

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUN SERACILIK YAPILAN TARIMSAL BİR ALANDAKİ PCB VE OCP
VARLIĞI, DAĞILIMI VE SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Emine CAN GÜVEN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2017

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUN SERACILIK YAPILAN TARIMSAL BİR ALANDAKİ PCB VE OCP
VARLIĞI, DAĞILIMI VE SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Emine CAN GÜVEN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu tarafından desteklenen
112Y175 no.lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.**

2017

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YOĞUN SERACILIK YAPILAN TARIMSAL BİR ALANDAKİ PCB VE OCP
VARLIĞI, DAĞILIMI VE SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Emine CAN GÜVEN

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez .././201. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

.....

Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI

.....

Prof. Dr. İpek İMAMOĞLU

.....

Doç. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ

.....

Yrd. Doç. Dr. Güray DOĞAN

.....

ÖZET

YOĞUN SERACILIK YAPILAN TARIMSAL BİR ALANDAKİ PCB VE OCP VARLIĞI, DAĞILIMI VE SAĞLIK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Emine CAN GÜVEN

Doktora Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

Mayıs 2017, 182 sayfa

Gelişen sanayi ve artan tarımsal faaliyetlere bağlı olarak kullanılan kimyasal maddelerden bozunmaya karşı dirençli, uzun mesafe taşınım potansiyeli bulunan, biyolojik birikim gösteren ve toksik özellikte olanlar kalıcı organik kirleticiler (KOK) olarak bilinmektedir. Çevre ve insan sağlığı üzerindeki toksik etkileri nedeniyle uluslararası sözleşmeler ile kullanımı yasaklanmış olan KOK'lar kalıcı özellikleri ve olası illegal kullanımları nedeniyle çevresel ortamlarda bulunabilmektedir. Bu çalışmada, yoğun tarımsal faaliyet ve seracılık uygulamaları nedeniyle geçmişte yoğun kullanım potansiyeli olan Kumluca'da mevcut KOK kirliliği, toprak ve pasif hava örnekleri ile incelenmiştir. Kiral analiz ile kimyasalların güncel kullanımları değerlendirilmiş ve tespit edilen kimyasalların potansiyel sağlık riskleri belirlenmiştir. Hava ve toprak örneklerinde 22 adet organoklorlu pestisit (OCP) ve 15 adet poliklorlu bifenil (PCB) bileşiği analiz edilmiştir. Örnekleme, ön izleme ve detaylı izleme olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Örneklerde tespit edilen kirletici seviyeleri örnekleme noktaları ve örnekleme dönemlerine göre farklılık göstermektedir. Ön izleme dönemi hava ve toprak örneklerinde $\Sigma_{22}OCP$ seviyeleri sırasıyla $0,884-97,0 \text{ pg/m}^3$ ve $0,463-9,87 \text{ ng/g}$ kuru ağırlık aralığında; $\Sigma_{15}PCB$ seviyeleri sırasıyla tespit edilemedi (te)- 213 pg/m^3 ve te- $1,35 \text{ ng/g}$ kuru ağırlık aralığındadır. Detaylı izleme dönemi hava ve toprak örneklerinde $\Sigma_{22}OCP$ seviyeleri sırasıyla $32,6-741 \text{ pg/m}^3$ ve te- $28,1 \text{ ng/g}$ kuru ağırlık aralığında; $\Sigma_{15}PCB$ seviyeleri sırasıyla te- 2767 pg/m^3 ve te- $0,302 \text{ ng/g}$ kuru ağırlık aralığındadır. Kirleticilerin mevsimsel seviyelerinde istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamaktadır. Hava ve toprak örneklerinde en fazla tespit edilen OCP bileşikleri endosülfan ve diklorodifeniltrikloroetan türevleridir. Güncel kirletici girdisinin değerlendirilmesi amacıyla yapılan kiral analizler bazı istisnalar dışında güncel kirlilik girdisi olmadığını göstermiştir. Kirleticilerin hava-toprak arasındaki dağılımına bakıldığında havadan toprağa geçişin baskın olduğu görülmüştür. Yapılan sağlık riski değerlendirmesi, bölgede tespit edilen kirleticilerin iki istisna dışında kanserojen ve kanserojen olmayan sağlık etkisi olmadığını göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Fugasite, Geri yörünge analizi, Kanser riski, Kiral, Organoklorlu pestisit, Pasif örnekleme, Poliklorlu bifenil, Tehlike indeksi

JÜRİ: Prof. Dr. Bülent TOPKAYA (Danışman)
Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI
Prof. Dr. İpek İMAMOĞLU
Doç. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ
Yrd. Doç. Dr. Güray DOĞAN

ABSTRACT

INVESTIGATION OF PRESENCE, LEVELS AND HEALTH EFFECTS OF PCBs AND OCPs IN AN AGRICULTURAL AREA WITH INTENSIVE GREENHOUSE ACTIVITIES

Emine CAN GÜVEN

PhD Thesis in Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Bülent TOPKAYA

May 2017, 182 pages

Among the chemicals used with the improvement of industrial and agricultural activities, persistent organic pollutants (POPs) are a group that are toxic, persist in the environment for long time, bioaccumulative and undergo long range transport. Due to their persistence and adverse health effects on the living organisms, they have been banned under international conventions. However, they might still exist in environmental matrices due to their persistence and probable illegal use. In this study, POPs pollution was investigated in soil and passive air samples in Kumluca where a huge potential of chemical use resulting from intensive agricultural activities, especially greenhouse facilities, exists. Current use of chemicals was evaluated with chiral analysis and the potential health risk of pollutants was evaluated. 22 organochlorine pesticides (OCPs) and 15 polychlorinated biphenyls (PCBs) were analyzed in air and soil samples. Monitoring was conducted in two stages as preliminary and seasonal. The amounts of pollutants in the samples vary according to the sampling points and sampling period. $\Sigma_{22}\text{OCP}$ levels in air and soil samples at preliminary monitoring period were 0.884-97.0 pg/m^3 and 0.463-9.87 ng/g dry weight (dw), respectively; and $\Sigma_{15}\text{PCB}$ levels were not detected (nd)-213 pg/m^3 and nd-1.35 ng/g dw, respectively. $\Sigma_{22}\text{OCP}$ levels in air and soil samples at seasonal monitoring period were 32.6-741 pg/m^3 and nd-28.1 ng/g dw, respectively; and $\Sigma_{15}\text{PCB}$ levels were nd-2767 pg/m^3 and nd-0.302 ng/g dw, respectively. The seasonal variations of pollutants were not statistically significant. The most frequently detected OCPs in air and soil samples were endosulfan and dichlorodiphenyltrichloroethane derivatives. Chiral analyzes which conducted for the evaluation of recent pollutant input has shown that there are no recent pollution inputs with some exceptions. Results of air-soil exchange calculations indicated that deposition to the soil is dominating. The assessment of the health risks has shown that pollutants detected in the region do not pose carcinogenic and non-carcinogenic risks, with two exceptions.

KEYWORDS: Back trajectory analysis, Cancer risk, Chiral, Fugacity, Hazard index, Organochlorinated pesticide, Passive sampling, Polychlorinated biphenyl

COMMITTEE: Prof. Dr. Bülent TOPKAYA (Supervisor)
Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI
Prof. Dr. İpek İMAMOĞLU
Assoc. Prof. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ
Asst. Prof. Dr. Güray DOĞAN

ÖNSÖZ

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 112Y175 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Tezi maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım. Bu projenin 2016 yılında resmi olarak tamamlanmasını takiben jüri önerileri doğrultusunda ilave analizler ve bağlı değerlendirmeler yapılmış ve tez bu son halini almıştır.

Söz konusu projenin yürütücüsü olan ve tez konumu belirleyerek projede bana çalışma fırsatı veren, tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile beni yönlendiren, maddi manevi hiç bir desteği esirgemeyen, her konuda sonsuz sabır gösteren değerli hocam Doç. Dr. Kadir GEDİK'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince bir telefon kadar uzağımda olan, her konuda fikirlerini danıştığım, desteğini ve tecrübesini hiç esirgemeyen Doç. Dr. Perihan Binnur KURT KARAKUŞ'a tüm çalışma süresince bana göstermiş olduğu ilgi, destek ve sabırdan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmamın son dört ayında danışmanlığımı üstlenmiş olan, akılcı ve çözümcü yaklaşımlarıyla her zaman desteğini hissettiren hocam Prof. Dr. Bülent TOPKAYA'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez İzleme Komitesi'nin yanı sıra tez sınavı jürimde yer alarak önerileri ve ilave deneysel çalışmalar ve analizleme aşamasında desteğini esirgemeyerek değerlendirmeleri ile çalışmaya önemli katkıları bulunan Prof. Dr. Mustafa ODABAŞI'na ve çalışmaya olan yönlendirici katkılarından dolayı Prof. Dr. İpek İMAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komiteme sonradan dahil olmasına rağmen tüm özverisiyle geri yörünge analizlerinin yapılması ve yorumlanmasındaki desteği için Yrd. Doç. Dr. Güray DOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Bu uzun süreçte gece gündüz demeden sürekli destek olan, arazide, laboratuvarında, evde kısacası her yerde hem teknik açıdan hem de manevi açıdan sınırsız destek veren, varlığıyla her zaman güvende hissettiren hayat arkadaşım Fatih GÜVEN'e sonsuz sabrı ve desteği için teşekkür ederim.

Aynı laboratuvarı paylaştığımız, projede birlikte çalıştığımız değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Ayça ERDEM'e maddi ve manevi tüm desteği ve katkıları için çok teşekkür ederim.

Laboratuvar ve arazi çalışmalarında yardımları dokunan Çevre Yük. Müh. Dilek BOLAT'a, Çevre Yük. Müh. Halil ÇELİK'e, Çevre Yük. Müh. Burak AK'a, Çevre Müh. Ahmet BORAN'a, Çevre Yük. Müh. Mehmet YURDAKUL'a teşekkür ederim. Tüm örnekleme çalışması boyunca bize evlerini açan, örnekleycilere sahip çıkan gönüllü olarak destek veren Kumluca halkına da teşekkürlerimi sunarım. Geri yörünge analizlerindeki desteği ve katkısı için Arş. Gör. Ahmet Mustafa TEPE'ye çok teşekkür ederim.

Analitik metot geliştirme aşamalarında desteklerini esirgemeyen Gıda Müh. Bölümü öğretim üyeleri ve Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezi çalışanlarından Uzman Taner ERKAYMAZ'a teşekkür ederim.

Bu zorlu süreç boyunca iyi günde kötü günde hep yanımda olan değerli arkadaşım ve hocam Yrd. Doç. Dr. Çiğdem MORAL'a manevi desteği için teşekkür ederim. Aynı çalışma ortamını paylaştığım, beraber gülüp ağladığım değerli arkadaşım Çevre Yük. Müh. Merve ÖZKALELİ'ye her türlü desteği için teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi doktora çalışmam süresince de beni maddi manevi destekleyen, varlıkları ile güç veren, duaları ile destekleyen aileme; annem Sultan CAN'a, babam Hasan CAN'a, kardeşlerim Sena CAN, Müzeyyen SÖNMEZ ve Mehmet SÖNMEZ'e, en kötü anlarda bile yüzümü güldüren biricik yeğenim Beril SÖNMEZ'e sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	4
2.1. Kalıcı Organik Kirleticiler.....	4
2.2. Çalışma Kapsamında İncelenen KOK'lar.....	5
2.2.1. Organoklorlu pestisitler.....	5
2.2.1.1. Çalışma kapsamında incelenen organoklorlu pestisitler.....	6
2.2.2. Poliklorlu bifeniller.....	7
2.3. Kiral Bileşikler.....	9
2.4. Risk Değerlendirme.....	11
2.4.1. Sağlık riski değerlendirmesi.....	12
2.5. Ülkemizde OCP ve PCB ile İlgili Yapılmış Çalışmalar.....	12
2.5.1. Hava ortamında yapılmış çalışmalar.....	12
2.5.2. Toprak ortamında yapılmış çalışmalar.....	13
2.6. Dünyada Tarımsal Alanlarda Yapılmış Çalışmalar.....	13
2.7. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Önemi.....	16
3. MATERYAL ve METOT.....	18
3.1. Çalışma Alanı.....	18
3.1.1. Genel, coğrafi ve meteorolojik durum.....	18
3.1.2. Zirai ve endüstriyel faaliyetler.....	19
3.2. Hava ve Toprak Örnekleme.....	21
3.2.1. Örnekleme noktalarının belirlenmesi.....	21
3.2.2. Hava örneklerinin toplanması.....	22
3.2.3. Örneklenen hava hacminin hesaplanması.....	24
3.2.4. Toprak örneklerinin toplanması.....	25
3.3. Ön İzleme Dönemi Örnekleme Çalışmaları.....	26
3.3.1. Ön izleme dönemi meteorolojik verileri.....	28
3.4. Detaylı Örnekleme Dönemi Örnekleme Çalışmaları.....	30
3.4.1. Detaylı örnekleme dönemi meteorolojik verileri.....	33
3.5. Standartlar ve Kimyasallar.....	33
3.6. Örneklerin Analizi.....	34
3.6.1. Hava örneklerinin hazırlanması, özütlenmesi ve temizleme.....	34
3.6.2. Toprak örneklerinin hazırlanması, özütlenmesi ve temizleme.....	34
3.6.3. Hava ve toprak örneklerinin enstrümental analizi.....	37
3.6.3.1. GC-MS-EI modunda yapılan analizler.....	37
3.6.3.2. GC-MS-NCI modunda yapılan analizler.....	37
3.7. Kiral Bileşiklerin Enstrümental Analizi.....	38
3.8. Kalite Sağlama/Kalite Kontrol Kapsamında Yapılan Çalışmalar.....	42
3.8.1. Kalibrasyon.....	43
3.8.2. Tayin sınırlarının belirlenmesi.....	45

3.8.3. Özütleme metotlarının optimizasyonu	47
3.8.3.1. Metot süreci	48
3.8.3.2. Azot ile ileri deriştirme uygulaması	48
3.8.3.3. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması	51
3.8.3.4. Kolon ile temizleme uygulaması	53
3.8.3.5. Tüm özütleme sürecinin uygulanması	55
3.8.3.6. Sertifikalı referans madde (CRM) ile yapılan analizler	57
3.8.4. Geri kazanım verimleri	58
3.8.5. Laboratuvar ve saha kontrol örnekleri	59
3.8.6. Kalibrasyon kontrol standardı	59
3.9. Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi	60
3.9.1. Fugasite hesapları	60
3.9.2. Geri yörünge analizi	62
3.10. Sağlık Riski Değerlendirmesi	62
3.10.1. Maruziyet değerlendirme	62
3.10.2. Risk karakterizasyonu	64
3.10.3. Risk değerlendirme	67
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	68
4.1. Verilerin Değerlendirilmesi	68
4.2. Ön İzleme Dönemine İlişkin Bulgular	68
4.2.1. Örnekleme süresinin hesaplanması	68
4.2.2. Ön izleme dönemi hava örnekleri sonuçları	72
4.2.3. Ön izleme dönemi toprak örnekleri sonuçları	77
4.3. Detaylı Örnekleme Dönemine İlişkin Bulgular	84
4.3.1. Detaylı örnekleme dönemi hava örnekleri sonuçları	84
4.3.2. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri sonuçları	97
4.4. Hava ve Toprak Analizi Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması	106
4.4.1. Hava örneklerinin analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	106
4.4.2. Toprak örneklerinin analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	107
4.5. Kiral Bileşiklerin Analiz Sonuçları	109
4.6. Kirletici Kaynaklarının Değerlendirilmesi	111
4.6.1. Kirleticilerin hava-toprak arasındaki değişiminin değerlendirilmesi	111
4.6.2. Geri yörünge analizi sonuçları	113
4.7. Sağlık Riski Değerlendirmesi Sonuçları	116
4.7.1. Ön izleme dönemine ait sonuçlar	116
4.7.2. Detaylı izleme dönemine ait sonuçlar	117
5. SONUÇ	120
6. KAYNAKLAR	122
7. EKLER	141
Ek 1. Çalışma kapsamında analiz edilen OCP ve PCB bileşikleri	141
Ek 2. Ülkemizde hava ve toprak ortamında OCP ve PCB üzerine yapılmış çalışmalar	146
Ek 3. Kimyasal gruplarına ait örnek kromatogramlar	152
Ek 4. GC-MS-EI modda yapılan OCP analizi sonuçları	156
Ek 5. Ön izleme dönemi sonuçları	165
Ek 6. Detaylı örnekleme dönemi sonuçları	169

ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

<i>ABS</i>	Deriye absorpsiyon faktörü
<i>AF</i>	Toprağın deride tutunma faktörü
<i>AT</i>	Ortalama yaşam süresi
<i>BW</i>	Ortalama vücut ağırlığı
<i>C_{hava}</i>	Kirleticinin havadaki derişimi
<i>C_{hava-denge}</i>	Kirleticinin havadaki derişimi
<i>C_{PÜK,denge}</i>	Kirleticinin PÜK diskteki derişimi
<i>C_{toprak}</i>	Kirleticinin topraktaki derişimi
<i>C_a</i>	Kimyasalın havadaki derişimi
<i>C_s</i>	Kimyasalın topraktaki derişimi
<i>CDI</i>	Kronik günlük alım
<i>CDI_{soluma,hava}</i>	Soluma yoluyla havadan kronik günlük alım
<i>CDI_{soluma,toprak}</i>	Soluma yoluyla topraktan kronik günlük alım
<i>CDI_{temas,hava}</i>	Deriye temas yoluyla havadan kronik günlük alım
<i>CDI_{temas,toprak}</i>	Deriye temas yoluyla topraktan kronik günlük alım
<i>CDI_{yutma}</i>	Ağız yoluyla kronik günlük alım
<i>CR</i>	Kanser riski
<i>CSF</i>	Kanser slop faktörü
<i>CSF_{temas}</i>	Temas yoluyla maruziyet için kanser slop faktörü
<i>CSF_{yutma}</i>	Yutma yoluyla maruziyet için kanser slop faktörü
<i>D_{film}</i>	Örnekleme malzemesi etkili film kalınlığı
<i>ED</i>	Maruziyet süresi
<i>EF</i>	Maruziyet sıklığı
<i>f_a</i>	Havadaki fugasite
<i>f_s</i>	Topraktaki fugasite
<i>GIABS</i>	Gastrointestinal absorpsiyon faktörü
<i>HQ</i>	Tehlike katsayısı
<i>IR_{hava}</i>	Soluma hızı
<i>IR_{toprak}</i>	Toprak alım hızı
<i>K'_{PÜK-hava}</i>	PÜK disk örnekleme materyaline özgü birimsiz değer
<i>k_A</i>	Hava kütesinin günlük hareket hızı
<i>K_{oa}</i>	Kimyasalın oktanol-hava değişim katsayısı
<i>K_{PÜK-hava}</i>	Kirleticinin oktanol-hava değişim katsayısına bağlı değer
<i>K_p</i>	Derinin geçirgenlik katsayısı
<i>PEF</i>	Partikül emisyon faktörü
<i>R</i>	İdeal gaz sabiti
<i>R</i>	Günlük etkili hava örnekleme debisi
<i>RfD</i>	Referans doz
<i>RfD_{soluma}</i>	Soluma yoluyla maruziyet için referans doz
<i>RfD_{temas}</i>	Temas yoluyla maruziyet için referans doz
<i>RfD_{yutma}</i>	Yutma yoluyla maruziyet için referans doz
<i>SA</i>	Vücut yüzey alanı

V_{hava} Pasif örnekleme materyalinden geçen toplam hava
 ϕ_{om} Topraktaki organik madde oranı

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ATSDR	Toksik Madde ve Hastalık Kayıt Ajansı (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
CC	Cis-klordan
ÇŞB	Çevre ve Şehircilik Bakanlığı
CV	Varyasyon Katsayısı (Coefficient of Variation)
DDD	Dikloro Difenil Dikloroetan
DDE	Dikloro Difenil Dikloroetilen
DDT	Dikloro Difenil Trikloroethan
EF	Enantiyomer Fraksiyonu (Enantiomer Fraction)
ER	Enantiyomer Oranı (Enantiomer Ratio)
GAPS	Küresel Atmosferik Pasif Örnekleme Ağı (Global Atmospheric Passive Sampling)
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
GTHB	Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı
HCH	Hekzaklorosikloheksan
HI	Tehlike İndeksi
IDL	Enstrümental Tayin Sınırı (Instrumental Detection Limit)
KOK	Kalıcı Organik Kirletici
Maks.	Maksimum
MDL	Metot Tayin Sınırı (Method Detection Limit)
Min.	Minimum
OCP	Organoklorlu Pestisit
OECD	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development)
Ort.	Ortalama
PAH	Poliaromatik Hidrokarbon
PBDE	Polibromlu Difenil Eter
PCB	Poliklorlu Bifenil
PCDD/F	Poliklorlu Dibenzo-p-dioksin/Poliklorlu Dibenzofuran
PCN	Poliklorlu Naftalin
PeCB	Pentaklorobenzen
PHÖ	Pasif Hava Örnekleme
PÜK	Poliüretan Köpük
PVC	Polivinil Klorür
RSD	Bağıl Standart Sapma (Relative Standard Deviation)
RT	Pik Alınma Zamanı (Retention Time)
SC	Stockholm Sözleşmesi (Stockholm Convention)
SIM	Seçilmiş İyon Modu
SS	Standart Sapma
TC	Trans-klordan
te	Tespit edilemedi
TEQ	Toksik Eşdeğerlik (Toxic Equivalents)

tsa	Tayin sınırı altında
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı (United Nations Environment Programme)
UNIDO	Birleşmiş Milletler Endüstriyel Gelişme Örgütü (United Nations Industrial Development Organization)
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (United States Environmental Protection Agency)
UUP	Ulusal Uygulama Planı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Stockholm Sözleşmesi kapsamındaki kalıcı organik kirleticiler	4
Şekil 2.2. Kimyasal yapılarına göre organoklorlu pestisitler	6
Şekil 2.3. PCB'lerin kimyasal yapısı	8
Şekil 2.4. Kiral moleküllerin şematik gösterimi	9
Şekil 2.5. Risk değerlendirmesinin bileşenleri	12
Şekil 3.1. Kumluca ilçesi coğrafi konumu	18
Şekil 3.2. Kumluca ilçesi 2014 yılı ortalama meteorolojik verileri	19
Şekil 3.3. Kumluca ilçesindeki seraların görünümü	21
Şekil 3.4. PÜK bazlı pasif hava örnekleyicisi	22
Şekil 3.5. Hava örnekleme aparatları	23
Şekil 3.6. PÜK disklerin temizlenmesinde kullanılan sokslet	24
Şekil 3.7. Yüzey ve derinlik toprak örnekleyicisi	26
Şekil 3.8. Ön izleme dönemi örnekleme noktaları	27
Şekil 3.9. Ön izleme dönemi kapsamında PHÖ sisteminin yerleştirildiği noktalar	27
Şekil 3.10. Ön izleme dönemine ait ortalama meteorolojik veriler	29
Şekil 3.11. Detaylı örnekleme programı örnekleme noktaları	31
Şekil 3.12. Detaylı örnekleme programı kapsamında PHÖ sisteminin yerleştirildiği noktalar	32
Şekil 3.13. Sokslet özütleme düzeneği, çeker ocak ve sirkülasyonlu su banyosu	35
Şekil 3.14. Döner buharlaştırıcı	36
Şekil 3.15. Yüksek saflıkta azot gazı ile ileri deriştirme düzeneği	36
Şekil 3.16. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi	37
Şekil 3.17. Kiral bileşiklerin enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogramlar ve enantiyomerlerin görünümü	40
Şekil 3.18. EF değerlerinin derişime göre değişimi	41
Şekil 3.19. Analiz süreci akım şeması	48

Şekil 4.1. Ön izleme hava örneklerinde OCP bileşiklerinin görülme sıklığı.....	74
Şekil 4.2. Ön izleme hava örneklerinde PCB bileşiklerinin görülme sıklığı	74
Şekil 4.3. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı.....	75
Şekil 4.4. Ön izleme dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı.....	76
Şekil 4.5. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı	78
Şekil 4.6. Ön izleme dönemi toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı	78
Şekil 4.7. Ön izleme dönemi başlangıcı derinliğe bağlı toprak profil örnekleri toplam OCP derişimi.....	79
Şekil 4.8. Ön izleme dönemi başlangıcı derinliğe bağlı toprak profil örnekleri toplam PCB derişimi	80
Şekil 4.9. Ön izleme dönemi yüzey toprak örnekleri toplam OCP derişimi dönemsel değişimi.....	82
Şekil 4.10. Ön izleme dönemi yüzey toprak örnekleri toplam PCB derişimi dönemsel değişimi.....	83
Şekil 4.11. Σ_{22} OCP bileşigi derişiminin örnekleme dönemlerine göre değişimi	86
Şekil 4.12. Σ_{15} PCB bileşigi derişiminin örnekleme dönemlerine göre değişimi	87
Şekil 4.13. Detaylı izleme hava örneklerinde OCP bileşiklerinin görülme sıklığı	89
Şekil 4.14. Detaylı izleme hava örneklerinde PCB bileşiklerinin görülme sıklığı	90
Şekil 4.15. İlkbahar döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı	91
Şekil 4.16. Yaz döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı	92
Şekil 4.17. Sonbahar döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı.....	93
Şekil 4.18. Kış döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı	94
Şekil 4.19. Detaylı örnekleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimleri.....	96
Şekil 4.20. Detaylı örnekleme dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimleri.....	96
Şekil 4.21. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde Σ_{22} OCP bileşigi derişiminin derinliğe bağlı değişimi.....	99
Şekil 4.22. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örnekleri Σ_{15} PCB bileşigi derişiminin derinliğe bağlı değişimi.....	100
Şekil 4.23. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (0-15 cm)	

bazı OCP bileşiklerinin değişimi	101
Şekil 4.24. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (15-30 cm) bazı OCP bileşiklerinin değişimi	102
Şekil 4.25. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (30-45 cm) bazı OCP bileşiklerinin değişimi	103
Şekil 4.26. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde OCP bileşikleri görülme sıklığı	104
Şekil 4.27. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde PCB bileşikleri görülme sıklığı	105
Şekil 4.28. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı	105
Şekil 4.29. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı	106
Şekil 4.30. <i>o,p'</i> -DDT bileşiğinin hava ve toprak örneklerinde EF değerleri	110
Şekil 4.31. <i>o,p'</i> -DDD bileşiğinin toprak örneklerinde EF değerleri	111
Şekil 4.32. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen OCP bileşikleri için <i>ff</i> değerleri.....	112
Şekil 4.33. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen PCB bileşikleri için <i>ff</i> değerleri.....	112
Şekil 4.34. İlkbahar dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi	114
Şekil 4.35. Yaz dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi	114
Şekil 4.36. Sonbahar dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi.....	115
Şekil 4.37. Kış dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. PCB izomer gruplarının fiziksel özellikleri	8
Çizelge 2.2. Dünyada tarımsal alanlarda hava örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimi.....	14
Çizelge 2.3. Dünyada tarımsal alanlarda toprak örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimi.....	15
Çizelge 3.1. Ön izleme dönemi örnekleme noktası özellikleri	28
Çizelge 3.2. Ön izleme dönemine ait meteorolojik veriler	29
Çizelge 3.3. Detaylı örnekleme programı örnekleme noktaları özellikleri.....	30
Çizelge 3.4. Detaylı örnekleme dönemi meteorolojik verileri.....	33
Çizelge 3.5. Deriştirilmiş örneklerdeki muhtemel derişimler	40
Çizelge 3.6. Kiral bileşikler için farklı derişimlerde elde edilen EF değerleri	40
Çizelge 3.7. Kiral bileşikler için farklı derişimlerde elde edilen iyon oranları.....	42
Çizelge 3.8. OCP bileşiklerine ait GC-MS-EI modda hazırlanan kalibrasyon eğrisi verileri	43
Çizelge 3.9. OCP bileşiklerine ait GC-MS-NCI modda hazırlanan kalibrasyon eğrisi verileri	44
Çizelge 3.10. PCB bileşiklerine ait kalibrasyon eğrisi verileri	44
Çizelge 3.11. Geri kazanım bileşiklerine ait kalibrasyon eğrisi verileri	45
Çizelge 3.12. Temsilci bileşiklere ait kalibrasyon eğrisi verileri.....	45
Çizelge 3.13. OCP bileşiklerine ait tayin sınırları	46
Çizelge 3.14. PCB bileşiklerine ait tayin sınırları.....	47
Çizelge 3.15. Geri kazanım bileşiklerine ait enstrümental tayin sınırları	47
Çizelge 3.16. Temsilci bileşiklere ait enstrümental tayin sınırları.....	47
Çizelge 3.17. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları	49
Çizelge 3.18. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları.....	50
Çizelge 3.19. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu geri kazanım	

bileşikleri geri kazanım oranları.....	50
Çizelge 3.20. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları.....	51
Çizelge 3.21. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları.....	52
Çizelge 3.22. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları	52
Çizelge 3.23. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları.....	53
Çizelge 3.24. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları.....	54
Çizelge 3.25. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları.....	54
Çizelge 3.26. Tüm özütleme sürecinde OCP bileşikleri geri kazanım oranları	55
Çizelge 3.27. Tüm özütleme sürecinde PCB bileşikleri geri kazanım oranları	56
Çizelge 3.28. Tüm özütleme sürecinde geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları	56
Çizelge 3.29. Sertifikalı referans madde analizi sonucu OCP bileşikleri geri kazanımı	57
Çizelge 3.30. Sertifikalı referans madde analizi sonucu PCB bileşikleri geri kazanımı	58
Çizelge 3.31. Sertifikalı referans madde analizi sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanımı	58
Çizelge 3.32. Analiz edilen örneklerdeki geri kazanım verimleri	59
Çizelge 3.33. Laboratuvar ve saha kontrol örnekleri sonuçları	59
Çizelge 3.34. Tez kapsamında analiz edilen kimyasallar ve kanserojen özellikleri	66
Çizelge 3.35. Hesaplamalarda kullanılan değerler ve kabuller.....	66
Çizelge 3.36. Hesaplamalarda kullanılan kimyasala bağlı değerler	67
Çizelge 4.1. Ön izleme noktaları günlük örnekleme debisi	69
Çizelge 4.2. Temsilci bileşiklerin geri kazanım oranları	71
Çizelge 4.3. Temsilci bileşikler ve/veya aktif hava örnekleyciler ile paralel	

olarak yapılan çalışmalar ve örnekleme debileri.....	71
Çizelge 4.4. Ön izleme dönemi hava örnekleri PCB ve OCP bileşikleri derişimi.....	72
Çizelge 4.5. Ön izleme dönemi başlangıcı ve dönemsel toprak örnekleri Σ_{22} OCP bileşikleri derişimi.....	77
Çizelge 4.6. Ön izleme dönemi başlangıcı ve dönemsel toprak örnekleri Σ_{15} PCB bileşikleri derişimi	77
Çizelge 4.7. Detaylı örnekleme dönemi Σ_{22} OCP bileşikleri dönemsel değişimi.....	84
Çizelge 4.8. Detaylı örnekleme dönemi Σ_{15} PCB bileşikleri dönemsel değişimi	85
Çizelge 4.9. Detaylı örnekleme dönemi örnekleme debileri, R.....	85
Çizelge 4.10. Detaylı örnekleme başlangıcı toprak örnekleri toplam OCP derişimleri.....	98
Çizelge 4.11. Detaylı örnekleme başlangıcı toprak örnekleri toplam PCB derişimleri.....	98
Çizelge 4.12. Dünyada tarımsal bölgelerde hava örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimleri.....	107
Çizelge 4.13. Dünyada ve ülkemizde tarımsal alan toprak örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimleri	108
Çizelge 4.14. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri	116
Çizelge 4.15. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri	117
Çizelge 4.16. Detaylı izleme dönemi hava örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri.....	118
Çizelge 4.17. Detaylı izleme dönemi toprak örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri	118

1. GİRİŞ

Artan nüfusun ihtiyacına bağlı olarak gelişen tarım ve sanayi faaliyetleri sonucunda üretilen kimyasal maddeler biyotik ve abiyotik çevresel ortamlarda kirlenmenin artmasına yol açmıştır. Bu kirleticilerden bozunmaya karşı dirençli, atmosferde uzun mesafelere taşınabilen ve besin zinciri yoluyla insan ve diğer canlı organizmalarda artan miktarlarda birikim gösterebilen kimyasallar kalıcı organik kirlenici (KOK) olarak adlandırılmaktadır. Dünyada ve ülkemizde, tarım ve endüstri sektörünün çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmış olan KOK grubu kimyasalların önemli bir kısmını tarımsal mücadelede kullanılan organoklorlu pestisitler (OCP) oluşturmaktadır. Diğer bir kısmı endüstriyel faaliyetlerde kullanılan poliklorlu bifeniller (PCB) ve geriye kalanları da çeşitli aktiviteler sonucu istemsiz olarak ortaya çıkan dioksin ve furan (PCDD/F) gibi bileşiklerdir. Doğada pikogram ve nanogram gibi düşük seviyelerde bulunmasına rağmen bu kimyasalları önemli kılan nokta, insan vücudundaki pikogram hatta daha düşük seviyelerdeki hormonların yerine geçerek onları taklit etmesi ve çeşitli sağlık sorunlarına yol açmasıdır. Fizikokimyasal özellikleri nedeniyle insan ve çevre sağlığı için küresel bir tehdit oluşturan KOK'ların kullanımı, Türkiye'nin yanı sıra 178 ülkenin taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi (22-23 Mayıs 2001) ile yasaklanmıştır (SC 2016).

KOK grubu kirleticilerin en önemli üyelerinden biri olan OCP'ler, küresel olarak yasaklanma/kısıtlanmalarına dek dünyanın pek çok bölgesinde olduğu gibi ülkemizde de yoğun olarak kullanılmış olup kalıntılara halen hava, toprak ve canlılarda rastlanmaktadır. Tarımsal üretimde yüksek verim ve kaliteyi hedefleyen üreticilerin, artan besin ihtiyacını karşılamak amacıyla 1950'li yıllardan itibaren tarımsal zararlılarla mücadelede yoğun ve bilinçsiz bir şekilde kullandığı pestisitler, insan ve çevre sağlığına olan zararlarından dolayı 1971-1989 yılları arasında kademeli olarak yasaklanmıştır (ÇŞB 2014). Ulusal OCP literatürümüze ait çalışmalarda; toprak (Akça vd 2016, Odabaşı vd 2016), içme suyu (Aydın vd 2015), deniz suyu (Yılmaz vd 2014), nehir (Turgut 2003), sulak alan (Ayaş 2007), hava (Kuzu vd 2016, Odabaşı vd 2016), doğal park (Turgut vd 2010), çeşitli balık türleri (Bozcaarmutlu vd 2014), gıda (Erdoğan 2007, 2008), anne sütü (Yalçın vd 2015) ve canlıların dokularında (Kalkan vd 2003, Durmaz vd 2005) kalıntılar belirlenmiştir.

PCB bileşikleri, ülkemizde, sanayi grubu KOK bileşikleri olarak 1960'lı yıllardan beri (Gedik ve İmamoğlu 2010) başta elektrik endüstrisi ekipmanları (trafo ve kondansatör) olmak üzere, yarı kapalı (regülatör, vakum pompası vb.) ve açık (metal kesimi, karbonsuz kopya kağıdı vb.) sistemler gibi pek çok alanda kullanılmıştır. Ülkemizde; toprak, sediment ve hava gibi çevresel ortamlarda ve çeşitli balık türleri, midye, yağlı doku ve anne sütü gibi biyolojik ortamlarda ölçülebilir düzeylerde PCB kalıntıları belirlenmiştir (Gedik ve İmamoğlu 2010). Kullanımları 1996 yılında yasaklanan ve ülkemizde hiç üretilmemiş olan PCB'ler, ülkemizin çeşitli bölgelerinde özellikle trafo ve kondansatör gibi kapalı sistemlerde halen kullanımdadır (ÇŞB 2014).

Ülkemizdeki KOK varlığı ve kirliliğine yönelik bilgiler, doğadaki miktarlarının azaltılması ve ortaya çıkış kaynaklarının kısıtlanması amacıyla taraf olduğumuz Stockholm Sözleşmesi kapsamında yapılan Ulusal Uygulama Planı (ÇŞB 2014) ve çeşitli yayınlarda derlenmiştir (Dağlı 2008, Ceylan 2009). Yasal yükümlülükler ve alınan önlemler çerçevesinde KOK emisyonlarına dair kirlilik eğilimi çevresel

ortamlarda düzenli ve sistematik bir biçimde yapılacak izleme çalışmalarıyla mümkündür.

Geçmişten günümüze ülkemiz iç pazarının ve son yıllarda Avrupa taze sebze ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan Antalya yöresi, pestisit kullanım potansiyeli açısından büyük bir önem taşımaktadır. Antalya ilinde çevresel KOK kirliliğine yönelik sınırlı sayıda araştırma mevcuttur. Tuncel vd (2008) tarafından Kumluca sera bölgesinde yapılan çalışmada, yüzey suyu ve yeraltı suyu kaynaklarından alınan örneklerde organofosforlu ve organoklorlu pestisit düzeyleri araştırılmıştır. İlgili çalışmadan hareketle, tespit edilen kirleticiler her ne kadar geçmişte kullanılan pestisitlerin günümüzdeki kalıntıları gibi görünse de Çok vd (2009) tarafından, anne sütündeki KOK düzeyleri üzerine yapılan çalışma, yöre halkının maruz kaldığı duruma dikkat çekmektedir. Ekonomisi turizm ve tarıma dayalı olan Antalya ilinde yapılan bir başka çalışmada ise (Çok vd 2011), literatürle kıyaslanabilir düzeyde OCP ve PCB seviyelerinin ölçüldüğü anne sütü örneklerinde ulusal verilere kıyasla düşük çıkan Dikloro difenil dikloroetilen (DDE)/Dikloro difenil trikloroethan (DDT) oranı Antalya yöresinde yakın dönemlerde yasa dışı DDT kullanımı ihtimaline dikkat çekmektedir. Öte yandan, Turgut vd (2012) tarafından güneydoğu Akdeniz kesimindeki Toros dağlarından alınan toprak örneklerinde PCDD/F, PCB ve OCP seviyeleri araştırılmış, elde edilen DDT kalıntılarının izomer oranlarından KOK'ların halen kullanıldığı belirlenmiştir.

Sera tarımının yoğun olduğu Antalya'da, seraların ısıtılması için başta atık yağlar olmak üzere çeşitli endüstriyel atıkların kullanıldığı iddia edilmektedir. Bilindiği üzere, PCB'ler endüstriyel kimyasallar olup doğada kendiliğinden oluşmamaktadır. PCB'ler doğrudan üretilebildikleri gibi, PVC üretimi veya atık yakma gibi organik klor bileşiklerini içeren üretim proseslerinde istemsiz olarak da ortaya çıkabilmektedir (Erickson ve Kaley 2011). Bu tür maddelerin, uygun olmayan koşullarda yakılmasıyla, PCB'lerin de içerisinde bulunduğu çok toksik kimyasallar (PCDD/F gibi) ortaya çıkabilmektedir. Öte yandan, günümüzde halen tarımsal zararlılarla mücadele adı altında, illegal yollardan elde edilen yasaklı pestisit ürünlerinin kullanıldığı da iddialar arasındadır.

Turizm potansiyeli ve tarımsal üretim faaliyetleri açısından ülkemizin lokomotifi olan ve ağır sanayi kollarının bulunmadığı Antalya'da, anne sütünde görülen endüstriyel/zirai KOK kalıntılarının sebebi, yasaklı pestisitlerin güncel kullanım durumu, seraların ısıtılması amacıyla atık yağların yakıldığı gibi iddialar, çeşitli söylentiler dışında bilimsel olarak açıklanamamıştır. Bu verilerden hareketle, bu çalışmanın amaçları:

- Örtü altı tarımın yoğun olarak yapıldığı Kumluca ölçeğinde, Antalya'da ortaya çıkan KOK kirliliğinin mevcut düzeyinin ve nedenlerinin; bölgeden alınan hava ve toprak örnekleriyle incelenmesi,
- Farklı dönemlerde ve farklı örnekleme noktalarından toplanan hava ve toprak örnekleriyle kirliliğin mevsimsel ve mekansal değişiminin belirlenmesi,
- Yasaklı pestisitlerin güncel kullanımalarını açığa çıkarabilmek için kiral analizlerin gerçekleştirilmesi,

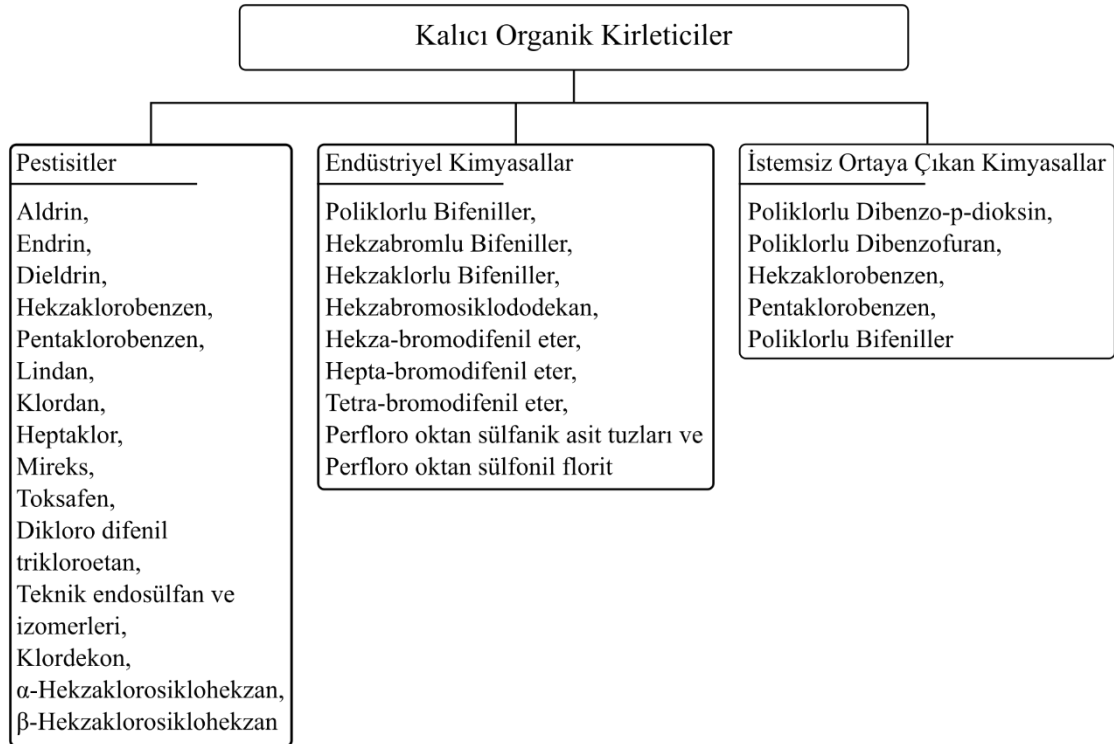
- Kirletici kaynaklarının değerlendirilmesi,
- Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen kirleticilerin insan sağlığı üzerinde oluşturacağı potansiyel riskin belirlenmesidir.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

2.1. Kalıcı Organik Kirleticiler

Geçmişte insan ve çevre sağlığı gözetilerek tarımsal zararlılarla mücadele, hastalık kontrolü ve endüstriyel uygulamalarda oldukça yaygın olarak kullanılan kimyasalların kalıntıları günümüze kadar gelmektedir. Bu kimyasallardan KOK adı altında toplanan maddeler, çevreye salındığında ortamda uzun süre kalan, canlıların yağlı dokularında birikerek toksik etkiler yaratan, hava ve su yoluyla uzak mesafelere taşınım özelliğinde olan karbon bazlı organik kimyasallardır (SC 2016). KOK grubundaki maddelerin bu nitelikleri nedeniyle insan sağlığı ve çevre üzerindeki toksik potansiyeli, ulusal ve uluslararası düzeyde önem arz etmektedir (UNIDO 2015). KOK'ların, daha önce hiç kullanılmadığı kutuplardaki çevresel ve biyolojik ortamlarda belirlenmesi, günümüzde 179 ülkenin taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi'ni (2001) ortaya çıkaran en önemli motivasyondur (SC 2015).

Üretim ve kullanımı küresel ölçekte sınırlandırılan KOK grubu kimyasallar kendi içerisinde; tarımsal mücadelede kullanılan pestisitler, endüstriyel kimyasallar ve çeşitli faaliyetler sonucu istemsiz olarak ortaya çıkan kimyasallar olarak gruplandırılmaktadır (Şekil 2.1). Bu grup, benzer fizikokimyasal özellikleri nedeniyle önemli çevresel sorun oluşturan "emerging (önemi yeni anlaşılan)" kirleticilerle (PBDE, PCN, PBDE-olmayan alev yalıtımcıları, halen kullanımda olan pestisitler, poliflor bazlı bileşikler) birlikte daha da genişletilerek 2013 yılı itibari ile 23'e yükselmiş ve listeye alınması önerilmiş 4 adet daha kimyasal bulunmaktadır (SC 2015). Bu kimyasalların



Şekil 2.1. Stockholm Sözleşmesi kapsamındaki kalıcı organik kirleticiler

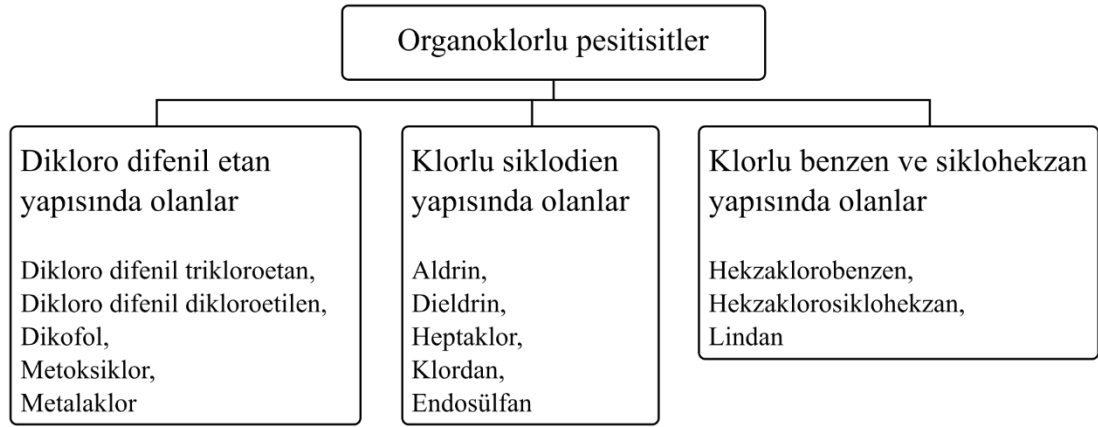
kalıcı özelliği nedeniyle kullanımının sınırlandırılması veya durdurulması emisyonların tamamen durdurulacağı anlamına gelmemektedir. Ancak, küresel KOK kirlilik izleme çalışmaları, pek çok yasaklı KOK'ların ortaya çıkış kaynaklarının endüstrileşmiş ülkelere kayışmekte olan ülkelere kayışğını göstermektedir (Gevao vd 2010).

2.2. Çalışma Kapsamında İncelenen KOK'lar

2.2.1. Organoklorlu pestisitler

Su ve toprak kaynaklarının yaklaşık %40'unu kullanan tarım sektörü, dikkate değer çevresel etkilerinden dolayı sürekli izlenmesi ve kontrol altında tutulması gereken bir sektör olarak değerlendirilmektedir (OECD 2015). Tarımsal üretimde verimi ve kaliteyi arttırmak amacıyla 1900'lü yıllardan bu yana zararlılarla mücadele amacıyla kimyasal madde kullanımı en fazla tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu amaçla, 1950'li yıllardan itibaren, aktif olarak kullanılmaya başlanan agrokimyasalların, rastgele karıştırlarak ve tarımsal zararlı popülasyonu düzeyinin ekonomik eşik değerine ulaşmadan uygulanması ile insan sağlığı, çevre ve doğal denge üzerinde olumsuz etkilere neden olduğu tespit edilmiştir (Yücel vd 2012). Çevrenin korunması amacıyla alınan önlemler (vergiler, yasal yükümlükler), tarımdan kaynaklanan çevresel etkilerde (nütrient girdisinin azalması, pestisit kullanımının azalması gibi) belirgin bir iyileşme sağlamıştır (OECD 2015). Ancak, organoklorlu pestisitler gibi ülkemizde de yasaklanan bazı tarım ilaçlarının yasal olmayan yollarla üretilmesi ve üretimde yüksek verimi hedefleyen çiftçiler tarafından yine yasal olmayan yollardan temini ve kontrol dışı kullanımları (Ergöner vd 2005, Kolankaya 2006, Atasoy 2007) özellikle, 1990'lardan sonra tarımsal faaliyetlerin ivme kazanmasıyla birlikte çevre üzerinde daha fazla baskı oluşturmuştur (OECD 2008). Deneyimsiz ve bilgi birikimi olmayan kişiler tarafından uygun olmayan dozlarda ve şekillerde uygulanan pestisitler çevre ve insan sağlığı üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak akut veya kronik birçok olumsuz etkiye neden olabilmektedir.

OCP'ler, çeşitli hidrokarbonların %33-67 arasında değişen oranlarda klorlandırılmasıyla elde edilen aromatik veya alifatik bileşiklerdir (Dağlı 2008). Kimyasal yapılarına göre üç sınıfta toplanan OCP'ler (Şekil 2.2); diklorodifeniletan yapısında, klorlu siklodien yapısında ve klorlu benzen ve sikloheksan yapısındaki maddeler bütününden oluşmaktadır (Dağlıoğlu 2009). OCP'ler ülkemizde, 1945 yılından itibaren yaygınlaşmaya başlanmış, 1960-70'li yıllarda önemli miktarlarda kullanılmış ve 1983 yılından itibaren ciddi şekilde sınırlandırılmış ya da yasaklanmıştır (Çok vd 1997). 1982'den sonra klorlu hidrokarbon pestisit etken maddelerinden sadece DDT, heksaklorosikloheksan (HCH), endosülfan, heptaklor ve toksafen'in kısıtlı kullanımına izin verilmiştir. 1985 yılından sonra ise endosülfan ve toksafen hariç diğer organoklorlu pestisitlerin kullanımı yasaklanmıştır (Dağlıoğlu 2009). Çevre ve canlı toksikolojisi çalışmalarından elde edilen bulgular ışığında, 1990'lardan günümüze kadar pek çok pestisit türü kademeli olarak yasaklanmış ve bu uygulama halen devam etmektedir. Ulusal OCP literatürümüze ait çalışmalarda; toprak (Akça vd 2016, Odabaşı vd 2016), içme suyu (Aydın vd 2015), deniz suyu (Yılmaz vd 2014), nehir (Turgut 2003), sulak alan (Ayaş 2007), hava (Kuzu vd 2016, Odabaşı vd 2016), doğal park (Turgut vd 2010), çeşitli balık türleri (Bozcaarmutlu vd 2014), gıda (Erdoğan 2007, 2008), anne sütü (Yalçın vd 2015) ve canlıların dokularında (Kalkan vd 2003, Durmaz vd 2005) kalıntılar belirlenmiştir.



Şekil 2.2. Kimyasal yapılarına göre organoklorlu pestisitler

2.2.1.1. Çalışma kapsamında incelenen organoklorlu pestisitler

Tez çalışması kapsamında 22 adet OCP analizi yapılmıştır. Bu kimyasalların kullanım alanları ve yasaklanma durumları ile ilgili bilgiler kimyasal gruplarına göre açıklanmıştır. Analiz edilen OCP bileşiklerinin kimyasal yapısı ve fizikokimyasal özelliklerine ait bilgiler Çizelge Ek 1'de verilmiştir.

α , β -HCH: İnsektisit olarak uzun yıllar boyunca kullanılmış olan α ve β -HCH'nin üretimi aşamalı olarak azaltılmıştır. Ancak hala lindan üretimi sırasında yan ürün olarak açığa çıkmaktadır. Ülkemizde 1978'de HCH için kısıtlama getirilmiş olup 1985'de yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

γ -HCH: Lindan olarak bilinen bu izomer insektisit olarak tohum ve toprak işlemede, yaprak uygulamalarında, ağaç ve ağaç işleme uygulamalarında, veterinerlikte ve insanlara yönelik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmıştır. Üretimi son yıllarda hızla azalmış olmakla birlikte birkaç ülkede hala devam etmektedir. Ülkemizde kullanımı 1979'da yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

δ -HCH: Teknik HCH içerisinde bulunan izomerdir. HCH kullanımı yasaklanmış olmasına rağmen, kalıcı özelliği nedeniyle bu izomer doğada bulunabilmektedir (ATSDR 2005).

Heptaklor, Heptaklor Epoksit (HEPX): Genellikle toprak böcekleri ve termitleri öldürmek için kullanılmaya başlanan heptaklor; pamuk zararlıları, çekirgeler, diğer ekin zararlıları ve sıtma taşıyan sivrisinekleri öldürmek için de yaygın olarak kullanılmıştır. Ülkemizde kullanımı 1979'da yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

Aldrin: Termitler, çekirgeler, mısır kök kurdu ve diğer haşereleri öldürmek için kullanılan bu pestisit, kuşlar, balıklar ve insanlar için toksik etki gösterebilmektedir. Patates ve mısır gibi bitkilerin korunması ile tahtaların termitlerden korunması amacıyla yaygın olarak kullanılmıştır. Bitkiler ve hayvanlar tarafından dieldrin'e

parçalandığından aldrin, gıdalarda ve hayvanlarda çok düşük seviyelerde tespit edilmektedir. Bunun yanı sıra toprak partiküllerine çok sıkı tutunmakta olup topraktan buharlaşması yoluyla havaya karışımı en önemli dağılım mekanizmalarından biridir. Ülkemizde kullanımı 1979 yılında yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

Dieldrin: Termitlerin ve tekstil zararlılarının kontrolünde, tarım topraklarında yaşayan böcek kaynaklı hastalıkların ve böceklerin kontrolünde kullanılmıştır. Toprakta yarılanma ömrü yaklaşık beş yıldır. Aldrin bozunarak dieldrine dönüşür. Bu nedenle doğada ölçülen dieldrin gerçekte kullanılanı daha fazla olabilmektedir. 1971 yılında yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

Endrin, endrin aldehit, endrin keton: Endrin, pamuk ve tahıl gibi tarımsal ürünlerin yapraklarına püskürtülen bir pestisitir. Aynı zamanda fare ve tarla farelerinin kontrolünde de kullanılmıştır. Toprakta kalma süresi yaklaşık olarak 12 yıldır. 1979 yılında yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

α -Klordan (CC), γ -Klordan (TC), Cis-nonaklor, Trans-nonaklor: Klordan'ın metabolitleridir. Klordan, termitleri kontrol etmek için geniş spektrumlu bir haşere öldürücü olarak kullanılmıştır. Toprakta kalış süresi çok uzundur. Klordan 1979 yılında ülkemizde yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

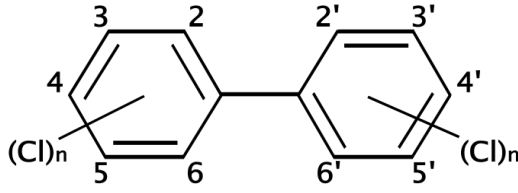
p,p'-DDE, p,p'-Diklorodifenildikloroetilen (DDD), p,p'-DDT: DDT, II. dünya savaşı sırasında askerleri ve sivilleri sıtma, tifüs ve böceklerle yayılan diğer hastalıklardan korumak amacıyla yaygın olarak kullanılmıştır. Savaş sonrasında da hastalıkların kontrolü amacıyla ve çeşitli tarımsal ürünlerde zararlılarla mücadele amacıyla kullanılmaya devam edilmiştir. Hala bazı ülkelerde sıtma kontrolünde kullanımı devam etmektedir. DDE ve DDD, DDT'nin doğadaki bozunma ürünüdür. p,p'-DDT ve o,p'-DDT izomerleri ticari DDT içerisinde en fazla bulunan bileşenlerdir. DDT kullanımı 1978'de sınırlandırılmış olup 1985'de yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

α , β -Endosülfan, endosülfan sülfat: Endosülfan 1950'lerden bu yana ekin zararlıları, çebe sinekleri, sığır dış parazitleri ve ahşap koruyucu olarak kullanılan bir insektisittir. Geniş spektrumlu bir böcek öldürücü olarak, kahve, pamuk, pirinç, süpürge darısı ve soya içeren ürünlerin yetiştirilmesinde çeşitli haşereleri kontrol etmek için kullanılmıştır. Endosülfan ülkemizde 2011 yılında yasaklanmıştır (ÇSB 2014, GTHB 2014).

Metoksiklor: Pire, sivrisinek hamamböceği ve diğer haşerelere karşı bitkilerin korunmasında kullanılmıştır. DDT'nin alternatifi olarak kullanılmaya başlanmış ancak akut toksik etkileri ve biyobirikimi nedeniyle Amerika'da yasaklanmıştır (ÇSB 2014).

2.2.2. Poliklorlu bifeniller

PCB'ler, kimyasal formülü $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ olan ve Şekil 2.3'te görüldüğü gibi molekül yapısındaki bifenil halkasına n tane ($1 \leq n \leq 10$) klor atomunun bağlanmasıyla oluşan, kuramsal olarak 209 adet (Çizelge Ek 2) klorlanmış muhtemel türdeş bileşiği (kongener) bulunan sentetik organik kimyasallardır (UNEP 1999). Bifenil halkasına eşit sayıda klor bağlanmış PCB bileşikleri homolog gruplar olarak adlandırılmakta olup her homolog grup farklı fizikokimyasal özelliklere sahiptir (Çizelge 2.1).



Şekil 2.3. PCB'lerin kimyasal yapısı

Kimyasal sentez yoluyla üretilen PCB'ler yüksek kimyasal ve termal kararlılıklara sahip olmaları sebebiyle trafo ve kondansatörlerde izolasyon sıvısı olarak kullanılmasının yanı sıra hidrolik, ısı transfer ve yağlama sıvıları olarak da kullanılmıştır (Watanabe vd 1996). Atmosferik taşınımalarının uzun menzillere ve yüksek rakımlara ulaşması nedeniyle dünyanın her yerinde saptanabilen yarı uçucu kimyasal bileşiklerdir (Chen vd 2008).

Çizelge 2.1. PCB izomer gruplarının fizikokimyasal özellikleri (Erickson 1997)

PCB izomer grubu	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	25°C'deki buhar basıncı (Pa)	25°C'de suda çözünürlüğü (g/m ³)	Log Kow	Balıkta tahmini biyoderişim faktörü	25°C'deki tahmini buharlaşma hızı (g/(m ² saat))
Biphenyl	71	256	4,9	9,3	4,3	1000	0,92
MonoCB	25-77,9	285	1,1	4	4,7	2500	0,25
DiCB	24,4-149	312	0,24	1,6	5,1	6300	0,065
TriCB	28-87	337	0,054	0,65	5,5	1,6x10 ⁴	0,017
TetraCB	47-180	360	0,012	0,26	5,9	4x10 ⁴	4,2x10 ⁻³
PentaCB	76,5-124	381	2,6x10 ⁻³	0,099	6,3	1x10 ⁵	1x10 ⁻³
HexaCB	77-150	400	5,8x10 ⁻⁴	0,038	6,7	2,5x10 ⁵	2,5x10 ⁻⁴
HeptaCB	122,4-149	417	1,3x10 ⁻⁴	0,014	7,1	6,3x10 ⁵	6,2x10 ⁻⁵
OctaCB	159-162	432	2,8x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻³	7,5	1,6x10 ⁶	1,5x10 ⁻⁵
NonaCB	182,8-206	445	6,3x10 ⁻⁶	2x10 ⁻³	7,9	4x10 ⁶	3,5x10 ⁻⁶
DecaCB	305,9	456	1,4x10 ⁻⁶	7,6x10 ⁻⁴	8,3	1x10 ⁷	8,5x10 ⁻⁷

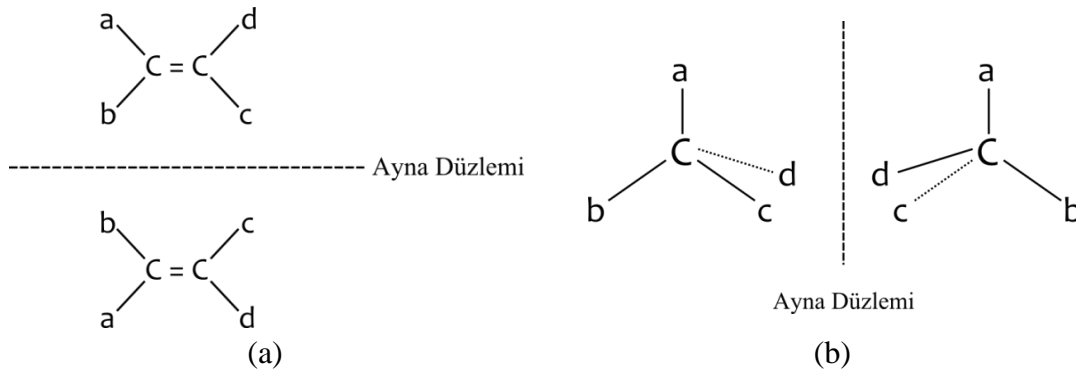
PCB'ler ilk olarak 1880'lerde Alman kimya literatüründe yer almasına rağmen çevresel ortamlarda bulunan PCB'den ilk olarak 1966 yılı Aralık ayında İngiliz bilim haberleri dergisi "New Scientist"de bahsedilmiş ve 1968 yılında "Nature" dergisinin yayınladığı raporda ilk kez PCB'lerin doğadaki kalıntılarının incelenmesine dair Amerika Birleşik Devletleri (ABD)'ndeki kuşlar üzerinde yapılan bir çalışma yer almıştır (Erickson ve Kaley 2011). PCB'lerin ticari olarak üretimine ilk defa 1930 yılında günümüzdeki ismi Pharmacia olan Monsanto şirketi tarafından ABD'de başlanmıştır (Erickson ve Kaley 2011). 1930'da başlayan PCB üretimi Rusya'da bulunan Orgsintez şirketinin 1993 yılında PCB üretimini durdurmasına kadar devam etmiştir. PCB'ler sahip oldukları elektrik ve ısı transfer özelliklerinin son derece kararlı olması sebebiyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmış ve yetmiş yıla yakın üretim dönemi boyunca ABD (2), Japonya (2), Batı Almanya (1), Fransa (1), İspanya (1),

Birleşik Krallık (1), İtalya (1), Çekoslovakya (1), Çin (1) ve Rusya (2)'da bulunan 13 üretici şirket tarafından toplam 1.324.131 ton PCB üretilmiş ve dünyadaki üretiminin %48,4'lük kısmını oluşturan 641.246 ton PCB Monsanto şirketi tarafından üretilmiştir (Breivik vd 2002).

Kullanımları 1996 yılında yasaklanan ve ülkemizde hiç üretilmemiş olan PCB'ler, ülkemizde yüksek enerji ihtiyacı olan sanayi bölgelerinde özellikle trafo ve kondansatör gibi kapalı sistemlerde halen kullanımdadır (Acara 2008). Ülkemizde; toprak, sediment ve hava gibi çevresel ortamlarda ve çeşitli balık türleri, midye, yağ doku ve anne sütü gibi biyolojik ortamlarda ölçülebilir düzeylerde PCB kalıntıları belirlenmiştir (Gedik ve İmamoğlu 2010).

2.3. Kiral Bileşikler

Terim olarak kiralite, Yunanca'da sağ veya sol eli kullanma yani sağak veya solak olmayı ifade eden "kheir" kelimesinden türetilmiştir (Kallenborn ve Hühnerfuss 2001). Temel olarak, herhangi bir elemente (çoğunlukla karbon atomu) bağlanan tüm elementlerin birbirinden farklı olmasıyla ortaya çıkan kiralite durumunda simetrik bir merkez/ksen mevcut olmayıp böyle bir molekül birden fazla formda ortaya çıkabilmektedir. Ayna görüntüleri birbiri ile çakıştırılmayan (nonsuperimposable) bu formların her biri enantiyomer olarak adlandırılır. Kiral özelliğe sahip moleküllerin enantiyomerleri optik olarak aktif olduklarından polarize ışığı sağa veya sola kırarlar ve böylece S-enantiyomer (Latince sol anlamına gelen "sinister" kelimesinden gelmektedir, ışığı sola kırar) veya R-enantiyomer (Latince sağ anlamına gelen "rectus" kelimesinden gelmektedir, ışığı sağa kırar) olma durumu ortaya çıkar (Mislow 1965, Eliel ve Wilen 1994). Enantiyomerlerin eşit miktarlarını içeren karışımlar ise rasemik (racemic) olarak adlandırılmaktadır (Venier ve Hites 2007). Kiral maddeler, molekül yapıları tamamen aynı fakat atomların uzaydaki farklı dizilişlerinden kaynaklı iki farklı şekilde olabileceği gibi (Şekil 2.4.a) merkez karbon atomunun çevresindeki dört farklı grubun farklı dizilişi (Şekil 2.4.b) ile de ortaya çıkmaktadır (Ulrich vd 2012).



Şekil 2.4. Kiral moleküllerin şematik gösterimi (a) molekül yapıları aynı, atomların dizilişi farklı olan kiral moleküller (b) merkez karbon atomunun çevresindeki grupları farklı dizilişe sahip olan kiral moleküller (Ali ve Aboul-Enein 2004)

Kiral bileşiklerde bulunan enantiyomer sayısı 2^n (n =kiral merkez sayısı) olarak belirlenir (Ali vd 2003). Bir molekülün yapısında kiral özelliğe sahip karbon sayısı

arttıkça muhtemel optik izomer çiftlerinin (enantiyomer) sayısı da artar. Enantiyomerler, erime noktası, kütle spektrumu, sabit fazlardaki alikonma süreleri gibi özdeş fiziksel özelliklere sahipken her birinin biyolojik davranışı farklılık gösterebilir (Eljarrat vd 2008). Örneğin, herbisidal özellik gösteren diklorprop kimyasalının (R)-(+)-enantiyomeri aktif enantiyomer olup zararlı bitkileri öldürürken, (S)-(-)-enantiyomeri pasif veya daha az aktif enantiyomer olup hedef zararlı üzerinde herbisidal özellik göstermemektedir (Zipper vd 1999). Ancak enantiyomerler çevresel ortamlara karıştığında daha az aktif olan enantiyomer hedef olmayan canlılar üzerinde daha fazla olumsuz etki ortaya çıkarabilmektedir. Bu nedenle, kiral bileşiklerin farklı enantiyomerlerinin farklı toksik etkileri görülmektedir (Ali ve Aboul-Enein 2004). Diğer yandan, yalnızca aktif enantiyomerin veya aktif enantiyomerce zenginleştirilmiş karışımların tarımsal uygulamalarda kullanılması çevresel ortamlara verilen pestisit miktarlarının azaltılması açısından özel bir önem arz etmektedir. Ancak, bu şekilde saf kimyasalların üretilmesi kimyasal sentez açısından zor ve yüksek maliyetli olduğu için rasemik karışımlar şeklinde kullanımı tercih edilmektedir. Çevresel olaylar çok değişkenli ve kompleks olduğundan, enantiyomerlerin farklı davranış özelliği, kirleticilerin çevredeki biyokimyasal aktivitesinin izlenmesinde kullanılabilir (Wong 2006).

Endüstriyel uygulamalarda ve tıp alanında önemli bir yere sahip olan kiral bileşikler, kullanım amacının dışında çevreye salımı veya aktif olmayan bir enantiyomerin çevrede toksik etkilere neden olması sonucu kirletici vasfı kazanmaktadır. Çevresel açıdan önem arz eden birçok kimyasal ve agrokimyasalın %25'i kiraldir (Williams 1996). Pestisitler, farmasötikler, KOK (PCDD/F, polibromlu bifenil, DDT, HCH, PCB bileşiklerinden bazıları) vb. gibi diğer birçok ksenobiyotik (canlıların normal metabolizmasına yabancı olan kimyasal maddeler) de kiral özellik gösteren kirletici sınıfındadır (Ali vd 2003).

Kiral kirleticilerin çevresel ortamlardaki kaynağı diğer kirleticilerde de olduğu gibi temel olarak noktasal ve noktasal olmayan kaynaklar olarak ikiye ayrılır. En temel noktasal olmayan kirlilik kaynağı tarımsal faaliyetlerde kullanılan rasemik veya enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş pestisitlerdir. Kiral kirleticilerin bozunma ürünleri de çoğunlukla kiral özellik göstermektedir. Ayrıca, bileşikler "öncü-kiral" olarak davranarak kiral bileşiklere dönüşebilmektedir. Örneğin, kiral özellik taşımayan lindan, bozunması neticesinde kiral olan γ -HCH kimyasalına dönüşmektedir (Hühnerfuss vd 1992). Tarımda kullanılan kiral pestisitler yüzey suları ve yeraltı suları için kirlilik kaynağı olmakla birlikte pestisitlerin püskürtme şeklinde uygulanması, hava ortamında da kirliliğe neden olmaktadır.

Kiral kirleticilerin çevresel ortamlarda bozunması ve metabolize olması sırasında enantiyomerler farklı aktivite gösterebilir ve bu süreç enantiyoseçici aktivite olarak adlandırılır (Kurihara ve Miyamoto 1998). Kiral bileşiklerin toksisitesi ve akıbetlerinin anlaşılabilmesi için parçalanma ve bozunma mekanizmalarının bilinmesi önemlidir. Kiral kirleticilerden biyolojik olarak parçalanabilir olanlar uygun çevresel koşullarda bazı bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar tarafından daha az toksik ya da toksik olmayan bileşiklere dönüşebilir.

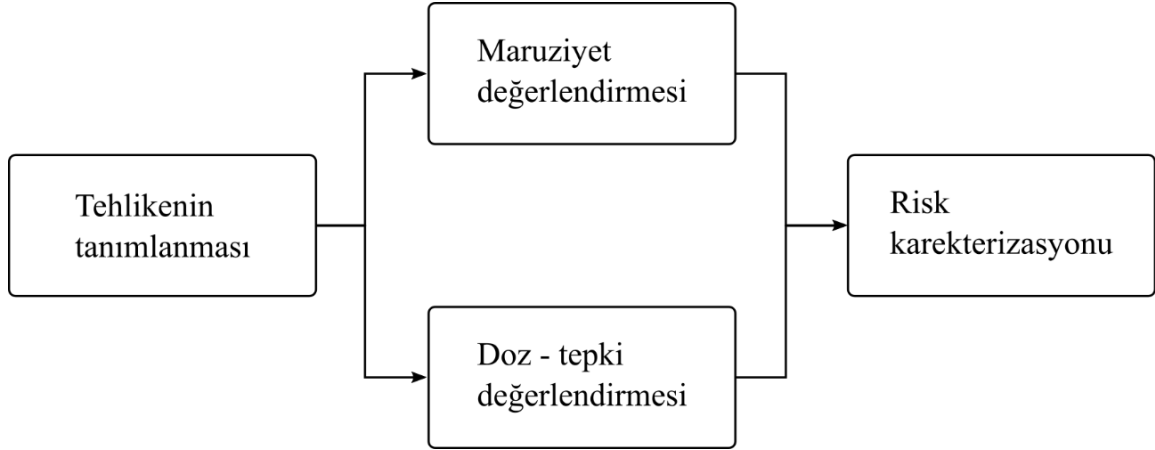
Çevresel ortamlarda uygulanan agrokimyasalların büyük bir kısmı rasemik karışımlar (Enantiyomer Fraksiyonu (EF)=0,500 veya Enantiyomer Oranı (ER)=1)

şeklinde (Schneiderheinze vd 1999). Bu kimyasallar çevreye salındığında bir seri biyolojik tepkimeye girerler ve bazı durumlarda bir izomer, kullanım amacına uygun özellik gösterirken diğer izomer çevresel ortamlarda toksik etki gösterebilir (Schmitt vd 1997). Kiral bileşiklerin çevresel ortamlarda analiz edildiğinde rasemik değerden (EF=0,500 veya ER=1) sapması, bileşiğin biyolojik aktivitesinin bir göstergesidir (Eljarrat vd 2008). Bu nedenle, çevresel kirleticilerden kiral özellikte olanlar, bu kirleticilerin çevresel ortamlarda yeni/eski kullanımının belirlenmesinde kullanılabilir (Wong vd 2009). Öte yandan, rasemik oranların yeni kirlilik girdisine işaret edebileceği gibi toprakta yaygın bir olgu olan, enantiyomerlerin eşit oranda parçalanmasından da kaynaklanabileceği belirtilmektedir (Aigner vd 1998, Wiberg vd 2001, Kurt-Karakuş vd 2005).

Çevresel kirleticilerin birincil kaynaklarının azaltılması veya tamamen ortadan kaldırılması neticesinde ikincil kaynakların (örneğin kirleticilerin biriktiği toprak, sediment, su, buz ve bitkisel ortamlar) daha aktif hale geçeceği, böylece çeşitli kimyasalların biriktikleri ortamlardan ayrılacağı, böyle bir durumda kiral kirleticilerin iz sürücü olarak kullanılacağı çeşitli bilimsel yayınlarda kapsamlı olarak tartışılmıştır. Söz konusu bu çalışmalarda, kiral bileşikler rasemik (henüz yeni kullanılmış veya bozunma proseslerinden etkilenmeden korunmuş) ve rasemik olmayan (mikrobiyal bozunmaya uğramış veya uzun süredir çevresel ortamda bulunan) oranları kullanarak kirleticilerin taşınım mekanizmalarının ve akıbetlerinin değerlendirilebileceği öngörülmektedir (Bidleman vd 2012, 2013). Kiral çevre kimyası, çevresel süreçlere geniş bir bakış açısı sağlayan ve hızla büyüyen bir araştırma alanıdır. Birçok kimyasalın kiral özellik taşıması, çevrede rasemik karışımlar şeklinde dağılmış olması, enantiyomerlerinin farklı toksikolojik ve biyolojik aktivite göstermesi ve doğadaki birçok biyokimyasal sürecin stereospesifik olması nedeniyle 1990'lardan itibaren çevresel ortamlarda kiral analizler yapılmaya başlanmıştır (Wiberg 2002). Kirleticilerin çevresel ortamlarda taşınım ve akıbetinin araştırılması/değerlendirilmesi için kiral analitik teknikler kullanılmakta olup, bu çalışmalarda enantiyomerlerin su, toprak, sediment, biyota ve hava gibi çeşitli matrislerde davranışları incelenmiştir (Wong vd 2002).

2.4. Risk Değerlendirme

Tehlike; tehdit, zarar, yaralanma vb. gibi durumlara neden olabilecek kaynaktır. Risk; bir maddenin belirli koşullarda veya belirli ortamlarda hasar yapma, bir tehlikenin gerçekleşme olasılığıdır (Carpenter 1995). Risk değerlendirmesi, eldeki toksisite verilerinden hareketle, bir maddenin ölçülebilen miktarda ve ön görülen koşullarda kullanımı ile kişilerde, toplumda ve çevrede ortaya çıkabilecek muhtemel zararlı etkilerin değerlendirilmesidir (Asante-Duah 1993). Risk değerlendirmesi temel olarak dört aşamadan oluşmaktadır: tehlikenin tanımlanması, maruziyet değerlendirmesi, doz-tepki değerlendirmesi ve risk karakterizasyonu (Şekil 2.5). Risk değerlendirmesi ekolojik risk değerlendirmesi ve sağlık riski değerlendirmesi olarak iki grupta incelenmektedir (Asante-Duah 1993).



Şekil 2.5. Risk değerlendirmesinin bileşenleri (Asante-Duah 1993)

2.4.1. Sağlık riski değerlendirme

Sağlık riski değerlendirme, tehlikeli maddeye maruz kalınması sonucu meydana gelen sağlık sorunlarının belirlenmesidir. Sağlık riski değerlendirme doğrudan uygulamalarla (kişisel örnekleyiciler, biyolojik işaretleyiciler) yapılabileceği gibi dolaylı uygulamalar (çevresel ortamlarda izleme çalışmaları) ile de gerçekleştirilebilmektedir (Monn 2001).

2.5. Ülkemizde OCP ve PCB ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Ülkemizde KOK'lara yönelik yapılan çalışmalar Stockholm Sözleşmesi'nin imzalanmasıyla birlikte artış göstermiş ve 2010 yılında yürürlüğe girmesiyle ivme kazanmıştır (Can-Güven vd 2014). Ülkemizde KOK'lara yönelik yapılan yayınların yaklaşık %55'i KOK'ların çevresel ve biyolojik ortamlarda mevcudiyeti, miktarı ve dağılımını incelemeye yönelik araştırma sonuçlarını içermektedir. Bu çalışmalar incelendiğinde en fazla yayın sırasıyla hava, su, sediment ve toprak üzerine yapılan çalışmalardır. Bu çalışmalarda, en fazla incelenen KOK grubu kimyasallar ise OCP'ler ve PCB'lerdir.

2.5.1. Hava ortamında yapılmış çalışmalar

Birincil kirlilik emisyonlarının belirlenmesinde (Poza vd 2006) ve kirliliğin uzun mesafelere taşınımında (Wania ve Mackay 1993) hava ortamı önem arz etmektedir. Ülkemizde hava ortamında OCP ve PCB'ler üzerine yapılmış çalışmalar ve sonuçları Çizelge Ek 3'te özetlenmiştir. Hava ortamında yapılan örnekleme ve OCP ölçüm sonuçları incelendiğinde Özcan ve Aydın (2009) tarafından kentsel bölgede yapılan örnekleme sonuçlarında ölçülen toplam OCP miktarlarının diğer çalışmalarda yer alan sonuçlara göre yaklaşık olarak 3 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Söz konusu çalışmalarda yüksek pestisit seviyelerinin illegal pestisit kullanımı veya geçmişteki kullanımından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Hava ortamında PCB analizi yapılan çalışmalarda derişimlerin endüstriyel bölgelerde daha yüksek olduğu görülmektedir. İzmir'de endüstriyel bölgede yapılan örnekleme sonuçlarında çeşitli araştırmacılar tarafından havada yüksek seviyelerde PCB ölçülmüştür (Çetin vd 2007, Bozlaker vd 2008, Odabaşı vd 2009, Kaya vd 2012). Bozlaker vd (2008) ve Çetin vd (2007)

tarafından yapılan çalışmalarda yaz aylarında havada PCB seviyelerinin kış aylarına göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Odabaşı vd (2009) tarafından yapılmış çalışmada, çelik endüstrisinin bulunduğu bölge kirliliğin en fazla olduğu yer olarak belirlenmiştir. Ülkemizde tarımsal alanlarda hava ortamında iki adet çalışma bulunmaktadır. Bolu'da yapılmış olan çalışmada, ortalama Σ OCP derişimi 902 pg/m^3 (Yenisoy-Karakaş vd 2012) olup, İzmir'de yapılmış olan çalışmada ise $109\text{-}2730 \text{ pg/m}^3$ aralığında OCP tespit edilmiştir (Bozlaker vd 2009). Öte yandan, ülkemizde tarımsal alanlarda hava örneklerinde PCB analizi yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır.

2.5.2. Toprak ortamında yapılmış çalışmalar

Toprak ortamında KOK birikimi doğrudan uygulamalar (tarımsal faaliyetler) ile olabileceği gibi atmosferik birikim yoluyla da gerçekleşebilir. Ülkemizde toprak ortamında KOK kirliliğinin belirlenmesi amacıyla yapılmış çalışmalar Çizelge Ek 4'te gösterilmiştir. Ülkemizde tarımsal bölgelerde gerçekleştirilmiş çalışmalarda OCP bileşikleri yüksek derişimlerde bulunmakla birlikte Ayaş vd (1997) tarafından Göksu Deltasında yapılan örneklemede diğer çalışmalara göre yaklaşık 10 kat daha fazla DDT grubu kirlitici tespit edilmiş ve illegal DDT kullanımının olabileceği vurgulanmıştır. Öte yandan, Sakarya'da DDT ile kirlenmiş olduğu tespit edilen bir alanda yapılmış çalışmada, yüksek seviyede (Ort.: 485 ng/g) DDT tespit edilmiştir (İşleyen ve Sevim 2012, İşleyen vd 2013). Tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Söke Ovası'nda $0,198\text{-}2,14 \text{ ng/g}$ seviyelerinde DDT ve türevleri tespit edilmiştir (Turgut vd 2013). Buna ek olarak tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak gerçekleştirildiği Adana ve Mersin yöresinde toprak örneklerinde yapılmış çalışmada, yüksek seviyede DDT ($217\pm 262 \text{ ng/g}$) ve endosülfan ($80,4\pm 245 \text{ ng/g}$) tespit edildiği bildirilmiştir (Akça vd 2016). Toprakta ölçülmüş olan PCB seviyelerine bakıldığında endüstriyel bölgelerde yüksek seviyede PCB olduğu görülmektedir (Bozlaker vd 2008, Odabaşı vd 2010). Ülkemizde tarımsal alanlarda toprak örneklerinde PCB analizi yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır.

2.6. Dünyada Tarımsal Alanlarda Yapılmış Çalışmalar

Bu bölümde, tez kapsamında incelenen kirleticilere yönelik farklı ülkelerde tarımsal alanlarda hava ve toprak ortamında OCP ve PCB üzerine yapılmış çalışmaların sonuçları derlenmiştir. Dünyada tarımsal alanlarda OCP ve PCB analizi yapılan çalışmalar Çizelge 2.2 (hava) ve Çizelge 2.3'te (toprak) özetlenmiştir.

Tarımsal alanlarda yapılmış çalışmalar incelendiğinde çalışmaların büyük bölümünün tarımsal topraklarda OCP analizine yönelik olduğu görülmektedir. Dünya genelinde 17 farklı ülkede yapılmış 28 tane farklı çalışmada ölçülebilir düzeyde olan Σ OCP seviyelerinin $0,036 \text{ ng/g}$ (Güney Kore) (Kim vd 2014) ile 18.990 ng/g (Ontario, Kanada) (Kurt-Karakuş vd 2006) aralığında değiştiği görülmektedir. OCP çalışmalarına oranla daha az olan PCB çalışmalarında ise seviyelerin $0,130 \text{ ng/g}$ (Palencia, İspanya) (Antolin-Rodriguez vd 2016) ve 130 ng/g (Yangzte Nehri Deltası, Çin) (Sun vd 2016) aralığında değiştiği görülmektedir. Hava ortamında ise tarımsal alanlarda yapılan çalışma sayısı toprağa kıyasla daha azdır. Bu bağlamda, Pozo vd (2006) tarafından "Küresel Atmosferik Pasif Örnekleme Ağı" (Global Atmospheric Passive Sampling, GAPS) kapsamında 27 farklı ülkede 41 alandan elde edilen sonuçlar en kapsamlı çalışmalardan biridir. Tarımsal alanlarda hava ortamında OCP seviyeleri $8,00 \text{ pg/m}^3$ (İtalya) (Estellano vd 2012) ve 63.000 pg/m^3 (Arjantin) (Astoviza vd 2016) arasında

değişirken PCB seviyeleri ise 10,0 pg/m³ (Arjantin) (Pozo vd 2006) ve 22.808 pg/m³ (Hindistan) (Pozo vd 2011) aralığında değişmektedir.

Çizelge 2.2. Dünyada tarımsal alanlarda hava örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimi (pg/m³)

Örnekleme yeri	Örnekleme dönemi	Örnek sayısı	OCP	PCB	Kaynak
Pampa, Arjantin	Ağustos 2010-Ocak 2013	-	Σ ₃ 460-63.000	-	(Astoviza vd 2016)
Buenos Aires, Arjantin	Ocak/Mayıs 2006-Ağustos 2006/Ocak 2007	-	Σ ₁₂ 213-16.011	Σ ₄₈ <0,1-360	(Tombesi vd 2014)
İndus havzası, Pakistan	Eylül-Ekim 2013	6	Σ ₁₆ 123-380	-	(Sultana vd 2014)
Tuscany bölgesi, İtalya	Nisan-Temmuz 2008	3	Σ ₅ 8-4410	Σ ₅ tsa*	(Estellano vd 2012)
Hindistan	2006-2007	56	Σ ₁₂ 4054-8044	Σ ₄₈ 1468-22.808	(Pozo vd 2011)
Meksika	2005-2006	14	Σ ₁₅ 86-27.228	-	(Wong vd 2009)
Chiapas, Meksika	Aralık 2002-Haziran 2003	-	Σ ₁₃ 1174	Σ ₅₁ 34±22	(Alegria vd 2008)
Saskatchewan, Kanada	Aralık 2004-Mart 2005	-	Σ ₁₃ 95,1	Σ ₄₈ 45	(Pozo vd 2006)
Georgia, ABD	Aralık 2004-Mart 2005	-	Σ ₁₃ 244	Σ ₄₈ 24	(Pozo vd 2006)
Bahia Blanca, Arjantin	Aralık 2004-Mart 2005	-	Σ ₁₃ 18780	Σ ₄₈ 10	(Pozo vd 2006)
Ontario, Kanada	2004-2005	-	Σ ₆ Ort.:1310	-	(Kurt-Karakuş vd 2006)
Cornbelt bölgesi, ABD	1997-1998	13	Σ ₁₁ Ort.:106,1	-	(Leone vd 2001)

*tsa: tayin sınırı altında

Çizelge 2.3. Dünyada tarımsal alanlarda toprak örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme yeri	Örnekleme dönemi	Örnek sayısı	OCP		PCB	Kaynak
Yangtze Nehri Deltası, Çin	Haziran 2014	241	-	-	Σ_{18}	<0,1-130 (20,2) (Sun vd 2016)
Palencia, İspanya	-	2	-	-	Σ_7	0,130-0,231 (Antolin-Rodriguez vd 2016)
Benin, Afrika	2008-2009	-	Σ_5	te-162	-	- (Pare vd 2014)
Güney Kore	Nisan 2010-Mayıs 2012	11	Σ_6	0,036-8,74	-	- (Kim vd 2014)
İndus havzası, Pakistan	Eylül-Ekim 2013	30	Σ_{16}	55-367	-	- (Sultana vd 2014)
Vistula nehri orta kısmı, Polonya	-	30	Σ_6	3,36-386	Σ_7	0,410-4,77 (Maliszewska-Kordybach vd 2013)
Almeria, İspanya	-	38	Σ_{10}	Ort.:138	Σ_5	Ort.:41 (Plaza-Bolanos vd 2012)
Zhejiang, Çin	2006-2007	58	Σ_9	Ort.:13,23	-	- (Zhang vd 2012)
Zhangzhou, Çin	Mart 2009	93	Σ_8	Ort.:13,65	-	- (Yang vd 2012)
İspanya	2007-2008	32	Σ_6	0,08-11,1 (Ort.:1,79)	-	- (Munoz-Arnanz ve Jimenez, 2011)
Meksika	2005	16	Σ_{15}	Ort.:90,7	-	- (Wong vd 2010)
Ebro River Basin, İspanya	2004-2006	34	Σ_{22}	1,22-60,48	-	- (Hildebrandt vd 2009)
Shanghai, Çin	Ekim 2007	36	Σ_{24}	3,16-265	-	- (Jiang vd 2009)
Bacninh, Vietnam	Şubat 2006	40	Σ_7	31,5-170 (114±39,2)	-	- (Toan vd 2009)
Tibet Platosu, Çin	Mart-Nisan 2005	6	-	-	Σ_{25}	0,139-0,423 (Wang vd 2009a)

(Devamı Arkada)

Çizelge 2.3'ün Devamı

Örnekleme yeri	Örnekleme dönemi	Örnek sayısı	OCP	PCB	Kaynak
İsviçre	2002-2005	41	Σ_{13} 2-1325	- -	(Hilber vd 2008)
Rosendal, İsveç	-	1	- -	Σ_{13} 1,60	(Armitage vd 2006)
Sao Paulo, Brezilya	Mart-Haziran 2005	29	Σ_{18} 0,42-12,41	Σ_7 0,21-0,61	(Rissato vd 2006)
Ontario, Kanada	2004-2005	-	Σ_6 18990	- -	(Kurt-Karakuş vd 2006)
Brazzaville, Kongo	1999	4	Σ_4 29-266 (179±106)	- -	(Ngabe ve Bidleman 2006)
Saskatchewan, Kanada	Eylül-Ekim 1999	64	Σ_7 1-150 (Ort.: 23,9±36,1)	- -	(Bailey vd 2005)
Guangzhou, Çin	Aralık 1999 ve Ağustos 2002	42	Σ_7 4,57-834(85,8±14 - 5)	- -	(Chen vd 2005)
Puebla ve Mexico, Meksika	2003	50	Σ_6 Ort: 57,4	- -	(Waliszewski vd 2004)
Beyrut, Almanya	-	6	- -	Σ_{12} 1,1-2,6	(Krauss ve Wilcke 2003)
Gambia ve Senegal	Mayıs-Haziran 2002	76	Σ_{21} (36,8)	- -	(Manirakiza vd 2003)
Leipzig Halle, Almanya	-	11	Σ_8 36,0-180	Σ_6 0,95-3,84	(Manz vd 2001)
Alabama, Kanada	-	36	Σ_{13} Ort.:346	- -	(Harner vd 1999)
Cornbelt bölgesi, ABD	1995-1996	40	Σ_{12} Ort.:12,9	- -	(Aigner vd 1998)

*te: tespit edilemedi

2.7. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Önemi

Çevre, gıda ve tarım üçlüsünün birbirinden ayrılmaz bir bütün olduğu Antalya, ihraç ettiği örtü altı sebze ve meyve çeşidi ve miktarı ile önemli bir konumdur. Bilindiği gibi, hassas koşullarda yapılan seracılık için ihtiyaç duyulan gübre ve tarım ilacı miktarı, normal koşullardaki zirai kullanımdan daha fazladır. Dolayısıyla, tarımsal verimi artırmak amacıyla yapılan her türlü bilinçsiz girişim (ısıtma ve yasaklı pestisit kullanımı), insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyecektir. Ülkemizde KOK'ların

çevresel ortamlarda mevcudiyeti ve seviyesinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalar başta endüstriyel ve kentsel alanlar olmak üzere İzmir, Bursa, İzmit gibi şehirlerde gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar bazı KOK bileşiklerine (pestisit, PCB gibi) yönelik son yıllarda artan sayıda ulusal çevresel kirlilik çalışmaları yapılmış olsa da, tarımsal faaliyetlerin yoğun olarak yürütüldüğü Antalya'da KOK düzeylerinin belirlenmesine yönelik kapsamlı bir çalışma bulunmamaktadır.

Ülkemizin taraf olduğu Stockholm Sözleşmesi gereği KOK'ların kullanımı 2025 yılında tamamen ortadan kaldırılacaktır. Sözleşme kapsamında hazırlanan ulusal uygulama planlarında KOK'ların çevresel ve biyolojik ortamlarda dağılımının incelendiği çalışmalara yer verilmiştir. Detaylı bir envantere sahip olmadığımız KOK'ların, çevresel akıbetlerinden yola çıkılarak güncel kullanım durumları ve muhtemel kaynakları hakkında edinilecek bilgiler, sonrasında alınacak tedbirlere öncülük edecektir. Bu nedenle, özellikle Avrupa Birliği'ne uyum ve katılma sürecinde olan ülkemizde, KOK'lardan kaynaklanabilecek çevresel tehlikelerin ve dolayısıyla sağlık sorunlarının kaynaklarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, bu kimyasallarla kirlenmiş bölgelerin ortaya çıkarılması uygulanacak iyileştirme (remediasyon) alternatiflerinin ortaya konabilmesini de sağlayacaktır.

Antalya ili ve çevresindeki toksikolojik bulguların değerlendirilmesinde çevresel ortamlarda yapılan analizler öncülük edecektir. Antalya özelinde yapılan izleme çalışmaları ile kirliliğin mevsimsel ve mekansal değişimi ve PCB, OCP seviyelerinden faydalanarak insan sağlığı üzerinde oluşabilecek potansiyel riskler belirlenmiştir. Diğer taraftan seraların ısıtılması amacıyla atık yağların yakılması ve yasaklı pestisitlerin kullanılması iddiaları da değerlendirilmiştir. Aynı zamanda, yapılan kiral analizler ile yasaklı pestisitlerin güncel kullanımı belirlenmiştir. Ülkemizde hava ve toprak örneklerinde ilk defa uygulanan kiral analizinin ileride yapılacak olan kirlilik izleme çalışmalarına öncü olması beklenmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda ulusal ve uluslararası KOK ve kiral literatürüne katkı sağlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Çalışma Alanı

3.1.1. Genel, coğrafi ve meteorolojik durum

Antalya'nın batısında yer alan Kumluca ilçesi, Antalya il merkezine yaklaşık olarak 100 km uzaklıktadır. 36°23' kuzey enlemleri ve 30°18' doğu boylamları arasında yer alan ilçenin güneyinde Akdeniz, doğusunda Kemer, kuzeyinde Korkuteli, kuzeybatısında Elmalı, batısında ise Finike bulunmaktadır (Şekil 3.1). Yüzölçümü 1253 km² olan ilçenin 2014 nüfusu adrese dayalı nüfus kayıt sistemine göre 66.783'tür (TÜİK 2015).

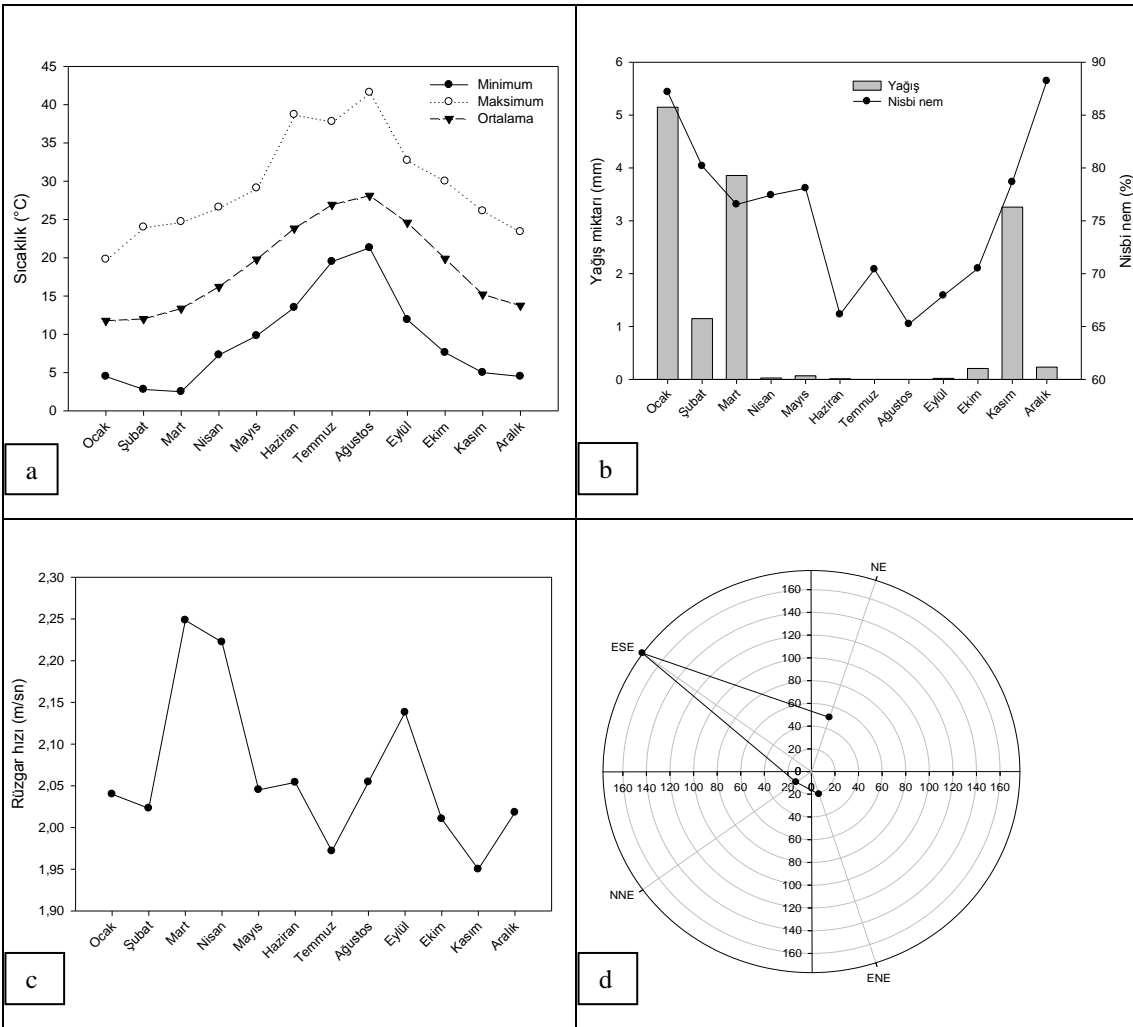


Şekil 3.1. Kumluca ilçesi coğrafi konumu

Kumluca ilçesi engebe bakımından çok çeşitlilik arz etmektedir. Bu çeşitliliği, fazla yükseklik gösteren dağ ve tepeler ile farklı yükseklik ve genişliklerdeki ova ve platolar meydana getirmektedir. Elmalı ovası ile Antalya körfezi arasında uzanan geniş ve yüksek Beydağları, ilçenin kuzey sınırlarını kuşatmaktadır (Sarı 1998). Bu sınırdan başlayan Alakır vadisi, ilçenin güneyindeki Kumluca ovasında biter. İçerisinde 20 kadar köy barındıran Alakır vadisi, 50 km uzunluğunda ve 15 km genişliğindedir (Saraçoğlu 1989). Kumluca, çeşitli iklim, toprak ve topografya şartlarına sahip olduğundan doğal bitki örtüsünde de çok çeşitlilik görülür. İlçede topografya ve yükseltinin elverişli olması sebebiyle, doğal bitki örtüsü olarak çok yıllık bitkiler esas teşkil eder. Çok yıllık bitkilerden, denizden 0-600 m arasında değişen yüksekliklerde Akdeniz maki topluluğu bulunur. Maki topluluğu fertlerinden çok rastlananlar kermez meşesi, pırnal meşesi, erika, sakız, defne, keçiboynuzu, akçakesme ve sandaldır. Bu bitkilere en fazla Beykonak, Mavikent ve Çavuşköy köylerinde rastlanır. İlçede, 800-1200 m arasında kızılçam ağaçları çoğunluktadır. Kızılçamlar özellikle Çaltı, Sarıcasu, Altınyaka, Gölcük, Kuzca, Büyükalın, Çavuşköy, Güzören ve Karacaağaç köylerinde yoğun olarak

görülmektedir. Altınyaka, Gölcük, Kuzca, Büyükalan, Karacaören gibi köylerde 1200-2100 m arasında geniş kuşaklar halinde sedir ormanlarına rastlanmaktadır. Beydağları'nın yüksek kesimlerinde, 2000 m'den sonra iklim iyice karasallaştığı için, odunsu bitkilerin yerini tek yıllık otsu bitkiler almaktadır (Sarı 1998).

Akdeniz iklim kuşağında olan Kumluca'da yazları sıcak ve kurak, kışları ılık ve yağışlıdır. Hava ortamındaki kirletici hareketleri, meteorolojik durumdan direkt etkilenmektedir. Bu sebeple, Antalya Meteoroloji İl Müdürlüğü'nden Kumluca'daki sıcaklık, nem miktarı, hâkim rüzgâr yönü, yağış miktarı ve rüzgâr hızı verileri temin edilmiştir (Şekil 3.2). 2014 yılında en yüksek sıcaklığın 41,6°C'ye çıktığı ilçede, hâkim rüzgâr doğu-güneydoğu yönündedir.



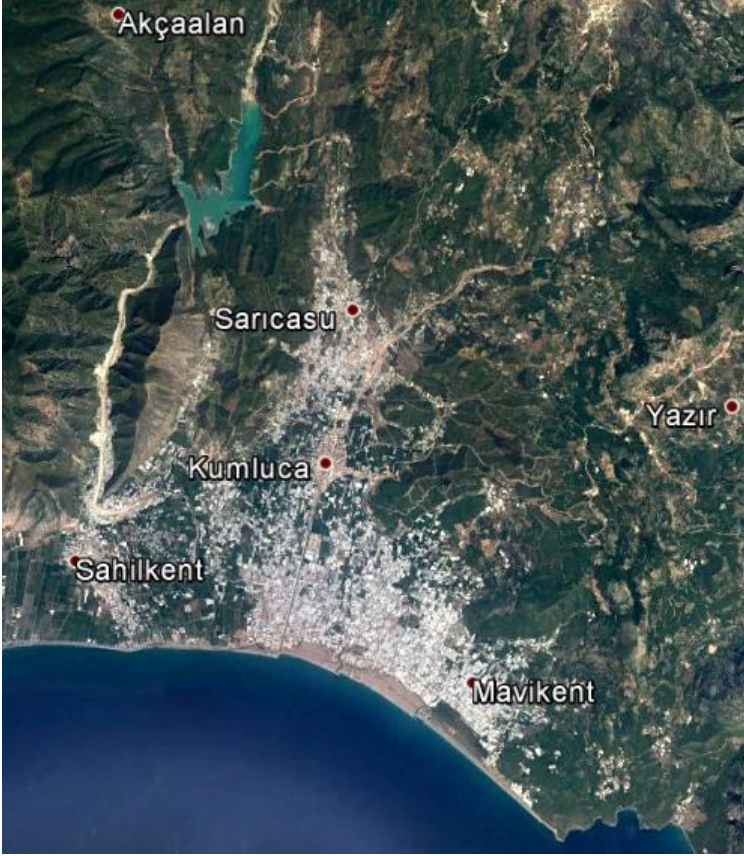
Şekil 3.2. Kumluca ilçesi 2014 yılı ortalama meteorolojik verileri (a) sıcaklık, (b) yağış ve nem, (c) rüzgâr hızı, (d) hâkim rüzgâr yönü

3.1.2. Zirai ve endüstriyel faaliyetler

Ülkemizdeki ticari anlamda seracılık faaliyetleri, 1940'lı yıllarda, ilk defa Antalya ve İzmir çevresinde başlamıştır. Başlangıcından itibaren ilk 20 yılda sera tarımı gelişimi yavaş olmuştur. Fakat 1960'lı yıllardan itibaren diğer üretim tekniklerinde

görülen teknolojik gelişmeler seralara da yansımış ve gerek cam, gerekse plastik sera alanları hızlı bir artış göstermiştir. Bugün itibariyle, Türkiye'deki seracılık faaliyetlerinin %38,2'si Antalya'da gerçekleştirilmektedir (Doğaka 2015). En yoğun seracılık faaliyetleri ise %18,8'lik pay ile Kumluca'dadır (Kumluca Kaymakamlığı 2012). Dolayısıyla, Kumluca, örtüaltı yetiştiriciliği ile ülkemizin sebze ihtiyacına katkıda bulunmakla birlikte, bir kısmını ihraç eden ve yüz binlerce kişinin de geçimini sağlayan önemli bir konuma sahiptir. Kumluca, 1 Nisan 1958 tarihinde Finike'den ayrılarak ilçe olmuştur. Kuruluş yıllarında ekonomisi hububat, hayvancılık ve az miktarda da meyvecilik gelirlerine dayanan ilçede, 1960'lı yıllardan sonra narenciye ve pamuk ekimi yaygınlaşmıştır. 1970'li yıllarda plastiğin örtü materyali olarak kullanılmaya başlanmasıyla birlikte örtüaltı tarım uygulamaları yaygınlaşmıştır. İlçedeki pamuk üretiminin 1990'ların başında durma noktasına gelmesi sonucunda günümüzdeki en önemli gelir kaynağı olan seracılık ve narenciyecilik faaliyetleri, ilçenin güneyinde yer almakta ve sahil kesimine "deniz" izlenimi (Şekil 3.3) verecek şekilde yoğun olarak yapılmaktadır. İlçe gelirinin %86'sı örtüaltı tarım faaliyetlerinden oluşmaktadır. İlçenin kuzeyinde yer alan Dereköy ve Büyükalan gibi köyler dışındaki hemen hemen bütün köylerde, seracılık en önemli faaliyet durumundadır. Özellikle ilçenin güneyinde yer alan köylerde, bütün toprak parçaları değerlendirilmeye çalışılmıştır. Seracılık için genellikle düz alanlar tercih edilmiş, düz alanların olmadığı yerlerde de tepeler tıraşlanmış ve başka yerlerden toprak getirilerek doldurulmuştur. Ayrıca orman vasfını yitirmiş alanlar da tarım faaliyetleri için tercih edilmektedir (Kumluca Kaymakamlığı 2012). Öte yandan, sahil ve yayla kesimi arasında iklim ve bitki örtüsü bakımından farklılık görüldüğünden ilçenin kuzeyinde yer alan yayla kesiminde (>800 m) çeşitli meyve türleri ile birlikte tahıl ürünleri de yetiştirilmektedir (Kumluca Kaymakamlığı 2012).

2009 yılı verilerine göre toplam örtüaltı alanların 6740 da'lık kısmı cam ve 30.320 da'lık kısmı ise plastik seralardan oluşmaktadır (GTHB 2011). Cam seralar, kışın daha fazla ışık alarak ürün kalitesini artırmasına rağmen, kurulumunun daha maliyetli olması nedeniyle daha az tercih edilmektedir. İlkbaharla birlikte havanın ısınması ve güneşli günlerin artmasıyla plastik seraların serinletme ve gölgelemesi cam seralara nazaran daha kolaylaşmaktadır (Yurdakul 2000). Bu sebepten, hem Türkiye genelinde hem de Kumluca'da plastik seralar daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Plastik veya cam seralarda, tek sezonluk ve çift sezonluk (örtülü alanların %30'luk bölümü) olmak üzere iki farklı üretim metodu uygulanmaktadır. Tek sezonluk seracılık Ekim-Temmuz ayları, çift sezonluk ise güzlük ve baharlık üretim olmak üzere sırasıyla Eylül-Şubat ve Şubat-Temmuz ayları arasında yapılmaktadır. Temmuz ve Ağustos aylarında ise seralar, genellikle bakıma alınmaktadır. Bakım aşaması bir dizi işlemi içermektedir. Bir sezon önce yetiştirilen ürünlerin artıkları (pasaf) kökleri ile birlikte temizlendikten sonra toprak sürülüp gübrenilmektedir. Daha sonra, seralardaki hastalıkların, zararlı ot tohumlarının, böceklerin etkisiz hale getirilmesi için dezenfekte edilen toprağın üzeri naylon ile örtülmektedir. Naylon altında yaklaşık 15-20 gün bekletilen toprak, bir hafta dinlendirilip tekrar sürülerek dikime hazır hale gelmiş olmaktadır (GTHB 2011).



Şekil 3.3. Kumluca ilçesindeki seraların görünümü (beyaz alanlar)

İlçede ayrıca hayvancılık, balık yetiştiriciliği, arıcılık, süs bitkisi yetiştiriciliği de yapılmakta ve gelir kaynaklarının bir kısmını oluşturmaktadır. Ayrıca, Adrasan ve Olimpos koylarında turistik faaliyetler yürütülmektedir. İlçede sanayi tesisi bulunmamaktadır. İlçe genelindeki gelir kaynağının %86 gibi büyük bir yüzdesini örtüaltı üretim oluşturmakta ve tez kapsamında gerçekleştirilecek olan hava ve toprak örneklemeleri daha çok seracılığın yoğun olduğu bölgeleri kapsamaktadır.

3.2. Hava ve Toprak Örneklemesi

Örnekleme çalışmaları, altı ay süren ön izleme çalışması ve bir yıl süren detaylı izleme çalışması olmak üzere iki aşamada yapılmıştır.

3.2.1. Örnekleme noktalarının belirlenmesi

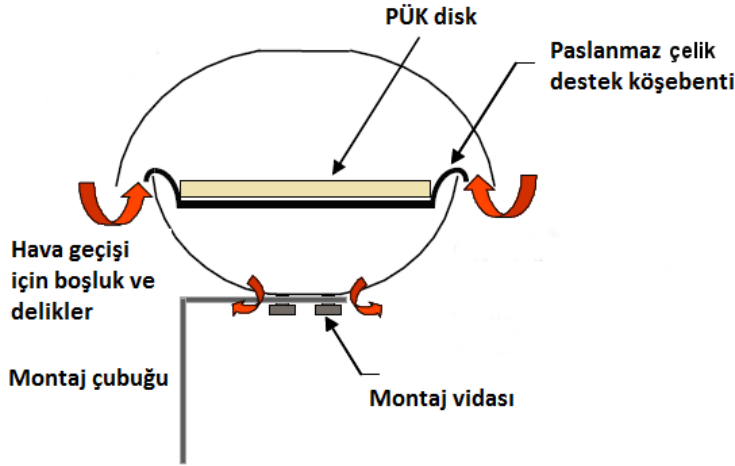
Ön izleme programında örnekleme yapılacağı bölge üç kısma ayrılmıştır; şehrin doğu bölgesi çok yoğun seracılık faaliyetlerini içerirken, şehrin merkezinde orta yoğunlukta seracılık vardır ve şehrin batı bölgesinde ise çoğunlukla açık arazi tarımı yapılmaktadır. Ön izleme programı kapsamında; şehrin doğu, merkez ve batı kısımları ile kirlenici kaynaklarından uzak olması nedeniyle referans alan olarak seçilen Akçaalan bölgesi olmak üzere toplam 4 noktaya pasif hava örnekleme noktaları yerleştirilmiştir. Ön izleme programı sonunda 17 adet hava ve 20 adet toprak örneği alınmıştır.

Detaylı örnekleme programı yürütülürken şehrin yerleşim yapısı dikkate alınarak

bir “halo-effect, yarım ay” yaklaşımı takip edilmiştir. Seraların yoğun olduğu kıyı şeridinden başlayarak örnekleyiciler yerleştirilmiş, iç kesimlere doğru örnekleyici yoğunluğu azaltılmıştır. Hava örnekleyicilerin yerleştirildiği noktalardan örnekleme dönemi başında yüzey ve derinlik toprak örnekleri toplanmıştır. Detaylı örnekleme programı sonunda 47 adet hava örneği ve 34 adet toprak örneği toplanmıştır. Detaylı örnekleme, mevsimsel değişimleri belirleyebilmek adına bir yıl süre ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Hava örneklerinin toplanması

Hava örnekleme, poliüretan köpük (PÜK) disk içeren pasif hava örnekleyiciler (PHÖ) ile gerçekleştirilmiştir. Hava kalitesi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan pasif örnekleyiciler, aktif örnekleyicilerin ihtiyaç duyduğu gereksinimler (pompa ve elektrik, deneyimli personel, yüksek maliyet) nedeniyle alternatif olarak geliştirilmiştir. Pasif örnekleyiciler, koruyucu bir hazne içerisine yerleştirilmiş materyalde kirleticilerin tutulması esasına dayanmaktadır (Shoeib ve Harner 2002) (Şekil 3.4). Bu örnekleyiciler maliyeti düşük, kurulumu kolay, deneyimli personel ihtiyacı olmayan, elektrik ihtiyacının karşılanamayacağı bölgelerde rahatlıkla kullanılabilen sistemlerdir. Düşük örnekleme debileri nedeniyle uzun süre örnekleme yapılabilen böylece şok kirletici yüklerinin oluşturabileceği yanlıgılar önlenmektedir. Aynı anda farklı noktalara yerleştirilerek eş zamanlı ve uzun süreli örnekleme yapılabilmesi ile kirliliğin mekansal ve zamansal dağılımının izlenmesinin yanı sıra, farklı türden kimyasalların örneklenmesi açısından da avantajlıdır. Ayrıca, bu örnekleyiciler küçük ve gürültüsüz olduğu için iç ortam hava kalitesinin izlenmesinde de rahatlıkla kullanılmaktadır (Shoeib ve Harner 2002, Pozo vd 2004, Gouin vd 2005, Chaemfa vd 2009).

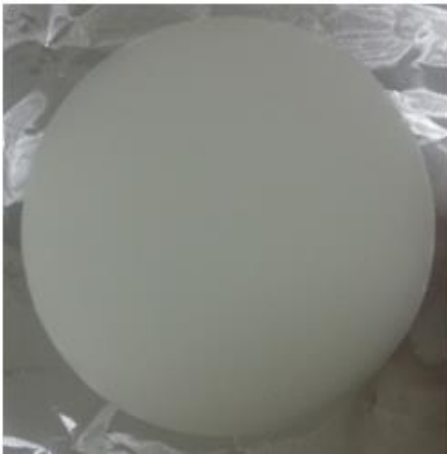


Şekil 3.4. PÜK bazlı pasif hava örnekleyicisi (Pozo vd 2004)

Pasif örnekleyicilerin arazide uygulanmasında dikkat edilecek en önemli husus, kirleticilerin toplanacağı PÜK diskin (Şekil 3.5.a) koruyucu bir odacık (paslanmaz çelik) (Şekil 3.5.b) içine yerleştirilmesidir. Bu odacık ile PÜK disk, güneş ışığı (hedef kirleticinin bozulmasına neden olabilir), rüzgar (kütle transfer katsayısı ile orantılı), yağmur, aerosoller ve partikül maddelerden korunmuş olmaktadır (Shoeib ve Harner 2002, Harner vd 2004, Pozo vd 2004, Chaemfa vd 2009). Pasif hava örnekleme

sistemleri ile doğru tahminler yapabilmek için kirleticilerin alım hızları ve kalibrasyon verilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Örneklenen hava hacminin belirlenmesinde “temsilci (depürasyon)” bileşikler olarak adlandırılan KOK türü kimyasallar kullanılabilir. Bu kimyasallar doğada bulunmayan ve analizler esnasında örneklere girişim yapmayacak özellikte yarı uçucu kimyasallardır. Bu amaçla genellikle farklı uçucu özelliklere sahip ^{13}C işaretli kimyasallar tercih edilmektedir (Moeckel vd 2009). Bu yöntem, derişimi bilinen temsilci bileşiklerin PÜK disklere enjekte edilmesi, örnekleme sürecinin tamamlanması sonrasında ise bu bileşiklerin diskte kalan miktarlarının ölçülerek etkili hava örneği hacminin hesaplanması esasına dayanmaktadır (Pozo vd 2004, 2006, 2008).

Örnekleme çalışmalarına başlanmadan önce PÜK diskler laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Bu kapsamda, KOK'lara yönelik hazırlanan küresel izleme planı rehber dokümanı (GAPS-Network) ve çeşitli yayınlarda geçen metotlar (Harner vd 2004, 2006, Pozo vd 2006) temel alınmıştır. Söz konusu metotlara göre, PÜK diskler, ılık çeşme suyu ve sonrasında saf su içerisinde yaklaşık 2 saat bekletildikten sonra fazla suyu sıkılarak hekzan ile temizlenmiş alüminyum folyo üzerinde çeker ocakta kurumaya (4-6 saat) bırakılmıştır. Nemi giderilen diskler sokslet (Şekil 3.6) içerisine konularak aseton ile 8 saat süreyle temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonucunda mevcut aseton yenisi ile değiştirilerek, yeniden aseton ile 8 saat ve sonrasında hekzan ile 8 saat daha temizlenen PÜK diskler, alüminyum folyoya sarılarak 50°C 'deki etüvde kurutulmuştur. Temizlenen disklere örneklenen hava hacminin belirlenmesinde kullanılacak olan temsilci bileşikler enjekte edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla cam bir tabak üzerine yerleştirilen disklere, karışım halinde hazırlanan stok çözeltiden, her bir diskte yaklaşık olarak 250-500 ng temsilci bileşik olacak şekilde enjekte edilmiştir. Bu esnada, disk üzerine çok hafif bir şekilde ultra saf azot gazı uygulanmıştır. Tek kullanımlık pastör pipet ile temsilci bileşik çözeltisinin yarısı diskin bir yüzeyine kalanı ise diğer yüzeyine homojen bir şekilde uygulanmıştır. Temsilci bileşik çözeltisinin tamamı diske emdirildikten sonra ultra saf azot gazı yavaş bir şekilde 5 dakika uygulanarak tüm çözücünün diskten uzaklaştırılması sağlanmıştır. Aşılınmış diskler, önceden hekzan ile temizlenmiş çift kat alüminyum folyoya sarılarak örneklemede kullanımına kadar derin dondurucuda (-18°C) saklanmıştır.



(a)



(b)

Şekil 3.5. Hava örnekleme aparatları (a) PÜK disk, (b) paslanmaz çelik odacık



Şekil 3.6. PÜK disklerin temizlenmesinde kullanılan sokslet

3.2.3. Örneklenen hava hacminin hesaplanması

PÜK disk kullanılarak örneklenen yarı-uçucu kimyasallar pek çok araştırmacı tarafından detaylı bir şekilde araştırılmış ve kinetik temelleri oluşturulmuştur (Shoeib ve Harner 2002, Bartkow vd 2005, Hazrati ve Harrad 2007). Örnekleme öncesi PÜK disklere enjekte edilen temsilci bileşiklere ait verilere dayanarak, detayları ilgili çalışmalarda (Shoeib ve Harner 2002, Harner vd 2004) verilen yaklaşımlar ile örnekleyciden geçen hava miktarı tahmin edilerek kirletici derişimleri hesaplanmıştır.

PCB ve OCP gibi kirleticilerin PÜK disk üzerinde birikmesi, denge şartının örnekleme süresi sonunda sağlandığı varsayıldığında, PÜK-hava paylaşım katsayısına ($K_{PÜK-hava}$) bağlıdır.

$$K_{PÜK-hava} = \frac{C_{PÜK,denge}}{C_{hava-denge}} \quad (3.1)$$

Burada; $C_{PÜK,denge}$ = Kirleticinin PÜK diskteki derişimini ve $C_{hava-denge}$ = Kirleticinin havadaki derişimini göstermektedir.

Bir pasif örnekleme materyalindeki toplam “örnekleme” profili Eşitlik (3.2) ile hesaplanmaktadır (Harner vd 2004):

$$C_{PÜK,denge} = K_{PÜK-hava} \times C_{Hava-denge} \left\{ 1 - \exp - \left[\left(\frac{A_{PÜK}}{V_{PÜK}} \right) \times \left(\frac{k_A}{K'_{PÜK-hava}} \right) \right] \right\} \quad (3.2)$$

Burada; $K'_{PÜK-hava}$ PÜK disk örnekleme materyaline özgü birimsiz bir değer olup dönüşümü Eşitlik (3.3) ile yapılmaktadır:

$$K'_{PÜK-hava} = K_{PÜK-hava} \times PÜK \text{ materyali yoğunluğu} \quad (3.3)$$

Burada $K_{PÜK-hava}$, kirleticinin oktanol-hava (K_{oa}) değişim katsayısına bağlı olarak Eşitlik (3.4)'e göre hesaplanan bir değer olup, her kirletici için farklıdır.

$$\log K_{PÜK-hava} = 0,6366 \times \log K_{oa} - 3,1774 \quad (3.4)$$

Kimyasalların, örnekleme noktasındaki hava kütesinden PÜK materyaline geçiş hızı ise (m/gün)

$$k_A = \frac{\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \times D_{film} \times K'_{PÜK-hava}}{\text{zaman}} \quad (3.5)$$

eşitliği ile bulunur. Günlük etkili hava örnekleme debisi (R , m³/gün) ise k_A verisi kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$R = k_A \times \text{Pasif örnekleme materyali yüzey alanı} \quad (3.6)$$

Tüm bu parametrelerin hesaplanmasının ardından, PÜK diskten geçen toplam hava hacmi hesabı,

$$V_{hava} = K'_{PÜK-hava} \times \left\{ 1 - e^{[-(t) \times (k_A) / (K'_{PÜK-hava}) / (D_{film})]} \right\} \quad (3.7)$$

eşitliği ile yapılmaktadır. Burada; V_{hava} = Pasif örnekleme materyalinden geçen toplam hava (m³), k_A = Hava kütesinin günlük hareket hızı (m/gün), D_{film} = örnekleme materyalinin etkili film kalınlığını göstermektedir.

Örnekleme debisi (R) her ölçüm noktası ve örnekleme dönemi için farklı olarak hesaplanmakta ve analiz edilen tüm bileşikler için Eşitlik (3.3)'te verilen $K'_{PÜK-hava}$ değeri kullanılarak her bir kirletici için bir eşdeğer hava hacmi ortaya çıkmaktadır. Bu eşdeğer hava hacmi ile kirletici derişimi hesabı yapılmaktadır.

Tez kapsamında kullanılan pasif örnekleme materyali ABD'de bulunan Tisch Environmental firmasından satın alınmış olup karakteristik özellikleri şu şekildedir: Etkili film kalınlığı, D_{film} : $5,67 \times 10^{-3}$ m, Yoğunluk: $2,1 \times 10^4$ g/m³, Yüzey alanı: $3,7 \times 10^{-2}$ m² ve Hacim: $2,1 \times 10^{-4}$ m³.

3.2.4. Toprak örneklerinin toplanması

Toprak örnekleri, hava örnekleycilerin yerleştirildiği noktalardan yüzey ve derinlik toprak örnekleme seti (Şekil 3.7) kullanılarak alınmıştır. Yüzey toprak örnekleri arazi koşullarının elverişli olduğu durumlarda 2-3 noktadan alınarak kompozit örnek

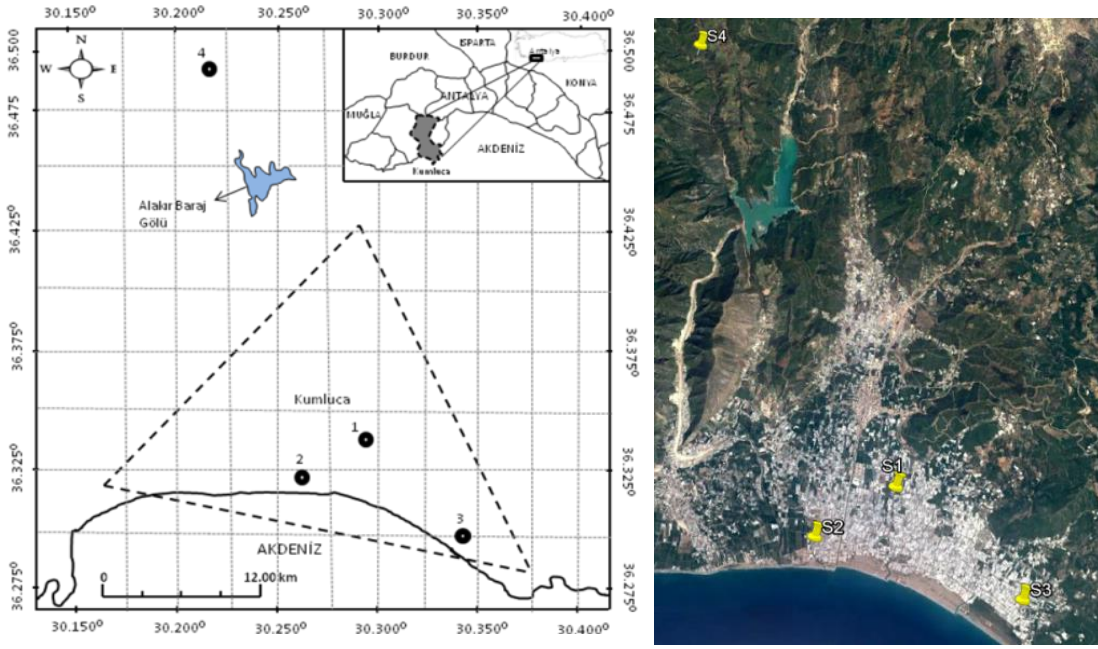
oluşturularak toplanmıştır. Derinlik örnekleri için örnekleme seti içinde bulunan silindirler kullanılmıştır. Toprağa çakılan silindirler ile 10-15 cm aralıklarla 45 cm'e kadar toprak örnekleri toplanmıştır. Her defasında yaklaşık 200 g toprak örneği alınmıştır. Toprak örnekleri kaba taş ve parçacıklardan arındırılarak önceden hekzan ile temizlenmiş çift kat alüminyum folyoya sarılıp polietilen kilitli poşetlere konulmuş ve laboratuvara getirilmiştir. Örnekler analize kadar derin dondurucuda saklanmıştır.



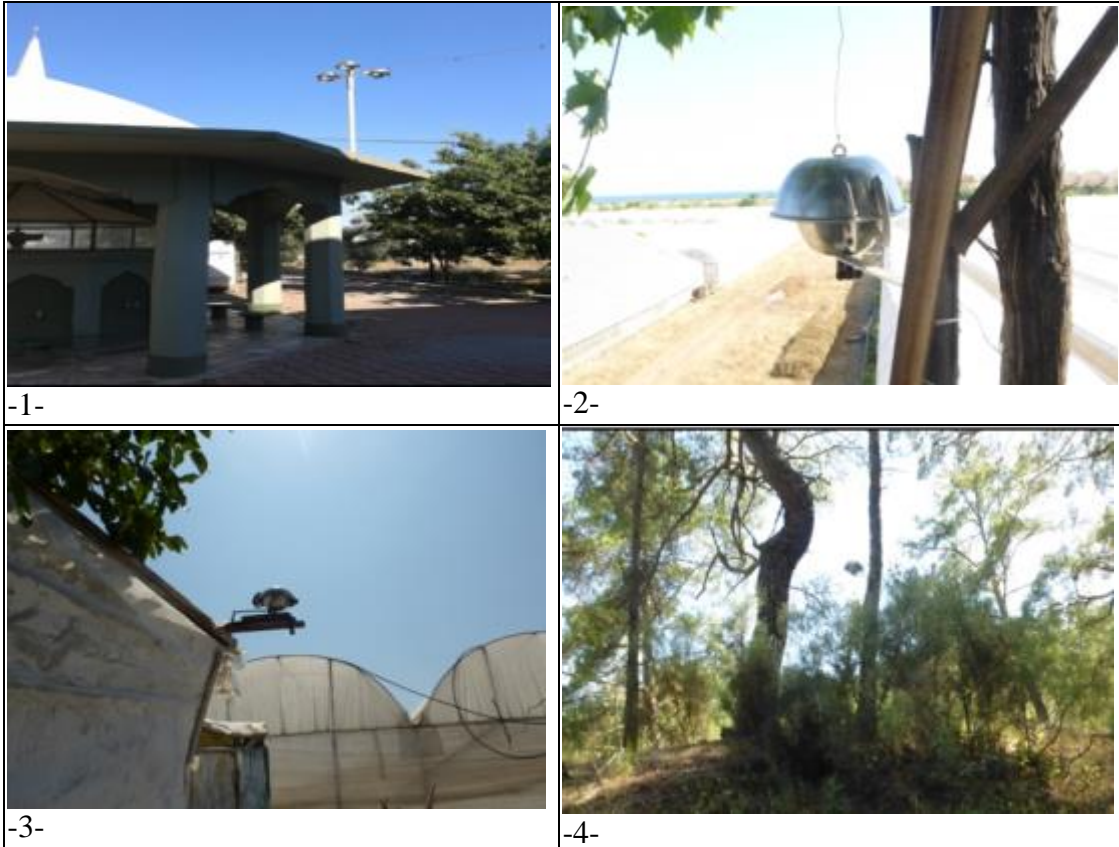
Şekil 3.7. Yüzey ve derinlik toprak örnekleycisi

3.3. Ön İzleme Dönemi Örnekleme Çalışmaları

Ön izleme dönemi kapsamında yapılan hava ve toprak örnekleme çalışmaları 22 Mayıs 2013-23 Kasım 2013 tarihleri arasında 6 aylık dönemde gerçekleştirilmiştir. 1, 2 ve 3 aylık periyotlar ile toplanan hava örnekleri, Kumluca ilçesinin doğu (3), batı (2) ve orta (1) noktaları ile referans noktasından (4) elde edilmiştir (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). Ön izleme dönemi kapsamında optimum örnekleme süresinin belirlenmesi amacıyla bir, iki ve üç aylık hava örneklerinin toplandığı pasif örnekleyciler, Şekil 3.9'da gösterilen 1 numaralı noktaya yerleştirilmiştir. Bu örnekleme noktasına 1 ve 2 aylık periyotta örnek toplayacak iki adet ek PHÖ sistemi yerleştirilmiştir. Buradan elde edilen verilerle optimum örnekleme süresi belirlenmiştir. Örnekleme noktalarına ait koordinatlar navigasyon cihazı ile kaydedilmiş ve detaylı bilgi Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Ayrıca, yine ön izleme dönemi kapsamında yapılan toprak örnekleme ile ilgili noktalardan örnekleme başlangıcında derinlik profil örnekleri ve sonraki üçer aylık periyotlarda ise yüzey örnekleri alınmıştır. Çalışma sahasından alınan hava ve toprak örnekleri, iki kat alüminyum folyoya sarılarak kilitli polietilen poşetler içerisinde soğuk zincirde laboratuvara getirilmiş ve analizine kadar derin dondurucuda (-18°C) saklanmıştır.



Şekil 3.8. Ön izleme dönemi örnekleme noktaları



Şekil 3.9. Ön izleme dönemi kapsamında PHÖ sisteminin yerleştirildiği noktalar: 1- Orta, 2-Batı, 3-Doğu, 4-Referans

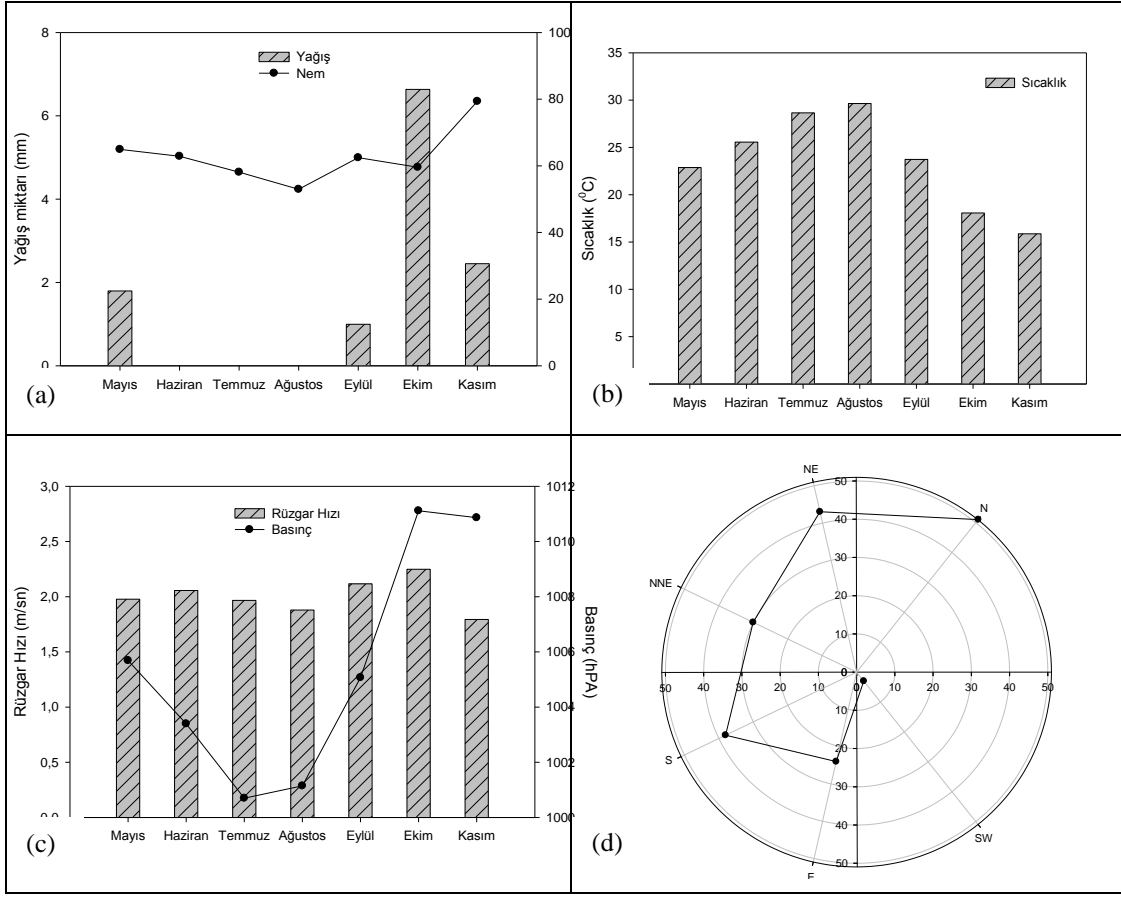
Çizelge 3.1. Ön izleme dönemi örnekleme noktası özellikleri

Nokta	Türü	Konumu (enlem/boylam)	Rakı m (m)	h _{örnekleyici} (m)	Açıklama
1	Kentsel ve tarımsal	36°20.192'K 30°17.760'D	7	4	Şehir merkezinde, bir aylık, iki aylık ve üç aylık olmak üzere üç adet örnekleme noktasının yer aldığı ve seracılık faaliyetlerinin bulunduğu bölgedir.
2	Tarımsal	36°19.289'K 30°15.828'D	13	7	Şehir merkezinin batısında sahil şeridinin hemen üst tarafında denize yakın, çok fazla rüzgar alan bir bölgedir. Burada bulunan toprağın bölgeye sonradan getirildiği ve dolgu yapıldığı belirtilmiştir.
3	Tarımsal	36°18.040'K 30°20.619'D	8	3	Şehir merkezinin doğusunda yoğun seracılık faaliyetlerinin gerçekleştirildiği bölgedir.
4	Kırsal, referans bölge	36°29.383'K 30°13.029'D	319	1,8	Şehir merkezine 21 km uzaklıkta kirletici kaynaklardan uzak olduğu düşünülmüş seçilen referans bölgedir.

Çalışma bölgesine has örnekleme süresinin belirlenmesinde daha etkin rol oynayacağı düşünülerek yapılan farklı örnekleme periyodu uygulamasından elde edilen verilerin işlenmesine yönelik prensipler, literatürde ve Bölüm 3.2.3'te detaylı bir şekilde açıklanmıştır (Shoeib ve Harner 2002, Harner vd 2004). PHÖ sisteminin çalışma prensibi ve PÜK disk kullanarak hava örnekleri toplanması bağlamında elde edilen veri, birim zamanda örnekleme noktasından toplanan hava hacmindeki toplam kimyasalın alımı şeklinde ifade edilerek karşılaştırma yapılmaktadır. Söz konusu araştırmacıların laboratuvar ortamı ve arazi şartlarında denemeler yaparak oluşturdukları hesaplamalar, bilim çevrelerince genel kabul görmüştür.

3.3.1. Ön izleme dönemi meteorolojik verileri

Kimyasalların hava ortamındaki hareketleri meteorolojik durumdan etkilendiğinden atmosferik seviyelerin yorumlanmasında meteorolojik veriler önemlidir. Bu nedenle ön izleme dönemine (22 Mayıs-23 Kasım 2013) ait sıcaklık, yağış, nem, basınç, rüzgâr hızı ve yönü verileri Antalya Meteoroloji İl Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Altı aylık verilerin genel değerlendirmesi Şekil 3.10'da verilmiştir. Bunun yanı sıra analiz sonuçlarının yorumlanabilmesi açısından önemli olan 1, 2 ve 3 aylık örnekleme dönemlerine ait meteorolojik veriler de ayrıca değerlendirilmiştir (Çizelge 3.2).



Şekil 3.10. Ön izleme dönemine ait ortalama meteorolojik veriler (a) yağış ve nem, (b) sıcaklık, (c) rüzgâr hızı ve basınç, (d) hâkim rüzgâr yönü

Çizelge 3.2. Ön izleme dönemine ait meteorolojik veriler*

Örnekleme #	Başlangıç Tarihi	Bitiş Tarihi	Gün Sayısı	Ort. Sıcaklık (°C)	Ort. Rüzgâr Hızı (m/sn)	Hakim Rüzgâr Yönü
1 aylık-1	22.05.2013	22.06.2013	31	24,6	2,12	Kuzey
1 aylık-2	22.06.2013	22.07.2013	30	27,3	1,90	Kuzey
1 aylık-3	22.07.2013	22.08.2013	31	30,6	1,95	Kuzey
1 aylık-4	22.08.2013	22.09.2013	31	27,2	2,03	Kuzeydoğu
1 aylık-5	22.09.2013	22.10.2013	30	21,5	2,42	Kuzey
1 aylık-6	22.10.2013	23.11.2013	32	18,2	1,68	Kuzeydoğu
2 aylık-1	22.05.2013	22.07.2013	61	25,9	2,01	Kuzey
2 aylık-2	22.07.2013	22.09.2013	62	28,9	1,99	Kuzeydoğu
2 aylık-3	22.09.2013	23.11.2013	62	20,1	2,04	Kuzeydoğu
3 aylık-1	22.05.2013	22.08.2013	92	27,5	1,99	Kuzey
3 aylık-2	22.08.2013	23.11.2013	93	22,5	2,04	Kuzeydoğu

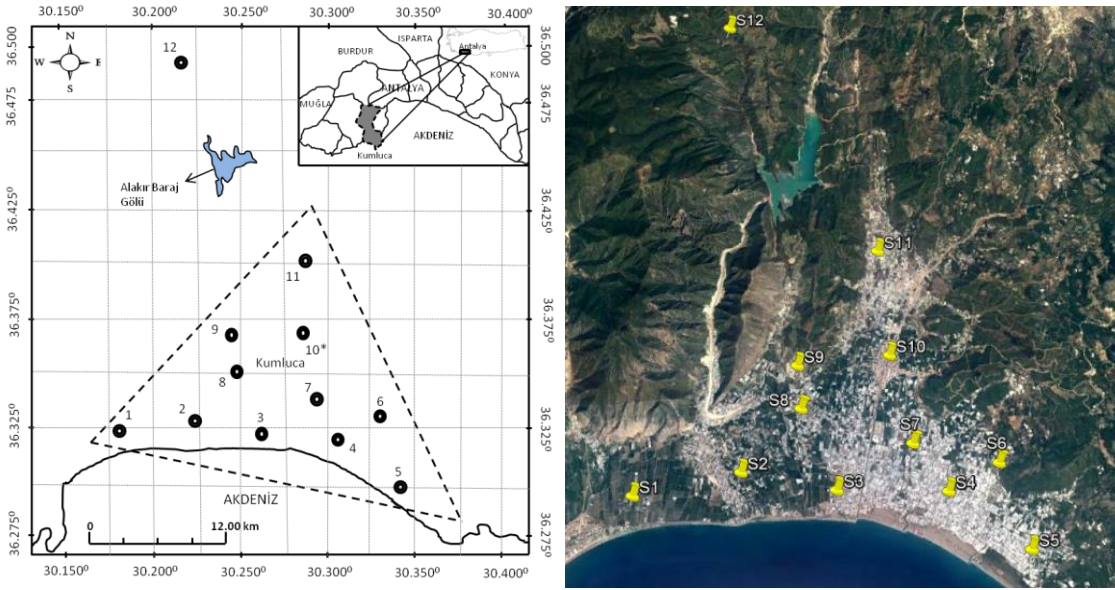
*1 aylık örnekler 1 numaralı örnekleme noktasından alınan 6 adet örnektir. 2 aylık örnekler yine 1 numaralı örnekleme noktasından alınan 3 adet örnektir. 3 aylık örnekler ise 4 adet örnekleme noktasından 2 periyotta alınan üç aylık örneklerdir.

3.4. Detaylı Örnekleme Dönemi Örnekleme Çalışmaları

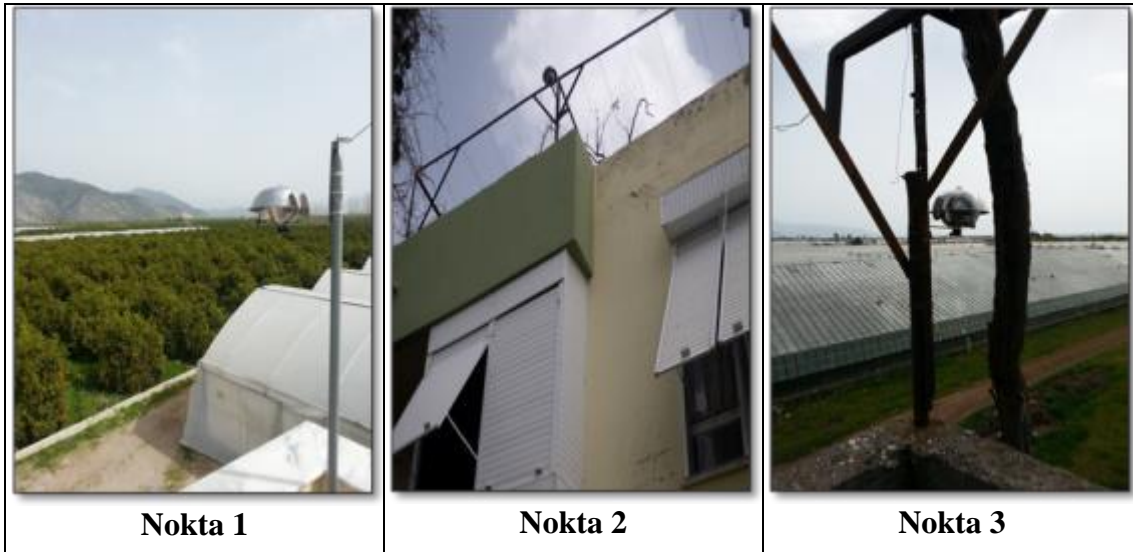
Detaylı örnekleme programı kapsamında yapılan hava örnekleme çalışmaları 17 Mart 2014-14 Mart 2015 tarihleri arasında gerçekleştirilmiştir. Ön izleme döneminden elde edilen veriler ışığında örnekleme süresi 3 ay olarak belirlenmiştir. Buradan hareketle 3 aylık periyotlar halinde Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de gösterilen noktalardan hava örnekleme yapılmıştır. Bunun yanı sıra, örnekleme dönemi başlangıcında şehir merkezi (Bu noktada arazi şartları nedeniyle toprak örneği alınamamıştır.) dışında kalan örnekleme noktalarından yüzey ve derinlik profili ölçümleri için toprak örnekleri alınmıştır. Örnekleme noktalarına ait detaylı bilgi Çizelge 3.3'te sunulmuştur. Çalışma sahasından toplanan örnekler, iki kat alüminyum folyoya sarılarak kilitli polietilen poşetler içerisinde laboratuvara getirilmiş ve analizine kadar derin dondurucuda (-18°C) saklanmıştır.

Çizelge 3.3. Detaylı örnekleme programı örnekleme noktaları özellikleri

Nokta	Konumu (enlem/boylam)	Rakım (m)	h _{örnekleyici} (m)	Açıklama
1	36°19.392'K 30°10.769'D	3	8	Kumluca-Finike sınırında, sahil şeridinin üst tarafında, seralar ile meyve bahçelerinin arasında bulunan bölgedir.
2	36°19.646'K 30°13.447'D	24	10	Şehir merkezinin batısında sahil şeridinin üst tarafında seraların ve yerleşim yerlerinin ortasında yer alan, çok rüzgâr alan bölgedir.
3	36°19.289'K 30°15.828'D	13	7	Şehir merkezinin batısında sahil şeridinin hemen üst tarafında denize yakın, çok fazla rüzgâr alan bir bölgedir.
4	36°19.215'K 30°18.623'D	0	3,8	Şehir merkezinin doğusunda seraların tam ortasında yer alan bölgedir.
5	36°18.040'K 30°20.619'D	8	3	Şehir merkezinin doğusunda yoğun seracılık faaliyetlerinin gerçekleştirildiği bölgedir.
6	36°19.759'K 30°19.911'D	0	5	Şehir merkezinin doğusunda seracılık faaliyetleri, meyve bahçelerinin yer aldığı çam ormanının yanındaki bölgedir.
7	36°20.192'K 30°17.760'D	7	4	Şehir merkezinde, bir aylık, iki aylık ve üç aylık olmak üzere üç adet örnekleycinin yer aldığı ve seracılık faaliyetlerinin bulunduğu bölgedir.
8	36°20.954'K 30°14.935'D	13	4,8	Şehir merkezinin batısında seraların ve yerleşim yerinin ortasında yer alan bölgedir.
9	36°21.848'K 30°14.847'D	31	6	Şehir merkezine uzak, yarı kırsal, yakınında meyve bahçeleri ve seralar bulunan bölgedir.
10	36°22.025'K 30°17.216'D	42	30	Şehir merkezinde yer alan bölgedir.
11	36°24.267'K 30°16.958'D	106	10	Şehir merkezinin kuzeyinde seraların ortasında yer alan bölgedir.
12	36°29.383'K 30°13.029'D	319	1,8	Şehir merkezine 21 km uzaklıkta kirletici kaynaklardan uzak olduğu düşünülerek seçilen referans bölgedir.

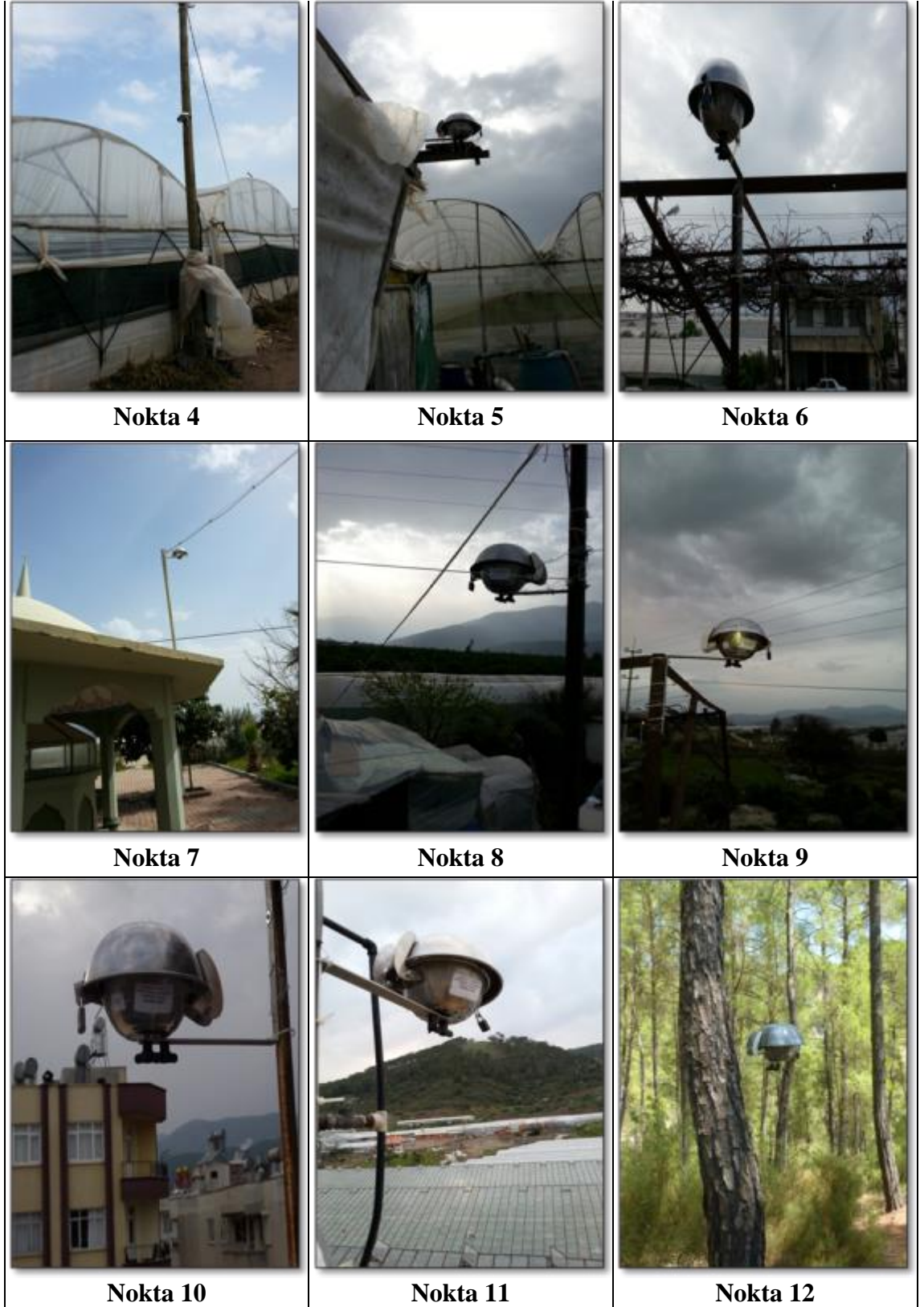


Şekil 3.11. Detaylı örnekleme programı örnekleme noktaları (*şehir merkezi, ----- seracılık faaliyetlerinin yoğun olarak yapıldığı bölgeyi ifade etmektedir)



Şekil 3.12. Detaylı örnekleme programı kapsamında PHÖ sisteminin yerleştirildiği noktalar

(Devamı Arkada)



Şekil 3.12'nin Devamı

3.4.1. Detaylı örnekleme dönemi meteorolojik verileri

Tüm örnekleme dönemlerine ait sıcaklık, yağış, nem, rüzgâr hızı ve yönü verileri Antalya İli Meteoroloji 4. Bölge Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. 31 Ocak-9 Şubat 2015 tarihlerine ait meteorolojik veriler kayıtlarda bulunmadığından temin edilememiştir. Analiz sonuçlarının yorumlanabilmesi açısından önemli olan her bir örnekleme dönemine ait meteorolojik veriler Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Kış dönemi içerisinde yer alan 12-13 Ocak 2015 tarihlerinde Antalya ve çevresinde şiddetli yağış ve fırtına nedeniyle seralar yıkılmış, ağaçlar devrilmiş, deniz taşmış ve sel olayları yaşanmıştır. Bunun yanı sıra 5-9 Ocak 2015 tarihlerini kapsayan dönemde son yılların en soğuk günleri yaşanmış ve sıcaklık -7°C 'ye kadar düşmüştür. Örnekleme noktalarımızın bazılarının da yer aldığı bölgeler olan Hasyurt ve Beykonak beldelerinde aşırı soğuk nedeniyle don olayları yaşanmıştır.

Çizelge 3.4. Detaylı örnekleme dönemi meteorolojik verileri

Örnekleme dönemi	Başlangıç Tarihi	Bitiş Tarihi	Gün Sayısı	Ort. Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Ort. Rüzgâr Hızı (m/sn)	Hâkim Rüzgâr Yönü
İlkbahar	17.03.2014	16.06.2014	91	18	2,13	Kuzey-Kuzeydoğu
Yaz	16.06.2014	14.09.2014	90	27	2,04	Güney-Güneybatı
Sonbahar	14.09.2014	14.12.2014	91	18	1,99	Doğu-Kuzeydoğu
Kış	14.12.2014	14.03.2015	90	12	2,21	Doğu-Güneydoğu

3.5. Standartlar ve Kimyasallar

Analizlerde kullanılan tüm çözücüler (aseton, hekzan, diklorometan, izooktan) gaz kromatografi (GC) analizine uygun saflıkta seçilmiştir. Alumina, Merck Chemical Company (Almanya), sodyum sülfat ise Sigma Aldrich (Almanya) markadır. Tezde ilk aşamada 28 adet OCP bileşiğinin (PeCB, HCB, α , β , γ , δ -HCH, heptaklor, aldrin, isodrin, dieldrin, endrin, *Cis*-HEPX, *Trans*-HEPX, TC, CC, *Trans*-nonaklor, *Cis*-nonaklor, oksiklordan, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, α -endosülfan, β -endosülfan, metoksiklor ve mireks) ölçülmesi planlanmıştır. Özütleme metotlarının optimizasyonu ve örneklerin Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi-Elektron etkisiyle iyonlaştırma (GC-MS-EI) modunda analizinde 28 adet OCP bileşiği analiz edilmiştir. Jüri üyelerinin önerisi doğrultusunda Dokuz Eylül Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yapılan Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi-Negatif kimyasal iyonizasyon (GC-MS-NCI) modundaki analizlerde 22 adet OCP bileşiği (α , β , γ , δ -HCH, heptaklor, aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldehit, endrin keton, HEPX, TC, CC, *Trans*-nonaklor, *Cis*-nonaklor, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, α -endosülfan, β -endosülfan, endosülfan sülfat ve metoksiklor) analiz edilmiştir. Tez kapsamında hava ve

toprak örneklerinde 15 adet PCB bileşiğinin (#18, 20, 28, 31, 44, 52, 101, 105, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194) analizi gerçekleştirilmiştir. Her iki analizde de kullanılan OCP bileşiklerinin tekil standartları ya da karışımları AccuStandard, Inc., (New Haven, USA) markadır. PCB bileşikleri için ise 15 adet PCB bileşiği içeren PCB-W-22-PAK kodlu (AccuStandard, Inc., New Haven, USA) PCB karışımı kullanılmıştır. Hava ve toprak örneklerinin analizinde geri kazanımları kontrol etmek için 6 adet ¹³C₁₂ işaretlenmiş PCB bileşiği içeren (#28, 52, 101, 153, 138, 180) EN-1948-4 kodlu (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA) PCB karışımı ve XA12082100AC kodlu d₈-p,p'-DDT (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Almanya) bileşiği kullanılmıştır. Temsilci bileşikler olarak C-030S-TP kodlu PCB-30 (AccuStandard, Inc., New Haven, USA), C-107S-TP kodlu PCB-107 (AccuStandard, Inc., New Haven, USA), C-198S-TP kodlu PCB-198 (AccuStandard, Inc., New Haven, USA) bileşikleri ve XA14073100CY kodlu d₆-γ-HCH (Dr. Ehrenstorfer GmbH, Almanya) bileşiği kullanılmıştır. İç standart olarak GC-MS-EI analizlerinde C-121S-TP kodlu PCB-121 (AccuStandard, Inc., New Haven, USA) ve GC-MS-NCI analizlerinde ise BDE-077S kodlu PBDE-77 (AccuStandard, Inc., New Haven, USA) bileşiği kullanılmıştır. Analizlerde kalite güvencesi ve kontrolü amacıyla PCB (RTC-CRM963) ve OCP (RTC-CRM818) bileşiklerini içeren sertifikalı referans toprak örnekleri Fluka'dan (Sigma Aldrich, Almanya) temin edilmiştir. Analizlerde kullanılan cam malzemelerin temizliğinde Alconox (Sigma Aldrich, Almanya) kullanılmıştır.

3.6. Örneklerin Analizi

3.6.1. Hava örneklerinin hazırlanması, özütlenmesi ve temizleme

Hava örneklerinde OCP ve PCB analizi için literatürde (Noriega vd 2004, Alegria vd 2008, Wong vd 2010) yer alan metotlardan yola çıkarak gerekli düzenlemeler sonucunda özütleme ve temizleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Derin dondurucudan çıkarılıp oda sıcaklığına getirilen PÜK disklerle, analitik çalışmalarda geri kazanım verimini hesaplayabilmek için hazırlanan geri kazanım/vekil (surrogate) bileşiklerinin her birinden 10 ng olacak şekilde 100 µl enjekte edilmiştir. 400 ml 1:1 oranında aseton/hekzan karışımı ile 18 saat sokslet özütlemeye (Şekil 3.13) tabi tutulan disklerden elde edilen özüt, döner buharlaştırıcı (Şekil 3.14) ile yaklaşık 5 ml'ye ve ileri deriştirme düzeneği (Şekil 3.15) kullanılarak yüksek saflıkta azot gazı altında 1 ml'ye deriştirilmiştir. 1 gr deaktive alumina (450°C'de 16 saat kurutulmuş ve %6 deiyonize su ile aktifleştirilmiş) üzerine 1 cm Na₂SO₄ (450°C'de 4 saat kurutulmuş) eklenerek hazırlanan cam kolon (10 mm iç çap × 200 mm yükseklik), öncelikle, 10 ml elüsyon çözültisi (%20 diklorometan içeren hekzan) ile yıkanmıştır. Kullanıma hazır hale gelen kolona özütün uygulanmasını takiben 35 ml elüsyon çözültisi eklenerek PCB/OCP bileşiklerinin tamamı tek bir fraksiyonda toplanmıştır. Kolondan çıkan hacim, döner buharlaştırıcı-azot gazı uygulaması ile 1 ml'ye deriştirildikten sonra izooktan değişimi yapılarak nihai hacim 1 ml'ye düşürülmüştür. İçerisine internal standart eklenen özüt GC-MS'de (Şekil 3.16) analiz edilmiştir.

3.6.2. Toprak örneklerinin hazırlanması, özütlenmesi ve temizleme

Toprak örneklerinde OCP ve PCB analizi için literatürde (Noriega vd 2004, Alegria vd 2008, Wong vd 2010) yer alan metotlardan yola çıkarak gerekli düzenlemeler sonucunda özütleme ve temizleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Önceden

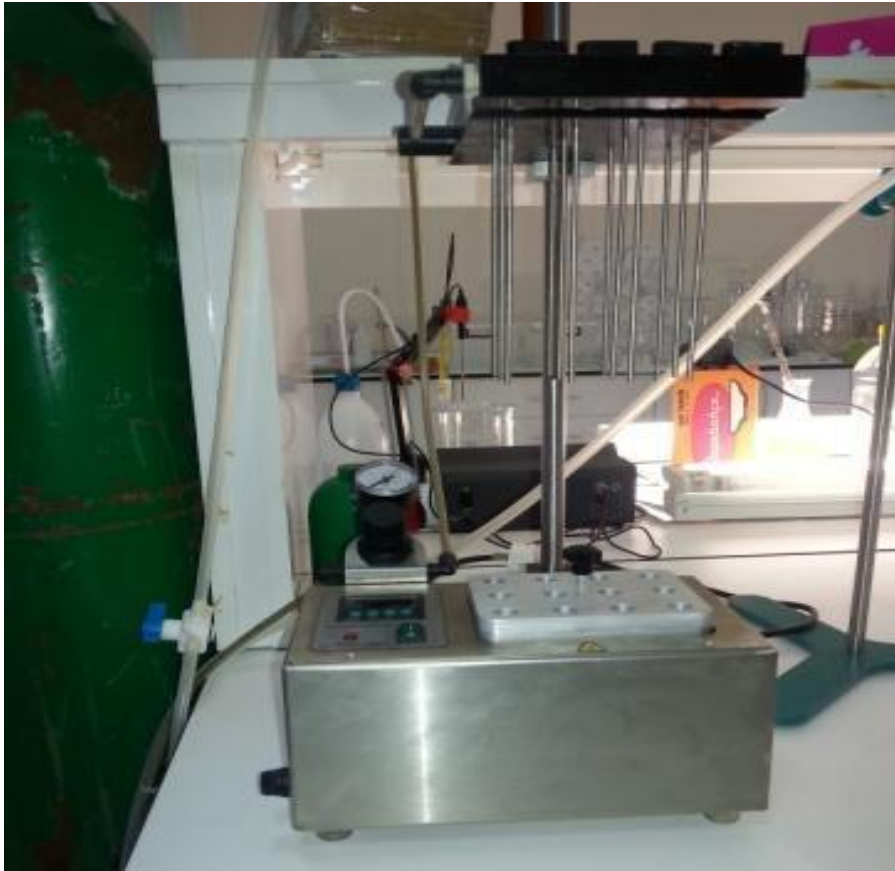
elekten geçirilmiş, derin dondurucudan çıkarılarak oda sıcaklığına getirilen toprak örneğinden 10 g (yaş ağırlık) tartıldıktan sonra 1:1 oranında Na₂SO₄ ile karıştırılarak selüloz kartuş içerisine konulmuştur. Örnek üzerine, analitik çalışmalardaki geri kazanım verimini hesaplayabilmek için hazırlanan geri kazanım çözeltisi karışımından, her bir bileşiğin derişimi 10 ng olacak şekilde, 100 µl eklenmiştir. 400 ml diklorometan ile 18 saat boyunca özütlendikten sonra soksletten çıkan özüt, döner buharlaştırıcı ile yaklaşık 5 ml'ye, yüksek saflıkta azot gazı uygulaması ile 1 ml'ye deriştirilmiştir. 3 gr deaktive alumina (450°C'de 16 saat kurutulmuş ve %6 deiyonize su ile aktifleştirilmiş) üzerine 1 cm Na₂SO₄ (450°C'de 4 saat kurutulmuş) eklenerek hazırlanan cam kolon, öncelikle, 10 ml elüsyon çözeltisi (%20 diklorometan içeren hekzan) ile yıkanmıştır. Fraksiyonel ayırma hazır hale gelen kolona eklenen özüt (1 ml) üzerinden geçirilen 35 ml elüsyon çözeltisi ile PCB/OCP bileşiklerinin tamamının tek fraksiyonda toplanması sağlanmıştır. Kolondan çıkan yaklaşık 35 ml özüt, döner buharlaştırıcı-azot gazı uygulaması ile 1 ml'ye deriştirildikten sonra izooktana dönüşümü yapılmıştır. İçerisine internal standardın eklendiği özüt GC-MS'de analiz edilmiştir. Ayrıca, yaklaşık 10 g toprak örneğinin 105°C'de 24 saat kurutulmasıyla nem miktarı, devamında 550°C'de 4 saat yakılmasıyla da organik madde miktarı belirlenmiştir.



Şekil 3.13. Sokslet özütleme düzeneği, çeker ocak ve sirkülasyonlu su banyosu



Şekil 3.14. Döner buharlaştırıcı



Şekil 3.15. Yüksek saflıkta azot gazı ile ileri deriştirme düzeneği



Şekil 3.16. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi

3.6.3. Hava ve toprak örneklerinin enstrümental analizi

3.6.3.1. GC-MS-EI modunda yapılan analizler

28 adet OCP bileşiği ve 15 adet PCB bileşiğinin analizi Shimadzu QP2010 Ultra marka cihaz ile yapılmıştır. Analizde kullanılan sıcaklık programında 90°C'de (1 dakika bekle) başlayan fırın sıcaklığı 30°C/dak artarak 210°C'ye (1 dakika bekle) çıktıktan sonra 10°C/dak artarak 250°C'ye (1 dakika bekle) daha sonra 1°C/dak artarak 270°C'ye (1 dakika bekle) ve en son 5°C/dak artarak 280°C'ye (5 dakika bekle) çıkmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak helyum (1 ml/dak sabit akış hızı) ve 60 m, 0,25 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı olan Restek Rxi 5Sil MS marka kolon kullanılmıştır. 250°C'ye ayarlanan enjeksiyon portuna splitless modu ile enjekte edilen analitler 1 ml/dak sabit akış hızı ile kolona taşınmış, 260°C'deki arayüz sıcaklığı ile 230°C'deki iyon kaynağına ulaşmış ve 0,3 saniyelik aralıklarla 50-550 kütle/yük (m/z) arasında tarama yapılmıştır. Tarama modunda yapılan analizler sonucu elde edilen m/z oranları kullanılarak her bir kimyasal grubunu (PCB, OCP, temsilci bileşikler ve geri kazanım standardı) içerek şekilde bir seçilmiş iyon izleme (selected ion monitoring, SIM) metodu oluşturulmuştur.

3.6.3.2. GC-MS-NCI modunda yapılan analizler

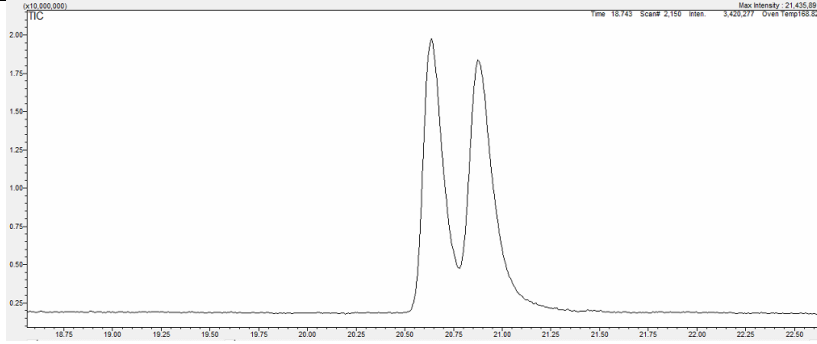
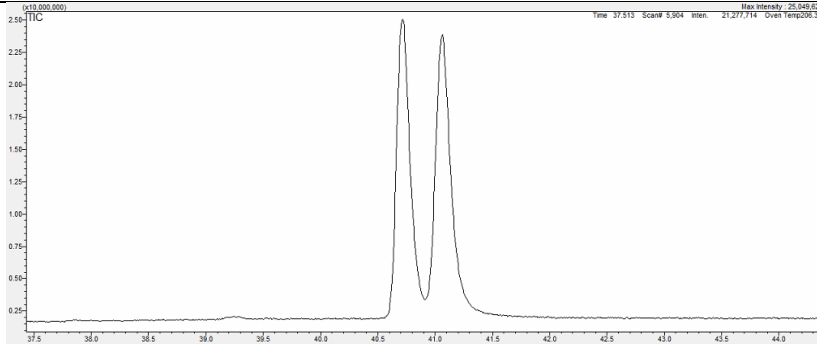
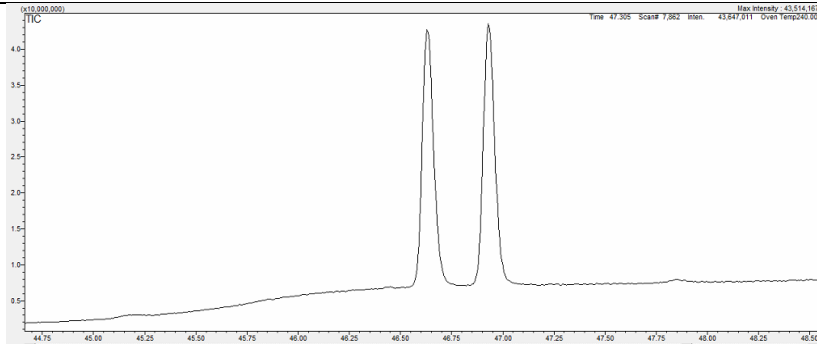
22 adet OCP bileşiğinin analizi Agilent 6890N GC/Agilent 5973 inert MSD cihazı ile yapılmıştır. Analizde kullanılan sıcaklık programında 50°C'de (1 dakika bekle) başlayan fırın sıcaklığı 25°C/dak artarak 100°C'ye çıktıktan sonra 5°C/dak artarak 260°C'ye ve en son 10°C/dak artarak 300°C'ye (5 dakika bekle) çıkmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak 1 ml/dak sabit akış hızında helyum, reaksiyon gazı olarak yüksek saflıkta metan kullanılmıştır. 30 m, 0,25 mm iç çap, 0,25 µm film kalınlığı olan Agilent

19091S-433 marka kolon kullanılmıştır. Enjektör, iyon kaynağı, kuadropol ve arayüz sıcaklıkları sırasıyla 250°C, 150°C, 150°C ve 280°C'dir.

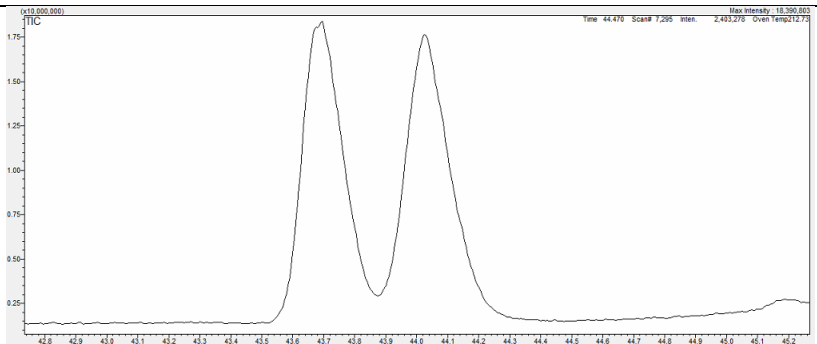
3.7. Kiral Bileşiklerin Enstrümental Analizi

Kiral bileşiklerin enstrümental analizi GC-MS-EI modunda yapılmıştır. Ancak, GC-MS-NCI modunda yapılan analizler sonucu elde edilen verilere göre kiral analizlerin GC-MS-NCI modunda tekrarlanması planlanmaktadır. Ön izleme ve detaylı izleme programı kapsamında toplanan hava ve toprak örneklerinde tez kapsamında ilk etapta ölçülmesi planlanan 28 OCP bileşiğinden (α -HCH, *o,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, CC, TC) GC-MS-EI modda yapılan analizler neticesinde en az biri tespit edilen hava ve toprak örneklerinde kiral analizler gerçekleştirilmiştir. Her bir kiral OCP bileşiğine ait tekil standartlardan ara stoklar hazırlanarak tarama (SCAN) modunda analiz edilmiş ve her bileşiğe ait alıkonma zamanı ile tanımlayıcı iyonlar belirlenmiştir. Kiral analiz için literatürde (Kurt-Karakuş vd 2005, Venier ve Hites 2007, Jantunen vd 2008, Genualdi vd 2011, Bidleman vd 2013) yer alan metotlardan yola çıkarak gerekli değişiklik ve düzenlemeler sonucunda sıcaklık programı ve diğer parametreler belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak Helyum ve 15 m, 0,25 mm iç çap, 0,25 μ m film kalınlığı olan BGB 172 marka kiral kolon kullanılmıştır. GC-MS-EI analizinde kullanılan sıcaklık programında 90°C'de başlayan fırın sıcaklığı 20°C/dak artarak 170°C'ye çıktıktan sonra 1°C/dak artarak 180°C'ye daha sonra 20°C/dak artarak 230°C'ye ve en son 1°C/dak artarak 240°C'ye çıkmaktadır. 250°C'ye ayarlanan enjeksiyon portuna splitless modu ile enjekte edilen analitler 60 cm/sn sabit akış hızı kolona taşınmış, 250°C'deki arayüz sıcaklığı ile 230°C'deki iyon kaynağına ulaşmış ve 0,3 saniyelik aralıklarla 50-550 kütle/yük (m/z) arasında tarama yapılmıştır. Tarama modunda yapılan analizler sonucu elde edilen m/z oranları kullanılarak her bir kimyasal içerik şeklinde bir SIM metodu oluşturulmuş ve bu program kullanılarak her bir kimyasala ait enantiyomerler belirlenmiştir (Şekil 3.17). Örneklerde kiral analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde rasemik değerden sapma göstermesi kirliliğin eski/yeni oluşunun belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla tekil standartlardan yola çıkarak öncelikle rasemik oranların belirlenmesi amaçlanmıştır. Buradan hareketle, örnekler deriştirildikten sonra elde edilecek muhtemel derişimler belirlenmiştir (Çizelge 3.5). Bu derişimler dikkate alınarak farklı derişimlerde standartlar hazırlanmış ve her biri için EF değerleri belirlenerek, EF'lerin derişime göre değişimi değerlendirilmiştir (Şekil 3.18). Bu derişim incelendiğinde derişime göre EF değerlerinin farklılık gösterdiği görülmektedir. Rasemik standartlarda derişime bağlı olarak EF değerlerinin değişmemesi beklenir. Ancak derişim azaldıkça piklerin şiddeti de azalmaktadır. Bunun yanı sıra cihazın özellikleri ve kiral kolonun performansının da bu derişime neden olduğu tahmin edilmektedir. Buradan hareketle kiral analiz sonuçlarının yorumlanmasında örneklerin muhtemel derişimleri (Çizelge 3.5) dikkate alınarak EF sonuçları değerlendirilmiştir. Her bir kimyasal için kullanılan derişim ve bu derişimlerin en az üç defa enjeksiyonu sonucu EF değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 3.6).

Kimyasal Rasemik standardda ait kromatogram

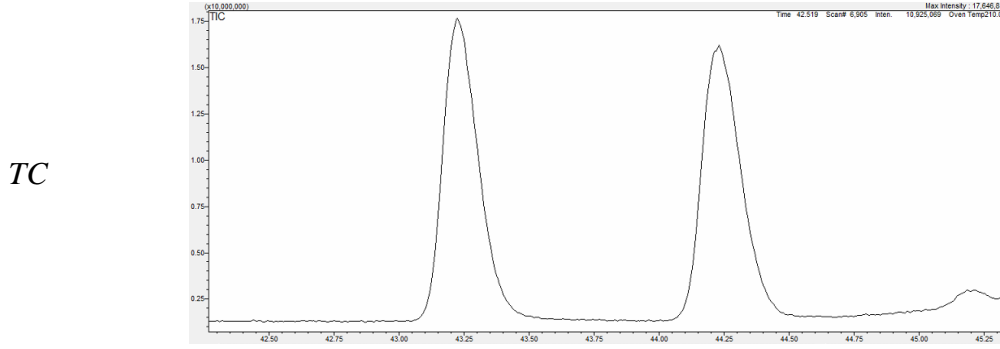
 α -HCH*o,p'*-DDD*o,p'*-DDT

CC



Şekil 3.17. Kiral bileşiklerin enjeksiyonu sonucu elde edilen kromatogramlar ve enantiyomerlerin görünümü

(Devamı Arkada)



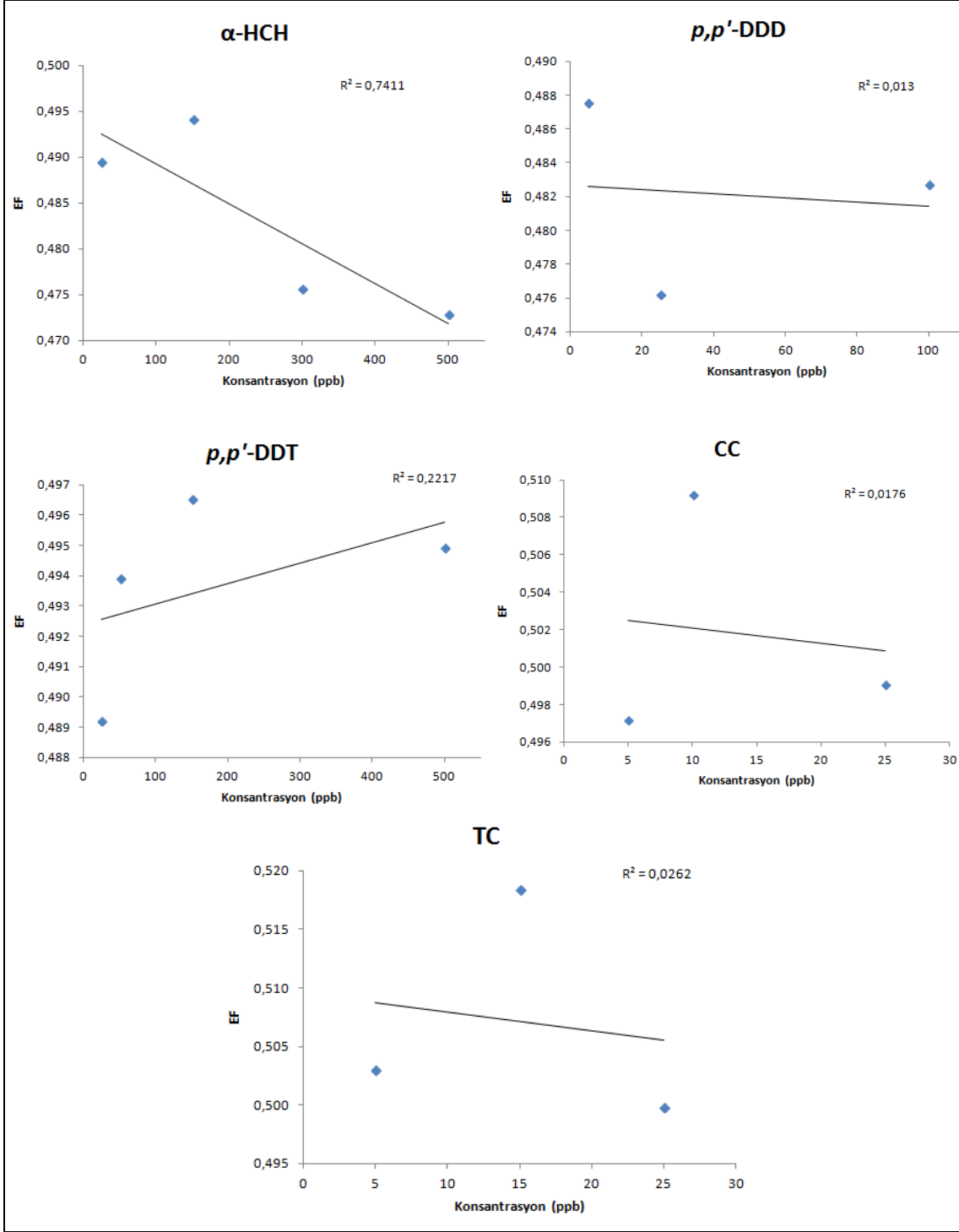
Şekil 3.17'nin Devamı

Çizelge 3.5. Deriştirilmiş örneklerdeki muhtemel derişimler (ng/ml)

Bileşik	Derişim aralığı (ortalama)
α -HCH	155-717 (354)
<i>o,p'</i> -DDD	2,65-104 (24,8)
<i>o,p'</i> -DDT	56,4-468 (157)
CC	6,64
TC	4,69-29,3 (13,2)

Çizelge 3.6. Kiral bileşikler için farklı derişimlerde elde edilen EF değerleri

Bileşik	Derişim (ng/ml)	Aralık (Ort. \pm SS)	Rasemik aralık
α -HCH	25	0,481-0,496 (0,489 \pm 0,005)	0,485-0,494
	150	0,491-0,499 (0,494 \pm 0,004)	0,490-0,498
	300	0,468-0,483 (0,476 \pm 0,007)	0,468-0,483
	500	0,465-0,477 (0,473 \pm 0,007)	0,466-0,479
<i>o,p'</i> -DDD	5	0,466-0,489 (0,476 \pm 0,008)	0,468-0,485
	25	0,477-0,496 (0,487 \pm 0,009)	0,478-0,497
	100	0,479-0,485 (0,483 \pm 0,003)	0,480-0,486
<i>o,p'</i> -DDT	25	0,478-0,503 (0,489 \pm 0,008)	0,481-0,498
	50	0,493-0,494 (0,494 \pm 0,0005)	0,493-0,494
	150	0,493-0,499 (0,497 \pm 0,003)	0,494-0,499
	500	0,492-0,498 (0,495 \pm 0,003)	0,492-0,498
CC	5	0,466-0,518 (0,497 \pm 0,027)	0,490-0,509
	10	0,493-0,518 (0,509 \pm 0,014)	0,470-0,524
	25	0,490-0,518 (0,499 \pm 0,010)	0,495-0,523
TC	5	0,473-0,526 (0,503 \pm 0,027)	0,497-0,502
	15	0,513-0,528 (0,518 \pm 0,008)	0,476-0,530
	25	0,496-0,503 (0,500 \pm 0,003)	0,510-0,527



Şekil 3.18. EF değerlerinin derişime göre değişimi

Örneklere analiz edilen kirali bileşiklerin rasemik orandan sapması rasemik aralığa bakılarak değerlendirilmiştir. Bu aralığın altında olanlar için 1. enantiyomerin bozunması, üstünde olanlar için 2. enantiyomerin bozunması, aralıkta ise rasemik olarak değerlendirilmiştir (Kurt-Karakuş vd 2005). Analizlerde kalite güvencesi ve kontrolü amacıyla her bir bileşik için farklı derişimlerdeki iyon oranları belirlenmiş olup Çizelge 3.7'de verilmiştir. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde iki tür kalite güvencesi ve

kontrolü uygulanmıştır;

- Standartların enjeksiyonu sonucu hesaplanan EF değerlerinin standart sapmasının 0,05'den küçük olması
- Örneklerin analizi sonucu belirlenen iyon oranlarının standartlar için belirlenen iyon oranlarından en fazla %5 sapma göstermesi

Çizelge 3.7. Kiral bileşikler için farklı derişimlerde elde edilen iyon oranları

Bileşik	Derişim (ng/ml)	Aralık (Ort.±SS)	İyon oranı %5 güven aralığı
α -HCH	25	0,957-1,10 (1,06±0,051)	1,01-1,12
	150	1,12-1,12 (1,12±0,000)	1,12-1,12
	300	1,12-1,13 (1,13±0,006)	1,12-1,13
	500	1,12-1,13 (1,13±0,006)	1,12-1,13
<i>o,p'</i> -DDD	5	0,738-0,750 (0,744±0,006)	0,681-0,720
	25	0,680-0,737 (0,700±0,020)	0,738-0,750
	100	0,639-0,663 (0,653±0,012)	0,640-0,665
<i>o,p'</i> -DDT	25	0,743-0,843 (0,765±0,035)	0,731-0,800
	50	0,680-0,685 (0,683±0,002)	0,681-0,686
	150	0,654-0,663 (0,658±0,004)	0,654-0,662
	500	0,638-0,650 (0,643±0,006)	0,637-0,649
CC	5	0,341-0,367 (0,354±0,013)	0,310-0,511
	10	0,418-0,435 (0,429±0,010)	0,340-0,367
	25	0,299-0,582 (0,410±0,101)	0,419-0,439
TC	5	0,351-0,390 (0,373±0,020)	0,517-0,583
	15	0,489-0,517 (0,499±0,016)	0,353-0,393
	25	0,507-0,603 (0,550±0,033)	0,483-0,514

3.8. Kalite Sağlama/Kalite Kontrol Kapsamında Yapılan Çalışmalar

Hava ve toprak örneklerinin analizi için belirlenen enstrümental analiz yöntemleri ile öncelikle kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Daha sonra metot optimizasyonu ve sertifikalı madde analizleri gerçekleştirilmiştir. Analitik yöntemlerin çeşitli aşamalarında yer alan örnek, ekipman ve kimyasal gibi her türlü ekipman, deneyler esnasında sıkı kalite kontrolü önlemleriyle denetlenmiştir. Araştırılmakta olan kirleticilerin doğası gereği kontaminasyon önemlidir. Dolayısıyla analizlerde kullanılan malzemeler mümkün olan her aşamada cam, metal, alüminyum folyo veya teflon olarak tercih edilmiştir. Tüm kontrol örnekleri, saha örnekleri ile aynı işlemlere tabi tutulmuştur.

3.8.1. Kalibrasyon

Bölüm 3.6.3'te detayları verilen sıcaklık programı kullanılarak her bir kimyasal grubuna ait kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır. Bu SIM metoduna göre yapılan enjeksiyonlar sonucu elde edilen kromatogramlar Şekil Ek 1 (OCP), Şekil Ek 2 (PCB), Şekil Ek 3 (temsilci bileşikler) ve Şekil Ek 4'te (iç standart) gösterilmiştir. Kalibrasyon eğrileri oluşturulurken PCB ve temsilci bileşiklere ait 7 noktalı (1, 3, 6, 10, 25, 50, 100 ng/ml derişimlerde) ve geri kazanım bileşiklerine ait 5 noktalı (5, 10, 25, 50, 100 ng/ml derişimlerde) kalibrasyon yaklaşımı izlenmiştir. OCP bileşikleri için ise GC-MS-EI modunda yapılan analizler için 7 noktalı (1, 3, 6, 10, 25, 50, 100 ng/ml derişimlerde), GC-MS-NCI modunda yapılan analizler için 5 noktalı (3, 30, 60, 120, 210 ng/ml ve bazı kimyasallar için 6, 60, 120, 240, 420 ng/ml derişimlerde) kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Bu eğrilere ait bileşiklerin alıkonma zamanı (Retention time, RT), kütle/yük oranları (m/z), eğrinin regresyon katsayısı (R^2), relatif standart sapma (relative standard deviation, RSD) değerleri Çizelge 3.8 (OCP/GC-MS-EI), Çizelge 3.9 (OCP/GC-MS-NCI), Çizelge 3.10 (PCB), Çizelge 3.11 (geri kazanım bileşikleri) ve Çizelge 3.12'de (temsilci bileşikler) verilmiştir. R^2 değerinin $>0,99$ ve RSD oranının <20 olması durumunda kalibrasyon eğrisinin lineer ve tutarlı olduğu kabul edilmektedir (EPA metot 8081B ve 8082A). Bu değerler ile kıyaslandığında R^2 değerleri $0,99$ 'un üzerinde ve RSD oranları bazı istisnalar hariç 20 'nin altındadır.

Çizelge 3.8. OCP bileşiklerine ait GC-MS-EI modda hazırlanan kalibrasyon eğrisi verileri

OCP	RT	m/z	R^2	%RSD
PeCB	9,155	250, 252, 248	0,997	10,8
α -HCH	10,540	181, 183, 219	0,997	11,9
HCB	10,680	284, 286, 282	0,998	15,1
β -HCH	10,880	181, 183, 219	0,998	12,0
γ -HCH	11,110	183, 181, 219	0,997	10,2
δ -HCH	11,525	181, 183, 219	0,997	13,7
Heptaklor	12,600	100, 272, 274	0,999	12,6
Aldrin	13,495	66, 91, 263	0,997	11,1
Isodrin	14,295	193, 195, 66	0,998	9,76
Cis-HEPX	14,445	353, 355, 81	0,999	12,2
Oksiklordan	14,450	115, 149, 185	0,997	8,82
Trans-HEPX	14,560	81, 253, 183	0,999	28,8
<i>o,p'</i> -DDE	14,980	246, 248, 176	0,999	5,95
TC	15,125	375, 373, 377	0,999	26,4
CC	15,550	373, 375, 377	0,999	22,2
α -endosülfan	15,620	241, 239, 195	0,999	23,5
Trans-nonaklor	15,625	409, 407, 411	0,997	66,9
<i>p,p'</i> -DDE	15,975	246, 248, 318	0,999	5,63
<i>o,p'</i> -DDD	16,265	235, 237, 165	0,999	7,17
Dieldrin	16,530	79, 81, 82	0,998	8,74
Endrin	17,370	245, 81, 263	0,999	27,7
<i>p,p'</i> -DDD	17,565	235, 237, 165	0,999	9,60
β -endosülfan	17,710	195, 159, 241	0,999	39,4
<i>o,p'</i> -DDT	17,750	235, 237, 165	0,999	5,36
Cis-nonaklor	17,870	407, 409, 411	0,999	57,6
<i>p,p'</i> -DDT	19,260	235, 237, 165	0,999	8,93
Metoksiklor	21,995	227, 228, 152	0,999	22,9
Mireks	26,025	272, 237, 274	0,998	8,04

Çizelge 3.9. OCP bileşiklerine ait GC-MS-NCI modda hazırlanan kalibrasyon eğrisi verileri

OCP	RT	m/z	R2	%RSD
α -HCH	18,223	255, 253	0,999	3,20
β -HCH	19,347	71, 73	0,999	4,60
γ -HCH	19,555	255, 253	0,999	5,20
δ -HCH	20,563	255, 253	0,999	13,3
Heptaklor	22,368	35, 37	0,999	3,20
Aldrin	23,672	237, 330	0,999	2,20
HEPX	25,232	35, 37	0,999	2,10
TC	26,128	410, 408	0,999	3,00
α -endosülfan	26,569	406, 408	0,999	4,30
CC	26,703	410, 408	0,999	2,40
<i>Trans</i> -nonaklor	26,889	444, 442	0,999	2,00
Dieldrin	27,532	237, 239	1,000	1,90
<i>p,p'</i> -DDE	27,584	318, 316	0,999	7,00
Endrin	28,312	35, 37	0,999	5,10
β -endosülfan	28,674	406, 408	0,999	3,00
<i>p,p'</i> -DDD	29,103	35, 37	0,999	2,50
<i>Cis</i> -nonaklor	29,182	444, 442	0,999	2,60
Endrin aldehit	29,381	380, 382	0,999	5,50
Endosülfan-sülfat	30,245	386, 388	0,999	8,70
<i>p,p'</i> -DDT	30,441	35, 37	0,999	3,50
Endrin keton	31,864	35, 37	0,999	4,30
Metoksiklor	32,559	35, 37	0,999	4,60

Çizelge 3.10. PCB bileşiklerine ait kalibrasyon eğrisi verileri

PCB #	RT	m/z	R ²	%RSD
18	11,240	186, 256, 258	0,999	8,48
31	12,150	256, 258, 186	0,999	16,3
28	12,175	258, 256, 186	0,997	15,1
20	12,360	256, 258, 186	0,999	9,20
52	12,865	220, 292, 290	0,999	9,89
44	13,365	220, 292, 290	0,999	8,82
101	15,140	326, 254, 256	0,999	4,96
153	17,180	360, 290, 362	0,999	9,28
118	17,345	326, 328, 324	0,999	17,2
149	18,175	360, 290, 362	0,999	7,73
105	18,435	326, 328, 324	0,999	10,1
138	19,425	360, 290, 362	0,999	7,48
180	22,995	324, 394, 396	0,999	5,46
170	24,805	324, 394, 396	0,999	9,98
194	29,480	430, 432, 428	0,999	18,7

Çizelge 3.11. Geri kazanım bileşiklerine ait kalibrasyon eğrisi verileri

Bileşik	RT	m/z	R ²	%RSD
¹³ C-PCB 28	12,145	268, 270, 198	0,999	2,07
¹³ C-PCB 52	12,835	304, 232, 302	0,999	2,42
¹³ C-PCB 101	15,105	338, 268, 340	0,999	2,62
¹³ C-PCB 153	18,130	372, 302, 374	0,999	3,59
d ₈ -p,p'-DDT	19,145	243, 245, 173	0,998	15,8
¹³ C-PCB 138	19,370	372, 302, 374	0,999	3,65
¹³ C-PCB 180	22,930	406, 336, 408	0,997	10,1

Çizelge 3.12. Temsilci bileşiklere ait kalibrasyon eğrisi verileri

Bileşik	RT	m/z	R ²	%RSD
PCB 30	11,000	256, 258, 186	0,998	21,6
d ₆ -γ-HCH	11,070	224, 222, 185	0,998	17,3
PCB 107	17,150	326, 328, 324	0,999	23,1
PCB 198	25,110	430, 428, 432	0,999	39,0

3.8.2. Tayin sınırlarının belirlenmesi

GC-MS-EI modunda yapılan analizlerde enstrümantal tayin sınırının (IDL) belirlenmesi için en düşük derişime sahip kalibrasyon standardı yedi defa enjekte edilmiş ve Eşitlik (3.8) yardımıyla IDL hesaplanmıştır;

$$IDL = 3,143 * s \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte s; en düşük derişime sahip kalibrasyon standardının yedi defa enjeksiyonu sonucu hesaplanan standart sapmayı ifade etmektedir. GC-MS-NCI modunda yapılan analizlerde, IDL kalibrasyon eğrisindeki en düşük derişim baz alınarak sinyal/gürültü oranı 3 olan pikin alanı kullanılarak lineer ekstrapolasyon ile belirlenmiştir.

Metot tayin sınırının (MDL) belirlenmesi için kontrol örneklerinde ölçülen değerler kullanılarak Eşitlik (3.9) yardımıyla hesaplama gerçekleştirilmiştir. Kontrol örneklerinde tayin edilemeyen bileşikler için enstrümantal tayin sınırı metot tayin sınırına eşit kabul edilmiştir. MDL değerleri hava örnekleri için tez kapsamında elde edilmiş her bir bileşik için ortalama örnekleme hacmi (211-456 m³) baz alınarak, toprak örnekleri için ise analizlerde kullanılan ortalama toprak miktarı (9776 mg) baz alınarak pg/m³ ve ng/g birimlerine dönüştürülmüştür.

$$MDL = \text{kontrol örnekleri ortalaması} + 3 * s \quad (3.9)$$

Bu eşitlikte s; kontrol örneklerinde ölçülen değerlerin standart sapmasını ifade etmektedir. Tüm bileşikler için hesaplanan IDL ve MDL değerleri Çizelge 3.13 (OCP), Çizelge 3.14 (PCB), Çizelge 3.15 (geri kazanım bileşikleri) Çizelge 3.16'da (temsilci bileşikler) özetlenmiştir.

Çizelge 3.13. OCP bileşiklerine ait tayin sınırları

OCP (GC-MS-EI)	IDL (ng/ml)	MDL (pg/m ³)	MDL (ng/g)	OCP (GC-MS-NCI)	IDL (pg/ml)	MDL (pg/m ³)	MDL (ng/g)
PeCB	0,320	8,00	0,033	α -HCH	0,030	0,00014	3,07x10 ⁻⁶
α -HCH	3,58	17,0	0,366	β -HCH	0,140	0,00035	1,43x10 ⁻⁵
HCB	0,408	1,98	0,042	γ -HCH	0,030	0,00012	3,07x10 ⁻⁶
β -HCH	0,236	0,589	0,024	δ -HCH	0,200	0,00050	2,05x10 ⁻⁵
γ -HCH	1,27	4,95	0,130	Heptaklor	0,030	0,00014	3,07x10 ⁻⁶
δ -HCH	0,938	2,36	0,096	Aldrin	0,080	0,00027	8,18x10 ⁻⁶
Heptaklor	0,237	1,08	0,024	HEPX	0,050	0,00014	5,11x10 ⁻⁶
Aldrin	0,440	1,47	0,045	TC	0,010	0,00003	1,02x10 ⁻⁶
Isodrin	2,667	8,92	0,273	α -endosülfan	0,030	0,00008	3,07x10 ⁻⁶
<i>Cis</i> -HEPX	1,01	2,83	0,104	CC	0,020	0,00005	2,05x10 ⁻⁶
Oksiklordan	1,20	2,10	0,123	<i>Trans</i> -nonaklor	0,010	0,00002	1,02x10 ⁻⁶
<i>Trans</i> -HEPX	1,18	3,30	0,121	Dieldrin	0,070	0,00018	7,16x10 ⁻⁶
<i>o,p'</i> -DDE	0,192	0,276	0,020	<i>p,p'</i> -DDE	0,230	0,00052	2,35x10 ⁻⁵
TC	0,464	1,16	0,047	Endrin	0,060	0,00019	6,14x10 ⁻⁶
CC	0,492	1,22	0,050	β -endosülfan	0,020	0,00005	2,05x10 ⁻⁶
α -endosülfan	5,36	14,2	0,549	<i>p,p'</i> -DDD	0,100	0,00022	1,02x10 ⁻⁵
<i>Trans</i> -nonaklor	1,64	3,87	0,168	<i>Cis</i> -nonaklor	0,010	0,00002	1,02x10 ⁻⁶
<i>p,p'</i> -DDE	0,259	0,591	0,026	Endrin aldehit	0,130	0,00030	1,33x10 ⁻⁵
<i>o,p'</i> -DDD	0,453	0,664	0,046	Endosülfan-sülfat	0,020	0,00005	2,05x10 ⁻⁶
Dieldrin	1,76	4,42	0,180	<i>p,p'</i> -DDT	0,230	0,00052	2,35x10 ⁻⁵
Endrin	3,49	11,1	0,357	Endrin keton	0,070	0,00016	7,16x10 ⁻⁶
<i>p,p'</i> -DDD	0,476	1,07	0,049	Metoksiklor	0,240	0,00053	2,45x10 ⁻⁵
β -endosülfan	6,06	14,3	0,620				
<i>o,p'</i> -DDT	0,989	1,30	0,101				
<i>Cis</i> -nonaklor	1,43	3,26	0,146				
<i>p,p'</i> -DDT	0,875	1,98	0,089				
Metoksiklor	0,439	0,971	0,045				
Mireks	0,333	0,404	0,034				

Çizelge 3.14. PCB bileşiklerine ait tayin sınırları

PCB #	IDL (ng/ml)	MDL (pg/m ³)	MDL (ng/g)
18	0,115	0,539	0,012
31	0,384	1,32	0,039
28	0,493	1,69	0,050
20	0,179	0,540	0,018
52	0,201	0,590	0,021
44	0,141	0,388	0,014
101	0,323	0,782	0,033
153	0,190	0,430	0,019
118	0,468	1,06	0,048
149	0,288	0,661	0,029
105	0,221	0,495	0,023
138	0,269	0,604	0,028
180	0,134	0,297	0,014
170	0,264	0,582	0,027
194	1,71	3,75	0,175

Çizelge 3.15. Geri kazanım bileşiklerine ait enstrümental tayin sınırları (ng/ml)

Bileşik	IDL
¹³ C-PCB 28	0,506
¹³ C-PCB 52	0,224
¹³ C-PCB 101	0,249
¹³ C-PCB 153	0,814
d ₈ -p,p'-DDT	0,349
¹³ C-PCB 138	0,371
¹³ C-PCB 180	0,280

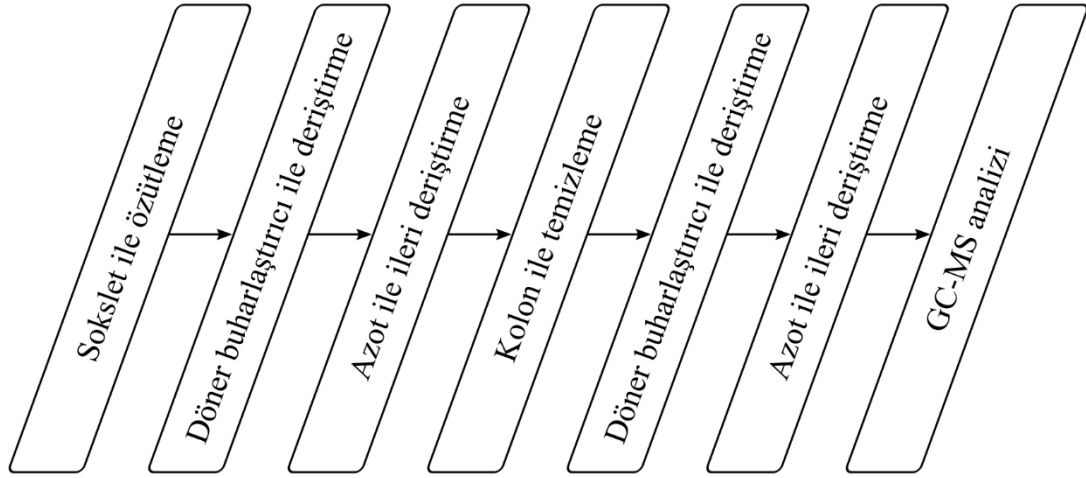
Çizelge 3.16. Temsilci bileşiklere ait enstrümental tayin sınırları (ng/ml)

Bileşik	IDL
PCB 30	0,132
d ₆ -γ-HCH	0,359
PCB 107	0,513
PCB 198	12,8

3.8.3. Özütleme metotlarının optimizasyonu

Metotların optimizasyonu, literatürde (Noriega vd 2004, Alegria vd 2008, Wong vd 2010) yer alan metotlardan yola çıkarak, laboratuvar koşullarına göre gerekli değişiklik ve/veya düzenlemelerin (ör: sokslet ısıtıcısının gücünün, döner buharlaştırıcı dönüş hızının, azot gazı akış hızının ayarlanması vb. gibi) yapılmasıyla gerçekleştirilmiştir. PCB ve OCP bileşiklerinin hava ve toprak örneklerinde analizi için Şekil 3.19'da verilen akış diyagramı izlenmiştir. Metotların optimizasyonu sürecinde örneklerin enstrümental analizi GC-MS-EI modunda gerçekleştirilmiştir. Analiz sürecinin her bir aşamasında geri kazanım verimlerinin belirlenmesi amacıyla sentetik çözelti ile yapılan ön denemeler sırasıyla; azot ile ileri deriştirme, döner buharlaştırıcı

ile deriştirme, kolon ile temizleme ve tüm sürecin uygulanması şeklinde gerçekleştirilmiştir.



şekil 3.19. Analiz süreci akım şeması

3.8.3.1. Metot süreci

Her bir metot adımı laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik çözeltiler kullanılarak optimize edilmiştir. Bu amaçla ön deneme analizlerinde kullanılmak üzere analizi yapılacak PCB ve OCP bileşiklerini içeren sentetik çözelti hazırlanmıştır. Aşağıda belirtilen her bir aşama, hava ve toprak örneklerindeki çözücü ve kolon uygulamasındaki farklılıktan dolayı;

- havadan elde edilen örneklerin analizini temsilen 1:1 oranında aseton/hekzan karışımı,
- toprak örneklerinin analizini temsilen diklorometan

kullanılarak uygulanmıştır. Uygulamalar sonucunda her aşama için ortalama geri kazanım oranları (Ort.), standart sapma değerleri (SS), en düşük değerler (Min.) ve en yüksek değerler (Maks.) hesaplanmıştır.

3.8.3.2. Azot ile ileri deriştirme uygulaması

Bu uygulamadaki geri kazanım veriminin belirlenmesi amacıyla viallere çözücü konularak toplam hacim 4 ve 6 ml olacak şekilde sentetik çözelti hazırlanmış ve içeriğine geri kazanım standardı eklenmiştir. Çözücü hacmi 1 ml'ye düşürülerek GC-MS'de analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanan geri kazanım verimleri izelge 3.17 (OCP), izelge 3.18 (PCB) ve izelge 3.19'da (geri kazanım standartları) verilmiştir. Hava örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için $99,7 \pm 14,4$ (72,8-132), PCB bileşikleri için $94,1 \pm 6,12$ (80,0-120), geri kazanım standartları için ise $103 \pm 13,0$ (81,7-135) olarak bulunmuştur. Toprak örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları ise OCP bileşikleri için

%101±14,1 (66,1-131), PCB bileşikleri için %95,5±7,98 (73,7-109), geri kazanım standartları için ise 97,7%±4,37 (87,3-107) olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.17. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=4)				b) Toprak (n=3)			
	ORT.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
PeCB	94,5	2,78	91,8	97,7	102	1,40	100	103
α -HCH	118	6,79	108	124	96,0	10,4	84,7	105
HCB	100	4,25	95,6	105	98,8	8,04	89,6	104
β -HCH	110	4,19	105	114	123	2,34	121	126
γ -HCH	103	3,89	97,8	107	118	0,911	117	118
δ -HCH	101	8,52	92,7	110	123	6,82	115	127
Heptaklor	105	4,24	101	111	119	5,90	113	123
Aldrin	91,1	4,62	86,0	96,5	106	3,28	103	109
Isodrin	79,1	2,79	75,1	81,4	94,6	7,33	89,6	103
<i>Cis</i> -HEPX	96,0	2,09	93,3	98,4	93,8	2,91	91,7	97,2
Oksiklordan	101	4,77	96,0	105	115	5,33	109	119
<i>Trans</i> -HEPX	90,4	7,62	83,1	98,8	102	12,7	90,8	116
<i>o,p'</i> -DDE	84,3	3,15	80,2	87,1	95,6	2,25	93,2	97,7
TC	90,7	8,29	83,1	102	90,2	4,82	85,0	94,5
CC	91,7	5,79	83,0	95,1	95,2	7,05	87,1	100
α -endosülfan	107	1,50	106	109	100	6,74	94,6	108
<i>Trans</i> -nonaklor	97,8	2,76	95,1	101	76,2	12,1	66,1	89,6
<i>p,p'</i> -DDE	91,6	4,19	86,6	96,5	102	3,01	98,2	104
<i>o,p'</i> -DDD	77,7	2,67	74,6	80,0	84,2	1,78	82,5	86,1
Dieldrin	86,2	3,20	81,6	89,0	95,6	3,58	91,7	98,8
Endrin	120	11,5	109	132	117	11,2	105	126
<i>p,p'</i> -DDD	76,8	3,44	72,8	79,9	83,1	1,51	82,0	84,8
β -endosülfan	100	11,4	84,2	110	101	7,96	91,8	106
<i>o,p'</i> -DDT	104	4,63	98,5	108	96,2	13,8	86,9	112
<i>Cis</i> -nonaklor	103	4,97	98,7	110	79,6	13,4	68,2	94,4
<i>p,p'</i> -DDT	129	1,26	128	131	113	19,9	91,7	131
Metoksiklor	128	3,53	124	131	99,7	9,14	94,3	110
Mireks	115	2,94	112	118	101	8,88	91,6	109
Genel	99,7	14,4	72,8	132	101	14,1	66,1	131

Çizelge 3.18. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=4)				b) Toprak (n=3)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
18	88,3	3,95	84,3	91,9	99,9	1,17	98,6	101
31	94,7	2,96	92,5	99,0	104	5,44	98,4	109
28	89,6	4,49	84,9	94,6	96,4	4,33	92,4	101
20	82,9	2,25	80,0	85,4	90,2	2,31	87,9	92,5
52	93,7	4,47	89,7	99,1	105	1,78	103	107
44	93,3	3,59	89,5	97,0	105	1,65	103	106
101	94,1	0,896	93,0	95,2	94,8	0,706	94,2	95,6
153	99,2	1,17	98,2	101	93,2	4,63	88,3	97,5
118	92,1	0,681	91,6	93,1	93,9	0,528	93,4	94,5
149	96,1	0,770	95,4	96,8	92,3	3,15	88,6	94,4
105	91,8	1,58	89,7	93,4	93,2	1,09	92,3	94,4
138	93,7	0,871	92,7	94,5	89,3	5,38	84,2	94,9
180	101	1,97	98,4	103	103	2,61	99,8	105
170	96,5	0,98	95,5	97,7	98,5	2,22	96,2	101
194	105	11,1	94,2	120	74,9	1,08	73,7	75,7
Genel	94,1	6,12	80,0	120	95,5	7,98	73,7	109

Çizelge 3.19. Azot ile ileri deriştirme uygulaması sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=4)				b) Toprak (n=3)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
¹³ C-PCB 28	87,4	4,88	81,7	91,6	95,4	4,26	91,0	99,5
¹³ C-PCB 52	91,8	4,36	86,9	96,5	95,9	4,68	91,5	101
¹³ C-PCB 101	101	4,14	97,2	106	99,7	3,84	95,3	102
¹³ C-PCB 153	102	2,69	98,3	105	97,7	2,65	94,6	99,4
d ₈ -p,p'-DDT	128	8,58	119	135	102	5,15	97,0	107
¹³ C-PCB 138	101	1,80	98,3	102	98,8	1,96	97,5	101
¹³ C-PCB 180	108	2,15	106	111	94,8	6,47	87,3	98,9
Genel	103	13,0	81,7	135	97,7	4,37	87,3	107

3.8.3.3. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması

Döner buharlaştırıcı ile deriştirme işleminde geri kazanım veriminin belirlenmesi amacıyla erlenlere 400 ml çözücü koyularak içerisine sentetik çözelti ve geri kazanım standardı eklenmiştir. Buharlaştırıcıda çözücü hacmi yaklaşık 5 ml'ye düşürülerek azot gazı uygulaması ile de 1 ml'ye düşürülmüş ve GC-MS'de analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanan geri kazanım verimleri Çizelge 3.20 (OCP), Çizelge 3.21 (PCB) ve Çizelge 3.22'de (geri kazanım bileşikleri) verilmiştir. Hava örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için %86,1±19,1 (42,2-133), PCB bileşikleri için %83,2±8,15 (60,7-94,4), geri kazanım standartları için ise %84,5±6,18 (66,3-93,0) olarak bulunmuştur. Toprak örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları ise OCP bileşikleri için %104±10,5 (81,4-128), PCB bileşikleri için %104±11,0 (74,1-132), geri kazanım standartları için ise %94,3±18,9 (68,1-123) olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.20. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=3)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
PeCB	75,5	5,39	71,7	79,3	96,4	4,70	91,1	99,7
α -HCH	103	22,7	86,4	119	110	7,86	101	115
HCB	69,9	1,23	69,0	70,8	91,3	1,65	89,9	93,1
β -HCH	94,2	3,19	92,0	96,5	106	0,839	105	106
γ -HCH	83,9	3,14	81,7	86,1	96,1	5,02	90,5	100
δ -HCH	74,2	2,56	72,4	76,0	101	6,30	94,7	107
Heptaklor	111	4,77	108	115	117	2,29	114	118
Aldrin	74,7	2,04	73,2	76,1	98,9	2,31	97,4	102
Isodrin	72,3	0,389	72,1	72,6	107	4,15	104	112
Cis-HEPX	78,0	7,51	72,7	83,3	93,8	1,85	91,7	95,2
Oksiklordan	89,5	2,51	87,7	91,2	101	6,25	97,1	108
Trans-HEPX	91,0	13,7	81,3	101	123	4,69	119	128
<i>o,p'</i> -DDE	80,8	0,941	80,1	81,5	111	3,03	109	114
TC	115	21,4	99,7	130	99,8	4,77	96,7	105
CC	75,5	14,1	65,5	85,5	100	8,11	91,8	108
α -endosülfan	91,6	2,37	89,9	93,3	104	9,85	92,5	110
Trans-nonaklor	64,4	25,5	46,4	82,5	93,3	4,14	89,1	97,4
<i>p,p'</i> -DDE	83,3	3,29	80,9	85,6	110	2,79	107	113
<i>o,p'</i> -DDD	75,8	1,88	74,5	77,2	113	3,40	110	117
Dieldrin	77,7	0,843	77,1	78,2	117	3,38	113	119
Endrin	90,2	8,98	83,9	96,6	85,9	4,94	81,4	91,2
<i>p,p'</i> -DDD	73,2	3,53	70,7	75,7	117	2,29	116	120
β -endosülfan	98,1	9,03	91,7	104	99,7	13,6	89,2	115
<i>o,p'</i> -DDT	67,2	1,04	66,4	67,9	96,7	2,78	94,4	99,8
Cis-nonaklor	53,0	15,4	42,2	63,9	95,5	7,73	87,8	103
<i>p,p'</i> -DDT	121	5,14	118	125	114	9,22	105	124
Metoksiklor	129	5,69	125	133	119	2,03	117	121
Mireks	98,7	15,7	87,6	110	100	2,53	98,4	103
Genel	86,1	19,1	42,2	133	104	10,5	81,4	128

Çizelge 3.21. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=3)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
18	84,8	6,86	79,9	89,6	107	2,64	104	109
31	94,0	0,140	93,9	94,1	125	4,45	122	130
28	94,0	0,555	93,6	94,4	125	10,8	112	132
20	81,4	2,04	80,0	82,9	108	2,18	106	110
52	88,4	4,55	85,1	91,6	103	1,87	101	105
44	87,7	2,97	85,6	89,8	105	1,85	104	107
101	85,2	0,766	84,7	85,7	105	0,462	104	105
153	78,2	7,91	72,6	83,8	93,8	2,08	92,5	96,2
118	85,1	1,65	84,0	86,3	105	0,882	105	106
149	78,1	9,51	71,4	84,8	99,5	4,14	95,7	104
105	83,1	2,31	81,5	84,7	103	2,06	101	104
138	75,1	10,2	67,9	82,3	95,0	2,09	92,8	97,0
180	87,6	5,11	84,0	91,2	102	5,49	96,2	107
170	80,3	4,15	77,3	83,2	94,6	9,34	83,9	101
194	65,7	7,18	60,7	70,8	94,0	19,4	74,1	113
Genel	83,2	8,15	60,7	94,4	104	11,0	74,1	132

Çizelge 3.22. Döner buharlaştırıcı ile deriştirme uygulaması sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=3)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
¹³ C-PCB 28	85,0	0,987	84,3	85,7	112	7,58	104	118
¹³ C-PCB 52	81,7	0,879	81,0	82,3	107	7,02	98,6	111
¹³ C-PCB 101	85,4	4,46	82,2	88,5	105	10,1	93,7	114
¹³ C-PCB 153	87,2	4,46	84,0	90,3	72,5	3,87	68,1	75,2
d ₈ -p,p'-DDT	90,1	4,02	87,3	93,0	114	7,36	109	123
¹³ C-PCB 138	86,0	2,08	84,5	87,5	73,8	1,61	72,5	75,6
¹³ C-PCB 180	76,1	13,9	66,3	86,0	76,3	3,34	74,1	80,2
Genel	84,5	6,18	66,3	93,0	94,3	18,9	68,1	123

3.8.3.4. Kolon ile temizleme uygulaması

OCP ve PCB bileşiklerinin kolon ile temizleme işleminde geri kazanım verimlerinin belirlenmesi amacıyla sırasıyla cam yünü, %6 deaktive alümina (hava örneklerini temsil eden örnekler için 1 gr, toprak örneklerini temsil eden örnekler için 3 gr) ve 1 cm Na₂SO₄ ile kolonlar hazırlanmıştır. 1 ml sentetik çözelti ve geri kazanım standardı kolonda temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen çözücü döner buharlaştırıcı ile deriştirme ve azot gazı ile ileri deriştirme uygulamaları ile 1 ml'ye düşürülerek GC-MS'de analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanan geri kazanım verimleri Çizelge 3.23 (OCP), Çizelge 3.24 (PCB) ve Çizelge 3.25'te (geri kazanım bileşikleri) verilmiştir. Hava örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için %96,5±15,9 (60,1-151), PCB bileşikleri için %101±10,9 (84,8-135) geri kazanım standartları için ise %89,8±11,2 (70,3-113) olarak bulunmuştur. Toprak örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için %93,0±13,2 (53,1-123), PCB bileşikleri için %98,3±10,1 (77,8-121), geri kazanım standartları için ise %81,6±11,1 (65,9-102) olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.23. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu OCP bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=5)				b) Toprak (n=4)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
PeCB	80,5	5,77	74,9	89,3	81,2	4,02	76,2	86,0
α -HCH	89,7	13,1	77,7	109	88,6	8,06	77,2	95,1
HCB	91,1	8,18	83,7	104	83,2	4,69	79,1	87,6
β -HCH	87,9	3,21	83,7	91,6	89,6	8,63	77,1	97,1
γ -HCH	80,1	4,74	73,2	85,4	81,6	7,72	70,4	88,3
δ -HCH	76,0	4,55	70,4	83,1	80,4	6,13	76,3	89,5
Heptaklor	105	2,94	99,9	107	87,3	10,6	71,7	94,6
Aldrin	82,7	2,63	79,9	86,5	86,7	8,64	74,6	94,0
Isodrin	91,3	3,50	86,4	96,2	93,0	4,20	88,9	98,4
<i>Cis</i> -HEPX	106	17,7	85,6	132	90,5	3,55	86,1	94,6
Oksiklordan	88,7	2,88	83,7	90,8	93,7	9,74	79,1	99,3
<i>Trans</i> -HEPX	100	2,57	96,3	103	105	14,8	84,7	118
<i>o,p'</i> -DDE	96,8	1,80	94,6	98,9	96,9	8,92	84,0	104
TC	109	9,20	97,2	123	98,2	8,51	89,0	109
CC	106	7,98	98,7	118	99,2	9,27	90,4	112
α -endosülfan	97,0	8,80	84,9	109	100	12,6	82,2	111
<i>Trans</i> -nonaklor	138	13,4	119	151	98,0	8,55	87,7	106
<i>p,p'</i> -DDE	97,6	1,64	95,1	99,3	96,5	8,64	83,9	103
<i>o,p'</i> -DDD	102	2,58	98,1	105	104	6,44	94,5	109
Dieldrin	101	4,85	94,4	106	102	11,1	85,4	110
Endrin	72,6	9,35	60,1	83,1	76,0	8,52	66,7	83,5
<i>p,p'</i> -DDD	102	2,60	98,3	105	106	7,95	94,6	112
β -endosülfan	108	15,4	86,2	126	115	8,60	103	123
<i>o,p'</i> -DDT	74,2	1,76	72,7	77,1	103	5,94	93,9	107
<i>Cis</i> -nonaklor	91,0	11,9	76,3	109	78,6	5,85	71,8	86,0
<i>p,p'</i> -DDT	120	6,20	110	126	86,1	19,0	58,1	100
Metoksiklor	104	14,6	89,8	126	74,6	14,7	53,1	86,5
Mireks	106	9,49	96,1	119	110	3,82	105	114
Genel	96,5	15,9	60,1	151	93,0	13,2	53,1	123

Çizelge 3.24. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu PCB bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=5)				b) Toprak (n=4)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
18	90,0	3,94	85,8	95,9	89,6	6,14	80,5	93,7
31	96,8	3,16	93,0	100	93,3	11,4	77,8	105
28	111	7,80	97,7	118	114	8,75	102	121
20	93,5	2,48	91,2	97,4	91,2	7,52	80,1	96,5
52	89,9	2,02	88,3	93,1	90,7	7,82	79,3	96,9
44	92,1	1,58	90,7	94,5	93,1	8,12	81,0	98,6
101	99,7	5,13	93,4	107	96,4	9,57	82,3	103
153	107	13,9	93,2	129	94,6	4,88	90,5	102
118	98,7	4,43	94,3	105	94,8	7,68	83,7	101
149	113	13,6	97,8	135	99,4	4,55	95,5	106
105	100	6,23	94,1	110	96,4	7,80	84,8	101
138	110	15,3	94,2	134	100	1,84	98,0	102
180	106	6,37	99,3	116	104	5,92	97,6	111
170	113	8,49	106	126	117	3,11	112	119
194	94,5	6,99	84,8	104	99,3	7,87	89,1	107
Genel	101	10,9	84,8	135	98,3	10,1	77,8	121

Çizelge 3.25. Kolon ile temizleme uygulaması sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=5)				b) Toprak (n=4)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
¹³ C-PCB 28	96,6	2,69	94,0	101	89,1	9,75	79,6	98,5
¹³ C-PCB 52	94,2	1,43	92,0	96,0	85,8	9,70	77,3	94,5
¹³ C-PCB 101	91,6	3,10	87,9	95,5	84,1	10,6	74,7	93,3
¹³ C-PCB 153	78,9	7,73	70,3	91,2	70,8	3,57	65,9	73,7
d ₈ -p,p'-DDT	107	3,96	103	113	94,5	8,17	84,2	102
¹³ C-PCB 138	77,8	7,19	71,5	89,8	70,0	1,08	68,8	71,2
¹³ C-PCB 180	82,6	8,05	74,6	95,9	76,8	6,03	72,2	85,6
Genel	89,8	11,2	70,3	113	81,6	11,1	65,9	102

3.8.3.5. Tüm özütleme sürecinin uygulanması

Sokslet özütleme ve devamında yukarıdaki aşamaların uygulanması sonucu tüm süreç boyunca bileşiklerin geri kazanım veriminin hesaplanması amacıyla erlenlere 400 ml çözücü konulmuş ve sentetik çözelti ile geri kazanım standardı eklenmiştir. 18 saat özütleme süreci sonunda sırasıyla döner buharlaştırıcı ile deriştirme, azot gazı ile deriştirme, kolonda temizleme, tekrar döner buharlaştırıcı ve azot gazı ile deriştirme işlemleri sonucunda 1 ml'ye düşürülen örnekler GC-MS'de analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre hesaplanan geri kazanım verimleri Çizelge 3.26 (OCP), Çizelge 3.27 (PCB) ve Çizelge 3.28'de (geri kazanım bileşikleri) verilmiştir. Hava örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için %81,4±14,1 (60,1-117), PCB bileşikleri için %75,0±6,59 (64,5-95,0), geri kazanım standartları için ise %79,4±9,74 (69,5-104) olarak bulunmuştur. Toprak örneklerini temsil eden analizlerdeki geri kazanım oranları; OCP bileşikleri için %97,9±19,5 (61,3-130), PCB bileşikleri için %100±14,1 (72,2-124), geri kazanım standartları için ise %92,0±13,1 (72,8-117) olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.26. Tüm özütleme sürecinde OCP bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=2)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
PeCB	61,1	0,825	60,5	61,6	66,0	6,67	61,3	70,7
α -HCH	80,7	9,01	74,3	87,1	78,3	0,280	78,1	78,5
HCB	70,7	1,02	70,0	71,5	68,9	10,0	61,8	75,9
β -HCH	89,9	7,77	84,4	95,4	80,0	4,43	76,9	83,1
γ -HCH	84,4	0,939	83,8	85,1	110	15,8	99,1	121
δ -HCH	77,0	6,10	72,7	81,4	69,7	0,862	69,1	70,3
Heptaklor	101	3,02	99,2	104	94,9	13,7	85,2	105
Aldrin	75,8	3,45	73,4	78,3	106	3,61	104	109
Isodrin	75,7	2,01	74,3	77,1	93,4	10,1	86,3	101
Cis-HEPX	75,4	6,21	71,0	79,8	84,1	2,56	82,3	85,9
Oksiklordan	89,2	8,74	83,0	95,3	94,5	5,33	90,7	98,3
Trans-HEPX	86,2	2,90	84,2	88,3	88,8	13,5	79,2	98,4
<i>o,p'</i> - DDE	71,4	4,81	68,0	74,8	119	3,80	116	122
TC	91,3	8,89	85,0	97,5	95,2	24,4	78,0	112
CC	85,5	10,9	77,8	93,2	99,9	17,4	87,6	112
α -endosülfan	74,0	2,62	72,1	75,8	113	15,2	103	124
Trans-nonaklor	77,7	1,76	76,5	78,9	101	27,8	80,9	120
<i>p,p'</i> -DDE	73,7	6,38	69,2	78,2	118	5,44	114	122
<i>o,p'</i> -DDD	65,5	6,42	61,0	70,1	129	0,143	129	129
Dieldrin	71,8	0,037	71,8	71,8	114	5,71	110	118
Endrin	73,5	4,11	70,6	76,4	93,6	14,2	83,6	104
<i>p,p'</i> -DDD	63,4	4,63	60,1	66,6	98,2	6,89	93,3	103
β -endosülfan	110	5,08	106	113	70,4	4,61	67,2	73,7
<i>o,p'</i> -DDT	84,7	7,87	79,2	90,3	110	6,51	105	114
Cis-nonaklor	76,0	5,43	72,1	79,8	113	5,11	109	116
<i>p,p'</i> -DDT	107	6,59	102	111	128	3,05	125	130
Metoksiklor	116	2,25	114	117	118	2,79	116	120
Mireks	71,2	3,06	69,0	73,3	87,4	6,72	82,6	92,1
Genel	81,4	14,1	60,1	117	97,9	19,5	61,3	130

Çizelge 3.27. Tüm özütleme sürecinde PCB bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=2)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
18	72,2	2,42	70,5	73,9	114	10,2	106	121
31	73,4	0,110	73,3	73,5	107	15,2	96,4	118
28	77,1	2,19	75,6	78,7	111	18,0	98,3	124
20	72,4	2,97	70,3	74,5	104	11,9	95,6	112
52	79,9	2,38	78,2	81,6	104	13,8	94,5	114
44	80,0	4,05	77,2	82,9	116	4,72	112	119
101	72,1	5,15	68,5	75,7	84,1	4,85	80,7	87,6
153	73,7	5,29	70,0	77,4	101	15,7	89,9	112
118	73,6	4,12	70,7	76,5	98,4	8,84	92,1	105
149	72,2	6,45	67,6	76,8	106	17,2	93,8	118
105	72,4	3,56	69,9	74,9	96,8	11,2	88,8	105
138	70,4	5,99	66,2	74,7	105	13,8	94,9	114
180	79,8	9,67	72,9	86,6	80,2	8,93	73,9	86,5
170	90,2	6,81	85,4	95,0	80,8	12,2	72,2	89,4
194	65,8	1,93	64,5	67,2	91,9	3,55	89,4	94,4
Genel	75,0	6,59	64,5	95,0	100	14,1	72,2	124

Çizelge 3.28. Tüm özütleme sürecinde geri kazanım bileşikleri geri kazanım oranları (%)

Bileşik	a) Hava (n=2)				b) Toprak (n=2)			
	Ort.	SS	Min.	Maks.	Ort.	SS	Min.	Maks.
¹³ C-PCB 28	71,1	2,25	69,5	72,7	108	12,8	98,6	117
¹³ C-PCB 52	72,9	2,30	71,3	74,5	98,7	12,0	90,2	107
¹³ C-PCB 101	77,6	4,25	74,6	80,6	96,9	5,08	93,3	100
¹³ C-PCB 153	76,1	6,93	71,2	81,0	76,3	4,91	72,8	79,7
<i>d</i> ₈ - <i>p,p'</i> -DDT	98,3	8,23	92,5	104	102	1,31	101	103
¹³ C-PCB 138	76,7	7,24	71,6	81,8	78,4	5,31	74,7	82,2
¹³ C-PCB 180	83,1	5,37	79,3	86,8	83,5	2,52	81,8	85,3
Genel	79,4	9,74	69,5	104	92,0	13,1	72,8	117

3.8.3.6. Sertifikalı referans madde (CRM) ile yapılan analizler

Sertifikalı referans maddeler, analiz yönteminin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin değerlendirilebilmesi amacıyla kullanılan standart çözeltiler ya da saha örneklerini temsil edebilecek nitelikte matrislerdir. Dolayısıyla, tüm özütleme süreci ve analizlerde geri kazanım veriminin hesaplanması için sentetik çözeltilerle yapılan ön denemelerin yanı sıra analizlerin doğruluğu ve güvenilirliğini kanıtlamak amacıyla PCB (Fluka, CRM963) ve OCP (Fluka, CRM818) bileşiklerini içeren sertifikalı referans toprak örneği kullanılmıştır. Bu örneklerden 1'er gram alınarak karışım haline getirilmiş, geri kazanım bileşiklerini de eklenerek analiz edilmiştir. Analiz sonucunda PCB ve OCP bileşiklerinin geri kazanım verimleri hesaplanarak sertifika değerleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.29 ve Çizelge 3.30). Bunun yanı sıra geri kazanım bileşiklerine ait değerler Çizelge 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.29. Sertifikalı referans madde analizi sonucu OCP bileşiklerini geri kazanımı (n=4)

Bileşik	Sertifika değeri (µg/kg)	Güvenli aralık (µg/kg)	Tahmin aralığı (µg/kg)	Geri kazanım (%)	
				Ort.±SS	Min.-Maks
α-HCH	365±35,9	331-400	174-557	98,8±3,67	94,5-103
β-HCH	253±18,1	236-271	157-349	83±4,37	78,3-87,0
γ-HCH	268±24,5	243-292	137-399	97,9±4,08	92,8-103
δ-HCH	137±11,7	125-149	74,6-200	120±13,2	108-131
Heptaklor	69,4±10,4	59,7-79,0	13,7-125	78,0±6,03	73,1-86,7
Aldrin	104±10,1	94,0-114	50,0-158	78,4±2,79	75,7-82,0
TC	53,4±6,41	47,5-59,3	21,6-85,3	111±6,96	104-120
CC	366±40,2	329-403	167-565	109±4,41	105-115
α-endosülfan	224±21,1	202-246	111-337	107±8,96	95,6-117
<i>p,p'</i> -DDE	113±9,22	104-123	64,2-163	96,5±5,19	90,1-103
<i>p,p'</i> -DDD	103±11,3	92,4-114	42,8-164	119±6,14	112-126
Dieldrin	368±34,9	334-402	181-554	102±3,71	98,9-107
β-endosülfan	353±35,8	317-389	161-544	108±6,05	102-115
<i>p,p'</i> -DDT	222±24,8	199-245	89,4-355	123±4,07	117-125
Metoksiklor	329±33,8	296-361	148-509	132±14,2	120-152
Genel				104±16,8	73,1-152

Çizelge 3.30. Sertifikalı referans madde analizi sonucu PCB bileşikleri geri kazanımı (n=4)

PCB #	Sertifika değeri (µg/kg)	Güvenli aralık (µg/kg)	Tahmin aralığı (µg/kg)	Geri kazanım (%)	
				Ort.±SS	Min.-Maks.
28	183±32,3	157-210	107-260	86,8±5,07	81,4-92,0
52	262±43,7	214-310	110-415	62,3±4,06	57,8-66,8
101	85,8±18,5	65,7-106	39,9-132	91,7±3,51	88,3-94,9
153	158±15,9	142-173	119-196	75,3±3,09	71,6-78,4
118	254±42,1	212-296	109-400	80,1±2,07	77,3-82,2
105	89,4±6,26	83,3-95,6	69,0-110	79,2±2,34	76,8-82,1
138	184±105	92,7-275	0-437	110±1,85	108-112
180	114±46,8	72,6-155	1,45-226	95,7±2,15	92,9-97,5
Genel				85,1±13,9	57,8-112

Çizelge 3.31. Sertifikalı referans madde analizi sonucu geri kazanım bileşikleri geri kazanımı (n=4)

Bileşik	Ort.	SS	Min.	Maks.
¹³ C-PCB 28	87,2	6,98	76,9	92,3
¹³ C-PCB 52	80,5	7,02	72,7	87,9
¹³ C-PCB 101	92,3	4,89	85,5	96,6
¹³ C-PCB 153	83,7	4,75	76,7	86,8
d ₈ -p,p'-DDT	109	7,30	100	116
¹³ C-PCB 138	88,5	4,12	82,9	92,9
¹³ C-PCB 180	111	4,33	107	116
Genel	93,1	12,4	72,7	116

3.8.4. Geri kazanım verimleri

Örneklerde geri kazanımı belirlemek amacıyla analiz öncesinde her örneğe geri kazanım bileşikleri eklenmiştir. Örneklerde her bir bileşikten 10 ng olarak şekilde geri kazanım bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşiklerin analiz sonunda hesaplanan geri kazanım verimleri Çizelge 3.32'de verilmiştir.

Çizelge 3.32. Analiz edilen örneklerdeki geri kazanım verimleri, % (Ort±SS)

Geri kazanım bileşiği	Ön izleme hava	Ön izleme toprak	Detaylı izleme hava	Detaylı izleme toprak
PCB 28	89,6±12,9	77,4±7,16	94,4±7,90	85,3±6,37
PCB 52	77,1±6,61	75,8±8,90	91,7±10,1	84,2±5,09
PCB 101	76,0±6,35	82,4±8,20	82,1±11,3	82,2±7,23
PCB 138	94,9±11,2	71,5±5,80	85,8±14,8	83,4±10,5
PCB 153	82,4±13,8	78,4±6,93	82,2±13,9	81,0±13,0
PCB 180	84,4±12,6	74,3±4,60	94,4±14,6	78,2±14,5
d _{8-p,p'} -DDT	91,9±17,1	77,6±12,2	87,2±11,2	83,3±12,0

3.8.5. Laboratuvar ve saha kontrol örnekleri

Sadece çözücü içeren özütleyiciler hava örnekleri için, içerisinde Na₂SO₄ bulunan özütleme kartuşları ise toprak örnekleri için kontrol olarak kullanılmıştır. Toprak ve hava kontrol örnekleri, her 5 örnekte 1 olacak şekilde uygulanmıştır. Saha örneklemede kullanılmak üzere bölgeye götürülen PÜK disklerden bir tanesi PHÖ sistemine yerleştirildikten 1 dakika sonra çıkarılarak çift kat alüminyum folyo içerisinde laboratuvara getirilmiştir. Hava örnekleri gibi analize tabi tutulan diskler, saha kontrol örneği olarak her örneklemede uygulanmıştır. GC-MS-NCI modunda yapılan OCP analizlerinde laboratuvar ve saha kontrol örneklerinde kirletici tespit edilememiştir. GC-MS-EI modunda yapılan PCB analizlerinde tespit edilen bileşikler Çizelge 3.33'de özetlenmiştir. Kontrol örneklerinde tespit edilen derişimler, örneklerde tespit edilenlerden en az 10 kat daha düşük ise (UNEP 2007) düzeltme yapılmamış, aksi takdirde kontrol örneklerinde tespit edilen derişimlerin ortalaması örnekte tespit edilen değerden çıkarılarak düzeltme yapılmıştır.

Çizelge 3.33. Laboratuvar ve saha kontrol örnekleri sonuçları

Analiz edilen örnekler	Tespit edilen kimyasallar	Kimyasal tespit edilen örnek sayısı	Derişim, ng/ml Min.-Maks. (Ort.±SS)
Laboratuvar kontrol örnekleri (n=23)	PCB-18	1	0,385
	PCB-20	2	0,417-2,26
	PCB-52	4	0,846-1,37 (1,11±0,222)
	PCB-170	1	0,173
	PCB-194	1	3,85
Saha kontrol örnekleri (n=9)	PCB-194	2	2,70-4,48

3.8.6. Kalibrasyon kontrol standardı

GC-MS analizleri sırasında kalibrasyonu test etmek amacıyla PCB ve OCP bileşiklerine ait kalibrasyon standartlarından orta değerde olan standart GC-MS-EI modda yapılan analizlerde her 10 örnekte bir; GC-MS-NCI modda yapılan analizlerde

her 20 örnekte bir analiz edilerek kalibrasyon eğrilerinin geçerliliği test edilmiştir. Standart derişimindeki değişimin %20'den yüksek olması durumunda kalibrasyon yenilenerek analize devam edilmiştir.

3.9. Kirletici Kaynaklarının Belirlenmesi

3.9.1. Fugasite hesapları

Kirleticilerin hava-toprak arasındaki dağılımının belirlenmesi, toprakta depolanma veya toprağın hava için ikincil kirletici kaynağı olup olmadığının belirlenmesi kirletici kaynaklarının değerlendirilmesi açısından önemlidir. Hidrofobik maddelerin toprak ve hava arasındaki dağılımı ve denge durumu "fugasite" kavramı ile belirlenebilir. Fugasite kavramı ilk defa 1901'de Gilbert Newton Lewis tarafından "kimyasal potansiyel" kavramına alternatif olarak ortaya çıkarılmıştır (Mackay 2001). Kökeni Latince "*fugere*" kelimesinden gelmekte olup "uçma" veya "kaçma" eğilimi anlamını taşımakta ve bir kimyasalın farklı çevresel ortamlarda bulunma eğilimi olarak ifade edilmektedir (Mackay 2001). KOK'lar fizikokimyasal özellikleri nedeniyle çevresel ortamlar arasında taşınma eğilimi göstermektedir. Bu çalışma kapsamında incelenen kimyasallar için taşınımın yönünü belirlemek amacıyla hava ve toprak örneklerinde tespit edilen kimyasalların derişiminden yola çıkarak literatürde yer alan eşitliklere göre fugasite hesapları yapılmıştır. PÜK disklerin genellikle gaz fazındaki kirleticileri örneklediği kabul edilmekle birlikte güncel çalışmalar önemli ölçüde partikül faz örnekleme yapığını da göstermiştir (Harner vd 2014, Markovic vd 2015). Hava-toprak değişim katsayısının hesaplanmasında gaz fazındaki derişimler kullanıldığından öncelikle havada tespit edilen kirleticilerin gaz faz derişimleri hesaplanmıştır. Yarı uçucu organik kirleticilerin gaz ve partikül faz arasındaki dağılımı gaz-partikül değişim katsayısı (K_p , $m^3/\mu g$) ile Eşitlik ((3.10))'da gösterildiği şekilde açıklanmaktadır (Harner ve Bidleman 1998).

$$K_p = \frac{C_p / C_{TSP}}{C_g} \quad (3.10)$$

C_p : partikül fazdaki derişim (ng/m^3); C_g : gaz fazdaki derişim (ng/m^3), C_{TSP} : havadaki toplam partikül madde derişimi ($\mu g/m^3$).

K_p , oktanol-hava değişim katsayısı (K_{OA}) ve partiküllerin organik madde fraksiyonu (f_{OM}) kullanılarak Eşitlik ((3.11))'e göre; gaz fazdaki derişim ise Eşitlik ((3.12))'ye göre hesaplanır (Harner ve Bidleman 1998).

$$\log K_p = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11,91 \quad (3.11)$$

$$C_g = C_t \times \left\{ 1 - \left[(K_p \times C_{TSP}) / (1 + (K_p \times C_{TSP})) \right] \right\} \quad (3.12)$$

C_t : örneklerde tespit edilen toplam kirletici derişimi (ng/m^3).

Her bir kimyasal için K_{OA} değerleri Harner'dan (2015) alınmıştır. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Hava Kalitesi İzleme İstasyonlarına ait verilerden Antalya için ölçülmüş olan PM_{10} derişimleri her bir örnekleme dönemi için temin edilmiş ve C_{TSP} değeri için bu veriler kullanılmıştır. PM_{10} değerleri 32-60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aralığında değişmektedir. Partikül maddenin organik madde fraksiyonuna (f_{OM}) dair Antalya'ya ait ölçüm sonucu bulunamadığından, Dumanoglu vd'nden (2017) alınan kırsal bölgede analiz edilmiş olan %53 değeri kabul edilmiştir. Organik madde fraksiyonu organik karbon fraksiyonunun 1,5 katı olarak kabul edilmiştir (Dumanoglu vd 2017).

Kirleticilerin gaz fazındaki derişimlerinin hesaplanmasının ardından hava-toprak arasındaki değişimleri belirlenmiştir. Kirleticinin hava-toprak arasındaki dağılımı hava-toprak değişim katsayısı (K_{SA}) ile Eşitlik ((3.13))'e göre açıklanmaktadır (Meijer vd 2003). K_{SA} değerleri Hippelein ve McLachlan'ın (1998) K_{SA} ile K_{OA} ve toprağın organik karbon fraksiyonunu (\emptyset_{OC}) ilişkilendirdiği eşitlik (Eşitlik (3.14)) ile hesaplanmıştır.

$$K_{SA} = \frac{K_s \times \rho_s}{C_g} \quad (3.13)$$

$$K_{SA} = 0,411 \times \rho_s \times \emptyset_{OC} \times K_{OA} \quad (3.14)$$

ρ_s : toprak yoğunluğu (kg/L), \emptyset_{OC} : toprakta tespit edilen organik karbon fraksiyonudur. Son olarak fugasite fraksiyonu Eşitlik ((3.15)) ile hesaplanmıştır.

$$ff = \frac{f_s}{f_s + f_a} = \frac{(C_s \times \rho_s / K_{SA})}{[(C_s \times \rho_s / K_{SA}) + C_g]} \quad (3.15)$$

Hesaplamalar sonrası taşınımın hangi yönde olduğu ff değerine göre belirlenmektedir. Bu değer 0,5'den küçük ise havadan toprağa depolanma, 0,5'den büyük ise topraktan buharlaşma yoluyla havaya doğru geçiş, 0,5'e eşit ise hava-toprak arasında denge olduğu şeklinde yorumlanmaktadır. Ancak, hesaplamalardaki potansiyel hataların ve diğer belirsizliklerin dikkate alınması ve ff için toplam hatanın belirlenmesi gerekmektedir. Buradaki toplam hata C_g , C_s , ve K_{SA} değişkenlerinden gelecek hatalara bağlı olarak Eşitlik ((3.16)) ile ifade edilmiş olup, toplam hata Moffat'a (1988) göre Eşitlik ((3.17)) ile hesaplanmıştır.

$$HKF = f [C_g, K_{SA}, C_s] \quad (3.16)$$

$$Hata = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_g}{C_g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_s}{C_s}\right)^2 + \left(\frac{\Delta K_{SA}}{K_{SA}}\right)^2} \quad (3.17)$$

HKF: hata kaynakları fonksiyonu.

C_g ve C_s için hata %15, K_{SA} için ise %25 olarak kabul edilmiştir (Dumanoğlu vd 2017).

Hesaplama sonucunda eşitlikten gelen toplam hata değeri 0,16 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, ff değeri $0,5 \pm 0,16$ (0,34-0,66) olarak belirlenmiştir. 0,34'ten küçük ff değerleri havadan toprağa depolanma, 0,66'dan büyük değerler topraktan havaya geçiş ve 0,34-0,66 arasında kalan değerler hava-toprak arasında dengede olarak kabul edilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

3.9.2. Geri yörünge analizi

Kirleticilerin uzun mesafeli taşınımının belirlenmesi bazı geri izleme modelleri ile sağlanabilmektedir. Böylece, örnekleme noktasında tespit edilen kirleticilerin içinde bulunduğu hava kütesinin bu noktaya gelmeden önce atmosferde izlediği yol tahmin edilmektedir. Bu çalışmada, hava kütlelerinin hareketinin izlenmesi ve olası uzun mesafe taşınımının belirlenebilmesi için National Oceanic and Atmospheric Administration's (NOAA) Air Resources Laboratory (ARL) tarafından geliştirilmiş olan coğrafi bilgi sistemi tabanlı TrajStat yazılımı kullanılmıştır (Wang vd 2009b). Modelde ARL Global Data Assimilation System (GDAS) tarafından sağlanan meteorolojik veriler kullanılmıştır. GDAS veri sistemi tüm dünyayı kapsayan sıcaklık, basınç, rüzgar hızı ve yönü gibi verileri içeren geniş kapsamlı veri setidir. Geri yörünge analizinde meteorolojik verilerin yanı sıra tanımlanması gereken diğer girdi parametreleri ise başlangıç yüksekliği, örnekleme noktası koordinatları, maksimum uç nokta yüksekliği ve yörünge uzunluğudur. Çalışma kapsamında yapılan modellemede, yörünge uzunluğu 120 saat olarak sabit tutulmuş ve başlangıç yüksekliği 500 m olarak seçilmiştir. Maksimum uç nokta yüksekliği ise 10.000 m ile sınırlandırılmıştır. Model, detaylı izleme kapsamında yapılan dört örnekleme periyodu boyunca günlük olarak çalıştırılmış mevsimsel olarak kümeleme analizi yapılmıştır.

3.10. Sağlık Riski Değerlendirmesi

Risk değerlendirme, eldeki toksisite verilerinden hareketle, bir maddenin ölçülebilen miktarda ve ön görülen koşullarda kullanımı ile kişilerde, toplumda ve çevrede ortaya çıkabilecek muhtemel zararlı etkilerin değerlendirilmesidir (Asante-Duah 1993). Çevresel ortamlarda bulunan toksik kimyasallar insan vücuduna beslenme, temas, soluma ve partiküller ile girebilir. Tez çalışmada gıdalar üzerinde OCP ve PCB analizi yapılmadığı için beslenme yoluyla alım değerlendirilmemiştir. Hava ortamında tespit edilen kirletici seviyelerinden yola çıkarak temas ve soluma sonucu oluşabilecek kanserojen ve kanserojen olmayan sağlık riski belirlenmiştir. Toprak ortamında tespit edilen kirleticiler için ise temas, soluma esnasında toprak partiküllerinin alınması ve partiküllerin yanlışlıkla yutulması sonucu oluşabilecek kanserojen ve kanserojen olmayan riskler hesaplanmıştır.

3.10.1. Maruziyet değerlendirme

Maruziyet değerlendirme aşamasında öncelikle söz konusu kirleticilere hava veya toprak yoluyla maruz kalınması sonucu kişilerin kronik günlük alım miktarları

belirlenmiştir. Kanser riski ve kanserojen olmayan riskin hesaplanmasında USEPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı, United States Environmental Protection Agency) tarafından önerilen eşitlikler kullanılmıştır (USEPA 1992).

Risk hesaplamalarında havada tespit edilen kirleticiler için kronik günlük alım Eşitlik (3.18) ve (3.19) ile hesaplanmıştır.

$$CDI_{temas} = \frac{C_{hava} \times K_p \times SA \times ED \times EF}{BW \times AT \times CF} \quad (3.18)$$

$$CDI_{soluma} = \frac{C_{hava} \times IR_{hava} \times ED \times EF}{BW \times AT \times CF} \quad (3.19)$$

CDI_{temas} : deriye temas yoluyla kronik günlük alım (mg/kg-gün),

CDI_{soluma} : soluma yoluyla kronik günlük alım (mg/kg-gün),

C_{hava} : kirleticinin havadaki derişimi (pg/m^3),

K_p : derinin geçirgenlik katsayısı (kimyasala bağlı faktör)

SA : vücut yüzey alanı (cm^2),

ED : maruziyet süresi (yıl),

EF : maruziyet sıklığı (gün/yıl),

BW : ortalama vücut ağırlığı (kg),

AT : ortalama yaşam süresi (gün),

IR_{hava} : soluma hızı ($m^3/gün$),

Toprak analizleri sonucunda tespit edilen kirletici seviyelerinden yola çıkarak literatürde (UNEP/ILO/WHO 2000, Stevenson 2009, Qu vd 2015) verilen eşitlikler ve kabuller yardımıyla OCP ve PCB bileşikleri için ağız yoluyla (Eşitlik (3.20)), deriye temas yoluyla maruziyet (Eşitlik (3.21)) ve soluma yoluyla maruziyet (Eşitlik (3.22)) için kronik günlük alım hesaplanmıştır.

$$CDI_{yutma} = \frac{C_{toprak} \times IR_{toprak} \times EF \times ED}{BW \times AT \times CF} \quad (3.20)$$

$$CDI_{temas} = \frac{C_{toprak} \times SA \times AF \times ABS \times EF \times ED}{BW \times AT \times CF} \quad (3.21)$$

$$CDI_{soluma} = \frac{C_{toprak} \times IR_{hava} \times EF \times ED}{BW \times AT \times PEF \times CF} \quad (3.22)$$

CDI_{yutma} : ağız yoluyla kronik günlük alım (mg/kg-gün),
 CDI_{temas} : deriye temas yoluyla kronik günlük alım (mg/kg-gün),
 CDI_{soluma} : soluma yoluyla kronik günlük alım (mg/kg-gün),
 C_{toprak} : kirleticinin topraktaki derişimi (mg/kg),
 BW : ortalama vücut ağırlığı (kg),
 IR_{toprak} : toprak alım hızı (mg/gün),
 EF : maruziyet sıklığı (gün/yıl),
 ED : maruziyet süresi (yıl),
 AT : ortalama yaşam süresi (gün),
 CF : dönüşüm faktörü,
 SA : vücut yüzey alanı (cm²),
 AF : toprağın deride tutunma faktörü (mg/cm²),
 ABS : deriye absorpsiyon faktörü (kimyasala bağlı faktör),
 IR_{hava} : soluma hızı (m³/gün),
 PEF : partikül emisyon faktörü (m³/kg)

3.10.2. Risk karakterizasyonu

Bu aşamada maruziyet değerlendirmesi (kronik günlük alım hesaplamaları) sonuçları ve USEPA tarafından yayınlanmış doz-tepki değerlendirmesi sonuçları kullanılarak risk karakterizasyonu yapılmıştır. Hesaplamalar ön izleme ve detaylı izleme dönemleri için, örnekleme noktası ve örnekleme dönemine bağlı olarak ayrı ayrı yapılmıştır. Bunun yanı sıra soluma hızı, vücut ağırlığı gibi değişkenler nedeniyle çocuklar ve yetişkinler için ayrı hesaplama yapılmış ve iki değer toplandıysa da toplam risk belirlenmiştir.

Kanserojen olmayan risk değerlendirmesi tehlike katsayısı (HQ) ile ifade edilir:

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (3.23)$$

HQ: Tehlike katsayısı
 CDI: kronik günlük alım
 RfD: referans doz (kimyasala bağlı)

RfD kimyasala ve maruziyet yoluna göre değişmektedir (Çizelge 3.36). Yutma yoluyla alım için kimyasala bağlı referans doz değerleri Risk Değerlendirme Bilgi Sistemi'nden (The Risk Assessment Information System, RAIS) alınmıştır (RAIS 2017). Temas ve soluma için referans değerler ise RfD_{yutma} ve havadaki referans derişim (RfC) kullanılarak aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır (RAIS 2017):

$$RfD_{temas} = RfD_{yutma} \times GIABS \quad (3.24)$$

$$RfD_{soluma} = \frac{RfC \times IR_{hava}}{BW} \quad (3.25)$$

RfD_{temas}: temas yoluyla maruziyet için referans doz (mg/kg-gün),
 RfD_{yutma}: yutma yoluyla maruziyet için referans doz (mg/kg-gün),
 RfD_{soluma}: soluma yoluyla maruziyet için referans doz (mg/kg-gün),
 RfC: referans derişim (mg/m³),
 GIABS: Gastrointestinal absorpsiyon faktörü (kimyasala bağlı)
 IR_{hava}: soluma hızı (m³/gün),
 BW: ortalama vücut ağırlığı (kg),

Çalışmada analiz edilen kimyasallar ve bunların USEPA tarafından hazırlanan raporda kanserojen olma özelliklerine yönelik değerlendirme Çizelge 3.34'te verilmiştir. Söz konusu raporda (USEPA 2009) B2 grubuna dahil olan kimyasallar "muhtemel insan kanserojeni" olarak belirtilmiş olup, kanser riski hesabına bu kimyasallar dahil edilmiştir. Kanser riski hesaplamalarında Eşitlik (3.26) kullanılmıştır.

$$CR = CDI * CSF \quad (3.26)$$

CR: kanser riski
 CDI: kronik günlük alım
 CSF: kanser slop faktörü, (mg/kg-gün)⁻¹

Eşitlikte kullanılan CSF değerleri kimyasala ve maruziyet yoluna göre değişmektedir (Çizelge 3.36). Soluma ve yutma yoluyla alım için kimyasala bağlı kanser slop faktörleri Risk Değerlendirme Bilgi Sistemi'nden (The Risk Assessment Information System, RAIS) alınmıştır (RAIS 2017). Temas yoluyla alım için CSF aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır (RAIS 2017):

$$CSF_{temas} = \frac{SCF_{yutma}}{GIABS} \quad (3.27)$$

CSF_{temas}: temas yoluyla maruziyet için kanser slop faktörü (mg/kg-gün)⁻¹,
 CSF_{yutma}: yutma yoluyla maruziyet için kanser slop faktörü (mg/kg-gün)⁻¹,
 GIABS: Gastrointestinal absorpsiyon faktörü (kimyasala bağlı)

Çizelge 3.34. Tez kapsamında analiz edilen kimyasallar ve kanserojen özellikleri (USEPA 2009)

Kimyasal	USEPA kanserojen madde sınıflandırması
α -HCH	<i>Hekzaklorosikloheksan</i> , Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
β -HCH	
γ -HCH	
δ -HCH	
Heptaklor	Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
HEPX	Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
Aldrin	Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
Dieldrin	Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
Endrin	Grup D–İnsan kanserojeni olarak sınıflandırılmamaktadır.
Endrin aldehit	
Endrin keton	
TC	<i>Klordan</i> , Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
CC	
<i>Cis</i> -nonaklor	
<i>Trans</i> -nonaklor	
<i>p,p'</i> -DDE	<i>DDE</i> , Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
<i>p,p'</i> -DDD	<i>DDD</i> , Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
<i>p,p'</i> -DDT	<i>DDT</i> , Grup B2– muhtemel insan kanserojeni
α -endosülfan	<i>Endosülfan</i> , İnsanlar için kanserojen değildir.
β -endosülfan	
Endosülfan sülfat	
Metoksiklor	Grup D–İnsan kanserojeni olarak sınıflandırılmamaktadır.
PCBs	Grup B2–muhtemel insan kanserojeni

Risk hesaplamalarında kullanılan eşitliklerde yer alan parametrelere dair sayısal değerler Çizelge 3.35'te, kimyasala bağlı olarak değişen sayısal değerler ise Çizelge 3.36'da verilmiştir.

Çizelge 3.35. Hesaplamalarda kullanılan değerler ve kabuller

Parametreler ve kabuller	Çocuk	Yetişkin	Kaynak
SA: vücut yüzey alanı (cm ²)	2800	5700	(USEPA 2001)
ED: maruziyet süresi (yıl)	15	55	(USEPA 2001)
EF: maruziyet sıklığı (gün/yıl)*	365	365	(USEPA 2001)
BW: vücut ağırlığı (kg)	15	65,5	(USEPA 2001, Kavcar vd 2006)
AT: ortalama süre (gün)	5475 (15x365)	20075 (55x365)	(USEPA 2001)
IR _{hava} : hava soluma hızı (m ³ /gün)	7,39	20	(Stevenson 2009)
IR _{toprak} : toprak alım hızı (mg/gün)	100	60	(USEPA 1997)
AF: toprağın deride tutunma faktörü (mg/cm ²)	0,2	0,7	(USEPA 2002, Wang vd 2016)
PEF: partikül emisyon faktörü (m ³ /kg)	1,36x10 ⁹	1,36x10 ⁹	(USEPA 2001)

*Ön izleme dönemi 6 aylık süreyi kapsadığından bu hesaplar için EF=180 olarak alınmıştır.

Çizelge 3.36. Hesaplamalarda kullanılan kimyasala bağlı değerler (CaLEPA 2005, Stevenson 2009, USEPA 2009, RAIS 2017)

Kimyasal	Kp (cm/sa)	GIABS	ABS	CSF _{solu} ma	CSF _{yut} ma	CSF _{tem} as	RfD _{yutma}	RfD _{temas}	RfD _{soluma}	RfC (mg/m ³)
PeCB	0,168	1	-	-	-	-	0,0008	0,0008	-	-
α-HCH	0,0206	1	0,1	4	6,3	6,3	0,008	0,008	-	-
HCB	0,254	1	-	1,6	1,6	1,6	0,0008	0,0008	-	-
β-HCH	0,0206	1	0,1	4	1,8	1,8	0,0006	0,0006	-	-
γ-HCH	0,0206	1	0,04	1,1	1,3	1,3	0,0003	0,0003	-	-
δ-HCH	0,0206	1	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Heptaklor	0,143	1	-	4,5	4,5	4,5	0,0005	0,0005	-	-
Aldrin	0,293	1	-	17	17	17	0,00003	0,00003	-	-
Isodrin	0,293	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Cis-HEPX	0,0209	1	-	5,5	9,1	9,1	0,0000133	-	-	-
Oksiklordan	0,029	1	0,1	-	-	-	-	-	-	-
Trans-HEPX	0,0209	1	-	5,5	9,1	9,1	0,0000133	-	-	-
<i>o,p'</i> -DDE	0,248	1	-	0,34	0,34	0,34	-	-	-	-
TC	0,107	1	0,04	1,2	0,35	0,35	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007
CC	0,107	1	0,04	1,2	0,35	0,35	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007
α-endosülfan	0,00286	1	-	-	-	-	0,006	0,006	-	-
Trans-nonaklor	0,0836	1	0,04	1,2	0,35	0,35	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007
<i>p,p'</i> -DDE	0,545	1	-	0,34	0,34	0,34	-	-	-	-
<i>o,p'</i> -DDD	0,201	1	0,1	0,24	0,24	0,24	-	-	-	-
Dieldrin	0,0326	1	0,1	16	16	16	0,00005	0,00005	-	-
Endrin	0,0326	1	0,1	-	-	-	0,0003	0,0003	-	-
<i>p,p'</i> -DDD	0,251	1	0,1	0,24	0,24	0,24	-	-	-	-
β-endosülfan	0,00286	1	-	-	-	-	0,006	0,006	-	-
<i>o,p'</i> -DDT	0,526	1	0,1	0,34	0,34	0,34	0,0005	0,0005	-	-
Cis-nonaklor	0,0836	1	0,04	1,2	0,35	0,35	0,0005	0,0005	0,0002	0,0007
<i>p,p'</i> -DDT	0,628	1	0,03	0,34	0,34	0,34	0,0005	0,0005	-	-
Metoksiklor	0,0428	1	0,1	-	-	-	0,005	0,005	-	-
Mireks	0,0516	1	-	18	18	18	0,0002	0,0002	-	-
PCB	0,545	1	0,14	2	2	2,22	-	-	-	-

3.10.3. Risk değerlendirme

Vücut ağırlığı, soluma hızı vb. gibi faktörlerin yaşa göre farklılık göstermesi nedeniyle risk hesabı çocuk ve yetişkinler için ayrı yapılmıştır. Toplam kanserojen olmayan risk kirleticilerin bireysel tehlike katsayılarının (HQ) toplamına eşit olup tehlike indeksi (HI) olarak ifade edilmektedir. Tehlike indeksi 1'den büyük ise kanserojen olmayan sağlık riski bulunmaktadır (USEPA 2001). Kanseri riski hesaplamaları sonuçları ise EPA'nın belirlemiş olduğu limit değer (1×10^{-6}) ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir (USEPA 2009).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Verilerin Değerlendirilmesi

Analiz sonuçları değerlendirilirken bazı verilerin tayin sınırları altında kaldığı görülmüştür. Çizelgelerde sunulan sonuçlarda tayin sınırı altında kalan veriler "tsa" şeklinde ifade edilmiştir. Ancak, herhangi bir örnek için OCP ve PCB derişimlerinin, toplam (Σ) olarak ifade edilmesinde ve istatistiksel analizlerde tayin sınırı altında kalan sonuçlar için literatürde yer alan yaklaşımlar incelenmiştir. İlgili çalışmalara göre, ölçülemeyen değerleri tayin sınırına eşit veya tayin sınırının yarısı olarak kabul etmek gibi basit yaklaşımların (Helsel 1990) yanı sıra çeşitli istatistiksel yöntemler ile değerlendirme yapmak da mümkündür (Clarke 1998). Örnek sayısının az olduğu durumlar ($n < 10$) için Clarke (1998) tarafından yapılan çalışmada istatistiksel yöntemler ile bir değer kabul etme yöntemleri karşılaştırılmış ve yaklaşık veya eşit sonuç verdiği belirtilmiştir. Örnek sayısının fazla olduğu durumlarda ise tayin sınırı altında kalan örnek sayısı $< \%15$ ise tayin sınırının yarısını kabul etme yönteminin kullanılması önerilmektedir (USEPA 2000). KOK kirliliğinin izlendiği benzer çalışmalarda da ölçülemeyen değer yerine tayin sınırının yarısını kabul etme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Bidleman ve Leone 2004, Pozo vd 2004, Wong vd 2010). Bu tez çalışması kapsamında, toplam olarak ifade edilen derişimler hesaplanırken ve istatistiksel analizlerde tespit edilmeyen kimyasallara ait veriler "sıfır", tayin sınırı altında olan veriler ise tayin sınırının yarısına eşit kabul edilerek değerlendirilmiştir. Verilerin değerlendirilmesinde kullanılan istatistiksel analizler SPSS 17 ve Minitab 16 yazılımları kullanılarak yapılmıştır. GC-MS-EI modunda yapılan OCP analizi sonuçları Ek 4'te (Çizelge Ek 5-Çizelge Ek 11) verilmiştir. Bu bölümde ilerleyen kısımlarda GC-MS-NCI modunda yapılan OCP analiz sonuçları değerlendirilmiştir. PCB bileşikleri için verilen tüm sonuçlar GC-MS-EI modunda yapılan analiz sonuçlarıdır.

Bulguların sunulmasında materyal metotta izlenen yol ile paralel olacak şekilde aşağıdaki sıra izlenmiştir;

- Ön izleme dönemi hava ve toprak örneklerine ait sonuçlar
- Detaylı izleme dönemi hava ve toprak örneklerine ait sonuçlar
- Hava ve toprak analizi sonuçlarının literatür ile karşılaştırılması
- Kiral bileşiklerin analiz sonuçları
- Kirletici kaynaklarının değerlendirilmesi
- Sağlık riski değerlendirilmesi

4.2. Ön İzleme Dönemine İlişkin Bulgular

4.2.1. Örnekleme süresinin hesaplanması

Temsilci bileşiklerin derişimlerindeki değişimden faydalanarak örnekleme bölgesine has günlük örnekleme debisi (R , $m^3/gün$), her bir örnekleme dönemi ve örnekleme noktası için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Bu hesaplamada, her bir bileşiğe ait örneklenen hava hacmi ve kirleticilerin lineer fazda örnekleme süresi

Bölüm 3.2.3'te detayları verilen ve literatürde anlatılan yöntemlerle belirlenmiştir. Örnekleme süresinin belirlenmesinde 1, 2 ve 3 aylık örneklemlerin gerçekleştirildiği 1 numaralı (N1) örnekleme noktasına ait veriler kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. Ön izleme noktaları günlük örnekleme debisi

Örnekleme noktası	Örnekleme #	Başlangıç Tarihi	Bitiş Tarihi	Örnekleme süresi (gün)	Örnekleme debisi, R (m ³ /gün)
N1	1 aylık-1 (N1-1)	22.05.2013	22.06.2013	31	15,9
	1 aylık-2 (N1-2)	22.06.2013	22.07.2013	30	10,7
	1 aylık-3 (N1-3)	22.07.2013	22.08.2013	31	10,4
	1 aylık-4 (N1-4)	22.08.2013	22.09.2013	31	5,08
	1 aylık-5 (N1-5)	22.09.2013	22.10.2013	30	4,45
	1 aylık-6 (N1-6)	22.10.2013	23.11.2013	32	4,39
	2 aylık-1 (N1-7)	22.05.2013	22.07.2013	61	7,07
	2 aylık-2 (N1-8)	22.07.2013	22.09.2013	62	5,55
	2 aylık-3 (N1-9)	22.09.2013	23.11.2013	62	4,37
	3 aylık-1 (N1-10)	22.05.2013	22.08.2013	92	5,89
	3 aylık-2 (N1-11)	22.08.2013	23.11.2013	93	3,96
N2	3 aylık-1 (N2-1)	22.05.2013	22.08.2013	92	2,73
	3 aylık-2 (N2-2)	22.08.2013	23.11.2013	93	2,39
N3	3 aylık-1 (N3-1)	22.05.2013	22.08.2013	92	4,51
	3 aylık-2 (N3-2)	22.08.2013	23.11.2013	93	3,30
N4	3 aylık-1 (N4-1)	22.05.2013	22.08.2013	92	4,79
	3 aylık-2 (N4-2)	22.08.2013	23.11.2013	93	6,16

Temsilci bileşikler kullanılarak örnekleme debisinin belirlenmesinde analitik belirsizliklerden korunmak için PÜK disk üzerinden kaybı %20-80 arasında olanlar kullanılmaktayken (Moeckel vd 2009), Pozo vd (2006) geri kazanımı %60 ve altında olan bileşiklerin de hesaplamada kullanılmasını önermiştir. Temsilci bileşiklerden PCB 107 ve PCB 198 gibi yüksek klorlu bileşiklerin yarılanma ömürlerinin yıllarca

sürebileceği, bu nedenle de bu maddelerin örnekleme süresi sonunda geri kazanımının %100'e yakın olacağı belirtilmektedir (Poza vd 2004, Moeckel vd 2009). Bu çalışma kapsamında, örnekleme debisinin hesaplanmasında öncelikle tüm temsilci bileşikler için geri kazanım hesaplanmış (Çizelge 4.2) ve PCB 107 ve PCB 198 için geri kazanımların yüksek olduğu görülmüştür. Yukarıda bahsedilen literatürden hareketle, bu maddelerin belirlenen geri kazanımları %100'e denk gelecek şekilde düzeltme/kalibrasyon yapılarak PCB 30 ve d₆-γ-HCH bileşikleri üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde temsilci bileşikler ve/veya aktif hava örnekleyciler ile paralel olarak yapılan çalışmalar ve alım hızı hesaplamalarına bakıldığında (Çizelge 4.3) her bir bileşik için spesifik örnekleme debilerinin hesaplandığı ve/veya hesaplamalarda ortalama örnekleme debisi olarak 3,5-4,0 m³/gün (Poza vd 2006) kullanıldığı görülmüştür. Bunun yanı sıra Bohlin vd (2014) tarafından yapılan çalışmada OCP'ler, PCB'ler, PAH'lar, PCCD/F'ler ve PBDE'ler için bileşik bazında lineer alım süreleri hesaplanmıştır. Söz konusu çalışmanın sonuçlarına göre OCP ve PCB bileşikleri için belirlenen lineer alım süreleri bileşiğe bağlı olarak değişmekle birlikte bazı bileşikler için 12 haftaya kadar ulaşmaktadır. Tez kapsamında analiz edilen OCP ve PCB bileşikleri arasında Bohlin vd (2014) tarafından 12 haftadan daha uzun sürede dengeye geldiği belirtilen bileşikler bulunmaktadır. Buradan hareketle 12 haftalık örnekleme süresinin tüm bileşikleri kapsayarak güvenli aralıkta kalabilmek için uygun olacağı hesaplamamızın yanı sıra literatür ile de uyum sağlamaktadır.

Çalışmada elde edilen sonuçlar Dünya'da farklı bölgelerde yapılan çalışmaların sonuçları ile kıyaslandığında örnekleme debilerinin diğer yerlere göre yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3). Temsilci bileşikler kullanılarak yapılan örnekleme debisi hesabında dış ortam ortalama hava sıcaklığı kullanılmaktadır. Ancak bazı çalışmalarda örnekleycinin içinde ölçülen hava sıcaklığının dış ortam hava sıcaklığından daha yüksek olduğu belirlenmiş ve bu sıcaklıkların hesaplamada kullanılmasının daha doğru sonuç vereceği belirtilmiştir (Kennedy vd 2010, Vardar vd 2013). Hava sıcaklığındaki değişimin örnekleme debisine etkisinin az olacağı düşünülerek 3,5-4,0 m³/gün örnekleme debisi farklı mevsimlerde gerçekleştirilen birçok çalışmada kabul edilmiştir (Kennedy vd 2010). Ancak, bu çalışmalarda ortalama sıcaklıkların 20°C dolaylarında olması nedeniyle bu kabulün yapılmasının yanıltıcı etkisi az olmaktadır. Öte yandan, yaz ve kış aylarında yapılan çalışmalarda sıcaklığın yüksek olduğu dönemlerde örnekleme debisinin arttığına yönelik sonuçlar da görülmektedir (Klanova vd 2008, Kennedy vd 2010). Özellikle Antalya gibi hava sıcaklığının yüksek seyrettiği bölgelerde örnekleyci iç sıcaklığı etkisinin daha yüksek olabileceği düşünülmektedir. Örneğin, örnekleme debisi hesaplamalarında tüm parametreler sabit tutulup sıcaklık 10°C artırıldığında örnekleme debisi %43 artmaktadır. Çalışma kapsamında Meteoroloji Bölge Müdürlüğü'nden temin edilen ortalama sıcaklıklar ile hesaplanan örnekleme debileri arasındaki ilişki istatistiksel olarak incelenmiştir. Verilerin dağılımı normal dağılıma uymadığından bu ilişki Spearman'ın sıralama korelasyonu ile incelenmiştir. Analiz sonucunda r=0,609 (p=0,047) olarak bulunmuş ve sıcaklık ile örnekleme debisi arasında orta derecede korelasyon olduğu belirlenmiştir. Buna ek olarak, örnekleyci iç sıcaklığının dış ortam sıcaklığından yüksek olması durumunun da örnekleme debilerinin yüksek olmasına etki ettiği düşünülmektedir. Sıcaklık etkisi dikkate alındığında örnekleme bölgesine has örnekleme debisi hesabında, ortalama dış ortam hava sıcaklığı yerine örnekleycinin içinde eş zamanlı ölçülecek sıcaklığın kullanılması daha doğru sonuçlar elde edilmesini sağlayacaktır.

Çizelge 4.2. Temsilci bileşiklerin geri kazanım oranları

Örnekleme #	Temsilci bileşiklerin geri kazanım oranları (%)				Hesaplama da kullanılan temsilci bileşik
	PCB 30	d ₆ -γ-HCH	PCB 107	PCB 198	
N1-1	11,8	16,6	59,3	88,4	d ₆ -γ-HCH
N1-2	13,3	30,3	75,7	108	d ₆ -γ-HCH
N1-3	6,01	17,6	56,4	81,0	d ₆ -γ-HCH
N1-4	20,0	46,7	93,5	74,6	PCB-30 ve d ₆ -γ-HCH
N1-5	34,5	57,7	104	77,1	PCB-30 ve d ₆ -γ-HCH
N1-6	41,7	60,1	100	73,3	PCB-30
N1-7	3,82	14,1	51,7	68,3	d ₆ -γ-HCH
N1-8	2,05	19,0	57,0	83,7	d ₆ -γ-HCH
N1-9	16,7	33,4	66,0	63,3	PCB-30 ve d ₆ -γ-HCH
N1-10	0,265	9,70	38,6	84,3	d ₆ -γ-HCH
N1-11	7,74	29,4	58,4	89,2	d ₆ -γ-HCH

Çizelge 4.3. Temsilci bileşikler ve/veya aktif hava örnekleyiciler ile paralel olarak yapılan çalışmalar ve örnekleme debileri

Örnekleme debisi, R (m ³ /gün)	Örnekleme süresi (gün)	T (°C)	Kaynak
1,66-7,66	92-91	16-10	(Halse vd 2012)
2,29-9,33	60	13,5-13,5	(Pozo vd 2004)
4,00	30	-	(Gouin vd 2005)
2,70-8,20	7-84	(-8)-12	(Bohlin vd 2014)
3,80	90	14,1	(Mari vd 2008)
7,00	28	7,1	(Klanova vd 2008)
3,90	60-160	-	(Estellano vd 2012)
1,79-16,5	86-130	(-10,9)-25,8	(Koblizkova vd 2012)
~1-~24	70-232	(-27)-29	(Pozo vd 2006)
2,10-7,49	5-30	6,00-23,0	(Armstrong vd 2014)
5,60-6,70	60	10,0-31,0	(Gouin vd 2008)
1,81-15,2	40	2,96-30,0	(Moeckel vd 2009)
0,660-24,0	25-125	(-4,00)-16,0	(Melymuk vd 2011)
2,40-3,95	42-56	23,6-34,1	(Santiago ve Cayetano 2007)
0,400-5,10	90	0,200-28,9	(Mari vd 2008)
1,20-11,0	3-84	1,80-14,0	(Chaemfa vd 2009)
5,10	30-60	(-16,0)-(-8,00)	(Harner vd 2013)
2,30-10,0	40-50	9-26	(Kennedy vd 2010)
4,40-8,40	21-46	-	(Persoon ve Hornbuckle 2009)
2,39-15,9	31-92	18,2-30,6	<i>Bu çalışma</i>

4.2.2. Ön izleme dönemi hava örnekleri sonuçları

Bir numaralı örnekleme noktasından aylık ve iki aylık alınan örnekler ile dört farklı noktadan 3'er aylık zaman periyotlarında elde edilen hava örneklerine ait toplam PCB ve OCP bileşikleri analiz sonuçları özet şeklinde Çizelge 4.4'te verilmiştir. Bunun yanı sıra detaylı sonuçlar Çizelge Ek 12 (OCP) ve Çizelge Ek 13'te (PCB) sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Ön izleme dönemi hava örnekleri PCB ve OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

Örnekleme #	Σ_{22} OCP	Σ_{15} PCB
N1-1	3,22	te*
N1-2	1,87	0,593
N1-3	10,9	te
N1-4	38,3	33,0
N1-5	21,2	14,6
N1-6	10,5	17,7
N1-7	20,1	0,757
N1-8	24,8	0,640
N1-9	16,6	te
N1-10	23,8	49,9
N1-11	33,0	36,6
N2-1	97,0	14,1
N2-2	17,8	73,7
N3-1	16,2	2,24
N3-2	17,0	213
N4-1	1,74	1,45
N4-2	0,884	17,6

*te: tespit edilemedi

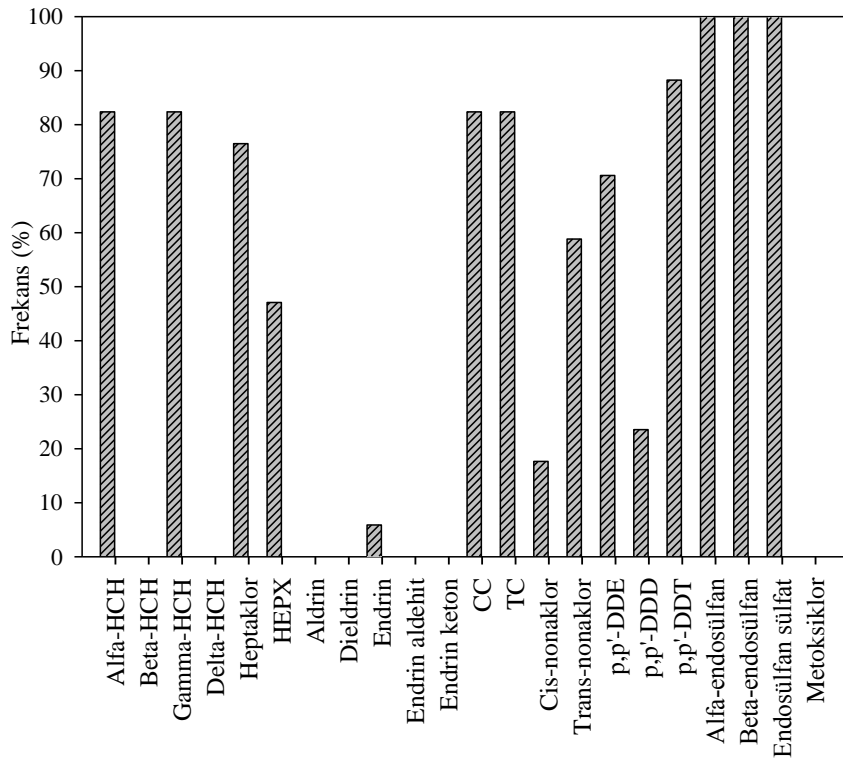
1 numaralı örnekleme noktasından toplanan 1 ve 2 aylık örnekleme sonuçları örnekleme süresindeki farklılık nedeniyle 3 aylık sonuçlardan ayrı değerlendirilmiştir. İlk 2 adet 1 aylık sonuç (N1-1, N1-2) kendi arasında benzerlik göstermektedir. 3. örnekten (N1-3) itibaren derişimlerde ani bir artış olmuş ve yaklaşık 2 katına çıkmıştır. 4. ve 5. örneklerde (N1-4, N1-5) ise derişimler bir önceki aya göre yaklaşık 2-3 kat artış göstermiştir. 3. ayda ortalama sıcaklık en yüksek seviyeye (31°C) ulaşmıştır. 4. ve 5. ayda ortalama sıcaklıklar önceki aylara göre daha düşük olmasına rağmen tespit edilen yüksek derişimlerin önceki sıcak dönemden kaynaklanabileceği ya da hakim rüzgar yönünün değişmesi sonucu olabileceği düşünülmektedir. Buna ek olarak Eylül-Ekim aylarına karşılık gelen bu dönemde derişimlerdeki artış, bu dönemde tarımsal faaliyetlerin yoğunluk kazanması (GTHB 2011) ile pestisit kullanımındaki artışa da bağlı olabilir. Bu dönemde özellikle endosülfan derişimindeki yükseklik göze çarpmaktadır. Yakın zamanda yasaklanmış olan (GTHB 2014) endosülfanın yüksek çıkması çiftçilerin ellerinde kalmış olan endosülfanı kullanmış olma ihtimalini

kuvvetlendirmektedir. Bu durumun da toplam OCP derişimindeki artışa yansıdığı düşünölmektedir. Öte yandan, endosölfanın yakın zamanda yasaklanmış olması bu kimyasalların bozunma sürelerinin uzun olması nedeniyle yakın zamanda kullanımlarından kaynaklı tespit edilmiş olma ihtimali de söz konusudur. N1-4, N1-5, N1-6 numaralı örneklerde N1-1, N1-2, N1-3 numaralı örneklere göre PCB seviyelerinin daha yüksek olmasının yukarıda anlatıldığı gibi önceki sıcak dönemin kalıntısı ya da hakim rüzgar yönü değişikliğinden olabileceği düşünölmektedir. Bu örneklerde PCB seviyelerindeki ani yükselmenin PCB 18, 20 gibi düşük klorlu PCB'lerden kaynaklanması, bu kirleticilerin uzun mesafe taşınım sonucu bölgeye gelmiş olma ihtimalini güçlendirmektedir. İki aylık örnekleme süresinde toplanan hava örnekleri sonuçları (N1-7, N1-8 ve N1-9) birbiri ile benzerlik göstermektedir. Bu dönemde endosölfan ve DDT türevlerinin baskın olduğu görölmektedir.

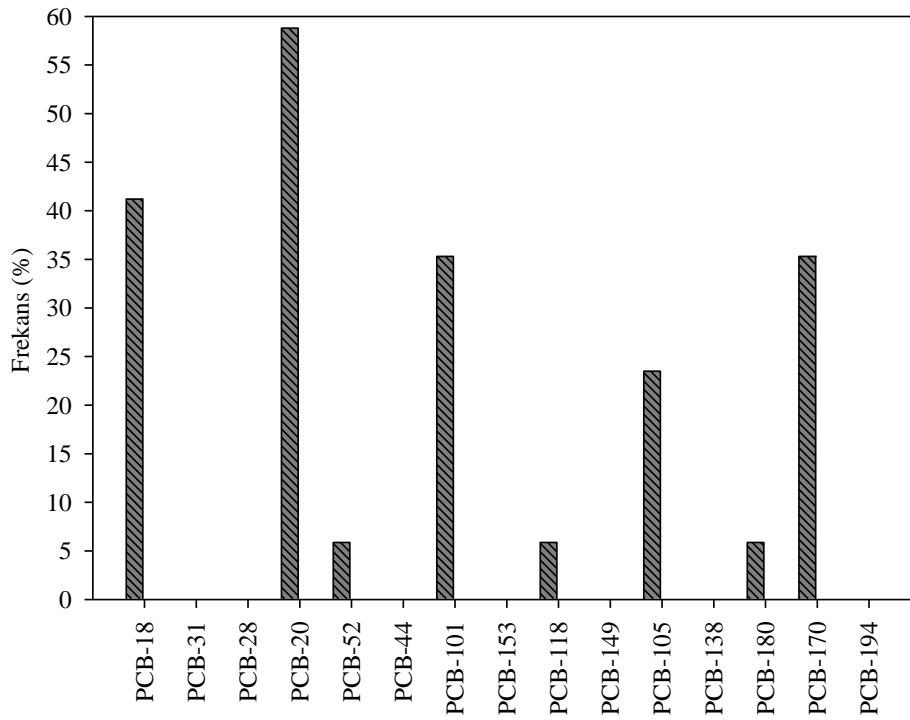
Üç aylık örneklerde tespit edilen OCP seviyeleri incelendiğinde en yüksek ΣOCP derişiminin 2 numaralı örnekleme noktasında (N2-1) olduğu görölmektedir. Bu örnekleme noktasının diğerlerinden farkı, sahil şeridinde çok yakın olmasıdır. Buna ek olarak, bölge halkı ile yapılan görüşmeler sırasında bu noktanın çok rüzgar alan bir bölge olduğu ifade edilmiştir. Kumluca için Meteoroloji Bölge Müdürlüğünden alınan veriler tek bir noktaya ait olduğu için rüzgar yönü ve hızındaki farklılık sayısal olarak tespit edilemediğinden kişisel görüşmelere dayanmaktadır. İkinci örnekleme döneminde tespit edilen toplam OCP seviyeleri birinci örnekleme dönemine göre N1 ve N3'te artarken N2 ve N4'te düşmüştür. İkinci örnekleme dönemi tarımsal faaliyetlerin artış gösterdiği, dolayısıyla zirai ilaçların kullanımının arttığı Eylül, Ekim ve Kasım aylarını kapsamaktadır. Yine bu dönemde rüzgar hızındaki artış ve hakim rüzgar yönündeki değişiklik de bu artışa neden olabilir. Referans bölge olarak seçilen, dolayısıyla en düşük OCP seviyelerinin öngörüldüğü 4 numaralı örnekleme noktasında tespit edilen OCP'lerin atmosferik taşınım yolu ile bu noktaya ulaştığı düşünölmektedir. 3 aylık hava örneklerindeki PCB seviyelerine bakıldığında ikinci örnekleme döneminde ani artışlar görölmektedir. N3-2'deki dikkat çeken artış PCB 18'den kaynaklanmaktadır.

Örneklere tespit edilme sıklığı (frekans) bazında bakıldığında (Şekil 4.1) en fazla (>%50) görölen OCP bileşikleri α -HCH, γ -HCH, CC, TC, heptaklor, *Trans*-nonaklor, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDT, α , β -endosölfan ve endosölfan-sölfat'tır. Daha seyrek olmakla birlikte HEPX (%47,1), endrin (%5,88), *Cis*-nonaklor (%17,6) ve *p,p'*-DDD (%23,5) bileşikleri de tespit edilmiştir. Öte yandan, hiç bir örnekte β -HCH, δ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin aldehit, endrin keton ve metoksiklor'a rastlanmamıştır. Ön izleme dönemi hava örneklerinde en fazla görölen PCB bileşikleri PCB 18, 20, 101, 105 ve 170'dir (Şekil 4.2).

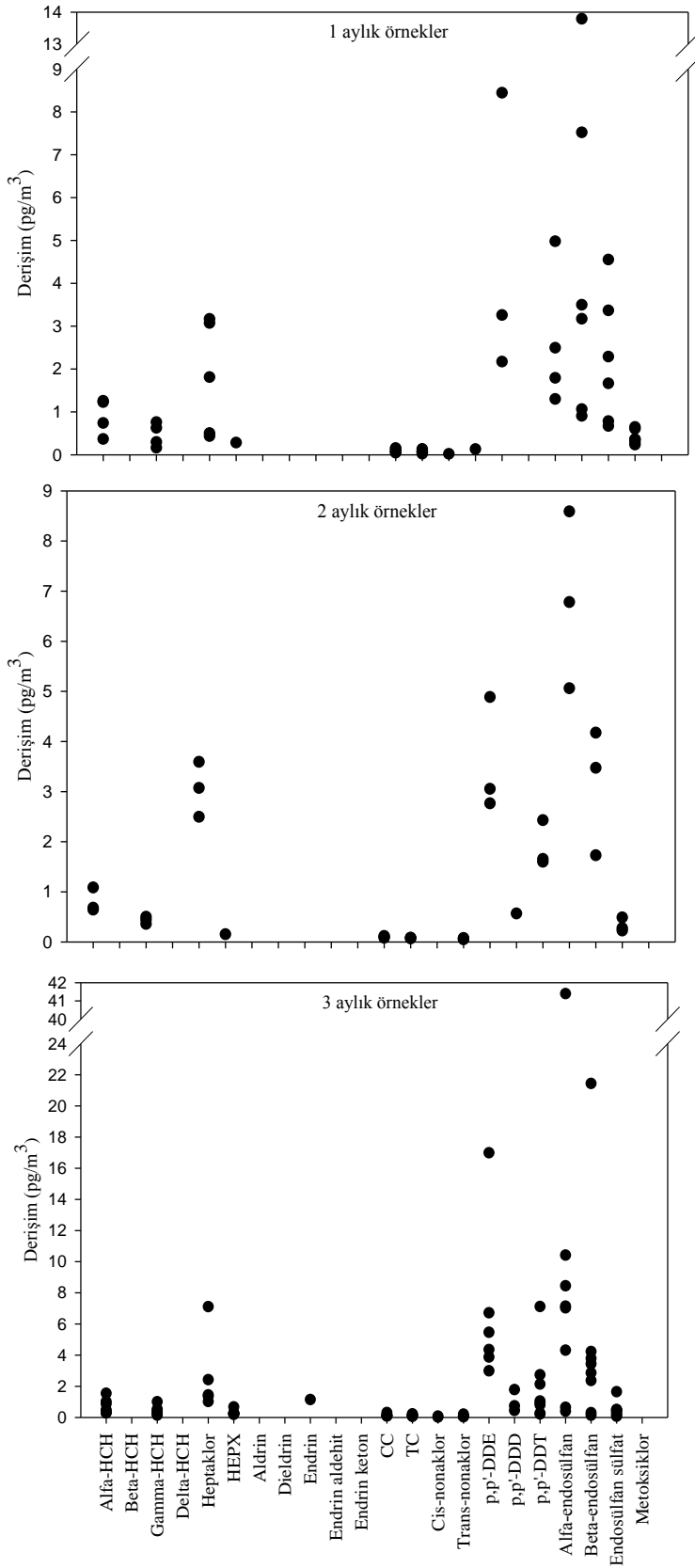
Bileşik bazında OCP ve PCB derişimlerinin dağılımları Şekil 4.3 (OCP) ve Şekil 4.4'te (PCB) verilmiştir. Derişim bazında en yüksek olan OCP'ler, heptaklor, endosölfan ve DDT türevleridir. Teknik DDT bileşiminde fazla miktarda bulunan *p,p'*-DDT çevrede *p,p'*-DDE'ye dönüştüğünden güncel DDT kullanımının belirlenmesinde DDT/DDE oranı kullanılmaktadır. Bu oran 1'in üzerinde olduğunda güncel DDT kullanımına işaret etmektedir (Pozo vd 2006). Analizler sonucunda DDT ve DDE tespit edilen örneklerde hesaplanan DDT/DDE oranları 1'den küçük olduğundan güncel DDT kullanımı olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. Derişim bazında en yüksek olan PCB'ler ise 18 ve 20 gibi düşük klorlu PCB'lerdir.



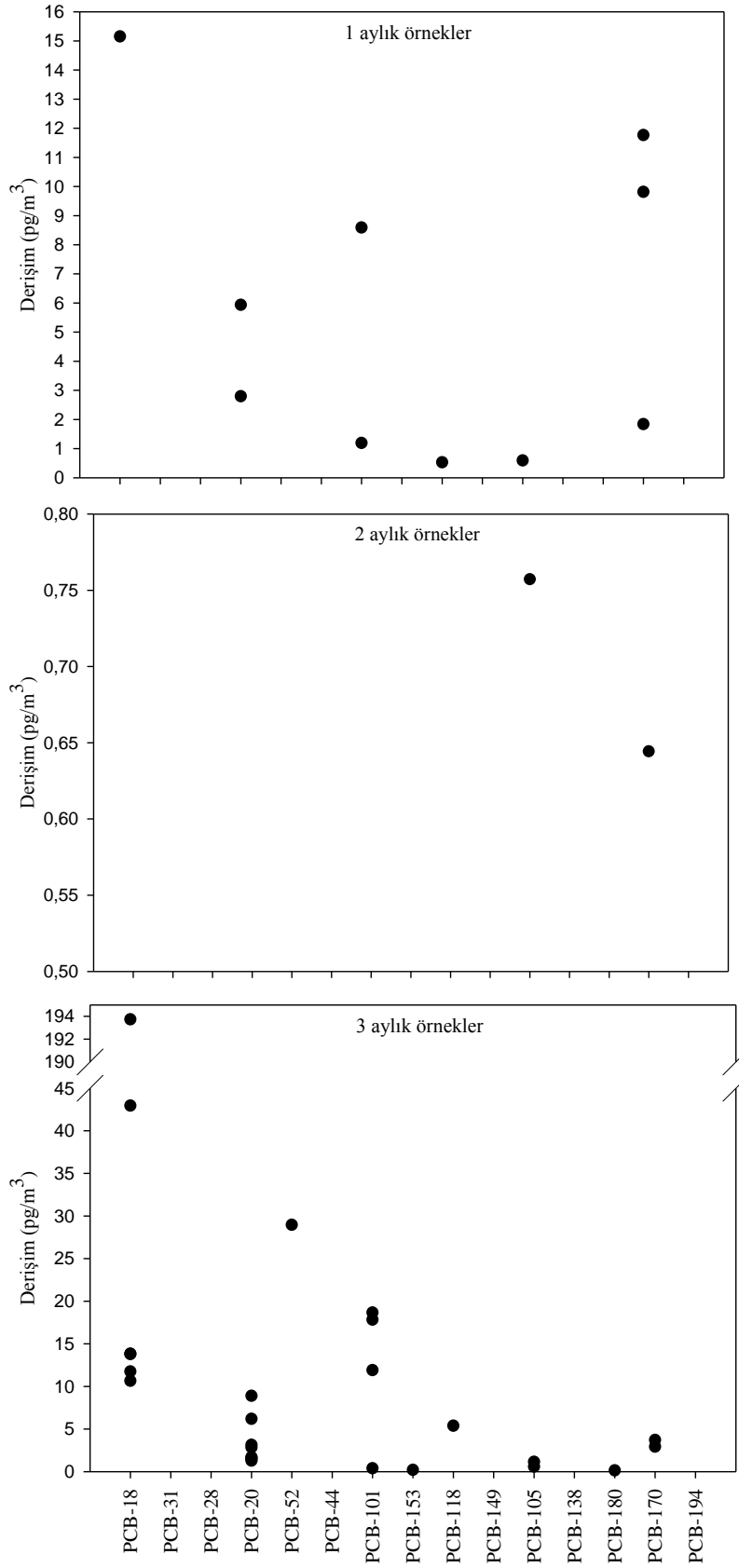
Şekil 4.1. Ön izleme hava örneklerinde OCP bileşiklerinin görülme sıklığı



Şekil 4.2. Ön izleme hava örneklerinde PCB bileşiklerinin görülme sıklığı



Şekil 4.3. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı



Şekil 4.4. Ön izleme dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı

4.2.3. Ön izleme dönemi toprak örnekleri sonuçları

Ön izleme dönemi başlangıcında N1, N2 ve N3'ten yüzey ve derinlik profili, N4'ten ise arazi şartları nedeniyle sadece yüzeysel toprak örneği alınmıştır. Hava örneklemesine paralel olarak devam eden üçer aylık periyotlarda ise 4 örnekleme noktasından yüzey toprak örnekleri alınmıştır. Analiz edilen toprak örneklerinde kuru madde oranı %90,6-99,4 aralığında değişirken ortalama $95,9 \pm 2,47$; organik madde miktarı ise %1,39-14,2 aralığında değişmekle birlikte ortalama $5,98 \pm 3,27$ 'dir.

Örnekleme dönemi başlangıcında ve üçer aylık periyotlarda alınan toprak örneklerine ait sonuçlar Çizelge 4.5 (OCP) ve Çizelge 4.6'da (PCB) özetlenmiştir. Üçer aylık dönemde ölçülen bileşik bazındaki derişimler ise Çizelge Ek 14 (OCP) ve Çizelge Ek 15'te (PCB) verilmiştir. N2 ve N3'te yüzey örneklerinde Σ OCP seviyeleri derinlik örneklerine göre daha yüksek iken N1'de yüzey ve derinlik derişimleri benzerlik göstermektedir. Başlangıç örneklerinde en yüksek Σ OCP N3'te, en yüksek Σ PCB N2'de tespit edilmiştir. N1'de derinliğe bağlı olarak OCP seviyelerinde belirgin bir değişiklik yoktur. N2 ve N3'te ise derinliğe bağlı olarak OCP seviyelerinde azalma görülmektedir. Referans alan olarak seçilen N4'te derinlik örneği alınamamıştır. Yüzey örneğine bakıldığında ise beklendiği üzere genel olarak diğer noktalara göre daha düşük derişim izlenmiştir. Σ PCB seviyeleri N1, N2 ve N3'te yüzey örneklerinde daha yüksek olup N1'de derinliğe bağlı olarak azaldığı hatta bazı seviyelerde tespit edilmediği görülmüştür. N2 ve N3 için ise azalma ya da artış trendi görülmemiştir. Referans noktada ise (N4) PCB derişimleri diğer noktalar ile benzerlik göstermektedir. Ön izleme dönemi başlangıcında alınan yüzey ve derinlik örneklerinde bileşik bazında derişimlerin dağılımı Şekil 4.5 (OCP) ve Şekil 4.6'da (PCB); toplam derişimler Şekil 4.7 (OCP) ve Şekil 4.8'de (PCB) verilmiştir. Toprak örneklerinde derişim bazında en yüksek görülen OCP bileşikleri DDT ve endosülfan türevleri iken en yüksek seviyede görülen PCB bileşikleri PCB 18, 20, 28 ve 52'dir.

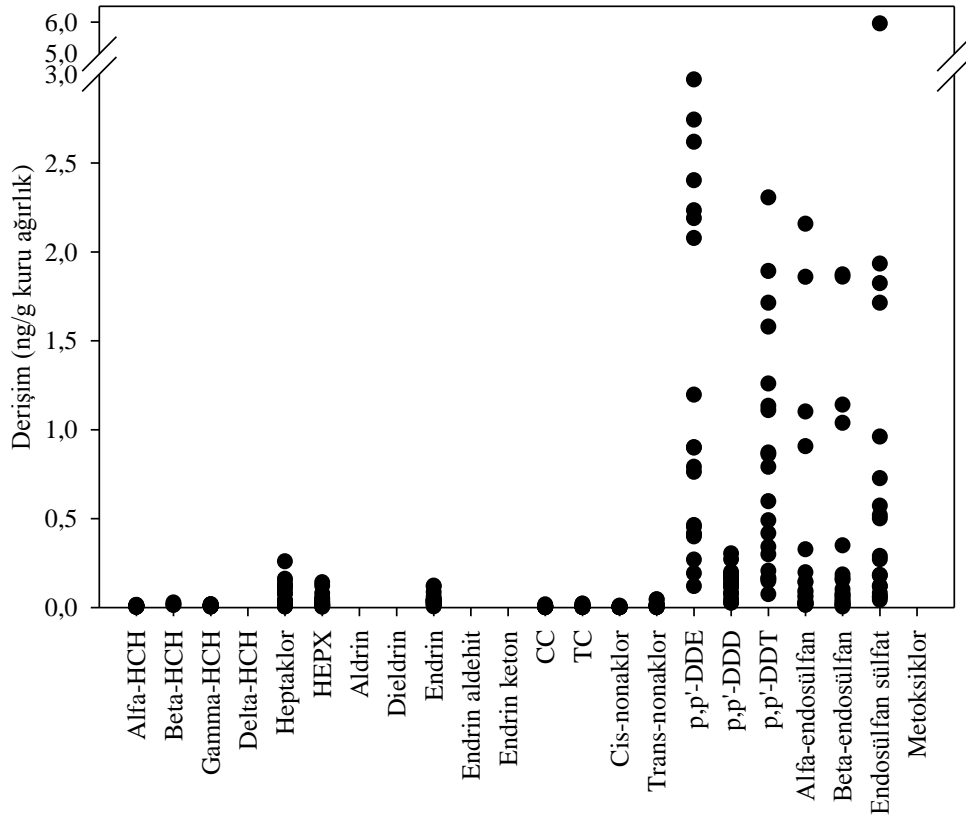
Çizelge 4.5. Ön izleme dönemi başlangıcı ve dönemsel toprak örnekleri Σ_{22} OCP bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

	N1			N2			N3			N4		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Yüzey	4,14	3,43	0,463	2,41	9,39	2,05	7,35	3,63	9,87	3,10	3,86	5,79
0-15 cm	4,61	-	-	0,676	-	-	4,90	-	-	-	-	-
15-30 cm	3,83	-	-	1,52	-	-	2,03	-	-	-	-	-
30-45 cm	4,55	-	-	0,585	-	-	-	-	-	-	-	-

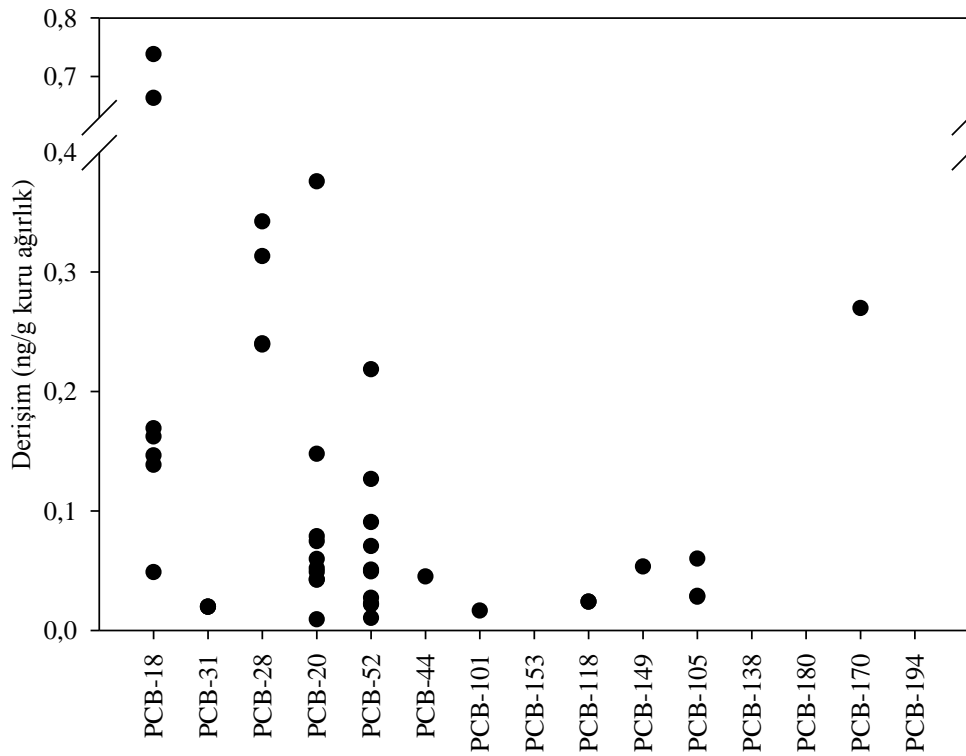
Çizelge 4.6. Ön izleme dönemi başlangıcı ve dönemsel toprak örnekleri Σ_{15} PCB bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

	N1			N2			N3			N4		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Yüzey	0,789	0,020	0,098	1,35	0,279	0,119	0,169	0,300	0,049	0,781	0,384	0,342
0-15 cm	te	-	-	0,146	-	-	0,088	-	-	-	-	-
15-30 cm	0,075	-	-	0,162	-	-	0,143	-	-	-	-	-
30-45 cm	te	-	-	0,135	-	-	-	-	-	-	-	-

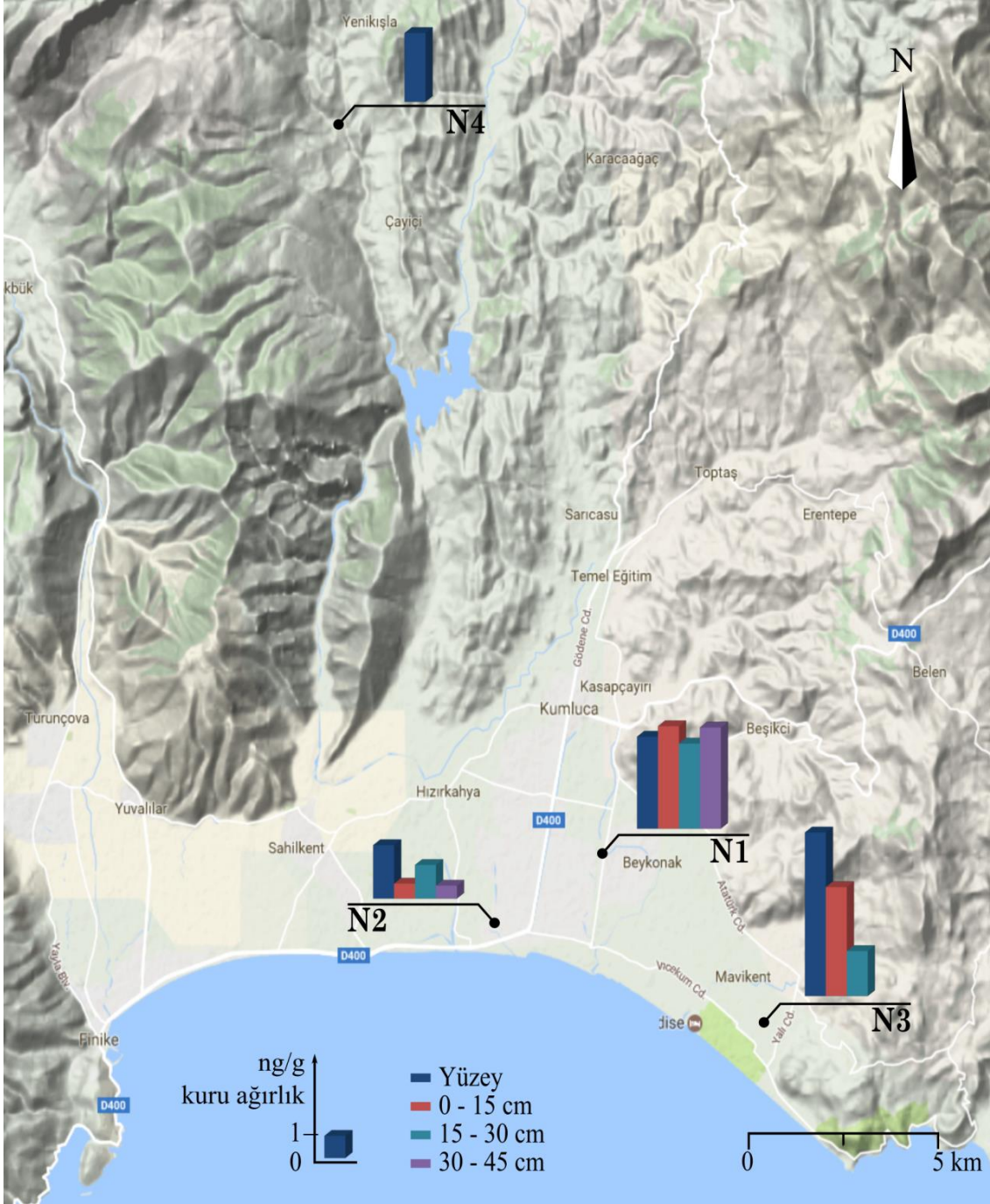
I: örnekleme başlangıcında (22.05.2013 tarihinde) alınan örnekler; II: ilk 3 aylık hava örnekleme sonunda (22.08.2013 tarihinde) alınan örnekler; III. dönem: ikinci 3 aylık hava örnekleme sonunda (23.11.2013 tarihinde) alınan örnekler



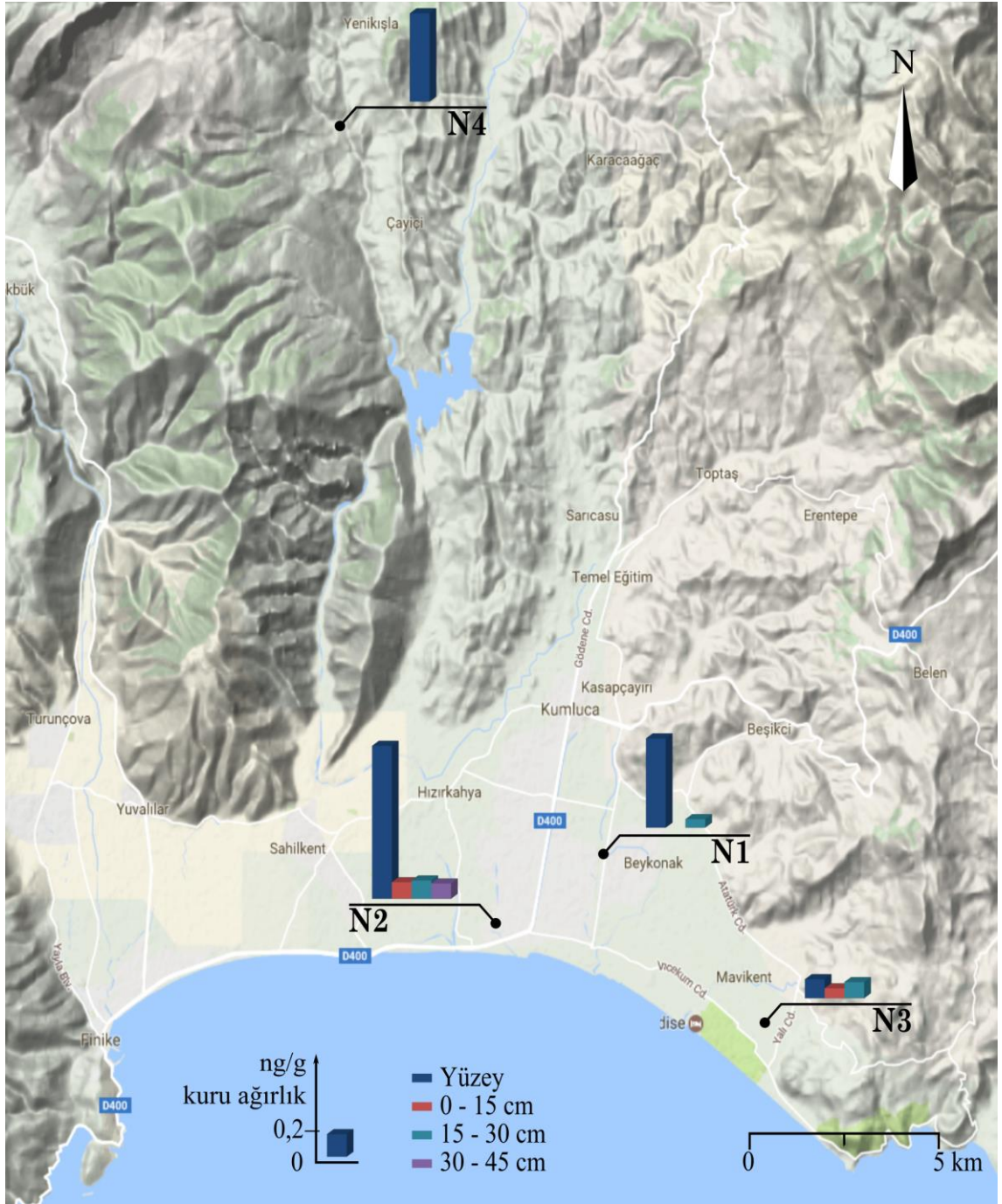
Şekil 4.5. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı



Şekil 4.6. Ön izleme dönemi toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı

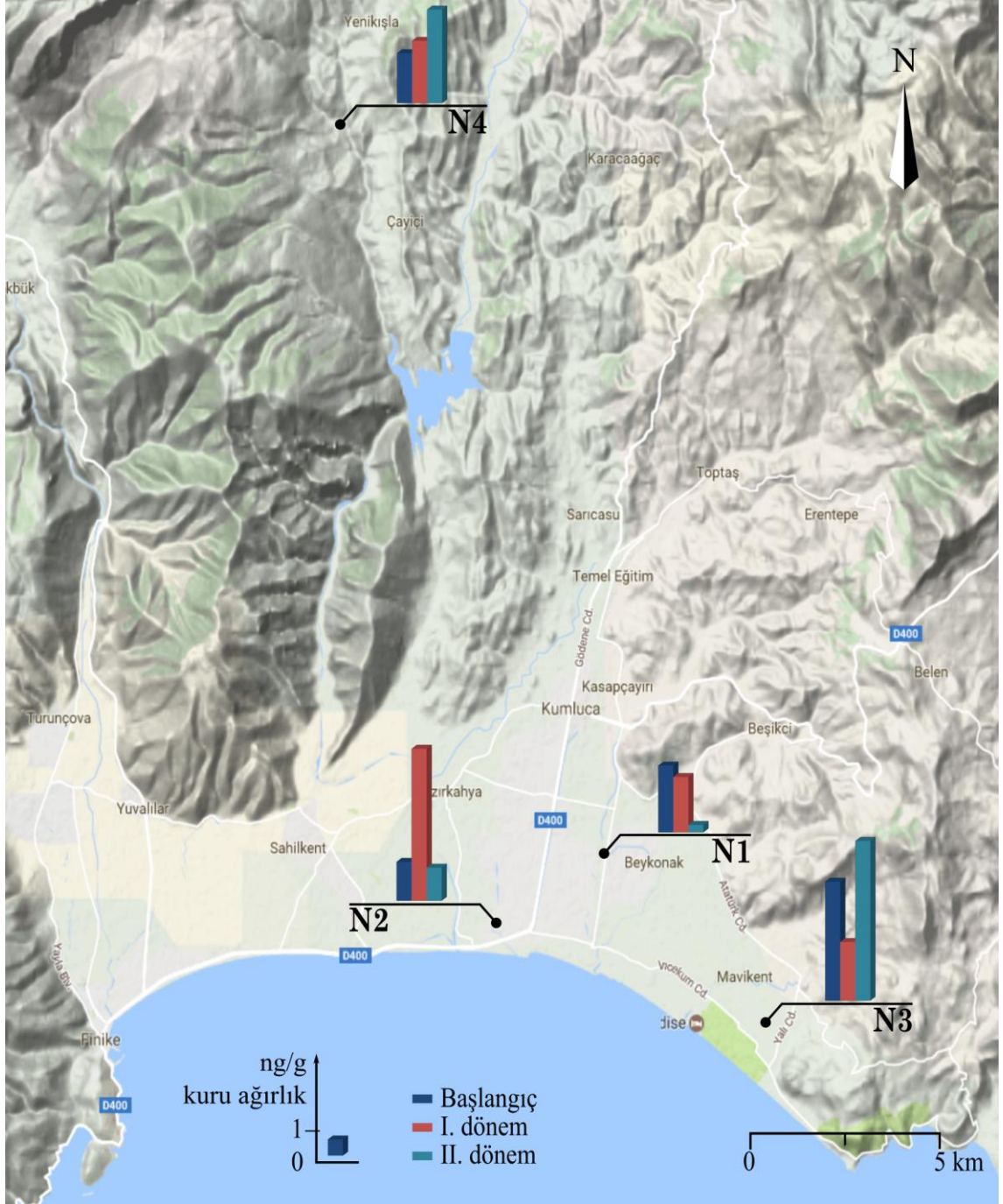


Şekil 4.7. Ön izleme dönemi başlangıcı derinliğe bağlı toprak profil örnekleri toplam OCP derişimi

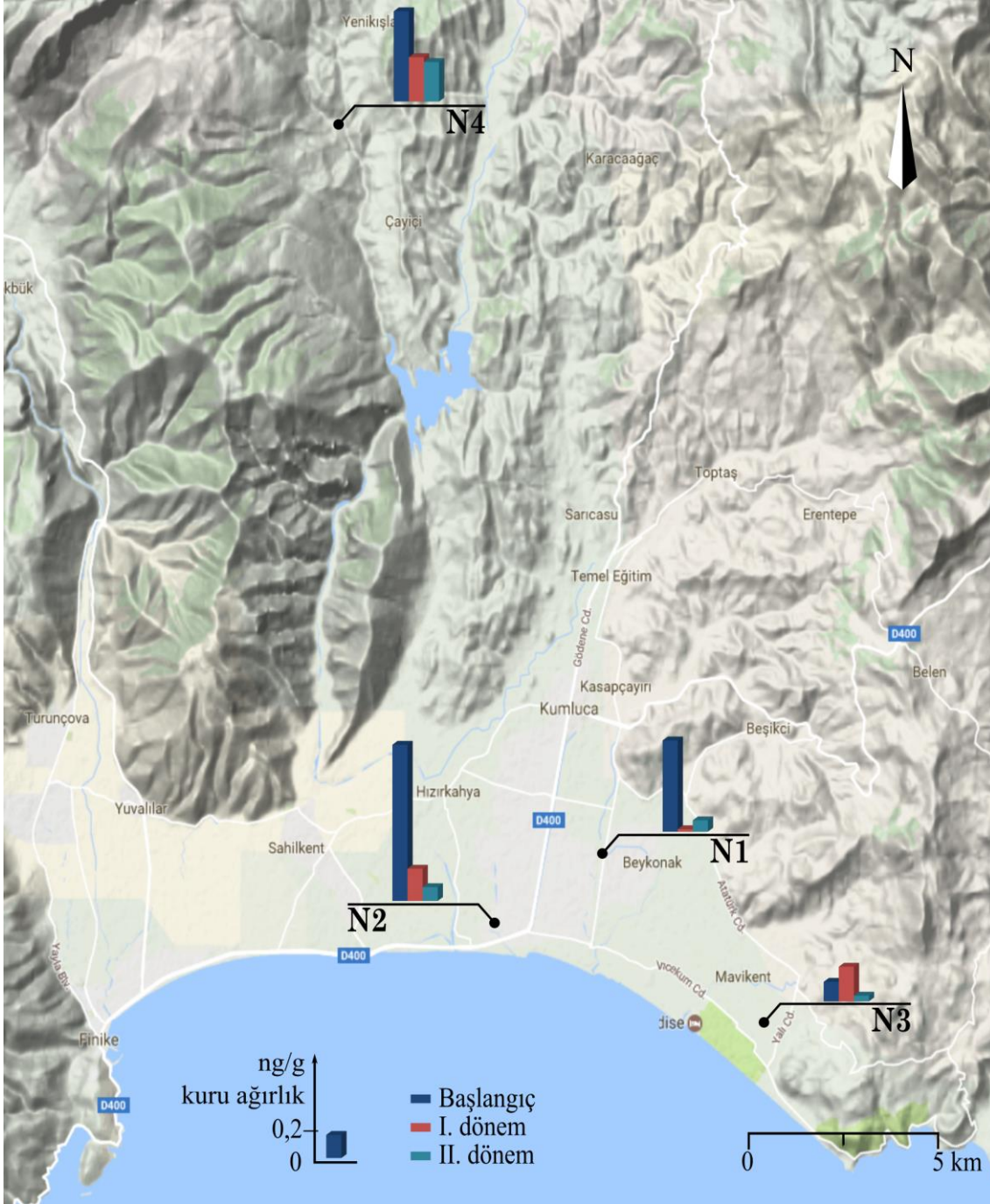


Şekil 4.8. Ön izleme dönemi başlangıcı derinliğe bağlı toprak profil örnekleri toplam PCB derişimi

Üçer aylık periyotlarda alınan yüzey örneklerinde ölçülen toplam OCP ve PCB derişimleri sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da gösterilmektedir. Toplam OCP seviyelerine bakıldığında N3 tüm örnekleme dönemlerinde en yüksek OCP derişimine sahiptir. Bu örnekleme noktası, seraların arasında bulunan, toprak yapısı olarak diğer noktalara göre daha sert yapıda ve 30 cm altında sert kaya tabakası ile karşılaştığı için örnek alınamayan noktadır. Zemin yapısı nedeniyle buradaki OCP seviyelerinin diğer noktalara göre yüksek olduğu öngörülmektedir. Üçer aylık periyotlarda toplam OCP seviyelerinde belirgin bir azalma ya da artış trendi görülmemektedir. N2'de ikinci dönemde ve N3'te üçüncü dönemde toplam OCP derişiminde ani bir yükselme olduğu görülmektedir. Tek sezonluk (Ekim-Temmuz arası) ve çift sezonluk (Eylül-Şubat ve Şubat-Temmuz arası) seracılık faaliyetlerinin gerçekleştirildiği ilçede Ağustos ayı toprak temizliği, gübreleme ve dezenfeksiyon faaliyetlerinin gerçekleştirildiği dönem olup ikinci ve üçüncü örnekleme, bu faaliyetlerinin sonucunun yansıdığı örnekleri kapsamaktadır. Seracılık faaliyetlerinin yoğun olduğu 2 ve 3 numaralı örnekleme noktalarındaki OCP derişimindeki bu ani yükselmeye toprak dezenfeksiyonu için kullanılan maddelerin neden olduğu sonucuna ulaşılabilir. Toplam PCB derişimleri ise tüm örnekleme noktalarında örnekleme dönemi başlangıcında alınan örneklerde genel olarak diğer dönemlere göre yüksektir. Bu yüksek derişime en fazla katkıda bulunan PCB 18 bileşiği diğer örnekleme noktalarda tayin sınırının altında kalmıştır. Tüm toprak örneklerinde tespit edilen OCP ve PCB derişimleri ile toprak organik maddesi arasındaki ilişki, veriler normal dağılıma uymadığından Spearman'ın sıralama korelasyonu ile incelenmiştir. Analiz sonucunda OCP ve organik madde arasındaki katsayı, $r=0,268$ ($p=0,254$); PCB ile organik madde arasındaki katsayı ise $r=-0,089$ ($p=0,710$) olarak bulunmuştur. Buna göre topraktaki organik madde ile OCP ve PCB derişimleri arasında anlamlı bir ilişki olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.9. Ön izleme dönemi yüzey toprak örnekleri toplam OCP derişimi dönemsel değişimi



Şekil 4.10. Ön izleme dönemi yüzey toprak örnekleri toplam PCB derişimi dönemsel değişimi

4.3. Detaylı Örneklemeye Dönemine İlişkin Bulgular

4.3.1. Detaylı örneklemeye dönemi hava örnekleri sonuçları

On iki farklı noktadan dört adet üçer aylık zaman periyodunda elde edilen hava örneklerine ait sonuçların dönemsel değişimi Çizelge 4.7 (OCP) ve Çizelge 4.8'de (PCB) özetlenmiş olup, bireysel OCP ve PCB bileşikleri analiz sonuçlarına ait detaylar Çizelge Ek 16-Çizelge Ek 23'te verilmiştir. Temsilci bileşiklerin derişimlerdeki azalmadan yola çıkarak hesaplanan örneklemeye debileri, ilkbahar döneminde 1,86-9,05 m³/gün, yaz döneminde 2,28-9,12 m³/gün, sonbahar döneminde 3,87-9,01 m³/gün ve kış döneminde 2,74-7,04 m³/gün aralığında değişmektedir (Çizelge 4.9). Her bir bileşik için verilen derişimlerin yanı sıra sonuçların genel olarak değerlendirilmesi amacıyla veriler; her bir örneklemeye dönemi Σ_{22} OCP ve Σ_{15} PCB verilerini içerecek şekilde Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Detaylı örneklemeye dönemi Σ_{22} OCP bileşikleri dönemsel değişimi (pg/m³)

Örneklemeye noktası	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
N1	162	259	257	175
N2	160	240	141	140
N3	119	129	182	190
N4	741	351	345	350
N5	149	377	159	105
N6	150	238	276	123
N7	114	253	162	105
N8	318	493	243	187
N9	91,8	154	*	126
N10	366	448	203	113
N11	229	199	147	163
N12	56,7	76,5	35,8	32,6

*Örnekleyicinin zarar görmesi nedeniyle analiz yapılamamıştır.

Çizelge 4.8. Detaylı örnekleme dönemi Σ_{15} PCB bileşikleri dönemsel değişimi (pg/m^3)

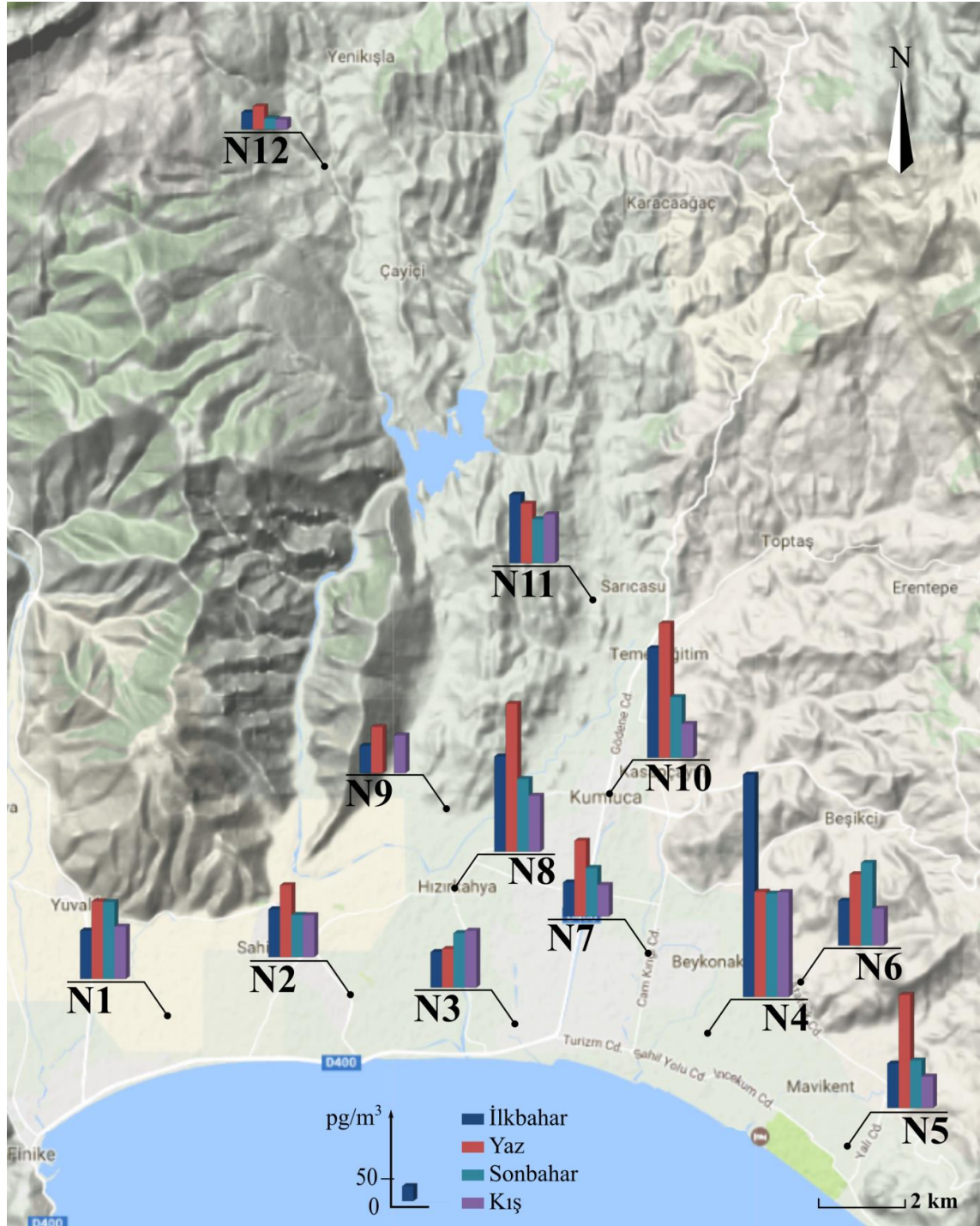
Örnekleme noktası	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
N1	28,6	49,5	te*	260
N2	206	2767	te	266
N3	49,0	96,6	20,4	113
N4	185	26,5	2,11	184
N5	37,9	70,3	213	250
N6	33,2	42,5	193	217
N7	28,8	54,7	139	369
N8	411	1658	1,86	78,3
N9	77,3	114	**	308
N10	93,8	162	3,81	586
N11	101	75,6	8,78	952
N12	39,3	32,6	320	620

*te: tespit edilemedi, **Örnekleycinin zarar görmesi nedeniyle analiz yapılamamıştır.

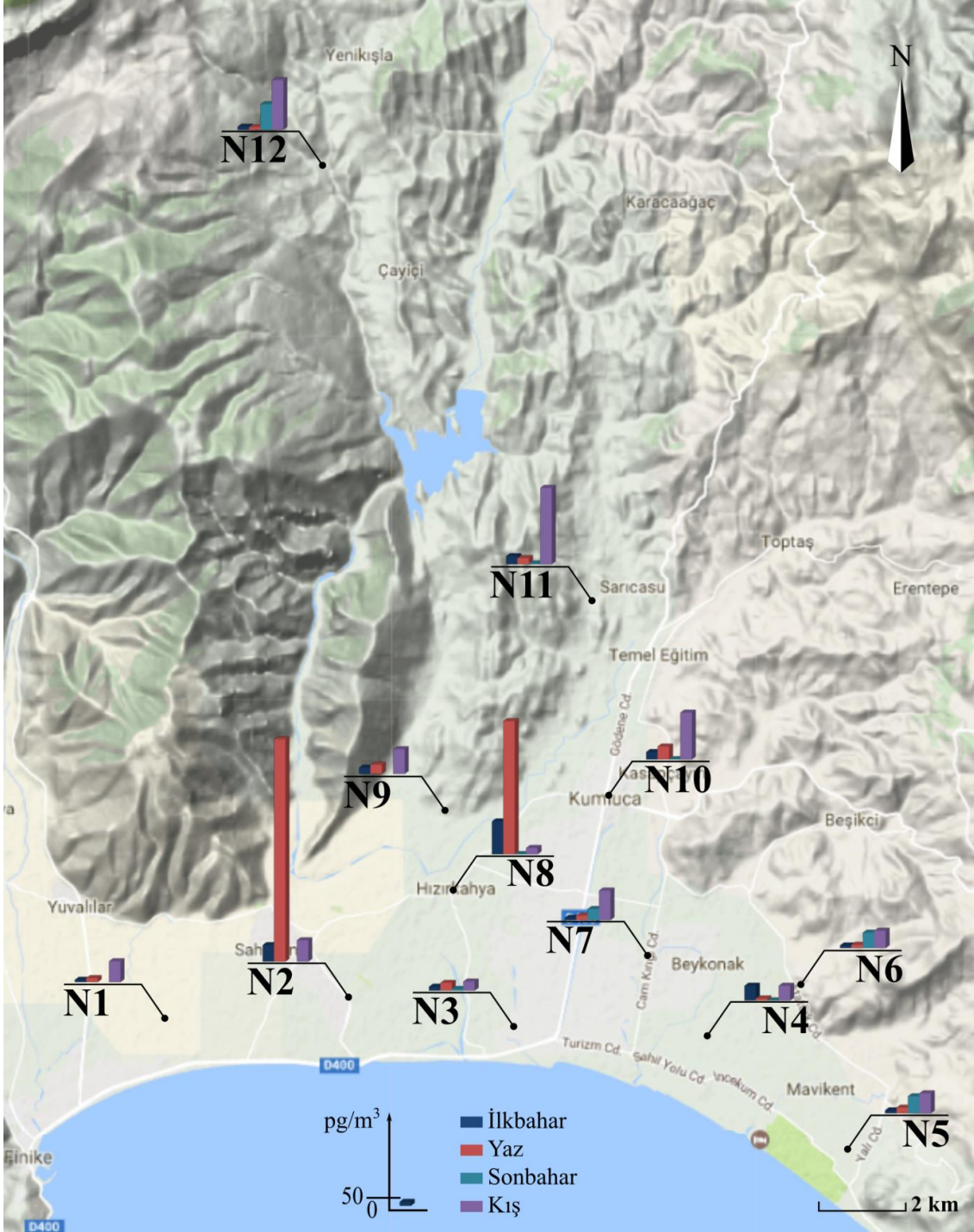
Çizelge 4.9. Detaylı örnekleme dönemi örnekleme debileri, R ($\text{m}^3/\text{gün}$)

Örnekleme noktası	İlkbahar	Yaz	Sonbahar	Kış
N1	9,05	7,23	8,86	6,54
N2	8,13	7,01	7,16	5,62
N3	8,22	9,12	9,01	5,82
N4	6,51	7,23	7,26	7,04
N5	4,93	2,28	4,92	6,12
N6	4,58	3,88	4,31	6,03
N7	4,90	3,90	4,37	4,66
N8	3,66	4,00	6,78	5,08
N9	7,99	5,91	*	4,34
N10	1,86	2,67	4,88	6,16
N11	3,75	5,46	6,93	4,22
N12	2,39	2,77	3,87	2,74

*Örnekleycinin zarar görmesi nedeniyle analiz yapılamamıştır.

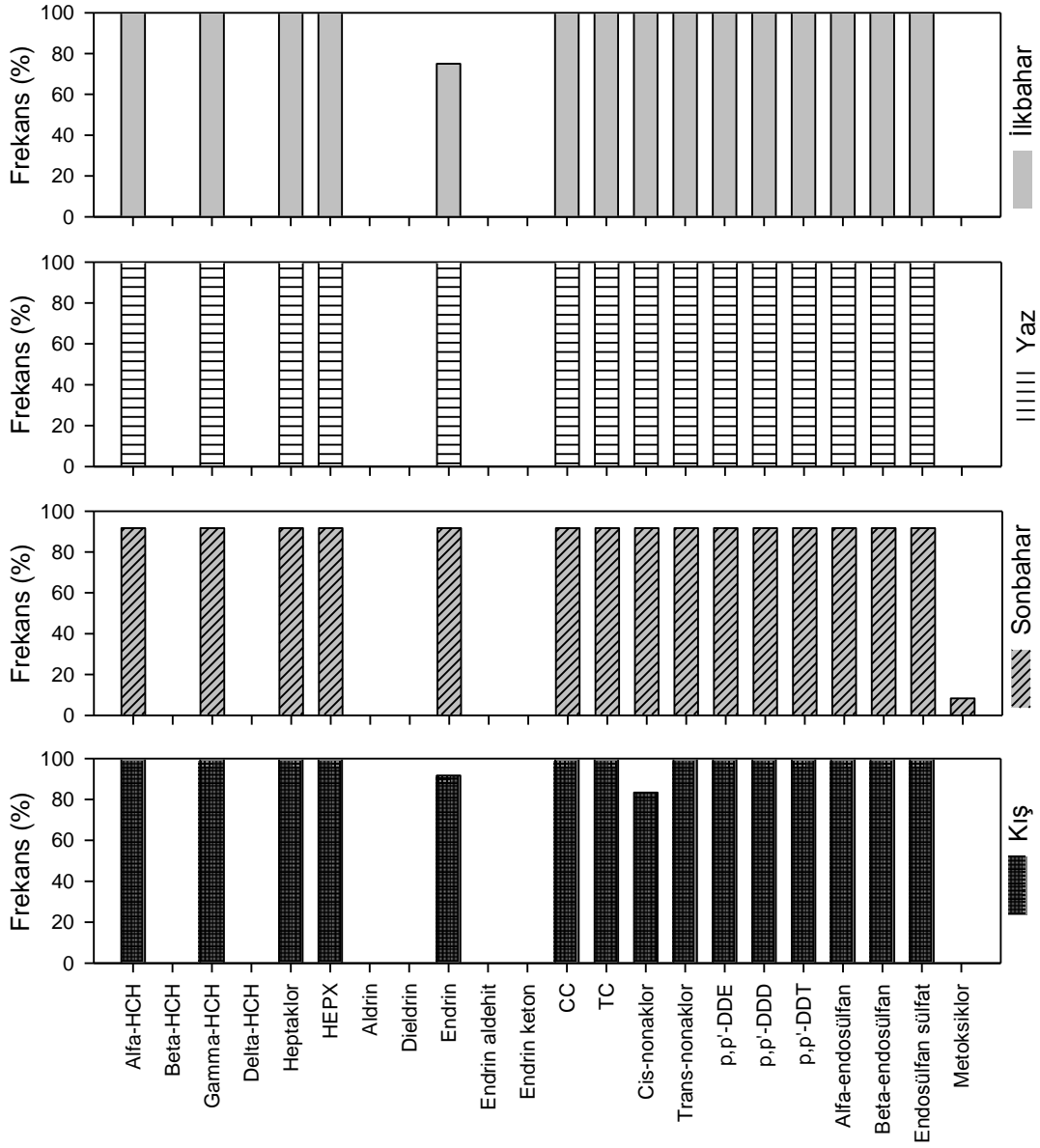


Şekil 4.11. $\Sigma_{22}OCP$ bileşiği derişiminin örnekleme dönemlerine göre değişimi

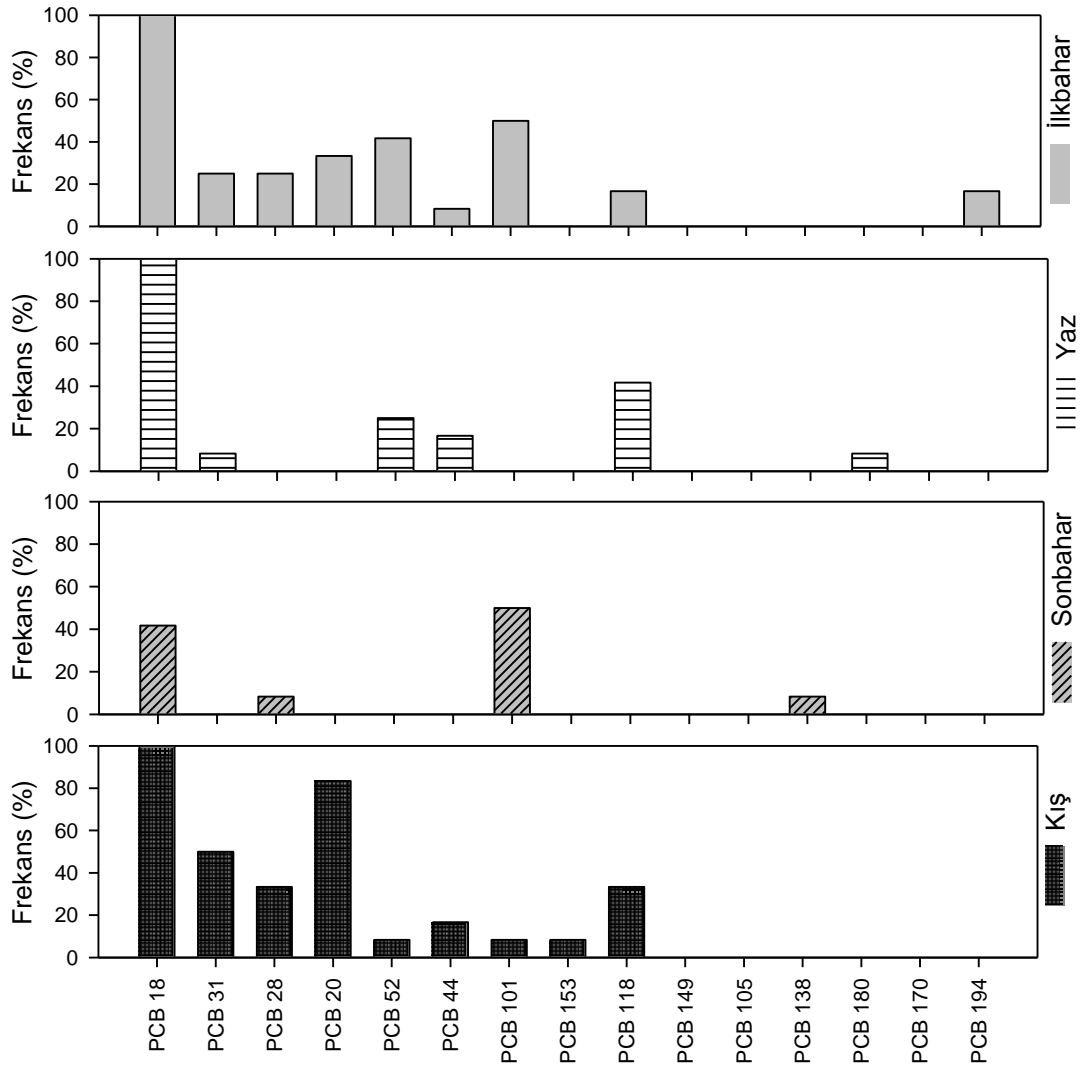


Şekil 4.12. Σ_{15} PCB bileşiği derişiminin örnekleme dönemlerine göre değişimi

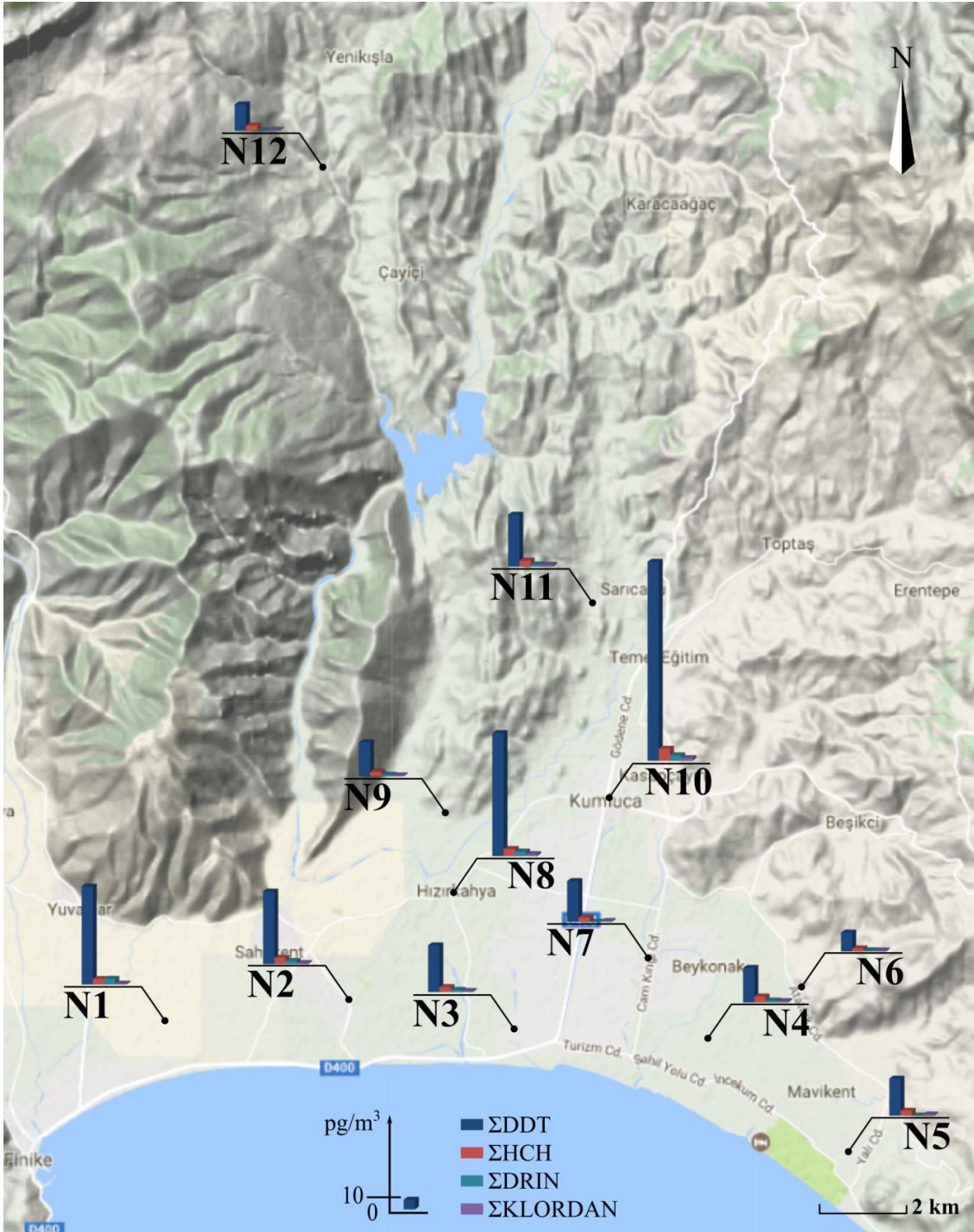
OCP ve PCB bileşiklerinin tüm örnekleme dönemlerinde toplam örnek sayısı içinde görülme oranı (frekansı) % olarak ifade edilmiştir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). İlkbahar dönemi OCP sonuçları frekanslarına göre (Şekil 4.13); β , δ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin aldehit, endrin keton ve metoksiklor bileşikleri örneklerde tespit edilememiştir. Bu dönemde tüm örneklerde PCB 18 tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Tespit edilen diğer PCB bileşikleri ise 31 (%25,0), 28 (%25,0), 20 (%33,3), 52 (%41,7), 44 (%8,33), 101 (%50,0), 118 (%16,7) ve 194 (%16,7)'tür. OCP bileşikleri içerisinde yer alan kirleticiler gruplandırılarak örnekleme noktalarına göre dağılımı incelenmiştir. İlkbahar döneminde örnekleme noktasına göre değişmekle birlikte DDT bileşiklerinin baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Yaz dönemi OCP sonuçları frekanslarına göre (Şekil 4.13); β , δ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin aldehit, endrin keton ve metoksiklor bileşikleri örneklerde tespit edilememiştir. Diğer OCP bileşikleri ise örneklerin tamamında farklı seviyelerde tespit edilmiştir. Bu dönemde örneklerin tamamında PCB 18 görülmüştür (Şekil 4.14). Tespit edilen diğer PCB bileşikleri ise 31 (%8,33), 52 (%25,0), 44 (%16,7), 118 (%41,7) ve 180 (%8,33)'dir. OCP bileşikleri içerisinde yer alan kirleticiler gruplandırılarak örnekleme noktalarına göre dağılımı incelenmiştir. Yaz döneminde DDT bileşiklerinin diğer gruplara göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 4.16). Sonbahar dönemi OCP sonuçları frekanslarına göre (Şekil 4.13); β , δ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin aldehit ve endrin keton bileşikleri örneklerde tespit edilememiştir. Bu dönemde PCB bileşiklerinden ise sadece PCB 18 (%41,7), 28 (%8,33), 101 (%50,0) ve 138 (%8,33) ölçülebilir seviyededir (Şekil 4.14). OCP bileşikleri içerisinde yer alan kirleticiler gruplandırılarak örnekleme noktalarına göre dağılımı incelenmiştir. Sonbahar döneminde de ilk iki dönemde olduğu gibi DDT grubundaki kirleticilerin baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). Kış dönemi OCP sonuçları frekanslarına göre (Şekil 4.13); β , δ -HCH, aldrin, dieldrin, endrin aldehit, endrin keton ve metoksiklor bileşikleri örneklerde tespit edilememiştir. Bu dönemde tüm örneklerde PCB 18 tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Tespit edilen diğer PCB bileşikleri ise 31 (%50,0), 28 (%33,3), 20 (%83,3), 52 (%8,33), 44 (%16,7), 101 (%8,33), 153 (%8,33) ve 118 (%33,3)'dir. OCP bileşikleri içerisinde yer alan kirleticiler gruplandırılarak örnekleme noktalarına göre dağılımı incelenmiştir. Kış döneminde örnekleme noktasına göre değişmekle birlikte DDT bileşiklerinin diğer gruplara göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



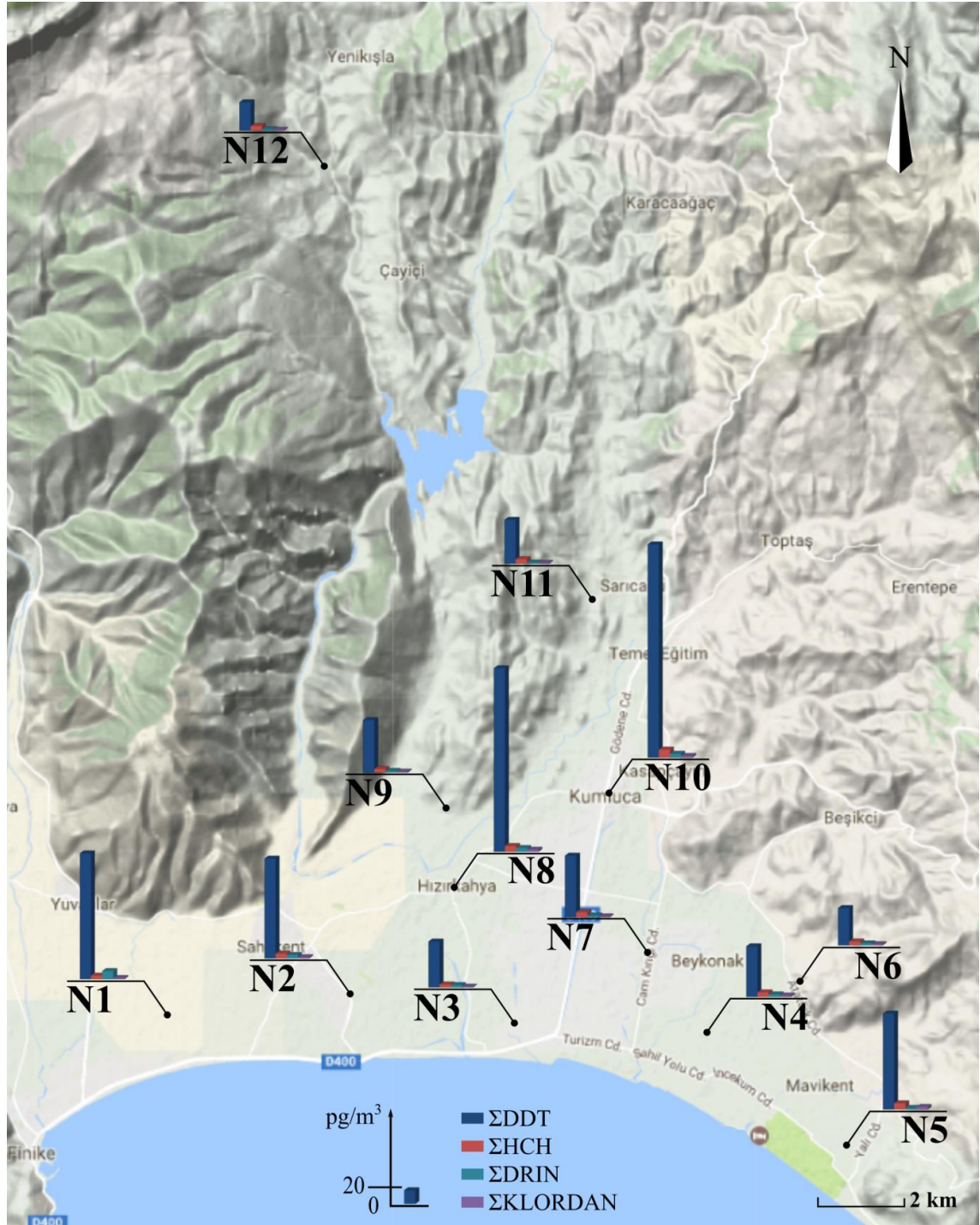
Şekil 4.13. Detaylı izleme hava örneklerinde OCP bileşiklerinin görülme sıklığı



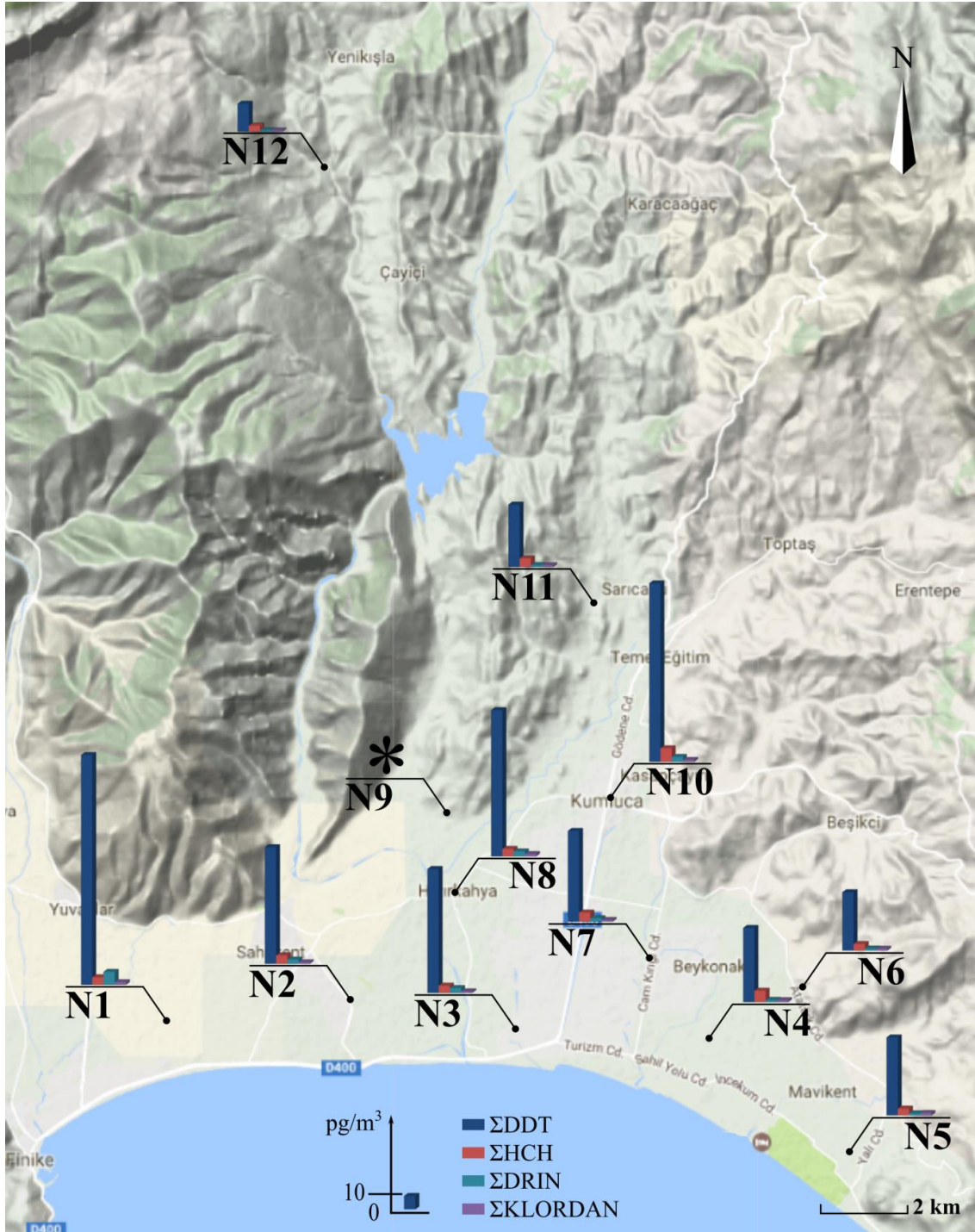
Şekil 4.14. Detaylı izleme hava örneklerinde PCB bileşiklerinin görülme sıklığı



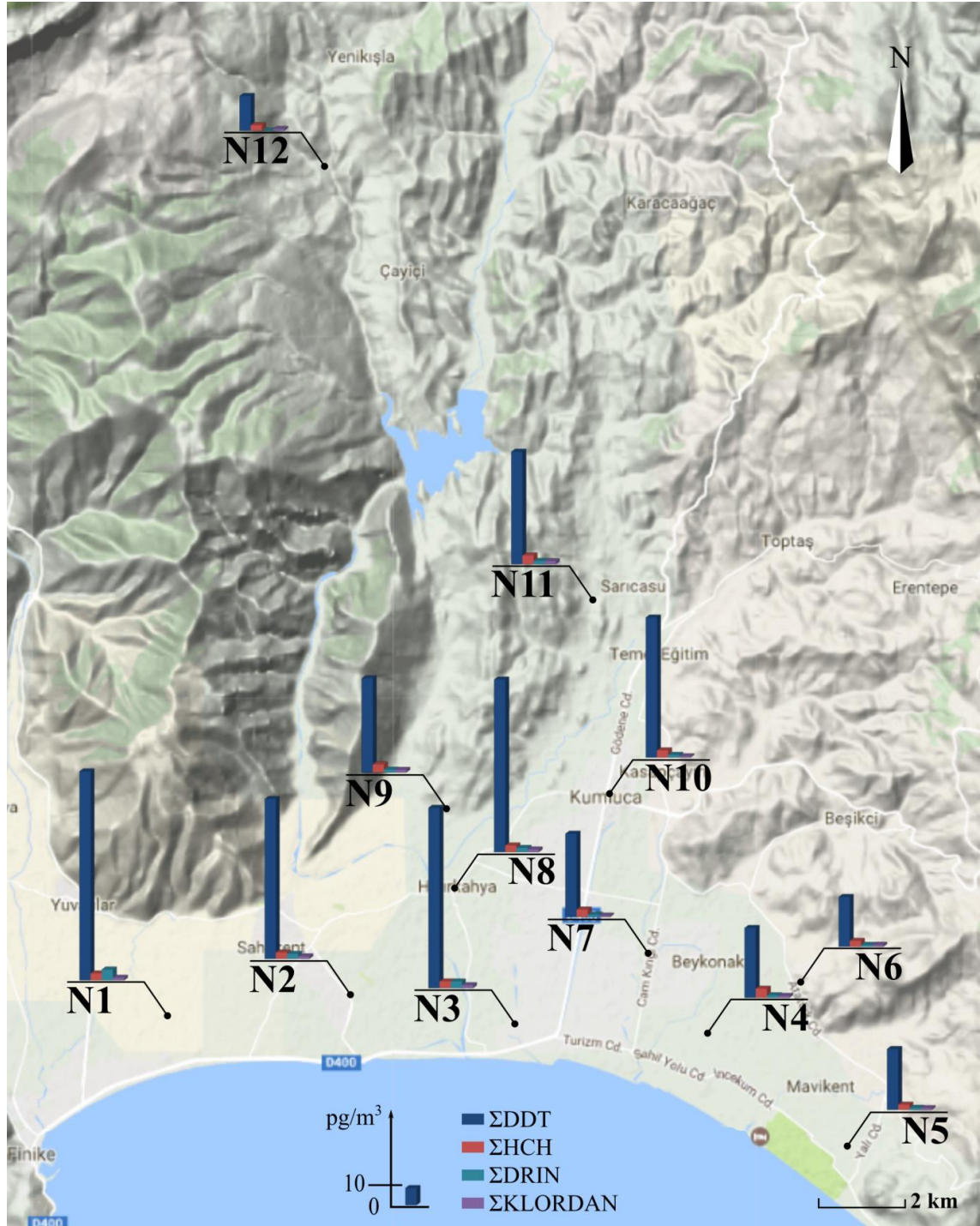
Şekil 4.15. İlkbahar döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+ dieldrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor)



Şekil 4.16. Yaz döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+ dieldrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor)



Şekil 4.17. Sonbahar döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+ dieldrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor, N9*:örnekleyicinin zarar görmesi nedeniyle analiz yapılamamıştır.)

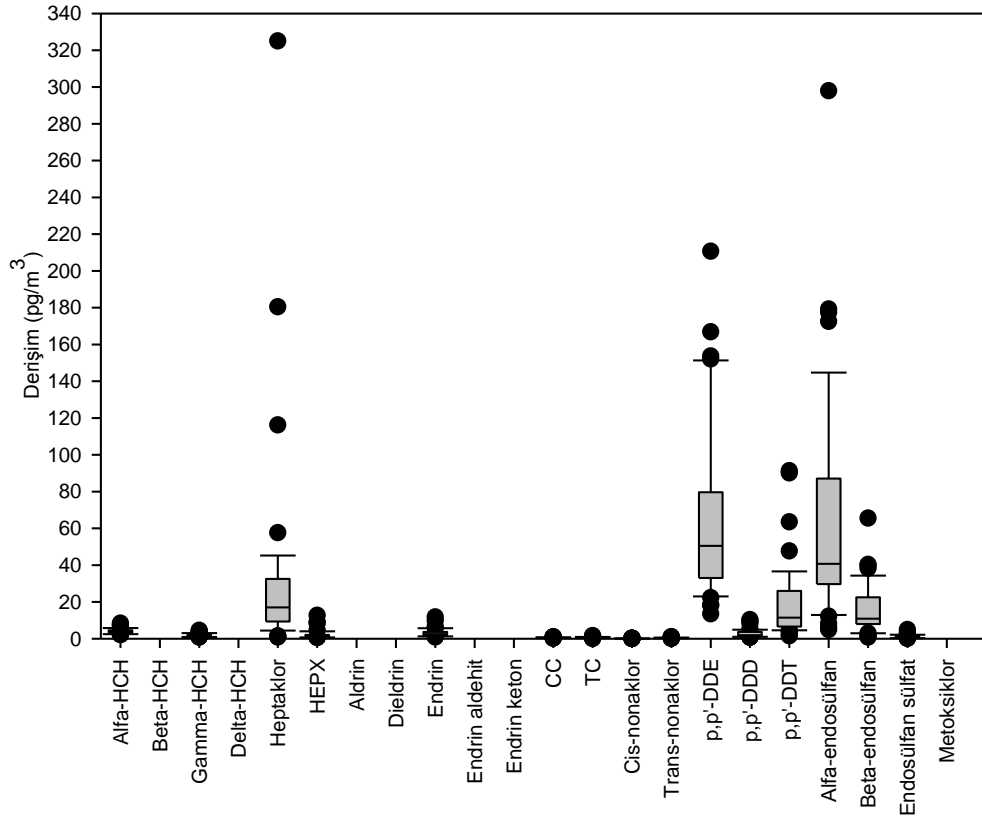


Şekil 4.18. Kış döneminde bazı OCP bileşiklerinin dağılımı (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+ dieldrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor)

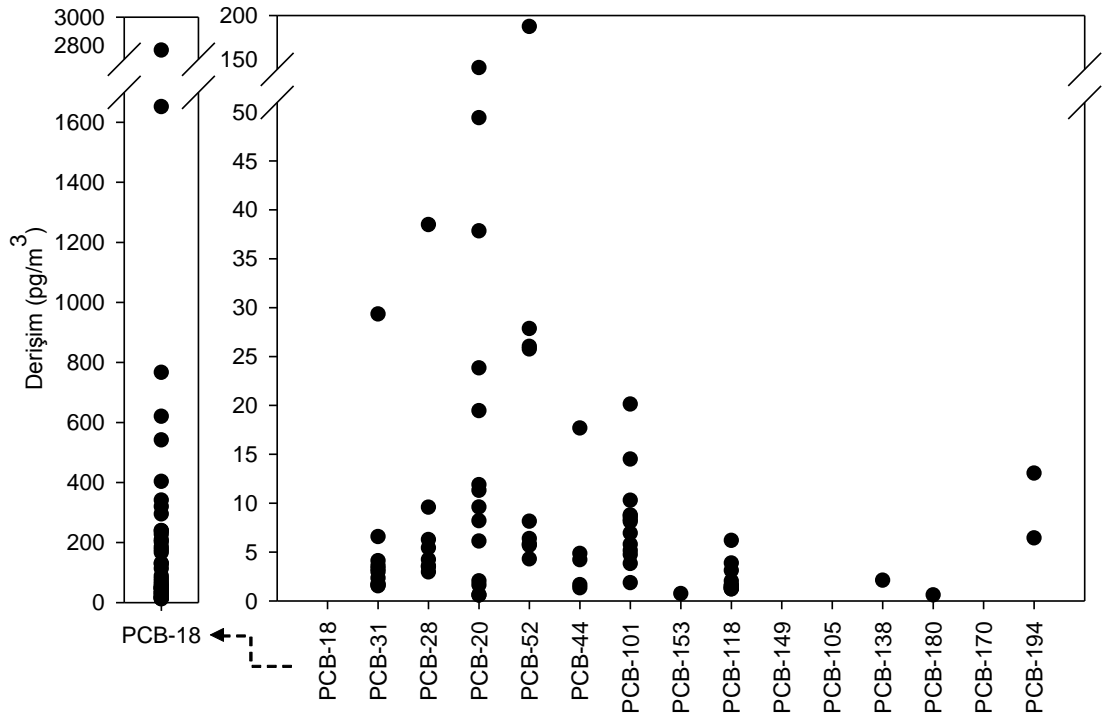
OCP ve PCB bileşiklerinin tekil bazda derişimlerinin dağılımı Şekil 4.19 (OCP) ve Şekil 4.20'de (PCB) gösterilmiştir. Tüm örnekleme dönemlerinde hava örneklerinde derişim bazında en yüksek görülen OCP bileşikleri α -endosülfan ve p,p' -DDE'dir. Ülkemizde endosülfan etken maddesinin ithalat ve ihracatı 2009 yılında, kullanımı ise 2011 yılında yasaklanmıştır (GTHB 2014). Güncel endosülfan kullanımı, α -endosülfan/ β -endosülfan oranına bakılarak değerlendirilebilir. β -endosülfan daha reaktif olduğundan yüksek α -endosülfan/ β -endosülfan oranı eski kullanıma işaret ederken teknik endosülfandaki orana (2,3) yakın olan değerler güncel endosülfan kullanımını göstermektedir (Pozo vd 2011). Tüm hava örneklerine bakıldığında α -endosülfan/ β -endosülfan oranı 2,93-6,23 (4,16 \pm 0,649) aralığında değişmektedir. Bu oranlar hava örneklerinde tespit edilen endosülfanın güncel kullanımının olmadığına, önceki kullanımlar sonucu örneklerde tespit edildiğine işaret etmektedir. Tespit edilen yüksek seviyelerin yakın zamanda yasaklanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneklerde yüksek derişimlerde tespit edilen diğer OCP bileşiği olan p,p' -DDE, teknik DDT bileşiminde fazla miktarda bulunan p,p' -DDT'nin doğada p,p' -DDE'ye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Güncel kullanımın tespit edilmesi amacıyla örneklerde DDT/DDE oranları incelendiğinde tüm örneklerde bu oran 1'in (Pozo vd 2006) altında kalmaktadır. Hava örneklerinde tespit edilen bu sonuç güncel DDT kullanımının olmadığına göstermektedir.

Hava örneklerinde yüksek derişimlerde tespit edilen PCB bileşiği PCB 18'dir (Şekil 4.20). Bunun yanı sıra yüksek derişimlerde tespit edilen diğer PCB bileşiklerine bakıldığında düşük klorlu PCB'lerin baskın olduğu görülmektedir. Bu sonuçların, bölgede düşük klorlu PCB karışımlarının kullanımı sonucu olabileceği gibi (Li vd 2010), söz konusu bileşiklerin uzun mesafe taşınımına yatkın olması sonucu da bölgede tespit edilmiş olması olasıdır (Pozo vd 2011). Tarımsal bir alanda PCB bileşiklerinin bu seviyelerde tespit edilmesi beklenen bir durum değildir (Pozo vd 2011). Ancak, Kumluca'da seraların ısıtılması amacıyla atık yağların yakıldığı iddiaları, tespit edilen PCB'lerin bu durumdan kaynaklandığını düşündürmektedir. Öte yandan, bölgede gerçekleştirilmesi olası olan açık alanda yakma faaliyetlerinin de olası PCB kaynağı olabileceği öngörülmektedir (Pozo vd 2011).

OCP ve PCB'lerin hava örneklerinde mevsimsel değişiminin belirlenebilmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA, ANalysis Of VAriance) yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre OCP ve PCB bileşiklerinin mevsimsel dağılımında anlamlı bir farklılık bulunmamaktadır ($p>0,05$).



Şekil 4.19. Detaylı örnekleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimleri



Şekil 4.20. Detaylı örnekleme dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimleri

4.3.2. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri sonuçları

Detaylı örnekleme başlangıcında toplanan toprak örneklerine ait özet sonuçlar Çizelge 4.10 (OCP) ve Çizelge 4.11'de (PCB); detaylı analiz sonuçları ise Çizelge Ek 24 (OCP) ve Çizelge Ek 25'te (PCB) verilmiştir. 10 numaralı örnekleme noktasının şehir merkezinde bulunması nedeniyle toprak örneği almaya elverişli olmadığından bu noktadan toprak örneği alınamamıştır. 7 numaralı örnekleme noktasında iki farklı noktadan toprak örneği alınmıştır. Bunlardan bir tanesi (N7) seranın yanından, diğeri ise (N7-2) o noktada bulunan mezarlıktan alınmıştır. Referans olarak kabul edilen 12 numaralı örnekleme noktasında arazi şartlarının elverişli olmaması nedeniyle derinlemesine örnek alınamamıştır. Analiz edilen tüm toprak örneklerinde kuru madde oranı %94,3-99,0 aralığında değişirken ortalama $97,0 \pm 0,995$; organik madde miktarı ise %1,41-6,76 aralığında değişmekle birlikte ortalama $3,74 \pm 1,17$ 'dir.

Toprak örneklerine ait veriler Σ_{22} OCP ve Σ_{15} PCB derişimlerinin derinliğe ve örnekleme noktasına bağlı olarak değişimini gösterecek biçimde Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de gösterilmiştir. En yüksek toplam OCP derişimi 2 numaralı örnekleme noktasında görülmüştür. Toplam OCP derişimlerinde derinliğe bağlı olarak bir değişim trendi görülmemektedir. Toprakta tespit edilen organik madde miktarı ve toplam OCP seviyeleri arasındaki ilişki korelasyon analizi yapılarak değerlendirilmiştir. Veriler normal dağılıma uymadığından bu ilişki Spearman'ın sıralama korelasyonu ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda korelasyon katsayısı $r=-0,273$ ($p=0,119$) olarak bulunduğundan organik madde ile OCP seviyeleri arasında ilişki olmadığı görülmüştür. Toplam OCP seviyelerinin yanı sıra bazı OCP gruplarının derinliğe ve örnekleme noktasına göre değişimi Şekil 4.23 (0-15 cm), Şekil 4.24 (15-30 cm) ve Şekil 4.25'te (30-45 cm) verilmektedir. Tüm örneklerde DDT bileşikleri diğeri gruplara göre yüksek olup kirletici grupları derinliğe bağlı bir değişim trendi göstermemektedir. Toprakta tespit edilen toplam PCB derişimlerinde de derinliğe bağlı olarak bir değişim trendi görülmemektedir. PCB seviyeleri ile toprak organik maddesi arasında Spearman'ın sıralama korelasyon analizi sonucuna göre anlamlı bir ilişki tespit edilmemiştir ($r=0,251$, $p=0,153$).

Çizelge 4.10. Detaylı örnekleme başlangıcı toprak örnekleri toplam OCP derişimleri (ng/g kuru ağırlık)

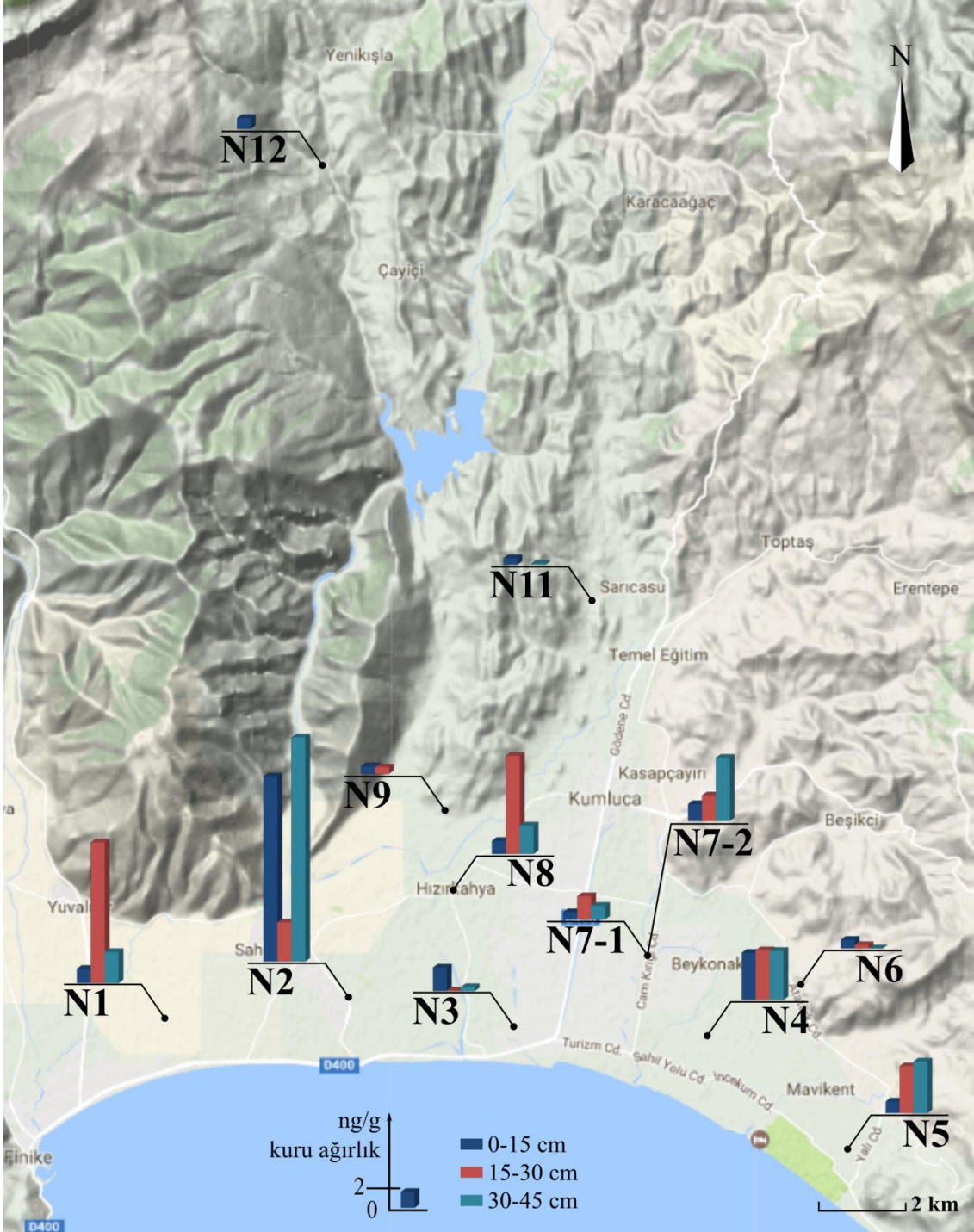
Örnekleme noktası	0-15 cm	15-30 cm	30-45 cm
N1	1,79	17,6	3,90
N2	23,2	4,91	28,1
N3	2,97	0,089	0,501
N4	5,91	6,22	6,15
N5	1,47	5,90	6,50
N6	1,10	0,436	0,008
N7	0,924	2,94	1,73
N7-2	2,15	3,24	7,95
N8	1,66	12,3	3,57
N9	0,946	0,819	te
N11	0,831	te*	0,141
N12	1,37	-	-

*te:tespit edilemedi

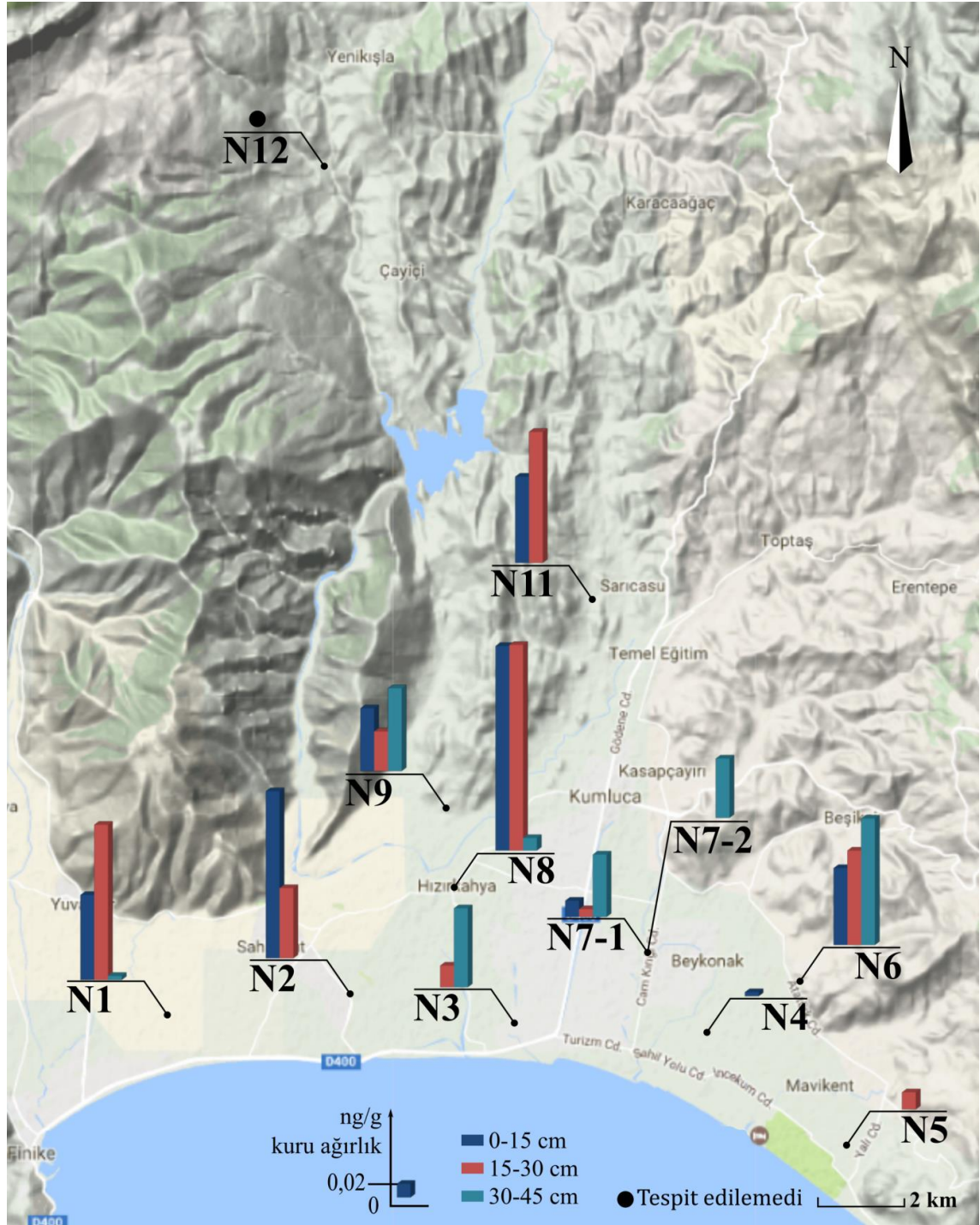
Çizelge 4.11. Detaylı örnekleme başlangıcı toprak örnekleri toplam PCB derişimleri (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme noktası	0-15 cm	15-30 cm	30-45 cm
N1	0,125	0,228	0,006
N2	0,245	0,103	te
N3	te*	0,032	0,116
N4	0,006	te	te
N5	te	0,025	te
N6	0,113	0,139	0,186
N7	0,024	0,011	0,092
N7-2	te	te	0,087
N8	0,300	0,302	0,018
N9	0,092	0,058	0,122
N11	0,127	0,192	te
N12	te	-	-

*te:tespit edilemedi



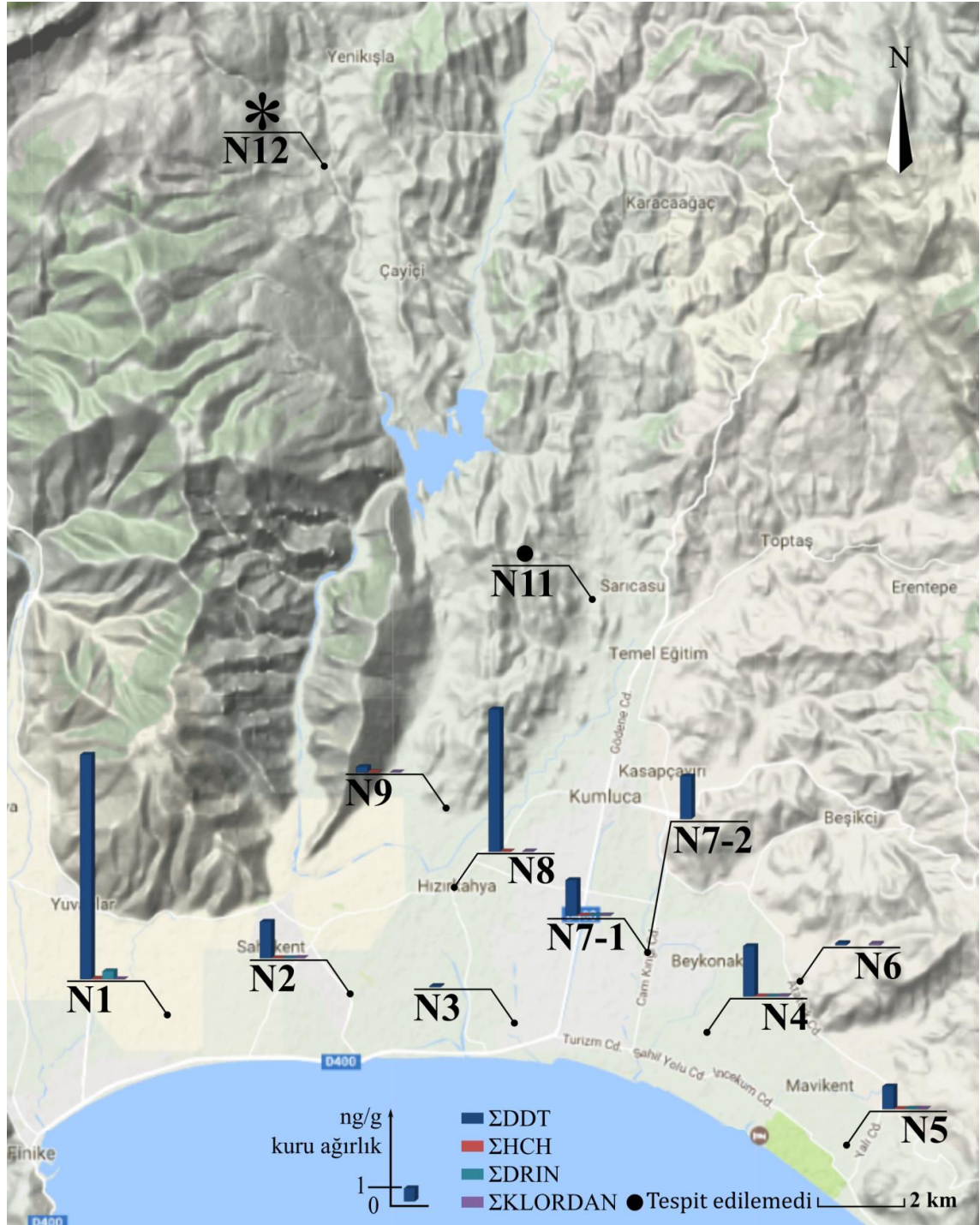
Şekil 4.21. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde $\Sigma_{22}OCP$ bileşiği derişiminin derinliğe bağılı değişimi



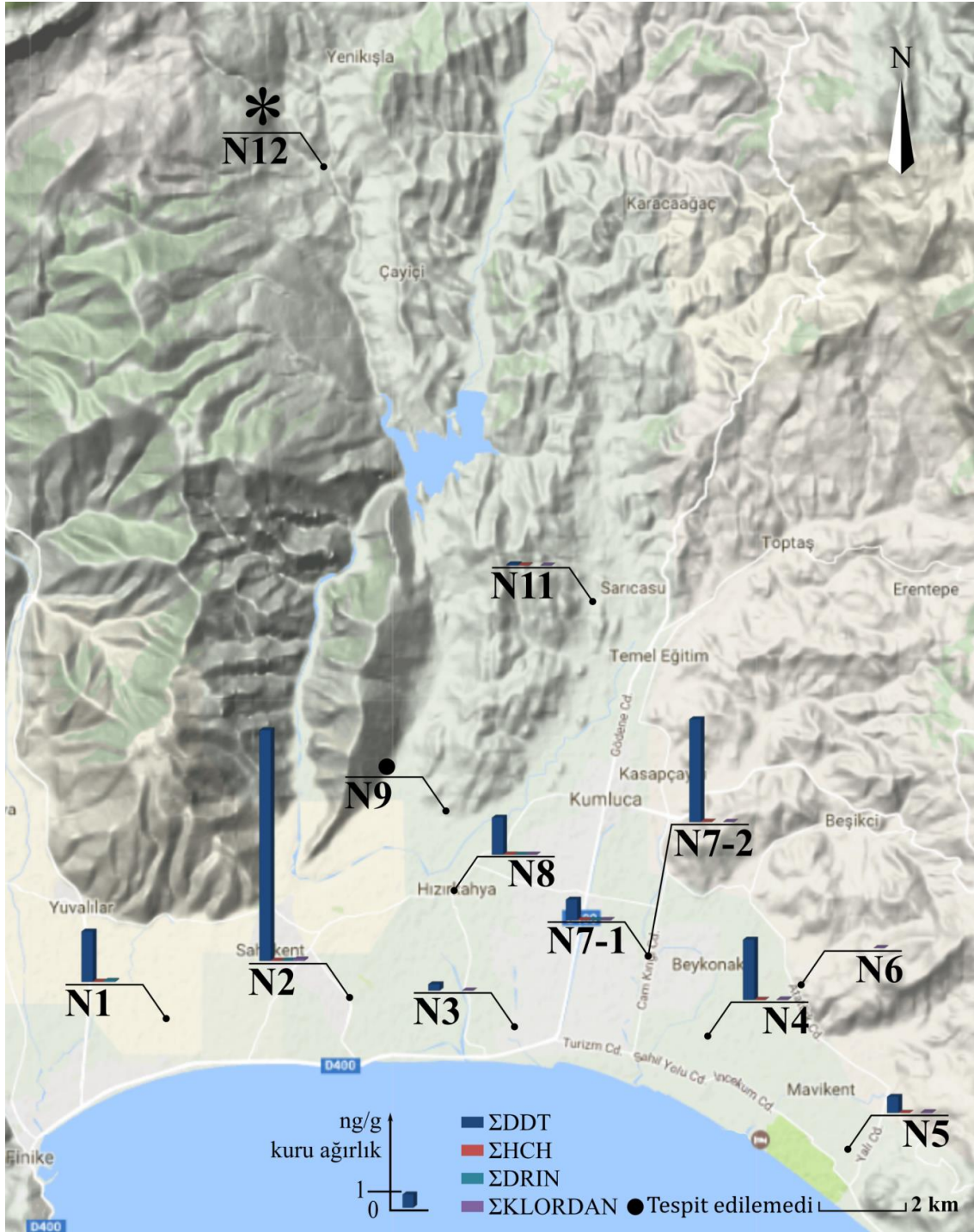
Şekil 4.22. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örnekleri $\Sigma_{15}\text{PCB}$ bileşiği derişiminin derinliğe bağılı değişimi



Şekil 4.23. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (0-15 cm) bazı OCP bileşiklerinin değişimi (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+dielddrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor)

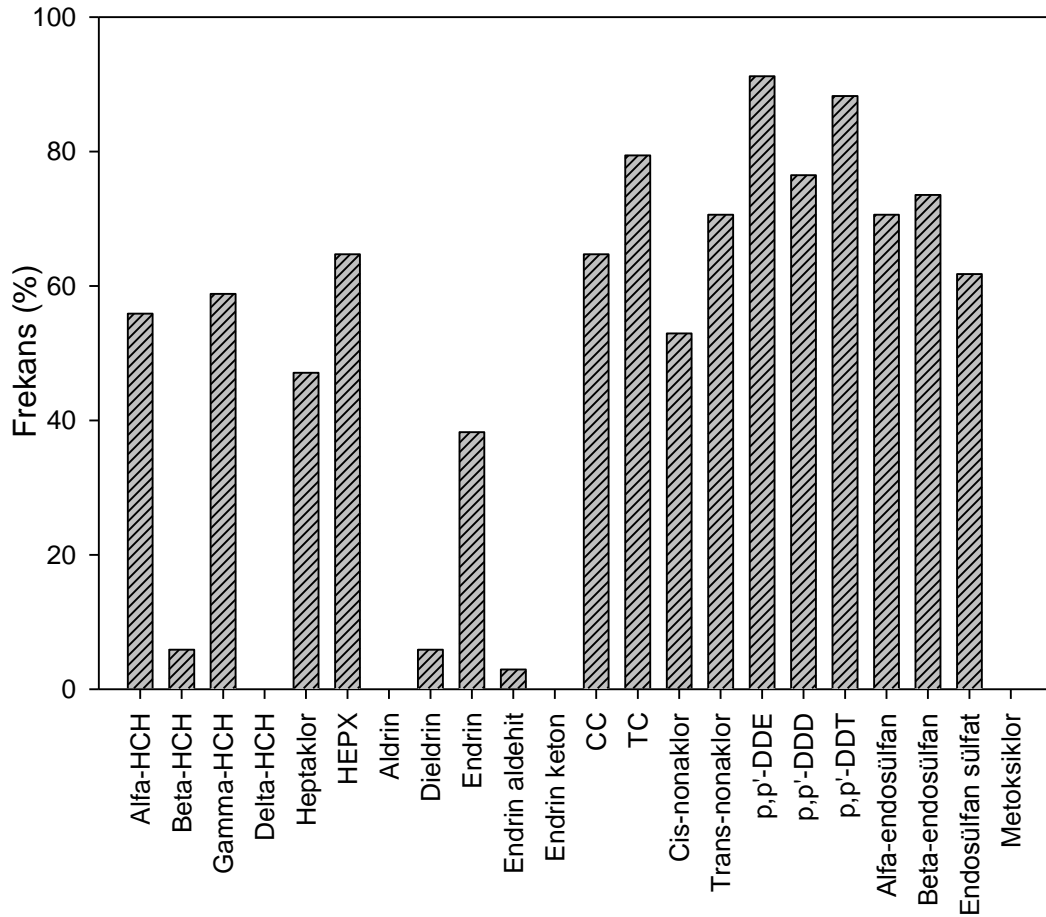


Şekil 4.24. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (15-30 cm) bazı OCP bileşiklerinin değişimi (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+dielddrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor, N12*: arazi şartları elverişli olmadığından derinlik örneği alınamamıştır.)

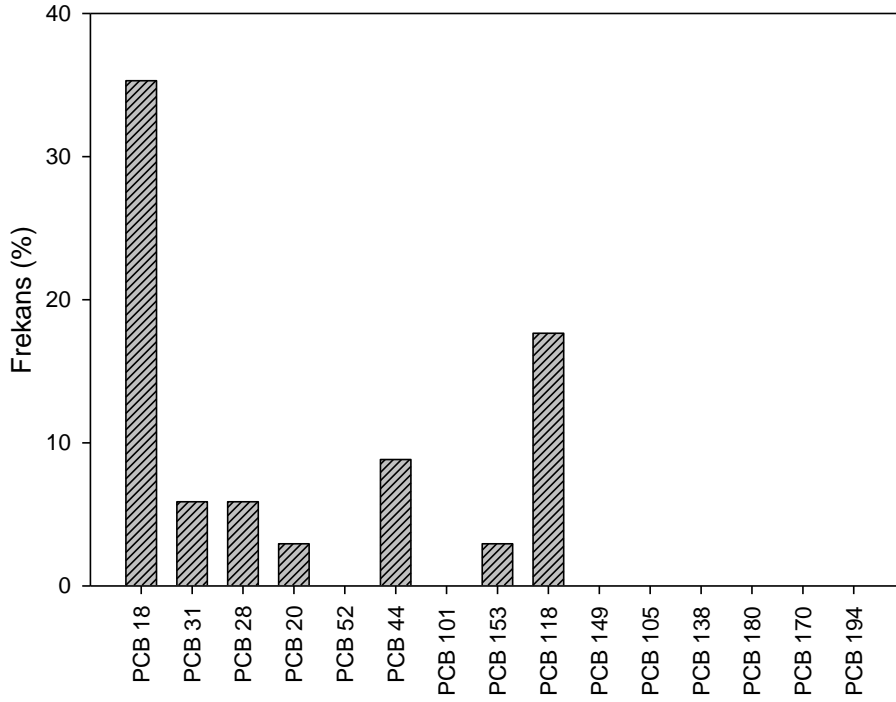


Şekil 4.25. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde (30-45 cm) bazı OCP bileşiklerinin değişimi (ΣDDT: p,p'-DDE+p,p'-DDD+p,p'-DDT; ΣHCH: α-HCH+β-HCH+γ-HCH+δ-HCH; ΣDRIN: aldrin+dielrin+endrin+endrin aldehit+endrin keton; ΣKLORDAN: CC+TC+cis-nonaklor+trans-nonachlor, N12*: arazi şartları elverişli olmadığından derinlik örneği alınamamıştır.)

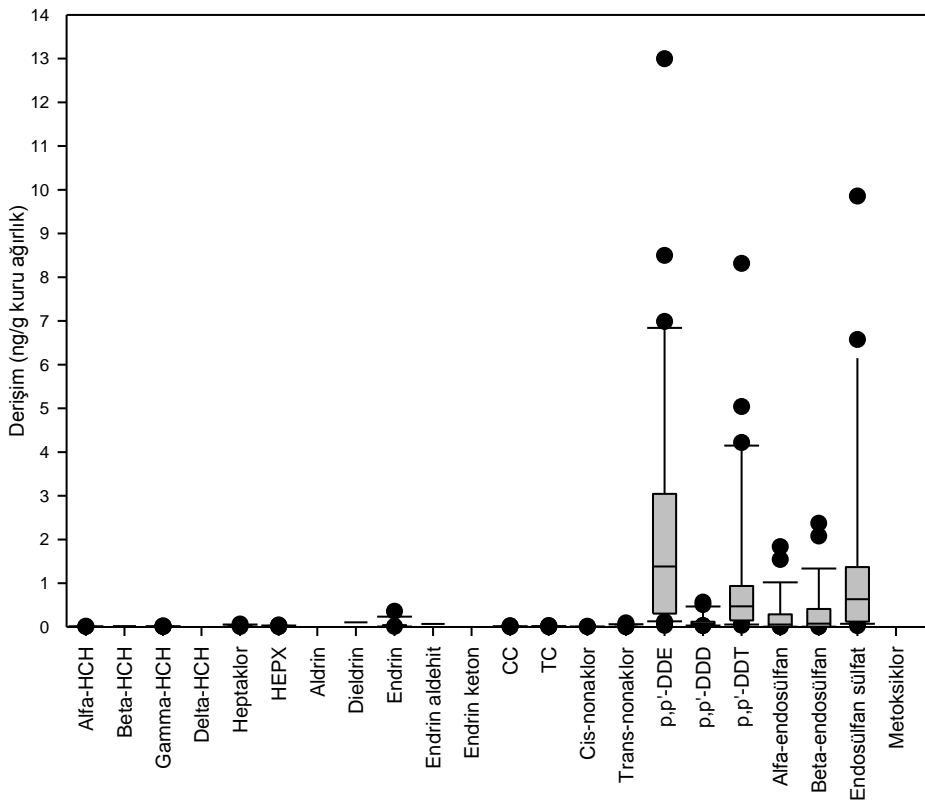
OCP ve PCB bileşiklerinin toprak örneklerinde toplam örnek sayısı içinde görülme oranı (frekansı) % olarak ifade edilmiş ve OCP bileşikleri için Şekil 4.26 ve PCB bileşikleri için Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra tekil bileşiklerin derişimlerinin dağılımı Şekil 4.28 (OCP) ve Şekil 4.29'da (PCB) gösterilmiştir. Toprak örnekleri OCP sonuçları frekanslarına göre, δ -HCH, aldrin, endrin keton ve metoksiklor bileşikleri örneklerde tespit edilememiştir. PCB bileşiklerinden ise PCB 18, 31, 28, 20, 44, 153 ve 118 ölçülebilir seviyededir. Toprak örneklerinde derişim bazında en yüksek seviyede görülen OCP bileşikleri DDT ve endosülfan türevleridir (Şekil 4.28). Güncel DDT kullanımının belirlenmesi amacıyla *p,p'*-DDE ve *p,p'*-DDT bileşiklerinin her ikisinin de bulunduğu 31 adet örnekte DDT/DDE oranları hesaplanmıştır. Bu örneklerin 28 tanesinde DDT/DDE oranının 1'in altında olduğu görüldüğünden güncel DDT kullanımı olmadığı sonucuna ulaşılabilmektedir. Ancak 3 adet örnekte (N2;0-15 cm, N5;15-30 cm, N11;30-45 cm) DDT/DDE oranı sırasıyla 1,33; 1,14 ve 2,27 olup bu örneklerde güncel DDT girdisini göstermektedir. Toprak örneklerinde yüksek derişimlerde tespit edilen diğer bileşik ise endosülfan türevleridir. Güncel kullanımı değerlendirmek amacıyla α -endosülfan/ β -endosülfan oranına bakıldığında her ikisinin de tespit edildiği örneklerde bu oran teknik endosülfandaki oranın (2,3) altında kalarak güncel endosülfan kullanımına işaret etmektedir. PCB bileşiklerinden en yüksek seviyede tespit edilen ise PCB 18'dir (Şekil 4.29).



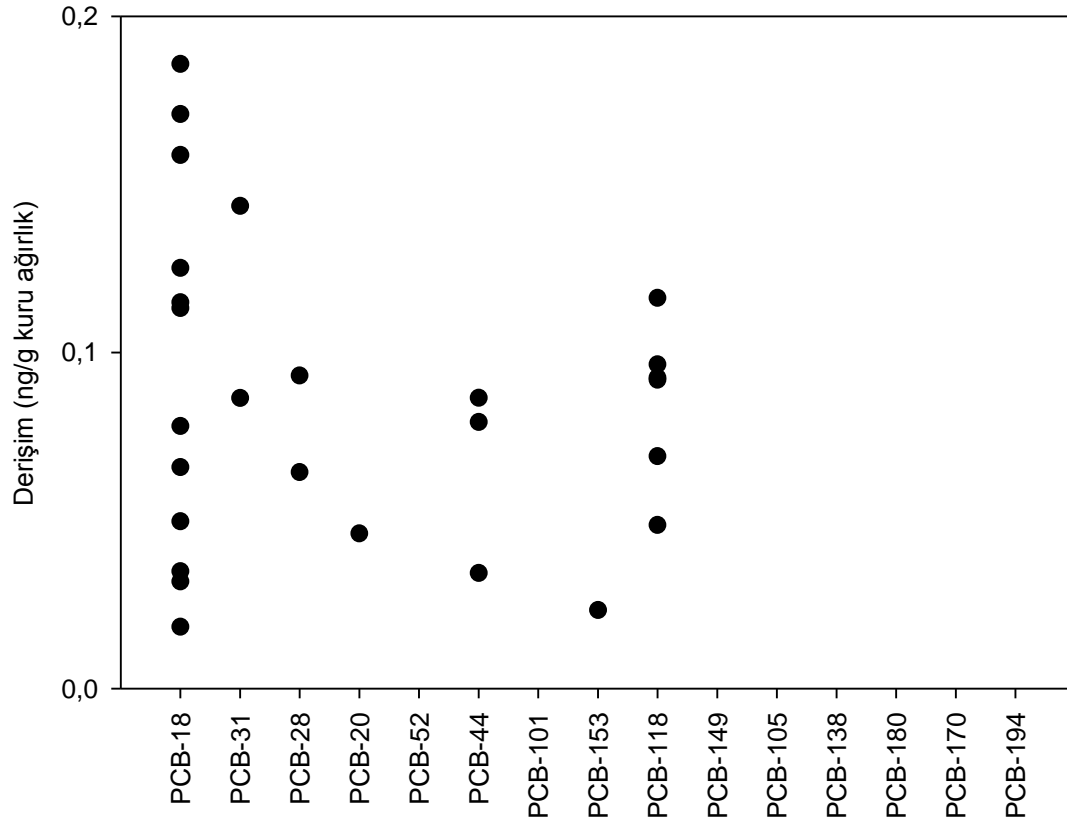
Şekil 4.26. Detaylı örnekleme dönemi başlangıçlı toprak örneklerinde OCP bileşikleri görülme sıklığı



Şekil 4.27. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örneklerinde PCB bileşikleri görülme sıklığı



Şekil 4.28. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimleri dağılımı



Şekil 4.29. Detaylı örnekleme dönemi toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimleri dağılımı

4.4. Hava ve Toprak Analizi Sonuçlarının Literatür ile Karşılaştırılması

4.4.1. Hava örneklerinin analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Ülkemizde hava ortamında KOK kirliliğinin araştırıldığı çalışmalar Çizelge Ek 1'de yer almaktadır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu endüstriyel, kentsel ve kırsal alanlarda yapılmış çalışmalardır. Ülkemizde tarımsal alanda hava ortamında yapılmış iki tane çalışma bulunmaktadır. Bolu'da yapılmış olan çalışmada ortalama Σ OCP derişiminin 902 pg/m^3 (Yenisoy-Karakaş vd 2012), İzmir'de yapılmış olan çalışmada ise $109\text{-}2730 \text{ pg/m}^3$ aralığında olduğu belirtilmektedir (Bozlaker vd 2009). Bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlara bakıldığında (Çizelge 4.12) ön izleme dönemi OCP sonuçlarının Bolu ve İzmir'de tespit edilen değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Ülkemizde tarımsal alanlarda havada PCB analizi yapılan çalışmaya rastlanmamıştır. Farklı özellikteki alanlarda (kentsel, endüstriyel vb.) yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında (Çizelge Ek 1) ön izleme döneminde elde edilen PCB seviyeleri daha düşük iken detaylı izleme dönemindeki PCB derişimlerinin benzer seviyelerde olduğu görülmektedir. PCB'lerin endüstriyel kimyasal olması nedeniyle tarımsal bir alanda yüksek seviyelerde tespit edilmesi beklenen bir durum değildir (Poza vd 2011). Ancak, Kumluca'da seraların ısıtılması amacıyla atık yağların yakıldığı iddiaları, tespit edilen PCB'lerin bu durumdan kaynaklandığını düşündürmektedir. Öte yandan, bölgede

gerçekleştirilmesi olası olan açık alanda yakma faaliyetlerinin de olası PCB kaynağı olabileceği öngörülmektedir (Pozo vd 2011). Dünyanın farklı yerlerinde tarımsal alanlarda yapılmış olan çalışmalara bakıldığında (Çizelge 4.12) tez kapsamında ölçülmüş olan OCP seviyelerinin genel olarak diğer bölgeler ile benzer ya da daha düşük seviyelerde olduğu görülmektedir. PCB derişimleri açısından bakıldığında ise ön izleme döneminde seviyeler diğer bölgeler ile benzerlik göstermektedir. Detaylı izleme dönemi PCB sonuçları ise birçok yere göre yüksek kalmakla birlikte Hindistan, Vietnam ve Arjantin ile benzer seviyelerdedir.

Çizelge 4.12. Dünyada tarımsal bölgelerde hava örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimleri (pg/m³)

Örnekleme yeri	OCP	PCB	Kaynak
Vietnam	Σ_{18} Ort.:1579	Σ_{32} 135-1518	(Wang vd 2016)
Arjantin	Σ_3 460-63000	- -	(Astoviza vd 2016)
Arjantin	Σ_{12} 213-16011	Σ_{48} <0,1-360	(Tombesi vd 2014)
Pakistan	Σ_{16} 123-380	- -	(Sultana vd 2014)
İtalya	Σ_5 8-4410	Σ_5 tsa*	(Estellano vd 2012)
Hindistan	Σ_{12} 4054-8044	Σ_{48} 1468-22808	(Pozo vd 2011)
Meksika	Σ_{15} 86-27228	- -	(Wong vd 2009)
Chiapas, Meksika	Σ_{13} 1174	Σ_{51} 34	(Alegria vd 2008)
Kanada	Σ_{13} 95,1	Σ_{48} 45	(Pozo vd 2006)
Georgia, ABD	Σ_{13} 244	Σ_{48} 24	(Pozo vd 2006)
Arjantin	Σ_{13} 18780	Σ_{48} 10	(Pozo vd 2006)
Kanada	Σ_6 Ort.: 1310	- -	(Kurt-Karakuş vd 2006)
Cornbelt, ABD	Σ_{11} Ort.: 106	- -	(Leone vd 2001)
Kumluca, Türkiye	Σ_{22} 0,884-97,0	Σ_{15} te**-73,7	<i>Bu çalışma, ön izleme</i>
Kumluca, Türkiye	Σ_{22} 32,6-741	Σ_{15} te-2767	<i>Bu çalışma, detaylı izleme</i>

*tsa: tayin sınırı altında, **te: tespit edilemedi

4.4.2. Toprak örneklerinin analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Dünyada ve ülkemizde tarımsal alan topraklarında yapılmış olan çalışmalar Çizelge 4.13'te özetlenmiştir. Ülkemizde yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde, tez kapsamında ulaşılan sonuçlar Ayaş vd (1997) tarafından Göksu Deltası'nda ölçülen Σ OCP derişimine göre oldukça düşüktür. Göksu Deltası'ndaki bu yüksek derişim, söz konusu çalışmanın 1990'larda yapılmış olması ve zamanla analiz yöntemlerinin hassaslaşması ile daha düşük derişimlerin tespit edilmeye başlanmasına bağlanabilir. Ayrıca söz konusu kimyasalların yasaklanmasıyla kullanımının durduğu düşünülürse zamanla seviyelerinde azalma gerçekleşmiş olması da mümkündür. Öte yandan, Sakarya'da yapılmış olan çalışmalarda tez kapsamındaki derişimlere göre yüksek

değerler görülmektedir (İşleyen ve Sevim 2012, İşleyen vd 2013). Söz konusu çalışmalarda örnekleme bölgesi DDT ile kirlenmiş bir bölge olarak nitelendirilmiştir. Buradan hareketle yüksek derişimlere ulaşılmış olması beklenen sonuçtur. Tez kapsamında elde edilen OCP sonuçları Turgut vd (2013) tarafından Söke Ovası'nda ve Bozlaker vd (2009) tarafından İzmir'de yapılmış çalışmaların sonuçları ile benzer seviyelerde iken daha yakın bir zamanda Adana ve Mersin'de yapılmış olan çalışmaya (Akça vd 2016) göre daha düşüktür.

Tez kapsamında tespit edilen OCP seviyeleri dünyadaki diğer çalışmalar ile kıyaslandığında (Çizelge 4.13) genel olarak benzer seviyelerde olmakla birlikte Meksika (Wong vd 2010) ve Güney Kore'ye (Kim vd 2014) göre daha yüksektir. Ülkemizde tarımsal alanlarda PCB analizi yapılmış çalışmaya rastlanmamıştır. Ülkemizde toprak ortamında PCB analizi yapılmış diğer çalışmalarda ise (Çizelge Ek 2) çoğunluğunun endüstriyel bölge olması nedeniyle tez sonuçlarına kıyasla yüksek PCB derişimleri görülmektedir. PCB sonuçları dünyadaki farklı yerlerde tarımsal alanlarda yapılmış çalışmalar ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.13) benzer ya da daha düşük seviyede olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.13. Dünyada ve ülkemizde tarımsal alan toprak örneklerinde OCP ve PCB bileşikleri derişimleri (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme yeri	OCP	PCB	Kaynak
İspanya	- -	Σ_7 0,130-0,231	(Antolin-Rodriguez vd 2016)
Çin	- -	Σ_{18} <0,1-130	(Sun vd 2016)
Benin	Σ_5 te-162	- -	(Pare vd 2014)
Güney Kore	Σ_6 0,036-8,74	- -	(Kim vd 2014)
Pakistan	Σ_{18} 55-100	- -	(Sultana vd 2014)
Polonya	Σ_6 3,36-386	Σ_7 0,410-4,77	(Maliszewska-Kordybach vd 2013)
İspanya	Σ_{10} Ort.:138	Σ_5 Ort.:41	(Plaza-Bolanos vd 2012)
Çin	Σ_9 Ort.:13,2	- -	(Zhang vd 2012)
Çin	Σ_8 Ort.:13,7	- -	(Yang vd 2012)
İspanya	Σ_6 0,08-11,1	- -	(Munoz-Arnanz ve Jimenez 2011)
Meksika	Σ_{19} 0,091	- -	(Wong vd 2010)
Çin	Σ_{19} 3,16-265	- -	(Jiang vd 2009)
İspanya	Σ_{22} 1,22-60,5	- -	(Hildebrant vd 2009)
Vietnam	Σ_7 31,5-170	- -	(Toan vd 2009)
Çin	- -	Σ_{25} 0,139-0,423	(Wang vd 2009c)
İsviçre	Σ_{13} 2-1325	- -	(Hilber vd 2008)

(Devamı Arkada)

Çizelge 4.13'ün Devamı

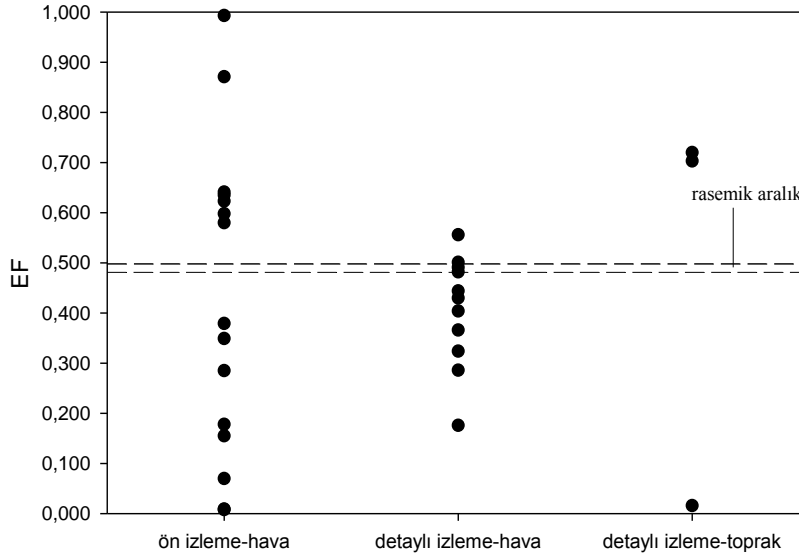
İsveç	-	-	Σ_{13}	1,60	(Armitage vd 2006)
Brezilya	Σ_{18}	0,42-12,4	Σ_7	0,21-0,61	(Rissato vd 2006)
Kanada	Σ_6	18990	-	-	(Kurt-Karakuş vd 2006)
Kongo	Σ_4	29-266	-	-	(Ngabe vd Bidleman 2006)
Kanada	Σ_7	1-150	-	-	(Bailey vd 2005)
Çin	Σ_7	4,57-834	-	-	(Chen vd 2005)
Meksika	Σ_6	Ort.:57,4	-	-	(Waliszewski vd 2004)
Almanya	-	-	Σ_{12}	1,1-2,6	(Krauss ve Wilcke 2003)
Gambia ve Senegal	Σ_{21}	Ort.:36,8	-	-	(Manirakiza vd 2003)
Almanya	Σ_8	36,0-180	Σ_6	0,95-3,84	(Manz vd 2001)
Kanada	Σ_{13}	Ort.: 346	-	-	(Harner vd 1999)
Cornbelt,ABD	Σ_{12}	Ort.:12,9	-	-	(Aigner vd 1998)
Adana ve Mersin, Türkiye	Σ_3	Ort.:297	-	-	(Akça vd 2016)
Sakarya, Türkiye	Σ_3	1,10-428	-	-	(İşleyen vd 2013)
Söke Ovası, Türkiye	Σ_3	0,198-2,14	-	-	(Turgut vd 2013)
Sakarya, Türkiye	Σ_1	485-625	-	-	(İşleyen ve Sevim 2012)
İzmir, Türkiye	Σ_{21}	Ort.:11,7	-	-	(Bozlaker vd 2009)
Göksu Deltası, Türkiye	Σ_{13}	Ort.:22.700 ng/g	-	-	(Ayaş vd 1997)
Kumluca, Türkiye	Σ_{28}	0,463-9,87	Σ_{15}	te*-1,35	<i>Bu çalışma, ön izleme</i>
Kumluca, Türkiye	Σ_{28}	te-28,1	Σ_{15}	te-0,302	<i>Bu çalışma, detaylı izleme</i>

*te: tespit edilemedi

4.5. Kiral Bileşiklerin Analiz Sonuçları

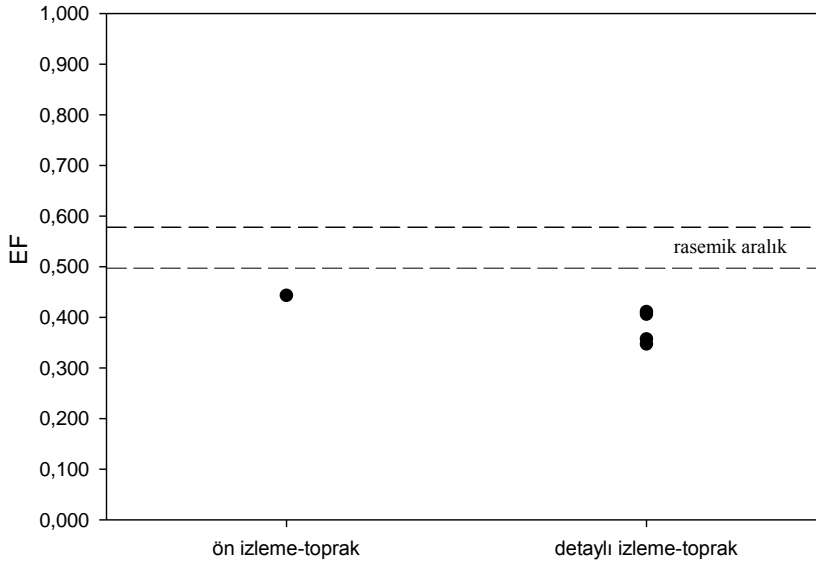
Kiral OCP'lerin tespit edilmiş olduğu örnekler yaklaşık 200 µl'ye deriştirilerek 5 farklı kiral bileşiğin analizi gerçekleştirilmiştir. Kalite güvencesi ve kontrolü kriterleri dikkate alınarak (Bölüm 3.7) değerlendirme yapıldığında sadece kiral DDT bileşiklerinin bu kriterleri karşıladığı saptanmış, uygun olan örnekler için EF sonuçları Şekil 4.30 (*o,p'*-DDT) ve Şekil 4.31'de (*o,p'*-DDD) özetlenmiştir. Bölüm 3.7'de gösterildiği üzere derişime bağlı olarak değişmekle birlikte *o,p'*-DDT için rasemik EF aralığı 0,481-0,498, *o,p'*-DDD için ise 0,478-0,497 olarak belirlenmiştir. *o,p'*-DDT bileşiğinin EF değerlerine bakıldığında ön izleme dönemi hava örnekleri ve detaylı

izleme dönemi toprak örneklerinde rasemik değerlere rastlanmamıştır. EF değerlerinin rasemik değer altında (1. enantiyomerin bozunması) ya da rasemik değer üzerinde (2. enantiyomerin bozunması) olduğu görülmektedir. Bu dönemlere ait örneklerde rasemik bir değer olmaması bu örnekler için yeni bir kirlilik girdisi olmadığı, tespit edilen maddelerin geçmişteki kullanımın kalıntıları olduğu sonucuna ulaşılabilir. Öte yandan, detaylı izleme dönemi hava örneklerinin sonuçlarına bakıldığında 3 tane değer (7, 11 ve 12 nolu örnekleme noktası, 2. örnekleme dönemi) rasemik olduğu görülmektedir. Rasemik değer, bu örnekleme noktaları için söz konusu örnekleme döneminde güncel bir kirlilik girdisi olduğunu veya enantiyomerlerin eşit oranda bozunduğunu göstermektedir. Güncel girdi durumu düşünüldüğünde dikkat çeken bir husus ise bu örnekleme noktalarından birinin (12) kirletici kaynaklardan uzak olarak seçilen referans nokta olmasıdır. Bu noktada, en sıcak örnekleme döneminde tespit edilen bu kirleticinin uzak mesafe taşınım sonucu olabileceği düşünülmektedir. Söz konusu örnekleme döneminde hakim rüzgar yönü incelendiğinde diğer dönemlerden farklı olarak güney-güneydoğu yönünden hakim rüzgarların etkisi görülmektedir. Bu da kirliliğin bu yönden taşınmış olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Hakim rüzgar yönünün farklı olduğu ve sıcaklığın yüksek olduğu bu dönemde diğer noktalarda (7 ve 11) tespit edilen rasemik değer uzun mesafe taşınım sonucu oluşabileceği gibi söz konusu noktaların tarımsal alan olması nedeniyle güncel kullanımdan da kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Diğer örnekler bakıldığında rasemik değere yakın değerler görülmekte ancak sayısal olarak değerlendirildiğinde rasemik değer altında ya da üstündedir.



Şekil 4.30. *o,p'*-DDD bileşiğinin hava ve toprak örneklerinde EF değerleri

o,p'-DDD bileşiği için sadece 5 tane örnekte değerlendirme yapılabilmektedir. Bu örneklerden bir tanesi ön izleme dönemi toprak örneği, diğer 4 tanesi ise detaylı izleme dönemi toprak örneğidir. Tüm EF değerleri rasemik değer altında olup 1. enantiyomerin bozunması şeklinde görülmektedir. Rasemik değer tespit edilmemesi bölgede toprağa güncel bir kirlilik girdisinin olmadığı şeklinde değerlendirilebilir. Ayrıca toprak örnekleri için ulaşılan bu sonuç hava örneğinde tespit edilen güncel kirlilik kaynağının uzun mesafe taşınım olması ihtimalini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.31. *o,p'*-DDD bileşiğinin toprak örneklerinde EF değerleri

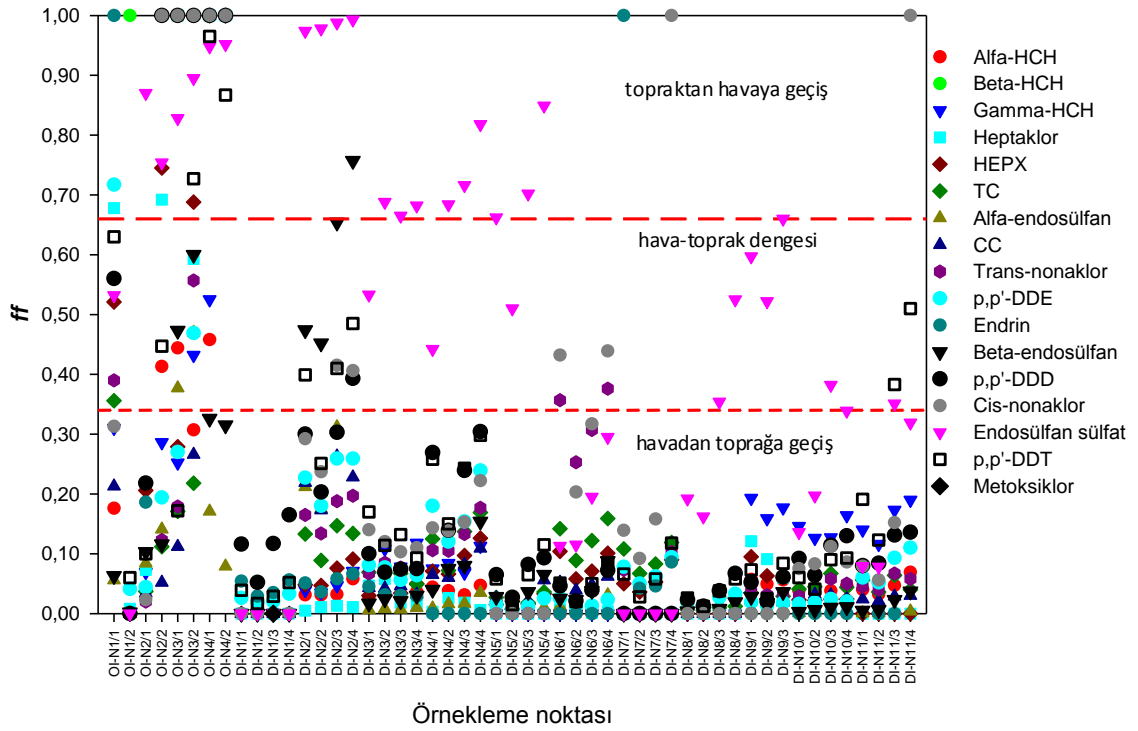
4.6. Kirletici Kaynaklarının Değerlendirilmesi

4.6.1. Kirleticilerin hava-toprak arasındaki değişiminin değerlendirilmesi

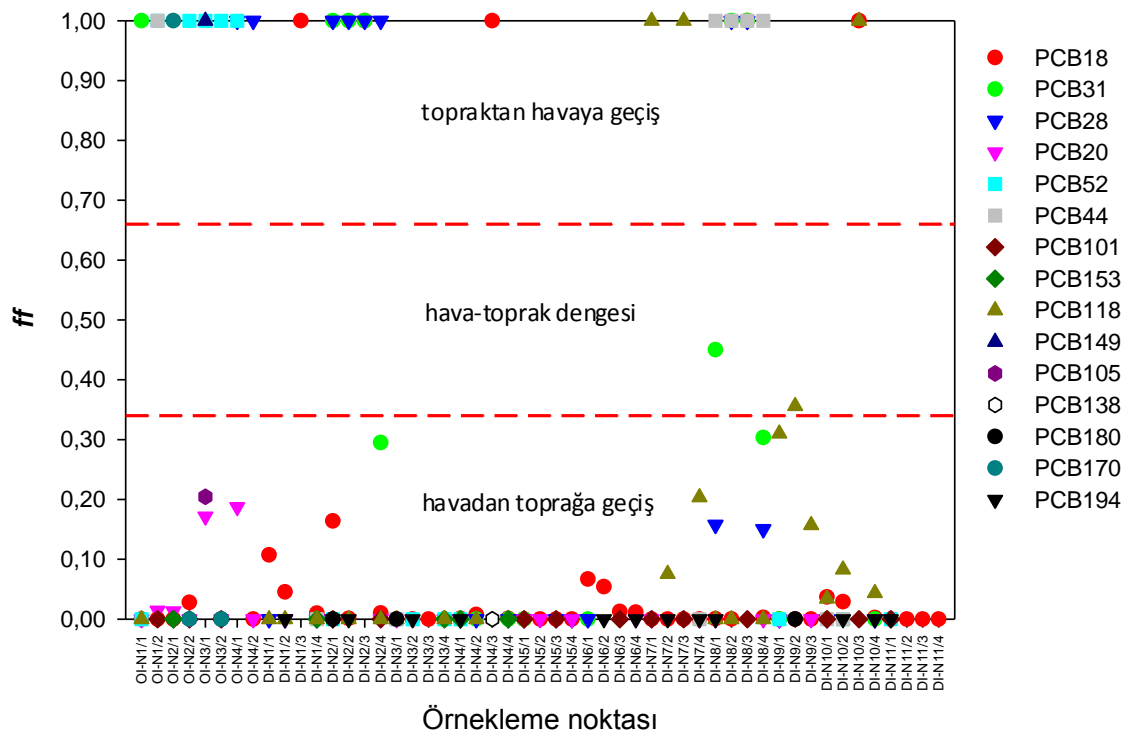
Bölüm 3.9.1'de anlatıldığı şekilde hesaplanan fugasite değerleri (*ff*) kirleticilerin hava toprak arasındaki dağılımının değerlendirilmesinde kullanılmıştır. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilmiş olan bileşikler için hesaplanan fugasite değerleri OCP bileşikleri için Şekil 4.32 ve PCB bileşikleri için Şekil 4.33'te özetlenmiştir. Şekillerde gösterilen 0,34-0,66 değerleri arasında kalan *ff* değerlerine sahip bileşikler hava-toprak arasında dengededir. *ff* değerlerinin sayısal değeri ve dağılımı örnekleme dönemi ve örnekleme noktalarına göre farklılık göstermektedir. OCP bileşiklerinin *ff* değerlerine bakıldığında büyük çoğunluğunun (%85,8) 0,34'ten küçük olduğu yani havadan toprağa doğru geçişin baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.32). Ön izleme dönemine ait örneklerdeki dağılıma bakıldığında kimyasalların %45,4'ü havadan toprağa geçiş yaparken, %38,7'si topraktan havaya depolanmaktadır. %16'lık kısmı ise hava ve toprak arasında denge halindedir. Detaylı izleme döneminde ise havadan toprağa depolanma baskındır (%93,3). Kimyasalların %2,64'ü topraktan havaya geçerken, %4,04'ü de denge halindedir. Detaylı izleme dönemi sonuçlarının mevsimsel olarak değişimine bakıldığında ise tüm mevsimlerde havadan toprağa depolanma baskın olup, *ff* değerlerinde mevsimsel bir değişim eğilimi görülmemektedir.

PCB bileşiklerinin *ff* değerlerine bakıldığında büyük çoğunluğunun (%82,5) 0,34'ten küçük olduğu yani havadan toprağa doğru geçiş baskın olduğu görülmektedir (Şekil 4.33). Ön izleme dönemine ait örneklerde PCB'lerin %69,4'ü havadan toprağa geçiş yaparken, %30,6 'sı topraktan havaya depolanmakta olup hava toprak arasında denge halinde kimyasal bulunmamaktadır. Detaylı izleme döneminde ise OCP bileşiklerinde olduğu gibi havadan toprağa depolanma baskındır (%85,3). Kimyasalların %13,5'i topraktan havaya geçerken, %1,18'i denge halindedir. Detaylı izleme dönemi sonuçlarının mevsimsel olarak değişimine bakıldığında ise tüm mevsimlerde havadan

toprağa depolanma baskın olup, PCB bileşikleri için de ff değerlerinde mevsimsel bir değişim eğilimi görülmemektedir.



Şekil 4.32. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen OCP bileşikleri için ff değerleri

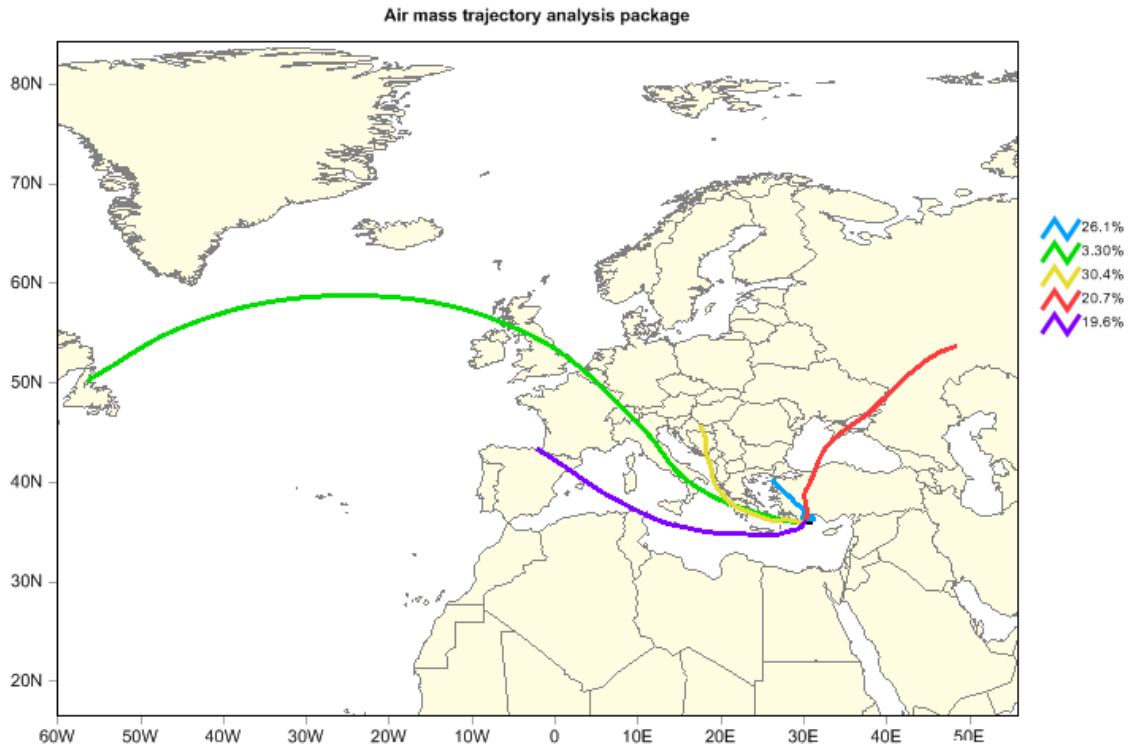


Şekil 4.33. Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen PCB bileşikleri için ff değerleri

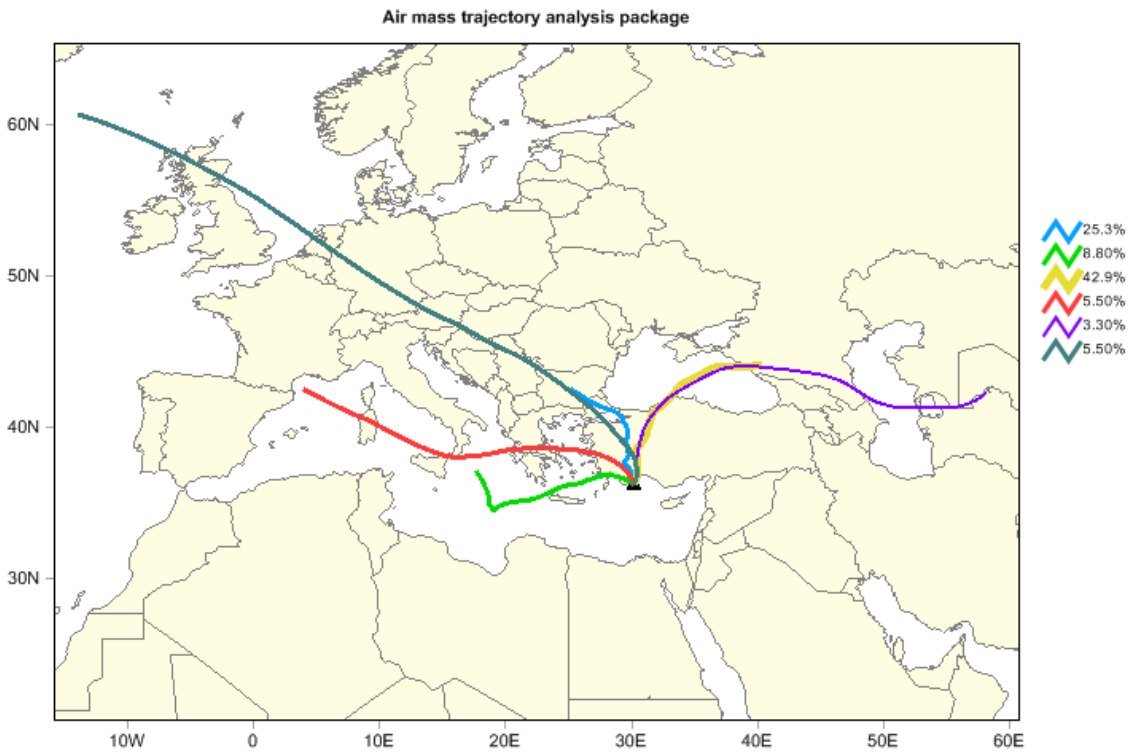
4.6.2. Geri yörünge analizi sonuçları

TrajStat yazılımı, hava akımının mevsimsel değişimini gözlemlemek için detaylı izleme programı kapsamındaki dört adet örnekleme dönemi için çalıştırılmıştır. Model, her örnekleme dönemi için ayrı ayrı çalıştırılarak dört farklı örnekleme dönemine göre kümeleme yapılmıştır. Örnekleme bölgesine gelen hava kütesinin genel karakterini belirlemek adına her bir noktaya gelen hava kütesini belirlemek yerine geri yörünge bitiş koordinatları ilçe merkezi olarak seçilen 10 numaralı örnekleme noktasına ayarlanmış, bitiş saati 09:00 ve geri yörünge uzunluğu 120 saat olarak ayarlanmıştır. Başlangıç yüksekliği, yüzey sürtünmesi etkisini minimize etmek ve düşük sınır tabakadaki hava kütesini temsil etmek için literatürdeki çalışmalarda da kullanılmış olan (Hafner ve Hites 2003, Hsu vd 2003, Pozo vd 2016) 500m olarak seçilmiştir.

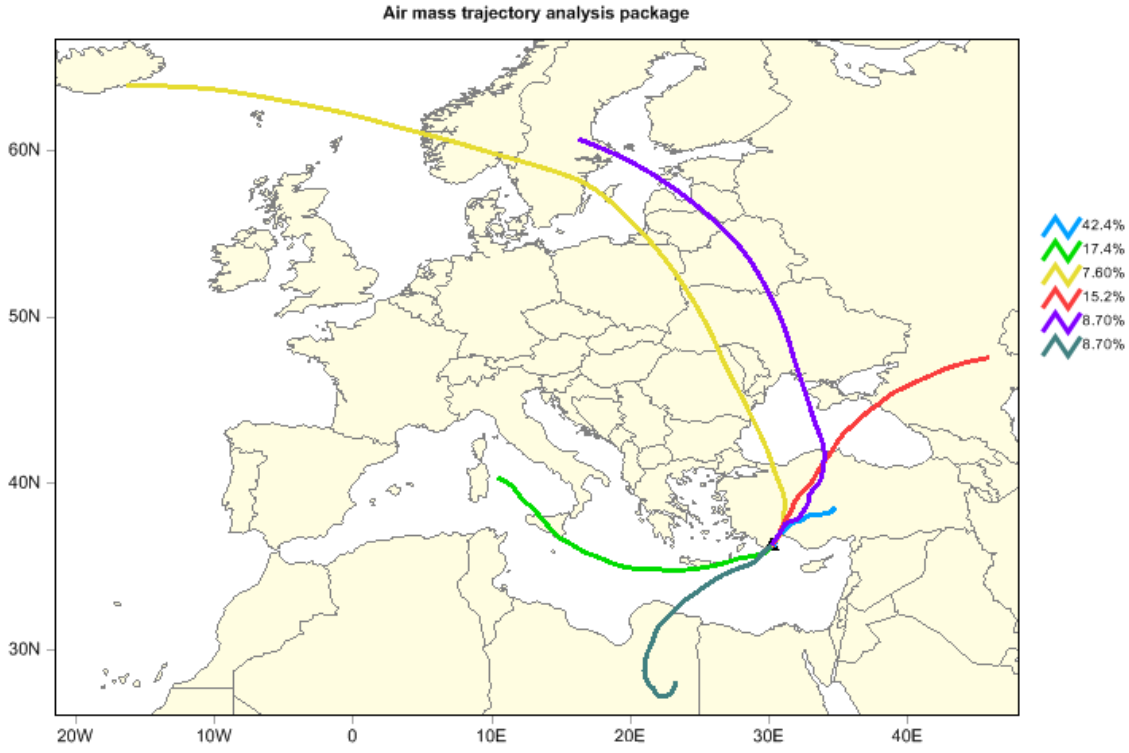
Örnekleme dönemlerine ait kümeleme analizi sonuçları Şekil 4.34-Şekil 4.37'de verilmiştir. Örnekleme dönemine göre yoğunluğu değişmekle birlikte örnekleme noktasında yakın mesafelerden gelen hava kütesinin etkin olduğu görülmektedir. İlkbahar dönemi boyunca gelen hava kütesi 5 kümede toplanmıştır (Şekil 4.34). Bu dönemde hava kütesinin %30,4'ünün Balkanlar'dan, %26,1'inin ise Çanakkale dolaylarından başlayarak Ege Bölgesi üzerinden geldiği görülmektedir. Daha uzak mesafe olarak nitelendirilen hava kütesinin %20,7'sinin Rusya'dan başlayan ve Karadeniz üzerinden geçerek Karadeniz Bölgesi ve İç Anadolu Bölgesi üzerinden gelen hava akımı oluşturmaktadır. %19,6'lık kısmı Akdeniz üzerinden gelmekte iken az miktarda (%3,30) da Atlantik Okyanus'u üzerinden gelmektedir. Yaz döneminde bölgeye gelen hava kütesi 6 kümede toplanmıştır (Şekil 4.35). Bu dönemde en etkin hava akımı %42,9'luk oranla Rusya'dan başlayarak Karadeniz üzerinden gelen hava kütesidir. Buna ek olarak Bulgaristan'dan başlayarak Marmara ve Ege Bölgesi üzerinden gelen %25,3'lük hava kütesinin de etkin olduğu söylenebilir. Geriye kalan %31,8'lik hava kütesi 4 farklı alandan gelen uzak mesafe hava küteleleridir. Sonbahar döneminde bölgeye gelen hava kütesi 6 kümede toplanmış olup en büyük kısmını (%42,4) Nevşehir, Aksaray, Konya üzerinden gelen yakın mesafeden hava kütesi oluşturmaktadır (Şekil 4.36). Daha az etkin olmakla birlikte Akdeniz üzerinden (%17,4) ve Rusya'dan başlayarak Karadeniz ve İç Anadolu Bölgeleri'nden (%15,2) gelen hava küteleleri de mevcuttur. Daha uzak mesafeden gelen hava kütesi ise kuzeybatı ve Avrupa ile güneyde Libya'dan başlayarak Akdeniz üzerinden gelmektedir. 4 kümeye ayrılan kış döneminde diğer dönemlerden farklı olarak Kıbrıs'tan gelen hava kütesinin etkin olduğu görülmektedir (Şekil 4.37). Bunu Norveç, İsveç ve Ukrayna'dan gelen hava akımı takip etmektedir. Bu dönemde hava kütesinin çoğunluğu (%36,3) yakın mesafeden gelmekle birlikte kuzeybatıdan gelen hava kütesi de ilk üç döneme kıyasla göz ardı edilemeyecek seviyededir.



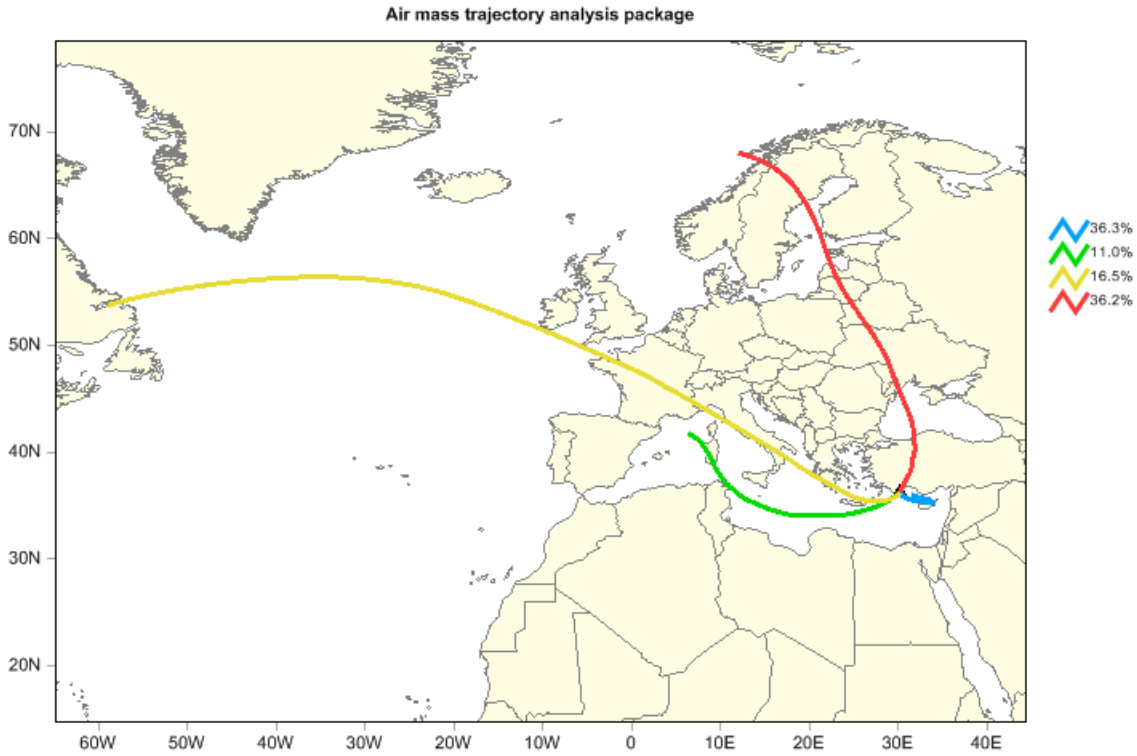
Şekil 4.34. İlkbahar dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi



Şekil 4.35. Yaz dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi



Şekil 4.36. Sonbahar dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi



Şekil 4.37. Kış dönemi 500 metre yükseklikteki hava kütlesi hareketi

4.7. Sağlık Riski Değerlendirmesi Sonuçları

4.7.1. Ön izleme dönemine ait sonuçlar

Altı aylık ön izleme programı kapsamında üçer aylık periyotlarda toplanan hava ve toprak örneklerinde tayin sınırı üzerinde tespit edilen OCP ve PCB derişimleri kullanılarak tehlike indeksi ve kanser riski hesaplamaları yapılmıştır. Ön izleme dönemi hava örneklerinde tespit edilen kirletici seviyeleri ile hesaplanan risk değerleri Çizelge 4.14'te özetlenmiştir. Tehlike indeksi değerlerinin çocuklar ve yetişkinler için 1'den küçük olduğu görülmektedir. Herhangi bir dönemde ve örnekleme noktasında tespit edilen kirleticiler kanserojen olmayan risk teşkil etmemektedir. Kanserojen riskler için elde edilen veriler incelendiğinde ortalama değerlerin sınır değer olan 1×10^{-6} değerini geçmediği görülmektedir. Hava yoluyla oluşacak kanserojen risk hesabındaki sayısal değerlerin %99'undan fazlasının soluma yolu ile maruziyetten kaynaklandığı görülmektedir. Çocuklar için hesaplanan sağlık riski değerleri yetişkinlere göre yaklaşık 1,7 kat fazladır. Çocukların vücut ağırlığının düşük olması ve soluma hızlarının farklı olması nedeniyle bu farklılığın oluşması beklenen sonuçtur.

Ön izleme dönemi toprak örneklerinde tespit edilen kirletici seviyeleri ile hesaplanan risk değerleri Çizelge 4.15'te özetlenmiştir. Tehlike indeksi değerlerinin çocuklar ve yetişkinler için 1'den küçük olduğu görülmektedir. Herhangi bir dönemde ve örnekleme noktasında tespit edilen kirleticiler kanserojen olmayan risk teşkil etmemektedir. Toprak örnekleri için hesaplanan kanserojen olmayan toplam risk (HI) maruziyet yoluna göre değerlendirildiğinde yaklaşık %85'lik kısmının toprak partiküllerinin yutulmasına bağlı olduğu görülmektedir. Toplam HI'nin %15'e yakın kısmı toprağa temastan kaynaklanmaktadır. Soluma yoluyla maruziyet ise %1den az kısmını teşkil etmektedir. Kanserojen riskler için elde edilen veriler incelendiğinde ortalama değerlerin sınır değer olan 1×10^{-6} değerini geçmediği ve toprakta tespit edilen kirleticilerin potansiyel kanserojen risk olmadığı görülmektedir. Kanserojen riskler için maruziyet yoluna göre değerlendirme yapıldığında en fazla risk yutmadan ileri gelmektedir (%75). Bunu, temas (%25) ve soluma (<%1) takip etmektedir. Çocuklar için hesaplanan sağlık riski değerleri yetişkinlere göre yaklaşık 7 kat daha fazladır. Çocukların vücut ağırlığının düşük olması, toprak alım hızı ve soluma hızı gibi parametrelerin farklı olması bu farklılığa neden olmaktadır.

Çizelge 4.14. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri

Kimyasal		HI			CR		
		Çocuk	Yetişkin	Toplam	Çocuk	Yetişkin	Toplam
ΣOCP	Temas	$7,43 \times 10^{-9}$	$3,46 \times 10^{-9}$	$1,09 \times 10^{-8}$	$5,71 \times 10^{-12}$	$2,66 \times 10^{-12}$	$8,37 \times 10^{-12}$
	Soluma	$3,58 \times 10^{-7}$	$2,22 \times 10^{-7}$	$5,79 \times 10^{-7}$	$3,51 \times 10^{-9}$	$2,18 \times 10^{-9}$	$5,69 \times 10^{-9}$
	Toplam	$3,65 \times 10^{-7}$	$2,25 \times 10^{-7}$	$5,90 \times 10^{-7}$	$3,52 \times 10^{-9}$	$2,18 \times 10^{-9}$	$5,70 \times 10^{-9}$
ΣPCB	Temas	$4,66 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$	$6,83 \times 10^{-8}$	$7,09 \times 10^{-11}$	$3,30 \times 10^{-11}$	$1,04 \times 10^{-10}$
	Soluma	-	-	-	$1,29 \times 10^{-8}$	$7,98 \times 10^{-9}$	$2,09 \times 10^{-8}$
	Toplam	$4,66 \times 10^{-8}$	$2,17 \times 10^{-8}$	$6,83 \times 10^{-8}$	$1,30 \times 10^{-8}$	$8,01 \times 10^{-9}$	$2,10 \times 10^{-8}$

Çizelge 4.15. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri

Kimyasal	HI			CR			
	Çocuk	Yetişkin	Toplam	Çocuk	Yetişkin	Toplam	
ΣOCP	Yutma	2,03x10 ⁻⁵	3,05x10 ⁻⁶	2,53x10 ⁻⁵	1,04x10 ⁻⁹	1,44x10 ⁻¹⁰	1,19x10 ⁻⁰⁹
	Temas	2,06x10 ⁻⁶	5,52x10 ⁻⁷	3,93x10 ⁻⁶	4,20x10 ⁻¹⁰	6,85x10 ⁻¹¹	4,88x10 ⁻¹⁰
	Soluma	2,35x10 ⁻¹¹	9,41x10 ⁻¹¹	2,46x10 ⁻¹¹	5,32x10 ⁻¹³	3,30x10 ⁻¹³	8,62x10 ⁻¹³
	Toplam	2,23x10 ⁻⁵	3,60x10 ⁻⁶	2,92x10 ⁻⁵	1,46x10 ⁻⁹	2,12x10 ⁻¹⁰	1,68x10 ⁻⁹
ΣPCB	Yutma	1,33x10 ⁻⁶	1,83x10 ⁻⁷	1,52x10 ⁻⁶	2,56x10 ⁻⁹	3,52x10 ⁻¹⁰	2,92x10 ⁻⁹
	Temas	1,05x10 ⁻⁶	1,71x10 ⁻⁷	1,22x10 ⁻⁶	2,23x10 ⁻⁹	3,64x10 ⁻¹⁰	2,60x10 ⁻⁹
	Soluma	-	-	-	1,39x10 ⁻¹³	8,63x10 ⁻¹⁴	2,26x10 ⁻¹³
	Toplam	2,38x10 ⁻⁶	3,54x10 ⁻⁷	2,73x10 ⁻⁶	4,80x10 ⁻⁹	7,17x10 ⁻¹⁰	5,51x10 ⁻⁹

4.7.2. Detaylı izleme dönemine ait sonuçlar

Bir yıl süren detaylı izleme programı kapsamında üçer aylık periyotlarda toplanan hava ve toprak örneklerinde tayin sınırı üzerinde tespit edilen OCP ve PCB derişimleri kullanılarak tehlike indeksi ve kanser riski hesaplamaları yapılmıştır. Hava örneklerinde tespit edilen kirletici seviyeleri ile hesaplanan risk değerleri Çizelge 4.16'da özetlenmiştir. Tüm örnekleme dönemlerinde ve örnekleme noktalarında tehlike indeksi değerlerinin çocuklar ve yetişkinler için 1'den küçük olduğu görülmektedir. Detaylı örnekleme döneminde tespit edilen kirleticilerin bölgede yaşayan bireyler için kanserojen olmayan sağlık riski oluşturmadığı görülmektedir. Soluma yolu ile oluşacak kanserojen olmayan risk (HI) değerleri referans doz değerlerinin eksik olması nedeniyle hesaplanamamıştır. Kanserojen riskler için elde edilen veriler incelendiğinde 2 örnek haricinde CR değerinin sınır değer olan 1×10^{-6} değerini geçmediği görülmektedir. 2 ve 8 numaralı örnekleme noktalarında yaz döneminde toplanan örneklerde PCB'ler için hesaplanan CR değerleri sırasıyla $4,44 \times 10^{-6}$ ve $2,66 \times 10^{-6}$ olarak hesaplanmıştır. Söz konusu noktalarda yaz dönemine PCB'lerin kanserojen risk oluşturabileceği görülmüştür. Hesaplanan toplam kanser riskine en fazla katkı sağlayan maruziyet yolu soluma ile maruziyettir (>%99). Çocuklar için hesaplanan sağlık riski değerleri yetişkinlere göre yaklaşık 1,7 kat fazladır. Çocukların vücut ağırlığının düşük olması ve soluma hızlarının farklı olması nedeniyle bu farklılığın oluşması beklenen sonuçtur.

Detaylı izleme dönemi toprak örneklerinde tespit edilen kirletici seviyeleri ile hesaplanan risk değerleri Çizelge 4.17'de özetlenmiştir. Tehlike indeksi değerlerinin çocuklar ve yetişkinler için 1'den küçük olduğu görülmektedir. Herhangi bir dönemde ve örnekleme noktasında tespit edilen kirleticiler kanserojen olmayan risk teşkil etmemektedir. Toprak örneklerinde tespit edilen kanserojen olmayan toplam risk (HI) maruziyet yoluna göre değerlendirildiğinde yaklaşık %75'lik kısmının toprak partiküllerin yutulmasına bağlı olduğu görülmektedir. Toplam HI'nin %25'e yakın kısmı toprağa temas nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Soluma yoluyla maruziyet ise %1'den daha az kısmını teşkil etmektedir. Kanserojen riskler için elde edilen veriler incelendiğinde ortalama değerlerin sınır değer olan 1×10^{-6} değerini geçmediği ve toprakta tespit edilen kirleticilerin kanserojen risk için potansiyel olmadığı görülmektedir. Kanserojen riskler için maruziyet yoluna göre değerlendirme yapıldığında en fazla risk yutma yoluyla

maruziyetten kaynaklanmaktadır (%85). Bunu, temas (%15) ve soluma (<%1) takip etmektedir. Çocuklar için hesaplanan sağlık riski değerleri yetişkinlere göre yaklaşık 7 kat daha fazladır. Çocukların vücut ağırlığının düşük olması, toprak alım hızı ve soluma hızı gibi parametrelerin farklı olması bu farklılığa neden olmaktadır.

Çizelge 4.16. Detaylı izleme dönemi hava örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri

Kimyasal		HI			CR		
		Çocuk	Yetişkin	Toplam	Çocuk	Yetişkin	Toplam
ΣOCP	Temas	1,93x10 ⁻⁷	9,00x10 ⁻⁸	2,83x10 ⁻⁷	1,61x10 ⁻¹⁰	7,53x10 ⁻¹¹	2,37x10 ⁻¹⁰
	Soluma	3,58x10 ⁻⁶	2,22x10 ⁻⁶	5,79x10 ⁻⁶	7,57x10 ⁻⁸	4,69x10 ⁻⁸	1,23x10 ⁻⁷
	Toplam	3,77x10 ⁻⁶	2,31x10 ⁻⁶	6,08x10 ⁻⁶	7,59x10 ⁻⁸	4,70x10 ⁻⁸	1,23x10 ⁻⁷
ΣPCB	Temas	5,68x10 ⁻⁸	2,65x10 ⁻⁸	8,33x10 ⁻⁸	2,42x10 ⁻⁹	1,13x10 ⁻⁹	3,55x10 ⁻⁹
	Soluma	-	-	-	4,41x10 ⁻⁷	2,73x10 ⁻⁷	7,14x10 ⁻⁷
	Toplam	5,68x10 ⁻⁸	2,65x10 ⁻⁸	8,33x10 ⁻⁸	4,43x10 ⁻⁷	2,74x10 ⁻⁷	7,17x10 ⁻⁷

Çizelge 4.17. Detaylı izleme dönemi toprak örnekleri OCP ve PCB bileşikleri HI ve CR ortalama değerleri

Kimyasal		HI			CR		
		Çocuk	Yetişkin	Toplam	Çocuk	Yetişkin	Toplam
ΣOCP	Yutma	2,25x10 ⁻⁵	3,09x10 ⁻⁶	2,55x10 ⁻⁵	8,93x10 ⁻⁹	1,23x10 ⁻⁹	1,02x10 ⁻⁸
	Temas	4,16x10 ⁻⁶	6,78x10 ⁻⁷	4,83x10 ⁻⁶	9,28x10 ⁻¹⁰	1,51x10 ⁻¹⁰	1,08x10 ⁻⁹
	Soluma	4,39x10 ⁻¹¹	2,72x10 ⁻¹¹	7,11x10 ⁻¹¹	4,77x10 ⁻¹³	2,95x10 ⁻¹³	7,72x10 ⁻¹³
	Toplam	2,66x10 ⁻⁵	3,76x10 ⁻⁶	3,04x10 ⁻⁵	9,86x10 ⁻⁹	1,38x10 ⁻⁹	1,12x10 ⁻⁸
ΣPCB	Yutma	5,30x10 ⁻⁶	7,28x10 ⁻⁷	6,03x10 ⁻⁶	1,08x10 ⁻⁹	1,48x10 ⁻¹⁰	1,23x10 ⁻⁹
	Temas	4,16x10 ⁻⁶	6,78x10 ⁻⁷	4,83x10 ⁻⁶	9,39x10 ⁻¹⁰	1,53x10 ⁻¹⁰	1,09x10 ⁻⁹
	Soluma	-	-	-	5,86x10 ⁻¹⁴	3,63x10 ⁻¹⁴	9,50x10 ⁻¹⁴
	Toplam	9,46x10 ⁻⁶	1,41x10 ⁻⁶	1,09x10 ⁻⁵	2,02x10 ⁻⁹	3,01x10 ⁻¹⁰	2,32x10 ⁻⁹

Ülkemizde çevresel ortamlarda ölçülen kirlenici seviyeleri baz alınarak uçucu organik bileşikler (Pekey ve Yılmaz 2011, Dumanoglu vd 2014) ve PAH (Gaga vd 2012, Güngörmüş vd 2014) gibi kimyasallar için sağlık riski değerlendirmesi çalışmaları mevcuttur. Ancak KOK bileşikleri için sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Uğranlı vd (2016) İzmir'de havada tespit edilen KOK bileşiklerinin soluma ve temas yoluyla oluşturacağı kanser risklerini belirlemiş, OCP ve PCB bileşiklerinden kaynaklanan kanser riskinin kabul edilebilir limit değerinin altında olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Öte yandan, Dumanoglu vd (2017) Kütahya'da PCB ve PAH bileşiklerinin havadaki seviyelerinin soluma yoluyla ve toprak partiküllerinin yutulması yoluyla oluşturacağı kanser riskini değerlendirmişlerdir. Söz konusu çalışmada tespit edilen seviyelerin genel olarak kabul edilebilir değerinin altında olduğunu belirtmişlerdir (Dumanoglu vd 2017). Dünyada topraktaki KOK'lardan kaynaklanan sağlık risklerinin belirlendiği bir çalışmada, Kenya'da toprakta PCB'lerin kabul edilebilir limit değeri aşmamakla birlikte dikkate değer risk teşkil ettiği belirtilmektedir (Sun vd 2016). Çin'de tarımsal topraklarda yapılan bir çalışma sonucu DDT ve HCH bileşiklerinin kanserojen

olmayan risk oluşturmadığı, kanser riskinin ise limit değerin altında olduğu ifade edilmektedir (Wang vd 2016). Çin'de kentsel ve kırsal alanda yapılan bir çalışmada havada tespit edilen OCP ve PCB bileşiklerinin kanserojen risk oluşturmadığı belirlenmiştir (Zhang vd 2013). Pakistan'da hava ve toprakta OCP seviyelerinin belirlendiği çalışmada hesaplanan risk değerleri limit değerin üzerinde bulunmuş ve OCP'lerin kanser riski oluşturabileceği belirtilmiştir (Sultana vd 2014). Tez çalışması kapsamında yapılan sağlık riski hesaplamaları sonucu literatür ile benzer sonuçlar elde edilmiş olup, OCP'ler için herhangi bir örnek risk teşkil etmezken, PCB bileşiklerinin 2 örnek dışında risk potansiyeli oluşturmadığı belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada seracılık faaliyetlerinin yoğun olarak gerçekleştirildiği Kumluca pilot bölge seçilerek geçmişte yoğun olarak kullanılan yasaklı KOK'ların seviyesi, muhtemel kaynakları ve potansiyel sağlık riskleri araştırılmıştır. Çalışma süresince toplanan örneklerden ve yapılan analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

- Hava ve toprak örneklerinde tespit edilen kirleticiler örnekleme noktaları ve örnekleme dönemlerine göre farklılık göstermektedir. Bulgular, belli noktalarda örnekleme dönemine göre artış veya azalma gösterirken genel olarak bakıldığında belirgin bir değişim trendi bulunmamaktadır. Çalışma kapsamında toplanan hava ve toprak örneklerinde tespit edilen kirletici seviyeleri dünyanın farklı yerlerinde yapılmış çalışmalar ile kıyaslandığında, genel olarak benzerlik göstermekle birlikte, detaylı örnekleme döneminde tespit edilen PCB seviyelerinin belli noktalara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

- Hava ve toprak örneklerinde endosülfan ve DDT türevleri diğer OCP'lere göre daha yüksek derişimlerde ölçülmüştür. α/β endosülfan oranları detaylı örnekleme toprak örneklerinde güncel endosülfan girdisi olduğunu göstermektedir. DDT/DDE oranları ise yine detaylı örnekleme dönemi toprak örneklerinin 3 tanesinde güncel DDT girdisine işaret etmektedir.

- Kirleticilerin güncel kullanımının değerlendirilmesi amacıyla yapılan kiral analiz sonuçlarına göre üç tane örnek dışında rasemik oran tespit edilmemiştir. Bu noktalardan birinin referans nokta olması kirleticinin atmosferik yollarla taşınmış olma olasılığını arttırmakla birlikte diğer iki örnek tarımsal alandan alınan örnek olup güncel kullanım olabileceğine işaret etmektedir. Ülkemizde çevresel örneklerde ilk defa kiral analiz gerçekleştirilmiştir. Güncel kirliliğin değerlendirilmesi amacıyla dünyada farklı bölgelerde ve örnekleme ortamlarında kullanılan bu yöntemin gelecekte yapılacak çalışmalarda ülkemizde de kullanılması yerinde olacaktır.

- Kirletici kaynaklarının değerlendirilmesi amacıyla kirleticilerin hava-toprak arasındaki dağılımları incelendiğinde, kimyasallara göre farklılık göstermekle birlikte, havadan toprağa geçişin baskın mekanizma olduğu, havanın kirleticiler için kaynak teşkil ettiği sonucuna ulaşılmaktadır.

- Kirleticilerin uzun mesafe taşınımının değerlendirilmesi amacıyla yapılan geri yörünge analizi sonuçlarında örnekleme bölgesine gelen hava kütlelerinde yakın mesafeden gelen hava kütlelerinin baskın olduğu görülmüştür.

- Kanserojen ve kanserojen olmayan risk değerlendirmesi sonucunda, örnekleme dönemlerinde havada ve toprakta tespit edilen kirletici seviyelerinin iki istisna dışında bölgede yaşayan kişiler için potansiyel risk teşkil etmediği belirlenmiştir.

Elde edilen bulgular ve tez süresince edinilen tecrübelerden hareketle ileride yapılacak ulusal KOK çalışmalarında dikkate alınması gereken hususlar şu şekilde sıralanabilir:

- a) Aynı anda farklı bölgelerde ve kümülatif örnekleme yapılabilmesi gibi birçok avantajı nedeniyle hava kalitesi izleme çalışmalarında pasif örnekleme etkin bir yöntemdir. Ancak, hava sıcaklığının yüksek olduğu yerlerde sıcaklığa bağlı olarak örnekleme debisinin değişiminin dikkate alınması ve örnekleyiciler içerisine yerleştirilecek cihazlar ile eş zamanlı sıcaklık ölçümleri yapılması yerinde olacaktır.
- b) Ülkemizde KOK'lara yönelik çalışmalar özellikle endüstriyel faaliyetlerin gerçekleştirildiği belirli bölgelerde sınırlı kalmıştır. İzleme çalışmalarının daha kapsamlı ve sistematik şekilde gerçekleştirilmesi ve devamlılığının sağlanması, mevcut durumun ortaya konmasının yanı sıra taraf olduğumuz Stockholm Sözleşmesinin etkinliğinin değerlendirilmesi açısından da gereklidir.
- c) Bu izleme çalışmalarının akademik çalışmalarla sınırlı kalmayıp ilgili kurumlarca da desteklenerek yürütülmesi daha verimli olacaktır. Bu sayede, ülkemizde KOK'lar ile kirlenmiş alanların tespiti kolaylaşacaktır.

6. KAYNAKLAR

- ACARA, A. 2008. Turkey's National Implementation Plan for The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (UNIDO-POPs Project No. GF/TUR/03/008).
- AIGNER, E.J., LEONE, A.D. and FALCONER, R.L. 1998. Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the US corn belt. *Environmental Science & Technology*, 32 (9): 1162-1168.
- AKÇA, M.O., HISATOMI, S., TAKEMURA, M., HARADA, N., NONAKA, M., SAKAKIBARA, F., TAKAGI, K. and TURGAY, O.C. 2016. 4, 4'-DDE and endosulfan levels in agricultural soils of the Çukurova Region, Mediterranean Turkey. *Bulletin Of Environmental Contamination and Toxicology*, 96 (3): 376-382.
- ALEGRIA, H.A., WONG, F., JANTUNEN, L.M., BIDDLEMAN, T. F., FIGUEROA, M.S., BOUCHOT, G.G., MORENO, V.C., WALISZEWSKI, S.M. and INFANZON, R. 2008. Organochlorine pesticides and PCBs in air of southern Mexico (2002-2004). *Atmospheric Environment*, 42 (38): 8810-8818.
- ALI, I., GUPTA, V.K. and ABOUL-ENEIN, H.Y. 2003. Chirality: a challenge for the environmental scientists. *Current Science-Bangalore*, 84 (2): 152-156.
- ALI, I. and ABOUL-ENEIN, H.Y. 2004. Chiral pollutants: distribution, toxicity and analysis by chromatography and capillary electrophoresis. Wiley, Chichester, İngiltere, 333 p.
- ANTOLIN-RODRIGUEZ, J.M., SANCHEZ-BASCONES, M., MARTIN-RAMOS, P., BRAVO-SANCHEZ, C.T. and MARTIN-GIL, J. 2016. Estimation of PCB content in agricultural soils associated with long-term fertilization with organic waste. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (12): 12372-12383.
- ARMITAGE, J.M., HANSON, M., AXELMAN, J. and COUSINS, I.T. 2006. Levels and vertical distribution of PCBs in agricultural and natural soils from Sweden. *Science of the Total Environment*, 371 (1): 344-352.
- ARMSTRONG, J.L., YOST, M.G. and FENSKE, R.A. 2014. Development of a passive air sampler to measure airborne organophosphorus pesticides and oxygen analogs in an agricultural community. *Chemosphere*, 111: 135-143.
- ASANTE-DUAH, K. 1993. Hazardous waste risk assessment. CRC Press, California, 135 p.
- ASTOVIZA, M.J., CAPPELLETTI, N., BILOS, C., MIGOYA, M.C. and COLOMBO, J.C. 2016. Massive airborne endosulfan inputs related to intensive agriculture in Argentina's Pampa. *Chemosphere*, 144: 1459-1466.
- ATASOY, A.D. 2007. Harran toprak serisinde endosulfanın adsorpsiyon ve desorpsiyonu. Doktora Tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 120 s.

- ATSDR. 2005. Toxicological Profile For Alpha-, Beta-, Gamma-, And Delta-Hexachlorocyclohexane. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp43.pdf> [Son erişim tarihi: 01.12.2015]
- AYAŞ, Z., BARLAS, N.E. and KOLANKAYA, D. 1997. Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Goksu Delta, Turkey. *Aquatic Toxicology*, 39 (2): 171-181.
- AYAŞ, Z. 2007. Review on DDT and its residues in Turkey's wetlands. *Journal of Environmental Biology*, 28 (4): 707-715.
- AYDIN, Y.M., KARA, M., DUMANOĞLU, Y., ODABAŞI, M. and ELBİR, 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.
- BAILEY, P., WAITE, D., QUINN-ABBOTT, L. and RIPLEY, B.D. 2005. Residues of DDT and other selected organochlorine pesticides in soils from Saskatchewan, Canada (1999). *Canadian Journal of Soil Science*, 85 (2): 265-271.
- BARTKOW, M., BOOIJ, K., KENNEDY, K.E., MULLER, J.F. and HAWKER, D.W. 2005. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere*, 60 (2): 170-176.
- BIDLEMAN, T.F. and LEONE, A.D. 2004. Soil-air exchange of organochlorine pesticides in the Southern United States. *Environ Pollut*, 128 (1-2): 49-57.
- BIDLEMAN, T.F., JANTUNEN, L.M., KURT-KARAKUŞ, P.B. and WONG, F. 2012. Chiral persistent organic pollutants as tracers of atmospheric sources and fate: review and prospects for investigating climate change influences. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (4): 371-382.
- BIDLEMAN, T.F., JANTUNEN, L.M., KURT-KARAKUŞ, P.B., WONG, F., HUNG, H., MA, J., STERN, G. and ROSENBERG, B. 2013. Chiral chemicals as tracers of atmospheric sources and fate processes in a world of changing climate. *Mass Spectrometry*, 2 (Spec Iss): S0019.
- BİRĞÜL, A. and TAŞDEMİR, Y. 2011. Seasonal atmospheric deposition variations of polychlorinated biphenyls (PCBs) and comparison of some deposition sampling techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (3): 396-406.
- BİRĞÜL, A. and TAŞDEMİR, Y. 2012. Determination of the sampler type and rainfall effect on the deposition fluxes of the polychlorinated biphenyls. *The Scientific World Journal*, 2012: Article ID 798020, 10 p.
- BOHLIN, P., AUDY, O., SKRDLIKOVÁ, L., KUKUCKA, P., PRIBYLOVÁ, P., PROKES, R., VOJTA, S. and KLANOVÁ, J. 2014. Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks. *Environ Sci*

- Process Impacts*, 16 (3): 433-444.
- BOZCAARMUTLU, A., TURNA, S., SAPMAZ, C. and YENİSOY-KARAKAŞ, S. 2014. Determination of organochlorine pesticide concentrations in flathead mullet (*Mugil cephalus*) caught from the western Black Sea coast of Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186 (12): 8151-8160.
- BOZLAKER, A., ODABAŞI, M. and MÜEZZİNOĞLU, A. 2008. Dry deposition and soil-air gas exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an industrial area. *Environmental Pollution*, 156 (3): 784-793.
- BOZLAKER, A., MÜEZZİNOĞLU, A. and ODABAŞI, M. 2009. Processes affecting the movement of organochlorine pesticides (OCPs) between soil and air in an industrial site in Turkey. *Chemosphere*, 77 (9): 1168-1176.
- BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J.M. and JONES, K.C. 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment*, 290 (1-3): 181-198.
- CalEPA, 2005. Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines. Part 2: Technical Support Document for Describing Available Cancer Potency Factors. Office of Environmental Health Hazard Assessment, Oakland, CA.
- CAN-GÜVEN, E., BOLAT, D., ÇELİK, H., ERDEM, A., KURT-KARAKUŞ, P.B. and GEDİK, K. 2014. A simple approach to evaluate the effectiveness of Stockholm Convention. *Organohalogen Compounds*, 76: 1100-1103.
- CARPENTER, R.A. 1995. Risk Assessment. *Impact Assessment*, 13 (2): 153-187.
- CEYLAN, Ö. 2009. Monitoring and measures on POPs in Turkey. *The Role of Ecological Chemistry in Pollution Research and Sustainable Development*, Springer. Dordrecht, 37-45.
- CHAEMFA, C., BARBER, J.L., KIM, K.S., HARNER, T. and JONES, K.C. 2009. Further studies on the uptake of persistent organic pollutants (POPs) by polyurethane foam disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, 43 (25): 3843-3849.
- CHEN, D.Z., LIU, W.J., LIU, X.D., WESTGATE, J.N. and WANIA, F. 2008. Cold-trapping of persistent organic pollutants in the mountain soils of Western Sichuan, China. *Environmental Science & Technology*, 42 (24): 9086-9091.
- CHEN, L., RAN, Y., XING, B., MAI, B., HE, J., WEI, X., FU, J. and SHENG, G. 2005. Contents and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in vegetable soils of Guangzhou, China. *Chemosphere*, 60 (7): 879-890.
- CİNDORUK, S.S., ESEN, F. and TAŞDEMİR, Y. 2007. Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa,

- Turkey. *Atmospheric Research*, 85 (3-4): 338-350.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2007a. Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85 (3-4): 300-309.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2007b. The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS). *Science of the Total Environment*, 381 (1-3): 212-221.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2007c. Characterization of gas/particle concentrations and partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) measured in an urban site of Turkey. *Environmental Pollution*, 148 (1): 325-333.
- CİNDORUK, S.S., ESEN, F., VARDAR, N. and TAŞDEMİR, Y. 2008. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated biphenyls and their dry deposition velocities in an urban/industrial site in Turkey. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 43 (11): 1252-1260.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2008. Atmospheric gas and particle phase concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environmental Forensics*, 9 (2-3): 153-165.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2010a. Ambient Air Levels and Trends of Polychlorinated Biphenyls at Four Different Sites. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 59 (4): 542-554.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2010b. 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.
- CİNDORUK, S.S. 2011. Atmospheric organochlorine pesticide (OCP) levels in a metropolitan city in Turkey. *Chemosphere*, 82 (1): 78-87.
- CİNDORUK, S.S. and TAŞDEMİR, Y. 2014. The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmospheric Environment*, 87: 207-217.
- CLARKE, J.U. 1998. Evaluation of censored data methods to allow statistical comparisons among very small samples with below detection limit observations. *Environmental Science & Technology*, 32 (1): 177-183.
- ÇETİN, B., YATKIN, S., BAYRAM, A. and ODABAŞI, M. 2007. Ambient concentrations and source apportionment of PCBs and trace elements around an industrial area in Izmir, Turkey. *Chemosphere*, 69 (8): 1267-1277.
- ÇOK, İ., BİLGİLİ, A., ÖZDEMİR, M., ÖZBEK, H., BİLGİLİ, N. and BURGAZ, S. 1997. Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural

- regions of Turkey, 1995–1996. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59 (4): 577-582.
- ÇOK, İ., DÖNMEZ, M.K., ÜNER, M., DEMIRKAYA, E., HENKELMANN, B., SHEN, H.Q., KOTALIK, J. and SCHRAMM, K.W. 2009. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and polychlorinated biphenyls levels in human breast milk from different regions of Turkey. *Chemosphere*, 76 (11): 1563-1571.
- ÇOK, İ., YELKEN, C., DURMAZ, E., ÜNER, M., SEVER, B. and SATIR, F. 2011. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide levels in human breast milk from the Mediterranean city Antalya, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86 (4): 423-427.
- ÇŞB. 2014. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Türkiye'de Kalıcı Organik Kirleticilerin (KOK'lar) Yönetimi 2. Ulusal Uygulama Planı, [https://www.csb.gov.tr/db/kimyasallar/editordosya/2_%20UUP%20Metni_Tasla k_Tr\(1\).pdf](https://www.csb.gov.tr/db/kimyasallar/editordosya/2_%20UUP%20Metni_Tasla k_Tr(1).pdf) [Son erişim tarihi: 20.10.2015]
- DAĞLI, S. 2008. Stockholm Convention and current situation on POPs in Turkey. *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment*. Springer, Netherlands 21-30.
- DAĞLI, Z. 2008. Konya bölgesindeki buğdaylarda organik klorlu pestisit seviyelerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 35 s.
- DAĞLIOĞLU, N. 2009. İnsan cilt altı yağ dokusunda organoklorlu pestisitlerin kalıntı düzeylerinin tesbiti. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 71 s.
- DOĞAKA. 2015. TR63 Bölgesi, Seracılık (Örtüaltı Bitki Yetiştiriciliği) Sektör Raporu, http://www.dogaka.gov.tr/Icerik/Dosya/www.dogaka.gov.tr_622_LK5L43WG_Seracilik-ortualti-Bitki-Yetistiriciligi-Sektor-Raporu-2015.pdf [Son Erişim Tarihi: 20.10.2016]
- DUMANOĞLU, Y., GAGA, E.O., GÜNGÖRMÜŞ, E., SOFUOĞLU, S.C. and ODABAŞI, M. 2017. Spatial and seasonal variations, sources, air-soil exchange, and carcinogenic risk assessment for PAHs and PCBs in air and soil of Kutahya, Turkey, the province of thermal power plants. *Science of the Total Environment*, 580: 920-935.
- DUMANOĞLU, Y., KARA, M., ALTIÖK, H., ODABAŞI, M., ELBİR, T. and BAYRAM, A. 2014. Spatial and seasonal variation and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in a heavily industrialized region. *Atmospheric Environment*, 98: 168-178.
- DURMAZ, E., DURMAZ, T.C. and ÇOK, İ. 2005. Levels and trends of persistent organochlorine compounds in humans in Turkey, 1976-2004. *Toxicology Letters*, 158: S81-S82.
- ELIEL, E.L. and WILEN, S.H. 1994. Stereochemistry of organic compounds. Wiley, ABD, 1211 p.

- ELJARRAT, E., GUERRA, P. and BARCELO, D. 2008. Enantiomeric determination of chiral persistent organic pollutants and their metabolites. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27 (10): 847-861.
- ERDOĞRUL, Ö. 2007. Levels of selected pesticides in honey samples from Kahramanmaraş, Turkey. *Food Control*, 18 (7): 866-871.
- ERDOĞRUL, Ö. 2008. Pesticide residues in liquid pekmez (grape molasses). *Environmental Monitoring and Assessment*, 144 (1-3): 323-328.
- ERGÖNEN, A.T., SALAÇIN, S. and ÖZDEMİR, M.H. 2005. Pesticide use among greenhouse workers in Turkey. *Journal of Clinical Forensic Medicine*, 12 (4): 205-208.
- ERICKSON, M.D., 1997. Analytical Chemistry of PCBs. CRC-Lewis Publishers, New York, 688 p.
- ERICKSON, M.D. and KALEY, R.G. 2011. Applications of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (2): 135-151.
- 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.
- ESTELLANO, V.H., POZO, K., HARNER, T., CORSOLINI, S. and FOCARDI, S. 2012. Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (1): 88-94.
- GAGA, E.O., ARI, A., DÖĞEROĞLU, T., ÇAKIRCA, E.E. and MACHIN, N.E. 2012. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in an industrialized city, Kocaeli, Turkey: study of seasonal variations, influence of meteorological parameters and health risk estimation. *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (8): 2219-2229.
- GEDİK, K. and İMAMOĞLU, İ. 2010. An assessment of the spatial distribution of polychlorinated biphenyl contamination in Turkey. *Clean-Soil Air Water*, 38 (2): 117-128.
- GEDİK, K. and İMAMOĞLU, İ. 2011. A preliminary investigation of the environmental impact of a thermal power plant in relation to PCB contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 18 (6): 968-977.
- GENUALDI, S.A., HAGEMAN, K.J., ACKERMAN, L.K., USENKO, S. and MASSEY SIMONICH, S.L. 2011. Sources and fate of chiral organochlorine pesticides in western US national park ecosystems. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (7): 1533-1538.
- GEVAO, B., ALEGRIA, H., JAWARD, F.M. and BEG, M.U. 2010. Persistent organic pollutants in the developing world. Wiley Interscience, UK, 276 p.

- GOUIN, T., HARNER, T., BLANCHARD, P. and MACKAY, D. 2005. Passive and Active Air Samplers as Complementary Methods for Investigating Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes Basin. *Environmental Science & Technology*, 39 (23): 9115-9122.
- GOUIN, T., WANIA, F., RUEPERT, C. and CASTILLO, L. 2008. Field testing passive air samplers for current use pesticides in a tropical environment. *Environmental Science & Technology*, 42 (17): 6625-6630.
- GTHB. 2011. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Antalya Tarım Master Planı, Antalya Tarım İl Müdürlüğü. <http://www.antalya-tarim.gov.tr/yukleme/File/antmasterplan.pdf> [Son erişim tarihi: 10.05.2015]
- GTHB. 2014. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Yasaklı etken madde listesi, Antalya İl Gıda Tarım ve Hayvancılık Müdürlüğü. <http://www.tarim.gov.tr/Sayfalar/AnaSayfa.aspx> [Son erişim tarihi:10.01.2014]
- GÜNGÖRMÜŞ, E., TUNCEL, S., TECER, L.H. and SOFUOĞLU, S.C. 2014. Inhalation and dermal exposure to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and associated carcinogenic risks in a relatively small city. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108: 106-113.
- GÜNİNDİ, M. and TAŞDEMİR, Y. 2010. Atmospheric polychlorinated biphenyl (PCB) inputs to a coastal city near the marmara sea. *Marine Pollution Bulletin*, 60 (12): 2242-2250.
- GÜNİNDİ, M. and TAŞDEMİR, Y. 2011. Wet and dry deposition fluxes of polychlorinated biphenyls (PCBs) in an urban area of Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 (1-4) 427-439.
- HAFNER, W.D. and HITES, R.A. 2003. Potential sources of pesticides, PCBs, and PAHs to the atmosphere of the Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, 37 (17): 3764-3773.
- HALSE, A.K., SCHLABACH, M., SWEETMAN, A., JONES, K.C. and BREIVIK, K. 2012. Using passive air samplers to assess local sources versus long range atmospheric transport of POPs. *J Environ Monit*, 14 (10): 2580-2590.
- HARNER, T. and BIDLAMAN, T.F. 1998. Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas partitioning of aromatic compounds in urban air. *Environmental Science & Technology*, 32 (10): 1494-1502.
- HARNER, T., WIDEMAN, J.L., JANTUNEN, L.M., BIDLAMAN, T.F. and PARKHURST, W.J. 1999. Residues of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Environmental Pollution*, 106 (3): 323-332.
- HARNER, T., SHOEIB, M., DIAMOND, M., STERN, G. and ROSENBERG, B. 2004. Using Passive Air Samplers To Assess Urban-Rural Trends for Persistent Organic Pollutants. 1. Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides. *Environmental Science & Technology*, 38 (17) 4474-4483.

- HARNER, T., BARTKOW, M., HOLOUBEK, I., KLANOVA, J., WANIA, F., GIOIA, R., CLAUDIA, M., SWEETMAN, A.J., JONES, K.C. 2006. Passive air sampling for persistent organic pollutants: Introductory remarks to the special issue. *Environmental Pollution*, 144(2): 361-364.
- HARNER, T., SU, K., GENUALDI, S., KARPOWICZ, J., AHRENS, L., MIHELE, C., SCHUSTER, J., CHARLAND, J.P. and NARAYAN, J. 2013. Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, 75: 123-128.
- HARNER, T., MITROVIC, M., AHRENS, L. and SCHUSTER, J. 2014. Characterization of PUF disk passive air samplers for new priority chemicals: a review. *Organohalogen Compd*, 76: 442-445.
- HARNER, T. 2015. Template for calculating PUF and SIP disk sample air volumes. https://www.researchgate.net/publication/274082300_2015_v1_1_Template_for_calculating_PUF_and_SIP_disk_sample_air_volumes_March_27_2015 [Son erişim tarihi: 04.05.2015]
- HAZRATI, S. and HARRAD, S. 2007. Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere*, 67 (3): 448-455.
- HELSEL, D.R. 1990. Less than obvious-statistical treatment of data below the detection limit. *Environmental Science & Technology*, 24 (12): 1766-1774.
- HILBER, I., MADER, P., SCHULIN, R. and WYSS, G.S. 2008. Survey of organochlorine pesticides in horticultural soils and there grown Cucurbitaceae. *Chemosphere*, 73 (6): 954-961.
- HILDEBRANDT, A., LACORTE, S. and BARCELO, D. 2009. Occurrence and fate of organochlorinated pesticides and PAH in agricultural soils from the Ebro River basin. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 57 (2): 247-255.
- HIPPELEIN, M. and MCLACHLAN, M.S. 1998. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environmental Science & Technology*, 32 (2): 310-316.
- HSU, Y.K., HOLSEN, T.M. and HOPKE, P.K. 2003. Locating and quantifying PCB sources in Chicago: receptor modeling and field sampling. *Environmental Science & Technology*, 37 (4): 681-690.
- HÜHNERFUSS, H., FALLER, J., KOENIG, W.A. and LUDWIG, P. 1992. Gas chromatographic separation of the enantiomers of marine pollutants. 4. Fate of hexachlorocyclohexane isomers in the Baltic and North Sea. *Environmental Science & Technology*, 26 (11): 2127-2133.
- İŞLEYEN, M. and SEVİM, P. 2012. Accumulation of weathered p,p '-DDE in xylem

- sap of grafted watermelon. *International Journal of Phytoremediation*, 14 (4): 403-414.
- İŞLEYEN, M., SEVİM, P. and USLAN, M. 2013. DDX profiles in agricultural fields used for cucurbit production in Sakarya, Turkey. *Soil & Sediment Contamination*, 22 (6): 689-700.
- JANTUNEN, L.M., HELM, P.A., RIDAL, J.J. and BIDLÉMAN, T.F. 2008. Air–water gas exchange of chiral and achiral organochlorine pesticides in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 42 (36): 8533-8542.
- JIANG, Y.F., WANG, X.T., JIA, Y., WANG, F., WU, M.H., SHENG, G.Y. and FU, J.M. 2009. Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China. *J Hazard Mater*, 170 (2-3): 989-997.
- KALKAN, S., ERDOĞAN, A., AYGÖREN, O., CAPAR, S. and TUNCOK, Y. 2003. Pesticide poisonings reported to the drug and poison information center in Izmir, Turkey. *Veterinary and Human Toxicology*, 45 (1): 50-52.
- KALLENBORN, R. and HÜHNERFUSS, H. 2001. Chiral environmental pollutants: trace analysis and ecotoxicology, Springer, Berlin, Almanya, 211 p.
- KAVCAR, P., ODABAŞI, M., KİTİŞ, M., İNAL, F. and SOFUOĞLU, S.C. 2006. Occurrence, oral exposure and risk assessment of volatile organic compounds in drinking water for İzmir. *Water Research*, 40 (17): 3219-3230.
- KAYA, E., DUMANOĞLU, Y., KARA, M., ALTIOK, H., BAYRAM, A., ELBİR, T. and ODABAŞI, M. 2012. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (4): 435-449.
- KENNEDY, K., HAWKER, D.W., BARTKOW, M.E., CARTER, S., ISHIKAWA, Y. and MUELLER, J.F. 2010. The potential effect of differential ambient and deployment chamber temperatures on PRC derived sampling rates with polyurethane foam (PUF) passive air samplers. *Environmental Pollution*, 158 (1): 142-147.
- KIM, E.J., PARK, Y.M., PARK, J.E. and KIM, J.G. 2014. Distributions of new Stockholm Convention POPs in soils across South Korea. *Science of the Total Environment*, 476: 327-335.
- KLANOVA, J., EUPR, P., KOHOUTEK, J. and HARNER, T. 2008. Assessing the influence of meteorological parameters on the performance of polyurethane foam-based passive air samplers. *Environmental Science & Technology*, 42 (2): 550-555.
- KOBLIZKOVA, M., LEE, S.C. and HARNER, T. 2012. Sorbent impregnated polyurethane foam disk passive air samplers for investigating current-use pesticides at the global scale. *Atmospheric Pollution Research*, 3 (4): 456-462.

- KOLANKAYA, D. 2006. Organochlorine pesticide reidues and their toxic effects on the environment and organisms in Turkey. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86 (1-2): 147-160.
- KRAUSS, M. and WILCKE, W. 2003. Polychlorinated naphthalenes in urban soils: analysis, concentrations, and relation to other persistent organic pollutants. *Environmental Pollution*, 122 (1): 75-89.
- Kumluca Kaymakamlığı. 2012. Dünden Bugüne Kumluca. <http://www.kumluca.gov.tr> [Son erişim tarihi: 26.12.2012]
- KURIHARA, N. and MIYAMOTO, J. 1998. Chirality in agrochemicals, Wiley, USA, 282 p.
- KURT-KARAKUŞ, P.B., BIDDLEMAN, T.F. and JONES, K.C. 2005. Chiral organochlorine pesticide signatures in global background soils. *Environmental Science & Technology*, 39 (22): 8671-8677.
- KURT-KARAKUŞ, P.B., BIDDLEMAN, T.F., STAEBLER, R.M. and JONES, K.C. 2006. Measurement of DDT fluxes from a historically treated agricultural soil in Canada. *Environmental Science & Technology*, 40 (15): 4578-4585.
- KUZU, S.L., SARAL, A., SUMMAK, G., COLTU, H. and DEMİR, S. 2014. Ambient polychlorinated biphenyl levels and their evaluation in a metropolitan city. *Science of the Total Environment*, 472: 13-19.
- KUZU, S.L., SARAL, A., GÜNEŞ, G. and KARADENİZ, A. 2016. Evaluation of background soil and air polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations on a hill at the outskirts of a metropolitan city. *Chemosphere*, 154: 79-89.
- LEONE, A.D., AMATO, S. and FALCONER, R.L. 2001. Emission of chiral organochlorine pesticides from agricultural soils in the cornbelt region of the US. *Environmental Science & Technology*, 35 (23): 4592-4596.
- LI, Y.F., HARNER, T., LIU, L., ZHANG, Z., REN, N.Q., JIA, H., MA, J. and SVERKO, E. 2010. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: Distributions, air– soil exchange, and fractionation effect. *Environmental Science & Technology*, 44 (8): 2784-2790.
- MACKAY, D. 2001. Multimedia environmental models: the fugacity approach, CRC Press, USA, 272 p.
- MALISZEWSKA-KORDYBACH, B., SMRECZAK, B. and KLIMKOWICZ-PAWLAS, A. 2013. The levels and composition of persistent organic pollutants in alluvial agriculture soils affected by flooding. *Environ Monit Assess*, 185 (12): 9935-9948.
- MANIRAKIZA, P., AKINBAMIJO, O., COVACI, A., PITONZO, R. and SCHEPENS, P. 2003. Assessment of organochlorine pesticide residues in West African city farms: Banjul and Dakar case study. *Archives of Environmental Contamination*

- and Toxicology*, 44 (2): 171-179.
- MANZ, M., WENZEL, K.D., DIETZE, U. and SCHUURMANN, G. 2001. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. *Science of the Total Environment*, 277 (1-3): 187-198.
- MARI, M., SCHUHMACHER, M., FELIUBADALO, J. and DOMINGO, J.L. 2008. Air concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs using active and passive air samplers. *Chemosphere*, 70 (9): 1637-1643.
- MARKOVIC, M.Z., PROKOP, S., STAEBLER, R.M., LIGGIO, J. and HARNER, T. 2015. Evaluation of the particle infiltration efficiency of three passive samplers and the PS-1 active air sampler. *Atmospheric Environment*, 112: 289-293.
- MEIJER, S.N., SHOEIB, M., JONES, K.C. and HARNER, T. 2003. Air-soil exchange of organochlorine pesticides in agricultural soils. 2. Laboratory measurements of the soil-air partition coefficient. *Environmental Science & Technology*, 37 (7): 1300-1305.
- MELYMUK, L., ROBSON, M., HELM, P.A. and DIAMOND, M.L. 2011. Evaluation of passive air sampler calibrations: Selection of sampling rates and implications for the measurement of persistent organic pollutants in air. *Atmospheric Environment*, 45 (10): 1867-1875.
- MISLOW, K.M. 1965. Introduction to Stereochemistry. Courier Dover Publications USA, 179 p.
- MOECKEL, C., HARNER, T., NIZZETTO, L., STRANDBERG, B., LINDROTH, A. and JONES, K.C. 2009. Use of depuration compounds in passive air samplers: results from active sampling-supported field deployment, potential uses, and recommendations. *Environmental Science & Technology*, 43 (9): 3227-3232.
- MOFFAT, R.J. 1988. Describing the uncertainties in experimental results. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1 (1): 3-17.
- MONN, C. 2001. Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, nitrogen dioxide and ozone. *Atmospheric Environment*, 35 (1): 1-32.
- MUNOZ-ARNANZ, J. and JIMENEZ, B. 2011. New DDT inputs after 30 years of prohibition in Spain. A case study in agricultural soils from south-western Spain. *Environmental Pollution*, 159 (12): 3640-3646.
- NGABE, B. and BIDLEMAN, T.F. 2006. DDT concentrations in soils of Brazzaville, Congo. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 76 (4): 697-704.
- NORIEGA, M.C., WYDOSKI, D.S. and FOREMAN, W.T. 2004. Methods of analysis by the US Geological Survey National Water Quality Laboratory: determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in bottom and

- suspended sediment by gas chromatography with electron-capture detection. Water-Resources Investigations Report 03-4293.
- ODABAŞI, M., ÇETİN, B., DEMİRCİOĞLU, E. and SOFUOĞLU, A. 2008. Air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) at a coastal site in Izmir Bay, Turkey. *Marine Chemistry*, 109 (1-2): 115-129.
- ODABAŞI, M., BAYRAM, A., ELBİR, T., SEYFİOĞLU, R., DUMANOĞLU, Y., BOZLAKER, A., DEMİRCİOĞLU, H., ALTIOK, H., YATKIN, S. and ÇETİN, B. 2009. Electric arc furnaces for steel-making: hot spots for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 43 (14): 5205-5211.
- ODABAŞI, M., BAYRAM, A., ELBİR, T., SEYFİOĞLU, R., DUMANOĞLU, Y. and ÖRNEKTEKİN, Ş. 2010. Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron-steel plant emissions in an industrial region in Turkey. *Water Air and Soil Pollution*, 213 (1-4): 375-388.
- ODABAŞI, M. and ÇETİN, 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.
- ODABAŞI, M., DUMANOĞLU, Y., FALAY, E.Ö., TUNA, G., ALTIOK, H., KARA, M., BAYRAM, A., TOLUNAY, D. and ELBİR, 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.
- OECD. 2008. 1990'dan beri OECD Tarımın Çevre Performansı, <http://www.oecd.org/turkey/40808023.pdf> [Son erişim tarihi: 20.09.2015]
- OECD. 2015. Agriculture's Environmental Performance: What Role For Agri-Environmental Policy? <http://www.oecd.org/agriculture/sustainable-agriculture/48511130.pdf> [Son erişim tarihi: 20.09.2015]
- OGULMUS, R., TAŞDEMİR, Y. and CİNDORUK, S.S. 2016. Polychlorinated biphenyl (PCB) levels in soils near wastewater treatment plants and landfills. *Ekoloji*, 25 (98): 1-8.
- ÖZCAN, S. and AYDIN, M.E. 2009a. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmospheric Research*, 93 (4): 715-722.
- ÖZCAN, S. and AYDIN, M.E. 2009b. Organochlorine pesticides in urban air: concentrations, sources, seasonal trends and correlation with meteorological parameters. *Clean-Soil, Air, Water*, 37 (4-5): 343-348.
- PARE, S., KABORE, B., STECHERT, C., KOLB, M., BAHADIR, M. and BONZI-COULIBALY, L.Y. 2014. Agricultural practice and pesticide residues in soils and pool sediments from the pendjari biosphere reserve area in Benin, West Africa. *Clean-Soil, Air, Water*, 42 (11): 1593-1603.

- PEKEY, B. and YILMAZ, H. 2011. The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal*, 97 (2): 213-219.
- PERSOON, C. and HORNBUCKLE, K.C. 2009. Calculation of passive sampling rates from both native PCBs and depuration compounds in indoor and outdoor environments. *Chemosphere*, 74 (7): 917-923.
- PLAZA-BOLANOS, P., PADILLA-SANCHEZ, J.A., GARRIDO-FRENICH, A., ROMERO-GONZALEZ, R. and MARTINEZ-VIDAL, J.L. 2012. Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study. *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (4): 1181-1188.
- POZO, K., HARNER, T., SHOEIB, M., URRUTIA, R., BARRA, R., PARRA, O. and FOCARDI, S. 2004. Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North-South Transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, 38 (24): 6529-6537.
- POZO, K., HARNER, T., WANIA, F., MUIR, D.C.G., JONES, K.C. and BARRIE, L.A. 2006. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 40 (16): 4867-4873.
- POZO, K., HARNER, T., LEE, S.C., WANIA, F., MUIR, D.C.G. and JONES, K.C. 2008. Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, 43 (3): 796-803.
- POZO, K., HARNER, T., LEE, S.C., SINHA, R.K., SENGUPTA, B., LOEWEN, M., GEETHALAKSHMI, V., KANNAN, K. and VOLPI, V. 2011. Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 159 (2): 646-653.
- POZO, K., LLANOS, Y., ESTELLANO, V.H., CORTES, S., JORQUERA, H., GERLI, L., POZO, K., ENCINA, F., PALMA, R. and FOCARDI, S. 2016. Occurrence of chlorpyrifos in the atmosphere of the Araucania Region in Chile using polyurethane foam-based passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 7 (4): 706-710.
- QU, C., QI, S., YANG, D., HUANG, H., ZHANG, J., CHEN, W., YOHANNES, H.K., SANDY, E.H., YANG, J. and XING, X. 2015. Risk assessment and influence factors of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of the hill region: A case study from Ningde, southeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, 149: 43-51.
- RAIS. 2017. The Risk Assessment Information System, Chemical Data Profiles. <https://rais.ornl.gov/tools/profile.php> [Son erişim tarihi:16.03.2017]

- RISSATO, S.R., GALHIANE, M.S., XIMENES, V.F., DE ANDRADE, R.M.B., TALAMONI, J.L.B., LIBANIO, M., DE ALMEIDA, M.V., APON, B.M. and CAVALARI, A.A. 2006. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil. *Chemosphere*, 65 (11): 1949-1958.
- SAKİN, A.E. and TAŞDEMİR, Y. 2016. Determination of atmospheric PCB level variations in continuously collected samples. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 71 (2): 235-245.
- SALİHOĞLU, G. and TAŞDEMİR, Y. 2009. Prediction of the PCB pollution in the soils of Bursa, an industrial city in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2-3): 1523-1531.
- SALİHOĞLU, G., SALİHOĞLU, N.K., AKSOY, E. and TAŞDEMİR, Y. 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92 (3): 724-732.
- SALİHOĞLU, G., TAŞDEMİR, Y., SALİHOĞLU, N.K., BAŞKAYA, H.S. and AKSOY, E. 2013. Seasonal variations of polychlorinated biphenyls in surface soils and air-soil exchange in Bursa, Turkey. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 65 (4): 619-634.
- SANTIAGO, E.C. and CAYETANO, M.G. 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. *Atmospheric Environment*, 41 (19): 4138-4147.
- SARAÇOĞLU, H. 1989. Akdeniz Bölgesi, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 730 s.
- SARI, C. 1998. Kumluca (Antalya) İlçesi'nin Coğrafyası, Basılmamış Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- SC. 2015. Stockholm Convention, What are POPs? <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx> [Son erişim tarihi: 10.09.2015]
- SC. 2016. Stockholm Convention, Number of parties. <http://chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx#enote1> [Son erişim tarihi: 10.09.2015]
- SCHMITT, P., GARRISON, A.W., FREITAG, D. and KETTRUP, A. 1997. Application of cyclodextrin-modified micellar electrokinetic chromatography to the separations of selected neutral pesticides and their enantiomers. *Journal of Chromatography A*, 792 (1): 419-429.
- SCHNEIDERHEINZE, J.M., ARMSTRONG, D.W. and BERTHOD, A. 1999. Plant and soil enantioselective biodegradation of racemic phenoxyalkanoic herbicides. *Chirality*, 11 (4): 330-337.

- SHOEIB, M. and HARNER, T. 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 36 (19): 4142-4151.
- SOFUOĞLU, A., ÇETİN, E., BOZACIOĞLU, S.S., SENER, G.D. and ODABAŞI, M. 2004. Short-term variation in ambient concentrations and gas/particle partitioning of organochlorine pesticides in İzmir, Turkey. *Atmospheric Environment*, 38 (27): 4483-4493.
- STEVENSON, C. 2009. Recalculation of hazard indices and cancer risks for the Mapua FCC Contaminated Site Remediation Project. Air and Environmental Sciences Ltd, Auckland, 126 p.
- SULTANA, J., SYED, J.H., MAHMOOD, A., ALI, U., REHMAN, M.Y.A., MALIK, R.N., LI, J. and 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: 113-122.
- SUN, J., PAN, L., TSANG, D.C.W., ZHAN, Y., LIU, W., WANG, X., ZHU, L. and LI, X. 2016. Polychlorinated biphenyls in agricultural soils from the Yangtze River Delta of China: Regional contamination characteristics, combined ecological effects and human health risks. *Chemosphere*, 163: 422-428.
- TELLİ-KARAKOÇ, F., TOLUN, L., HENKELMANN, B., KLIMM, C., OKAY, O. and SCHRAMM, K.W. 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara Sea: İzmit Bay. *Environmental Pollution*, 119 (3): 383-397.
- TOAN, V.D., THAO, V.D., WALDER, J. and HA, C.T. 2009. Residue, temporal trend and half-life time of selected organochlorine pesticides (OCPs) in surface soils from Bacninh, Vietnam. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82 (4): 516-521.
- TOMBESI, N., POZO, K. and HARNER, T. 2014. Persistent Organic Pollutants (POPs) in the atmosphere of agricultural and urban areas in the Province of Buenos Aires in Argentina using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, 5 (2): 170-178.
- TUNCEL, S.G., ÖZTAŞ, N.B. and ERDURAN, M.S. 2008. Air and groundwater pollution in an agricultural region of the Turkish Mediterranean coast. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58 (9): 1240-1249.
- TURGUT, C. 2003. The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002. *Environment International*, 29 (1): 29-32.
- TURGUT, C., ATATANIR, L. and CUTRIGHT, T.J. 2010. Evaluation of pesticide contamination in Dilek National Park, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 170 (1-4): 671-679.

- TURGUT, C., ATATANIR, L., MAZMANCI, B., MAZMANCI, M.A., HENKELMANN, B. and SCHRAMM, K.W. 2012. The occurrence and environmental effect of persistent organic pollutants (POPs) in Taurus Mountains soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 19 (2): 325-334.
- TURGUT, C., CUTRIGHT, T.J., MERMER, S., ATATANIR, L., TURGUT, N., USLUY, M. and ERDOĞAN, O. 2013. The source of DDT and its metabolites contamination in Turkish agricultural soils. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185 (2): 1087-1093.
- TÜİK. 2015. Seçilmiş Göstergelerle Antalya 2013. Türkiye İstatistik Kurumu, <http://www.tuik.gov.tr/ilGostergeleri/iller/ANTALYA.pdf> [Son erişim tarihi: 12.03.2016]
- UĞRANLI, T., GÜNGÖRMÜŞ, E., KAVCAR, P., DEMİRCİOĞLU, E., ODABAŞI, M., SOFUOĞLU, S.C., LAMMEL, G. and SOFUOĞLU, 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.
- ULRICH, E.M., MORRISON, C.N., GOLDSMITH, M.R. and FOREMAN, W.T. 2012. Chiral pesticides: identification, description, and environmental implications. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 217: 1-74.
- UNEP. 1999. United Nations Environment Programme. Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs. <http://www.pops.int/documents/guidance/nipsfinal/pcb1.pdf> [Son erişim tarihi: 20.09.2016]
- UNEP/ILO/WHO. 2000. Human exposure assessment. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc214.htm> [Son erişim tarihi: 20.09.2016]
- UNEP. 2007. Guidance for Analysis of Persistent Organic Pollutants (POPs). UNEP Chemicals Branch, DTIE. http://drustage.unep.org/chemicalsandwaste/sites/unep.org.chemicalsandwaste/files/publications/POPs%20Methods%202007%20Guidance_en.pdf [Son erişim tarihi: 20.09.2016]
- UNIDO. 2015. Enhancing Chemical Management for Improved Productivity, Market Access and Environment. http://www.unido.org/fileadmin/import/49004_POps_Brochure_Final_Version.pdf [Son erişim tarihi: 28.10.2016]
- USEPA. 1992. EPA/600/Z-92/001 Guidelines for Exposure Assessment. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, 139 p.
- USEPA. 1997. Health Effects Assessment Summary Tables. FY 1997 Update.

- Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, USA.
- USEPA. 2000. Guidance for data quality assessment. Practical methods for dataanalysis. Office of Environmental Information, EPA QA/G-9, QA00 Version, Washington, 219 p.
- USEPA. 2001. Risk assessment guidance for superfund: Volume III. Part A: Process for conducting probabilistic risk assessment. <https://www.epa.gov/risk/risk-assessment-guidance-superfund-rags-volume-iii-part> [Son erişim tarihi: 24.09.2016]
- USEPA. 2002. OSWER draft guidance for evaluating the vapor intrusion to indoor air pathway from groundwater and soils (Subsurface vapor intrusion guidance).
- USEPA. 2009. Exposure Factors Handbook 2009 Update (External Review Draft)(EPA/600/R-09/052a). <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=209866> [Son erişim tarihi: 22.09.2016]
- VARDAR, N., CHEMSEDDINE, Z. and SANTOS, J. 2013. Effect of ambient temperature on PUF passive samplers and PAHs distribution in Puerto Rico. *Computational Water, Energy, and Environmental Engineering*, 2 (2B): 41-45.
- VENIER, M. and HITES, R.A. 2007. Chiral organochlorine pesticides in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 41 (4): 768-775.
- WALISZEWSKI, S.M., CARVAJAL, O., INFANZON, R.M., TRUJILLO, P., AGUIRRE, A.A. and MAXWELL, M. 2004. Levels of organochlorine pesticides in soils and rye plant tissues in a field study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (23): 7045-7050.
- WANG, C., WANG, X., GONG, P. and YAO, T. 2009a. Residues, spatial distribution and risk assessment of DDTs and HCHs in agricultural soil and crops from the Tibetan Plateau. *Chemosphere*, 149: 358-365.
- WANG, Y.Q., ZHANG, X.Y. and DRAXLER, R.R. 2009b. TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data. *Environmental Modelling & Software*, 24 (8): 938-939.
- WANG, P., ZHANG, Q., WANG, Y., WANG, T., LI, X., LI, Y., DING, L. and JIANG, G. 2009c. Altitude dependence of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in surface soil from Tibetan Plateau, China. *Chemosphere*, 76 (11): 1498-1504.
- WANG, W., WANG, Y., ZHANG, R., WANG, S., WEI, C., CHAEMFA, C., LI, J., ZHANG, G. and YU, K. 2016. Seasonal characteristics and current sources of OCPs and PCBs and enantiomeric signatures of chiral OCPs in the atmosphere of Vietnam. *Science of the Total Environment*, 542 (Part A): 777-786.

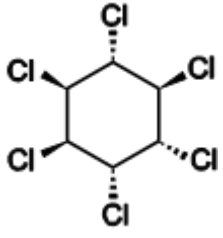
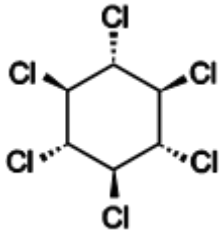
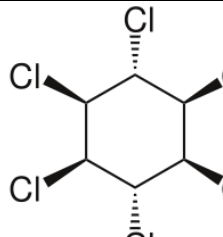
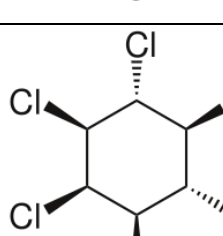
- WANIA, F. and MACKAY, D. 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22 (1): 10-18.
- WATANABE, S., LAOVAKUL, W., BOONYATHUMANONDH, R., TABUCANON, M.S. and OHGAKI, S. 1996. Concentrations and composition of PCB congeners in the air around stored used capacitors containing PCB insulator oil in a suburb of Bangkok, Thailand. *Environmental Pollution*, 92 (3): 289-297.
- WIBERG, K., HARNER, T., WIDEMAN, J.L. and BIDLEMAN, T.F. 2001. Chiral analysis of organochlorine pesticides in Alabama soils. *Chemosphere*, 45 (6): 843-848.
- WIBERG, K. 2002. Enantiospecific analysis and environmental behavior of chiral persistent organic pollutants (POPs). PhD Thesis, Umea University, Umea, Sweden, 90 p.
- WILLIAMS, A. 1996. Opportunities for chiral agrochemicals. *Pesticide Science*, 46 (1): 3-9.
- WONG, C.S., HOEKSTRA, P.F., KARLSSON, H., BACKUS, S.M., MABURY, S.A. and MUIR, D.C.G. 2002. Enantiomer fractions of chiral organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in standard and certified reference materials. *Chemosphere*, 49 (10): 1339-1347.
- WONG, C.S. 2006. Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral emerging organic pollutants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386 (3): 544-558.
- WONG, F., ALEGRIA, H.A., BIDLEMAN, T.F., ALVARADO, V., ANGELES, F., GALARZA, A.A., BANDALA, E.R., HINOJOSA, I.d.I.C., ESTRADA, I.G., REYES, G.G., GOLD-BOUCHOT, G., ZAMORA, J.V.M., MURGUIA-GONZALEZ, J. and ESPINOZA, E.R. 2008. Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environmental Science & Technology*, 43 (3): 704-710.
- WONG, F., ROBSON, M., DIAMOND, M.L., HARRAD, S. and TRUONG, J. 2009. Concentrations and chiral signatures of POPs in soils and sediments: a comparative urban versus rural study in Canada and UK. *Chemosphere*, 74 (3): 404-411.
- WONG, F., ALEGRIA, H.A. and BIDLEMAN, T.F. 2010. Organochlorine pesticides in soils of Mexico and the potential for soil-air exchange. *Environmental Pollution*, 158 (3): 749-755.
- YALÇIN, S.S., ORUN, E., YALÇIN, S. and AYKUT, O. 2015. Organochlorine pesticide residues in breast milk and maternal psychopathologies and infant growth from suburban area of Ankara, Turkey. *International Journal of Environmental Health Research*, 25 (4): 364-372.
- YANG, D., QI, S.H., ZHANG, J.Q., TAN, L.Z., ZHANG, J.P., ZHANG, Y., XU, F.,

- XING, X.L., HU, Y., CHEN, W., YANG, J.H. and XU, H. 2012. Residues of organochlorine pesticides (OCPs) in agricultural soils of Zhangzhou City, China. *Pedosphere*, 22 (2): 178-189
- YENİSOY-KARAKAŞ, S., ÖZ, M. and GAGA, E.O. 2012. Seasonal variation, sources, and gas/particle concentrations of PCBs and OCPs at high altitude suburban site in Western Black Sea Region of Turkey. *Journal of Environmental Monitoring*, 14 (5): 1365-1374.
- YILDIRIM, İ. and ÖZCAN, H. 2007. Determination of pesticide residues in water and soil resources of Troia (Troy). *Fresenius Environmental Bulletin*, 16: 63-70.
- YILMAZ, A., KARACIK, B., HENKELMANN, B., PFISTER, G., SCHRAMM, K.W., YAKAN, S., BARLAS, B. and OKAY, O. 2014. Use of passive samplers in pollution monitoring: A numerical approach for marinas. *Environment International*, 73: 85-93.
- YOLSAL, D., SALİHOĞLU, G. and TAŞDEMİR, Y. 2014. Air-soil exchange of PCBs: levels and temporal variations at two sites in Turkey. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (5): 3920-3935.
- YURDAKUL, O. 2000. Türkiye'de Seracılığın Gelişimi ve Geleceği Paneli, İstanbul Ticaret Odası Yayın No: 2000-39, İstanbul.
- YÜCEL, S., KEÇECİ, M., YURTMEN, M., YILDIZ, R.C., ÖZARSLANDAN, A. and CAN, C. 2012. Integrated pest management of protected vegetable cultivation in Turkey. *The European Journal of Plant Science and Biotechnology*, 7 (Special Issue 1): 7-13.
- ZHANG, A., FANG, L., WANG, J., LIU, W., YUAN, H., JANTUNEN, L. and LI, Y.F. 2012. Residues of currently and never used organochlorine pesticides in agricultural soils from Zhejiang Province, China. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (12): 2982-2988.
- ZHANG, L., DONG, L., YANG, W., ZHOU, L., SHI, S., ZHANG, X., NIU, S., LI, L., WU, Z. and 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.
- ZIPPER, C., BOLLIGER, C., FLEISCHMANN, T., SUTER, M.J.F., ANGST, W., MÜLLER, M. D. and KOHLER, H.P.E. 1999. Fate of the herbicides mecoprop, dichlorprop, and 2, 4-D in aerobic and anaerobic sewage sludge as determined by laboratory batch studies and enantiomer-specific analysis. *Biodegradation*, 10 (4): 271-278.

7. EKLER

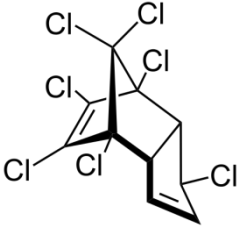
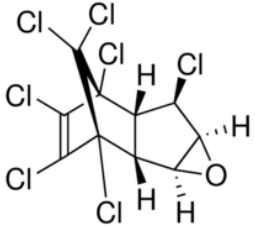
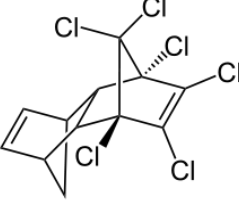
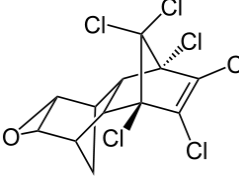
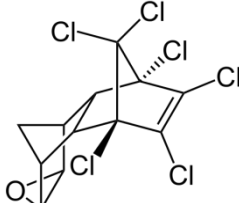
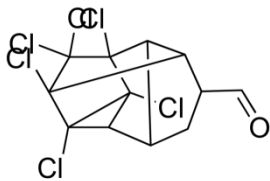
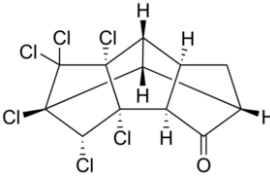
Ek 1. Çalışma kapsamında analiz edilen OCP ve PCB bileşikleri

Çizelge Ek 1. Çalışma kapsamında analiz edilen OCP bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri (RAIS 2017)

Bileşik	Kimyasal yapısı	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (mm Hg) 25°C'deki	Log Kow	Log Koa
α -HCH		112	288	$3,52 \times 10^{-5}$	3,80	7,87
β -HCH		112	288	$3,52 \times 10^{-5}$	3,78	9,28
γ -HCH		112	323	$4,20 \times 10^{-5}$ (20°C'de)	3,72	8,13
δ -HCH		112	288	$3,52 \times 10^{-5}$	4,14	9,24

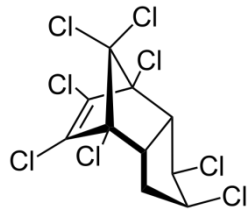
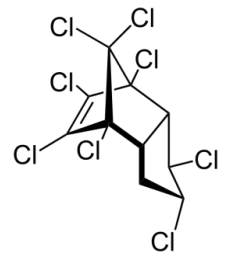
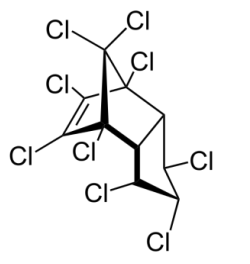
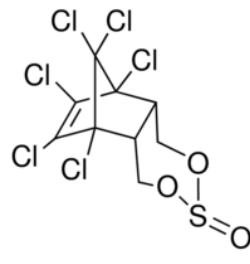
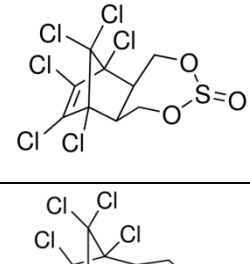
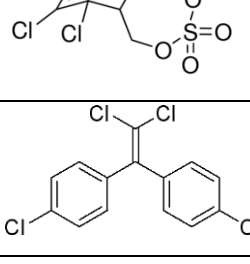

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 1'in Devamı

Heptaklor		95,5	310	$4,00 \times 10^{-4}$	6,10	7,92
HEPX		160	341	$1,95 \times 10^{-5}$ (30°C'de)	4,98	8,81
Aldrin		240	330	$1,20 \times 10^{-4}$	6,50	8,38
Dieldrin		176	330	$5,89 \times 10^{-6}$	5,40	9,20
Endrin		226	330	$3,00 \times 10^{-6}$	5,20	8,49
Endrin aldehit		138	340	$2,00 \times 10^{-7}$	4,80	9,82
Endrin keton		146	357	$5,51 \times 10^{-6}$	4,99	10,5

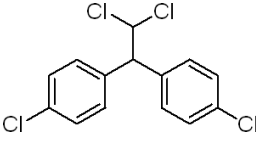
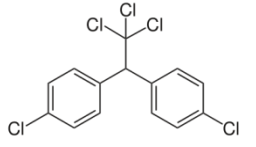
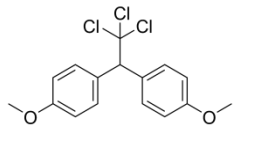
(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 1'in Devamı

α -klordan		106	351	$9,98 \times 10^{-6}$	6,10	9,33
γ -klordan		106	351	$9,98 \times 10^{-6}$	6,22	9,28
<i>Trans</i> -nonaklor		148	372	$1,00 \times 10^{-6}$	6,35	9,73
α -endosülfan		106	401	$6,00 \times 10^{-7}$	3,83	8,99
β -endosülfan		106	401	$6,00 \times 10^{-7}$	3,83	9,63
Endosülfan sülfat		181	409	$2,80 \times 10^{-7}$	3,66	10,0
<i>p,p'</i> -DDE		89	336	$6,00 \times 10^{-6}$	6,51	10,1

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 1'in Devamı

<i>p,p'</i> -DDD		110	350	$1,35 \times 10^{-6}$	6,02	10,4
<i>p,p'</i> -DDT		108	260	$1,60 \times 10^{-7}$	6,91	10,2
Metoksiklor		870	346	$2,58 \times 10^{-6}$	5,08	10,9

Çizelge Ek 2. PCB bileşikleri ve sınıflandırması

#	Yapısı	#	Yapısı	#	Yapısı	#	Yapısı	#	Yapısı
MonoCB		41	234-2	84	236-23	HexaCB		HeptaCB	
1	2-	42	23-24	85	234-24	128	234-234	170	2345-234
2	3-	43	235-2	86	2345-2	129	2345-23	171	2346-234
3	4-	44	23-25	87	234-25	130	234-235	172	2345-235
DiCB		45	236-2	88	2346-2	131	2346-23	173	23456-23
4	2-2	46	23-26	89	234-26	132	234-236	174	2345-236
5	23-	47	24-24	90	235-24	133	235-235	175	2346-235
6	2-3	48	245-2	91	236-24	134	2356-23	176	2346-236
7	24-	49	24-25	92	235-25	135	235-236	177	2356-234
8	2-4	50	246-2	93	2356-2	136	236-236	178	2356-235
9	25-	51	24-26	94	235-26	137	2345-24	179	2356-236
10	26-	52	25-25	95	236-25	138	234-245	180	2345-245
11	3-3	53	25-26	96	236-26	139	2346-24	181	23456-24
12	34-	54	26-26	97	245-23	140	234-246	182	2345-246
13	3-4	55	234-3	98	246-23	141	2345-25	183	2346-245
14	35-	56	23-34	99	245-24	142	23456-2	184	2346-246
15	4-4	57	235-3	100	246-24	143	2345-26	185	23456-25
TriCB		58	23-35	101	245-25	144	2346-25	186	23456-26
16	23-2	59	236-3	102	245-26	145	2346-26	187	2356-245
17	24-2	60	234-4	103	246-25	146	235-245	188	2356-246
18	25-2*	61	2345-	104	246-26	147	2356-24	189	2345-345
19	26-2	62	2346-	105	234-34	148	235-246	190	23456-34
20	23-3	63	235-4	106	2345-3	149	236-245	191	2346-345
21	234-	64	236-4	107	235-34	150	236-246	192	23456-35
22	23-4	65	2356-	108	234-35	151	2356-25	193	2356-345
23	235-	66	24-34	109	2346-3	152	2356-26	OctaCB	
24	236-	67	245-3	110	236-34	153	245-245	194	2345-2345
25	24-3	68	24-35	111	235-35	154	245-246	195	23456-234
26	25-3	69	246-3	112	2356-3	155	246-246	196	2345-2346
27	26-3	70	25-34	113	236-35	156	2345-34	197	2346-2346
28	24-4	71	26-34	114	2345-4	157	234-345	198	23456-235
29	245-	72	25-35	115	2346-4	158	2346-34	199	23456-236
30	246-	73	26-35	116	23456-	159	2345-35	200	2346-2356
31	25-4	74	245-4	117	2356-4	160	23456-3	201	2345-2356
32	26-4	75	246-4	118	245-34	161	2346-35	202	2356-2356
33	34-2	76	345-2	119	246-34	162	235-345	203	23456-245
34	35-2	77	34-34	120	245-35	163	2356-34	204	23456-246
35	34-3	78	345-3	121	246-35	164	236-345	205	23456-345
36	35-3	79	34-35	122	345-23	165	2356-35	NonaCB	
37	34-4	80	35-35	123	345-24	166	23456-4	206	23456-2345
38	34-5	81	345-4	124	345-25	167	245-345	207	23456-2346
39	35-4	PentaCB		125	345-26	168	246-345	208	23456-2356
TetraCB		82	234-23	126	345-34	169	345-345	DecaCB	
40	23-23	83	235-23	127	345-35			209	23456-23456

*Tez kapsamında analiz edilenler koyu renkte gösterilmiştir.

Ek 2. Ülkemizde hava ve toprak ortamında OCP ve PCB üzerine yapılmış çalışmalar

Çizelge Ek 3. Hava ortamında OCP ve PCB'lerin dağılımı (pg/m³) (Derişimler minimum-maksimum (ortalama=standart sapma) şeklinde verilmiştir.)

Örnekleme yeri	Örnekleme yerinin özelliği	Örnekleme zamanı	*EDDX	EDRİNEHCH	Heptaklor Klordan	Endosülfan	ΣOCP	ΣPCB	Kaynak
İzmir	Endüstriyel ve endüstriyel olmayan	2009-2010	160	-	-	-	-	349-94363	(Aydın vd 2014)
Bursa	Yarı-kırsal	2008-2009	70	-	-	-	-	(463)	(Birgül ve Taşdemir 2011)
Bursa	Kentsel	2008-2009	34	-	-	-	-	(360±100)	(Birgül ve Taşdemir 2012)
İzmir	Endüstriyel, tarımsal, kentsel	2004-2005	28	63,4-172 (118)	2,20-6,00 (4,10)	1,60-6,20 (3,90)	27,9-2469 (1248)	109-2730 (1420)	(Bozlaker vd 2009)
İzmir	Endüstriyel, tarımsal, kentsel	2004-2005	28	-	-	-	-	1024-7203 (2267)	(Bozlaker vd 2008)
İzmir	Endüstriyel, kentsel	2005	26	-	-	-	-	134-3137	(Çetin vd 2007)
Bursa	Kayı, kentsel/trafik, yarı-kırsal	2008-2009	35	98,1-265	13,4-70,9	-	-	-	(Cindoruk 2011)
Bursa	Endüstriyel, kentsel	2004-2005	26	-	-	-	-	24,3-666 (287±175)	(Cindoruk vd 2007)
Bursa	Atık yakma tesisi ve düzenli depolama yakını	2004-2005	15	-	-	-	-	35,0-348 (257)	(Cindoruk vd 2008)

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 3'ün Devamı

Bursa	Yarı-kırsal	2004-2005	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(414)	(Cindoruk ve Taşdemir 2007a)
Bursa	Yarı-kırsal	2004-2005	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	92,0-699 (224±160)	(Cindoruk ve Taşdemir 2007b)
Bursa	Kentsel	2004-2005	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(492±189)	(Cindoruk ve Taşdemir 2007c)
Bursa	Yarı-kırsal	2004-2005	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	113-1632 (414±407)	(Cindoruk ve Taşdemir 2008)
Bursa	Kıyı, kentsel/trafik, yarı-kırsal,kentsel	2008-2009	vy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	316-570	(Cindoruk ve Taşdemir 2010a)
Bursa	Kentsel	2004-2005	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(511)	(Cindoruk ve Taşdemir 2010b)
Bursa	Kentsel	2008-2009	38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	104-2250	(Cindoruk ve Taşdemir 2014)
Bursa	Düzenli depolama yakını	2008-2009	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,0741 (198±210)	(Esen 2013)
Bursa	Kıyı	2008-2009	175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(622)	(Günindi ve Taşdemir 2010)
Bursa	Kentsel, trafik	2008-2009	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(390)	(Günindi ve Taşdemir 2011)
İzmir	Endüstriyel	2009-2010	159	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	134-230958 (8727±21989)	(Kaya vd 2012)
İstanbul	Endüstriyel, trafik	2012	vy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	230-727 (420)	(Kuzu vd 2014)
İzmir	Endüstriyel	2007	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(62,0±35,0)	(Odabaşı vd 2009)

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 3'ün Devamı

İzmir	Endüstriyel	2005	13	6,49-7,40	-	22,9-103	2,01-4,76	1,66-2,52	20,5-204	54,5-321	-	(Odabaşı ve Çetin 2012)
İzmir	Kentsel	2005	vy	7,00-10,0	-	92,8-135	10,0-96,0	30,2-960	101-5493	373-6562	(1716±2119)	(Odabaşı vd 2008)
Konya	Kentsel	2006-2007	10	(0,490)	(0,310)	(1,87)	(0,120)	-	(0,980)	(4,81)	3,00-48,0 (106)	(Özcan ve Aydın 2009a)
Konya	Endüstriyel, kentsel, geri alan	2006-2007	40	140-1320	53,0-634	438-2386	18,0-208	-	159-1185	808-5733	-	(Özcan ve Aydın 2009b)
Bursa	Kentsel, yarı-kırsal, endüstriyel	2004-2005	4	-	-	-	-	-	-	-	35,0-1112 (373)	(Salınoğlu ve Taşdemir 2009)
Bursa	Kentsel, yarı-kırsal, endüstriyel	2008-2009	172	-	-	-	-	-	-	-	98,0-865	(Salınoğlu vd 2013)
İzmir	Kentsel, endüstriyel	2003	20	(54,0)	(146)	(586)	(41,0)	(329)	(389)	(1595)	-	(Sofuoğlu vd 2004)
Bursa	Kentsel, endüstriyel	2008-2009	29	-	-	-	-	-	-	-	72,0-630 (268±167)	(Telli-Karakoç vd 2002)
Bolu	Tarımsal, yarı-kırsal	2007-2008	120	(36,9)	(291)	(366±552)	(22,0±22,0)	-	(213)	(902)	-	(Yenisoy-Karakaş vd 2012)
Bursa	Kentsel, kıyı	2008-2009	51	-	-	-	-	-	-	-	75,0-1025	(Yolsal vd 2014)
Bursa	Yarı-kırsal	2013	48	-	-	-	-	-	-	-	(43,4±9,3)	(Sakin ve Taşdemir 2016)
İstanbul	Referans alan	2014	22	-	-	-	-	-	-	-	(208)	(Kuzu vd 2016)
İskenderun	Referans alan	2010-2011	6	-	-	-	-	-	-	-	(180±140)	(Odabaşı vd 2016)
İskenderun	Endüstriyel	2010-2011	21	-	-	-	-	-	-	-	(1600±900)	(Odabaşı vd 2016)

*n: örnek sayısı, **vy: veri yok

ΣDDX= o,p'-DDT + p,p'-DDT + o,p'-DDD + p,p'-DDD + o,p'-DDE + p,p'-DDE

ΣDRIN= Aldrin + Endrin + Dieldrin + Endrin aldehit + Endrin ketone

Σ HCH= α -HCH + β -HCH + γ -HCH (lindan) + δ -HCH
 Σ Endosülfan= α -endosülfan + β -endosülfan + endosülfan-sülfat

Çizelge Ek 4. Toprak ortamında OCP ve PCB'lerin dağılımı (ng/g) (Derişimler minimum-maksimum (ortalama±standart sapma) seklinde verilmiştir.)

Örnekleme yeri	Örnekleme zamanı	n*	EDDX	Σ DRIN	Σ HCH	Heptaklor	HCB	Klordan	Mireks	Σ Endosülfan	PeCB	Σ PCB	Kaynak
Göksu Deltası	1991-1993	48	748-14655	105-2089	176-1005	506-4951	-	-	-	-	-	-	(Ayaş vd 1997)
İzmir	2004-2006	48	10,4-11,1 (10,8)	-	0,186-0,366 (0,276)	0,048-0,068 (0,058)	-	0,251-0,417 (0,334)	-	0,271-0,282 (0,277)	-	-	(Bozlaker vd 2009)
İzmir	2004-2006	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,230-805	(Bozlaker vd 2008)
İzmir	2005	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,015-0,041	(Çetin vd 2007)
Kütahya	2009	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,810-1,35	(Gedik ve İmamoglu 2011)
Sakarya	2007	30	485-625 (485)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(İşleyen ve Sevim 2012)
Sakarya	2007	33	1,10-428	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(İşleyen vd 2013)
İzmir	2009-2010	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,174-461 (35,0±83,0)	(Kaya vd 2012)
Hatay	2008	20	1,79-3,32	0-1,59	0,150-0,240	0-0,013	-	0,012-0,022	-	0,240-1,14	-	4,80-19,0	(Ocabası vd 2010)

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 4'ün Devamı

İzmir	Endüstriyel	2005	3	(0,063)	-	(0,150)	(0,117)	-	(0,141)	-	(0,408)	-	(Odabaşı ve Cetin 2012)
Bursa	Endüstriyel	2008-2009	43	-	-	-	-	-	-	-	-	0,208-5,46 (2,12)	(Salihoglu vd 2011)
Bursa	Kentsel, yarı-kırsal, endüstriyel	2004-2005	4	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025-0,690 (0,204)	(Salihoglu ve Tasdemir 2009)
Bursa	Kentsel, kırsal, endüstriyel	2008-2009	172	-	-	-	-	-	-	-	-	0,208-5,46 (2013)	(Salihoglu vd 2013)
Bursa	Kentsel, endüstriyel	2008-2009	29	-	-	-	-	-	-	-	-	0,006-1,54 (0,257±0,450)	(Telli-Karakoç vd 2002)
Toros Dağları	vy**	vy	7	3,22-24,6	0,040-0,005-0,286	0,009-0,091	0,045-0,008-1,28	0,002-0,103-0,304	0,014-0,090	0,014-0,210-0,766	0,014-0,090	0,014-0,210-0,766	(Turgut vd 2012)
Aydın	Tarımsal	vy	222	0,198-2,14	-	-	-	-	-	-	-	-	(Turgut vd 2013)
Çanakkale	vy	2003	14	-	-	0-49,0 (10,1)	-	-	-	-	-	-	(Yıldırım ve Özcan 2007)
Bursa	Kentsel, kıyı	2008-2009	51	-	-	-	-	-	-	-	-	0,103-7,06	(Yolsal vd 2014)
İstanbul	Referans alan	2014	22	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7-6,3 (3,2)	(Kuzu vd 2016)
Adana, Mersin	Tarımsal	2012	29	0-1090 (217±262)	-	-	-	-	-	-	-	0-1226 (80,4±245)	(Akça vd 2016)

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 4'ün Devamı

Bursa	AAT ve katı atık depolama alanları yanı	2008-2009	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,221-5,92	(Ogulumus vd 2016)
İskenderu	Referans alan	2010	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(0,90±0,56)	(Odabaşı vd 2016)
İskenderu	Endüstriyel	2010	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(26,6±61,6)	(Odabaşı vd 2016)

*n: örnek sayısı,

**vy: veri yok,

ΣDDX= α,p' -DDT + p,p' -DDT + α,p' -DDD + p,p' -DDD + α,p' -DDE + p,p' -DDE,

ΣDRIN= Aldrin + Endrin + Dieldrin + Endrin aldehit + Endrin ketone,

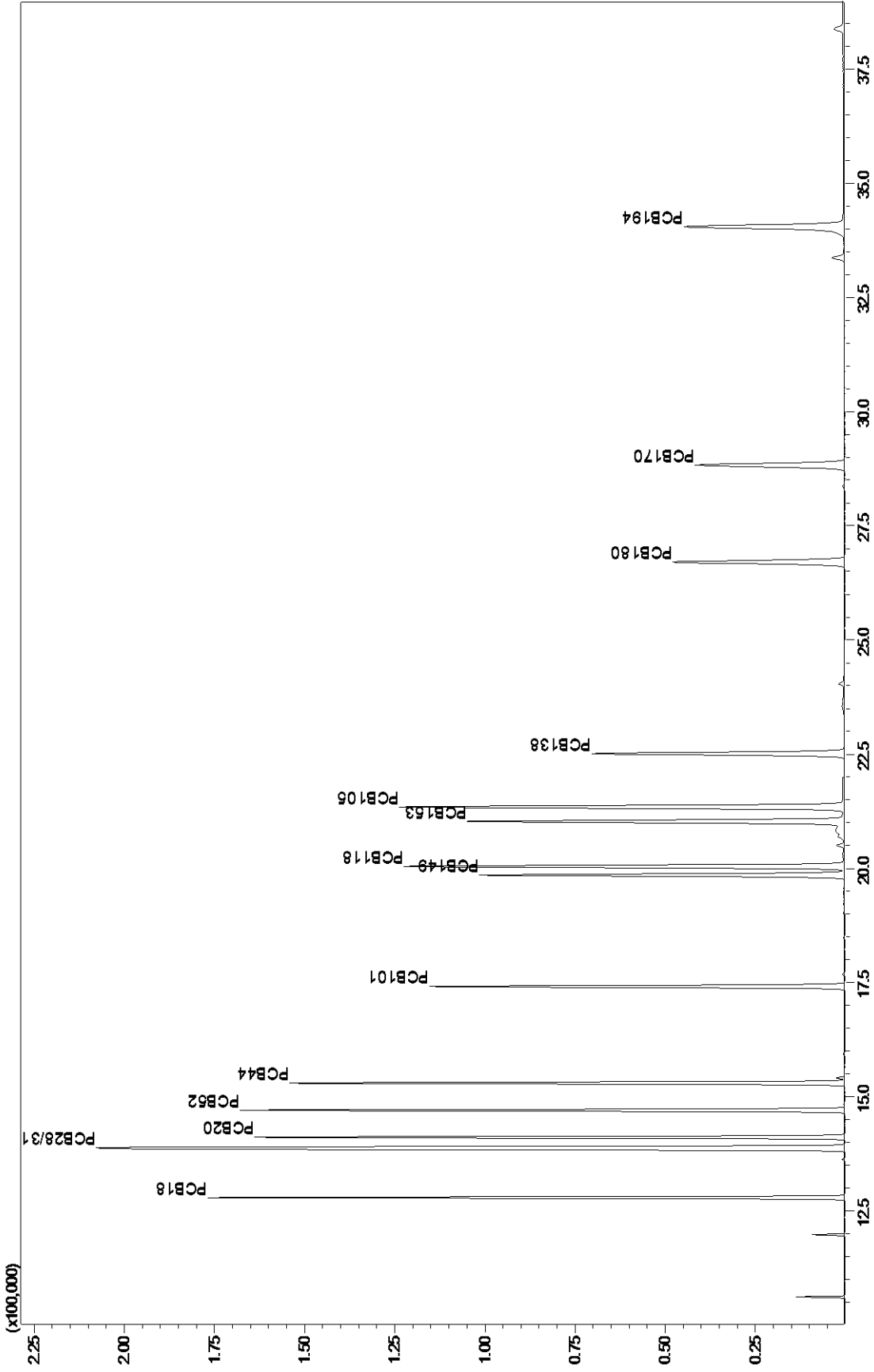
ΣHCH= α -HCH + β -HCH + γ -HCH (lindan) + δ -HCH,

HCB: Hezoklorobenzen,

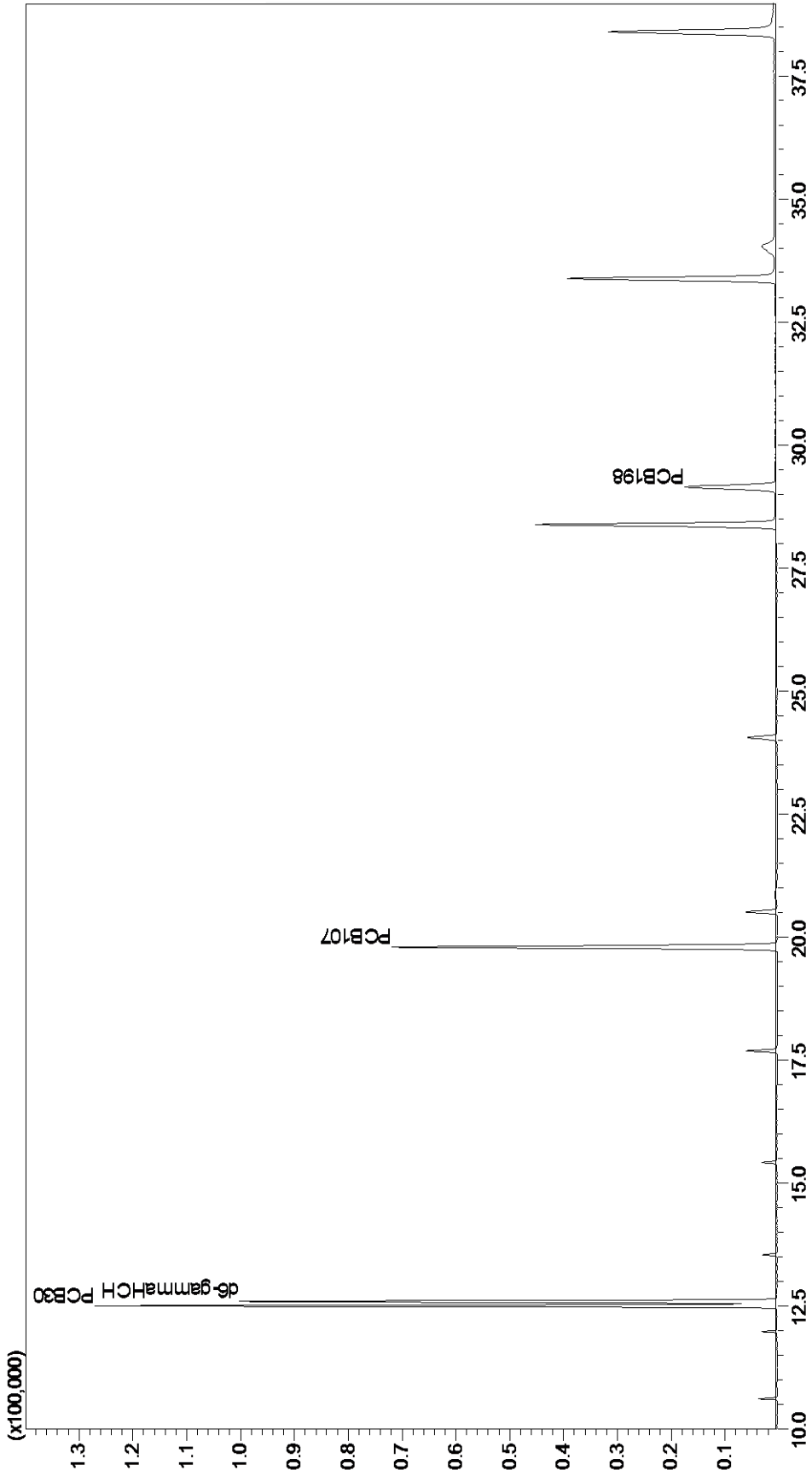
ΣEndosülfan= α -endosülfan + β -endosülfan + endosülfan-sülfat,

PeCB: Pentaklorobenzen,

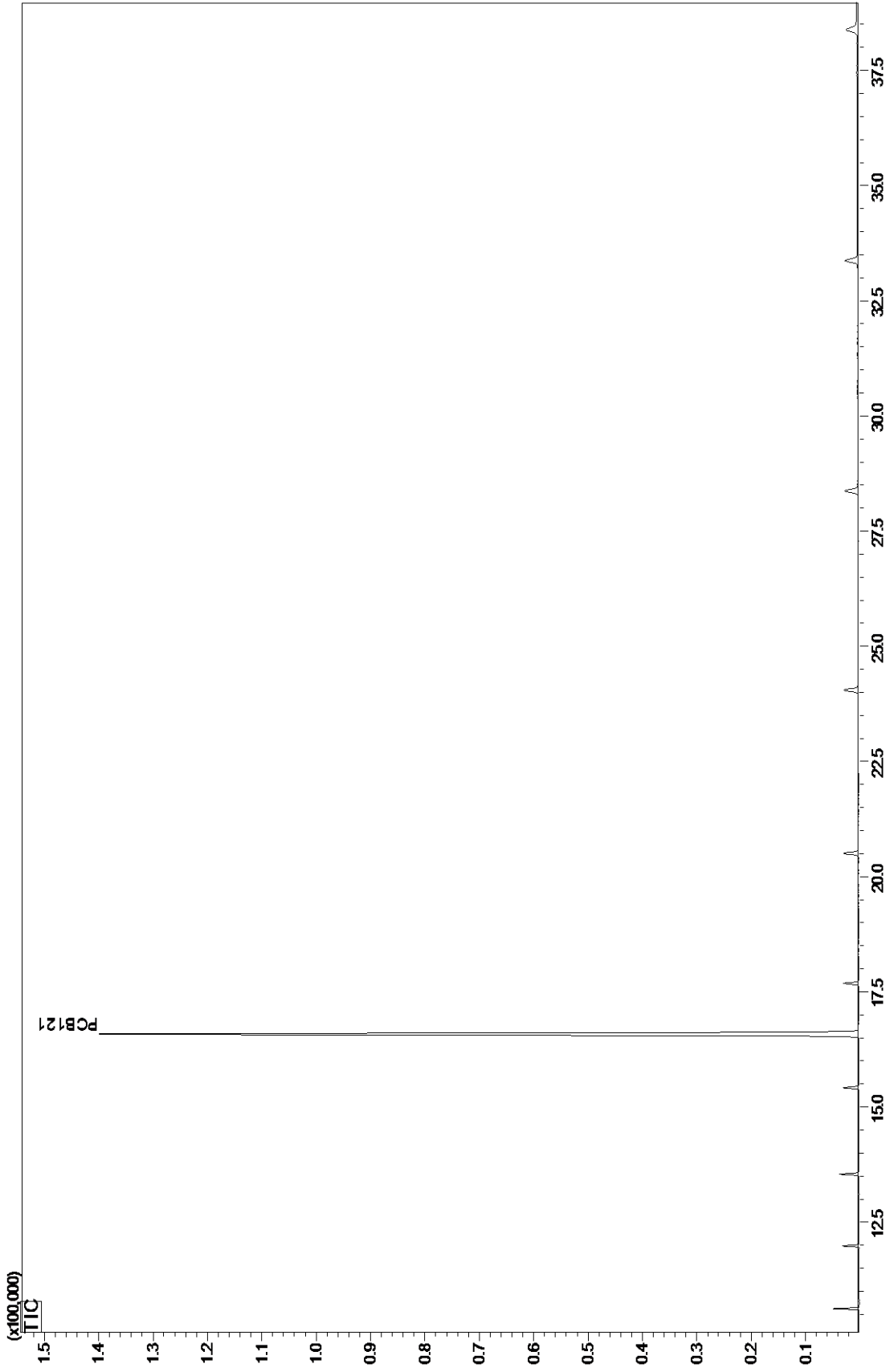
PCB: poliklorlu bifeniller



Şekil Ek 2. PCB bileşiklerine ait kromatogram



Şekil Ek 3. Temsilci bileşiklere ait kromatogram



Şekil Ek 4. İç standarda ait kromatogram

Ek 4. GC-MS-EI modda yapılan OCP analizi sonuçlarıÇizelge Ek 5. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
PeCB	29,9	75,1	te	42,1	76,6	108	25,3	49,8
α -HCH	te*	te	te	te	te	te	te	te
HCB	te	34,0	1,66	41,8	1,28	44,5	2,23	46,2
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	te	te	te	te	te	te	te
Aldrin	te	te	te	te	12,8	152	36,0	te
Isodrin	te	te	te	586	te	34,2	te	te
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	40,5	86,2	35,1	191	45,4	113	267	404
TC	te	te	te	te	te	te	te	te
CC	te	te	te	te	te	te	te	te
α -endosülfan	232	263	862	1252	tsa**	1194	138	tsa
<i>Trans</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDE	14,0	22,1	75,0	159	17,5	62,8	4,19	6,82
<i>o,p'</i> -DDD	te	te	te	te	te	te	tsa	te
Diieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
Endrin	te	te	te	te	te	te	462	181
<i>p,p'</i> -DDD	8,21	7,11	7,57	26,0	te	te	te	te
β -endosülfan	te	60,3	te	te	49,4	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDT	34,8	65,7	45,5	46,4	38,8	166	68,8	89,4
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	8,01	16,2	28,8	16,4	8,00	te	tsa	te
Metoksiklor	8,26	6,10	11,3	12,7	8,67	13,5	6,87	5,75
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi; **tsa: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 6. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

OCP	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
PeCB	te*	te	0,221	0,357	1,98	0,258	0,021	te
α -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
HCB	te	te	te	te	te	t _{sa}	te	te
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	te	te	te	te	te	t _{sa}	te
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
Isodrin	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	te	te	te	te	te	te	te	te
TC	te	te	te	te	te	te	te	te
CC	te	te	te	te	te	te	te	te
α -endosülfan	te	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}
<i>Trans</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	0,204	te	te
<i>p,p'</i> -DDE	t _{sa} **	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	2,50	t _{sa}	t _{sa}
<i>o,p'</i> -DDD	te	0,082	te	te	0,352	te	te	te
Dioldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
Endrin	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDD	te	t _{sa}	te	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
β -endosülfan	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}
<i>o,p'</i> -DDT	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	te	te	te	te	te	t _{sa}
Metoksiklor	te	0,514	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi, **t_{sa}: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 7. Detaylı örnekleme ilkbahar dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m3)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
PeCB	t _{sa} *	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	0,527	t _{sa}	0,473	t _{sa}	0,514	t _{sa}
α -HCH	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	2,09	te	t _{sa}	te	2,24	te	3,61	7,51
HCB	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
β -HCH	te**	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
Aldrin	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	1,47	2,41	5,55
İsodrin	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	3,88	3,06	t _{sa}	t _{sa}	6,24	t _{sa}	7,81	t _{sa}	te	te	3,25	te
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
TC	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
CC	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	te	te	te	te	te	te
α -endosülfan	2,50	t _{sa}	10,2	9,58	5,28	3,66	t _{sa}	4,12	t _{sa}	4,65	t _{sa}	t _{sa}
<i>Trans</i> -nonaklor	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	te	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}	te
<i>p,p'</i> -DDE	1,04	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
<i>o,p'</i> -DDD	te	te	te	te	te	t _{sa}	t _{sa}	te	te	t _{sa}	te	te
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	t _{sa}
Endrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	6,72	7,52
<i>p,p'</i> -DDD	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te
β -endosülfan	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}
<i>o,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	1,64	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	1,38	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
Metoksiklor	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*t_{sa}: tayin sınırı altında, **te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 8. Detaylı örnekleme yaz dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m3)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
PeCB	0,968	tsa	tsa	1,19	1,84	1,32	1,03	0,859	tsa	tsa	1,22	1,04
α -HCH	tsa*	6,42	tsa	tsa	2,28	2,30	te	3,84	tsa	2,80	4,50	11,1
HCB	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
β -HCH	te**	tsa	tsa	te	te	te	te	tsa	tsa	tsa	tsa	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	17,1	tsa	tsa	12,1	14,5	6,98	11,5	7,63	8,05	tsa	tsa	tsa
Aldrin	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	1,37	2,55
Isodrin	tsa	9,29	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	8,15	5,99	2,49	2,52	5,42	4,82	tsa	tsa	te	15,1	3,37	tsa
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	16,2	te	te	te	te	te	te	3,50	11,5	te
<i>o,p'</i> -DDE	te	tsa	tsa	tsa	tsa	te	te	tsa	te	tsa	te	te
TC	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
CC	tsa	te	tsa	tsa	te	tsa	te	tsa	te	te	tsa	te
α -endosülfan	3,20	3,76	2,85	8,46	4,20	te	8,48	5,05	2,73	3,02	3,27	te
<i>Trans</i> -nonaklor	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	te	tsa	tsa	te
<i>p,p'</i> -DDE	1,77	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>o,p'</i> -DDD	te	te	te	te	te	tsa	te	te	te	te	te	te
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	4,90
<i>p,p'</i> -DDD	te	tsa	tsa	tsa	te	te	te	te	te	tsa	te	te
β -endosülfan	5,68	tsa	te	tsa	tsa	tsa	te	te	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>o,p'</i> -DDT	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	0,967
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
Metoksiklor	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*tsa: tayin sınırı altında, **te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 9. Detaylı örnekleme sonbahar dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m3)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N10	N11	N12
PeCB	0,702	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	0,783	0,637	0,590	0,633	0,585	0,561	t _{sa}
α -HCH	te*	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HCB	t _{sa} **	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	t _{sa}	te	t _{sa}	3,25	6,20	10,5	4,81	t _{sa}	te	11,4	te
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Isodrin	16,5	3,27	21,4	6,05	10,1	3,90	2,61	12,4	17,4	10,9	te
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	t _{sa}	t _{sa}	4,62	te	te	te	te	te	3,69	te	te
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	1,19	1,51	1,38	t _{sa}	1,30	3,16	2,92	1,18	2,05	8,33	6,38
TC	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te
CC	t _{sa}	te	t _{sa}	te	te	te	te	t _{sa}	te	te	te
α -endosülfan	4,18	4,52	9,57	3,32	17,5	18,7	6,67	10,9	18,1	3,87	te
<i>Trans</i> -nonaklor	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
<i>p,p'</i> -DDE	1,97	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
<i>o,p'</i> -DDD	te	te	te	te	te	te	te	te	t _{sa}	te	te
Dieldrin	te	t _{sa}	te	te	te	te	te	te	te	te	t _{sa}
Endrin	3,45	te	te	te	te	te	te	te	te	4,11	te
<i>p,p'</i> -DDD	t _{sa}	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te
β -endosülfan	t _{sa}	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	te	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	te	t _{sa}
Metoksiklor	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

* te: tespit edilemedi, ** t_{sa}: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 10. Detaylı örnekleme kış dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
PeCB	t ^s a*	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a
α -HCH	t ^e **	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
HCB	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a
β -HCH	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
γ -HCH	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
δ -HCH	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
Heptaklor	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^s a	t ^e	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^s a	10,5	t ^s a
Aldrin	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
Isodrin	47,0	25,5	58,4	24,2	16,8	15,8	10,7	3,38	17,1	51,9	130	t ^e
<i>Cis</i> -HEPX	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
Oksiklordan	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^s a	t ^s a	t ^s a	7,45	t ^s a	t ^e	t ^e	t ^s a
<i>Trans</i> -HEPX	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
<i>o,p'</i> -DDE	4,21	5,48	1,54	t ^s a	0,846	3,41	1,83	1,74	t ^s a	3,46	12,1	7,62
TC	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a
CC	t ^s a	t ^e	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^e	t ^e	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^e	t ^e
α -endosülfan	23,7	t ^e	3,93	t ^s a	10,2	18,5	4,67	19,6	12,8	34,1	t ^e	t ^e
<i>Trans</i> -nonaklor	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^s a	t ^e
<i>p,p'</i> -DDE	2,30	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a
<i>o,p'</i> -DDD	t ^e	t ^e	t ^s a	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
Dieldrin	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
Endrin	9,18	8,39	6,89	6,59	3,24	11,4	5,89	4,71	14,1	7,13	t ^s a	21,7
<i>p,p'</i> -DDD	t ^s a	t ^s a	1,88	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	2,36	t ^e
β -endosülfan	t ^e	t ^e	t ^e	4,39	t ^e	t ^e	3,681	6,22	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
<i>o,p'</i> -DDT	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	2,80	t ^e
<i>Cis</i> -nonaklor	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e	t ^e
<i>p,p'</i> -DDT	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^e	t ^e	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^e	t ^s a
Metoksiklor	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a	t ^s a
Mireks	t ^e	t ^s a	1,20	1,00	t ^s a	t ^s a	t ^e	1,77	t ^e	0,971	t ^e	t ^e

*t^sa: tayin sınırı altında, **t^e: tespit edilemedi

Çizelge Ek 11. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme noktası	N1			N2			N3			N4		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
Derinlik (cm)												
PeCB	tsa*	tsa	tsa	0,567	tsa	tsa	0,919	tsa	tsa	0,596	tsa	tsa
α -HCH	te**	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HCB	0,087	0,099	tsa	1,00	0,276	tsa	tsa	te	te	0,613	0,194	tsa
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	1,13	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	0,346	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	te	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	te
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Isodrin	te	tsa	tsa	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksiklordan	te	0,200	te	te	tsa	te	te	te	0,137	te	te	tsa
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	tsa	1,55	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	te	tsa	tsa	te	te
TC	tsa	te	te	0,296	0,244	tsa	te	te	0,242	tsa	tsa	te
CC	te	te	te	tsa	tsa	te	te	te	te	te	te	te
α -endosülfan	0,528	0,564	0,472	0,567	0,102	0,344	1,34	0,840	1,19	0,300	0,531	te
<i>Trans</i> -nonaklor	te	te	te	0,503	0,325	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDE	33,6	112	45,1	21,2	14,1	6,39	1,59	1,04	11,5	1,79	2,32	2,75
<i>o,p'</i> -DDD	0,551	2,11	1,11	0,983	0,251	te	te	0,058	0,367	te	tsa	te
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endrin	te	7,45	te	te	te	0,528	te	1,38	te	0,172	te	te
<i>p,p'</i> -DDD	tsa	5,55	1,34	4,87	2,09	tsa	te	te	tsa	te	te	te
β -endosülfan	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>o,p'</i> -DDT	tsa	3,83	tsa	2,45	tsa	tsa	te	te	tsa	tsa	te	te
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	1,55	11,0	2,23	9,54	4,15	1,81	te	te	tsa	te	tsa	te
Metoksiklor	te	te	te	te	0,241	0,153	te	te	te	te	te	te
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 11'in Devamı

Örnekleme noktası	N5			N6			N7			N7-2		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
PeCB	tsa*	tsa	0,578	0,357	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
α -HCH	te**	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HCB	0,202	0,103	0,277	0,400	0,251	te	te	te	te	0,107	tsa	te
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa
Aldrin	te	te	te	te	0,149	te	te	te	te	te	te	te
Isodrin	tsa	tsa	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa
<i>Cis</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Oksikloran	te	te	0,122	te	te	te	te	te	0,100	tsa	te	te
<i>Trans</i> -HEPX	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>o,p'</i> -DDE	te	te	te	tsa	tsa	tsa	te	tsa	te	0,959	tsa	tsa
TC	0,103	tsa	0,456	0,594	0,574	0,152	0,110	tsa	te	0,096	tsa	tsa
CC	te	te	te	0,135	tsa	te	te	te	te	te	te	te
α -endosülfan	te	te	3,12	te	te	0,883	0,966	0,506	te	1,20	te	te
<i>Trans</i> -nonaklor	te	te	te	6,68	4,64	1,04	0,190	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDE	1,43	0,527	4,68	1,26	0,719	0,262	2,72	1,14	0,797	29,2	17,3	4,04
<i>o,p'</i> -DDD	te	te	te	0,063	te	te	te	te	te	0,724	0,358	te
Dieldrin	te	te	0,239	te	0,198	te	te	te	te	te	te	te
Endrin	1,04	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDD	tsa	te	te	tsa	tsa	te	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa
β -endosülfan	tsa	tsa	te	tsa	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	te	te
<i>o,p'</i> -DDT	tsa	te	tsa	te	tsa	te	tsa	te	te	tsa	tsa	te
<i>Cis</i> -nonaklor	te	te	te	0,199	0,385	te	te	te	te	te	te	te
<i>p,p'</i> -DDT	tsa	tsa	te	tsa	te	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	tsa	te
Metoksiklor	1,56	0,392	0,646	0,207	te	te	te	te	0,156	0,198	te	te
Mireks	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 11'in Devamı

Örnekleme noktası	N8			N9			N11			N12
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15
PeCB	t _{sa} *	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}
α -HCH	t _e **	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
HCB	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
β -HCH	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
γ -HCH	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
δ -HCH	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
Heptaklor	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _e
Aldrin	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
Isodrin	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _e
<i>Cis</i> -HEPX	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
Oksiklordan	t _e	t _e	t _e	t _{sa}	t _e	t _e	t _e	t _{sa}	t _e	t _e
<i>Trans</i> -HEPX	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
<i>o,p'</i> -DDE	t _e	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _e	t _{sa}	t _e	t _{sa}
TC	0,106	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _e	t _e
CC	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
α -endosülfan	t _e	1,98	t _e	t _e	t _e	1,25	1,41	0,191	1,10	0,284
<i>Trans</i> -nonaklor	t _{sa}	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
<i>p,p'</i> -DDE	6,59	3,27	0,860	0,168	t _e	0,192	0,153	t _e	0,065	0,454
<i>o,p'</i> -DDD	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	0,070	t _e	0,055	t _e	t _e
Dieldrin	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	0,994
Endrin	t _e	0,518	t _e	t _e	t _e	t _e	0,240	t _e	t _e	t _e
<i>p,p'</i> -DDD	1,46	t _{sa}	t _e	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _e	t _e	t _e
β -endosülfan	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _e	t _e
<i>o,p'</i> -DDT	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _{sa}	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _e	t _e
<i>Cis</i> -nonaklor	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e
<i>p,p'</i> -DDT	2,94	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _e	t _{sa}	t _e	t _e	t _e	t _e
Metoksiklor	0,267	t _e	t _e	0,514	0,494	0,368	t _e	t _e	t _e	t _e
Mireks	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e	t _e

*t_{sa}: tayin sınırı altında, **t_e: tespit edilemedi

Ek 5. Ön izleme dönemi sonuçlarıÇizelge Ek 12. Ön izleme dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
α -HCH	0,873	1,02	1,55	0,486	0,369	0,291	0,303	te
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	0,446	0,535	1,00	0,368	0,244	0,198	0,143	te
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	2,42	7,11	1,44	1,36	te	1,02	te	te
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	0,190	0,265	0,671	0,254	0,260	0,231	te	te
TC	0,071	0,091	0,223	0,096	0,146	0,179	te	te
α -endosülfan	8,45	10,4	41,4	4,31	7,14	7,04	0,654	0,402
CC	0,093	0,121	0,311	0,144	0,115	0,107	te	te
Trans-nonaklor	0,064	0,086	0,212	0,047	0,080	0,068	te	te
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	3,87	6,72	17,0	5,46	2,99	4,35	te	te
Endrin	te	te	1,15	te	te	te	te	te
β -endosülfan	4,23	2,86	21,4	3,78	3,44	2,37	0,303	0,135
<i>p-p'</i> -DDD	0,442	0,747	1,78	te	te	te	te	te
Cis-nonaklor	0,020	te	0,083	te	te	te	te	te
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,478	0,253	1,65	0,459	0,510	0,335	0,121	0,074
<i>p-p'</i> -DDT	2,14	2,74	7,12	1,05	0,935	0,800	0,215	0,274
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 13. Ön izleme dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimi (pg/m³)

PCB #	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
18	13,8	11,8	10,7	42,9	te	194	te	13,8
31	te*	te	te	te	te	te	te	te
28	te	te	te	te	te	te	te	te
20	1,70	6,20	2,84	8,90	1,65	3,15	1,45	1,29
52	29,0	te	te	te	te	te	te	te
44	te	te	te	te	te	te	te	te
101	te	18,7	tsa**	17,8	te	11,9	te	te
153	te	te	tsa	te	te	te	te	te
118	5,39	te	te	te	te	te	te	te
149	te	te	te	te	te	te	te	te
105	te	te	te	1,15	0,590	te	te	te
138	te	te	te	te	te	te	te	te
180	te	te	te	te	te	tsa	te	te
170	te	te	te	2,93	te	3,71	te	te
194	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi; **tsa: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 14. Ön izleme dönemi toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

OCP	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
α -HCH	0,004	te	0,003	0,013	0,011	0,008	0,008	0,006
β -HCH	te*	0,016	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	0,007	te	0,006	0,009	0,005	0,016	0,008	0,009
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	0,113	0,006	0,006	0,126	0,037	0,103	0,010	0,013
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	0,019	te	0,040	0,122	0,017	0,141	0,014	0,012
TC	0,006	te	0,003	0,003	0,008	0,021	0,005	0,004
α -endosülfan	0,059	te	1,10	0,146	0,906	2,16	0,024	0,026
CC	0,004	te	0,004	0,002	0,004	0,017	0,004	0,005
Trans-nonaklor	0,008	te	0,002	0,002	0,006	0,045	0,012	0,014
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	2,08	0,269	0,400	0,454	0,416	2,23	0,899	1,20
Endrin	0,039	te	0,037	0,087	0,022	0,122	0,026	0,018
β -endosülfan	0,054	0,005	1,14	0,156	1,04	1,87	0,041	0,071
<i>p-p'</i> -DDD	0,125	te	0,271	0,130	0,123	0,151	0,182	0,174
Cis-nonaklor	0,002	te	0,001	0,001	0,002	0,010	0,003	0,003
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,120	te	5,96	0,501	0,960	1,71	0,727	1,93
<i>p-p'</i> -DDT	0,791	0,166	0,418	0,299	0,075	1,26	1,89	2,31
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 15. Ön izleme dönemi toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

PCB #	N1		N2		N3		N4	
	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem	I. dönem	II. dönem
18	te*	te	te	0,049	te	te	te	te
31	t ^{sa} **	te	te	te	te	te	te	te
28	te	te	te	te	te	te	0,313	0,342
20	te	0,043	t ^{sa}	te	0,060	te	0,049	te
52	te	t ^{sa}	te	0,071	0,127	0,049	0,022	te
44	te	0,045	te	te	te	te	te	te
101	te	te	te	te	te	te	te	te
153	te	te	te	te	te	te	te	te
118	te	te	te	te	te	te	te	te
149	te	te	te	te	0,053	te	te	te
105	te	te	te	te	0,060	te	te	te
138	te	te	te	te	te	te	te	te
180	te	te	te	te	te	te	te	te
170	te	te	0,270	te	te	te	te	te
194	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi, **t^{sa}: tayin sınırı altında

Ek 6. Detaylı örnekleme dönemi sonuçlarıÇizelge Ek 16. Detaylı örnekleme ilkbahar dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
α -HCH	3,85	4,41	3,64	3,92	3,72	2,21	3,26	4,35	3,23	8,33	4,40	3,93
β -HCH	te*	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	1,78	2,16	1,42	2,28	1,35	0,89	1,14	3,00	1,07	4,06	1,52	1,17
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	9,28	24,7	9,69	325	22,8	20,0	16,3	17,0	5,47	13,5	42,1	0,944
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	0,790	2,07	1,51	2,19	1,55	0,853	0,967	1,86	0,643	8,99	1,15	0,703
TC	0,259	0,425	0,265	0,382	0,392	0,288	0,221	0,804	0,319	1,10	0,409	0,144
α - endosülfan	29,8	35,9	39,6	298	65,1	80,3	39,5	124	35,3	91,5	92,2	17,5
CC	0,284	0,327	0,354	0,530	0,389	0,312	0,293	0,672	0,332	0,793	0,594	0,335
Trans- nonaklor	0,265	0,336	0,318	0,414	0,328	0,301	0,212	0,497	0,238	0,661	0,638	0,282
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	90,4	45,5	41,2	29,9	31,6	13,4	32,0	90,7	28,1	154	44,6	22,3
Endrin	5,79	3,38	2,13	1,93	te	1,13	te	4,68	1,54	5,61	1,89	te
β - endosülfan	8,16	10,3	11,2	65,5	14,1	22,6	9,41	31,8	7,99	23,3	28,8	3,82
<i>p-p'</i> -DDD	1,58	3,94	1,03	0,794	1,34	1,32	1,89	4,10	1,09	4,87	1,22	0,880
Cis- nonaklor	0,038	0,043	0,028	0,053	0,069	0,025	0,046	0,061	0,014	0,119	0,060	0,047
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan- sülfat	0,398	0,896	0,872	4,92	1,03	1,63	0,716	2,09	0,578	1,49	1,59	0,559
<i>p-p'</i> -DDT	9,56	26,0	6,24	5,27	5,62	4,84	8,45	32,8	5,87	47,6	8,00	4,09
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 17. Detaylı örnekleme ilkbahar dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimi (pg/m³)

PCB #	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
18	17,8	11,8	16,5	167	31,0	31,6	13,7	403	49,2	79,1	47,8	13,5
31	te*	te	te	4,09	tse	tse	te	1,54	tse	te	29,3	te
28	9,58	te	te	4,21	tse	tse	te	2,96	tse	te	tse	te
20	te	te	1,62	2,04	tse	te	0,601	0,584	tse	te	te	te
52	te	187	26,0	5,67	te	te	te	te	25,7	te	te	5,81
44	te	te	4,20	te	te	te	te	te	te	te	tse	te
101	te	4,73	te	te	5,14	te	14,5	te	te	8,32	20,1	6,92
153	te	te	te	tse	te	te	te	te	te	te	te	te
118	1,22	te	tse	te	te	te	te	tse	tse	te	3,11	te
149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
180	te	tse**	tse	te	te	te	te	te	te	te	te	te
170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
194	te	tse	te	tse	te	te	te	tse	te	6,43	te	13,1

*te: tespit edilemedi, **tse: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 18. Detaylı örnekleme yaz dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
α -HCH	3,44	4,57	3,00	4,61	5,71	3,75	5,58	5,47	3,82	7,34	4,81	5,10
β -HCH	te*	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	1,67	2,52	1,36	2,09	3,44	1,97	2,02	3,02	1,41	4,45	1,85	1,49
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	15,6	12,3	8,03	40,0	9,33	17,4	15,5	24,3	7,74	7,71	39,8	1,07
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	1,87	2,29	1,66	2,61	3,84	1,76	1,50	4,48	1,11	12,6	1,32	1,20
TC	0,651	0,769	0,311	0,814	1,55	0,567	0,432	1,30	0,545	0,926	0,428	0,269
α -endosülfan	29,7	51,5	33,4	179	173	123	107	138	43,6	74,1	64,4	18,1
CC	0,500	0,512	0,423	0,660	0,955	0,496	0,560	0,903	0,444	0,828	0,473	0,445
Trans-nonaklor	0,378	0,517	0,297	0,504	0,973	0,592	0,404	0,850	0,342	0,618	0,344	0,384
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	151	74,3	53,0	59,2	109	35,1	62,4	167	50,9	211	47,4	32,0
Endrin	11,8	5,09	3,39	3,70	2,26	2,92	2,65	5,52	2,50	5,65	1,66	1,91
β -endosülfan	9,25	13,5	9,35	40,3	33,3	28,9	25,2	38,3	14,9	20,8	18,5	4,25
<i>p-p'</i> -DDD	4,62	8,20	1,91	2,24	4,10	3,64	2,10	9,53	3,67	10,3	2,23	1,02
Cis-nonaklor	0,067	0,069	0,041	0,067	0,150	0,090	0,090	0,117	0,040	0,086	0,065	0,083
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,721	0,913	0,557	2,21	2,40	1,98	1,82	3,15	0,969	1,33	1,26	0,705
<i>p-p'</i> -DDT	27,8	63,5	12,2	12,7	27,0	15,9	25,9	91,3	22,3	90,1	14,8	8,49
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 19. Detaylı örnekleme yaz dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimi
(pg/m³)

PCB #	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
18	46,0	2764	88,4	23,3	70,0	40,6	51,5	1652	113	129	62,7	32,6
31	te*	te	te	tsa	te	te	te	te	te	2,32	te	te
28	tsa**	te	te	tsa	te	te	te	te	te	te	te	te
20	tsa	te	te	te	tsa	te	te	te	te	te	te	te
52	te	te	6,37	te	te	te	te	te	te	27,9	8,13	te
44	te	te	te	te	te	te	te	te	te	1,65	1,33	te
101	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
153	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
118	tsa	tsa	te	1,61	te	te	1,28	6,19	tsa	1,21	1,51	te
149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
180	te	te	te	te	te	te	te	te	0,605	te	te	te
170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
194	tsa	tsa	tsa	te	te	tsa	tsa	te	te	te	tsa	te

* te: tespit edilemedi, ** tsa: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 20. Detaylı örnekleme sonbahar dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N10	N11	N12
α -HCH	3,94	4,41	3,43	5,84	3,55	3,96	4,65	3,72	7,30	4,49	3,46
β -HCH	te*	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	1,68	1,89	1,97	2,67	1,53	0,965	2,14	1,84	2,90	1,85	0,951
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	36,6	10,3	27,1	57,6	8,10	116	20,6	26,1	10,5	36,5	0,930
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	1,55	1,41	1,50	1,75	1,64	1,47	1,03	2,49	8,33	1,25	0,689
TC	1,02	0,456	0,332	0,416	0,711	0,415	0,355	0,737	0,592	0,289	0,153
α -endosülfan	12,2	24,9	39,4	177	68,3	87,1	50,7	76,4	28,3	42,2	6,13
CC	0,506	0,313	0,399	0,498	0,585	0,413	0,461	0,438	0,441	0,501	0,335
Trans-nonaklor	0,378	0,362	0,346	0,406	0,422	0,479	0,367	0,450	0,354	0,390	0,236
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	152	49,5	79,6	46,8	50,5	35,1	53,0	76,6	95,6	38,7	18,2
Endrin	9,68	3,21	3,53	1,64	1,57	1,57	2,49	3,71	3,70	1,29	0,854
β -endosülfan	2,99	6,21	10,9	39,7	13,4	18,3	10,2	17,2	6,71	11,1	1,10
<i>p-p'</i> -DDD	2,05	5,11	1,90	1,23	1,39	2,07	2,09	3,15	3,75	1,27	0,662
Cis-nonaklor	0,052	0,032	0,051	0,063	0,046	0,052	0,052	0,051	0,046	0,050	0,029
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,302	0,513	0,658	2,03	1,13	1,13	0,879	1,18	0,394	0,530	0,116
<i>p-p'</i> -DDT	17,2	32,4	11,0	7,45	6,46	6,57	12,7	29,3	33,8	6,71	2,03
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	14,4	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 21. Detaylı örnekleme sonbahar dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimi (pg/m³)

PCB #	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N10	N11	N12
18	te*	te	20,4	te	202	185	131	te	te	te	320
31	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
28	te	te	te	te	5,42	te	te	te	te	te	te
20	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
52	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
44	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
101	te	te	te	te	5,77	8,10	8,67	1,86	3,81	8,78	te
153	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
118	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
138	te	te	te	2,11	te	te	te	te	te	te	te
180	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
194	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

* te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 22. Detaylı örnekleme kış dönemi hava örnekleri OCP bileşikleri derişimi (pg/m³)

OCP	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
α -HCH	2,66	2,47	2,62	3,85	2,10	2,51	3,22	2,46	3,48	2,96	3,78	2,35
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	1,41	1,27	1,29	1,58	1,01	0,963	1,14	1,45	1,31	1,27	1,44	0,883
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	29,9	13,0	32,8	180	13,5	38,5	23,2	25,9	12,6	5,10	32,5	1,46
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	1,14	1,30	1,10	1,44	0,844	1,11	0,643	2,33	1,34	3,46	1,40	0,652
TC	0,749	0,589	0,529	0,375	0,408	0,355	0,276	0,671	0,538	0,309	0,524	0,293
α - endosülfan	8,22	19,1	31,1	94,9	40,7	39,1	21,2	40,4	39,2	13,1	41,4	4,91
CC	0,436	0,440	0,668	0,423	0,251	0,372	0,350	0,437	0,562	0,249	0,770	0,376
Trans- nonaklor	0,352	0,408	0,473	0,344	0,300	0,419	0,220	0,450	0,446	0,186	0,539	0,330
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	109	60,0	83,1	33,0	30,0	23,2	40,5	75,6	45,6	63,4	56,6	18,1
Endrin	6,36	2,96	3,88	1,52	1,20	1,12	1,36	2,50	1,71	1,62	1,93	te
β - endosülfan	2,07	4,51	9,29	22,5	8,65	8,93	4,39	8,76	9,44	2,96	12,1	0,787
<i>p-p'</i> -DDD	1,67	4,19	2,26	1,07	1,47	1,31	1,11	2,15	1,47	1,59	1,33	0,776
Cis- nonaklor	0,035	0,040	0,058	0,048	0,056	0,038	te	0,045	0,052	0,037	0,080	te
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan- sülfat	0,261	0,384	0,742	1,38	0,576	0,792	0,486	0,714	0,704	0,240	0,776	0,164
<i>p-p'</i> -DDT	11,4	29,1	19,8	6,83	4,20	4,67	7,11	22,9	8,02	16,7	7,79	1,47
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 23. Detaylı örnekleme kış dönemi hava örnekleri PCB bileşikleri derişimi (pg/m³)

PCB #	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8	N9	N10	N11	N12
18	228	239	56,5	176	239	209	341	46,4	295	542	767	620
31	2,97	3,58	1,73	1,59	te	te	te	3,27	te	6,57	tsa	te
28	3,50	te	te	6,27	tsa	te	te	3,54	te	te	38,5	te
20	19,4	11,9	49,4	te	9,60	6,11	8,19	23,8	11,3	37,8	141	te
52	te*	te	4,28	te	te	te	te	te	te	te	te	te
44	4,84	te	te	te	te	te	17,7	te	te	te	te	te
101	te	10,3	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
153	tsa**	te	0,729	tsa	te	te	te	te	te	te	te	te
118	1,47	tsa	tsa	te	te	te	tsa	1,31	2,03	tsa	3,86	te
149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
180	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
194	te	te	te	te	te	tsa	tsa	te	te	te	tsa	te

* te: tespit edilemedi, **tsa: tayin sınırı altında

Çizelge Ek 24. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örnekleri OCP bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme noktası	N1			N2			N3			N4		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
Derinlik (cm)												
α -HCH	te*	0,011	te	0,004	te	0,012	0,004	te	te	0,006	0,006	0,004
β -HCH	te	0,023	0,015	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	0,007	te	0,004	0,005	0,011	0,011	te	te	0,010	0,010	0,010
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	te	te	0,004	te	0,018	0,023	te	te	0,038	0,037	0,043
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	te	0,004	te	0,013	0,005	0,039	0,009	te	te	0,025	0,028	0,031
TC	te	0,001	te	0,013	0,008	0,029	0,006	te	0,002	0,013	0,009	0,008
α -endosülfan	te	te	te	1,54	0,322	1,83	0,063	te	0,006	0,503	0,418	0,291
CC	te	te	te	0,019	0,005	0,021	0,005	te	0,004	0,009	0,009	0,009
Trans-nonaklor	te	0,002	te	0,017	0,009	0,049	0,009	te	te	0,015	0,014	0,016
Dieldrin	te	0,179	0,028	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	1,38	13,0	3,22	3,79	1,59	8,49	1,63	0,087	0,439	2,28	2,81	3,52
Endrin	0,052	0,356	0,050	0,014	0,007	0,035	0,012	te	te	te	0,018	te
β -endosülfan	te	te	te	2,37	0,453	2,08	0,076	0,002	0,005	0,845	0,647	0,368
<i>p-p'</i> -DDD	0,127	0,450	0,100	0,507	0,108	0,564	0,055	te	te	0,107	0,097	0,062
Cis-nonaklor	te	te	te	0,005	0,002	0,010	0,002	te	te	0,003	0,003	0,004
Endrin aldehit	te	0,069	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	te	te	te	9,85	1,32	6,57	0,467	te	te	1,41	1,19	0,810
<i>p-p'</i> -DDT	0,234	3,53	0,488	5,04	1,08	8,31	0,590	te	0,044	0,649	0,925	0,970
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 24'ün Devamı

Örnekleme noktası	N5			N6			N7			N7-2		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
Derinlik (cm)	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
α -HCH	te*	0,005	0,005	te	te	te	te	0,006	0,005	te	te	0,004
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	0,011	0,006	te	te	te	te	0,014	0,013	te	te	0,016
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	0,061	0,006	0,007	te	te	te	0,034	0,054	te	te	0,010
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	0,004	0,034	0,008	0,022	0,022	te	0,006	0,020	0,030	te	te	0,007
TC	0,003	0,011	0,019	0,017	0,018	0,001	0,005	0,012	0,008	te	te	0,004
α -endosülfan	0,073	0,205	0,278	0,261	0,020	te	te	0,011	0,010	te	te	0,011
CC	0,003	0,006	0,011	0,006	0,005	te	te	0,004	0,003	te	te	0,002
Trans-nonaklor	te	0,006	0,014	0,075	0,090	0,007	0,004	0,014	0,009	te	te	0,003
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	0,199	0,756	1,09	0,173	0,117	te	0,732	1,88	1,11	2,08	3,04	6,98
Endrin	te	0,034	te	te	te	te	0,008	0,020	0,015	te	te	te
β -endosülfan	0,145	0,344	0,467	0,255	0,018	te	te	0,013	0,009	te	te	0,016
<i>p-p'</i> -DDD	0,040	0,114	0,057	0,033	te	te	te	0,073	0,036	0,030	0,044	0,158
Cis-nonaklor	te	0,002	0,003	0,009	0,008	te	0,002	0,004	0,002	te	te	0,001
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,858	3,45	4,46	0,108	0,086	te	te	0,068	te	te	te	0,135
<i>p-p'</i> -DDT	0,143	0,860	0,072	0,134	0,055	te	0,167	0,762	0,418	0,035	0,149	0,602
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 24'ün Devamı

Örnekleme noktası	N8			N9			N11			N12
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	30-45
Derinlik (cm)	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	30-45
α -HCH	te*	0,006	0,004	0,007	0,007	te	0,007	te	0,005	0,008
β -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
γ -HCH	te	0,014	0,013	0,015	0,014	te	0,017	te	0,013	0,016
δ -HCH	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Heptaklor	te	te	te	0,030	0,023	te	0,025	te	0,006	te
Aldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
HEPX	te	0,010	0,005	0,011	0,009	te	0,005	te	te	te
TC	0,002	0,015	0,005	0,003	0,004	te	0,005	te	0,003	0,003
α -endosülfan	0,016	0,050	0,030	0,057	0,028	te	0,031	te	0,005	0,004
CC	te	0,004	0,003	0,002	0,002	te	0,004	te	te	0,003
Trans-nonaklor	te	0,007	0,004	0,003	0,002	te	0,007	te	0,002	0,006
Dieldrin	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
<i>p-p'</i> -DDE	0,830	6,27	1,62	0,201	0,181	te	0,306	te	0,031	0,737
Endrin	te	te	0,010	te	te	te	te	te	te	te
β -endosülfan	0,050	0,119	0,053	0,078	0,039	te	0,035	te	0,005	0,009
<i>p-p'</i> -DDD	0,050	0,279	0,091	0,024	0,055	te	0,055	te	te	0,041
Cis-nonaklor	te	0,002	te	te	te	te	0,002	te	te	0,002
Endrin aldehit	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Endosülfan-sülfat	0,257	1,34	0,633	0,337	0,282	te	0,111	te	te	0,026
<i>p-p'</i> -DDT	0,451	4,21	1,10	0,178	0,171	te	0,221	te	0,070	0,510
Endrin keton	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
Metoksiklor	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

*te: tespit edilemedi

Çizelge Ek 25. Detaylı örnekleme dönemi başlangıcı toprak örnekleri PCB bileşikleri derişimi (ng/g kuru ağırlık)

Örnekleme noktası	N1			N2			N3			N4		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
PCB 18	0,125	0,159	tsa**	0,066	te	te	te	0,032	te	tsa	te	te
PCB 31	te*	te	te	0,086	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 28	te	te	te	0,093	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 20	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 52	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 44	te	te	te	te	0,079	te	te	te	te	te	te	te
PCB 101	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 153	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 118	te	0,069	te	te	tsa	te	te	te	0,116	te	te	te
PCB 149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 180	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 194	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 25'in Devamı

Örnekleme noktası	N5			N6			N7			N7-2		
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45
PCB 18	te*	te	te	0,113	0,115	0,186	te	te	te	te	te	te
PCB 31	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 28	te	t ^{sa} **	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 20	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 52	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 44	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 101	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 153	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 118	te	te	te	te	t ^{sa}	te	t ^{sa}	te	0,092	te	te	te
PCB 149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 105	te	te	te	te	te	te	te	t ^{sa}	te	te	te	te
PCB 138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 180	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 194	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te	t ^{sa}

(Devamı Arkada)

Çizelge Ek 25'in Devamı

Örnekleme noktası	N8			N9			N11			N12
	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	0-15	15-30	30-45	30-45
PCB 18	tσα**	0,171	0,018	te	0,035	te	0,078	0,050	te	te
PCB 31	0,144	tσα	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 28	0,064	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 20	te*	te	te	te	te	te	te	0,046	te	te
PCB 52	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 44	0,086	te	te	te	te	0,034	te	te	te	te
PCB 101	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 153	te	te	te	te	0,023	te	te	te	te	te
PCB 118	te	tσα	te	0,092	te	te	0,049	0,096	te	te
PCB 149	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 105	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 138	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 180	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 170	te	te	te	te	te	te	te	te	te	te
PCB 194	te	tσα	te	te	te	tσα	te	te	te	te

*tσα: tayin sınırı altında, **te: tespit edilemedi

ÖZGEÇMİŞ



Emine CAN GÜVEN, 1984 yılında Alanya’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Alanya’da tamamladı. 2002 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden 2007 yılında bölüm birinciliği ile Çevre Mühendisi unvanını alarak mezun oldu. 2010 yılı Aralık ayında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2009-2017 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda

Araştırma Görevlisi olarak görev yaptı.