 dk, m/z 220-250 [20].

İşlemlerin çift örnek analiziyle yürütüldüğü, tayin sınırının (LOQ) 2,5 sinyal/gürültü oranında 1µg/g olarak hesaplandığı belirtilmiştir.

BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Pestisitlerin dünyadaki kullanımını 1945-1985 yılları arasında her on yılda iki katına çıkılmıştır. Bunun % 20'sini ABD oluşturur. Ülkemizde de 2002 yılında kullanım 1979 yılına göre % 45.29 oranında artmıştır. Yıllık tüketim miktarı hektarda 400- 700 gramdır.

Ülkemizde kalıcı organik kirleticilerin kullanımları Dieldrin 1971' de, Aldrin, Chlordone ve Heptachlor 1979' da yasaklanmış; DDT ve diğerleri ise 1979' da kısıtlanmış 1985 yılında da yasaklanmıştır. Pestisitlerin doğadaki hareketleri şekil 3.1' de gösterilmiştir [24].



Şekil 3.1. Pestisitlerin doğadaki hareketleri

Sakarya bölgesi iklimi ve toprak özellikleri bakımından tarıma elverişli bir bölgedir. Tarımsal ürünlerin üretimi esnasında, çok miktarda böcek, ot, ve mantar öldürücü ilaç kullanılmaktadır. Bu kullanılan tarım ilaçları oranı tabloda verilmiştir [25].

Tablo 3.1. 2002 yılı Sakarya İlinde tarımsal mücadele ilaçları kullanımı

İlaç Çeşidi	Sakarya		Türkiye		Sakarya/Türkiye (%)	
	Miktar (ton)	kg/ha	Miktar (ton)	kg/ha	Miktar (ton)	kg/ha
İnsektisit	357	1,45	17,383	0,81	2,05	179
Fungusit	253	1,03	5,774	0,27	4,38	381
Herbisit	55	0,23	8,876	0,41	0,62	56
Diğer	48	0,20	4,960	0,23	0,97	87
Top/Ort	713	2,91	36,993	1,72	1,93	151

İnsektisitler meyve üretiminde, herbisitler tarla bitkileri üretiminde yabancı ot öldürücü olarak, fungusit ise mantar hastalıklarına karşı kullanılırlar. Meyve – sebze üretiminin yoğun olarak yapıldığı Geyve, Pamukova ve Merkez ilçeleri pestisit kullanımının en yoğun olduğu ilçelerdir.

Toprağın organik kısmında bu tür kirliliğe sebep olan kirleticilerin uzun yıllar kalabilmesine ek olarak bölgede hava kirliliğinin fazla olduğu bilinmektedir. Atmosferdeki partikül ve gaz fazında bulunan PAH' ların da bölgedeki toprakta birikmiş olma ihtimali çok fazladır.

3.1. Toprak Örneklerinde Nem Tayini

Tayin işlemleri materyal ve metod bölümünde belirtildiği şekilde yapılmış sonuçlar tablo 3.1' de verilmiştir. Bu değerler kullanılarak GC-MS' de saptanan KOK değerleri ng/g kuru toprak cinsinden hesaplanmıştır.

3.2. Standart Grafiklerinin Çizimi

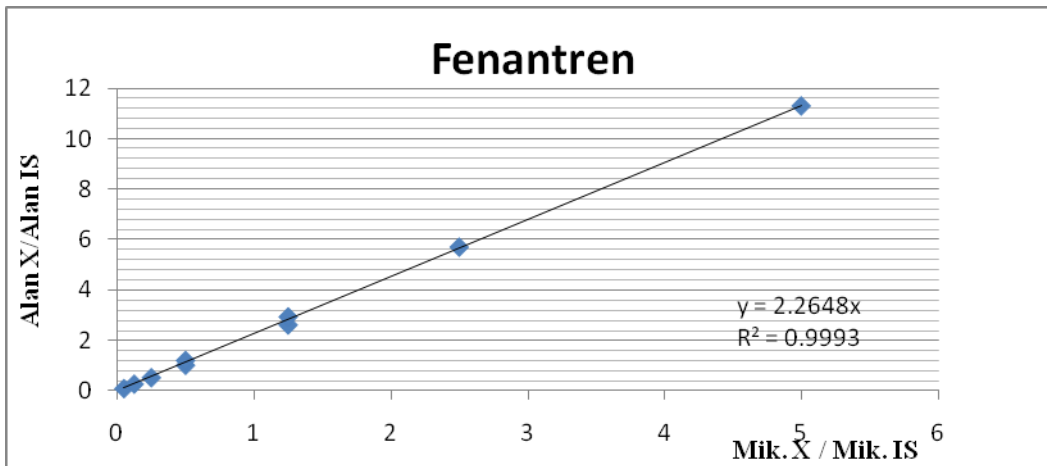
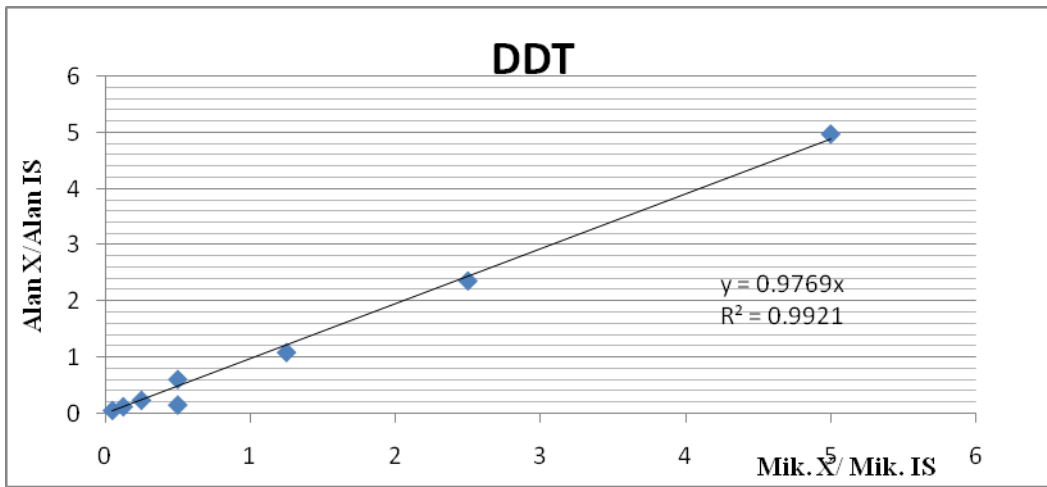
GC-MS' de saptanan kararlı iyon pikleri m/z oranları olarak tablo 3.3' de verilmiştir. Standart grafikleri toplam pik alanı dikkate alınarak çizilmiştir (Şekil 3.3). Tablo 3.3' den ¹³C işaretli DDE iç standardında saptanan pik m/z oranlarında doğal DDE' ye göre 12 birim, d-10 işaretli PAH örneklerinde ise doğal bileşenlerine göre 10 – 12 birimlik bir artış olduğu görülmektedir.

Tablo3.2. Sakarya bölgesi toprak örneklerinde nem tayini

İlçe	Numune No	Numunenin Alındığı Köy	Toprak (g)	Kuru Toprak (g)	Nem (%)
Ferizli	1A	Seyfiler köyü	3	2,8152	6,16
	1B	Damlık köyü	3	2,8497	5,01
Kocaali	2A	Merkez	3	2,8791	4,03
	2B	Yayla mah. mevki	3	2,9538	1,54
	2C	Merkez	3	2,7897	7,01
Söğütü	3A	Hasanfaki köyü	3	2,8602	4,66
	3B	Fındıklı köyü	3	2,7786	7,38
	3C	Yeniköy	3	2,826	5,8
Pamukova	4A	Karapınarköyü	3	2,9346	2,18
	4B	Gökgöz köyü	3	2,9496	1,68
	4C	Merkez	3	2,9196	2,68
Hendek	5A	Merkez köyü	3	2,9019	3,27
	5B	Aksu köyü	3	2,8344	5,52
Adapazarı	6A	Aşağıdere	3	2,7909	6,97
	6B	Yazlık	3	2,856	4,8
Kaynarca	7A	Güven köyü	3	2,8713	4,29
	7B	Seyhtimari köyü	3	2,9106	2,98
	7C	Dudu köyü	3	2,8821	3,93
Karasu	8A	Namazgah mevki	3	2,9754	0,82
	8B	Kızıltepe köyü	3	2,9385	2,05
	8C	Merekz aziziye	3	2,8947	3,51
Akyazı	9A	Aktarla köyü	3	2,8902	3,66
	9B	Eskibedil köyü	3	2,9058	3,14
	9C	Uzuncular köyü	3	2,8995	3,35
Karapürçek	10A	Mesudiye köyü	3	2,9988	0,04
	10B	Merkez	3	2,9994	0,02
	10C	Yazılıgürgen köyü	3	2,9481	1,73
Sapanca	11A	Uzunkum köyü	3	2,9292	2,36
Geyve	12A	Epceler köyü	3	2,9892	0,36
	12B	Eşme köyü(buğday)	3	2,88	4
	12C	Eşme köyü(elma)	3	2,9058	3,14
	12D	Merkez	3	2,9535	1,55
	12E	Bağlarbaşı	3	2,9385	2,05

Tablo 3.3. Standartların GC-MS' deki analiz sonuçları

Madde	m/z				m/z (IS)			
DDE	246	248	316	318	DDE (IS- 13-C)			
DDT	165	235	237		258	260	328	330
DDD	165	235	237					
Floranten	202				212	(d ₁₀ -Floranten)		
Naftalin	128				136	(d ₁₀ -naftalin)		
Piren	202				212	(d ₁₀ -Piren)		
Fenantren	178				178	(d ₁₀ -Fenantren)		



Şekil 3.2. Toplam pik alanı dikkate alınarak çizilmiş standart grafikleri

3.3. Toprak Analizleri

GC – MS analizi sonucunda elde edilen pik alanları tablo 3.4.'de verilmiştir. Topraktaki KOK miktarı hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmış ve sonuçlar tablo 3.5.' de verilmiştir.

$$\text{ng/g toprak} = \frac{\text{Maddenin toplam alanı} \times \text{İç standart miktarı}}{\text{İç standart toplam alanı} \times \text{eğim} \times \text{kuru toprak miktarı}}$$

Tablo 3.4. Toprak örneklerindeki klorlanmış organik pestisit miktarları

İlçe	Numune No	Miktar (ng/g)			
		DDE	DDD	DDT	Top.(DDE,DDD,DDT)
Ferizli	1A	7,54	1,9	6,9	16,34
	1B	16,99	6	8,5	31,48
Kocaali	2A	86,01	18,9	6,27	111,19
	2B	5,54	2,11	5,58	13,22
	2C	70,47	13,09	40,95	124,51
Söğütlü	3A	3,25	4,16	2,93	10,34
	3B	17,73	7,75	7,71	33,19
	3C	14,49	7,91	6,71	29,11
Pamukova	4A	3,51	0,96	1,67	6,14
	4B	0	0,38	1,08	1,47
	4C	2,62	0,78	1,97	5,37
Hendek	5A	0,3	0,61	0,23	1,15
	5B	3,56	1,11	1,34	6,01
Adapazarı	6A	0	1,49	1,79	3,27
	6B	12,7	3,44	4,68	20,83
	7A	13,92	2,59	2,26	18,76
kaynarca	7B	0	1,55	0,3	1,86
	7C	1,08	0,97	0,41	2,46
Karasu	8A	1,59	2,35	0,56	4,50
	8B	0,07	0,90	0,27	1,25
	8C	184,96	120,17	122,52	427,65
Akyazı	9A	18,83	4,53	1,83	25,19
	9B	6,18	4,27	7,35	17,80
	9C	12,44	2,12	2,93	17,48
Karapürçek	10A	0,00	0,45	2,18	2,63
	10B	0,00	0,00	3,55	3,55
	10C	0,00	0,46	2,96	3,42
Sapanca	11A	12,47	2,71	5,34	20,52
	12A	123,56	32,36	23,22	179,14
	12B	1,71	1,92	6,33	9,95
Geyve	12C	11,06	3,35	3,02	17,43
	12D	4,07	1,67	0,49	6,23
	12E	294,43	47,98	36,32	378,73

Tablo 3.5. Toprak örneklerindeki PAH miktarları

İlçe	Numune No	Miktar (ng/g)				
		Floranten	Piren	Naftalin	Fenantren	Top. PAH
Ferizli	1A	4,88	4,01	3,35	5,36	17,6
	1B	8,19	7,09	4,69	8,95	28,92
Kocaali	2A	80,73	73,97	20,34	41,37	216,41
	2B	5,15	4,17	8,58	6,78	24,68
	2C	6,15	5,11	3,55	9,56	24,37
Söğütlü	3A	6,66	7,73	2,86	9,63	26,88
	3B	18,53	19,54	4,64	9,62	52,33
	3C	17,22	14,06	4,11	9,67	45,06
Pamukova	4A	1,95	1,83	1,64	4,24	9,66
	4B	1,34	1,29	2,58	4,33	9,54
	4C	9,94	8,41	5,34	8,21	31,9
Hendek	5A	21,93	21,5	6,66	12,85	62,94
	5B	12,37	11,94	4,21	16,74	45,26
Adapazarı	6A	6,09	4,21	6,16	12,11	28,57
	6B	12,1	14,34	12,25	22,89	61,58
	7A	3,38	3,97	0	10,44	17,79
kaynarca	7B	4,83	5,46	4,22	8,39	22,9
	7C	2,79	3,05	0	6,47	12,31
Karasu	8A	37,66	31,22	3,82	26,80	99,50
	8B	5,10	4,01	2,69	5,95	17,75
	8C	33,20	27,91	6,81	22,31	90,24
Akyazı	9A	9,02	7,61	9,50	18,73	44,85
	9B	3,82	32,80	9,31	14,68	60,61
	9C	5,57	4,93	12,99	17,03	40,52
Karapürçek	10A	2,73	1,66	3,24	6,61	14,25
	10B	9,13	9,25	0,00	0,00	18,38
	10C	8,41	5,97	6,94	11,18	32,50
Sapanca	11A	17,53	14,56	12,19	19,14	63,42
	12A	140,00	134,44	10,91	63,50	348,85
Geyve	12B	9,65	12,62	10,87	16,98	50,12
	12C	6,51	5,02	5,46	11,10	28,09
	12D	5,17	3,99	5,60	11,18	25,94
	12E	3,47	2,19	3,99	5,72	15,38



Şekil 3.3. Bölgedeki KOK değerleri

Şekil 3.3. ' de bulunan değerler harita üzerinde gösterilmiştir. Verilen değerlerden ilki toplam DDT,DDE,DDD değerlerinden en büyüğü, ikincisi ise Toplam PAH değerlerinin en büyüğüdür.

Tablo 3.4. ve 3.5. değerleri incelendiğinde;

- 1- DDT bileşenleri toplamının 1,15 - 428 ppb ve PAH bileşenleri toplamının 9,54 - 349 ppb aralığında değiştiği;
- 2- DDT bileşenlerinden en yüksek değerli bileşenin DDE, PAH bileşenlerinden en yüksek değerli bileşenlerin Floranten ve Piren olduğu;
- 3- Karasu 8C, Geyve 12A, Kocaali 2A ve 2C örneklerinde en yüksek DDE değerlerine ulaşıldığı, Pamukova 4B, Adapazarı 6A, Kaynarca 7B, Karapürçek 10A, 10B ve 10C örneklerinde DDE' nin olmadığı fakat önemli miktarda DDT ve DDD' nin gözlemlendiği;
- 4- Geyve 12B, Karapürçek 10A,10B ve 10C, Akyazı 9B, Adapazarı 6A, Pamukova 4B örneklerinde DDT' nin en büyük bileşen olduğu;

- 5- Genelde toplam PAH miktarının DDT bileşenleri toplamından yüksek olduğu, yalnız Kocaali 2C ve Karasu 8C örneklerinde toplam PAH değerinin daha düşük bulunduğu;
- 6- En yüksek PAH değerlerinin Geyve 12A ve Kocaali 2A' da gözlemlendiği saptanmıştır.

Bu gözlemlerden aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır:

- Uzun süredir yasaklanmış olmasına rağmen hala DDT kullanılan tarım alanı mevcut olabilir. 3 ve 4 nolu gözlemler bunu doğrulamaktadır. Bu gözlemler toprakta DDT yarı ömrünün DDE ve DDD' den büyük olmasıyla da açıklanabilir.
- DDT' nin toprak mikroorganizmalarınca yıkıma uğratıldığı ve DDE ve DDD' nin yıkım sırasında oluşan ara ürünler olduğu bilindiğinden daha yüksek miktarda DDE saptanmış olması beklenen bir durumdur.(2 nolu gözlem)
- PAH' ların yakma tesislerini yoğun olarak kullanan endüstrilerde oluştuğu ve tam yanmanın olmamasından kaynaklandığı bilinmektedir. Geyve ve Kocaali ilçelerinde Endüstri bulunmamasına rağmen PAH değerlerinin en üst düzeyde saptanması Kocaali'nin Ereğli demir çelik tesislerine, Geyvenin ise İzmit petrol tesislerine yakın olmasıyla açıklanabilir. (6 nolu gözlem)

Tablo 3.4. ve 3.5.' da verilen değerlerden değişim aralığı ve ortalama değerler saptanmış ve sonuçlar 3.6.' de verilmiştir.

Tablo 3.6. Topraktaki KOK miktarlarının değişim aralığı ve ortalama değerleri

Miktar (ppb)	DDE	DDD	DDT	Top. (DDE,DDD,DDT)	Floranten	Piren	Naftalin	Fenantren	Top. PAH
Min. Değer	0	0	0,23	1,15	1,34	1,29	0	0	9,54
Max. Değer	185	120,17	122,52	427,65	140	134,44	20,34	63,5	348,85
Ortalama Değer	28,05	9,18	9,63	46,87	15,74	15,43	6,06	13,88	53,5

Yangtze nehri deltasının ortasında yer alan Yixing şehrinin pirinç tarlalarından sebze tarlalarına çevrilen topraklarında yapılan analiz sonucu toplam DDT bileşenlerinin 6,2 - 36,9 ppb aralığında değiştiği ve ortalama değerinin 13,7 ppb olduğu gösterilmiştir. Rusya ve Federal Almanya topraklarında yapılan bir çalışmada saptanan ortalama değerler DDE için 22,71; DDD için 0,93 ve DDT için 8,09 ppb olarak verilmiştir.

Dünya ılıman kuşak tarım alanlarında 16 EPA PAH toplamı için verilen tipik değer 200 ppb, ortalama değer 328 ppb ve ölçtüğümüz PAH bileşenleri için verilen ortalama değerler Naftalin için 5,7; Floranten için 62; Fenantren için 26 ve Piren için 39 ppb olarak belirtilmiştir [26].

Bu bilgiler tablo 3.6. değerleriyle karşılaştırıldığında saptanan DDT bileşenleri ortalama değerlerinin Rusya ve Federal Almanya topraklarında saptanan değerlere benzediği; DDE ve DDT değerlerinin büyük bir uyum gösterdiği fakat DDD değerimizin ise 10 katlık bir artış gösterdiği saptanmıştır.

Toplam PAH ortalama değerimizin ılıman kuşak tarım alanı değerlerinden çok düşük olduğu tek tek bileşenler incelendiğinde Naftalin değerlerimizin aynı bölge değerleriyle uyumlu olduğu; Piren ve Fenantren için 2 kat, Floranten için 4 kat düşük değerler bulduğumuz görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Tübitak Bilim ve Teknik dergisi, Yaşamın Kaynağı Toprak, 466, 74-79, 2006.
- [2] Tübitak Bilim ve Teknik dergisi, Toprak ve Ekosistem İlişkisi, 361, 73,1997.
- [3] Sakarya tarım il müdürlüğü 2003 ekim ayı verileri.
- [4] WANIA, F., MACKAY, D., Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*. Stockholm 22, 10 – 18, 1993.
- [5] RITTER, L., SOLOMON, K.R., FORGET, J., STEMEROFF, M., O’Leary, C., Persistent organik pollutants. PCS/95.38. International Programme on Chemical Safety, Inter Organization Programme for the Sound Management of Chemicals, United Nations Environment Program, New York, NY, USA, 1995.
- [6] VURAL, H., Gıda Kirliliği Açısından Dioksin ve Furanlar, *Ekoloji* sayı 15, 45- 49, 1995.
- [7] RYAN, J.J., LIZOETTE, R. ,SAKUMA, T., Mori Boğ 1985 C J. Agric food ehem. 33, 1021-1026.
- [8] RAPPE, C., NYGREN, M., LINDSTROM, G., BUSER, H.R., BLASER, O., Wütrich, C. *Environ. Sci. technol.*, 21 964-970, 1987
- [9] HANSEN, L.G., The ortho side of PCBs: occurrence and disposition. 1999; Kluwer Academic Publishers.
- [10] CARPENTER, D.O., Polychlorinated biphenyls and human health. *Int J Occup Med Environ Health* 1998; 11: 291-303.
- [11] KAMRİN, M.A., RINGER, R.K., PCB residues in mammals: A review. *Toxicol Environ Chem* 1994; 41: 63–84.
- [12] AYDIN, M., CANPOLAT, S., SEYRAN, A.D., BULMUŞ, Ö., YILMAZ, B., Poliklorlu Bifenillerin Sıçan Korteks, Hipokampus, Striatum ve Hipotalamus Dokusunda Katekolaminerjik Nörotransmitter Düzeylerine Etkileri, *Fırat tıp dergisi*, 12(2), 88-92, 2007.

- [13] MURAI, K., OKAMURA, K., TSUJI, H., KAJIVARA, E., WATANABE, H., AKAGI, K., FUSIJHIMA, M., Thyroid function in “ yusho” patients exposed to polychlorinated biphenyls, *Environ. Res.*, 44, 179-187, 1987.
- [14] ARSLAN, O., MERAL, İ., BAYIROĞLU, F., ASLAN, R., BAYDAŞ, B., Pentaklorofenol’ün Tavşanlarda Serum Tiroid Hormon Düzeyleri Üzerine Etkisi, *Van Tıp Dergisi*, 6(2), 1-3, 1999.
- [15] SPIRO, T.G., STİGLIANİ, W.M., *Chemistry of the Enviroment*, Prentice Hall, New Jersey, pp.274 -278, 1996.
- [16] YALAKI, S., Adana merkez ve kırsal alanlarda trafikselsel kaynaklı organik hava kirleticileri ve atmosferik poliaromatik hidrokarbonlar, yüksek lisans tezi, Çukurova üniversitesi, Fenbilimleri enstitüsü, Adana, 2005.
- [17] HENDEN, E., Eser Analiz Yaz Okulu (Henden, E., Gökçel, İ., Ertaş, F.N., eds.), 25-29 haziran, E.Ü. Fen Fakültesi, 69-85, İzmir, 2001.
- [18] HIŞIL, Y., *Enstrümental Gıda Analizleri-II*, Ege Üniversitesi basımevi, 107-114, İzmir, 1994.
- [19] MATTIANA, M.İ., İŞLEYEN, M., EITZER, B.D., Iannucci-Berger, W., White, J.C., Uptake by Cucurbitaceae of Soil-Borne Contaminants Depends upon Plant Genotype and Pollutant Properties, *Environ.Sci. Technol.*, 40, 1814-1821, 2006.
- [20] MATTINA, M.J.I., WHITEJ. C., EITZER, B.D., IANUCCI-BERGER, W., Cycling of weathered chlordane residues in the environment: compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments. *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 281-288, 2002.
- [21] MATTINA, M.J.I., EITZER, B.D., IANNUCCI-BERGER, W., Lee, W.Y., WHITE, J.C., Plant uptake and translocation of highly weathered, soil-bound technical chlordane residues: data from field and rhizotron studies. *Environ. Toxicol.Chem.*, 23, 2756-2762, 2004.
- [22] INCORVIA MATINA, M.J., IANNUCCI-BERGER, W., DYKAS, L., PARDUS, J., Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil. *Environ Sci Technol*, 33, 2425–2431, 1999.
- [23] Sakarya Tarım İl Müdürlüğü 2002 yılı rapor
- [24] HAO, H., SUN, B., ZHAO, Z., Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils, *Environmental Pollution*, 156, 1046–1052, 2008.
- [25] SKRBIC, B., MLADENOVIC, N.D., Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds, *Chemosphere*, 68, 2144–2152, 2007.

- [26] WILCKE, W., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in soil- a Review, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, 229-248, 2000.

ÖZGEÇMİŞ

Meltem USLAN, 01.08.1984 de İZMİR' de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İZMİR'de tamamladı. 2002 yılında başladığı SAKARYA ÜNİVERSİTESİ Çevre Mühendisliği bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006 yılında Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümüne girdi ve 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümüne yatay geçiş yaptı. 2009 yılında bölümden mezun oldu.