

**BURSA'NIN ÜÇ FARKLI BÖLGESİNDE POLİKLORLU
BİFENİLLERİN (PCB'LER) ZEYTİN AĞACI VE ÇAM
AĞACI BİLEŞENLERİ KULLANILARAK
BİYOİZLENMESİ VE KAYNAK BELİRLENMESİ
İrem VERİM**



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BURSA'NIN ÜÇ FARKLI BÖLGESİNDE POLİKLORLU BİFENİLLERİN
(PCB'LER) ZEYTİN AĞACI VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ
KULLANILARAK BİYOİZLENMESİ VE KAYNAK BELİRLENMESİ**

İrem VERİM
0000-0001-8710-3886

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
0000-0002-2544-9862
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2019

TEZ ONAYI

İrem VERİM tarafından hazırlanan "Bursa'nın Üç Farklı Bölgesinde Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Zeytin Ağacı ve Çam Ağacı Bileşenleri Kullanılarak Biyoizlenmesi ve Kaynak Belirlenmesi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

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

Üye : Doç. Dr. Fatma ESEN
0000-0002-1445-0868
Bursa Uludağ Ü. Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Aşkın BİRGÜL
0000-0002-7718-0340
Bursa Teknik Ü. Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

İmza

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Aksel EREN
Enstitü Müdürü

.....

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

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

beyan ederim.

21/09/2019


İrem VERİM

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BURSA’NIN ÜÇ FARKLI BÖLGESİNDE POLİKLORLU BİFENİLLERİN (PCB’LER) ZEYTİN AĞACI VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ KULLANILARAK BİYOİZLENMESİ VE KAYNAK BELİRLENMESİ

İrem VERİM

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, Bursa Uludağ Üniversitesi’nde atmosferik poliklorlu bifenil (PCB) seviyelerinin belirlenmesi ve olası PCB’lerin kaynaklarının tespit edilmesi amacıyla 2016 yılı boyunca iki bölgeden (U2–GK) zeytin yaprakları ve dalları, üç bölgeden ise (U1, U2 ve GK) çam iğneleri ve dalları da toplanmıştır. PCB konsantrasyonlarını belirlemek için bir- ve iki-yıllık zeytin ve çam dalları ile iğneler örneklenmiştir. Partikül fazdaki PCB’ler için toplanan zeytin ve çam yapraklarının yüzeyi hafifçe kâğıt peçeteyle silinmiştir. Peçete örnekleri, silinmiş zeytin yaprağı ve çam iğnesi örnekleri ayrı ayrı analiz edilmiştir. Ayrıca GK bölgesinde hasat döneminde zeytin meyvesi örneği de toplanmış ve analiz edilmiştir. Zeytin ağacı bileşenlerinde ortalama PCB konsantrasyonları $1,56\pm 0,47$ ile $14,5\pm 5,25$ ng/g KM arasında değişmiş iken çam ağacı bileşenlerinde $2,64\pm 0,56$ ile $7,47\pm 2,10$ ng/g KM aralığında değişmiştir. Kentsel bölgedeki PCB konsantrasyonları yarı-kırsal bölgelerden daha yüksek bulunmuştur. Ölçülen PCB konsantrasyonları literatürle karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçların önceki çalışmalarda rapor edilen değerler arasında kaldığı görülmüştür. PCB’lerin kaynak analizinde PMF metodu kullanılmıştır. PMF analizleri sonucunda U1, U2 ve GK bölgelerinde tespit edilen PCB’lerin kaynağının uzun menzilli atmosferik taşınma ve ikincil kaynaklardan buharlaşmalar olduğu tespit edilmiştir. Tüm bölgelerde en yüksek PCB seviyeleri zeytin yapraklarında ve çam iğnelerinde belirlenmiştir. Genel olarak, bulgular zeytin ve çam ağaçlarının PCB’lerin izlenmesi için uygun medya olduğuna işaret etmiştir.

Anahtar Kelimeler: PCB, ağaç bileşenleri, PMF
2019, xi + 159 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

BIOMONITORING AND SOURCE IDENTIFICATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) USING OLIVE TREE AND PINE TREE COMPONENTS FROM THREE DIFFERENT SITE IN BURSA

İrem VERİM

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

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

In this study, in order to determine atmospheric polychlorinated biphenyl (PCB) levels and indentify possible sources of PCBs in the Bursa Uludağ University, olive leaves and branches from two sites (U2–GK) and pine needles and branches from three sites (U1, U2 and GK) were collected during 2016 year. One– and two–year olive and pine branches, one–and two–year needles were sampled to determine PCB concentrations. For particle phase PCBs, the surface of olives leaves and pine needles collected were slightly wiped off by paper napkin. The paper napkin samples and the wiped olive leaf and pine needle samples were analyzed separately. In addition, olive fruit samples were analyzed in the GK site during harvest period. While the mean PCB concentrations in olive tree components ranged from 1.56 ± 0.47 to 14.5 ± 5.25 ng/g DW, pine tree components ranged between 2.64 ± 0.56 and 7.47 ± 2.10 ng/g DW. PCB concentrations measured in the urban site were higher than in semi–rural sites. The measured PCB concentrations were compared within the literature and remained with the reported values in previous studies. The PMF method was used in the source analysis of PCBs. As a result of the PMF analysis, long–range atmospheric transport and evaporation from secondary sources were detected as possible sources of the PCBs measured in the U1, U2 and GK sites. The highest PCB levels in all sites were determined in olive leaves and pine needles. Overall the results indicated that the olive and pine trees are suitable matrixes for monitoring of PCBs.

Key words: PCB, tree components, PMF
2019, xi + 159 pages.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bursa’da çoğu bölgede rastlayabileceğimiz zeytin ve çam ağaçları Bursa’nın havasındaki atmosferik kirleticilerin özellikle PCB’lerin belirlenmesinde önem arz etmektedir. Bu çalışma ile zeytin ağaçlarının ve çam ağaçlarının birer PCB deposu olduğu ortaya konulmuştur. Zeytincilik faaliyetlerinin yoğun olduğu Bursa gibi illerde zeytininin ve zeytinyağının PCB analizleri yapılmalı, çevre ve insan sağlığı açısından değerlendirilmelidir.

Yüksek lisans tez çalışması boyunca desteklerini, bilgilerini esirgemeyen, çözüm odaklı olma yönümü geliştirmemi sağlayan hem proje yürütücüm hem de danışmanım olarak bana kattıkları için değerli hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR’e teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvarında ve GC-ECD ölçümlerinde karşılaştığımız sorunlarda yardımda bulunan değerli hocam Prof. Dr. S. Sıddık CİNDORUK’a, laboratuvar düzenini sağlayan ve çalışma motivasyonumuzu arttıran değerli hocam Doç. Dr. Fatma ESEN’e, çevre mühendisliği bölümünde huzurlu ve güvenli bir çalışma ortamı sağlayan sayıdeğer bölüm başkanımız Prof. Dr. Ufuk ALKAN’a ve örneklerin toplanması ve laboratuvar analizleri aşamalarında birlikte çalıştığımız arkadaşım Betül YILDIRIM’a teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca hep yanımda olan, beni destekleyen ve motive eden annem Zehra Nur VERİM’e babam Hüseyin VERİM’e, nişanlım Serhan GÖNÜLAL’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasını finansal olarak destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) (Proje no: 114Y577) teşekkürlerimi sunarım.

İrem VERİM
21/09/2019

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Poliklorlu Bifeniller ve Özellikleri.....	4
2.2. PCB'lerin Taşınması ve Çevresel Etkileri.....	7
2.3. PCB'lerin Bitkideki Birikimi.....	8
2.4. PCB'lerin Bitkiye Geçiş Mekanizmaları.....	11
2.4.1. Toprakdan bitkiye geçiş.....	11
2.4.2. Havadan bitkiye geçiş.....	13
2.5. PCB Seviyelerinin Belirlenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar.....	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	25
3.1. Örneklem Programı ve Örneklem Bölgeleri.....	25
3.2. Örneklerin Analize Hazırlanması.....	26
3.3. GC-ECD ile PCB'lerin Analizi.....	31
3.4. Kalite Kontrol (KK)/Kalite Güvenirlik (KG).....	31
3.5. İstatistiksel Analiz.....	33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1. Zeytin Yapraklarındaki PCB Seviyeleri.....	34
4.2. Zeytin Yapraklarındaki Partikül Faz PCB Seviyeleri.....	43
4.3. Zeytin Dallarındaki PCB Seviyeleri.....	49
4.4. Zeytindeki (Meyve) PCB Seviyeleri.....	61
4.5. Çam İğnelerindeki PCB Seviyeleri.....	64
4.6. Çam İğnelerindeki Partikül Faz PCB Seviyeleri.....	79
4.7. Çam Dallarındaki PCB Seviyeleri.....	82
4.8. PCB'lerin Mevsimsel Değişimleri.....	97
4.9. PCB'lerin Kaynaklarının Belirlenmesi.....	141
5. SONUÇ.....	150
KAYNAKLAR.....	152
ÖZGEÇMİŞ.....	159

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
±	Artı eksi
>	Büyük
<	Küçük
Σ	Toplam
°C	Santigrat derece
G/P	Gaz Partikül Dağılımı
H	Henry sabiti
K _{OA}	Oktanöl hava dağılım sabiti
K _{OW}	Oktanöl su dağılım sabiti
n	Tür sayısı
p	Güven aralığı
r	Regresyon katsayısı
rmp	Dakikadaki devir sayısı
μ	Mikro

Kisaltmalar	Açıklama
ACE	Aseton
BUÜ	Bursa Uludağ Üniversitesi
CB	Klorlu Bifenil
cm	Santimetre
Çözs	Sudaki Çözünürlük
DCM	Diklorometan
EPA	Çevre Koruma Ajansı
g	Gram
GC-ECD	Gaz Kromatografisi Elektron Yakalama Dedektörü
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometrisi
GK	Bursa Uludağ Üniversitesi Gemlik Yerleşkesi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
HEX	Hekzan
IA	Islak Ağırlık
KM	Kuru Ağırlık
KOK	Kalıcı Organik Kirletici
LOD	Brlirleme Limiti
m	Metre
mL	Mililitre
mm	Milimetre
ng	Nanogram
NOSAB	Nilüfer Organize Sanayi Bölgesi
Orgt	Toprağın Organik İçeriği
PCB	Poliklorlu Bifenil
PE	Petrol Eteri

pg	Pikogram
PMF	Pozitif Matris Faktörizasyonu
TEF	Toksik Eşdeğerlik Faktörü
TEQ	Toksik Eşdeğerlik
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu
U1	Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Yerleşkesi Birinci Bölge
U2	Bursa Uludağ Üniversitesi Görükle Yerleşkesi İkinci Bölge
UNEP	Birleşmiş Milletler Çevre Programı
YA	Bitki Yüzey Alanı
YUOB	Yarı Uçucu Organik Bileşik
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. PCB'lerin genel kimyasal yapısı.....	4
Şekil 2.2. Organik kirleticilerin bitkilere ana alım yolları	9
Şekil 2.3. Yaprığın Yapısı	10
Şekil 2.4. Kirleticilerin alım mekanizması ve fonksiyonları.....	12
Şekil 3.1. Örnekleme bölgesi zeytin ağaçlarının konumu (U2, GK)	26
Şekil 3.2. Örnekleme bölgesi çam ağaçlarının konumu (U1, U2 ve GK).....	26
Şekil 3.3. Çalkalayıcı	28
Şekil 3.4. Döner buharlaştırıcı	28
Şekil 3.5. Fraksiyon kolonu	29
Şekil 3.6. GPC kolonu.....	30
Şekil 4.1. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları	36
Şekil 4.2. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	37
Şekil 4.3. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB homolog dağılımı	39
Şekil 4.4. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları	40
Şekil 4.5. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	41
Şekil 4.6. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB homolog dağılımı	43
Şekil 4.7. GK bölgesi zeytin yaprağı partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları	44
Şekil 4.8. GK bölgesi zeytin yaprağı partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	45
Şekil 4.9. GK bölgesi zeytin yaprakları partikül faz PCB homolog dağılımı.....	46
Şekil 4.10. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları	47
Şekil 4.11. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	48
Şekil 4.12. U2 bölgesi zeytin yaprakları partikül faz PCB homolog dağılımı.....	49
Şekil 4.13. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları ..	50
Şekil 4.14. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları ..	51
Şekil 4.15. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı	52
Şekil 4.16. İki-yıllık zeytin dallarının aylık toplam PCB konsantrasyonları	53
Şekil 4.17. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları ..	54
Şekil 4.18. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı	55
Şekil 4.19. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları ..	56
Şekil 4.20. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları ...	57
Şekil 4.21. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı	58
Şekil 4.22. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları ..	59
Şekil 4.23. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları ...	60
Şekil 4.24. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı	61
Şekil 4.25. GK bölgesi zeytinleri PCB tür konsantrasyonları.....	63
Şekil 4.26. GK bölgesi zeytinleri PCB homolog dağılımı	64
Şekil 4.27. GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları	66

Şekil 4.28.	GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	67
Şekil 4.29.	GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz PCB homolog dağılımı ...	69
Şekil 4.30.	U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları ...	70
Şekil 4.31.	U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri ortalama PCB tür konsantrasyonları	71
Şekil 4.32.	U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı	72
Şekil 4.33.	U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları ...	73
Şekil 4.34.	U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri ortalama PCB tür konsantrasyonları	75
Şekil 4.35.	U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı	76
Şekil 4.36.	U2 bölgesi iki-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları ...	77
Şekil 4.37.	U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri ortalama PCB tür konsantrasyonları	78
Şekil 4.38.	U2 bölgesi iki-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı	79
Şekil 4.39.	GK bölgesi partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları.....	80
Şekil 4.40.	GK bölgesi partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları	81
Şekil 4.41.	GK bölgesi partikül faz PCB homolog dağılımı.....	82
Şekil 4.42.	GK bölgesi bir-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları	83
Şekil 4.43.	GK bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları	84
Şekil 4.44.	GK bölgesi bir-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı	85
Şekil 4.45.	U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları	86
Şekil 4.46.	U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları.....	87
Şekil 4.47.	U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı	88
Şekil 4.48.	U1 bölgesi iki-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları	89
Şekil 4.49.	U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarında ortalama PCB tür konsantrasyonları	90
Şekil 4.50.	U1 bölgesi iki-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı	91
Şekil 4.51.	U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları	92
Şekil 4.52.	U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları.....	93
Şekil 4.53.	Bir-yıllık çam dalı PCB homolog dağılımı	94
Şekil 4.54.	İki-yıllık çam dalları toplam PCB konsantrasyonlarının aylık değişimi....	95
Şekil 4.55.	U2 bölgesi iki-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları	96
Şekil 4.56.	U2 bölgesi iki-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı	97
Şekil 4.57.	GK bölgesi zeytin ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	98
Şekil 4.58.	GK bölgesi zeytin yaprakları çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	100
Şekil 4.59.	GK bölgesi zeytin yaprakları partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	101
Şekil 4.60.	GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	102
Şekil 4.61.	GK bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	103
Şekil 4.62.	GK bölgesi zeytin yaprakları çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi.....	104
Şekil 4.63.	GK bölgesi zeytin yaprakları partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi.....	105
Şekil 4.64.	GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi.....	106

	Sayfa
Şekil 4.65. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi.....	107
Şekil 4.66. GK bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	108
Şekil 4.67. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	109
Şekil 4.68. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	110
Şekil 4.69. GK bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	111
Şekil 4.70. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi.....	112
Şekil 4.71. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	113
Şekil 4.72. GK bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	114
Şekil 4.73. U1 bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	115
Şekil 4.74. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	116
Şekil 4.75. U1 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	117
Şekil 4.76. U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	118
Şekil 4.77. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	119
Şekil 4.78. U1 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	120
Şekil 4.79. U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	121
Şekil 4.80. U2 bölgesi zeytin ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	122
Şekil 4.81. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	124
Şekil 4.82. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	125
Şekil 4.83. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	126
Şekil 4.84. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	127
Şekil 4.85. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	128
Şekil 4.86. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	129
Şekil 4.87. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	130

	Sayfa
Şekil 4.88. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	131
Şekil 4.89. U2 bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri.....	132
Şekil 4.90. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	134
Şekil 4.91. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerindeki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	135
Şekil 4.92. U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları.....	136
Şekil 4.93. U2 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları	137
Şekil 4.94. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	138
Şekil 4.95. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	139
Şekil 4.96. U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	140
Şekil 4.97. U2 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi	141
Şekil 4.98. GK bölgesi zeytin ağacı PMF sonuçları	143
Şekil 4.99. GK bölgesi çam ağacı PMF sonuçları	144
Şekil 4.100. U1 bölgesi çam ağacı PMF sonuçları	146
Şekil 4.101. U2 bölgesi zeytin ağacı PMF sonuçları	148
Şekil 4.102. U2 bölgesi çam ağacı PMF sonuçları	149

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Klor atomu sayısına göre PCB'lerin kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.2. Literatürde yer alan ağaç bileşenlerinde ölçülen PCB konsantrasyonları ..	16
Çizelge 3.1. Örnekleme bölgelerinin tanımlanması	25
Çizelge 3.2. Zeytin ağacı bileşeni örnekleri için surrogate standard ortalama verimi	32
Çizelge 3.3. Çam ağacı bileşeni örnekleri için surrogate standard ortalama verimi	32

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze insanoğlunun sürdürdüğü çeşitli faaliyetler sonucunda hava, su, toprak birçok kirletici ile kirlenmiştir. Kirlenmiş gıdalar tüketildiğinde, solunduğunda ve deriyle temas edildiğinde bu kirleticilerin zararlı etkileri ortaya çıkmaktadır (Garcia-Jares ve ark. 2009). Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) atmosferde varlığı kanıtlanan bu kirleticilerden biridir.

PCB'ler, bifenil halkasına bağlanmış olan hidrojen atomlarının bazıları veya tamamıyla yer değiştirmiş klor atomlarından oluşmaktadır (IARC 2016). Bu durm PCB'lere, termal ve kimyasal kararlılık, alev almazlık, yüksek buharlaşma noktaları, elektrik dayanımı gibi özellikler kazandırarak endüstriyel uygulamalar için değerli kılmaktadır (Ramos 2013, Sakın 2015). PCB'ler çoğunlukla kapasitör ve transformatörlerde dielektrik sıvılarında, hidrolik sistemlerde ve ısı transfer sistemlerinde kullanılmaktadır. Bunların yanında bazı ürünler ve materyaller de PCB içermektedir (Breivik ve ark. 2002, Glüge ve ark. 2016).

Kalıcı organik kirleticilerden (KOK'lardan) olan PCB'lerin ticari üretimine 1929 yılında başlanmıştır (Karacan ve ark. 2012). PCB'ler uzun süre parçalanmadan ve bozulmadan çevrede kalabilmektedirler. Bu sayede besin zincirine katılabilirler ve canlı dokularda birikebilmektedirler (Al Dine ve ark. 2015, Kosior ve ark. 2017). Toksik, kanserojenik, teratojenik, mutajenik ve immunsupresif özelliklere sahip olmaları nedeniyle insan sağlığı ve ekosistemler üzerinde önemli zararlı etkileri görülmektedir (Breivik ve ark. 2002, Cetin ve ark. 2018). PCB'lerin üretimi, 1970'lerde veya 1980'lerin başında birçok ülkede yasaklanmıştır (Liang ve ark. 2014). PCB'ler, çöp deponi sahalarından, atık yakma işlemi sırasında, kontamine olmuş yüzeylerden buharlaşmayla ve uygun olmayan bertaraf yöntemleri veya kazalar sonucunda çevreye yayılabilmektedirler (Wyrzykowska ve ark. 2006, Kosior ve ark. 2017). Uçuculukları nedeniyle dünya genelinde taşınabilmektedirler (Holt ve ark. 2016). Bu nedenle PCB üretmeyen ve kullanmayan ülkeler için de bir endişe haline gelmişlerdir (Ramos 2013).

Bu endişelerin sonucu olarak aktif ve pasif hava örnekleyicilerin yanında yosun, zeytin ağacı, çam ağacı gibi çeşitli bitkiler PCB kirlilik seviyelerinin izlenmesinde biyoindikatör olarak kullanılmıştır (Holoubek ve ark. 2000, Wyrzykowska ve ark. 2006, Rappolder ve ark. 2007, Sofuoglu ve ark. 2013, Odabasi ve ark. 2015, Holt ve ark. 2016, Baráková ve ark. 2017, Kosior ve ark. 2017). Dünyanın toprak yüzeyinin önemli bir kısmı bitkilerle kap olup bitkiler geniş yüzey alanları ve yapılarında bulunan vaks ve lipitler sayesinde havada bulunan kirleticileri bünyelerine alabilmektedirler (Lavin ve Hageman 2012). Ayrıca bitkiler atmosferik kirleticileri izlemenin ucuz ve kolay yollarındandır (Ratola ve ark. 2011, Lavin ve Hageman 2012, van Drooge ve ark. 2014). Bitki örtüsü yarı-uçucu organik bileşiklerin (YUOB'ler) atmosferik seviyelerinin belirtilmesinde ideal matris olarak kullanılmaktadır (Sinkkonen ve ark. 1996, Holoubek ve ark. 2000). Bu nedenledir ki Akdeniz ikliminin hakim olduğu Türkiye'de bol miktarda bulunan zeytin ağaçları ve çam ağaçları bu çalışmada tercih edilmiştir (Turan ve ark. 2011). Bu bitki türleri herdem yeşil yapraklara sahiptir ve bu yönüyle de PCB'lerin yerel ve bölgesel değişimlerinin izlenmesinde daha elverişlidirler (Holoubek ve ark. 2000, Sofuoglu ve ark. 2013). PCB'ler çoğunlukla yaprak yüzeyindeki mumsu kütikula ile veya stomalarla atmosferden bitkilere alınmaktadır (Steyaert ve ark. 2009, Odabasi ve ark. 2015). Bunun yanında kirlenmiş topraktan kökler yardımıyla alınıp ksilem ile bitkiye taşınmaktadır (Collins ve ark. 2006). Bu alım mekanizmaları PCB'lerin fiziko-kimyasal özelliklerine, çevresel koşullara ve bitkinin özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Holoubek ve ark. 2000, Collins ve ark. 2006).

Atmosferik KOK'lardan olan PCB'lerin zamansal ve mekânsal değişimleri iğneler, yapraklar ve dallar gibi ağaç bileşen örneklerinin analizi ile belirlenmektedir. Literatürde çam ağaçlarında PCB konsantrasyonlarının ölçülmesiyle ilgili çalışmalar geniş yer tutarken zeytin ağaçlarıyla ilgili çalışmaların henüz yaygınlaşmadığı görülmektedir. Yapılan çalışmayla çam ağaçları kadar zeytin ağaçlarının da Akdeniz ülkelerinde PCB konsantrasyonlarının izlenmesinde kullanılmasına katkı sağlanacaktır. Bu çalışmadaki ana amaç, Bursa'dan seçilmiş bölgelerdeki çam ağacı ve zeytin ağacı bileşenlerinde (iğne, yaprak, dal, zeytin) bu hava kirleticisinin konsantrasyonlarını belirlemek ve bu bölgelerdeki dağılımlarını incelemektir.

Bu çalışmadaki amaçlar aşağıdaki gibi özetlebilir:

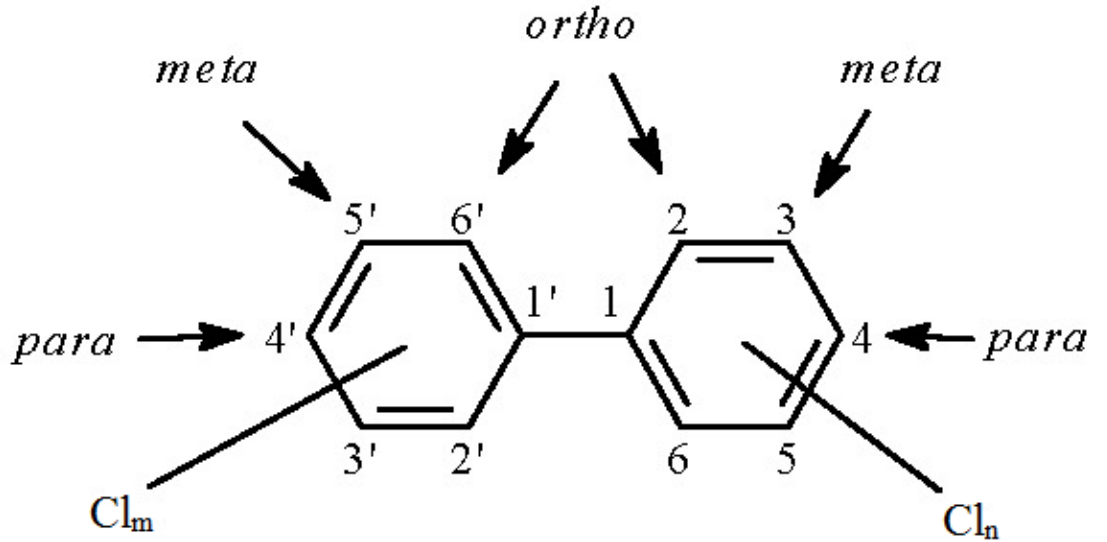
- (i) Bursa ili sınırları içerisinde belirlenen Bursa Uludağ Üniversitesi Gemlik Sunğipek Asım Kocabıyık Yerleşkesi ve Görükle Yerleşkesi bölgelerindeki zeytin ve çam ağacı bileşenlerindeki atmosferik PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi,
- (ii) Ölçülen PCB konsantrasyonlarının daha önceden yapılmış çalışmalarla karşılaştırılması,
- (iii) Örnekleme bölgelerindeki olası PCB kaynaklarının tespit edilmesidir.

Bu amaçlar doğrultusunda Bursa'da çokça yetişen zeytin ve çam ağacı türleri seçilmiştir. Zeytin ağacının (*Olea europaea*) yaprak ve dal örneklerinde ve çam ağacının (*Pinus nigra*) iğne ve dal örneklerinde PCB konsantrasyonları ölçülmüştür. Ayrıca hasat dönemine denk gelen zamanda zeytin örnekleri de alınmıştır. Örnekleme bölgelerinden biri kentsel (GK) ve diğer ikisi yarı-kırsal (U1-U2) özellik göstermektedir. Ağaç bileşeni örnekleri, bir yıllık dönemsel PCB kirlilik düzeylerini belirlemeye yönelik her ay düzenli bir şekilde toplanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Poliklorlu Bifeniller ve Özellikleri

PCB'ler, bifenil halkasına bağlanmış olan hidrojen atomlarının yerine bir ile on arasında klor atomunun bağlanmasıyla oluşmaktadır. Saf PCB bileşikler renksiz, tatsız ve kokusuzdur (Anonim 2000). PCB'ler aromatik hidrokarbonlardır ve KOK'ların önemli bir türüdür (Çetin ve ark. 2016). Kimyasal formülleri $C_{12}H_{(10-m-n)}Cl_{(m+n)}$, buradaki (m+n) iki halkadaki klor atomları sayısını ifade etmektedir. Karbon atomlarının pozisyonları bir halkada 1 ile 6, diğer halkada 1' ile 6' olarak numaralandırılmıştır. Klor atomları 2, 2', 6, 6' pozisyonlarına bağlanırsa orto (ortho), 3, 3', 5, 5' pozisyonlarına bağlanırsa meta ve 4 ve 4' pozisyonlarına bağlanırsa para olarak isimlendirilmektedir (IARC 2016). PCB'lerin genel kimyasal yapısı Şekil 2.1'de görülmektedir.



Şekil 2.1. PCB'lerin genel kimyasal yapısı (IARC 2016)

PCB'ler doğal olarak oluşmamakta olup bunların tamamı sentetik olarak elde edilmektedirler. Klor atomlarının sayısına ve pozisyonlarına bağlı olarak iki yüz dokuz PCB bileşiği (kongeneri) bulunmaktadır. Üretilmiş PCB kongenerlerinden yüz otuz adeti ticari amaçlı üretilmiş formülasyonlardır (Thomas 2006). PCB'ler termal kararlılıkları, elektrik akımına, asitlere ve bazlara olan dayanıklılıkları, alevlenmeyen yapıları nedeniyle yakın zamana kadar çoğunlukla elektrikli ekipmanlarda ve endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır (Anonim 1999, Stagakis ve ark. 2016). PCB'ler çevreye, bakımsız tehlikeli atık sahalarından, PCB atıklarının yasadışı ve uygunsuz boşaltılmasından, doğal rezervuarlardan buharlaşmayla (hava-su, hava-toprak gaz değişimi gibi), kontrolsüz atık yakmayla, kontamine olmuş yüzeylerden buharlaşmayla, transformatör ve kapasitör yağlarının sızmasıyla, sanayi tesislerinden kaynaklanan emisyonlar ile, PCB içeren ürünlerin veya materyallerin uygun olmayan bertarafı ve depolama yöntemleriyle veya kaza eseri açığa çıkmasıyla yayılabilmektedirler (Anonim 1999, Breivik ve ark. 2002, Wyrzykowska ve ark. 2006, Kosior ve ark. 2017). PCB'lerin ticari amaçla kullanımlarının 1920'de başladığı kabul edilmektedir. Dünya çapında PCB üretiminin 1,5 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (IARC 2016). Geçmişte PCB üreten başlıca ülkeler Avusturya, Çin, Çekoslovakya, Fransa, Almanya, İtalya, Japonya, Polonya, Rusya, İspanya, İngiltere ve Amerika Birleşik Devletleri'dir (Dönmez 2012).

1970'lerde Amerika'da ve 1980'lerde Avrupa'daki birçok ülkede toksisiteleri ve bozulmaya karşı dirençleri nedeniyle PCB'lerin üretimi ve kullanımı yasaklanmıştır (Yenisoy-Karakaş ve Gaga 2013, Stagakis ve ark. 2016). Ülkemizde, PCB'lerin kullanımının 1996 yılında yasaklanmasına ilişkin karar 1993 yılında resmi gazetede yayınlanmıştır (Resmi Gazete 11 Temmuz 1993, sayı: 21634). PCB'ler KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi kapsamındadır. Bu sözleşme, Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP) tarafından hazırlanan 22-23 Mayıs 2001 tarihinde Stockholm'de gerçekleştirilen Konferans'ta kabul edilmiş ve 2004 yılında yasal olarak yürürlüğe girmiştir (Betianu ve Gavrilescu 2006). Ülkemiz adına Çevre ve Şehircilik Bakanlığı 23 Mayıs 2001'de sözleşmeyi imzalamıştır (Falay 2016). Türkiye Büyük Millet Meclisi bu sözleşmenin onaylanmasını uygun bulmuştur ve 2009 yılında Bakanlar Kurulu

tarafından 5871 sayılı Kanun kabul edilmiştir (Resmi gazete 14 Nisan 2009, sayı: 27200). Temmuz 2009'da Stockholm Sözleşmesi Bakanlar Kurulu tarafından kabul edilmiş (Resmi gazete 30 Temmuz 2009, sayı: 27304) ve yasal prosedür Ocak 2010'da tamamlanmıştır (Kurt-Karakus ve ark. 2018). Sözleşme, PCB'lerin üretimini, kullanımını ve ticaretini ortadan kaldırmaya ve böylece insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmaya odaklanmaktadır. Sözleşme uyarınca, tarafların her türlü ekipmanda PCB kullanımının 2025 yılına kadar sonlandırılması zorunludur (Betianu ve Gavrilesu 2006). KOK'lara ilişkin Stockholm Sözleşmesi ile üretimleri ve kullanımları dünya çapında yasaklanmasına rağmen PCB'ler hala çevrede bulunmaktadır (Stagakis ve ark. 2016). Dolayısıyla PCB'ler çevre ve insan sağlığı üzerinde tehdit oluşturmaya devam etmektedir (Gedik ve Imamoglu 2011).

PCB'ler atmosferde gaz ve partikül fazda bulunurlar. Atmosferden kuru ve ıslak çökeltme ile uzaklaşabilmektedirler. Düşük molekül ağırlıklı PCB'ler gaz fazda bulunma eğilimindedirler (Anonim 2000). Bu nedenle partikül faza göre kaynaktan uzağa daha kolay taşınabilirler. Yüksek molekül ağırlıklı PCB'ler ise partikül fazda bulunma eğilimindedirler. Onlar ise damlacık şeklinde yağışlarla veya dünya yüzeyine çökeltme ile atmosferden uzaklaşmaktadır (Anonim 2000).

PCB'lerin klor atomu sayısına göre bazı özellikleri değişmektedir. Çizelge 2.1'de klor atomu sayısına göre PCB'lerin kimyasal özellikleri verilmiştir. PCB bileşiklerinin kaynama noktası, kalıcılığı ve biyolojik parçalanması klor atomu sayısı arttıkça artmaktadır (Dönmez 2012). Üç ve daha az klor atomuna sahip PCB bileşiklerinin buharlaşması daha yüksektir ve bu PCB bileşikleri suda da daha fazla çözünürler (Dönmez 2012). Bu nedenle dört ve daha fazla klor atomu bulunduran türlerin daha fazla lipofilik olduğu görülmektedir ve bunlar lipit ve organik çözücülerde kolayca çözülebilirler (Dönmez 2012). PCB'lerin buhar basıncı artan klor miktarı ile azalmaktadır. Klor miktarının fazla olduğu PCB türleri nispeten daha az uçucu olmaktadır ve atmosferde partikül fazda bulunmaktadır (IARC 2016). Yüksek klorlu PCB'ler yüksek oktanol-su dağılım sabiti (K_{OW}) değerlerine sahiptirler (IARC 2016).

Çizelge 2.1. Klor atomu sayısına göre PCB'lerin kimyasal özellikleri (Dönmez 2012)

PCB	Kaynama noktası (°C)	Buhar basıncı (25 °C'de, Pa)	Çözünürlük (g/m ³)	log K _{ow}
Mono	285	1,1	4,0	4,7
Di	312	0,24	1,6	5,1
Tri	337	0,054	0,65	5,5
Tetra	360	0,012	0,26	6,3
Penta	381	0,003	0,099	6,7
Hegza	400	0,006	0,038	7,1
Hepta	417	0,0002	0,014	7,5
Okta	432	0,00003	0,006	7,5
Nona	445	0,000006	0,002	7,9
Deka	456	0,000002	0,0008	8,3

2.2. PCB'lerin Taşınması ve Çevresel Etkileri

YUOB'lerin atmosferdeki akibetini belirleyen en önemli faktör gaz ve partikül faz arasındaki dağılımlarıdır. Çeşitli kaynaklardan yayılan gaz ya da partikül fazındaki PCB'ler atmosferde hava hareketi ile taşınmaktadır. PCB'lerin havadan başka bir çevresel ortama taşınması, gaz absorpsiyonu ve evaporasyonu, kuru ve ıslak çökme yoluyla gerçekleşir (Yeo ve ark. 2003, Falay 2016). PCB'lerin suya, toprağa ve canlı organizmalarda ıslak çökmeyle birikmesinde yağışlar etkin rol oynamaktadır. Aynı zamanda onlar kuru çökme ile doğrudan bitkinin üzerine çökelebilmektedir (Collins ve ark. 2006). Bitkiler, besin zincirinin tabanında yer alması nedeniyle PCB kirliliğinin insanlara ve hayvanlara geçmesinde başlangıç noktası kabul edilmektedir (Bakker 2000). PCB'ler yarı-uçucu özellikleri sebebiyle uzun mesafeler taşınabilen toksik bileşiklerdir (Silva ve ark. 2015). Biyolojik, kimyasal ve fotolitik anlamda kolay parçalanmamaları, çevrede kalıcı olmalarını sağlamaktadır (Ritter ve ark. 1995). Halojenli yapıları ve lipofilik özellikleri yağ dokuda birikmelerine sebep olmaktadır. Bu birikimler sebebiyle besin zincirine girmekte ve canlı organizmalarda yüksek biyolojik birikim göstermektedirler (Ritter ve ark. 1995, Holt ve ark. 2016). İnsanlar, hayvanlar ve diğer organizmalar yıllarca PCB'lere maruz kalmışlardır. Bu nedenle hem akut hem de kronik toksik etkiler bu organizmalarda görülmektedir. Bu bileşiklere kısa süreli bile

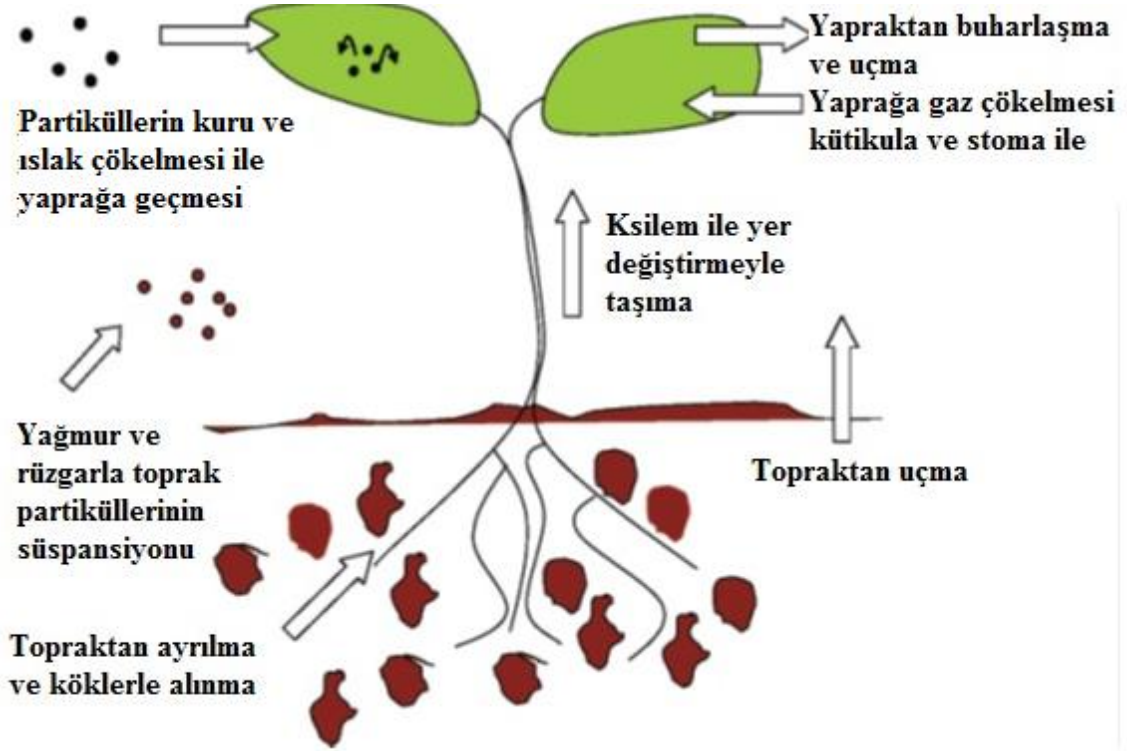
olsa yüksek dozda maruz (akut maruziyet) kalınması ölümlerle sonuçlanabilmektedir (Ritter ve ark. 1995). PCB'lerin kronik maruziyetinde ise insanlarda karsinolojik ve kardiovasküler etkilerinin yanında üreme, sinir, endokrin ve bağışıklık sisteminde ağır etkilere neden olabilmektedir (Mahmood ve ark. 2014, Kraft ve ark. 2017). Hareketsiz organizmalardan olan ağaçlar, çevrede hava kirleticilerine daima maruz kalmışlardır. Ağaçların hava ile ilişkili bölümlerinin (stoma, kütikula gibi) ve kirleticilerinin yapısal özellikleri bu zararlı bileşiklerin bitkilerde birikmesine neden olmuşlardır (Weiss ve ark. 2003). Bu bileşiklerin bitkilerde görülen toksik etkilerinin bazıları şu şekilde özetlenmiştir: klorofilde, yaprak hücrelerinde ve dokularda hasar, fotosentezde düşme, yapraklarda kloroz ve nekroz, yaşlı yapraklarda kayıp, stomaların tıkanması, döllemenin ve solunumun engellenmesi ve koyu renk tozdan dolayı yaprak sıcaklığının artmasıdır (Falay 2016, Yucedag ve Kaya 2016).

2.3. PCB'lerin Bitkideki Birikimi

Biyolojik izleme çevredeki organik kirleticilerin kirlilik seviyelerinin belirlenmesinde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Çevrede bulunan KOK'lar bitkilere geçmektedirler ve biyo–birikim ile besin zincirinden aktarılmaktadırlar (Mahmood ve ark. 2014). Organik kirleticilerin bitkilerin ana alım yolları Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Geniş yüzey alanları, vaksların ve lipitlerin varlığı bitkilerin yıllık KOK döngüsünde önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Mahmood ve ark. 2014). Bu özelliklerinden dolayı şehirlerde ve ülkelerde biyo–izleme için en çok bitkiler kullanılmıştır. Çam ağaçları (Wyrzykowska ve ark. 2006, Loganathan ve ark. 2008, Al Dine ve ark. 2015, Holt ve ark. 2016), zeytin ağaçları (Costopoulou ve ark. 2010, Sofuoglu ve ark. 2013) PCB'lerin izlenmesi için iyi ve kolay ulaşılabilir biyoindikatörlerdir.

PCB'ler fiziko–kimyasal özellikleri sebebiyle lipidik dokuları yani zeytin yaprağı, çam iğnesi, zeytin gibi bitkileri tercih etmektedir (Wenzel ve ark. 2002). PCB'ler atmosferden bitkiye yapraktaki stomalar ve kütikula ile veya dolaylı olarak topraktan kökler yardımıyla alınmaktadır (Ockenden ve ark. 1998, Weiss ve ark. 2003). PCB'ler topraktan bitki köklerine desopsiyon işlemiyle transfer olmaktadır ve sonrasında, bitki ksilemi ile taşınmaktadır. Bunların yanında gaz ve partikül faz çökmesiyle PCB'ler

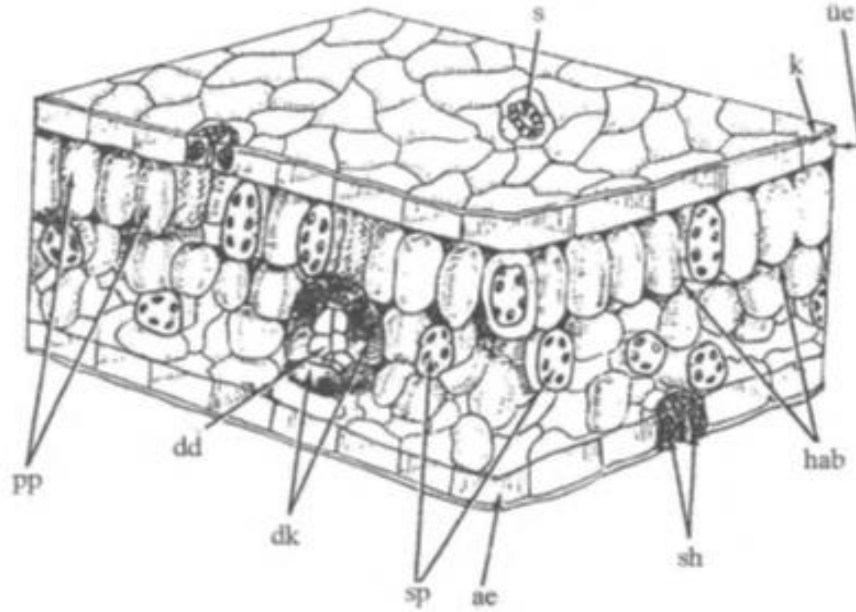
atmosferden yaprak yüzeyine adsorbe olmaktadır. Ardından vaksılı bitki kütikulası içine absorbe olmaktadır, veya yaprak yüzeyinden stomalar ile bitki içerisine gaz difüzyonu ile girmektedir ve bitki floemi ile taşınmaktadır (Ockenden ve ark. 1998, Weiss ve ark. 2003). PCB'ler yaprak yüzeyinde ve yaprak kütikula vaksında birikmektedir (Nizzetto ve ark. 2006).



Şekil 2.2. Organik kirleticilerin bitkilere ana alım yolları (Collins ve ark. 2006)

Yapraklar karmaşık bir yapıya sahiptir ve dört farklı hücreden oluşmaktadır. Bu hücreler: epidermis, mezofil, floem ve ksilemdir (Toker 2004). Epidermis, yaprağın dış yüzeyini örtmektedir ve epidermisin dış yüzünde vaksılı kütikula birikimi görülmektedir (Toker 2004). Stomalarda bu yapıda bulunmaktadır. Stoma sayıları ve kütikula tabakasının kalınlığı bitki türlerine göre değişmektedir (Toker 2004). Mezofil yaprağın orta kısmıdır ve ince çeperli parankimatik hücrelerden oluşmaktadır. Bu hücreler bol miktarda boşluğa sahiptir. Bu boşluklar stomalarla atmosfer arasında gaz değişimini sağlamaktadır (Toker 2004). Ksilem ve floem ağ sistemi oluşturarak yaprağın içine dağılmışlardır. Yaprakta, ksilem üstte, floem altta yer almaktadır. Floem ve ksilem bitkide taşıma görevindedirler (Toker 2004). Yapraktan bitkinin diğer bölümlerine ve

köklerden yapraklara su ve çeşitli maddeleri taşımaktadırlar (Toker 2004, Collins ve ark. 2006). Yaprığın yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir. Şekil 2.3’de yer alan s, stoma; k, kütikula; üe, üst epidermis; pp, palizat parenkiması; dd, damar demeti; dk, demet kını; sp, sünger parenkiması; ae, alt epidermis; sh, stoma hücreleri; hab, hücre arası boşluk olarak tanımlanmıştır (Toker 2004).



Şekil 2.3. Yaprığın Yapısı (Toker 2004)

Epidermis üzerinde bulunan stomalar atmosfer ile bitki arasındaki gaz değişimini gerçekleştirmektedir. Stomalarla, hava kirleticileri atmosferden doğrudan bitkiye alınmış olmaktadır (Falay 2016). Stomaların açılmasını ve bu açıklıklar sebebiyle gaz fazdaki kirleticilerin stomal difüzyonunu çeşitli faktörler etkilemektedir. Işık, hava nemi, su, rüzgâr hızı ve kirleticilerin etkisi bu faktörlerdendir (Weiss ve ark. 2003). Stomalarla alımın yanında gaz fazdaki kirleticiler kütikuladan da geçmektedir. Kütikula, biyopolimer kütinden ve kütin tabakasının içine yerleştirilmiş vaksli lipitten oluşan lipofilik membrandan meydana gelmiştir (Weiss ve ark. 2003). Bitki kütikulasının yağ bileşenleri bitkinin iç dokularındaki gaz fazındaki lipofilik KOK’ların kaynağı kabul edilmektedir (Weiss ve ark. 2003). PCB’lerin diğer kütikular membran bileşenlerine göre kütikular vaxslara daha yüksek çekim gücüne sahip olduğu bulunmuştur (Moeckel ve ark. 2008).

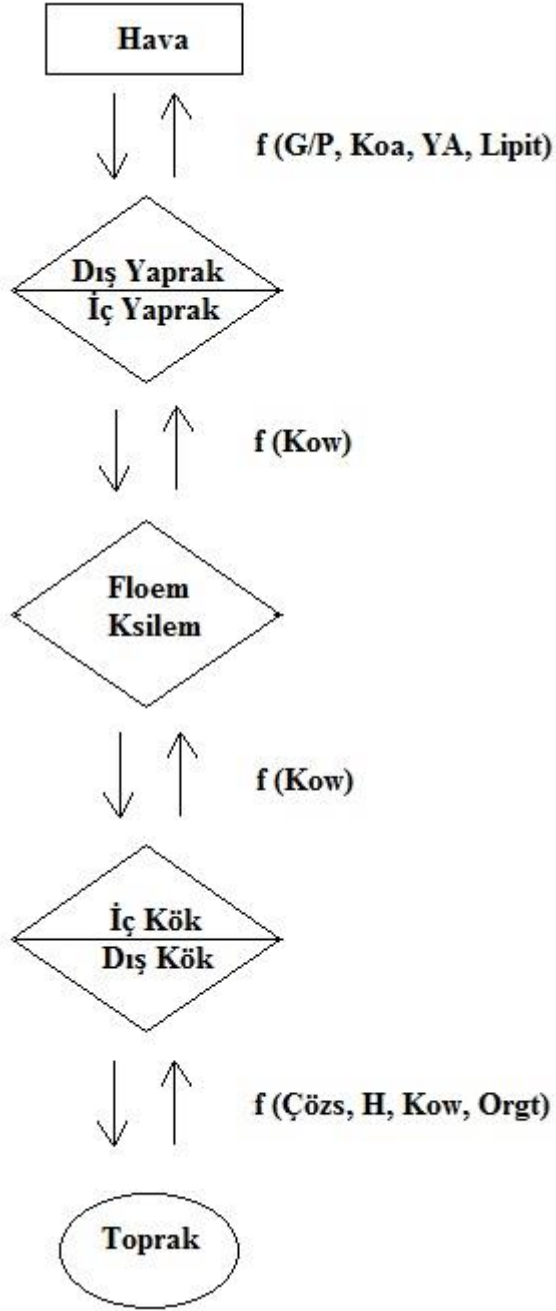
PCB'lerin kütikular vaksı adsorplandığı ve yaprağın iç bölümlerine yayıldığı düşünülmektedir (Holt ve ark. 2016). Ayrıca partiküllere bağlı PCB'ler ve düşük uçuculuğa sahip PCB'ler bitkinin yüzeyinde birikmektedirler veya bitki kütikulası tarafından alınmaktadır (Weiss ve ark. 2003).

2.4. PCB'lerin Bitkiye Geçiş Mekanizmaları

PCB'lerin bitkiye girdiği çeşitli mekanizmalar vardır. Kirleticilerin alım mekanizması ve fonksiyonları Şekil 2.4'de gösterilmiştir. PCB'ler kirlenmiş topraktan köklere geçerek bitkiye girebilmektedir ve bitki ksilemi ile bitki içinde yer değiştirebilmektedir (Simonich ve Hites 1995). Ksilem, suyu terleme yoluyla köklerden yapraklara kadar taşımaktadır (Simonich ve Hites 1995). Ayrıca gaz ve partikül faz PCB'ler yaprağın vaksı kütikulası üzerine çökerek atmosferden bitkiye girebilmektedir veya stomalar boyunca gaz difüzyonu ile alınarak atmosferden bitkiye geçmektedir ve bitki floemi ile bitki içinde yer değiştirebilmektedir (Simonich ve Hites 1995). Floem, fotosentez ürünlerini köklere ve diğer bitki dokularına taşımaktadır (Simonich ve Hites 1995). Bu alım yolları çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bunlar kirleticinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (sudaki çözünürlüğü, lipofilikliği, Henry sabiti ve buhar basıncı), çevresel şartlar (ortam havası sıcaklığı, toprağın organik içeriği ve yağışlar) ve bitki türünün özellikleri (yaprağın yüzey alanı, lipit içeriği ve stoma sayısı) olarak sıralanmaktadır (Simonich ve Hites 1995).

2.4.1. Topraktan bitkiye geçiş

Şekil 2.4'de gösterildiği gibi PCB'lerin bitki kökleriyle topraktan alımında öncelikli olarak onların sudaki çözünürlüğüne, Henry sabitine ve oktanol-su dağılım sabitine (K_{OW}) bağlıdır. Diğer faktörler ise toprağın organik içeriği ve bitki türleridir (Simonich ve Hites 1995). PCB'lerin bitkiye alımında en önemli parametrelerden biri sudaki çözünürlüğüdür. Yüksek çözünürlüğe sahip PCB bileşikleri bitki köklerinde birikmektedir ve bitkiye alınmaktadır (Simonich ve Hites 1995).



Şekil 2.4. Kirleticilerin alım mekanizması ve fonksiyonları (Simonich ve Hites 1995)

Şekil 2.4’de G/P, gaz–partikül dağılımı; Koa, oktanol–hava dağılım sabiti; YA, bitki yüzey alanı; Lipit, bitki lipit konsantrasyonu; Kow, oktanol–su dağılım sabiti; Çözs, sudaki çözünürlüğü; H,(Henry sabiti; Orgt, toprağın organik içeriği ve bitki türü bitkiye alım mekanizması fonksiyonlarıdır (Simonich ve Hites 1995).

Diğer önemli bir parametre oktanol–su dağılım sabitidir. PCB’lerin LogK_{OW} değeri 0,5 ve 4 arasında ise hidrofilitir (Simonich ve Hites 1995). Bu PCB’ler dış kökten iç kök içine hareket edebilmektedir ve ksilem tarafından kısa tepki süreleriyle bitkiye çekilmektedir (Simonich ve Hites 1995). Lipofilisitelere bağlı olarak bitki içinde dağılmaktadırlar (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006). Hidrofilik PCB’ler bitki içerisinde yer değiştirebildiklerinden, önemli ölçüde metabolize edilebilmektedirler (Simonich ve Hites 1995). PCB’lerin LogK_{OW} değeri > 4 ise lipofilitir (Simonich ve Hites 1995). Bu PCB’ler iç kök içine hareket edememektedirler ve ksilem tarafından bitkiye çekilememektedirler. Lipofilik PCB’ler kök epidermisine veya toprak parçacıklarına tutunabilmektedirler (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006). Ayrıca lipofilik PCB’ler bitki içerisinde yer değiştiremediklerinden, önemli ölçüde metabolize de edilememektedirler (Simonich ve Hites 1995). Bir diğer önemli parametre ise Henry sabitidir. Birimsiz Henry sabiti 10^{-4} ’ten büyük ise bileşikler topraktan ve bitkiden ziyade atmosferde gaz fazda kalma eğilimindedir (Collins ve ark. 2006).

2.4.2. Havadan bitkiye geçiş

PCB’ler için ana birikim mekanizması havadan yaprak yüzeyi boyunca alımdır. Şekil 2.4’te gösterildiği gibi bu PCB’lerin yaprakta birikmesi atmosferdeki gaz–partikül dağılımlarına, oktanol–hava dağılım sabitine (K_{OA}), bitkinin yaprak yüzey alanına ve lipit konsantrasyonuna bağlıdır (Simonich ve Hites 1995). Farklı PCB türleri atmosferde farklı davranışlar sergilemektedirler. PCB’lerin atmosferde gaz ya da partikül fazında bulunmaları ortam havası sıcaklığına, havada bulunan partikül maddenin yapısına ve partikül bileşiğin fiziksel–kimyasal özelliklerine bağlıdır (Falay 2016). Uçuculuğu yüksek PCB türleri gaz difüzyonuyla birikmektedir ve bunların yaprak ve hava arasındaki dağılımı dengeye ulaşabilmektedir (Horstmann ve Mclachlan 1998). Topraktan serbest atmosfere uçabilen gaz fazdaki PCB’ler bitki yaprağına stomalar ve kütikula ile girebilmektedir (Collins ve ark. 2006). Stomalar genellikle sadece atmosferde gaz fazda bulunan PCB’ler için önemli bir alım yolu sayılmaktadır. Yapraklara stoma veya kütikula yoluyla giren PCB’ler hücreler arası hava boşluklarına yayılmaktadır ve komşu bitki dokularının sulu ve lipofilik fazlarına ayrılmaktadır

(Riederer 1990, Collins ve ark. 2006). Lipofilik yaprak dokuları iç lipitleri (membran lipitler, depo lipitler, reçineler ve esans yağlar) ve yüzey lipitlerini (kütin ve kütikular vaks) içermektedir (Riederer 1990, Collins ve ark. 2006). Oktanol–hava dağılım sabiti lipofilik PCB’lerin yaprak yüzeylerine sorpsiyonunu anlamada önemli bir parametredir (Simonich ve Hites 1995). LogK_{OA} değeri $< 8,5$ olduğu bileşiklerde bitkiye alımda birincil mekanizma gaz çökmesidir ve yaprak ile hava arasında dengeye ulaşıldığında bitkide daha yüksek LogK_{OA} değerine sahip bileşiklere göre daha az birikmektedirler (Simonich ve Hites 1995). Bu bileşiklerin LogK_{OA} değerleri 8,5–11 arasındadır. Bitkiye alımda gaz değişimi birincil mekanizmadır fakat bu alım kinetik olarak sınırlıdır ve dengeye ulaşmamaktadır. Son olarak da LogK_{OA} değeri > 11 olan bileşikler havadaki partiküllere bağlıdır ve yaprak yüzeyine çökelmektedirler (Böhme ve ark. 1999, McLachlan 1999, Collins ve ark. 2006).

Rüzgârların etkisiyle toprak partiküllerinin havalanmasıyla topraktan ve havadaki partiküllere bağlı olarak atmosferden PCB’ler kuru ve ıslak çökellemeyle bitki yaprak yüzeyine tutunmaktadırlar. Islak çökelleme yağışlarla, hem gaz hem de partikül fazdaki bileşiklerin yıkanması olarak tanımlanmaktadır. Ayrıca ıslak çökelleme; sis, sis bastırırken ve çiy oluşumu sırasında da olabilmektedir (Falay 2016). Havada askıda bulunan partiküllerin yaprak yüzeylerine kuru çökelleme difüzyon, adsorpsiyon, impaksiyon ve çökelleme işlemlerini kapsamaktadır (Collins ve ark. 2006). Partiküllerin çökelleme hızını ve tutunma hızını yaprağın yüzey alanı ve yaprak kıllarının varlığı etkilemektedir (Collins ve ark. 2006). Çökellen partiküller ve bitki yaprağı arasındaki temas süresince partiküllere bağlı PCB’ler bitki kütikulası içine yayılmakta, lipofilik dokulara adsorbe olmakta veya yaprağın hücre içi depolama bölümlerine geçmektedir. Bitki kütikulası, kütin matriksine gömülmüş kütikular vakslardan meydana gelen dış çepere ve çoğunlukla kütin matriksinden oluşan iç hacim elemanlarına ayrılmaktadır. Kütikulanın iç hacim elemanlarına absorbe olan lipofilik PCB’ler epidermisten yaprak içlerine daha kolay geçebilmektedirler (Riederer 1990, Collins ve ark. 2006, Moeckel ve ark. 2008). Organik kirleticilerin sorpsiyon derecesi çeşitli yaprak yüzeylerine göre büyük ölçüde değişebilmektedir ve birikimdeki farklılıklar, bitki lipit konsantrasyonundaki ve bitki yüzey alanındaki farklılıklar ile kısmen açıklanabilmektedir (Simonich ve Hites 1994). Moeckel ve ark. (2008) bitki vakslarının

bileşiminin, PCB birikim kapasitesini etkilediğini tespit etmiştir. Tato ve ark. (2011) ekstrakte edilebilir lipit içeriğinin biyo–birikimi etkilediğini bildirmiştir. Bertolotti ve Gialanella (2014), makalelerinde yüksek yüzey alanlı çam iğnelerinin, geniş yapraklılara göre daha yüksek çökeltme oranı olduğunu belirtmiştir. Odabasi ve ark. (2015) makalesinde yüksek lipit içeriğinin KOK'ların depolanmasında ve birikmesinde rol oynadığını belirtmiştir.

2.5. PCB Seviyelerinin Belirlenmesine Yönelik Yapılan Çalışmalar

PCB'lerin biyoyolojik olarak birikme özelliklerinden dolayı dünyada çeşitli bölgelerde ağaç bileşenlerindeki konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Literatürde yer alan ağaç bileşenlerinde ölçülen PCB konsantrasyonları Çizelge 2.2'de verilmiştir. Ağaç bileşenlerinde ölçülen PCB seviyeleri genellikle Kuru Ağırlık (KM) cinsinden verilmiştir. Islak Ağırlık (IA) olarak belirtilen çalışmalarda mevcuttur. Bu çalışma, 2016 yılında Bursa'da zeytin ve çam ağaçlarından toplanan örnekler analiz edilmiştir ve PCB konsantrasyonları belirlenmiştir. Literatürde zeytin ağacı bileşenlerinde PCB konsantrasyonlarının ölçüldüğü çalışmalar ile sıklıkla karşılaşılmadığından çam ağacı bileşenlerinde belirlenen PCB konsantrasyonları ile karşılaştırma yapılmıştır.

Bu çalışmada, zeytin yaprağı örneklerinde çözünmüş fazda 82 PCB türünün toplam PCB (Σ_{82} PCB) konsantrasyonları kentsel bölgede 5,06 ile 27,04 ng/g KM ve ikinci yarı–kırsal bölgede 3,41 ile 15,23 ng/g KM arasında değişmiştir. Bunun yanında zeytin yaprağının yüzeyinden elde edilen partikül fazda Σ_{82} PCB konsantrasyonları kentsel bölgede 2,95 ile 15,67 ng/g KM ve ikinci yarı–kırsal bölgede 0,88 ile 2,24 ng/g KM aralığında değişmiştir. Kentsel bölgede Ağustos ayında zeytin meyvesi örneğinde Σ_{82} PCB konsantrasyonu 13,42 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada kentsel bölgede ölçülen zeytin yaprağı örneklerindeki toplam PCB konsantrasyonları, ikinci yarı–kırsal bölgede raporlanmış değerlerden yüksek bulunmuştur. Kentsel bölgedeki bu PCB artışına, şehir merkezi, sanayi tesisleri ve Marmara Denizi'ndeki buharlaşmalardan kaynaklanan emisyonların sebep olabileceği düşünülmüştür (Günindi ve Taşdemir 2010, Birgül ve ark. 2017).

Çizelge 2.2. Literatürde yer alan ağaç bileşenlerinde ölçülen PCB konsantrasyonları

Örnekleme bölgesi	Yer	Yıl	Ağaç bileşeni	ΣPCB (ng/g)	Kaynak
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	Zeytin yaprağı	Σ ₈₂ PCB= 5,06–27,04 (çözünmüş) Σ ₈₂ PCB= 2,95–15,67 (partikül)	Bu çalışma
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık zeytin dalı	Σ ₈₂ PCB= 6,50–14,61	Bu çalışma
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	İki–yıllık zeytin dalı	Σ ₈₂ PCB= 6,54–15,32	Bu çalışma
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	Zeytin	Σ ₈₂ PCB= 13,42	Bu çalışma
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam iğnesi	Σ ₈₂ PCB= 4,94–10,98 (çözünmüş) Σ ₈₂ PCB= 2,00–8,99 (partikül)	Bu çalışma
Kentsel	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam dalı	Σ ₈₂ PCB= 2,76–10,36	Bu çalışma
Birinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam iğnesi	Σ ₈₂ PCB= 1,70–5,30	Bu çalışma
Birinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam dalı	Σ ₈₂ PCB= 1,73–3,48	Bu çalışma
Birinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	İki–yıllık çam dalı	Σ ₈₂ PCB= 1,69–5,83	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Zeytin yaprağı	Σ ₈₂ PCB= 3,41–15,23 (çözünmüş) Σ ₈₂ PCB= 0,88–2,24 (partikül)	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık zeytin dalı	Σ ₈₂ PCB= 1,85–6,04	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	İki–yıllık zeytin dalı	Σ ₈₂ PCB= 2,16–15,00	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam iğnesi	Σ ₈₂ PCB= 1,46–8,51	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	İki–yıllık çam iğnesi	Σ ₈₂ PCB= 2,35–9,00	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	Bir–yıllık çam dalı	Σ ₈₂ PCB= 0,42–6,90	Bu çalışma
İkinci yarı–kırsal	Bursa, Türkiye	2016	İki–yıllık çam dalı	Σ ₈₂ PCB= 0,84–7,16	Bu çalışma
Endüstriyel/ Kentsel	Çek Cumhuriyeti	2008	İki–yıllık çam iğnesi	Σ ₇ PCB= 7,00–7,90	Baráková ve ark. 2017
Endüstriyel/ Kentsel	Çek Cumhuriyeti	2008	Kısa sürgün	Σ ₇ PCB= 4,00–12,00	Baráková ve ark. 2017
Yerleşim	Almanya	2014–2015	İki–yıllık çam iğnesi	Σ ₁₄ PCB= 20,00–535,00	Klees ve ark. 2017
Endüstriyel/ Kırsal	Aliğa, Türkiye	2010	Bir–yıllık çam iğnesi	Σ ₄₁ PCB= 0,75–37,50	Falay 2016
Endüstriyel/ Kırsal	Aliğa, Türkiye	2010	İki–yıllık çam iğnesi	Σ ₄₁ PCB= 0,69–220,0	Falay 2016
Endüstriyel/ Kırsal	Aliğa, Türkiye	2010	Çam dalı	Σ ₄₁ PCB= 0,41–14,70	Falay 2016

Çizelge 2.2. Literatürde yer alan ağaç bileşenlerinde ölçülen PCB konsantrasyonları (Devam)

Örnekleme bölgesi	Yer	Yıl	Ağaç bileşeni	Σ PCB (ng/g)	Kaynak
Endüstriyel/ Kırsal	İskenderun, Türkiye	2010	Bir-yıllık çam iğnesi	Σ_{41} PCB= 1,19–45,60	Falay 2016
Endüstriyel/ Kırsal	İskenderun, Türkiye	2010	İki-yıllık çam iğnesi	Σ_{41} PCB= 1,38–105,0	Falay 2016
Endüstriyel/ Kırsal	İskenderun, Türkiye	2010	Çam dalı	Σ_{41} PCB= 0,52–8,80	Falay 2016
Kentsel	Çek Cumhuriyeti	2011	Yarım-yıllık çam iğnesi	Σ_{18} PCB= 2,55	Holt ve ark. 2016
Endüstriyel	Çek Cumhuriyeti	2011	Yarım-yıllık çam iğnesi	Σ_{18} PCB= 2,22–5,47	Holt ve ark. 2016
Kentsel/ Kırsal	Fransa	2013	Bir-yıllık çam iğnesi	Σ_{11} PCB= 0,20–2,70	Al Dine ve ark. 2015
–	Aydın, Türkiye	2008	Zeytin yaprağı	Σ_{12} PCB= 68,7–248	Sofuoğlu ve ark. 2013
Kentsel/ Kırsal	Polonya	2002	Bir-yıllık İskoç çam iğnesi	Σ_{117} PCB= 2,70–49,0	Falandysz ve ark. 2012
Kentsel	İsveç	2011	Yarım-yıllık çam iğnesi	Σ_{13} PCB= 0,23–0,47	Getachew 2012
Kırsal	İsveç	2011	Yarım-yıllık çam iğnesi	Σ_{13} PCB= 0,12–0,21	Getachew 2012
Kentsel	ABD	1999	Bir-yıllık çam iğnesi	Σ_{41} PCB= 5,20–12,00	Loganathan ve ark. 2008
Endüstriyel	ABD	2001– 2002	Bir-yıllık çam iğnesi	Σ_{41} PCB= 1,19–8,40	Loganathan ve ark. 2008
Kontamine	ABD	1997	Bir-yıllık çam iğnesi	Σ_{41} PCB= 15,00–34,00	Loganathan ve ark. 2008
Kırsal	Almanya	2000– 2004	Bir-yıllık alaçam filizi	Σ_{18} PCB= 0,75–1,96	Rappolder ve ark. 2007
Dağlık	İspanya	2002	Çam iğnesi	Σ_6 PCB= 3,00–4,80	Grimalt ve van Drooge 2006
Kırsal	Polonya	2002	Bir-yıllık İskoç çam iğnesi	Σ_{111} PCB= 2,78–50,10	Wyrzykowska ve ark. 2006
Endüstriyel/ Kentsel	Japonya	1999	Çam iğnesi	Σ_{111} PCB= 3,77–72,50	Wyrzykowska ve ark. 2006
Kentsel	Hırvatistan	1998– 2000	Çam iğnesi	Σ_7 PCB= 0,12–8,31	Romanić ve Krauthacker 2004
Kırsal	Norveç	1994	Çam iğnesi	Σ_{53} PCB= 0,62–1,69	Ockenden ve ark. 1998
Kırsal	Birleşik Krallık	1994	Çam iğnesi	Σ_{33} PCB= <0,28–8,70	Tremolada ve ark. 1996

Bu çalışmada zeytin yapraklarında çözünmüş belirlenmiş konsantrasyon aralığı Çek Cumhuriyeti'nde iki-yıllık çam iğnelerinde Baráková ve ark. (2017) tarafından raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığından daha geniş bulunmuştur. Aliaga, Türkiye'de ve İskenderun Türkiye'de endüstriyel ve kırsal bölgede 2010 yılında bir-yıllık ve iki-yıllık çam iğnelerinde yapılan çalışmada minimum toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmada zeytin yapraklarında çözünmüş fazda daha yüksek tespit edilmiştir. Aynı çalışmada belirlenmiş maksimum toplam PCB konsantrasyonları ise bu çalışmada daha düşük tespit edilmiştir (Falay 2016). Klees ve ark. (2017) 2014-2015 yılları arasında Almanya'da bir-yıllık çam iğnelerinde yapmış olduğu çalışmada 14 PCB türü tespit etmiş ve toplam PCB konsantrasyonlarının 20 ile 535 ng/g KM arasında değiştiğini belirtmiştir. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında, Klees ve ark. (2017) tarafından raporlanmış değerler oldukça yüksek bulunmuştur. Konsantrasyonlarda oluşan bu artışa, örnekleme bölgesinde yüksek PCB salınımına sebep olabilecek elektronik atık geri dönüşüm tesisine yakın olması gösterilebilmektedir. Birleşik Krallık'ta (Tremolada ve ark. 1996), Norveç'te (Ockenden ve ark. 1998), Hırvatistan'da (Romanić ve Krauthacker 2004) ve İspanya'da çam iğnesi örneklerinde (Grimalt ve van Drooge 2006), Almanya'da bir-yıllık alaçam filizi örneklerinde (Rappolder ve ark. 2007), İsveç'te yarım-yıllık çam iğnesi örneklerinde (Getachew 2012), Fransa'da bir-yıllık çam iğnesi örneklerinde (Al Dine ve ark. 2015), Çek Cumhuriyeti'nde yarım-yıllık çam iğnesi örneklerinde (Holt ve ark. 2016) yapılan çalışmalarda toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmada zeytin yaprağı örneklerinde çözünmüş fazda ölçülen toplam PCB konsantrasyonlarından oldukça düşük bulunmuştur. Örnek çalışmalar çam iğneleri ile yapılmış iken bu çalışma zeytin yaprakları ile yapılmıştır. Bu durum bitki türünün özelliklerinden (yaprağın yüzey alanı, lipit içeriği ve stoma sayısı) kaynaklanan bir farkı meydana getirmektedir (Simonich ve Hites 1995). Örnek çalışmalarda kullanılan ağaç türünün yanında PCB tür ve kaynak çeşitliliğinin belirlenen konsantrasyonlarla ilişkili olduğu da görülmektedir. Sofuoğlu ve ark. (2013) 2008 yılında Aydın, Türkiye'de zeytin yapraklarında yapmış olduğu çalışmada ki toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmadan daha yüksektir.

Zeytin yaprağı örneklerindeki çözünmüş fazdaki toplam PCB konsantrasyonları, Loganathan ve ark. (2008) tarafından bir-yıllık çam iğnelerinde geçmişte PCB kullanılan endüstriyel tesisin bulunduğu bölgede raporlanmış değerlerden yüksek iken PCB olduğu bilinen sınırlandırılmış kontamine bölgede raporlanmış değerlerden düşük bulunmuştur. Bu çalışmada PCB konsantrasyon aralığı kentsel bölgede belirlenen aralıktan daha geniş bulunmuştur (Loganathan ve ark. 2008). Polonya’da bir-yıllık İskoç çam iğnelerinde Falandysz ve ark. (2012) tarafından raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığı bu çalışmadaki zeytin yaprakları çözünmüş fazında raporlanmış konsantrasyonlar aralığından daha yüksektir. Polonya’da kırsal bölgede bir-yıllık İskoç çam iğnelerinde Wyrzykowska ve ark. (2006) tarafından raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığı bu çalışmada raporlanmış konsantrasyon aralığından yüksek tespit edilmiştir. Wyrzykowska ve ark. (2006) makalesinde Japonya’da kentleşmiş ve ağır sanayileşmiş bölgede çam iğnesi örneklerinde toplam PCB konsantrasyonlarının aralığı bu çalışmadaki konsantrasyon aralığından daha yüksek raporlamıştır. Konsantrasyonlarda oluşan bu farklılıklar, PCB emisyonlarının yerel ve uzun menzilli atmosferik taşınımının ağaç bileşenlerindeki konsantrasyonlara olan etkisini göstermektedir. Bu çalışmada zeytin yaprağında ölçülen PCB konsantrasyonları literatürde rapor edilmiş değerler arasında kalmıştır (Çizelge 2.2).

Bir-yıllık çam iğnesi örneklerindeki toplam PCB konsantrasyonları incelendiğinde birinci yarı-kırsal bölgede 1,70 ile 5,30 ng/g KM ve ikinci yarı-kırsal bölgede 1,46 ile 8,51 ng/g KM arasında değiştiği belirlenmiştir. Bir-yıllık çam iğnelerinde sadece kentsel bölgede partikül ve çözünmüş faz ayırımına bakılmıştır ve Σ_{82} PCB konsantrasyonları çözünmüş fazda 4,94 ile 10,98, ng/g KM ve partikül fazda 2,00 ile 8,99 ng/g KM aralığında değiştiği tespit edilmiştir. Çözünmüş ve partikül faz konsantrasyonlarında oluşması muhtemel farklılıkların daha net ortaya konulabilmesi için tozunmanın fazla olduğu kentsel bölgede faz ayırımına bakılmıştır. Bu çalışmada kentsel bölgede ölçülen bir-yıllık çam iğnesi örneklerindeki toplam PCB konsantrasyonları, birinci ve ikinci yarı-kırsal bölgelerde raporlanmış değerlerden yüksek bulunmuştur. Kentsel örnekleme bölgesi PCB emisyonlarına sebep olabilecek kaynaklara daha yakın konumdadır. Bu nedenle bu bölgede yüksek PCB konsantrasyonlarının ölçülmesi beklenen bir sonuçtur. Sadece ikinci yarı-kırsal

bölgeden toplanan iki-yıllık çam iğnesi örneklerinde Σ_{82} PCB konsantrasyonları 2,35 ng/g KM'den 9 ng/g KM'ye değişmiştir. Aynı bölgedeki bir-yıllık çam iğnesi konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuç, kirleticilere uzun süre maruz kalındığında daha yüksek birikim sağlandığına işaret etmektedir (Odabasi ve ark. 2016). Bu çalışmada ölçülen bir-yıllık çam iğnesi örneklerindeki toplam PCB konsantrasyonları, çam iğnesinde Ockenden ve ark. (1998), çam iğnesinde Grimaalt ve von Drooge (2006), bir-yıllık alaçam filizinde Rappolder ve ark. (2007), yarım-yıllık çam iğnesinde Getachew ve ark. (2012) ve bir-yıllık çam iğnesinde Al Dine ve ark. (2015) tarafından raporlanmış değerlerden yüksek bulunmuştur. Örnek çalışmalardaki PCB tür sayıları 6 ile 53 arasında değişmektedir. Bu nedenle PCB tür ve kaynak çeşitliliğinin çam iğnelerinde belirlenen konsantrasyonlarla doğrudan ilişkili olduğu düşünülmüştür. Klees ve ark. (2017) yapmış olduğu çalışmada toplam PCB konsantrasyonlarını bu çalışmadan oldukça yüksek belirlemiştir. Bunun sebebi, örnekleme bölgesine elektronik atık geri dönüşüm tesisinde bulunan elektrikli ekipmanlar gibi kapalı sistemlerden PCB'lerin sızıntı ve buharlaşma ile ulaşması sayılabilmektedir. Aliğa, Türkiye'de ve İskenderun, Türkiye'de endüstriyel ve kırsal bölgede 2010 yılında bir-yıllık çam iğnelerinde yapılan çalışmada toplam PCB konsantrasyon aralıkları bu çalışmadaki bir-yıllık çam iğnelerinden daha geniş tespit edilmiştir (Falay 2016). Çek Cumhuriyeti'nde kentsel bölgeden toplanan yarım-yıllık çam iğnelerinde ve bir-yıllık çam iğnelerinde toplam PCB konsantrasyon aralıklarından, bu çalışmada kentsel ve yarı-kırsal bölgelerdeki bir-yıllık çam iğnelerindeki toplam PCB konsantrasyon aralıkları daha geniş bulunmuştur (Holt ve ark. 2016). Falandysz ve ark. (2012) makalesinde Polonya'da kentsel ve kırsal bölgelerde bir-yıllık İskoç çam iğnesi örneklerinde toplam PCB konsantrasyonlarını bu çalışmadaki yarı-kırsal bölgelerden daha yüksek ve kentsel bölgeden daha düşük raporlamıştır. Bu çalışmadaki bir-yıllık çam iğnesi örneklerindeki toplam PCB konsantrasyonları, Loganathan ve ark. (2008) tarafından bir-yıllık çam iğnelerinde kentsel bölgede raporlanmış değerlerden ve PCB'lerle kontamine olmuş bölgede raporlanmış değerlerden düşük bulunmuştur. Endüstriyel bölgede ise toplam PCB konsantrasyon aralığı bu çalışmada yarı-kırsal bölgelerde raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığından yüksektir fakat kentsel bölgedeki toplam PCB konsantrasyonlarından düşüktür (Loganathan ve ark. 2008). Hırvatistan'da çam iğnesi

örneklerinde (Romanić ve Krauthacker 2004) raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığı birinci yarı-kırsal bölge konsantrasyon aralığından daha yüksektir. İkinci yarı-kırsal ve kentsel bölgede raporlanmış toplam PCB konsantrasyonları Romanić ve Krauthacker (2004) tarafından ölçülmüş değerlerden daha yüksek tespit edilmiştir. Wyrzykowska ve ark. (2006) makalesinde Polonya'da kırsal bölgede bir-yıllık İskoç çam iğnelerinde ve Japonya'da kentleşmiş ve ağır sanayileşmiş bölgede çam iğnelerinde toplam PCB konsantrasyonlarını, bu çalışmadaki birinci ve ikinci yarı-kırsal bölge ile karşılaştırıldığında daha yüksek bildirmiştir. Bu çalışmada elde edilen değerler kentsel bölgedeki konsantrasyon aralığı ile karşılaştırıldığında Wyrzykowska ve ark.'nın (2006) konsantrasyon aralıklarının daha geniş olduğu belirlenmiştir. Birleşik Krallık'ta çam iğnesi örneklerinde (Tremolada ve ark. 1996) toplam PCB konsantrasyon aralığının bu çalışmadan daha geniş olduğu raporlanmıştır.

Çek Cumhuriyeti'nde iki-yıllık çam iğnelerinde Baráková ve ark. (2017) tarafından raporlanmış minimum toplam PCB konsantrasyonu bu çalışmadaki ikinci yarı-kırsal bölgede iki-yıllık çam iğnelerinde raporlanmış minimum toplam PCB konsantrasyonundan yüksek iken maksimum toplam PCB konsantrasyonu bu çalışmadaki maksimum toplam PCB konsantrasyonundan düşüktür. Aliğa, Türkiye'de ve İskenderun, Türkiye'de endüstriyel ve kırsal bölgede 2010 yılında iki-yıllık çam iğnelerinde yapılan çalışmada toplam PCB konsantrasyon aralığı, bu çalışmadaki iki-yıllık çam iğnelerinden daha geniş tespit edilmiştir (Falay 2016). Meteorolojik koşulların, yerel kaynakların ve atmosferik taşınımın etkisiyle çam iğnelerinde belirlenen konsantrasyonlarda farklılıklar tespit edilmektedir. Bu çalışmada bir-yıllık ve iki-yıllık çam iğnelerinde çam ölçülen PCB konsantrasyonları literatürde rapor edilmiş değerler arasında belirlenmiştir (Çizelge 2.2).

Bu çalışmada, bir-yıllık zeytin dalı örneklerinde Σ_{82} PCB konsantrasyonları kentsel bölgede 6,50 ng/g KM'den 14,61 ng/g KM'ye ve ikinci yarı-kırsal bölgede 1,85 ng/g KM'den 6,04 ng/g KM'ye değişmiştir. Bunun yanında iki-yıllık zeytin dalı örneklerinde Σ_{82} PCB konsantrasyonlarının aralığı kentsel bölgede 6,54 ile 15,32 ng/g KM olarak belirlenmiştir ve ikinci yarı-kırsal bölgede bu aralık 2,16 ng/g KM'den 15,00 ng/g KM'ye değişmiştir. Kentsel özellikteki bölgede yarı-kırsal

özelliğindeki bölgelerden daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında benzer sonuca ulaşmıştır. Bu çalışmada raporlanmış bir-yıllık zeytin dallarıyla kısa sürgünlerde belirlenen toplam PCB konsantrasyonları (Baráková ve ark. 2017) karşılaştırıldığında ikinci yarı-kırsal bölgeden oldukça fazla ve kentsel bölgeden düşük oldukları belirlenmiştir. Aliğa, Türkiye’de çam dallarındaki toplam PCB konsantrasyon aralığı hem kentsel hem ikinci yarı-kırsal bölgeden toplanan bir-yıllık zeytin dallarından daha geniştir (Falay 2016). Aynı çalışmadaki İskenderun, Türkiye’deki örnekleme noktasında bir-yıllık çam dallarında belirlenen toplam PCB konsantrasyon aralığı bu çalışmadaki kentsel ve ikinci yarı-kırsal bölgelerdeki toplam PCB konsantrasyon aralığından daha geniş bulunmuştur (Falay 2016).

Baráková ve ark. (2017) ve Falay’ın (2016) raporladığı toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmada kentsel bölgede iki-yıllık zeytin dallarında elde edilen toplam PCB konsantrasyonlarından düşük bulunmuştur. İkinci yarı-kırsal bölgede görülen konsantrasyonların, Baráková ve ark. (2017) tarafından raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralığından daha geniş olduğu belirlenmiştir. Falay (2016) çalışmasında raporlanmış toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmadaki ikinci yarı-kırsal bölgedeki iki-yıllık zeytin dallarından daha düşüktür. Örnek çalışmalardaki ağaç türlerinin farklı olması konsantrasyonlar arasındaki farkı getirebilmektedir. Ayrıca PCB kaynaklarının ağaç bileşenlerine etkisinin lipit içeriğine göre de değiştiği düşünülmektedir (Mahmood ve ark. 2014). Bu çalışmada bir-yıllık ve iki-yıllık zeytin dallarında belirlenmiş PCB konsantrasyonları literatürde rapor edilmiş konsantrasyonların aralığındadır (Çizelge 2.2).

Bu çalışmada, bir-yıllık çam dalı örneklerindeki Σ_{82} PCB konsantrasyonlarının kentsel bölgede 2,76 ng/g KM’den 10,36 ng/g KM’ye birinci yarı-kırsal bölgede 1,73 ng/g KM’den 3,48 ng/g KM’ye ve ikinci yarı-kırsal bölgede 0,42 ng/g KM’den 6,90 ng/g KM’ye değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca iki-yıllık çam dalı örneklerinde Σ_{82} PCB konsantrasyonlarının aralığı birinci yarı-kırsal bölgede 1,69 ile 5,83 ng/g KM olarak belirlenmiştir ve ikinci yarı-kırsal bölgede bu aralık 0,84 ng/g KM’den 7,16 ng/g KM’ye değişmiştir. Diğer bileşenlerde olduğu gibi kentsel bölgede yarı-kırsal bölgelerden daha fazla PCB konsantrasyonları görülmüştür. Çek Cumhuriyeti’nde

Endüstriyel ve kentsel özellikteki bölgede 2008 yılında kısa sürgünler kullanılarak yapılan çalışmada toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmada bir-yıllık çam dallarında elde edilen toplam PCB konsantrasyonlarından yüksek bulunmuştur (Baráková ve ark. 2017). Aliğa, Türkiye’de çam dallarındaki toplam PCB konsantrasyon aralığı hem kentsel hem de birinci ve ikinci yarı-kırsal bölgeden toplanan bir-yıllık çam dallarından daha yüksektir (Falay 2016). İskenderun, Türkiye’de çam dallarındaki toplam PCB konsantrasyonları kentsel bölgeden toplanan bir-yıllık çam dallarından daha düşük iken ikinci yarı-kırsal bölgeden daha yüksektir (Falay 2016). İskenderun, Türkiye’de 2010 yılında çam dallarında yapılan çalışmada toplam PCB konsantrasyon aralığı bu çalışmadaki birinci yarı-kırsal bölgeden daha geniştir (Falay 2016).

Baráková ve ark. (2017) çalışmalarında raporladıkları toplam PCB konsantrasyonları, bu çalışmada iki-yıllık çam dallarında elde edilen toplam PCB konsantrasyonlarından yüksek bulunmuştur. Falay (2016) çalışmasında raporlanmış toplam PCB konsantrasyon aralıkları bu çalışmadaki iki-yıllık çam dallarından daha geniştir. Zeytin dallarında olduğu gibi çam dallarında da örnek çalışmalardaki PCB miktarlarıyla karşılaştırıldığında bölgesel farklılıklar dikkat çekmektedir. Örneğin, endüstriyel ve kentsel bölgelerde yüksek PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi beklenen bir sonuçtur ve Odabasi ve ark. (2016) çalışmasında aynı sonuca varmıştır. Bu çalışmada bir-yıllık ve iki-yıllık çam dallarında ölçülen PCB konsantrasyonları önceki çalışmalarda rapor edilmiş değerler arasında kalmıştır (Çizelge 2.2).

Genel olarak önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında ağaç türlerinin farklı olmasına bağlı olarak PCB alımlarında değişiklikler (Ockenden ve ark. 1998, Rappolder ve ark. 2007) görülmüş olabilir. Bunun yanında bölgelerin meteorolojik koşullarına bağlı yerel salınımların PCB konsantrasyonlarıyla ve tür çeşitliliğiyle ilişkisinin bir sonucu olarak bölgesel farklılıklar göze çarpmaktadır (Bertolotti ve Gialanella 2014). Literatürde önceki çalışmalarda ağaç bileşenlerinde ölçülen toplam PCB konsantrasyonları 0,12 ng/g KM–535 ng/g KM (Getachew 2012, Klees ve ark. 2017) aralığındadır (Çizelge 2.2). Literatürdeki en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Almanya’da Klees ve ark. (2017) tarafından raporlanmıştır. Türkiye’de Sofuoğlu ve ark. (2013) ve Falay (2016)

tarafından rapor edilen PCB konsantrasyonları da Çizelge 2.2’de yer alan diğer çalışmalardan yüksektir. Aynı zamanda literatürde yer alan en düşük toplam PCB konsantrasyonu ise İsveç’te Getachew (2012) tarafından belirlenmiştir.

Odabasi ve ark. (2016) topladıkları bitki örneklerine ultrasonik ekstraksiyon işlemi uygulamıştır. Holoubek ve ark. (2000) ve Loganathan ve ark. (2008) çalışmasında çam iğnesi örneklerine sokslet ekstraksiyonunu kullanmıştır. Temizleme metotlarına dair yaygın kullanılanlar silika jel kolon (Loganathan ve ark. 2008), florisil (Holoubek ve ark. 2000) veya alümina–silisik asit kolondur (Sofuoglu ve ark. 2013). Bitkilerin bünyesinde bulunan girişim yapabilen yüksek molekül ağırlıklı bileşikleri yok etmek amacıyla gelişmiş temizleme metotlarından jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılmaktadır (Baráková ve ark. 2017). PCB’lerin konsantrasyonlarının ölçülmesinde elektron yakalama dedektörlü ve kütle spektrometre dedektörlü gaz kromatografisi (GC–ECD ve GC–MS) kullanılmaktadır (Loganathan ve ark. 2008, Sofuoglu ve ark. 2013, Pemberthy ve ark. 2016). Bu çalışmada, çam ve zeytin ağacı bileşeni örneklerine ekstraksiyon metodu olarak ultasonik ekstraksiyon uygulanmıştır. Temizleme alümina–silisik asit içeren kolon kullanılmıştır. Girişim yapabilen bileşikleri yok etmek amacıyla da örnekler GPC kolondan geçirilmiştir. PCB konsantrasyonları GC–ECD cihazıyla ölçülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Örnekleme Programı ve Örnekleme Bölgeleri

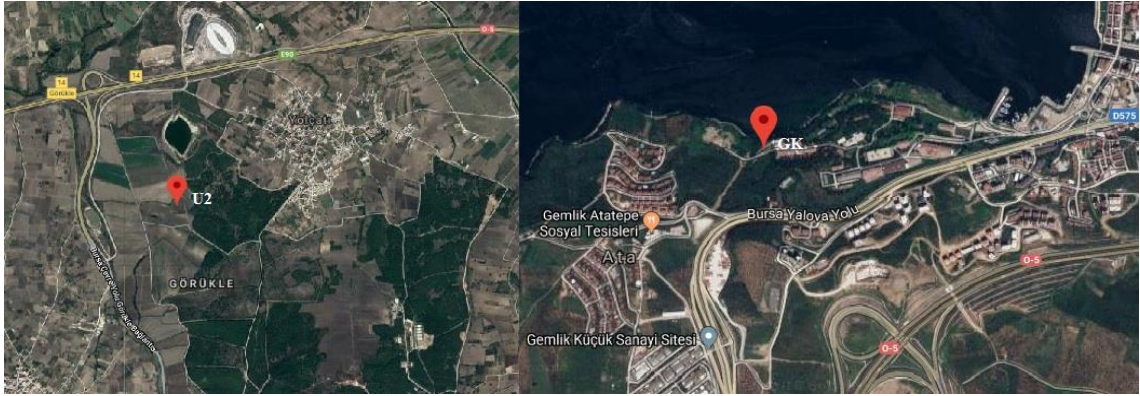
Zeytin ve çam ağacı örnekleri Bursa ili içinde belirlenen bölgelerdeki çam (*Pinus nigra*) ve zeytin ağaçlarının (*Olea europaea*) dal ve yapraklarından/iğnelerinden oluşmaktadır. Ayrıca hasat dönemlerinde zeytin meyvesi de alınmıştır. Örnekleme bölgeleri kentsel (GK: Bursa Uludağ Üniversitesi (BUÜ) Gemlik Sunğipek Asım Kocabıyık Yerleşkesi) ve yarı-kırsal (U1: BUÜ Görükle Yerleşkesi Birinci Bölge, U2: BUÜ Görükle Yerleşkesi İkinci Bölge) alanlardan oluşmaktadır. GK örnekleme bölgesi Marmara Denizi kıyısına, Gemlik ilçe merkezine, Bursa Yalova Yolu'na ve Gemlik Küçük Sanayi Sitesi'ne yakın mesafededir. U1 örnekleme bölgesi, Uludağ Üniversitesi Görükle kampüsünün Nilüfer Organize Sanayi Bölgesine (NOSAB) en yakın noktalarından birinde konumlanmıştır. U2 örnekleme bölgesinin Görükle yerleşimine olan ve Bursa Çevre Yolu'na olan yakınlığı dikkat çekmektedir. Örnekleme bölgelerinin özellikleri ve koordinatları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Zeytin ağacı örnekleri U2 ve GK olmak üzere iki farklı bölgeden, çam ağacı örnekleri ise bu bölgelere ek olarak U1 bölgesinden de toplanmıştır.

Çizelge 3.1. Örnekleme bölgelerinin tanımlanması

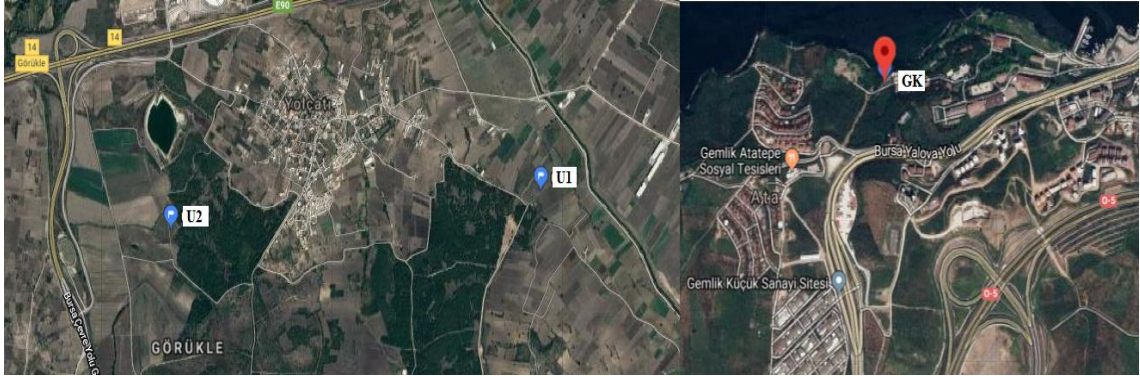
Bölge adı	Çam ağacı koordinat	Zeytin ağacı koordinat	Bölge tanımı
U1	40.254917 K/28.891972 D	–	Yarı-kırsal
U2	40.251000 K/28.856694 D	40.2508370 K/28.855674 D	Yarı-kırsal
GK	40.421413 K/29.141410 D	40.421414 K/29.141411 D	Kentsel

Örnekleme bölgelerindeki zeytin ağaçlarının konumu Şekil 3.1'de, çam ağaçlarının konumu ise Şekil 3.2'de verilmiştir. Çam ve zeytin ağaçlarının bileşenlerindeki PCB'lerin seviyelerinin belirlenmesi amacıyla Ocak 2016 tarihinden Aralık 2016'ya kadar her ay düzenli olarak örnek alınmıştır. Örnekler yerden 1,5–2 m yükseklikten ve homojenliği sağlamak amacıyla ağaçların dört bir tarafından alınmıştır. Zeytin yaprağı, bir–yıllık ve iki–yıllık zeytin dalı örnekleri U2 ve GK bölgelerinden toplanmıştır. Çam iğnesi örnekleri U1 ve GK bölgelerinden bir–yıllık toplanmış iken U2 bölgesinden hem

bir-yıllık hem iki-yıllık olarak toplanmıştır. Çam dalı örnekleri ise U1 ve U2 bölgelerinden bir-yıllık ve iki-yıllık seçilmiş iken GK bölgesinden sadece bir-yıllık seçilmiştir. Örnekleme sırasında eldiven kullanılmıştır. Örneklemeden sonra çam ve zeytin ağacı örnekleri alüminyum folyoya sarılı bir şekilde hava ile temasını engelleyecek poşetlerde laboratuvara taşınmıştır ve ekstraksiyon işlemine kadar buzdolabında saklanmıştır (Chen ve ark. 2006, van Drooge ve ark. 2014).



Şekil 3.1. Örnekleme bölgesi zeytin ağaçlarının konumu (U2, GK)



Şekil 3.2. Örnekleme bölgesi çam ağaçlarının konumu (U1, U2 ve GK)

3.2. Örneklerin Analize Hazırlanması

Çam ağacı ve zeytin ağacı örneklerindeki PCB konsantrasyonlarının GC-ECD ile ölçülebilmesi için örneklerin cihazın ölçebileceği kriterlerde olması gerekmektedir. Bu nedenle örnekler belli aşamalardan geçerek analize hazır hale getirilmiştir. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan tüm cam malzeme ve ekipmanlar sırasıyla musluk suyu, saf su,

petrol eteri (PE) ve aseton (ACE) ile temizlenip kurutulmuştur. Bütün solventler ve kimyasallar gaz kromatografisine uygun olarak seçilmiştir (Cindoruk ve ark. 2008). Örnekler ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilmiştir.

Meyve, zeytin yaprağı, çam iğnesi ve dal örneklerinden 5'er gram tartılmıştır. Çam iğnesi ve dalı örnekleri yaklaşık 1 cm kadar küçük parçalara kesilmiştir (Falay 2016). Meyve ekstraksiyonunda ise iki tane zeytin kullanılmıştır. Bir adet zeytin ortalama 3,95 gramdır. Zeytinler havanda dövülmüştür. Çam ve zeytin ağacı örneklerinden 2–3 g ayrılmıştır. Bu örnekler bir gece fırında 105 °C'de bekletilmiştir. Küteller arasındaki farktan nem içeriği hesaplamıştır (van Drooge ve ark. 2014). U2 ve GK bölgesinden toplanan zeytin yapraklarının ve GK bölgesinden toplanan çam iğnelerinin yüzeyi partikül fazdaki PCB miktarını belirlemek amacıyla hafifçe kağıt peçeteyle silinmiştir. Silinen yaprak/iğne örnekleri, dal, meyve ve peçeteler teflon kapaklı opak 250 mL'lik cam şişelere koyulmuştur. Üzerine 50 mL diklorometan/petrol eteri karışımı (DCM:PE, 1:1(v:v)) ilave edilmiştir. Örnekler ekstraksiyon işlemine kadar 4 °C'de buzdolabında saklanmıştır (Falay 2016).

Bütün örnekler çalkalayıcı (Multi Shaker FMS3 FINEPCR, Kore) vasıtasıyla 20 °C, 3,5 rpm'de 24 saat çalkalanmıştır (Şekil 3.3). Bu işlemden önce bütün örneklere 1 mL (4 ng/mL) verim standardı (PCB#14, #65, #166) eklenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). Çalkalanan örnekler ultrasonik banyoda (Elmasonic, S 80 H Model, Almanya) 15 dakika süre ekstrakte edilmiştir. Daha sonra 40 mL aseton/hekzan (ACE:HEX, 1:1(v:v)) karışımı ile ultrasonik banyoda 2. kez 30 dakika süre ile ekstrakte edilmiştir (Birgül ve ark. 2011). Bu ultrasonik ekstraksiyon metodu Birgül ve ark. (2011) çalışmasından değiştirilerek uygulanmıştır. Ekstrakte edilmiş örneklerin hacmi 22 °C ve 30 rpm de döner buharlaştırıcı (Heidolph, Laborota 4001 Model, Almanya) kullanılarak 5 mL'ye indirilmiştir. Bu örneğin üzerine 10 mL HEX ilave edilmiştir ve döner buharlaştırıcı vasıtasıyla örnek hacmi 2 mL'ye düşürülmüştür (Birgül ve ark. 2011). Döner buharlaştırıcı ile hacim azaltma işlemi Şekil 3.4'de gösterilmiştir.

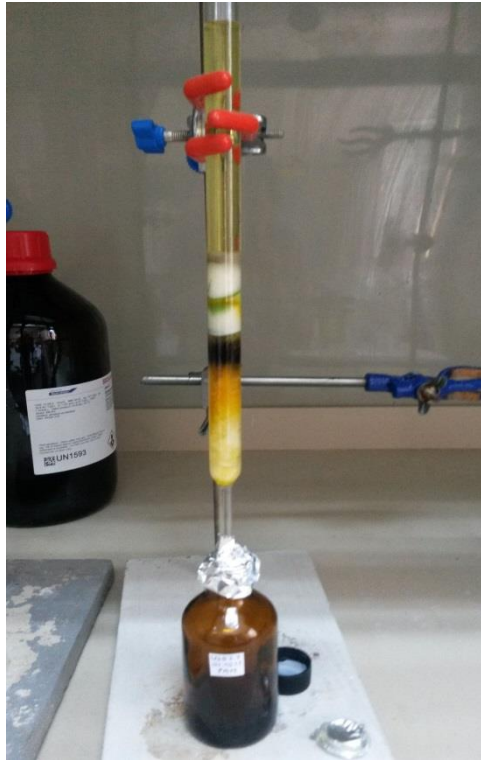


Şekil 3.3. Çalkalayıcı



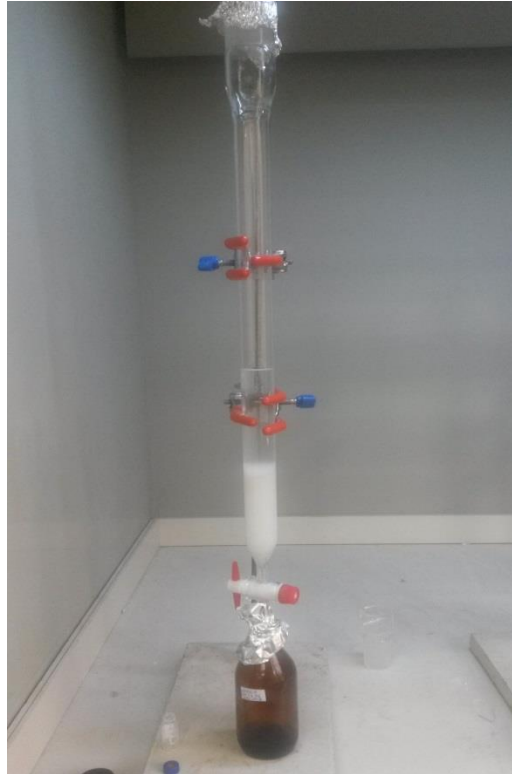
Şekil 3.4. Döner buharlaştırıcı

Bütün örnekler 3 g silisik asit (deaktive olmuş %4,5 deiyonize su ile, Sigma–Aldrich, ABD), 2 g alümina (deaktive olmuş %6 deiyonize su ile) ve 2 g sodyum sülfat içeren kolondan geçirilerek temizlenmiştir (Taşdemir 1997). Örnekler kolondan geçirilmeden önce 20 mL DCM ve 20 mL PE kolondan geçirilerek kolon kirliliklerden arındırılmıştır, hemen ardından 2 mL'lik örnek ve sonrasında 25 mL PE eklenmiş ve PCB fraksiyonu elde edilmiştir (Birgül ve ark. 2011, Cetin 2016). PCB fraksiyonuna ayırma işlemi Şekil 3.5'de verilmiştir. Toplanan PCB fraksiyonunun hacmi döner buharlaştırıcı vasıtasıyla 5 mL'ye azaltılmış ve bu örneğin üzerine 15 mL HEX ilave edilerek, örneğin hekzana dönüştürülmesi sağlanmıştır (Taşdemir ve ark. 2004, Birgül ve ark. 2011). Sonrasında örnek hacmi saf azot gazı ile 2 mL'ye indirilmiştir. Son olarak PCB örnekleri teflon kapaklı cam santrifüj şişelerine alınmıştır ve muhtemel kirliliklerin yok edilmesi amacıyla 1 mL konsantre sülfürik asit (%98 saflıkta Merck, Almanya) eklenerek çalkalanmış ve santrifüj (Hermle Z 306 Model, ABD) edilmiştir (Birgül ve ark. 2011). Santrifüjleme işleminden sonra PCB içeren örneğin hacmi saf azot gazı ile 1 mL'ye azaltılmıştır (Taşdemir ve ark. 2004).



Şekil 3.5. Fraksiyon kolonu

Biyolojik matrisler karmaşık yapılarından dolayı ekstraktlarında girişim yapabilen bileşikler bulundurmaktadır ve hassas temizleme gerektirmektedir (Chung ve Chen 2011). GPC metodu büyük moleküllü yağların temizlenmesinde tercih edilmektedir (Chung ve Chen 2011). Hacmi 1 mL'ye indirilmiş örnekler ıslatılmış 6 gram Bio-Rad bio-bead (200–400 mesh S–X3, ABD) içeren kolondan geçirilmiştir (Ockenden ve ark. 1998). Kolonların uzunluğu 60 cm ve iç çapı 20 mm'dir (Ockenden ve ark. 1998). Her kolonun ucunda ise solvent akışını engellemeyecek miktarda cam yünü bulunmaktadır. GPC prosedürü uygulanmadan önce en az 30 mL HEX:DCM kolanlardan geçirilerek kolonlar temizlenmiştir. Daha sonra 1 mm'lik örnek kolona damlatılmıştır ve 50 mL HEX:DCM (1:1/V:V) kolondan geçirilmiş ve ilk 15 mL'si atılmıştır. Kalan 35 mL solvent teflon kapaklı opak cam şişelerde toplanmıştır. GPC kolon ile temizleme işlemi Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Toplanan 35 mL solvent döner buharlaştırıcıda 1 mL ye indirilmiş ve örnekler 2 mL'lik viallere konulup GC–ECD analizine hazır hale gelmiştir.



Şekil 3.6. GPC kolonu

3.3. GC–ECD ile PCB’lerin Analizi

Kromatografik okumalar HP 7890A– μ ECD model (mikro–elektron yakalama dedektörü, Hewlett–Packard, ABD) gaz kromatografi (GC–ECD) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kapiler kolon (HP5–MS, 30 m \times 320 μ m \times 0.25 μ m) kullanılmıştır (Taşdemir ve ark. 2012). GC’de PCB analizi için kullanılan sıcaklık metodu sırasıyla: Başlangıç sıcaklığı 70 °C (2 dakika), 150 °C’ye dakikada 25 °C artırılıp çıkartılmıştır. Daha sonra dakikada 3 °C artırılıp 200 °C ve tekrar dakikada 8 °C artırılıp 280 °C’ye çıkartılmıştır. 280 °C’de 8 dakika beklenmiştir. Son olarak dakikada 10 °C artırılıp 300 °C’ye getirilmiş ve bu sıcaklıkta 2 dakika beklenmiştir. Taşıyıcı gaz helyumdur (Taşdemir ve ark. 2012). Bu çalışmada 82 PCB türünün analizi hedeflenmiştir (PCB#4, #10, #9, #7, #6, #8, #5, #19, #12, #13, #18, #15, #17, #16, #32, #26, #31, #28, #21, #53, #22, #45, #52, #47, #49, #48, #44, #37, #42, #41, #64, #71, #100, #74, #61, #70, #66, #95, #91, #56, #60, #92, #84, #89, #101, #99, #119, #83, #81, #87, #86, #85, #135, #144, #118, #114, #149, #123, #131, #153, #132, #105, #138, #163, #126, #128, #167, #174, #156, #171, #202, #172, #180, #200, #170, #190, #169, #199, #207, #194, #205, #206).

3.4. Kalite Kontrol (KK)/Kalite Güvenirlik (KG)

Toplanan örneklerin ekstraksiyon ve analizleri sırasında meydana gelen kayıpları belirlemek amacıyla PCB#14, PCB#65 ve PCB#166 türlerini içeren verim standartı (surrogate standard) kullanılmıştır (Sakin 2015). Zeytin ağacı bileşenlerinde ortalama verim %88 \pm 20–%90 \pm 21 (PCB#14), %72 \pm 23–%78 \pm 25 (PCB#65) ve %51 \pm 21–%52 \pm 17 (PCB#166) arasında belirlenmiştir. Zeytin ağacı bileşeni örnekleri U2 ve GK bölgeleri için surrogate standard verimleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Çam ağacı bileşenlerinde ortalama verim değeri %81 \pm 23,5–%85 \pm 24 (PCB#14), %65,3 \pm 29–%77 \pm 23,3 (PCB#65) ve %62 \pm 26–%74 \pm 23,5 (PCB#166) aralığında hesaplanmıştır. Çizelge 3.3’de çam ağacı bileşeni örnekleri U1, U2 ve GK bölgeleri için surrogate standard verimleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Zeytin ağacı bileşeni örnekleri için surrogate standard ortalama verimi

Surrogate Standard	U2 Bölgesi (%Ortalama± Standart Sapma)	GK Bölgesi (%Ortalama± Standart Sapma)
PCB#14	%90±21	%88±20
PCB#65	%72±23	%78±25
PCB#166	%52±17	%51±21

Çizelge 3.3. Çam ağacı bileşeni örnekleri için surrogate standard ortalama verimi

Surrogate Standard	U1 Bölgesi (%Ortalama± Standart Sapma)	U2 Bölgesi (%Ortalama± Standart Sapma)	GK Bölgesi (%Ortalama± Standart Sapma)
PCB#14	%83±21	%81±23,5	%85±24
PCB#65	%71±21	%65,3±29	%77±23,3
PCB#166	%74±23,5	%62±26	%63±19

Bunun yanında tüm işlemler (örneklerin toplanması, ekstraksiyonu ve analizi) sırasında meydana gelen kirliliği belirlemek için ise örnek sayısının %10'u kadar şahit örneği alınmıştır (Taşdemir ve ark. 2012). Zeytin ağacı ve çam ağacı örnekleri için toz kimyasal (sodyum sülfat) şahitleri analiz edilmiştir. Bütün şahit örnekleri zeytin ve çam ağacı bileşeni örnekleri gibi ekstrakte ve analiz edilmiştir.

Şahitlerin ortalamasına, şahitlerin standart sapmasının üç katı eklenerek LOD (Belirleme limiti) değeri hesaplanmıştır (Cindoruk ve Taşdemir 2007). Zeytin bileşenleri için LOD değeri GK bölgesinde toplam PCB konsantrasyonunun %2,3'ü iken U2 bölgesinde %5,5'idir. Çam bileşenleri için ise LOD değeri GK bölgesinde toplam PCB konsantrasyonunun %4'ü iken U1 ve U2 bölgelerinde %8,6'sı ve %5'idir. Ede edilen tüm veriler verim ve LOD düzeltmesi yapıldıktan sonra rapor edilmiştir.

3.5. İstatistiksel Analiz

Parametreler arasındaki ilişkinin belirlenmesi için SigmaPlot–13 programı ile Pearson Korelasyon testi uygulaması kullanılmıştır (p <0,05 değerleri anlamlı kabul edilmiştir). Bu çalışmada, belirlenen üç bölge yakınlarındaki PCB kaynaklarının tahmin edilmesinde EPA PMF 5.0 programı ile çokdeğişkenli reseptör modelleme tekniklerinden Pozitif Matris Faktörizasyonu kullanılmıştır. Bu program ABD EPA (Çevre Koruma Ajansı) sponsorluğunda geliştirilmiştir (Anonim 2014).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

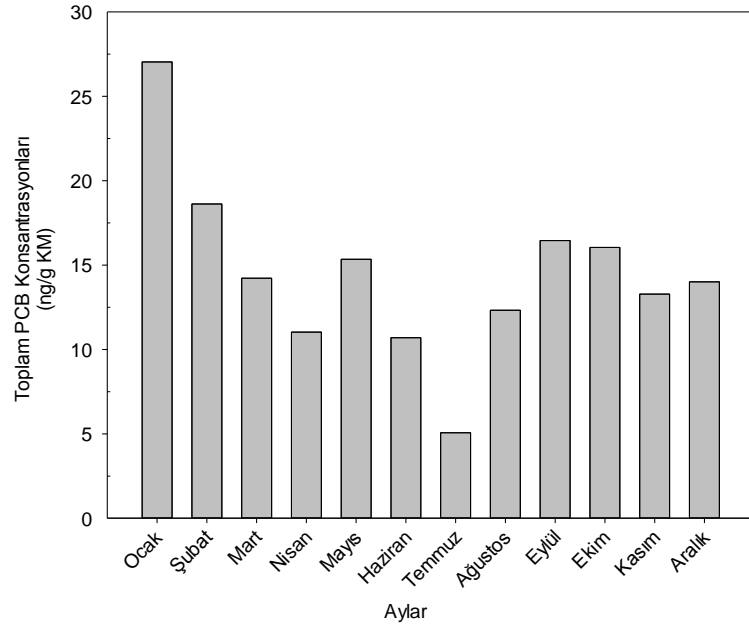
Çalışma kapsamında zeytin ağacının (*Olea europaea*); yapraklarında, dallarında, meyvesinde ve çam ağacının (*Pinus nigra*); iğnelerinde ve dallarında PCB konsantrasyonları ölçülmüştür. Yaprak ve iğneler üzerindeki partiküller bir peçete ile silinerek partikül fazdaki PCB için analiz edilmişlerdir. Silinen bu yaprakların analizi sonucu bulunan değerler çözünmüş faz olarak değerlendirilmiştir. Yaprakların yanısıra 1 ve 2 yıllık dal örnekleri de toplanmış ve PCB'ler için analiz edilmişlerdir. GK, U1 ve U2 bölgelerinden toplanan örnekler GC–ECD cihazı kullanılarak ölçülüp elde edilen konsantrasyonlar ng/g Kuru Ağırlık (KM) cinsinden raporlanmıştır. Ocak–Aralık 2016 dönemini kapsayan örnekleme dönemi 12 aydır.

4.1. Zeytin Yapraklarındaki PCB Seviyeleri

GK örnekleme bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş ortalama \sum_{79} PCB konsantrasyonu $14,5 \pm 5,25$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Silinmiş zeytin yapraklarının analizinden elde edilen PCB konsantrasyonları çözünmüş faz olarak tanımlanmıştır. GK bölgesinde zeytin yapraklarının nem içeriği $\%50 \pm 6$ 'dır. Zeytin yaprakları ile ilgili literatürde fazla çalışma bulunmadığından diğer ağaç türleri ile yapılmış çalışmalarla karşılaştırma yapılmıştır. GK bölgesinde ölçülen ortalama \sum_{79} PCB konsantrasyonu ABD'de bir–yıllık çam iğnesiyle yapılan çalışmada kentsel bölgede (7,6 ng/g KM) ve geçmişte PCB bileşikleri kullanılmış tesise yakın bölgedeki (4,1 ng/g KM) belirlenen ortalama PCB konsantrasyonundan yüksek iken PCB olduğu bilinen kontamine bölgede (28 ng/g KM) raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonundan düşük olduğu belirlenmiştir (Loganathan ve ark. 2008). Çin'de denize kıyısı olan bir şehirde on yedi farklı örnekleme noktasından toplanan çam iğnelerinde ortalama PCB konsantrasyonu GK bölgesi ortalama konsantrasyonundan daha düşüktür (Chen ve ark. 2006). Bölgelerdeki PCB konsantrasyonları hakim olan yerel PCB kaynaklarıyla ilişkili olmasının yanında bölgelerin meteorolojik koşullarıyla da değişiklik göstermektedir. GK bölgesinde ölçülen konsantrasyonların ortalaması Türkiye'de endüstriyel bölgelerde ölçülen bir–yıllık çam iğnelerinin ortalama konsantrasyonlarından yüksek bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Seçilen endüstriyel bölgelerden biri orman içerisinde

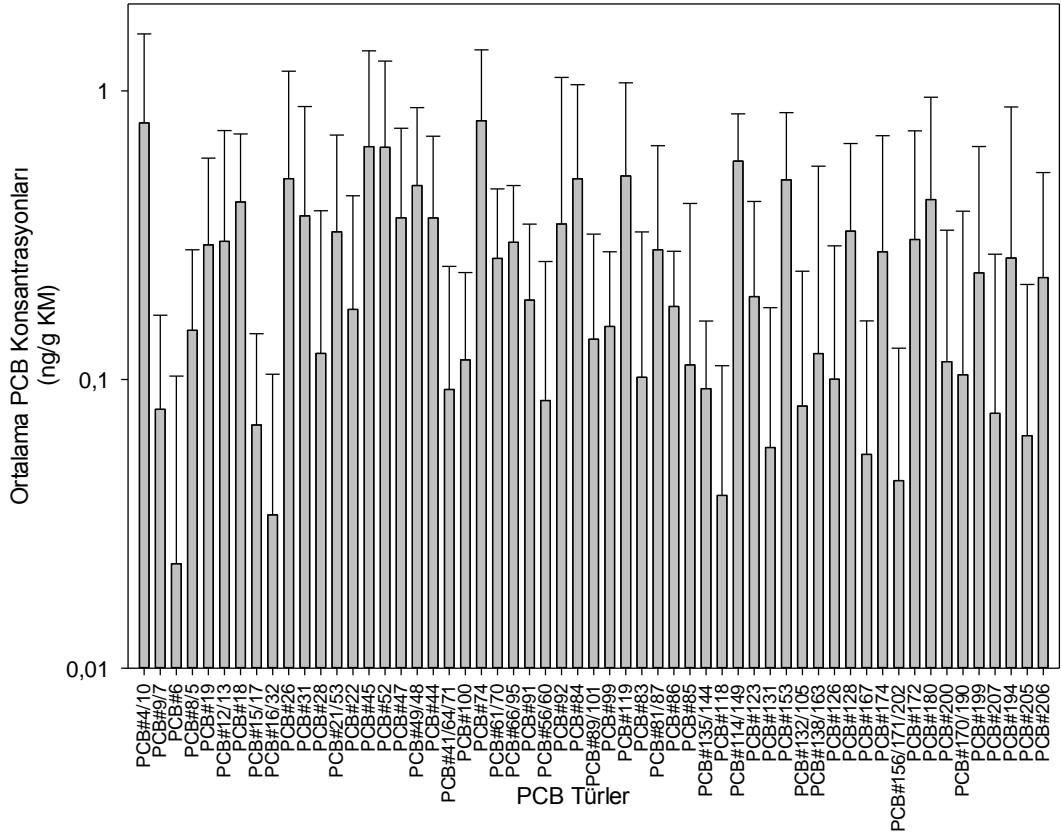
bulunmaktadır. Bu nedenle ortam havasındaki PCB'lerin bir kısmı diğer ağaç türleri tarafından da alınmış olabilir. Bunun yanında çalışmalarda kullanılan ağaç türleri de aynı değildir. Farklı ağaç türlerinin PCB alımının değişiklik gösterdiği literatür çalışmalarında raporlanmıştır. (Ockenden ve ark. 1998, Rappolder ve ark. 2007). Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında bir-yıllık çam iğnelerinde 11 PCB türünün ortalama konsantrasyonlarını kentsel, yarı-kentsel ve kırsal bölgelerde sırasıyla 1,85 ng/g KM, 0,6 ng/g KM ve 1,7 ng/g KM bulmuştur. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında Al Dine ve ark. (2015) çalışmasındaki değerler daha düşüktür. Belirlenen konsantrasyonlardaki düşüklüğün PCB tür sayısı ve kaynak çeşitlili ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Sofuoğlu ve ark. (2013) 2008 yılında Türkiye'de aynı ağaç türüyle zeytin yaprağında belirlediği ortalama toplam PCB konsantrasyonu bu çalışmadan oldukça yüksektir. Çek Cumhuriyeti'nde kentsel ısınmanın ve trafiğin yoğun olduğu bir bölge ile terk edilmiş endüstri bölgesinde 2008 yılında iki-yıllık çam iğnesi için rapor edilen değerler bu çalışmadan daha düşüktür (Baráková ve ark. 2017). Bunun sebebi, her iki çalışmada gözönüne alınan tür sayıları ve olası kaynakların etkisi olabilir.

Zeytin yaprağı örnekleri çözünmüş fazındaki toplam PCB konsantrasyonlarının zamansal değişimi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. GK bölgesi aylık konsantrasyonlara göre, zeytin yaprağında en yüksek PCB seviyesi Ocak ayında 27,04 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Genel olarak kış aylarındaki PCB seviyeleri yaz aylarından yüksektir. Minimum PCB konsantrasyonu (5,06 ng/g KM) Temmuz ayında ölçülmüştür. Bu durum dış ortam sıcaklığı arttıkça uçuculuğu yüksek PCB'lerin buharlaşarak bitkiden kaçma eğiliminde olması ile ilişkili olabilir (Chun 2011, Al Dine ve ark. 2015). U2 bölgesinde belirlenen maksimum ve minimum konsantrasyonlar GK bölgesinden düşüktür. GK bölgesinde daha fazla PCB kaynağı bulunduğundan bu beklenen bir sonuçtur. Bölgedeki hava sıcaklığı örnek toplanan tarihlerde 1,7 ve 22,8 °C arasındadır. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla Pearson Korelesyon Testi uygulanmıştır. Test sonucunda r değeri -0,643 olarak belirlenmiştir (p< 0,05). Bu sonuç sıcaklıkla PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Dış ortam sıcaklığı arttıkça hafif molekül ağırlıklı PCB türleri buharlaşarak ortam havasına geçmektedir ve bu da yapraktaki PCB konsantrasyonunun düşmesine sebep olabilmektedir (Chun 2011, Al Dine ve ark. 2015).



Şekil 4.1. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

Çalışmada 82 PCB türünün analizi hedeflenmiş olup GK bölgesindeki zeytin yaprakları çözünmüş fazında 79 PCB türü tespit edilmiştir. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.2’de verilmiştir. Zeytin yaprağında raporlanabilen PCB türlerinin konsantrasyonları $0,023 \pm 0,079$ (PCB#6)– $0,78 \pm 0,59$ (PCB#74) ng/g KM arasında değişmektedir. Zeytin yapraklarında en yüksek konsantrasyona PCB#74 türünde rastlanmıştır. Hırvatistan’da çam iğnesinde PCB’lerin tür konsantrasyonları daha yüksek raporlanmıştır (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Bu yüksek tür konsantrasyonları bölgenin çöp depolama sahasına yakın olmasından kaynaklanabilmektedir (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Aydın, Türkiye’de (Sofuoğlu ve ark. 2013) zeytin yapraklarında ortalama tür konsantrasyonları 0,06–64,2 ng/g IA olarak raporlanmıştır ve bu sonuçlar GK bölgesinden yüksektir. Sofuoğlu ve ark. (2013) çalışmasında örnekleme bölgesinde tarımsal faaliyetlerin çokça görüldüğünü ve yanma kaynaklı emisyonların PCB’lerin tür konsantrasyonlarını arttırmış olabileceğini raporlamıştır.

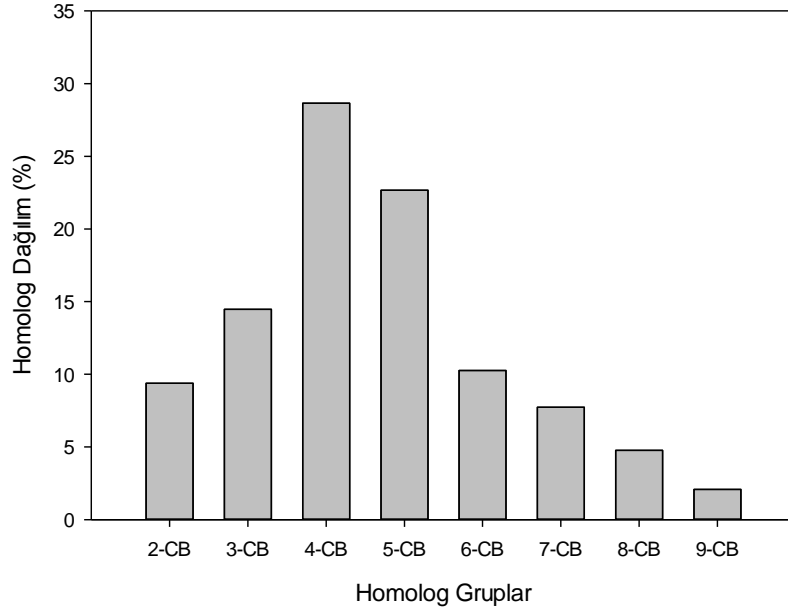


Şekil 4.2. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesinde zeytin yaprağı çözünmüş fazında ölçülen başlıca baskın türler PCB#74 (%5,43), PCB#4/10 (%5,33), PCB#45 (%4,41), PCB#52 (%4,39), PCB#114/149 (%3,93), PCB#119 (%3,49) şeklinde sıralanmıştır. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı PCB'lerin bitki kütikulasında veya vaksında adsorplandığına işaret etmektedir (Baráková ve ark. 2017). Literatürde Loganathan ve ark.'nın (2008) yaptığı çalışmada bir-yıllık çam iğnesinde PCB#101, PCB#154, PCB#52, PCB#8 ve PCB#44 türleri; Sinkkonen ve ark.'nın (1996) çalışmasında bir-yıllık çam iğnesinde PCB#28 türü ve Al Dine ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada ise çam iğnesinde PCB#18, #70, #114, #149, #156, #157 ve #180 türleri baskın olarak bulunmuştur. Diğer bir çalışmada Türkiye'de zeytin yaprağında PCB#60, #77, #81, #89, #105, #114 ve #153 türleri baskındır (Sofuoglu ve ark. 2013).

GK bölgesindeki yüksek molekül ağırlıklı türlerin baskın olması PCB konsantrasyonlarına yakın mesafede bulunan organize sanayiden atmosferik taşınım ile gelen endüstriyel emisyonların yıl boyunca etkili olduğunu göstermektedir. Ayrıca kuzey rüzgârlarıyla Marmara Denizi üzerinden gelen kirlilikler de kaynak sayılabilmektedir (Günindi ve Taşdemir 2010).

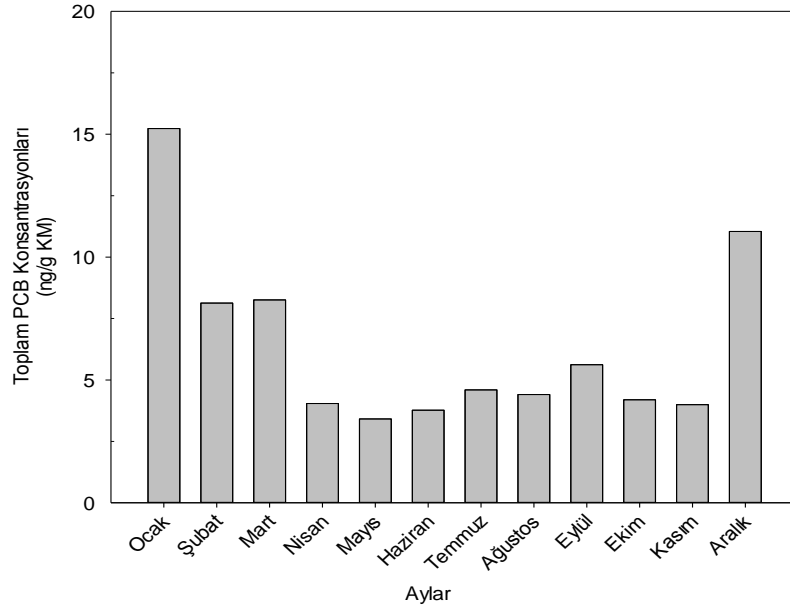
GK'da baskın homologlar 3-CB'ler (%14), 4-CB'ler (%29) ve 5-CB'lerdir (%23). GK bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.3'de verilmiştir. GK bölgesinde düşük klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları fazladır ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %75'ini oluşturmuştur. ABD'de bir-yıllık çam iğnesinde 3-CB, 4-CB ve 6-CB grupları baskındır, sanayiye yakın yerlerde ise 5-CB'ler, 6-CB'ler ve 9-CB'ler homolog profilinde baskındır (Loganathan ve ark. 2008). Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında 4-CB ve 6-CB grupları fazla miktardadır. GK bölgemizde 9-CB'lerin konsantrasyonu en düşüktür. Bursa'da dış hava konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada 4-CB ve 5-CB'ler baskın olarak belirlenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). Birgül ve ark. (2017) tarafından Bursa'da 4-CB'ler baskın homolog grup olarak belirlenmiş olup bu grubu 3-CB'lerin, 7-CB'lerin, 6-CB'lerin ve 5-CB'lerin takip ettiği belirlenmiştir. Bursa'da Marmara Denizi'ne kıyısı olan bir bölgede yapılan çalışmada 2-CB, 3-CB ve 4-CB gruplarının baskın olduğu raporlanmıştır (Günindi ve Taşdemir 2010). Bursa'da dış hava örnekleyicileriyle yapılan çalışmalarda belirlenen baskın homolog grupları bu çalışma ile benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik Bursa genelinde kaynakların benzer olduğunu göstermektedir. GK bölgesinde düşük molekül ağırlıklı türlerin oluşturduğu homolog gruplarının baskın olması Marmara Denizi'nden buharlaşan PCB'lerin yaprakların PCB alımında önemli bir kaynak oluşturduğunu göstermektedir. Atmosferik taşınımın önemi yapılan bir çalışmada da raporlanmıştır (Günindi ve Taşdemir 2010).



Şekil 4.3. GK bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB homolog dağılımı

Diğer bir örnekleme bölgesi olan U2 bölgesinde zeytin yaprağı çözünmüş ortalama Σ_{79} PCB konsantrasyonu $6,39 \pm 3,64$ ng/g KM'dir. Zeytin yapraklarında nem içeriği $\%37 \pm 20$ belirlenmiştir. Yarı-kırsal bölgede kentsel bölgeye göre daha az PCB kaynağı mevcuttur. Bu da konsantrasyonların daha düşük olmasına sebep olmuştur. U2 bölgesi ortalama PCB konsantrasyonu Loganathan ve ark.'nın (2008) ve Chen ve ark.'nın (2006) yaptığı çalışma ile karşılaştırıldığında GK bölgesiyle aynı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. U2 bölgesi PCB konsantrasyonu, GK bölgesinden farklı olarak Türkiye'de endüstriyel bölgede bir-yıllık çam iğnelerinde belirlenen ortalama PCB konsantrasyonlarından daha düşük bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Endüstriyel uygulamalar PCB'lerin önemli kaynakları arasındadır (Anonim 1999). Bu nedenle endüstriyel bölgelerde yüksek PCB konsantrasyonlarının belirlenmesi beklenen bir sonuçtur (Odabasi ve ark. 2016). U2 bölgesi PCB konsantrasyonu Al Dine ve ark.'nın (2015) çalışması ile karşılaştırıldığında, daha yüksek belirlenmiştir ve GK bölgesiyle aynı sonuca varılmıştır. PCB tür ve kaynak çeşitliliğinin bitkilerde belirlenen konsantrasyonlarla ilişkili olduğu düşünülmüştür. Sofuoğlu ve ark.'nın (2013) 2008 yılındaki çalışmasındaki değerler GK bölgesinde belirlendiği gibi U2 bölgesinden de oldukça yüksektir.

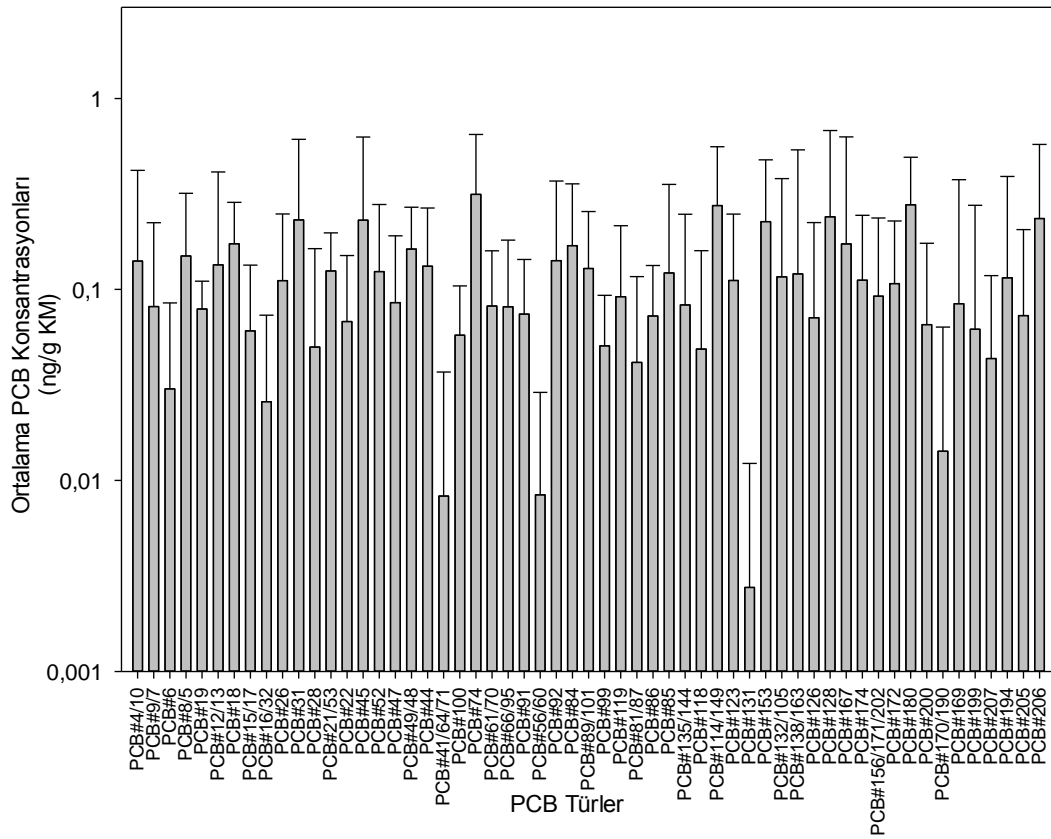
Zeytin yaprağı örneklerinde çözülmüş fazında ölçülen 2016 yılındaki toplam PCB konsantrasyonları Şekil 4.4’de gösterilmiştir. U2 bölgesindeki aylık konsantrasyonlara göre, zeytin yaprağında en yüksek PCB konsantrasyonu Ocak ayında 15,23 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Minimum PCB konsantrasyonu (3,41 ng/g KM) Mayıs ayında ölçülmüştür. Bu ölçüm noktasındaki hava sıcaklığı 5 ve 25 °C arasındadır. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla Pearson Korelasyon Testi uygulanmış olup r değeri –0,739 olarak belirlenmiştir (p< 0,05). Bu sonuç sıcaklıkla PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişkinin olduğuna işaret etmektedir. Dış ortam sıcaklığı düştüğünde PCB’ler kuru ve ıslak çökme ile bitkinin üzerine çökmektedirler ve atmosferden ayrılıyor olabilirler (Chun 2011).



Şekil 4.4. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözülmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

Çalışmada 82 PCB türünün analizi hedeflenmiş olup U2 bölgesindeki zeytin yaprakları çözülmüş fazında 79 PCB türü tespit edilmiştir. Gk bölgesinde tespit edilen PCB tür sayısı ile aynı sayıda PCB tür sayısı bulunmuştur. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.5’de verilmiştir. Zeytin yaprağında ölçülen PCB türlerinin konsantrasyonları 0,0027±0,0095 (PCB#131) –0,31±0,33 (PCB#74) ng/g KM arasında değişmektedir. Zeytin yapraklarında en yüksek konsantrasyona sahip PCB türü PCB#74 olarak belirlenmiştir. GK bölgesinde de aynı PCB türü en yüksek

konsantrasyondadır. Hırvatistan’da çam iğnesinde PCB’lerin tür konsantrasyonları GK bölgesinden olduğu gibi U2 bölgesinden de daha yüksek raporlanmıştır. (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Sofuoglu ve ark. (2013) çalışmasında ortalama tür konsantrasyonlarını U2 bölgesinden daha yüksek raporlamıştır. GK bölgesinde de aynı sonuç görülmüştür.

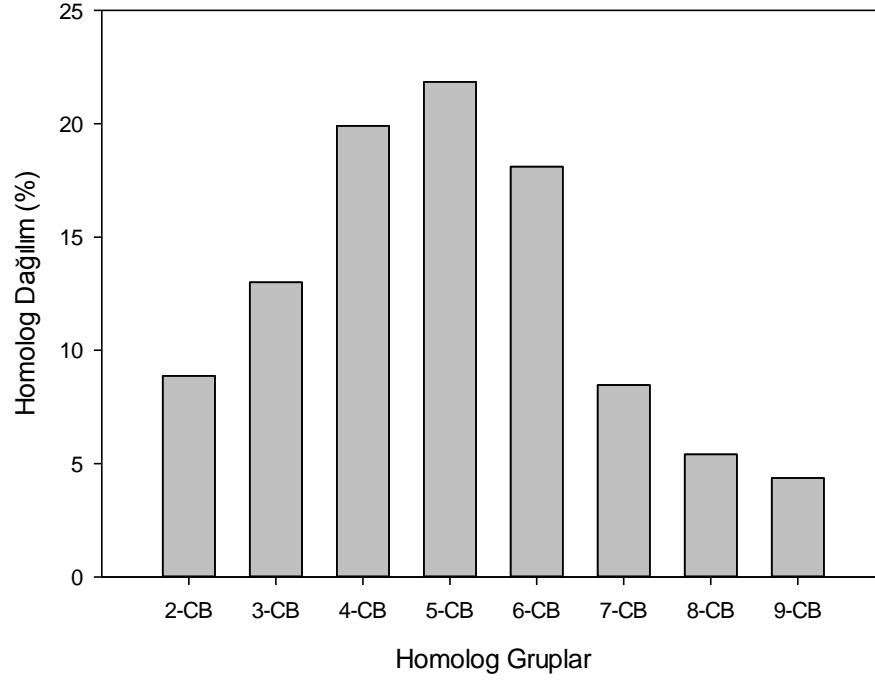


Şekil 4.5. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözümlü faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesinde zeytin yaprağında baskın PCB türleri PCB#74 (%4,92), PCB#180 (%4,34), PCB#114/149 (%4,30), PCB#128 (%3,75), PCB#206 (%3,68), PCB#31 (%3,62) olarak belirlenmiştir. Bu durum yüksek molekül ağırlıklı PCB’lerin bitkide tutulduğunu göstermektedir (Baráková ve ark. 2017). Al Dine ve ark.’nın (2015) yaptığı çalışmada baskın türlerden olan PCB#114, #149 ve #180 bu çalışmada da baskın türler olarak belirlenmiştir. GK bölgesindeki baskın türlerle karşılaştırıldığında, PCB#74 ve PCB#114/149 U2 bölgesinde de baskın türler arasında bulunmuştur. U2 bölgesinde

yüksek molekül ağırlıklı türlerin baskın olması PCB konsantrasyonlarına eski elektrikli ekipmanlardan sızmalar, endüstriyel emisyonlar gibi yerel emisyonların yakın mesafe taşınımının etki ettiğini göstermektedir (Birgül ve ark. 2017).

U2 bölgesinde baskın homologlar 4-CB'ler (%20), 5-CB'ler (%22) ve 6-CB'ler (%18) olarak belirlenmiştir. U2 bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.6'da verilmiştir. U2 bölgesinde, GK bölgesine benzer olarak düşük klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları fazladır ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %63,6'sını oluşturmuşlardır. U2 bölgesinde, Loganathan ve ark.'nın (2008) çalışması ile aynı homolog grupları baskın belirlenmiştir. Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında U2 bölgesine benzer olarak 4-CB ve 6-CB homolog grupları fazla miktardadır. U2 bölgemizde GK bölgesiyle aynı homolog grubunun (9-CB'lerin) konsantrasyonu en düşüktür. Aynı kampüs içerisinde dış hava konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada U2 bölgesine benzer olarak 4-CB ve 5-CB'ler baskın olarak belirlenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). Birgül ve ark.'nın (2017) yapmış olduğu çalışmada 4-CB'lerin baskınlığı U2 bölgesi ile benzer şekildedir. GK bölgesindeki zeytin yapraklarında görüldüğü gibi U2 bölgesindeki zeytin yapraklarında da Bursa'da dış hava örneklerinde belirlenen baskın homolog grupları benzerlik göstermiştir. Bu durum PCB'lere benzer kaynakların etki ettiği görüşünü desteklemektedir.

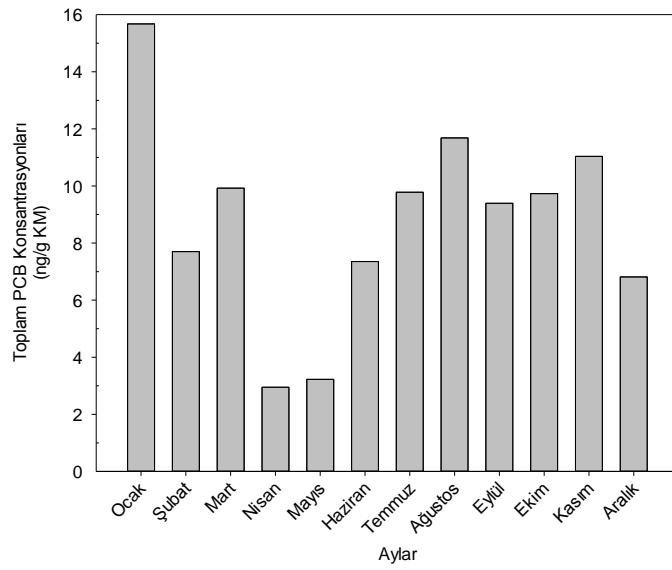


Şekil 4.6. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB homolog dağılımı

4.2. Zeytin Yapraklarındaki Partikül Faz PCB Seviyeleri

Zeytin yapraklarının yüzeyine çöken tozların silinmesiyle elde edilen konsantrasyonlar partikül faz PCB olarak tanımlanmıştır. GK bölgesinde ortalama toplam PCB konsantrasyonu $8,77 \pm 3,52$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Bu değer, yarı-kırsal bölgemizden daha fazladır. Yarı-kırsal bölgede kentsel bölgeden daha az kaynak olması düşük PCB konsantrasyonlarına sebep olmuştur. 2016 yılındaki toplam partikül faz PCB konsantrasyonları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Aylık konsantrasyonlara göre, en yüksek toplam PCB konsantrasyonu $15,67$ ng/g KM olarak Ocak ayında belirlenmiştir. Minimum PCB konsantrasyonu Nisan ayında ölçülmüştür. GK bölgesi yapraklarındaki partikül faz dağılımları toplamın (partikül+çözünmüş) %17 ile %66’sı arasında değişmekte olup ortalama partikül faz oranı $\%37,7 \pm 12,7$ olarak bulunmuştur. GK bölgesi için toplam partikül faz PCB akısı ortalama olarak $29,04 \pm 13$ ng/m²gün belirlenmiştir. Bursa’da yarı-kentsel bölgede yapılan bir çalışmada atmosferdeki toplam PCB konsantrasyonunun %15’inin partikül fazdan oluştuğu ve partikül faz ortalama akı değerinin $43,6 \pm 40,6$ ng/m²gün olduğu raporlanmıştır (Cindoruk ve Taşdemir 2007).

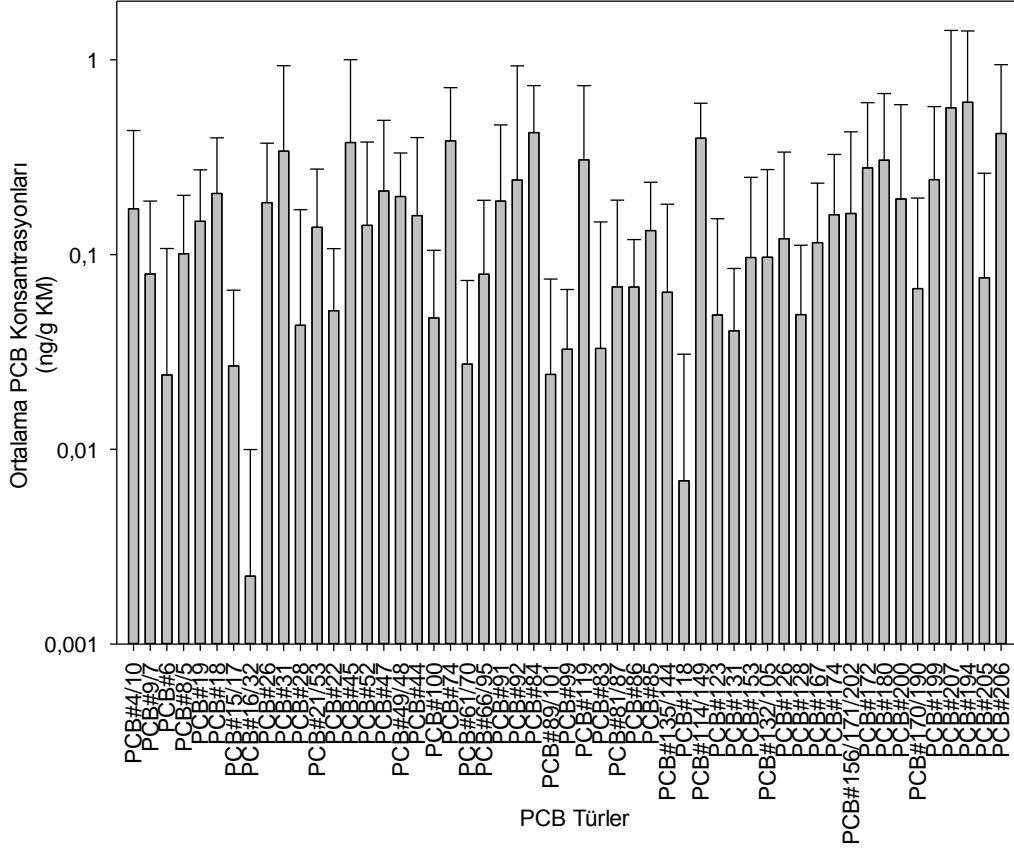
Kentsel bölgede toplam partikül faz PCB dağılımları (%21,8–%58,2) ve ortalama partikül faz oranı (%39,1±10,5) bu çalışma ile benzer raporlanmıştır (Chen ve ark. 1996). Toplam partikül faz PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır ($r = -0,161$; $p > 0,05$). Uçuculuğu yüksek PCB türleri sıcaklık artışıyla buharlaşır bu sayede partikül faz fraksiyonu artış gösterir. PCB'lerin atmosferde partikül fazında bulunmaları birçok faktöre bağlıdır. Ortam havası sıcaklığı, partikül maddelerin yapısı ve kirleticinin fiziksel–kimyasal özellikleri faz dağılımlarında etkili olmaktadır (Cindoruk ve Taşdemir 2007, Falay 2016).



Şekil 4.7. GK bölgesi zeytin yaprağı partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

GK bölgesi partikül fazda ($n=70$), zeytin yaprağı çözünmüşfazından daha az PCB türü tespit edilmiştir. Ölçülen ortalama partikül faz PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.8'de verilmiştir. Partikül faz PCB konsantrasyonları $0,0022 \pm 0,0077$ (PCB#16/32)– $0,60 \pm 0,80$ (PCB#194) ng/g KM arasında değişmiştir. Başlıca baskın türler PCB#194 (%6,89), PCB#207 (%6,46), PCB#84 (%4,82), PCB#206 (%4,77), PCB#114/149 (%4,51), PCB#74 (%4,37) olarak tespit edilmiştir. Ağır PCB türleri partikül fazda gaz fazdan daha çok bulunma eğiliminde olup bu sonuç önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Yeo ve ark. 2003, Odabası ve ark. 2015). Arruti ve ark. (2012) kentsel bölgedeki partikül fazda PCB#180, PCB#153, PCB#138, PCB#101 türlerini daha fazla miktarda belirlemiştir. Güneydoğu Asya'da PCB#138/158,

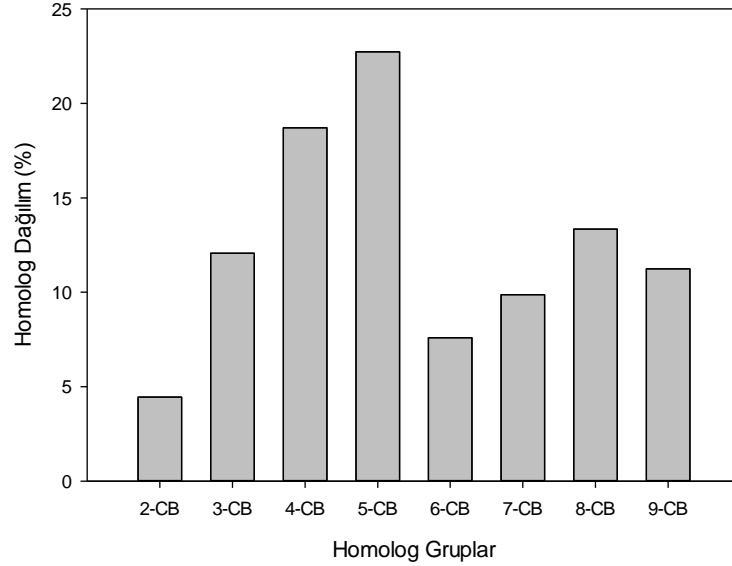
#132/153, #169 ve #156 partikül fazda çokça bulunmaktadır (He ve Balasubramanian 2009).



Şekil 4.8. GK bölgesi zeytin yaprağı partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesi partikül fazda baskın homolog grupları 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 8-CB'lerdir. Bu homologlar ağırlık olarak sırasıyla toplamın %19, %23 ve %13'ünü temsil etmektedir. Partikül fazda yüksek molekül ağırlıklı grupların yanında düşük molekül ağırlıklı homolog gruplarında baskın olduğu görülmektedir. Cindoruk ve Taşdemir (2007) Bursa'da dış ortam havasında yaptığı çalışmada 3-CB'leri ve 4-CB'leri fazla miktarda bulmuştur. Diğer bir çalışmada partikül fazda kentsel alanda 5-CB, 6-CB ve 7-CB gruplar baskındır (Chen ve ark. 1996). Bursa, Türkiye'de kentsel ve endüstriyel bölgede dış ortam havasında partikül fazda 3-CB'ler ve 4-CB'ler baskın homolog grupları olarak belirlenmiştir (Cindoruk ve ark. 2008). Bursa'da Marmara Denizi'ne kıyısı olan bir bölgede dış ortam havasında 3-CB'ler, 4-CB'ler ve 6-CB'ler baskın belirlenmiştir (Günindi ve Taşdemir 2010).

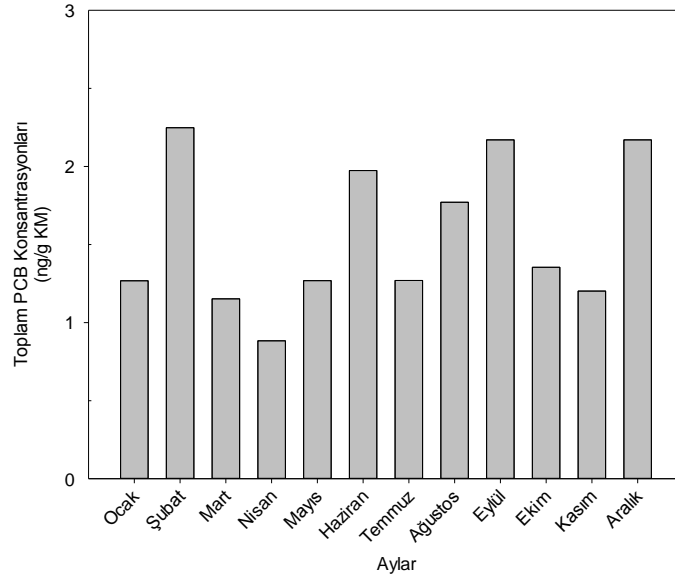
Partikül faz PCB homolog dağılımı Şekil 4.9’da verilmiştir. 7–CB’ler, 8–CB’ler ve 9–CB’ler çözünmüş faza göre daha çok bulunmaktadır.



Şekil 4.9. GK bölgesi zeytin yaprakları partikül faz PCB homolog dağılımı

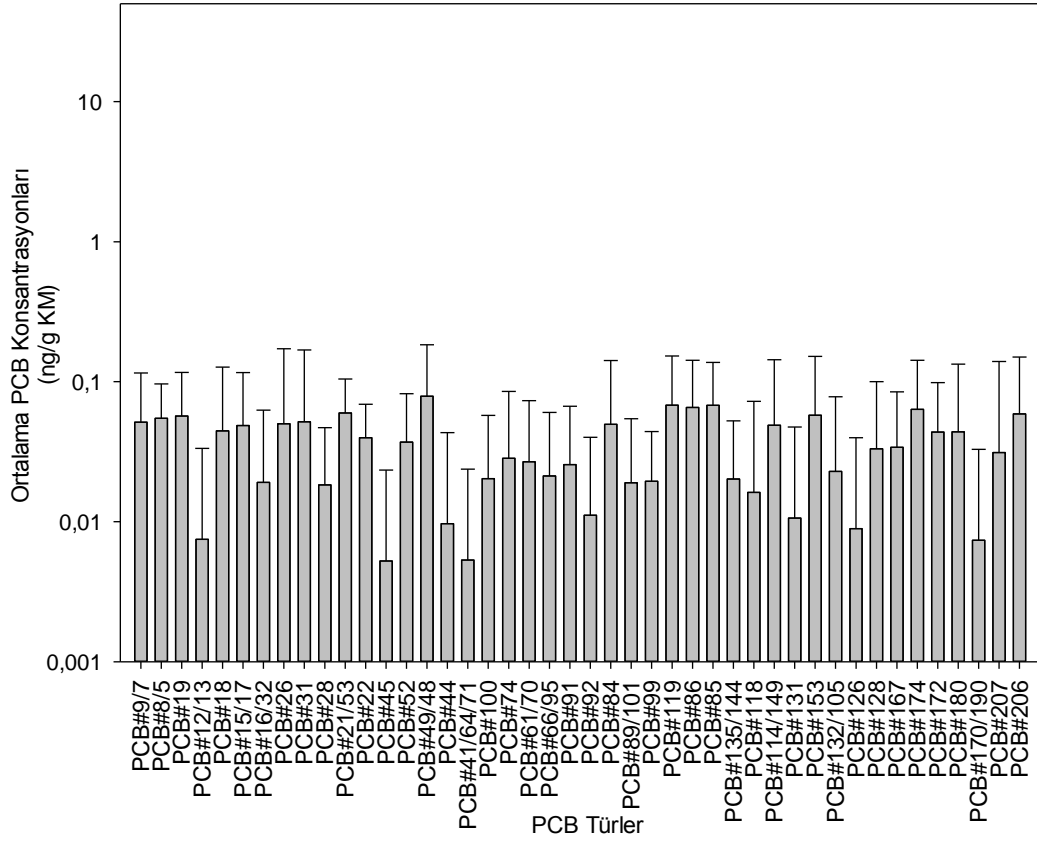
U2 bölgesinde partikül faz ortalama toplam PCB konsantrasyonu $1,56\pm 0,47$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. 2016 yılındaki toplam partikül faz PCB konsantrasyonları Şekil 4.10’da gösterilmiştir. Aylık konsantrasyonlara göre, en yüksek toplam PCB konsantrasyonu 2,24 ng/g KM olup Şubat ayında tespit edilmiştir. GK bölgesinde belirlendiği gibi U2 bölgesinde de en düşük partikül faz PCB konsantrasyonuna Nisan ayında ulaşılmıştır. U2 bölgesi zeytin yapraklarındaki partikül faz dağılımları toplamın (partikül+çözünmüş) %7,7’si ile %34,3’ü arasında değişmekte olup ortalama partikül faz oranı $22\pm 7,46$ belirlenmiştir. Kentsel bölgede zeytin yapraklarındaki partikül faz oranları yarı–kırsal bölgeden daha yüksektir. Bu sonuç partikül faz PCB’lerin düşük uçuculuğa sahip olması nedeni ile PCB kaynaklarından uzağa taşınamaması ile açıklanabilmektedir (Chen ve ark. 1996). Cindoruk ve Taşdemir (2007) çalışmasında raporlanan partikül faz oranı U2 bölgesinden daha düşüktür. Kentsel bölgede partikül faz PCB dağılımları ve ortalama partikül faz oranı U2 bölgesinden daha yüksek raporlanmıştır (Chen ve ark. 1996). U2 bölgesi toplam partikül faz PCB akısı ortalama olarak 6 ± 2 ng/m²gün belirlenmiştir. GK bölgesi ve Cindoruk ve Taşdemir (2007)

toplam partikül faz akısından daha düşük partikül faz akı değeri elde edilmiştir. Toplam partikül faz PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında anlamlı bir ilişki tespit edilememiştir ($r= 0,0564$; $p> 0,05$). Partiküllere bağlı PCB'ler ıslak ve kuru çökellemeyle bitkiye geçmektedir (Die ve ark. 2015).



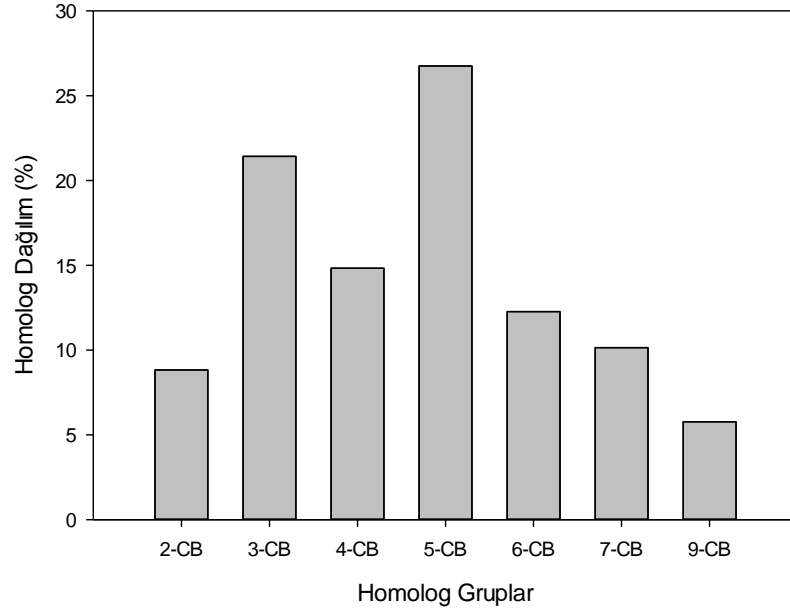
Şekil 4.10. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

U2 bölgesinde partikül fazda ($n=60$) zeytin yaprağı çözülmüş fazdan daha az PCB türü tespit edilmiştir. Ayrıca GK bölgesi partikül fazda belirlenen tür sayısından da daha az PCB türü tespit edilmiştir. Ölçülen ortalama partikül faz PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.11'de verilmiştir. Partikül faz PCB konsantrasyonları $0,0052\pm 0,018$ (PCB#45)– $0,078\pm 0,10$ (PCB#49/48) ng/g KM arasında değişmiştir. U2 bölgesinde baskın türler PCB#49/48 (%5,03), PCB#119 (%4,34), PCB#85 (%4,34), PCB#86 (%4,18), PCB#174 (%4,06), PCB#21/53 (%3,82) olarak tespit edilmiştir. Cindoruk ve ark. (2008) dış ortam havasındaki çalışmasında da PCB#49 türünü en yüksek konsantrasyondaki baskın tür olarak belirlemiştir. GK bölgesinde gözlemlendiği gibi U2 bölgesinde de ağır PCB türleri partikül fazda çokça rastlanmıştır. Arruti ve ark. (2012) ve He ve Balasubramanian (2009) çalışmalarında da partikül fazda ağır PCB türlerini raporlamıştır.



Şekil 4.11. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

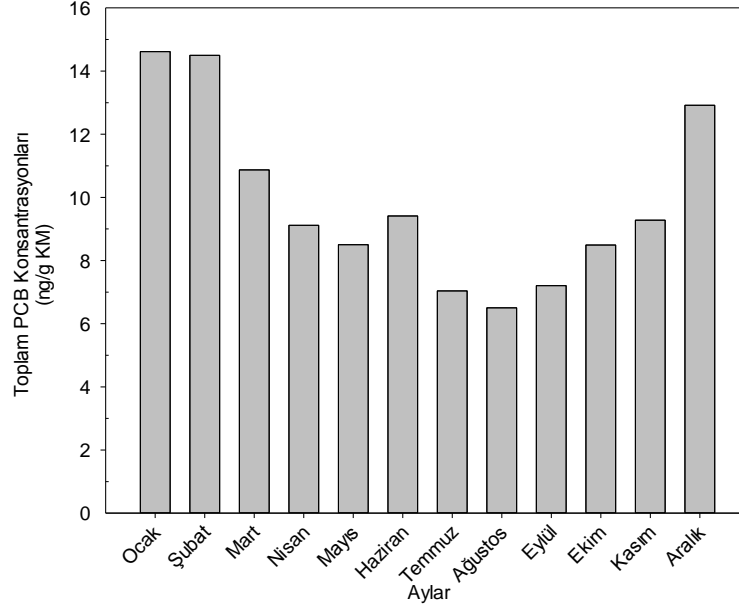
U2 bölgesi partikül faz homolog dağılımında baskın homolog grupları 3–CB’ler (%21), 4–CB’ler (%15) ve 5–CB’ler (%27)’dir. GK bölgesi partikül faz ile benzer olarak 4–CB’ler ve 5–CB’ler belirlenmiştir. GK bölgesine göre 4–CB’lerin toplam ağırlığı azalmış iken 5–CB’lerin toplam ağırlığı artmıştır. Bursa’da dış ortam havasında yapılan çalışmalarda raporlanan baskın homolog grupları U2 bölgesiyle benzerlik göstermiştir (Cindoruk ve Taşdemir 2007, Cindoruk ve ark. 2008). Bu durum Bursa belirlenen PCB’lerin kaynaklarının benzer olduğuna işaret etmektedir. Diğer bir çalışmada ise partikül fazda baskın gruplardan 5–CB’ler bu çalışma ile benzerdir (Chen ve ark. 1996). Partikül faz PCB homolog dağılımı Şekil 4.12’de verilmiştir. Partikül fazda 7–CB’ler ve 9–CB’ler çözünmüş faza göre daha çok bulunmuştur.



Şekil 4.12. U2 bölgesi zeytin yaprakları partikül faz PCB homolog dağılımı

4.3. Zeytin Dallarındaki PCB Seviyeleri

GK bölgesindeki zeytin ağaçlarından toplanan bir-yıllık zeytin dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu $9,87 \pm 2,78$ ng/g KM olarak bulunmuştur. Bir-yıllık zeytin dalında nem içeriği 44 ± 3 'dür. Literatürde zeytin dallarındaki PCB seviyeleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle çam dallarıyla karşılaştırma yapılmıştır. Türkiye'de endüstriyel bölgede çam dallarında raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonu $4,5 \pm 3,4$ ng/g KM tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015). Bu çalışma ile karşılaştırıldığında, GK bölgesi konsantrasyonu yüksek bulunmuştur. Çam dallarında Odabasi ve ark. (2016) tarafından diğer bir çalışmada raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonu ($3,3 \pm 1,19$ ng/g KM) GK bölgesindeki bir-yıllık zeytin dalları konsantrasyonundan daha düşük bulunmuştur. Konsantrasyon değerlerindeki bu değişimlere, zeytin ve çam ağaçlarının PCB alımlarında farklılık gösterebilmesi ve örnekleme bölgelerine etki eden PCB kaynaklarının sebep olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, dalların ekstraksiyonu ve incelenen tür sayısı bu farklılığa belli ölçüde tesir etmiştir. Bir-yıllık zeytin dalı örneklerinde 2016 yılı boyunca elde edilen PCB konsantrasyonları Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



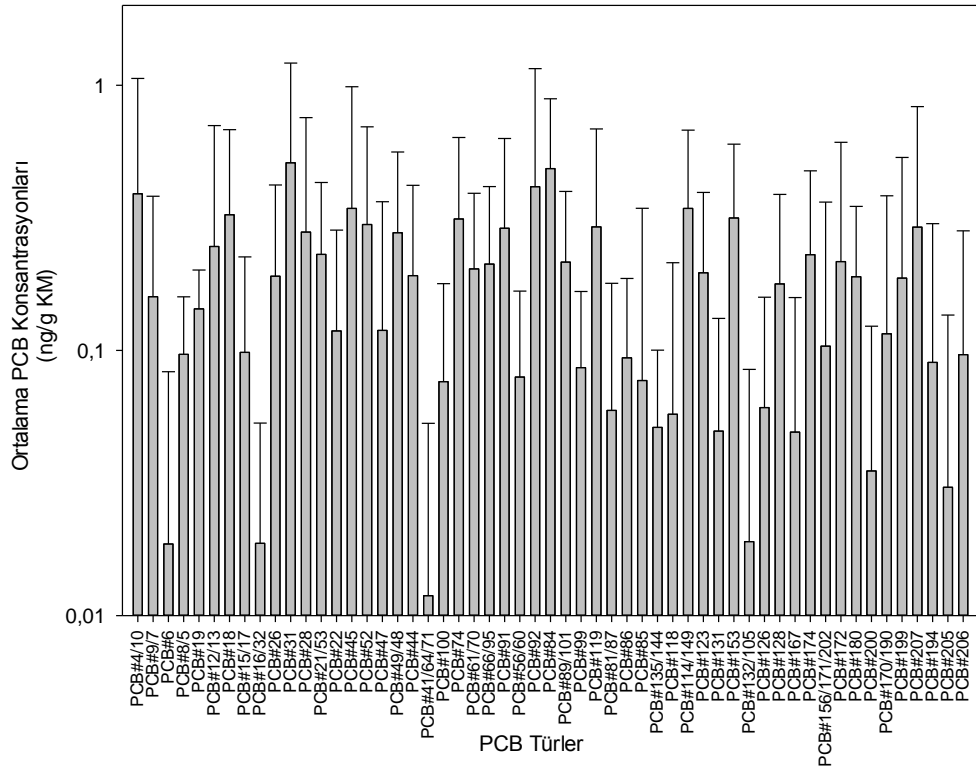
Şekil 4.13. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

Aylık konsantrasyonlara göre, GK bölgesinde en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Ocak ayında 14,61 ng/g KM belirlenmiştir. Minimum toplam PCB konsantrasyonu ise sıcaklığın yüksek seyrettiği Ağustos ayında ölçülmüştür. Bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif fakat istatistiksel olarak önemli bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,857$; $p < 0,05$). Bu sonuç uçucu PCB'lerin ortam sıcaklığı arttıkça bitkiden buharlaşarak havaya geçtiğine işaret etmektedir (Collins ve ark. 2006).

GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarında 76 tür bulunmuştur. Şekil 4.14'de ortalama PCB tür konsantrasyonları verilmiştir. Bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları $0,011 \pm 0,041$ (PCB#41/64/71) ile $0,51 \pm 0,70$ (PCB#31) ng/g KM aralığındadır. Endüstriyel bölgede çam dallarında PCB tür aralığı bu çalışmadan daha yüksek tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Bu beklenen bir sonuçtur.

GK bölgesinde PCB#31 (%5,16), PCB#84 (%4,91), PCB#92 (%4,19), PCB#4/10 (%3,95), PCB#114/149 (%3,48), PCB#45 (%3,47) baskın türler arasındadırlar. Düşük klorlu PCB'ler için kaynak olarak Marmara Denizi gösterilebilmektedir (Günindi ve Taşdemir 2010). Denizden buharlaşan PCB'ler gaz çökmesiyle yaprağın iç kısımlarına daha kolay geçebilmektedir (Baráková ve ark. 2017). Bu sebeptendir ki yaprakta bu türler

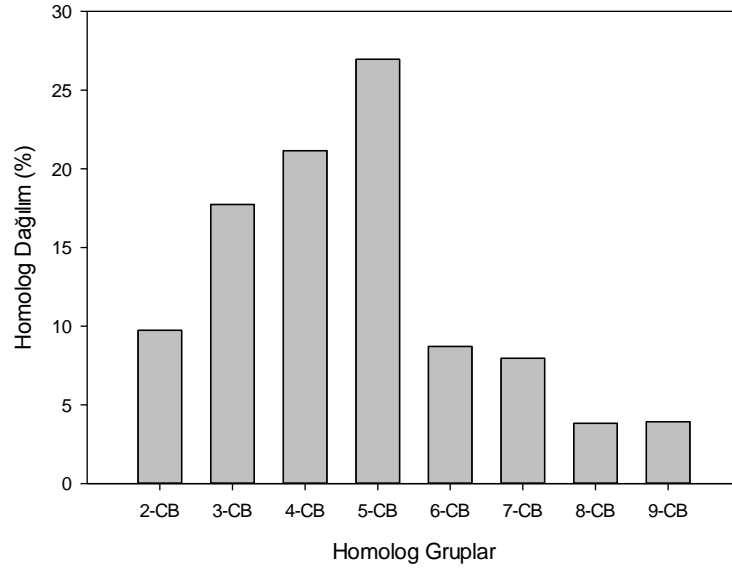
daha çok bulunmaktadır ve zeytin dallarında belirlenen bu PCB türleri yapraktan floem ile topraktan ksilem ile taşınmaktadır ve dallarda birikmektedir (Baráková ve ark. 2017). Aliğa, Türkiye’de çam dallarında yapılmış çalışmada PCB#18, #28, #31, #70, #128, #138 ve #180 konsantrasyonları yüksek tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015). İskenderun, Türkiye’de çam dallarında yapılmış çalışmada PCB#18, #28, #49, #99, #110 ve #118 baskın türleri oluşturmaktadır (Odabasi ve ark. 2016). Çek Cumhuriyeti’nde kısa sürgünlerde ağır türlerden PCB#153 ve #180 türleri çokça bulunmuştur (Baráková ve ark. 2017).



Şekil 4.14. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalı homolog profilinde 3-CB’ler (%18), 4-CB’ler (%21) ve 5-CB’ler (%27) fazla miktarda bulunmuşlardır. Şekil 4.15’de homolog dağılımı görülmektedir. Bu homolog grupları yüksek ve orta uçuculuktaki PCB türlerini içermektedir. Çeşitli kaynaklardan buharlaşabilen düşük klorlu PCB türleri gaz fazda bulunmaktadır (Die ve ark. 2015) ve gaz difüzyonu ile atmosferden bitkiye alınmaktadır (Ockenden ve ark. 1998).

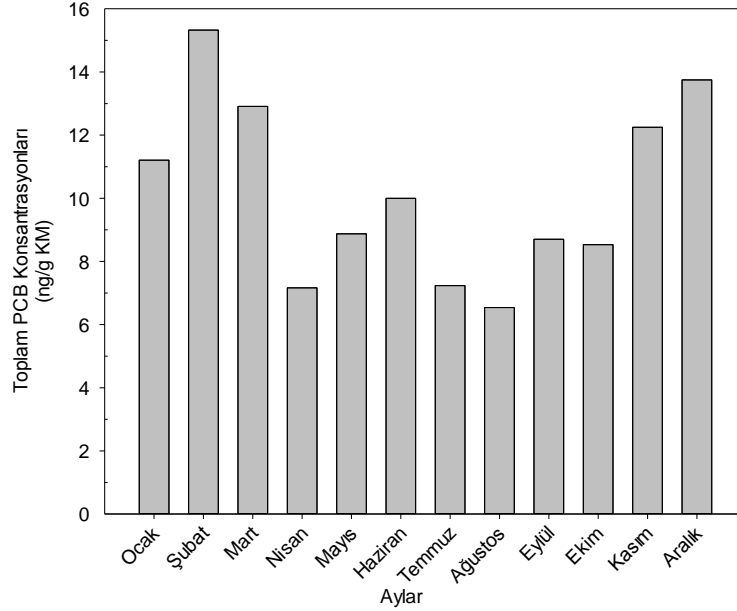
Bunun yanında hidrofilik PCB'ler topraktan bitki köklerine çekilerek ksilem boyunca bitkinin diğer bölümlerine dağıtılmaktadır (Collins ve ark. 2006). Odabasi ve ark. (2016) tarafından da yüksek ve orta uçuculuktaki PCB'lerin çam dallarında baskın olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 4.15. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı

GK bölgesinde iki-yıllık zeytin dallarında ortalama toplam PCB konsantrasyonu $10,20 \pm 2,85$ ng/g KM'dir. İki-yıllık zeytin dallarında nem içeriği $\%41 \pm 5$ 'dir. Bir-yıllık zeytin dalındaki PCB seviyeleri iki-yıllık zeytin dalından daha düşüktür. PCB konsantrasyonlarının dalların yaşı ile değiştiği görülmektedir. Dal yaşı arttıkça PCB konsantrasyonları da artmaktadır (Klánová ve ark. 2009, Odabasi ve ark. 2015). Bir-yıllık zeytin dallarında görüldüğü gibi iki-yıllık zeytin dalları da Odabasi ve ark. (2015, 2016) tarafından raporlanmış ortalama PCB konsantrasyonlarından daha yüksek bulunmuştur. İki-yıllık zeytin dalı örnekleri toplam PCB konsantrasyonlarının zamansal değişimi Şekil 4.16'da gösterilmiştir. GK bölgesinde en yüksek PCB konsantrasyonu soğuk aylardan Şubat ayında $15,32$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Minimum toplam PCB konsantrasyonu ise bir-yıllık zeytin dalında da olduğu gibi Ağustos ayında ölçülmüştür. Sıcak aylardaki toplam PCB kirliliği soğuk aylardakinden düşüktür.

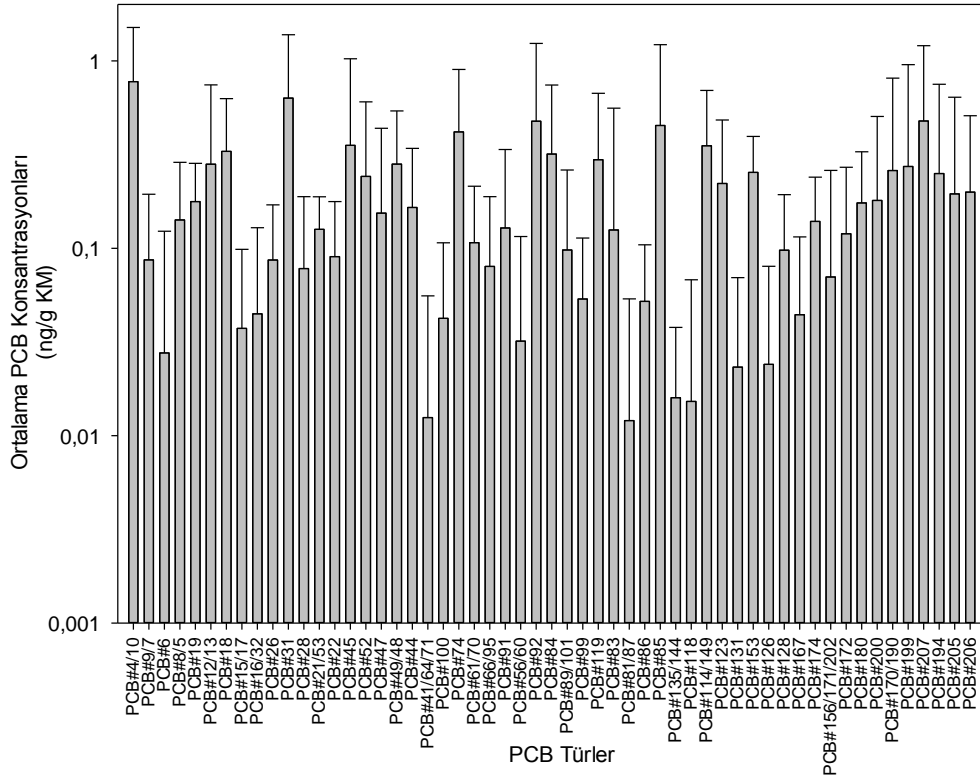
İki-yıllık dalların PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif ve anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,767$; $p < 0,05$). Bu sonuç, bir-yıllık zeytin dalları PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında da belirlenmiştir.



Şekil 4.16. İki-yıllık zeytin dallarının aylık toplam PCB konsantrasyonları

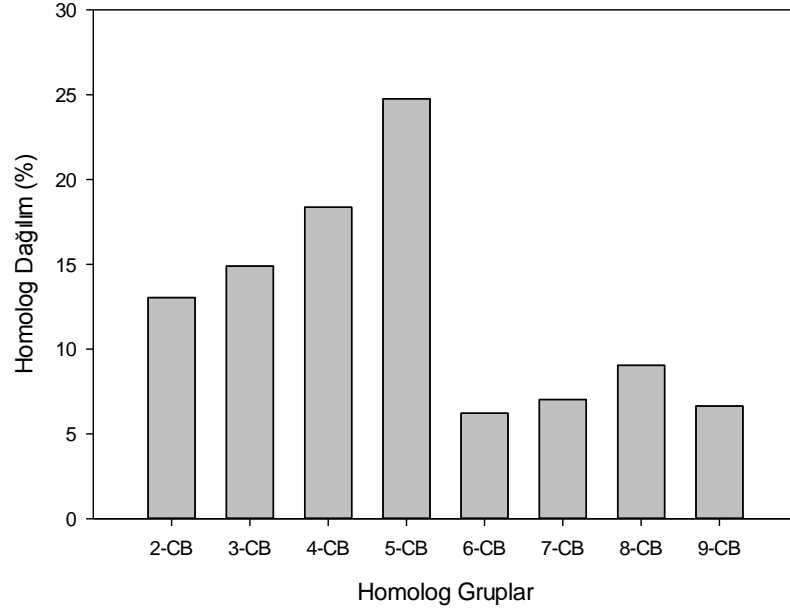
GK bölgesinde iki-yıllık zeytin dallarında 75 PCB türü tespit edilmiştir. İki-yıllık zeytin dallarında, bir-yıllık zeytin dallarında tespit edilemeyen PCB#83 türü de bulunmuştur. İki-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları $0,77 \pm 0,73$ 'den (PCB#49/48) $0,012 \pm 0,041$ (PCB#81/87) ng/g KM'ye kadar azalmıştır. İki yaş zeytin dallarında PCB konsantrasyon aralığı daha yüksektir. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında Almanya'da bir-yıllık alaçam filizlerinde belirlenen PCB türlerinin konsantrasyon aralığı daha yüksektir (Rappolder ve ark. 2007). Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.17'de verilmiştir. İki-yıllık zeytin dallarında PCB#4/10 (%7,59), PCB#31 (%6,20), PCB#207 (%4,68), PCB#92 (%4,66), PCB#85 (%4,43) ve PCB#74 (%4,09) türleri baskın türleri oluşturmuştur. Bir-yıllık zeytin dallarında da baskın olan PCB#4/10, PCB#31 ve PCB#92 türlerinin konsantrasyonları daha yüksek belirlenmiştir. Çam dallarında baskın türlerden olan PCB#31 türü bu çalışmada da baskın türler arasında belirlenmiştir (Odabasi ve ark. 2015).

Bir–yıllık zeytin dallarında olduğu gibi iki–yıllık dallarında da PCB türleri yapraktan floem ile taşınmaktadır ve dallara ulaşmaktadır. Ayrıca hidrofilik PCB türleri topraktan ksilem ile taşıyıp dallara ulaşabilmektedir (Baráková ve ark. 2017).



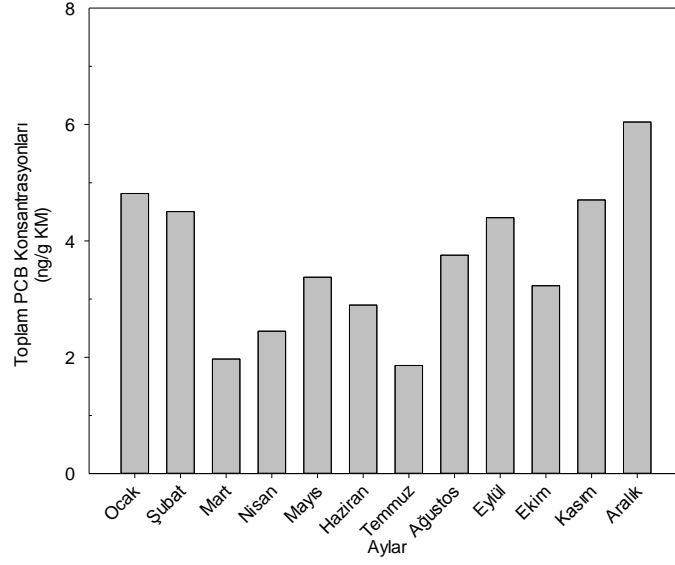
Şekil 4.17. GK bölgesi iki–yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesinde iki–yıllık zeytin dallarında baskın homolog grupları 3–CB’ler (%15), 4–CB’ler (%18) ve 5–CB’lerdir (%25). Bir–yıllık zeytin dalındaki baskın homolog grupları ile benzer türler tespit edilmiştir. Bu durum dallarda biriken PCB’lerin kaynağının aynı olduğuna işaret etmektedir. İki–yıllık zeytin dalı homolog dağılımı Şekil 4.18’de verilmiştir. Bir–yıllık zeytin dallarıyla karşılaştırıldığında yüksek klorlu gruplardan 8–CB ve 9–CB gruplarının ağırlıkları yüksek iken 6–CB ve 7–CB gruplarının ağırlıkları daha düşük tespit edilmiştir. Uçuculuğu yüksek homolog grupları (%71) fazla miktarda bulunmaktadır. Bu bileşikler bitkiye daha kolay adsorbe olmakta ve yer değiştirebilmektedir (Schuhmacher ve ark. 2004). Bir–yıllık dallarla karşılaştırıldığında düşük klorlu PCB’lerde azalma görülmüştür.



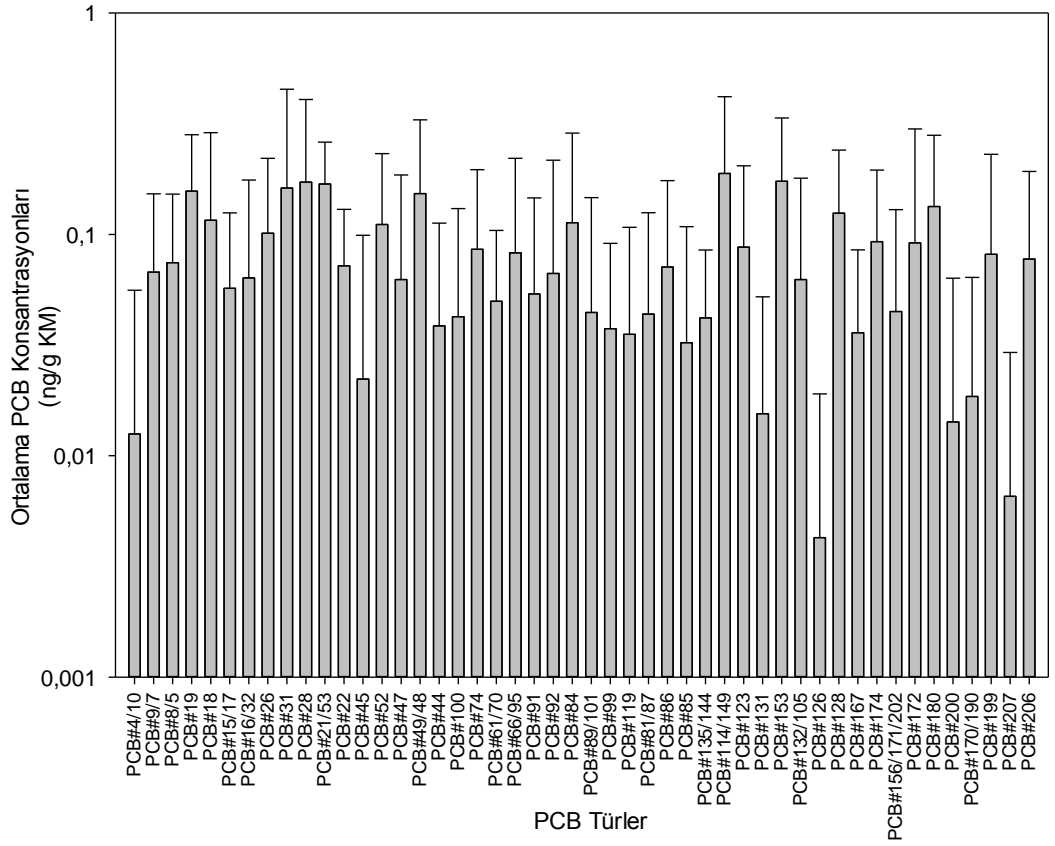
Şekil 4.18. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı

U2 bölgesindeki zeytin ağaçlarından toplanan bir-yıllık zeytin dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu $3,66 \pm 1,27$ ng/g KM bulunmuştur. Dalların nem içeriği $\%28 \pm 16$ 'dır. GK bölgesi ortalama PCB konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında U2 bölgesi konsantrasyonu daha düşük bulunmuştur. Kentsel bölgede daha çeşitli PCB kaynakları bulunduğu için bu beklenen bir durumdur. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalı konsantrasyonu GK bölgesinden farklı olarak Odabasi ve ark. (2015) çam dallarındaki çalışmalarındaki konsantrasyondan daha düşük belirlenmiştir. Bu sonucun ana sebebi U2 bölgesinin yarı-kırsal özellikte olması ve kentsel ve endüstriyel bölgelere nazaran daha az PCB kaynağının bu bölgeye ulaşabilmesi düşünülmüştür. Bir-yıllık zeytin dalı örneklerinde 2016 yılı boyunca elde edilen PCB konsantrasyonları Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Aylık konsantrasyonlara göre, U2 bölgesinde en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Aralık ayında $6,04$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Minimum toplam PCB konsantrasyonu ise sıcaklığın yüksek seyrettiği Temmuz ayında ölçülmüştür. Bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif ve anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,579$; $p < 0,05$). Bu sonuç PCB konsantrasyonlarının sıcaklıktan etkilendiğini destekler niteliktedir.



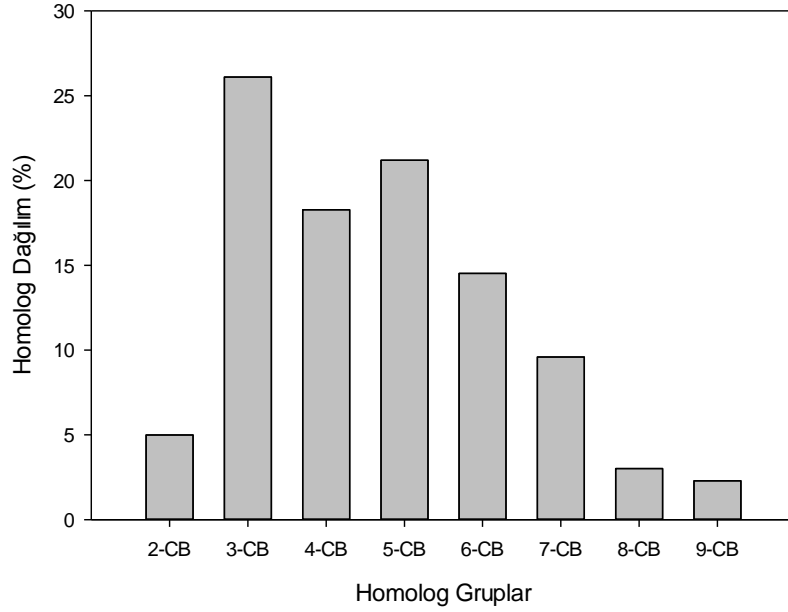
Şekil 4.19. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

Bir-yıllık zeytin dallarında 65 PCB türü belirlenmiştir. GK bölgesinde tespit edilen PCB tür sayısından daha az tür bulunmuştur. Şekil 4.20’de ortalama PCB tür konsantrasyonları verilmiştir. Bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları $0,0042 \pm 0,014$ (PCB#126) ile $0,18 \pm 0,23$ (PCB#114/149) ng/g KM aralığındadır. U2 bölgesinde, GK bölgesi PCB tür konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlar belirlenmiştir. Endüstriyel bölgedeki çam dallarında PCB türlerinin konsantrasyon aralığı yarı-kırsal özellikteki U2 bölgesindeki konsantrasyonlardan daha yüksek tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu endüstriyel bölgeler yarı-kırsal bölgelere göre daha yüksek PCB kaynak potansiyeline sahiptirler (Loganathan ve ark. 2008). U2 bölgesinde PCB#114/149 (%5,14), PCB#153 (%4,74), PCB#28 (%4,70), PCB#21/53 (%4,61), PCB#31 (%4,41) ve PCB#19 (%4,27) baskın türler arasındadır. U2 bölgesine benzer olarak kısa sürgünlerde PCB#153 konsantrasyonu (Baráková ve ark. 2017), çam dallarında ise PCB#28 ve PCB#31 konsantrasyonları yüksek tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015).



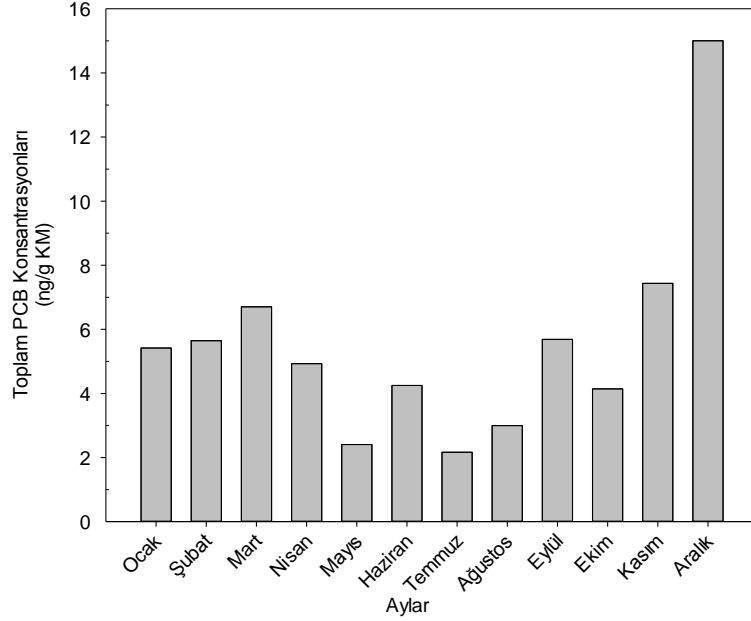
Şekil 4.20. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalı homolog profilinde 3-CB'ler (%26), 4-CB'ler (%18) ve 5-CB'ler (%21) fazla miktarda bulunmuşlardır. Bu homolog grupları uçuculuğu yüksek ve orta olan PCB türlerinden oluşmaktadır. Şekil 4.21'de homolog dağılımı görülmektedir. U2 bölgesinde, GK bölgesi ile aynı homolog grupları baskın belirlenmiştir. U2 bölgesinde 3-CB'lerin ve 5-CB'lerin toplam ağırlıkları artma gösterir iken 4-CB'lerin toplam ağırlığı azalma göstermiştir.



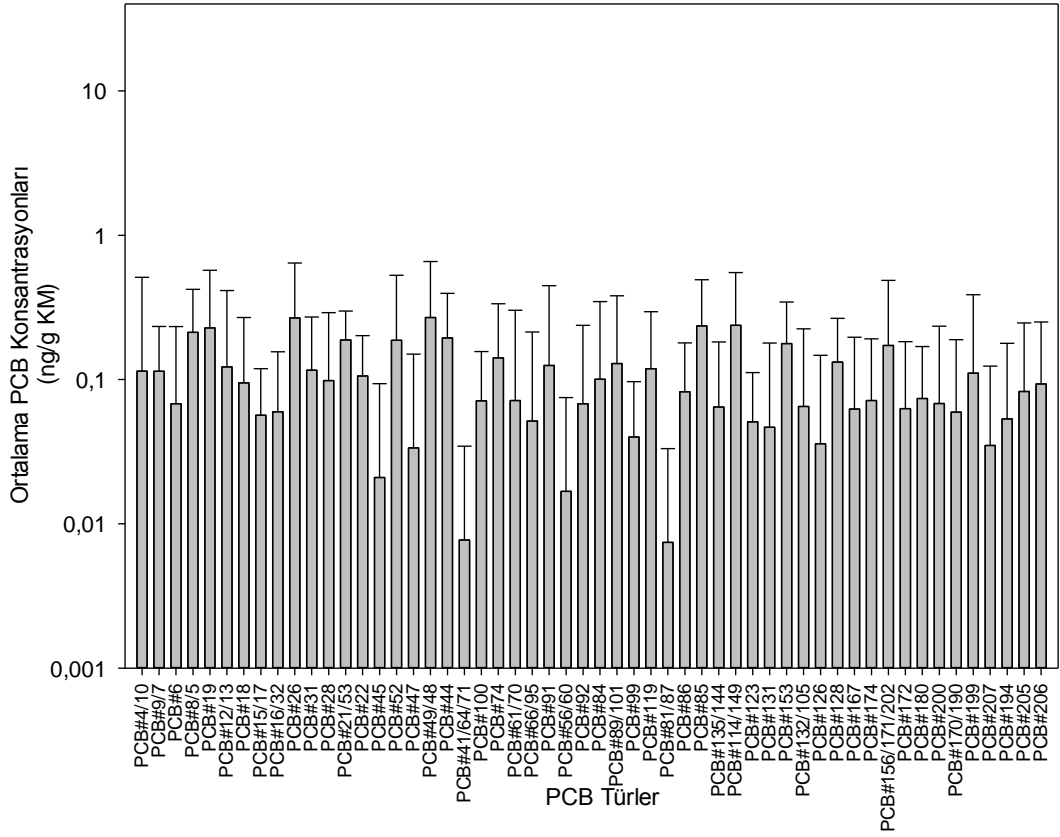
Şekil 4.21. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı

U2 bölgesinde iki-yıllık zeytin dalında ortalama toplam PCB konsantrasyonu $5,56 \pm 3,38$ ng/g KM'dir. İki-yıllık zeytin dallarında nem içeriği $\%34 \pm 12$ 'dir. GK bölgesinde iki-yıllık zeytin dalında belirlenen ortalama PCB konsantrasyonu U2 bölgesi konsantrasyonundan daha yüksektir. Bu sonuç bir-yıllık zeytin dallarında da görülmüştür. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalındaki PCB seviyeleri iki-yıllık zeytin dalından daha düşüktür. Bu sonuç gösteriyor ki dal yaşı arttıkça PCB'lere maruziyet süresi artmaktadır. Buna bağlı olarak PCB konsantrasyonları da artmaktadır (Klánová ve ark. 2009, Odabasi ve ark. 2015). İki-yıllık zeytin dalı örnekleri toplam PCB konsantrasyonları zamansal değişimi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. U2 bölgesinde en yüksek PCB konsantrasyonu soğuk aylardan Aralık ayında $11,19$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. En düşük toplam PCB konsantrasyonu ise Temmuz ayında ölçülmüştür. Sıcak aylardaki toplam PCB kirliliği soğuk aylardakinden düşüktür. İki-yıllık dalların PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif ve anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,699$; $p < 0,05$). Bu sonuç, iki-yıllık dallardaki PCB konsantrasyonlarının sıcaklıktan etkilendiğini desteklemektedir.



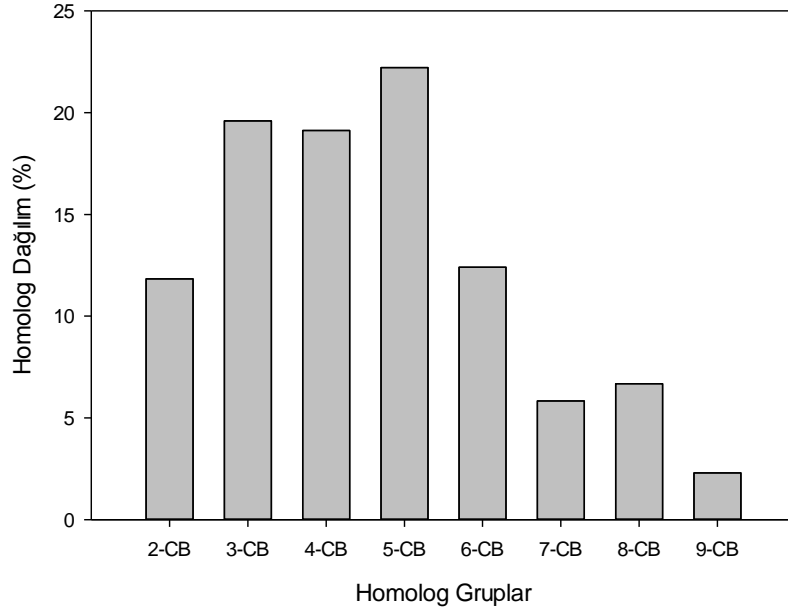
Şekil 4.22. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

U2 bölgesinde iki-yıllık zeytin dallarında 75 PCB türü tespit edilmiştir. U2 bölgesinde, GK bölgesinden farklı olarak iki-yıllık zeytin dallarında bir-yıllık zeytin dallarından daha fazla PCB türü belirlenmiştir. Romanić ve Krauthacker (2006) yaptığı çalışmada da dal yaşı ile PCB tür çeşitliliğinin arttığı görülmüştür. İki-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonları $0,26 \pm 0,38$ 'den (PCB#49/48) $0,0074 \pm 0,025$ (PCB#81/87) ng/g KM'ye kadar azalmıştır. Bir yaş zeytin dallarına göre iki yaş zeytin dallarında PCB türlerinin konsantrasyon aralığı daha yüksektir. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.23'de verilmiştir. U2 bölgesinde, GK bölgesindeki ve endüstriyel bölgelerdeki PCB tür konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlar belirlenmiştir. Bu sonuç bir-yıllık zeytin dallarında da belirlenmiştir. İki-yıllık zeytin dallarında PCB#49/48 (%4,82), #26 (%4,79), #114/149 (%4,25), #85 (%4,22), #19 (%4,08) ve #8/5 (%3,80) türleri baskın türleri oluşturmuştur. Bir-yıllık zeytin dallarında da baskın olan PCB#114/149 ve PCB#19 türlerinin konsantrasyonlarında artış meydana gelmiştir. Çam dallarında yapılmış çalışmada da PCB#49 türü baskındır (Odabasi ve ark. 2016). Bir-yıllık zeytin dallarında olduğu gibi iki-yıllık dallarda da PCB türleri yapraktan bitkinin diğer bölümlerine taşınmaktadır (Baráková ve ark. 2017).



Şekil 4.23. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dallarında baskın homolog grupları 3-CB'ler (%20), 4-CB'ler (%19) ve 5-CB'ler (%22) olarak belirlenmiştir. Bir-yıllık zeytin dalındaki baskın homolog grupları ile benzer türler tespit edilmiştir. Bu durum dallarda biriken PCB'lerin aynı kaynaktan olduğunu doğrulamıştır. İki-yıllık zeytin dalı homolog dağılımı Şekil 4.24'de verilmiştir. GK bölgesindeki iki-yıllık zeytin dalında da benzer homolog grupları baskın belirlenmiştir fakat 3-CB'lerin ve 4-CB'lerin toplam ağırlığı U2 bölgesinde daha yüksek iken 5-CB'lerin toplam ağırlığı daha düşüktür. Bir-yıllık zeytin dallarıyla karşılaştırıldığında yüksek klorlu gruplardan 8-CB ve 9-CB gruplarının toplam ağırlıkları yüksek, 6-CB ve 7-CB grupların toplam ağırlıkları daha düşük tespit edilmiştir. İki-yıllık zeytin dallarında uçuculuğu yüksek homolog grupları (%73) fazla miktarda bulunmaktadır. Bir-yıllık dallarla karşılaştırıldığında, düşük klorlu PCB'lerde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.24. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları PCB homolog dağılımı

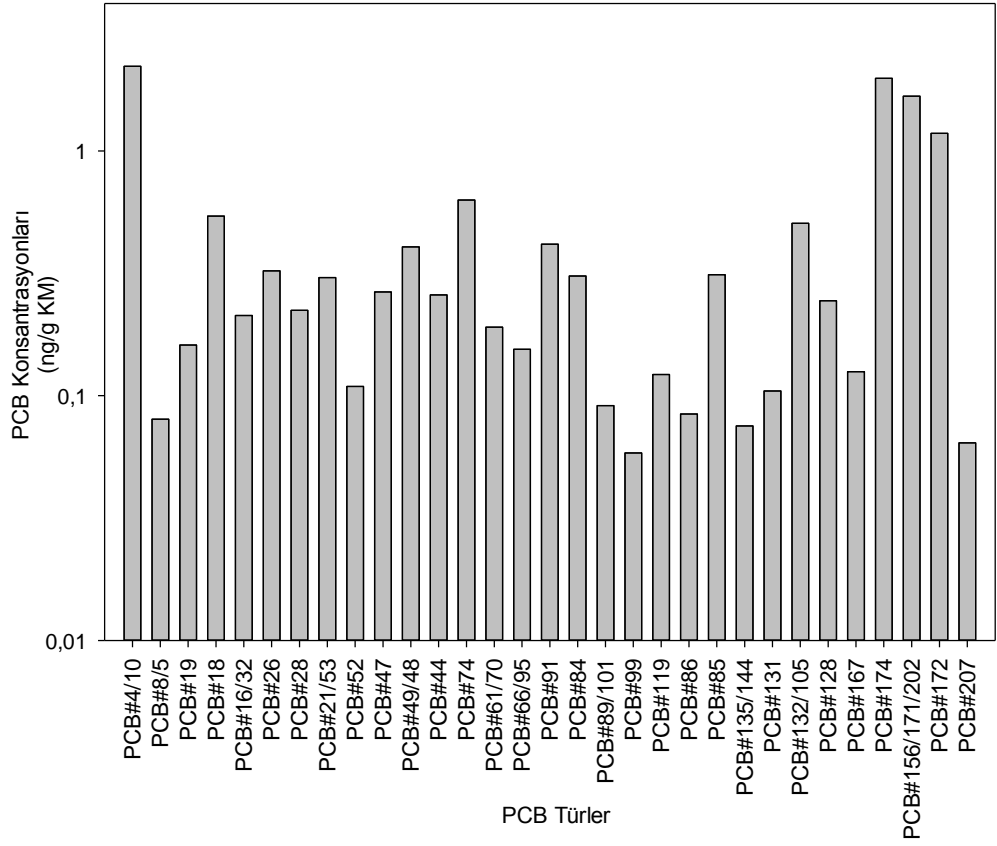
4.4. Zeytindeki (Meyve) PCB Seviyeleri

Sadece GK bölgesinden Ağustos ayında zeytin örneği toplanmıştır. Ağustos ayında zeytinlerde belirlenen toplam PCB konsantrasyonu 13,42 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Zeytin %49 nem içermektedir. Aynı ay ölçülen zeytin yaprağı ve dalları toplam PCB konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında daha yüksek konsantrasyon belirlenmiştir. Bitkilerin farklı yağ içeriklerine sahip olmaları biyo-birikim mekanizmalarını etkilemektedir (Tato ve ark. 2011). Zeytinlerin sahip oldukları yüksek yağ içerikleri PCB'leri absorplama yeteneklerini arttırmaktadır (Costopoulou ve ark. 2010).

GK bölgesinde Ağustos ayında zeytinlerde 44 PCB türü tespit edilmiştir. Ağustos ayında ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.25'de verilmiştir. Zeytin PCB konsantrasyonları 2,21 (PCB#4/10) ile 0,058 (PCB#99) ng/g KM arasında değişmiştir. Zeytinlerde belirlenen baskın türler PCB#4/10 (%16,5), #174 (%14,7), #156/171/202 (%12,4), #172 (%8,78), #74 (%4,69) ve #18 (%4,03) olarak sıralanmıştır. Dioksin-benzeri PCB'lerin doğası gereği karmaşık yapıda olmaları insanlar için risk değerlendirmesi yapmayı zorlaştırmaktadır (Vann De Berg ve ark. 2000). Risk değerlendirmesini kolaylaştırmak amacıyla toksik eşdeğerlik faktörleri

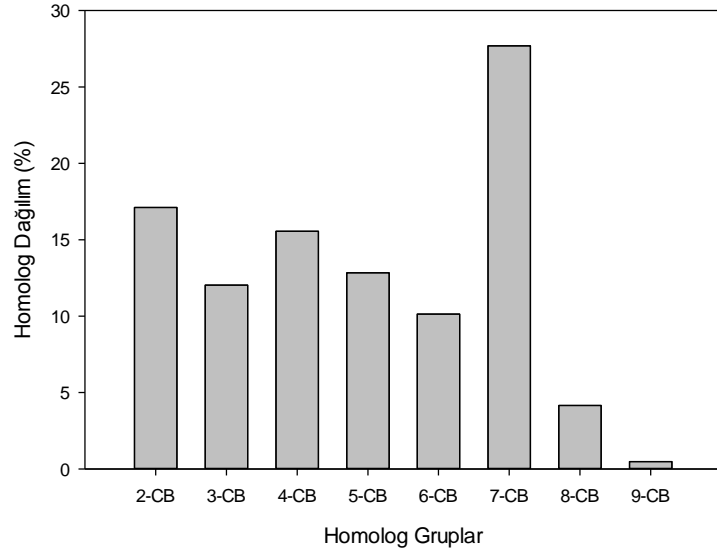
(TEF'ler) geliştirilmiştir (Vann De Berg ve ark. 2000). TEF değerleri, zeytin gibi yiyecekler için toksik eşdeğerlik (TEQ) konsantrasyonlarını hesaplamak için kullanılmaktadır ve TEQ konsantrasyonu hesaplanırken TEF değerleri ile PCB konsantrasyonları çarpılmıştır (Vann De Berg ve ark. 2000).

Zeytinde dioksin-benzeri PCB'lerden PCB#105, PCB#156 ve PCB#167 tespit edilmiştir ve zeytin yapraklarından ve dallarından daha yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Dioksin-benzeri PCB'ler yağ içeriği yüksek gıdalarda daha yüksektir (Pemberthy ve ark. 2016). Bu PCB türleri yakında bulunan endüstriyel tesislerin emisyonlardan ve yangınlarından kaynaklanabilmektedir (Costopoulou ve ark. 2010). WHO (Dünya Sağlık Örgütü) 1998 TEF değerleri 0,00001 ile 0,0005 ve 2005 TEF değerleri 0,00003 olarak alınmıştır (Vann De Berg ve ark. 2000). Zeytinlerde dioksin-benzeri PCB'lerin toplam konsantrasyonu 0,028 pg TEQ 2005/g ve 0,30 pg TEQ 1998/g hesaplanmıştır. Yunanistan'da yangından etkilenmiş bölgede zeytin örneklerinde 0,02-0,07 pg TEQ 1998/g hesaplanmış olup bu çalışmadan daha düşüktür (Costopoulou ve ark. 2010). Pemberthy ve ark. (2016) çalışmasında dioksin-benzeri PCB'lerin toplamı zeytinyağı örneklerinde (0,14 pg TEQ 2005/g) bu çalışmadan daha yüksek belirlenmiştir. Avrupa Birliği zeytinyağında dioksin-benzeri PCB'lerin toplamının maksimum seviyesini (EU 1881/2006 2006). 1,5 pg/g yağ olarak belirlemiştir. Çalışmamızdaki seviyeler Avrupa Birliği kabul edilebilir maksimum değerinin altında kalmıştır.



Şekil 4.25. GK bölgesi zeytinleri PCB tür konsantrasyonları

Zeytinlerde baskın homolog gruplarını 2-CB'ler (%17), 4-CB'ler (%16) ve 7-CB'ler (%28) temsil etmektedir. Zeytin homolog dağılımı Şekil 4.26'de verilmiştir. Zeytinlerde düşük molekül ağırlıklı türlerin oluşturduğu grupların ağırlıkları %58 tespit edilmiştir. Zeytin ağacının meyvesine PCB türleri yapraktan floem boyunca topraktan da ksilem boyunca önce dallara oradan da meyveye taşınmaktadır ve meyvede birikmektedir (Baráková ve ark. 2017). Ancak sadece alınan bir örnek ile genel bir sonuca ulaşılması makul olmayacaktır.



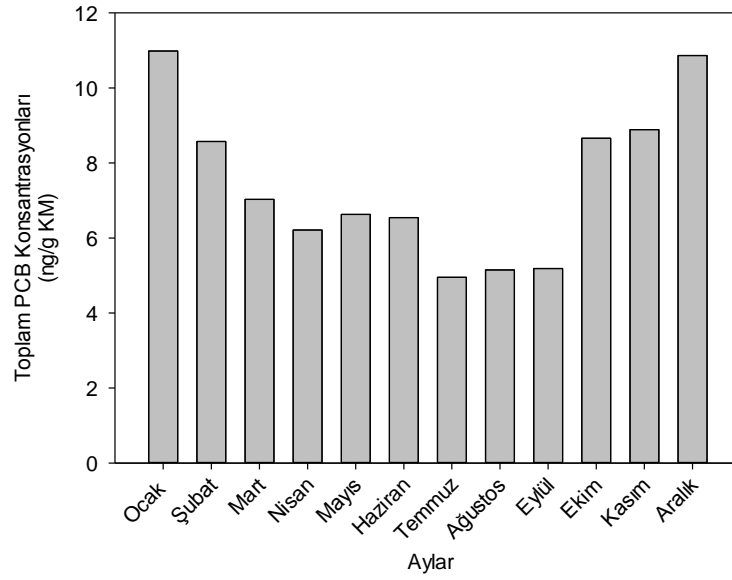
Şekil 4.26. GK bölgesi zeytinleri PCB homolog dağılımı

4.5. Çam İğnelerindeki PCB Seviyeleri

GK örnekleme bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş ortalama \sum_{71} PCB konsantrasyonu $7,47 \pm 2,10$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Silinmiş bir-yıllık çam iğnelerinin analizinden elde edilen PCB konsantrasyonları çözünmüş faz olarak tanımlanmıştır. Bir-yıllık çam iğnesinde 59 ± 3 nem içeriği belirlenmiştir. GK bölgesi ortalama PCB konsantrasyonu, ABD’de bir-yıllık çam iğnesinde kentsel bölgede (7,6 ng/g KM) ve PCB kirliliği olduğu bilinen kontamine bölgede (28 ng/g KM) raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonlarından düşük iken geçmişte PCB bileşikleri kullanılmış tesise yakın bölgedeki (4,1 ng/g KM) bir-yıllık çam iğnesinde belirlenen ortalama PCB konsantrasyonundan yüksek belirlenmiştir (Loganathan ve ark. 2008). Çin’de denize kıyısı olan bir şehirde on yedi farklı örnekleme noktasından toplanan çam iğnelerinde ortalama PCB konsantrasyonu GK bölgesi ortalama konsantrasyonundan daha düşüktür (Chen ve ark. 2006). Türkiye’de endüstriyel bölgelerde ölçülen bir-yıllık çam iğnelerinin ortalama konsantrasyonlarından GK bölgesi konsantrasyonu daha düşük bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Örnek çalışmalarındaki örnekleme bölgelerinin özellikleri PCB konsantrasyonlarına etki etmiştir. Endüstriyel bölgelerde kentsel bölgeye göre daha yüksek konsantrasyonlar gözlenmesi, o bölgede daha fazla PCB kaynağı bulunmasından kaynaklanmaktadır. Kırsal bölgeler kentsel bölgelere göre

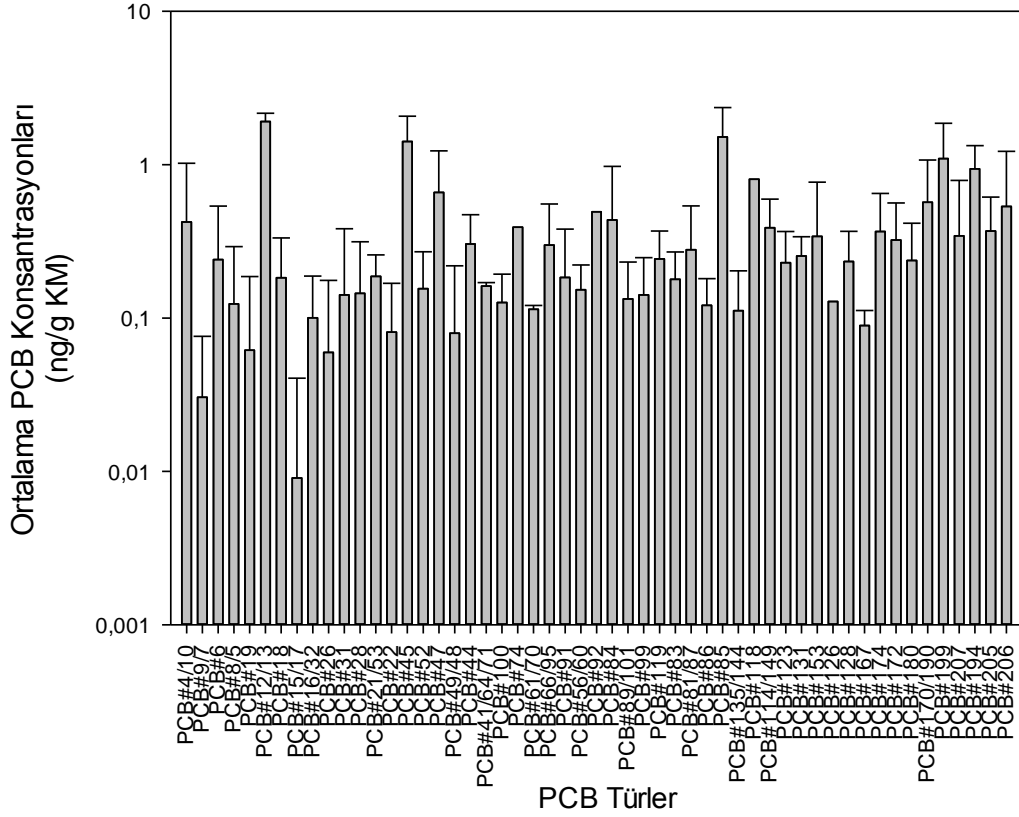
PCB kaynaklarına daha uzak konumlandırıldığından konsantrasyonların düşük belirlenmesi beklenen bir sonuçtur (Silva ve ark. 2015). Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında bir-yıllık çam iğnelerinde 11 PCB türünün ortalama konsantrasyonlarını kentsel, yarı-kentsel ve kırsal bölgelerde sırasıyla 1,85 ng/g KM, 0,6 ng/g KM ve 1,7 ng/g KM belirlemiştir. Bu çalışma ile karşılaştırıldığında Al Dine ve ark. (2015) çalışmasındaki PCB konsantrasyonları daha düşük belirlenmiştir. PCB tür sayısının ve bölgelerdeki PCB kaynaklarının bitkilerde belirlenen konsantrasyonlarla ilişkili olduğunu görülmektedir.

Bir-yıllık çam iğnesi örnekleri çözünmüş fazındaki toplam PCB konsantrasyonlarının zamansal değişimi Şekil 4.27'de gösterilmiştir. GK bölgesi aylık konsantrasyonlara göre, bir-yıllık çam iğneleri en yüksek PCB seviyesi Ocak ayında 10,98 ng/g KM olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın düşük olduğu aylarda PCB konsantrasyonları daha yüksek ölçülmüştür. Zira sıcaklık yükseldiğinde PCB'ler buhar basınçları gereği çam iğnesinden havaya doğru geçerek çam bileşenlerindeki PCB seviyelerinin düşmesine sebep olmaktadır (Chun 2011, Al Dine ve ark. 2015). En düşük PCB seviyesi (4,94 ng/g KM) Temmuz ayında ölçülmüştür. Bölgedeki hava sıcaklığı sıcaklığı 1,7 ve 22,8 °C arasındadır. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenmesi amacıyla Pearson Korelasyon Testi uygulanmıştır. Test sonucunda r değeri -0,909 olarak belirlenmiştir ($p < 0,05$). Bu sonuç sıcaklık ile PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Dış ortam sıcaklığı arttıkça çam iğnelerindeki PCB konsantrasyonları azalma göstermektedir.



Şekil 4.27. GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözülmüş faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

Çalışmada 82 PCB türünün analizi hedeflenmiş olup GK bölgesindeki bir-yıllık çam iğnesi çözülmüş fazında 71 PCB türü tespit edilmiştir. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.28’de verilmiştir. Bir-yıllık çam iğnesinde tespit edilen PCB türlerinin konsantrasyonları $0,009 \pm 0,031$ (PCB#15/17) ile $1,91 \pm 0,25$ (PCB#12/13) ng/g KM arasında değişmektedir. Çam iğnelerinde en yüksek konsantrasyona PCB#12/13 türünde rastlanmıştır. Hırvatistan’da çam iğnelerindeki PCB’lerin tür konsantrasyonları GK bölgesinden daha yüksek raporlanmıştır (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Bu yüksek tür konsantrasyonları bölgelerin kentsel oluşunun yanında çöp depolama sahasına yakın olmasından kaynaklanabilmektedir. Endüstriyel bölgelerde bir-yıllık çam iğnelerinde GK bölgesinden daha yüksek PCB tür aralığı tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Kırsal bölgede bir-yıllık çam iğnesinde PCB seviyeleri çalışmamızdan daha düşük ($0-1,02$ ng/g KM) tespit edilmiştir (Al Dine ve ark. 2015). Endüstriyel bölgelerde kentsel bölgeden, kentsel bölgede ise kırsal bölgeden daha yüksek PCB konsantrasyonlarının gözlenmesi önceki çalışmalarda da belirlenmiştir (Al Dine ve ark. 2015, Silva ve ark. 2015). ve örnekleme bölgelerinin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir.

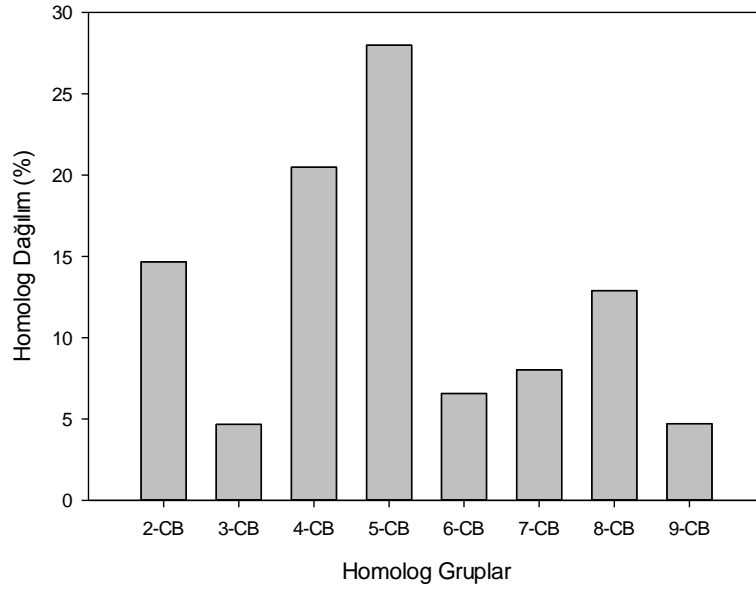


Şekil 4.28. GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesinde bir-yıllık çam iğnesinde başlıca baskın türler PCB#12/13 (%10,2), PCB#85 (%8,13), PCB#45 (%7,60), PCB#199 (%5,87), PCB#194 (%5,03), PCB#118 (%4,31) şeklinde sıralanmıştır. Bu yüksek molekül ağırlıklı PCB'ler bitki kütikulasında veya vaksında PCB'lerin tutulduğuna işaret etmektedir (Baráková ve ark. 2017). Loganathan ve ark.'nın (2008) çalışmasında bir-yıllık çam iğnesinde PCB#101, PCB#154, PCB#52, PCB#8 ve PCB#44 türleri baskın olarak belirlenmiştir. Al Dine ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada kentsel bölgede yüksek konsantrasyonlu PCB türlerini PCB#18, #70, #156, #157 ve #189 olarak belirlemiştir. Sinkkonen ve ark. (1996) çalışmasında bir-yıllık çam iğnesinde baskın türü PCB#28 olarak belirlemiştir. Türkiye'de endüstriyel bölgede bir-yıllık çam iğnesinde PCB#74, #28, #31, #110, #33 ve #87 baskın türler olarak raporlanmıştır (Odabasi ve ark. 2015). Diğer bir çalışmada Türkiye'de endüstriyel bölgede bir-yıllık çam iğnesinde PCB#18, #28, #31, #33, #70 ve #118 baskın türler olarak raporlanmıştır (Odabasi ve ark. 2016).

GK bölgesindeki yüksek molekül ağırlıklı türlerin baskın olması yakın mesafede bulunan organize sanayiden atmosferik taşınım ile gelen endüstriyel emisyonların ağır PCB türlerini arttırdığını göstermektedir. Ayrıca Marmara Denizi üzerinden atmosferik taşınım ile gelen PCB'ler de kaynak sayılabilmektedir.

GK bölgesinin homolog profilinde baskın gruplar 2-CB'ler (%15), 4-CB'ler (%20) ve 5-CB'ler (%28) olarak belirlenmiştir. GK bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.29'da verilmiştir. GK bölgesinde düşük klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları daha fazladır ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %68'ini oluşturmuştur. ABD'de bir-yıllık çam iğnesinde 3-CB, 4-CB ve 6-CB grupları, sanayiye yakın yerlerde ise 5-CB'ler ve 6-CB'ler homolog profilinde baskındır (Loganathan ve ark. 2008). Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında 4-CB ve 6-CB grupları fazla miktardadır. GK bölgesinde 3-CB'lerin konsantrasyonu en düşüktür. Polonya'da bir-yıllık İskoç çamı iğnesinde 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 6-CB'ler baskın bulunmuştur (Falandysz ve ark. 2012). Klees ve ark. (2017) Almanya'da bir-yıllık çam iğnelerinde yapmış olduğu çalışmada baskın homolog grupları 3-CB'ler, 4-CB'ler ve 5-CB'ler olarak belirlenmiştir. Bursa'da dış hava konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada 4-CB ve 5-CB'ler baskın olarak belirlenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). Birgül ve ark. (2017) Bursa'da yapmış olduğu çalışmada 4-CB'leri baskın homolog grup olarak belirlemiş olup bu grubu 3-CB'lerin, 7-CB'lerin, 6-CB'lerin ve 5-CB'lerin takip ettiğini belirtmiştir. Bursa'da Marmara Denizi'ne kıyısı olan bir bölgede 2-CB, 3-CB ve 4-CB gruplarının baskın olduğu raporlanmıştır (Günindi ve Taşdemir 2010). Bursa'da dış hava örnekleyicileriyle yapılan çalışmalarda belirlenen baskın homolog grupları ile bu çalışma benzerlik göstermektedir. Bu benzerlik Bursa genelinde PCB kaynaklarının benzer olduğunu göstermektedir. Hafif molekül ağırlıklı PCB'ler gaz fazda daha yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır (Yeo ve ark. 2003). Bu türlerin oluşturduğu homolog gruplarının baskın olması Marmara Denizi'nden buharlaşmaların yaprakların PCB alımında önemli bir kaynak olduğu düşündürmüştür. Bu sonuç, yapılan bir çalışmada da raporlanmıştır (Günindi ve Taşdemir 2010).

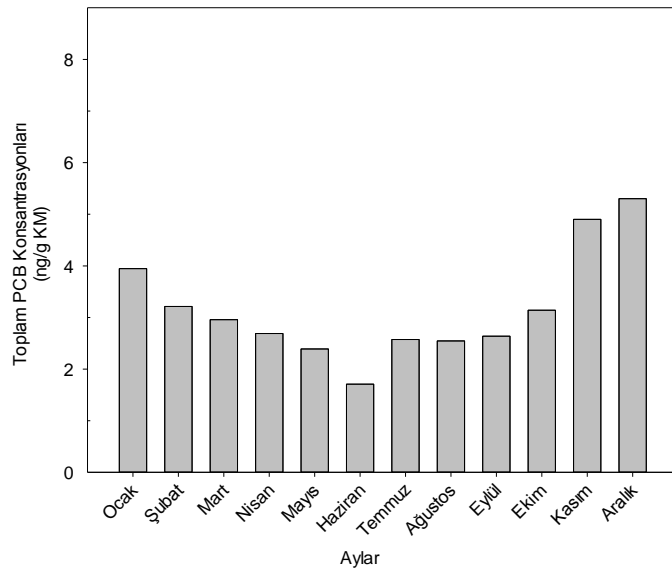


Şekil 4.29. GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz PCB homolog dağılımı

U1 örnekleme bölgesi bir-yıllık çam iğnesi ortalama Σ_{55} PCB konsantrasyonu $3,16 \pm 1,05$ ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Bir-yıllık çam iğnesinde nem içeriği $\%61 \pm 2$ 'dir. U1 bölgesi, ortalama PCB konsantrasyonu GK bölgesi ortalama PCB konsantrasyonundan daha düşük belirlenmiştir. U1 bölgesi, ortalama PCB konsantrasyonu bir-yıllık çam iğnesi ortalama PCB konsantrasyonlarından daha düşük bulunmuştur (Loganathan ve ark. 2008). Çin'de çam iğnelerinin ve Türkiye'de bir-yıllık çam iğnelerinin ortalama PCB konsantrasyonu U1 bölgesi ortalama konsantrasyonundan daha yüksek belirlenmiştir (Chen ve ark. 2006, Odabasi ve ark. 2015, 2016). Örnek çalışmalardaki bölgeler, U1 bölgesine göre daha çeşitli PCB kaynaklarına yakın sayılabileceğinden konsantrasyonların yüksek belirlenmesi beklenen bir durumdur. Kırsal bölgedeki bir-yıllık çam iğnelerinde ortalama konsantrasyonu, bu çalışmadan daha düşük belirlenmiştir (Al Dine ve ark. 2015). Kırsal bölge ise U1 bölgesine göre PCB kaynaklarına daha uzak kalmaktadır ve rapor edilen PCB tür sayısı daha düşüktür. Bu nedenlerden dolayı PCB konsantrasyonu daha düşük belirlenmiştir.

Toplam PCB konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.30'da sunulmuştur. Aylık konsantrasyonlar karşılaştırıldığında, en yüksek PCB konsantrasyonu Aralık ayında $5,30$ ng/g KM olarak ölçülmüştür. Sıcaklığın düşük olduğu aylarda yüksek

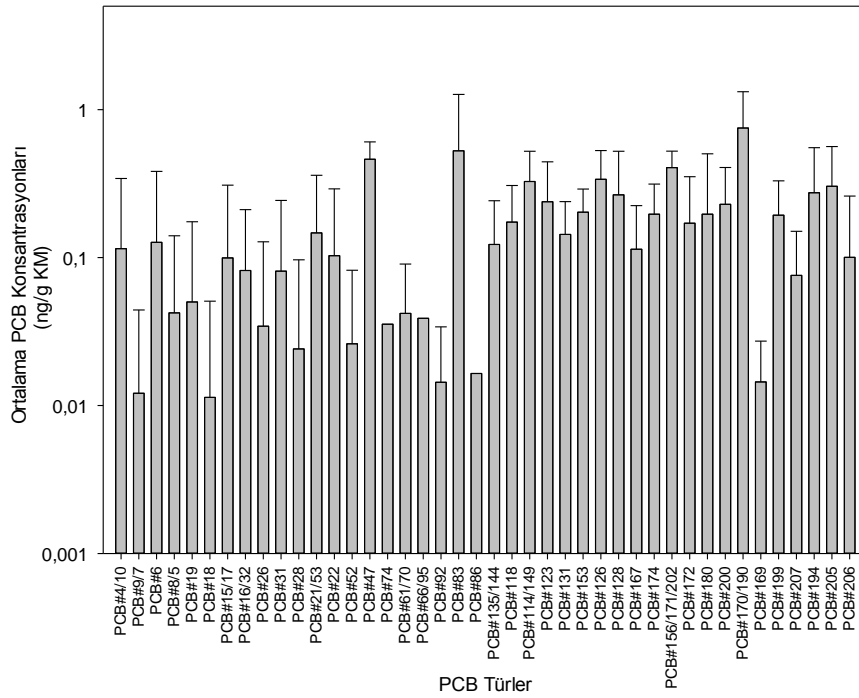
konsantrasyonlar gözlenmiştir. Bu durum sıcaklığın yükselmesiyle uçabilen PCB'lerin çam iğnelerinden ortam havasına geçmesiyle açıklanabilmektedir (Chun 2011, Al Dine ve ark. 2015). En düşük PCB seviyesi ise (1,70 ng/g KM) Haziran ayında ölçülmüştür. Bölgenin hava sıcaklığı sıcaklığı 1 ile 22,5 °C arasında değişmektedir. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif yönde ve anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,798$; $p < 0,05$). Bu sonuç, ortam sıcaklığı ile PCB'lerin arasındaki ilişkiyi desteklemektedir.



Şekil 4.30. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları

U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerinde 55 PCB türü tespit edilmiştir. Kentsel bölgede PCB türü sayısı daha fazla bulunmuştur. Ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.31'de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,011 \pm 0,03$ (PCB#18) ile $0,75 \pm 0,56$ (PCB#170/190) ng/g KM arasında belirlenmiştir. Kentsel bölgede PCB tür aralığı daha geniştir. GK bölgesinde olduğu gibi U1 bölgesinde de kentsel ve yarı-kentsel bölgelerdeki çam iğneleri PCB tür konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlar belirlenmiştir (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Endüstriyel bölgelerdeki bir-yıllık çam iğnelerinde U1 bölgesinden daha yüksek PCB tür aralığı tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Al Dine ve ark.'nın (2015) çalışmasında kırsal bölgedeki PCB tür aralığı U1 bölgesinden daha yüksek raporlanmıştır. Önceki

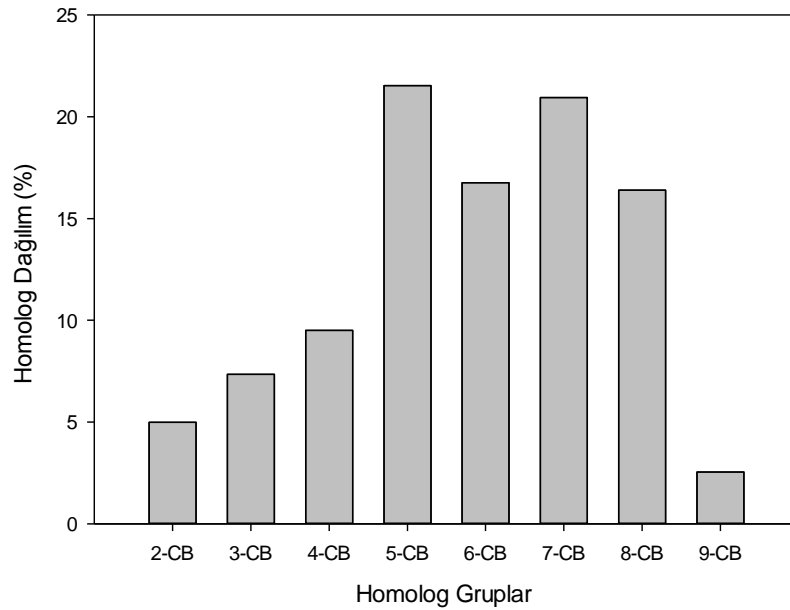
çalışmalarla karşılaştırmalar sonucunda PCB kaynaklarının yoğun olduğu endüstriyel ve kentsel bölgelerde yüksek PCB tür konsantrasyonları gözlenirken kırsal bölgelerde düşük belirlenmiştir. Bir-yıllık çam iğnelerinde PCB#170/190 (%10,85), PCB#83 (%7,61), PCB#47 (%6,67), PCB#156/171/202 (%5,86), PCB#126 (%4,88), PCB#114/149 (%4,72) türlerine çokça rastlanmıştır. Bölgenin yakınında bulunan NOSAB'dan (Nilüfer organize sanayi bölgesi) atmosferik taşınmayla gelen emisyonlar ağır PCB türlerini arttırmaktadır. Bunun yanında uzun mesafe taşınımı ve topraktan buharlaşmalar düşük molekül ağırlıklı türlere kaynak sayılmaktadır (Birgül ve ark. 2017). Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında U1 bölgesi baskın türlerine ile benzer olarak PCB#114, #149 ve #156 türlerinin baskın olduğunu raporlamıştır.



Şekil 4.31. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri ortalama PCB tür konsantrasyonları

U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerinde 5-CB'ler (%22), 6-CB'ler (%17) ve 7-CB'ler (%21) baskın homolog grupları olarak belirlenmiştir. U1 bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.32'de verilmiştir. GK bölgesi ile karşılaştırıldığında, baskın homolog gruplarından 5-CB'ler U1 bölgesinde de baskın bulunmuştur ve 5-CB'lerin toplam

ağırlığı U1 bölgesinde daha düşük belirlenmiştir. U1 bölgesinde yüksek klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları fazladır ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %57'sini oluşturmuştur. Bir-yıllık çam iğnesinde sanayiye yakın bölgelerde U1 bölgesine benzer olarak 5-CB'ler ve 6-CB'ler baskındır (Loganathan ve ark. 2008). Al Dine ve ark.'nın (2015) çalışmasında baskın olan 6-CB grubu U1 bölgesinde de baskın belirlenmiştir. Falandysz ve ark. (2012) tarafından bir-yıllık İskoç çam iğnesinde belirlenen 5-CB'ler ve 6-CB'ler U1 bölgesinde de baskın bulunmuştur. Diğer bir çalışmada çalışmada U1 bölgesine benzer olarak çam iğnesinde 6-CB'ler, 7-CB'ler çoğunluktadır (Wyrzykowska ve ark. 2007). Klees ve ark. (2017) Almanya'da bir-yıllık çam iğnelerinde baskın homolog gruplarından olan 5-CB'ler U1 bölgesinde de baskın olarak belirlenmiştir. Bursa'da dış hava konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda baskın olan homologları bu çalışma ile benzerlik göstermektedir (Taşdemir ve ark. 2012, Birgül ve ark. 2017). Bu benzerlik kaynakların benzer olabileceğine işaret etmektedir.

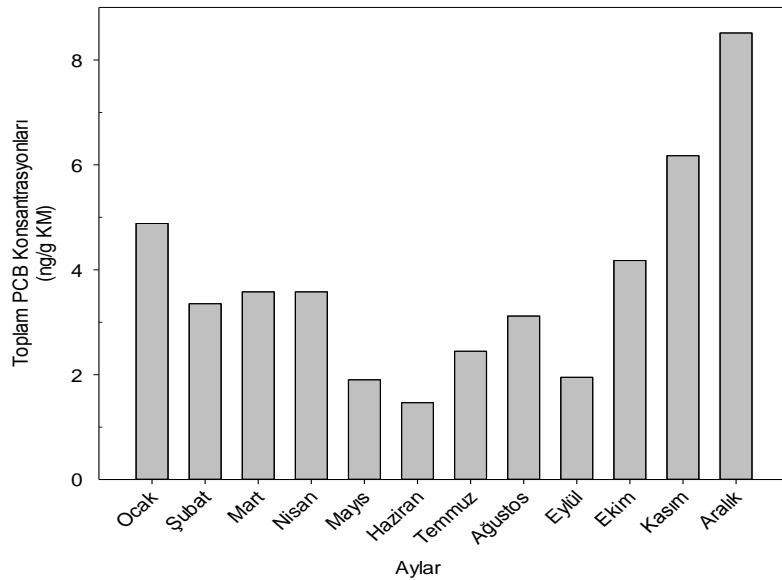


Şekil 4.32. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı

U2 bölgesinden toplanan bir-yıllık çam iğnelerinde ortalama \sum_{61} PCB konsantrasyonu $3,76 \pm 2,00$ ng/g KM belirlenmiştir. Bir-yıllık çam iğnesinde nem içeriği $\%61 \pm 2$ belirlenmiştir. GK bölgesi ile karşılaştırıldığında daha düşük fakat U1 bölgesi ile

karşılaştırıldığında daha yüksek ortalama PCB konsantrasyonu belirlenmiştir. Kırsal bölgede bir-yıllık çam iğnelerinde ortalama PCB konsantrasyonu U2 bölgesinden daha düşük belirlenmiştir (Al Dine ve ark. 2015). U2 bölgesi, ortalama konsantrasyonu, Loganathan ve ark.'nın (2008) çalışmasındaki bir-yıllık çam iğnelerindeki ortalama PCB konsantrasyonlarından daha düşük raporlanmıştır. Chen ve ark.'nın (2006) çam iğnelerinde raporladığı ve endüstriyel bölgelerde bir-yıllık çam iğnelerinin ortalama PCB konsantrasyonu U2 bölgesi ortalama konsantrasyonundan daha yüksektir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). U2 bölgesi ile önceki çalışmalar arasındaki karşılaştırmalar sonucunda U1 bölgesi ile aynı sonuca varılmıştır.

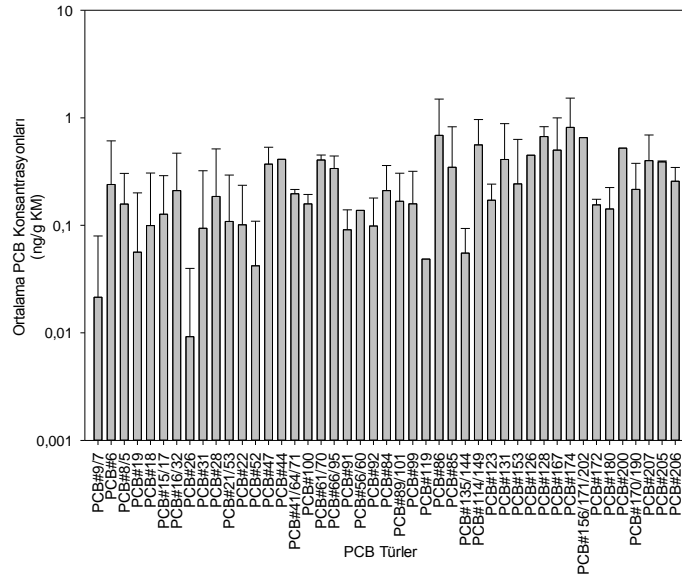
Toplam PCB konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.33'de verilmiştir. U2 bölgesinde en yüksek PCB konsantrasyonu Aralık ayında 8,51 ng/g KM olarak bulunmuştur. En düşük PCB konsantrasyonu ise 1,46 ng/g KM olarak Haziran ayında ölçülmüştür. Bölgenin hava sıcaklığı sıcaklığı 5 ile 25 °C arasında değişmektedir. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif yönde önemli bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0.778$; $p < 0,05$). Bu sonuç, ortam sıcaklığı ile çam iğnesindeki PCB'ler arasında anlamlı bir ilişki olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.33. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları

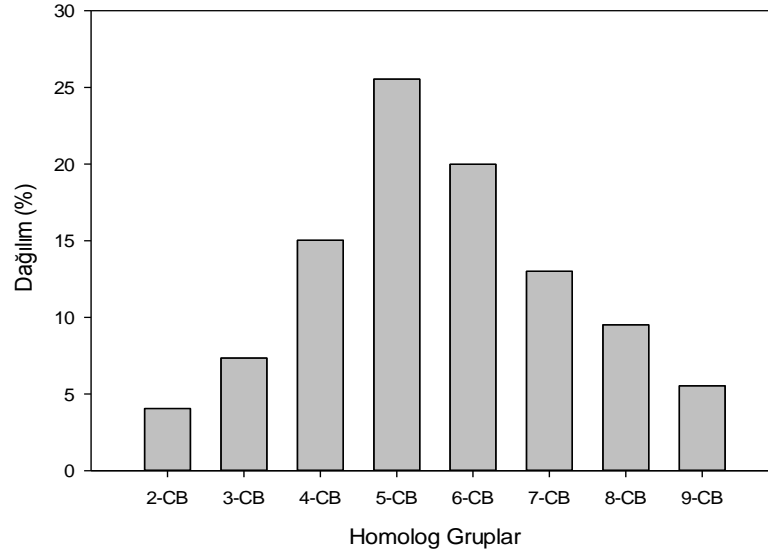
U2 bölgesi bir–yıllık çam iğnelerinde 82 PCB türünün analizi hedeflenmiş olup 61 PCB türü belirlenmiştir. Kentsel bölgeye göre daha az diğer yarı–kırsal bölgeye göre daha fazla PCB türü bulunmuştur. Ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.34’de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,0092\pm 0,030$ (PCB#26) ile $0,81\pm 0,71$ (PCB#174) ng/g KM arasında belirlenmiştir. U2 bölgesi ile karşılaştırıldığında GK bölgesinde PCB tür aralığı daha geniş iken U1 bölgesinde PCB tür aralığı daha küçüktür. GK ve U1 bölgelerinde olduğu gibi U2 bölgesinde de kentsel ve yarı–kentsel bölgelerdeki çam iğneleri PCB tür konsantrasyonlarından daha düşük konsantrasyonlar belirlenmiştir (Romanić ve Krauthacker 2004, 2006). Dağlık bölgede çam iğnelerinde bu çalışmadan daha yüksek PCB tür aralığı tespit edilmiştir (Grimalt ve van Drooge 2006). Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmasında bir–yıllık çam iğnelerinde daha yüksek PCB tür aralığı tespit edilmiştir. Örnek çalışmalarla karşılaştırıldığında PCB kaynaklarına yakın bölgelerde daha yüksek PCB tür konsantrasyonlarının belirlendiği görülmüştür.

PCB#174 (%6,85), PCB#86 (%5,78), PCB#128 (%5,63), PCB#156/171/202 (%5,51), PCB#114/149 (%4,71), PCB#200 (%4,40) türleri diğer PCB türlerinden yüksek konsantrasyonda belirlenmiştir. U2 bölgesindeki bir–yıllık çam iğnelerinde, U1 bölgesi baskın türlerine benzer olarak PCB#156/171/202 (%5,86) ve PCB#114/149 (%4,72) türlerine rastlanmıştır. Aynı bölge içerisindeki farklı noktalarda benzerlik görülmesi bölgesel kaynaklı oluşan kirliliğin çam iğnelerini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Al Dine ve ark. (2015) çalışmasında U2 bölgesi baskın türlerine ile benzer olarak PCB#114, #149 ve #156 türlerinin baskın olduğunu raporlamıştır.



Şekil 4.34. U2 bölgesi bir–yıllık çam iğneleri ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesinde 4–CB’ler (15%), 5–CB’ler (%25,5) ve 6–CB’lerdir (%20) hakim homolog gruplarıdır. U2 bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.35’de verilmiştir. Düşük klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları fazladır ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %52’sini oluşturmuştur. Polonya’da bir–yıllık İskoç çam iğnesinde U2 bölgesi ile aynı homolog grupları (4–CB’ler, 5–CB’ler ve 6–CB’ler) baskın bulunmuştur (Falandysz ve ark. 2012). ABD’de bir–yıllık çam iğnesinde U2 bölgesine benzer olarak 4–CB ve 6–CB grupları baskındır (Loganathan ve ark. 2008). Al Dine ve ark.’nın (2015) çalışmasında da 4–CB ve 6–CB homolog grupları fazla miktardadır. Wyrzykowska ve ark. (2007) çalışmasında çam iğnesinde U2 bölgesine benzer olarak 6–CB’ler çoğunluktadır. Klees ve ark. (2017), bir–yıllık çam iğnelerinde U2 bölgesinde de baskın olan homolog gruplarından 4–CB’leri ve 5–CB’leri baskın belirlemiştir. Bursa’da dış hava örnekleyecileri ile yapılmış çalışmalarda baskın olan homologlar U2 bölgesi ile benzerlik göstermiştir (Taşdemir ve ark. 2012, Birgül ve ark. 2017). Bu benzerlik Bursa atmosferindeki PCB’lerin kaynaklarının benzer olabileceğine işaret etmektedir.

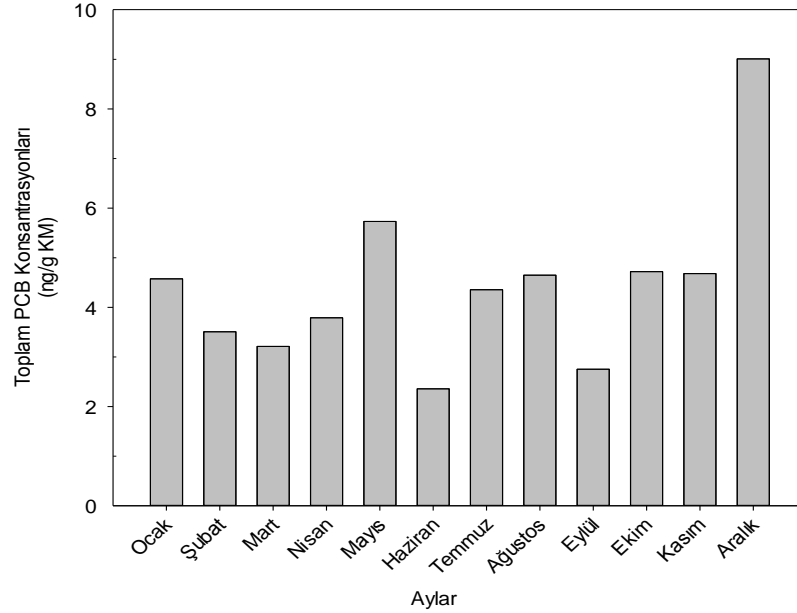


Şekil 4.35. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı

U2 bölgesi iki-yıllık çam iğneleri ortalama \sum_{69} PCB konsantrasyonu $4,44 \pm 1,72$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. İki-yıllık çam iğnesinde nem miktarı $\%56 \pm 2$ 'dir. Bir-yıllık çam iğnesi PCB konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Romanić ve Krauthacker (2006) çalışmasında aynı sonuca ulaşmıştır. Silva ve ark. (2015), iki-yıllık çam iğnesinde kırsal ve uzak bölgede U2 bölgesinden daha düşük ortalama PCB konsantrasyonları raporlamıştır. Kentsel ve endüstriyel özellikteki bölgede iki-yıllık çam iğnesinde rapor edilmiş konsantrasyonlar U2 bölgesinden daha yüksektir (Baráková ve ark. 2017). Endüstriyel bölgelerde iki-yıllık çam iğnelerinin ortalama PCB konsantrasyonu U2 bölgesi ortalama konsantrasyonundan oldukça yüksektir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). U2 bölgesi konsantrasyonlarının örnek çalışmalardan düşük bulunması bölgelerin yerleşim yerine yakın mesafede konumlandırılması, kentsel PCB kaynaklarının etkisinin görülmesi, endüstriyel aktivilerin bulunması gibi bölgesel özelliklerden kaynaklanmaktadır.

Toplam PCB konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.36'da verilmiştir. Bölgede en yüksek PCB konsantrasyonu Aralık ayında $9,00$ ng/g KM olarak bulunmuştur. En düşük PCB konsantrasyonu $2,35$ ng/g KM olup sıcak aylardan Haziran ayında ölçülmüştür. Aylık PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,456$; $p > 0,05$).

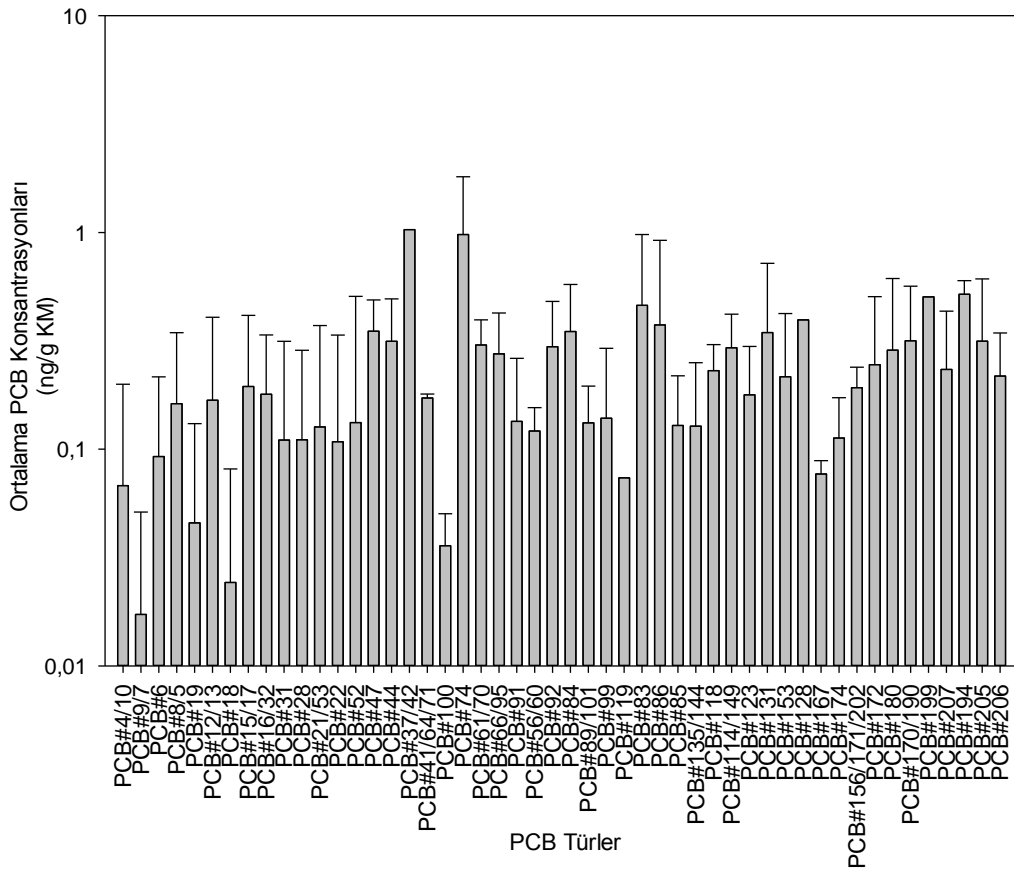
Fakat bu ilişki istatistiksel olarak önemli sayılmamaktadır. Bu sonuç, iki-yıllık çam iğnelerindeki PCB konsantrasyonlarında, yerel kaynakların ve uzun mesafeli taşınımın ortam sıcaklığından daha etkin rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 4.36. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğneleri aylık toplam PCB konsantrasyonları

U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerinde 69 PCB türü belirlenmiştir. Ortalama PCB tür konsantrasyonları (ng/g KM) Şekil 4.37’de verilmiştir. Bir-yıllık çam iğnelerine göre PCB tür çeşitliliği iki-yıllık çam iğnelerinde daha fazladır. Romanić ve Krauthacker (2006) çalışmasında benzer sonuca varmıştır. PCB tür konsantrasyonları $0,017\pm 0,034$ (PCB#9/7) ile $1,03\pm 0$ (PCB#37/42) ng/g KM arasında tespit edilmiştir. İki-yıllık çam iğnelerinde PCB tür aralığı daha geniştir. Romanić ve Krauthacker (2006) iki-yıllık çam iğnelerinde kentsel ve yarı-kentsel bölgelerde PCB tür aralığını U2 bölgesinden daha yüksek raporlamıştır. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerinde tür aralığı, Silva ve ark.’nın (2015) kentsel ve kırsal bölgelerde belirlediği tür aralığından daha geniş belirlenmiştir. Rapor edilen tür sayısı konsantrasyonların düşük belirlenmesine sebep olmuştur. Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmasında iki-yıllık çam iğnelerinde daha yüksek PCB tür aralığı tespit edilmiştir. Örnek çalışmalara bakıldığında endüstriyel bölgelerde ve kentsel bölgelerde daha yüksek PCB tür konsantrasyonları gözlenmektedir.

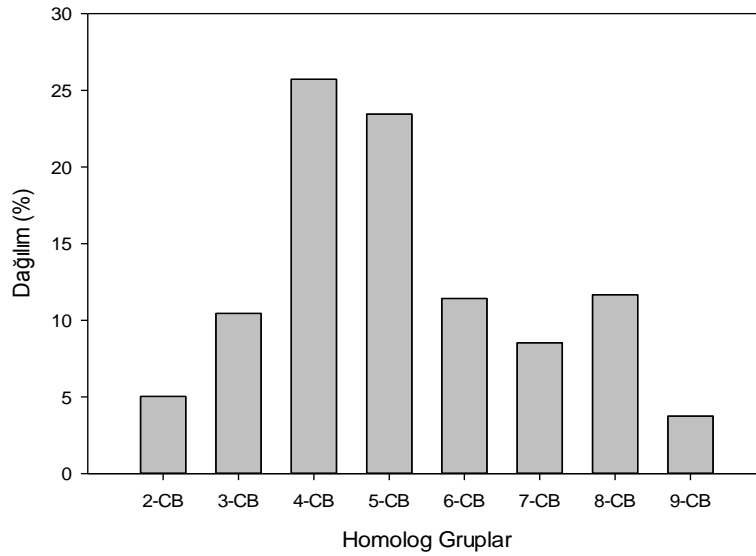
İki-yıllık çam iğnesinde miktarı fazla olan PCB türleri PCB#37/42 (%8,58), PCB#74 (%8,15), PCB#194 (%4,31), PCB#199 (%4,19), PCB#83 (%3,84) ve PCB#128 (%3,29) olarak sıralanmıştır. Bir-yıllık çam iğnelere etki eden kaynaklar iki-yıllık çam iğnelere de etki etmektedir. Baráková ve ark. (2017), iki-yıllık çam iğnelere PCB#28, #101, #118 ve #138 türlerine çokça bulmuştur. Türkiye’de iki-yıllık çam iğnelere PCB#28, #18, #31, #33, #49, #52, #70 ve #118 baskın türler olarak raporlanmıştır (Odabasi ve ark. 2015, 2016).



Şekil 4.37. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğnelere ortalama PCB tür konsantrasyonları

Homolog dağılımında 4-CB’ler (%26), 5-CB’ler (%23) ve 8-CB’ler (%12) yüksek oranda bulunmuştur. U2 bölgesi PCB homolog dağılımı Şekil 4.38’de verilmiştir. Düşük klorlu homolog gruplarının konsantrasyonları yüksek belirlenmiştir ve ortalama toplam PCB konsantrasyonunun %65’ini oluşturmuştur. Bir-yıllık çam iğnesinde farklı olarak 8-CB’lerin konsantrasyonlarında artış gözlenmiştir. Bu durum yakında

konumlanmış olan NOSAB'dan taşınan emisyonlara iki-yıllık çam iğnelerinin daha uzun süre maruz kalmasıyla açıklanabilmektedir. Bursa'da dış hava konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla aynı bölgede yapılan çalışmada 4-CB ve 5-CB'ler baskın olarak belirlenmiştir (Taşdemir ve ark. 2012). İki-yıllık çam iğneleri ile dış hava örnekleyicileri benzerlik göstermiştir.

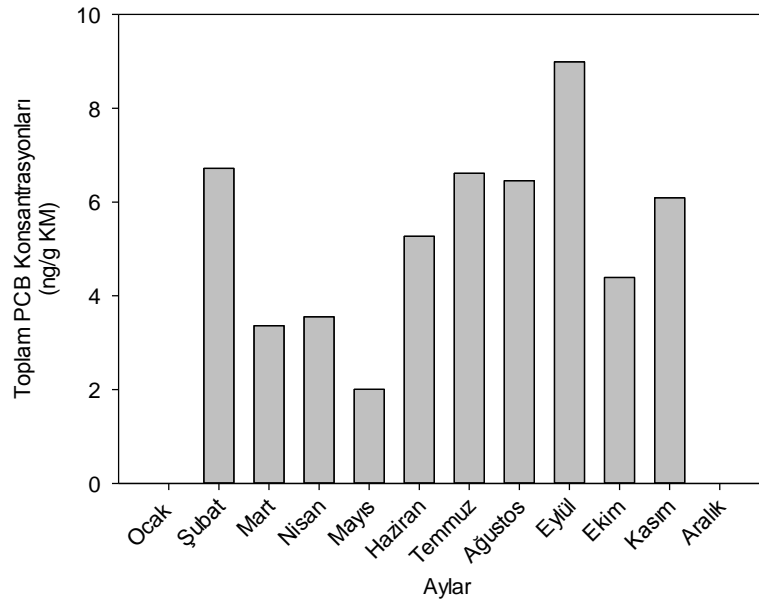


Şekil 4.38. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğneleri PCB homolog dağılımı

4.6. Çam İğnelerindeki Partikül Faz PCB Seviyeleri

Bir-yıllık çam iğnelerinin yüzeyine çöken tozların silinmesiyle elde edilen konsantrasyonlar partikül faz PCB olarak tanımlanmıştır. GK bölgesinde partikül faz ortalama toplam PCB konsantrasyonu $5,34 \pm 2,04$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. 2016 yılındaki toplam partikül faz PCB konsantrasyonları Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Aylık konsantrasyonlara göre, en yüksek toplam PCB konsantrasyonu $8,99$ ng/g KM olarak Eylül ayında belirlenmiştir. Aralık ve Ocak aylarında peçete örneği alınamamıştır. En düşük PCB konsantrasyonu Mayıs ayında ölçülmüştür. GK bölgesinde iğnelerdeki partikül faz dağılımları toplamın (partikül+çözünmüş) %23 ile %63'ü arasında değişmekte olup ortalama partikül faz oranı $\%43,1 \pm 12,5$ olarak bulunmuştur. GK bölgesi için toplam partikül faz PCB akısı ortalama olarak $11 \pm 4,4$ ng/m²gün belirlenmiştir. Bursa'da yarı-kentsel bölgede yapılan bir çalışmada atmosferdeki toplam

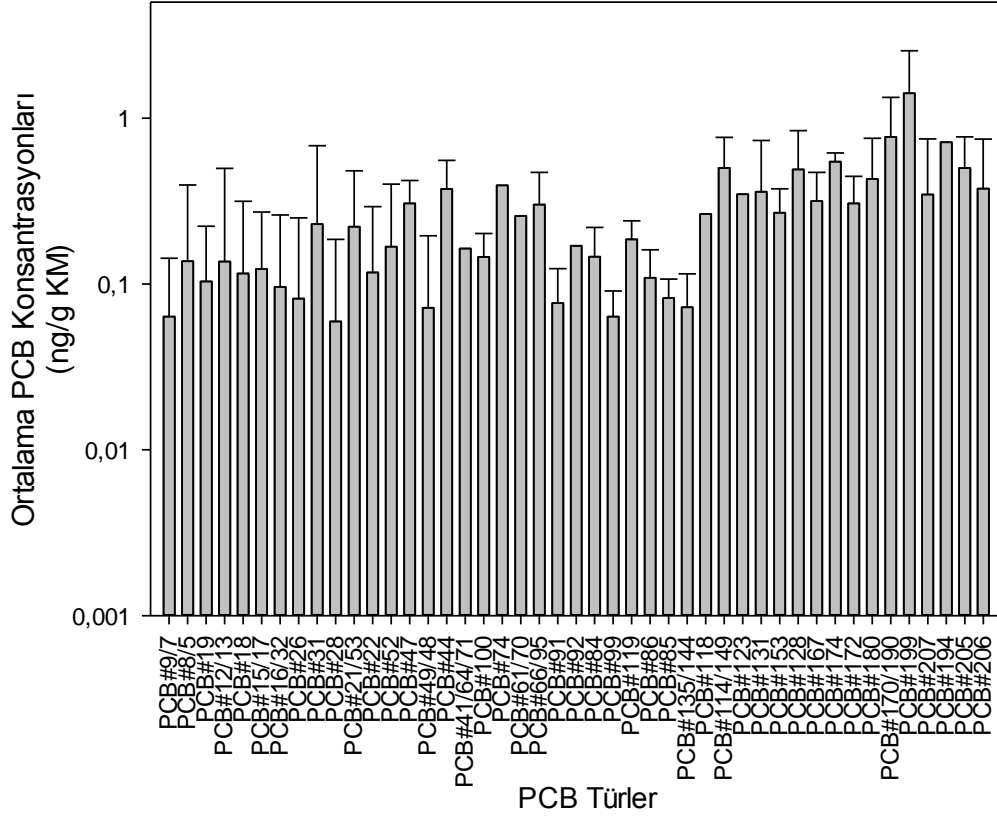
PCB konsantrasyonunun %15'inin partikül fazdan oluştuğu ve partikül faz ortalama akı değerinin $43,6 \pm 40,6$ ng/m²gün olduğu raporlanmıştır (Cindoruk ve Taşdemir 2007). Kentsel bölgede toplam partikül faz PCB dağılımları (%21,8–%58,2) ve ortalama partikül faz dağılımı ($39,1 \pm 10,5$) GK bölgesi ile benzer raporlanmıştır (Chen ve ark. 1996). Aylık partikül faz PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında anlamlı bir ilişki belirlenmemiştir ($r= 0,330$; $p> 0,05$). PCB'lerin atmosferde partikül fazında bulunmaları birçok faktöre bağlıdır. Ortam havası sıcaklığı tek başına yeterli sayılmamaktadır.



Şekil 4.39. GK bölgesi partikül faz aylık toplam PCB konsantrasyonları

GK bölgesi partikül fazda ($n=59$) bir-yıllık çam iğneleri çözülmüş fazından daha az PCB türü tespit edilmiştir. Ölçülen ortalama partikül faz PCB tür konsantrasyonları (ng/g) Şekil 4.40'da verilmiştir. Partikül faz PCB konsantrasyonları $0,059 \pm 0,12$ (PCB#28) ile $1,41 \pm 1,13$ (PCB#199) ng/g KM arasında değişmektedir. Başlıca baskın PCB türleri PCB#199 (%11,2), PCB#170/190 (%6,15), PCB#194 (%5,70), PCB#174 (%4,36), PCB#114/149 (%4,00), PCB#205 (%3,99) olarak tespit edilmiştir. Düşük uçuculuğa sahip PCB türleri partikül fazda gaz fazdan daha çok bulunma eğilimindedirler.

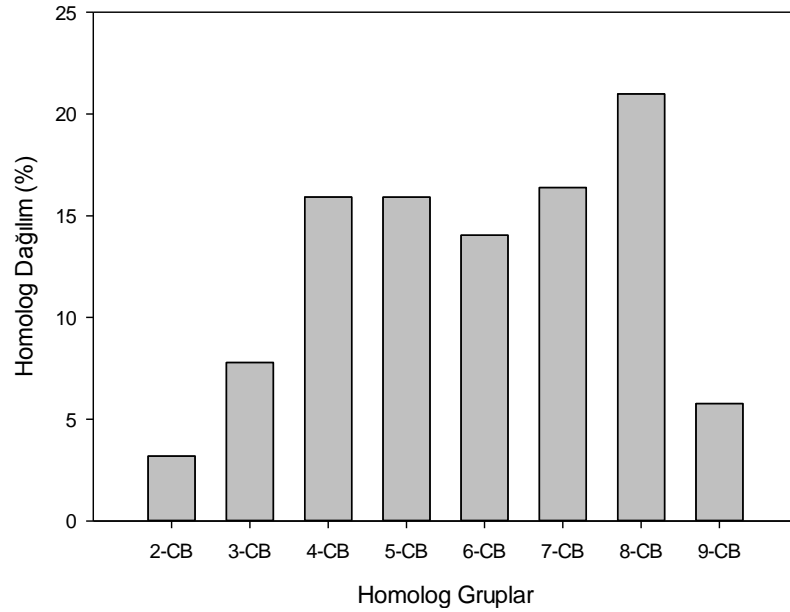
Bu sonuç Yeo ve ark.'nın (2003) ve He ve Balasubramanian (2009) çalışmalarında da bulunmuştur. Arruti ve ark. (2012) U2 bölgesine benzer olarak kentsel bölgede partikül fazda ağır PCB türlerini baskın türler olarak belirlemiştir.



Şekil 4.40. GK bölgesi partikül faz ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesi partikül fazda baskın homolog grupları 4-CB'ler, 7-CB'ler ve 8-CB'ler olarak belirlenmiştir. Bu homolog gruplarının toplam ağırlığı sırası ile %16, %16 ve %21'i temsil etmektedir. Partikül fazda yüksek molekül ağırlıklı grupların yanında 4-CB homolog grubunun da baskın olduğu görülmektedir. GK bölgesine benzer olarak Cindoruk ve Taşdemir (2007) ve Cindoruk ve ark. (2008) çalışmalarında Bursa'da dış ortam havasında 4-CB'leri fazla miktarda bulmuştur. Diğer bir çalışmada partikül fazda kentsel bölgede GK bölgesindeki baskın homolog gruplarından biri olan 7-CB grubu baskındır (Chen ve ark. 1996). Yine Bursa'da dış ortam havasında 4-CB'ler GK bölgesindeki gibi baskın belirlenmiştir (Günindi ve Taşdemir 2010). Partikül faz PCB

homolog dağılımı Şekil 4.41’de verilmiştir. Partikül fazda 7–CB’ler, 8–CB’ler ve 9–CB’ler çözülmüş faza göre daha çok bulunmaktadır. Bu durum ağır türleri barındıran kaynaklardan buharlaşan türlerin parçacıklara bağlı olarak taşındığını ve yaprak yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Yüksek molekül ağırlıklı türlere kentsel bölgelerde daha sık rastlanmaktadır (Falandysz ve ark. 2012).

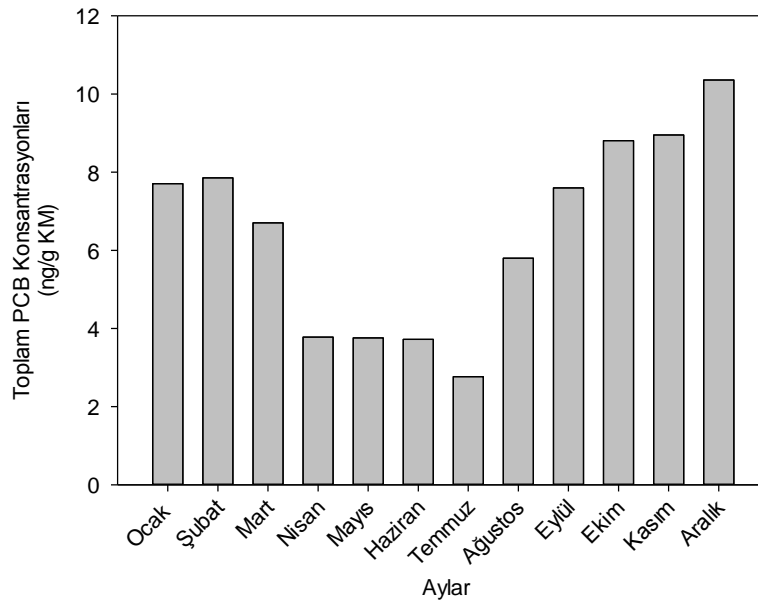


Şekil 4.41. GK bölgesi partikül faz PCB homolog dağılımı

4.7. Çam Dallarındaki PCB Seviyeleri

GK bölgesindeki çam ağaçlarından toplanan bir–yıllık çam dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu $6,48 \pm 2,48$ ng/g KM olarak bulunmuştur. Bir–yıllık çam dalında 55 ± 4 nem içeriği belirlenmiştir. Türkiye’de endüstriyel bölgede çam dallarında raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonu $4,5 \pm 3,4$ ng/g KM tespit edilmiştir. GK bölgesi ile karşılaştırıldığında, GK bölgesi konsantrasyonu yüksek bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2015). Çam dallarında Odabasi ve ark. (2016) tarafından diğer bir çalışmada raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonu ($3,3 \pm 1,19$ ng/g KM) GK bölgesindeki bir–yıllık çam dalları konsantrasyonundan düşük bulunmuştur. Konsantrasyon değerlerindeki bu değişimlere, meteorolojik faktörlerin etkisiyle örnekleme bölgelerine etki eden PCB kaynaklarının ve rapor edilen tür sayısının sebep olduğu düşünülmüştür.

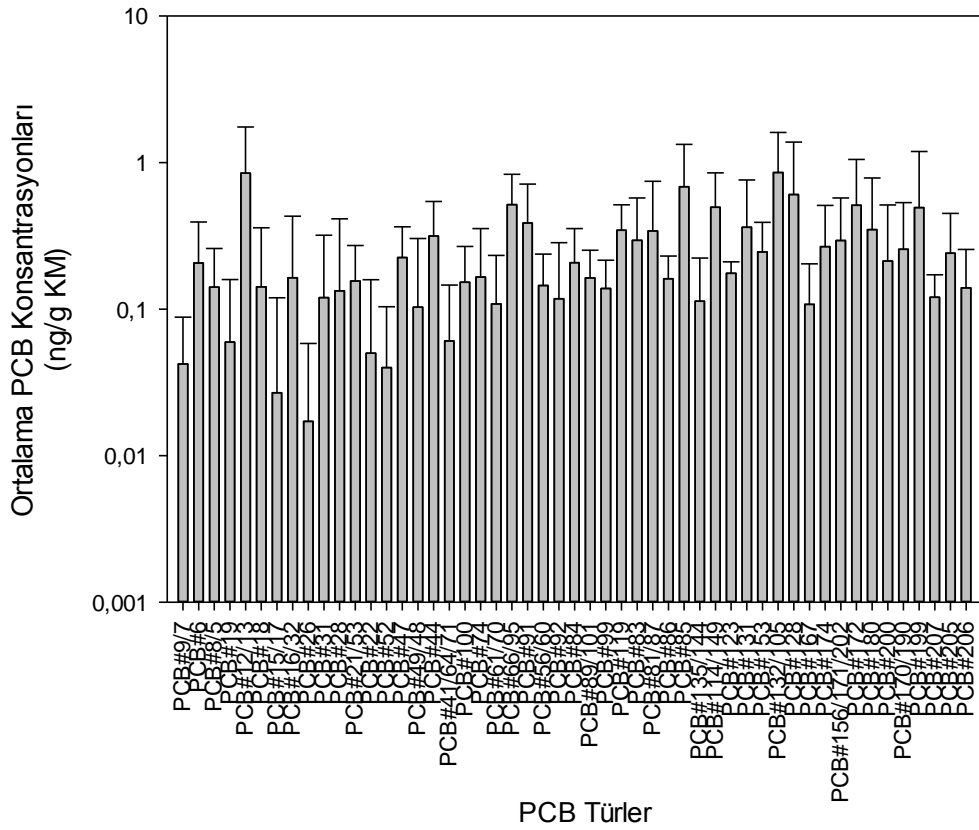
Bir–yıllık çam dalı örneklerinde 2016 yılı boyunca elde edilen PCB konsantrasyonları Şekil 4.42’de gösterilmiştir. Aylık konsantrasyonlara göre, GK bölgesinde en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Aralık ayında 10,36 ng/g KM olarak belirlenmiştir. En düşük toplam PCB konsantrasyonu ise sıcaklığın yüksek seyrettiği Temmuz ayında ölçülmüştür. Bir–yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif yönde ve anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,691$; $p < 0,05$). Bu sonuç dallarda belirlenen PCB’lerin ortam sıcaklığı değişimlerinden etkilendiğine işaret etmektedir.



Şekil 4.42. GK bölgesi bir–yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

GK bölgesi bir–yıllık çam dallarının analizinde 82 PCB türü hedeflenmiş olup 71 PCB türü bulunmuştur. Şekil 4.43’de ortalama PCB tür konsantrasyonları verilmiştir. Bir–yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları $0,017 \pm 0,041$ (PCB#26) ile $0,85 \pm 0,74$ (PCB#132/105) ng/g KM aralığındadır. Bu çalışmada PCB tür aralığı endüstriyel bölgede çam dallarındaki PCB tür aralığından daha geniş tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). GK bölgesinde PCB#132/105 (%6,78), PCB#12/13 (%6,71), PCB#85 (%5,41), PCB#128 (%4,79), PCB#66/95 (%4,09), PCB#172 (%4,04) baskın türler arasındadırlar. Bir–yıllık çam dallarındaki düşük klorlu PCB’ler için kaynak olarak Marmara Denizi gösterilebilmektedir (Günindi ve Taşdemir 2010). Denizden buharlaşan PCB’ler gaz çökmesiyle yaprağın iç kısımlarına daha kolay

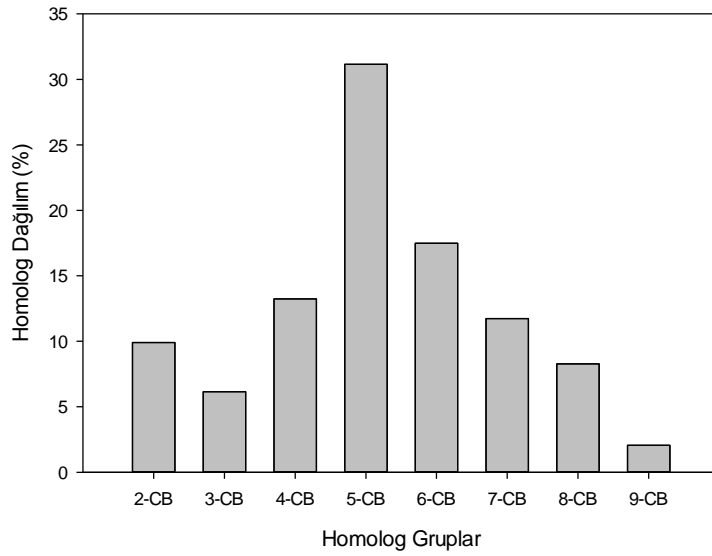
geçebilmektedir (Baráková ve ark. 2017). Bu sebeptendir ki bitkide bu türler daha çok bulunmaktadır ve zeytin dallarında olduğu gibi çam dallarında da birikmektedir (Baráková ve ark. 2017). Aliğa, Türkiye’de çam dallarında yapılmış çalışmada PCB#18, #28, #31, #70, #128, #138 ve #180 türlerinin konsantrasyonları yüksek tespit edilmiştir (Odabasi ve ark. 2015). İskenderun, Türkiye’de çam dallarında yapılmış çalışmada PCB#18, #28, #49, #99, #110 ve #118 baskın türleri oluşturmaktadır (Odabasi ve ark. 2016). Çek Cumhuriyeti’nde Baráková ve ark.’nın (2017) çalışmasında kısa sürgünlerde ağır türlerden PCB#153 ve #180 türleri baskın olarak bulunmuştur.



Şekil 4.43. GK bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesi bir-yıllık çam dalı homolog profilinde 4-CB’ler (%13), 5-CB’ler (%31) ve 6-CB’ler (%17) baskın olarak bulunmuşlardır. Şekil 4.44’de GK bölgesi homolog dağılımı görülmektedir. Bu homolog grupları orta ve düşük uçuculuktaki PCB türlerinden oluşmaktadır. Bir-yıllık çam iğnesinde belirlenen baskın homolog

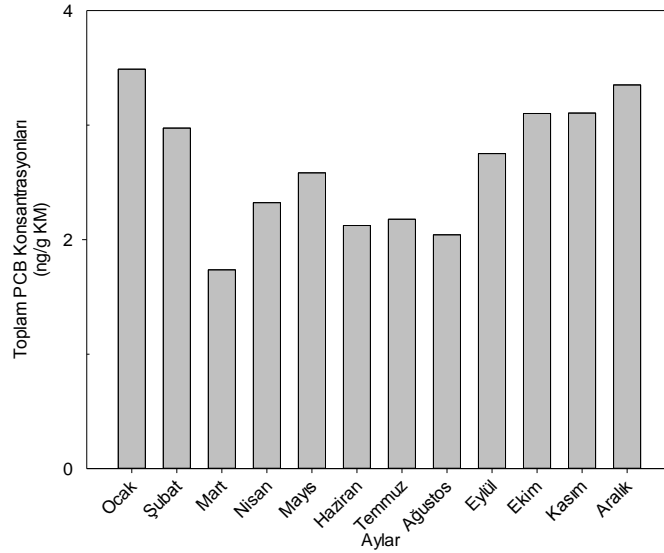
gruplarından 4-CB'ler ve 5-CB'ler bir-yıllık çam dallarında da baskın tespit edilmiştir. Bu durum dallarda biriken PCB'lerin çam iğnelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Uçuculuğu yüksek homolog grupları %70 oranında tespit edilmiştir. Bu bileşikler bitki içinde daha kolay yer değiştirebilmektedirler (Simonich ve Hites 1995, Schuhmacher ve ark. 2004).



Şekil 4.44. GK bölgesi bir-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı

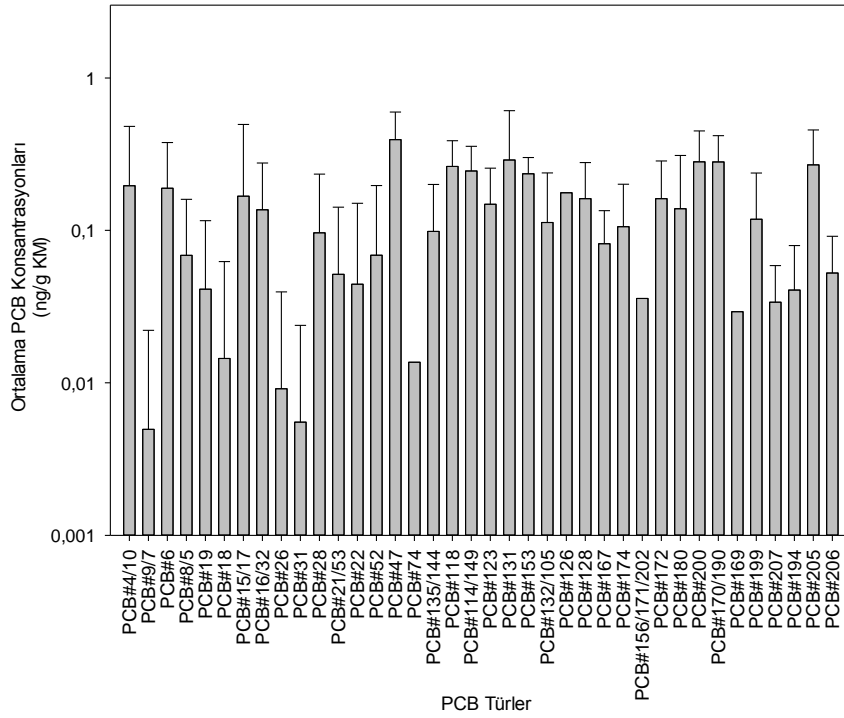
U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu $2,64 \pm 0,56$ ng/g KM bulunmuştur. Bir-yıllık çam dalında nem içeriği $\%60 \pm 2$ 'dir. GK bölgesi ortalama PCB konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında U1 bölgesi konsantrasyonu daha düşük bulunmuştur. Kentsel bölgede daha çeşitli PCB kaynaklarının bulunması konsantrasyonların artmasına sebep olmuştur. Endüstriyel bölgelerde çam dallarında raporlanan ortalama toplam PCB konsantrasyonları U1 bölgesinden yüksek bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2015, 2016). Endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu endüstriyel bölgeler en önemli PCB kaynağı sayılmaktadır. Bu nedenle bu bölgelerde ölçülen PCB konsantrasyonları U1 bölgesine göre daha yüksek belirlenmiştir. Bir-yıllık çam dalı örneklerinde 2016 yılı boyunca elde edilen PCB konsantrasyonları Şekil 4.45'de gösterilmiştir. U1 bölgesinde en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Ocak ayında $3,48$ ng/g KM olarak ve en düşük toplam PCB konsantrasyonu ise Mart ayında ölçülmüştür.

Bir–yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif yönde bir ilişki bulunmuştur. Bu ilişki istatistiksel olarak da anlamlı sayılmaktadır ($r = -0,671$, $p < 0,05$).



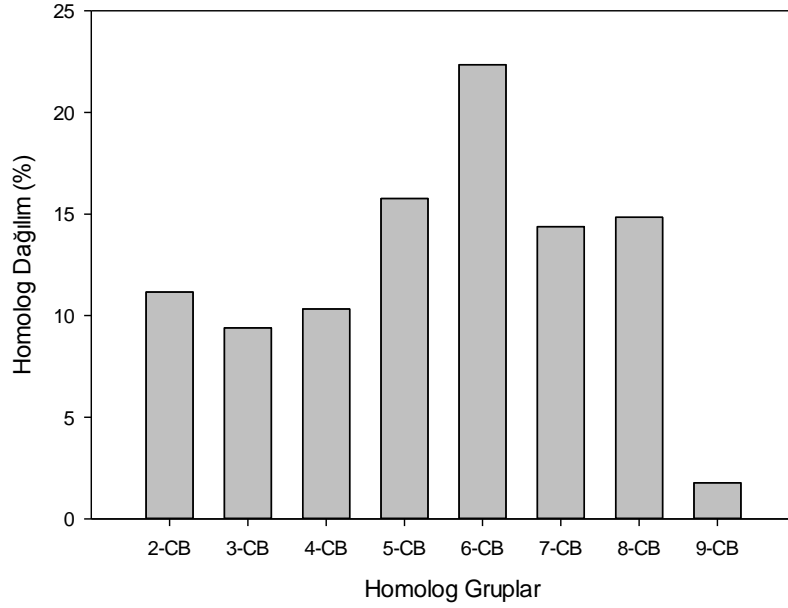
Şekil 4.45. U1 bölgesi bir–yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

Bir–yıllık çam dallarının analizinde 50 PCB türü belirlenmiştir. PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.46’da verilmiştir. Bir–yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları $0,0049 \pm 0,017$ (PCB#9/7) ile $0,39 \pm 0,20$ (PCB#47) ng/g KM aralığında belirlenmiştir. GK bölgesinde bir–yıllık çam dallarında PCB tür konsantrasyonları U1 bölgesinden daha yüksek tespit edilmiştir. Almanya’da bir–yıllık alaçam filizlerinde PCB tür konsantrasyonlarının aralığı U1 bölgesinden daha geniştir (Rappolder ve ark. 2007). U1 bölgesindeki PCB tür aralığı endüstriyel bölgelerde çam dallarında PCB tür aralığından daha düşük belirlenmiştir (Odabasi ve ark. 2015, 2016). PCB#47 (%8,10), PCB#131 (%5,96), PCB#200 (%5,80), PCB#170/190 (%5,79), PCB#83 (%5,54) ve PCB#118 (%5,40) türleri U1 bölgesindeki baskın türler arasındadırlar. Bir–yıllık çam dallarında ağır türlerin endüstriyel kaynaklı olduğu ve kısa mesafe taşınımıyla örnekleme bölgesine ulaştığı düşünülmektedir (Kurt–Karakus ve ark. 2018). Çeşitli kaynaklardan buharlaşabilen PCB’ler bitkinin diğer kısımlarına daha kolay taşınmaktadır ve dallarda birikmektedirler (Collins ve ark. 2006). Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmalarında PCB#118 konsantrasyonlarını U1 bölgesine benzer olarak yüksek tespit etmiştir.



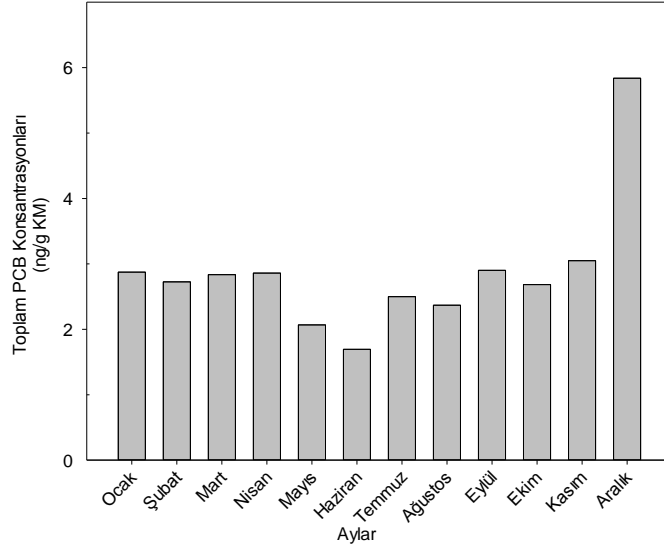
Şekil 4.46. U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

Bir-yıllık çam dallarında U1 bölgesinde 5-CB'ler (%16), 6-CB'ler (%22) ve 8-CB'ler (%15) baskın homolog gruplarıdır. Şekil 4.47'de homolog dağılımı verilmiştir. Ağır ve orta ağırlıktaki PCB türlerini bu homolog grupları kapsamaktadır. GK bölgesinde de baskın homolog gruplarından olan 5-CB'lerin toplam ağırlığı U1 bölgesinde daha düşük iken 6-CB'lerin toplam ağırlığı U1 bölgesinde daha yüksek belirlenmiştir. Yüksek klorlu homolog grupları bir-yıllık çam dalları ortalama konsantrasyonun %53'ünü oluşturmaktadır. Bir-yıllık çam iğnelerinde de bu grupların yüksek miktarda olması PCB kaynaklarında benzerlik bulunduğunu ve PCB'lerin çam iğnelerinden floem ile dallara taşındığını göstermektedir (Baráková ve ark. 2017).



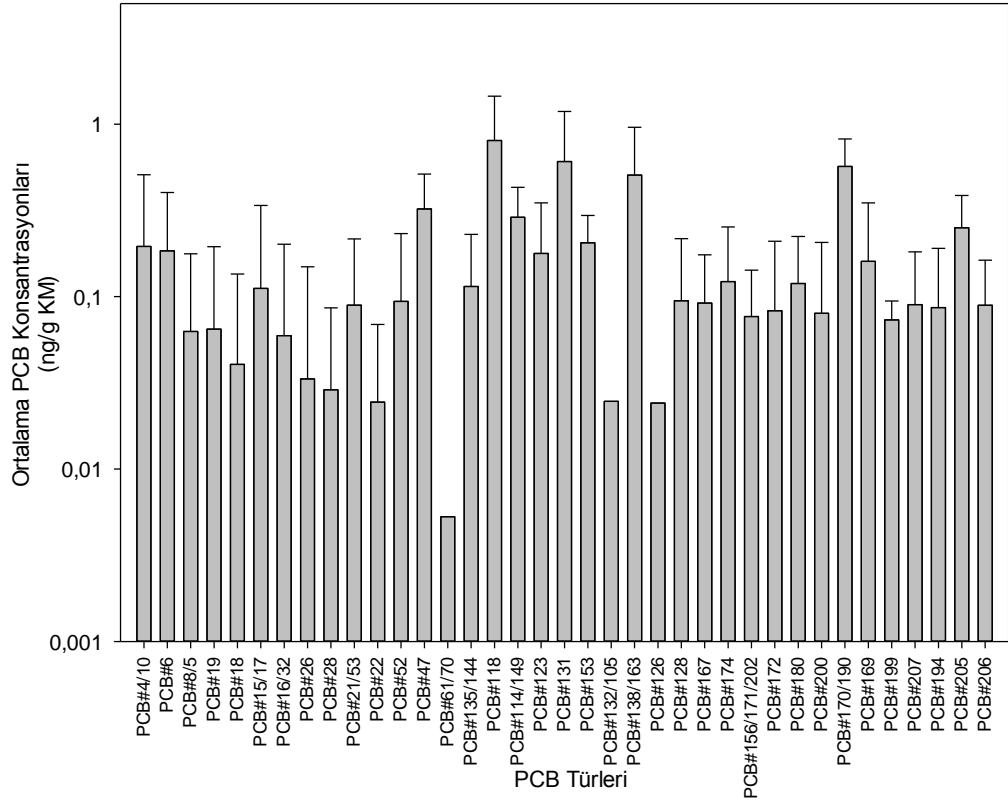
Şekil 4.47. U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı

U1 bölgesinde iki-yıllık çam dallarında ortalama toplam PCB konsantrasyonu $2,86 \pm 1,01$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. İki-yıllık çam dallarında nem yüzdesi $\%56 \pm 2$ 'dir. PCB seviyeleri bir-yıllık çam dallarında daha düşüktür. Bu sonuç gösteriyor ki dalların yaşı arttığında PCB'lere daha uzun süre maruz kaldıklarından konsantrasyonları da artmaktadır (Klánová ve ark. 2009, Odabasi ve ark. 2015). Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmaları ile karşılaştırıldığında U1 bölgesi bir-yıllık çam dalları ile aynı sonuca ulaşılmıştır. İki-yıllık çam dalı örnekleri toplam PCB konsantrasyonları aylık değişimi Şekil 4.48'de gösterilmiştir. En yüksek PCB konsantrasyonu soğuk aylardan Aralıkta ($11,19$ ng/g KM) ve en düşük PCB konsantrasyonu ise sıcak aylardan Haziranda ölçülmüştür. İki-yıllık dalları PCB konsantrasyonları ile ortam havası sıcaklığı arasında negatif yönde ve anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,657$; $p < 0,05$). Bu sonuç, çam iğnelerinde belirlenen sıcaklık ve PCB konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi desteklemektedir.



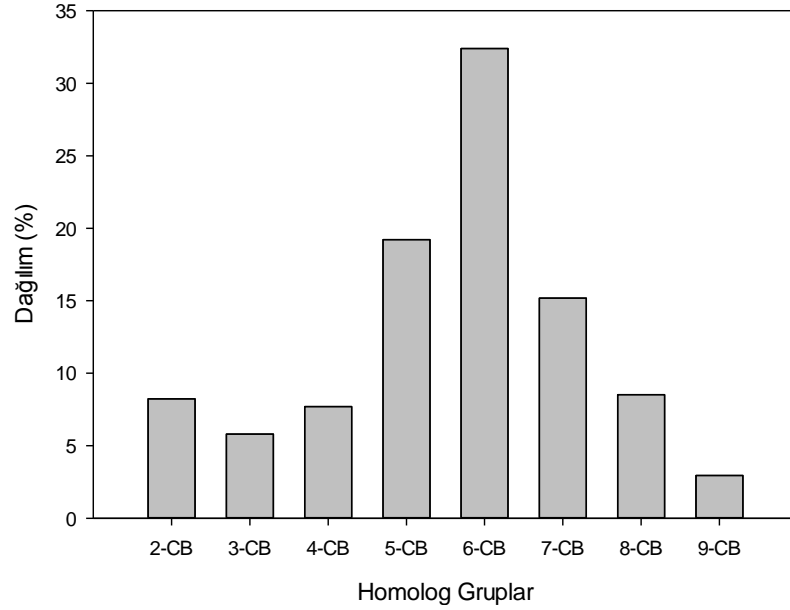
Şekil 4.48. U1 bölgesi iki-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

U1 bölgesinde iki-yıllık çam dallarında 50 PCB türü tespit edilmiş olup bir-yıllık çam dalları ile aynı sayıda PCB türü bulunmuştur. İki-yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları $0,80 \pm 0,64$ 'den (PCB#118) $0,0052 \pm 0$ (PCB#61/70) ng/g KM'ye değişmektedir. İki-yıllık dallarda PCB konsantrasyonlarının aralığı daha yüksek belirlenmiştir. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.49'da verilmiştir. İki-yıllık çam dallarında PCB tür aralığı Odabasi ve ark (2015,2016) çalışmasında çam dallarında PCB tür aralığından daha geniş belirlenmiştir. PCB#118 (%13,2), #131 (%10,0), #170/190 (%9,40), #138/163 (%8,36), #47 (%5,32) ve #205 (%4,14) türleri baskın PCB'ler olarak belirlenmiştir. Bir-yıllık çam dallarında da baskın olan PCB#47 türünün ağırlığı azalmış iken PCB#118, #131 ve #170/190 türlerinin ağırlığı artmıştır. Görüldüğü gibi iki-yıllık çam dallarında da baskın türleri orta ve ağır molekül ağırlıklı türler oluşturmaktadır. Çam dallarında PCB#118 türü U1 bölgesine benzer olarak baskın türler arasındadır (Odabasi ve ark. 2016).



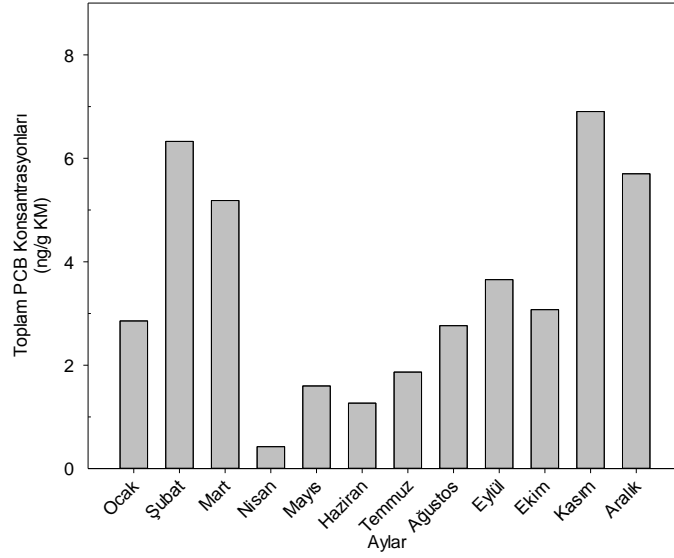
Şekil 4.49. U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarında ortalama PCB tür konsantrasyonları

U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarında baskın homolog grupları 5-CB'ler (%19), 6-CB'ler (%32) ve 7-CB'ler (%15) olarak tespit edilmiştir. Baskın homolog grupları, bir-yıllık çam iğneleri baskın homolog grupları ile aynı belirlenmiştir. Bu durum dallarda belirlenen PCB'lerin kaynağının çam iğneleri ile aynı olduğuna işaret etmektedir. İki-yıllık çam dalları homolog dağılımı Şekil 4.50'de verilmiştir. Bir-yıllık çam dallarına göre yüksek klorlu gruplardan 7-CB ve 9-CB gruplarının toplam ağırlıkları yüksek iken 8-CB grubunun toplam ağırlığı daha düşük tespit edilmiştir. Uçuculuğu düşük homolog grupları (%59) yüksek miktarda belirlenmiştir. Yakında bulunan NOSAB'dan kaynaklanan kirlilik bu bileşende de görülmektedir. Bir-yıllık dallarla karşılaştırıldığında yüksek klorlu PCB'lerde artış gözlenmiştir.



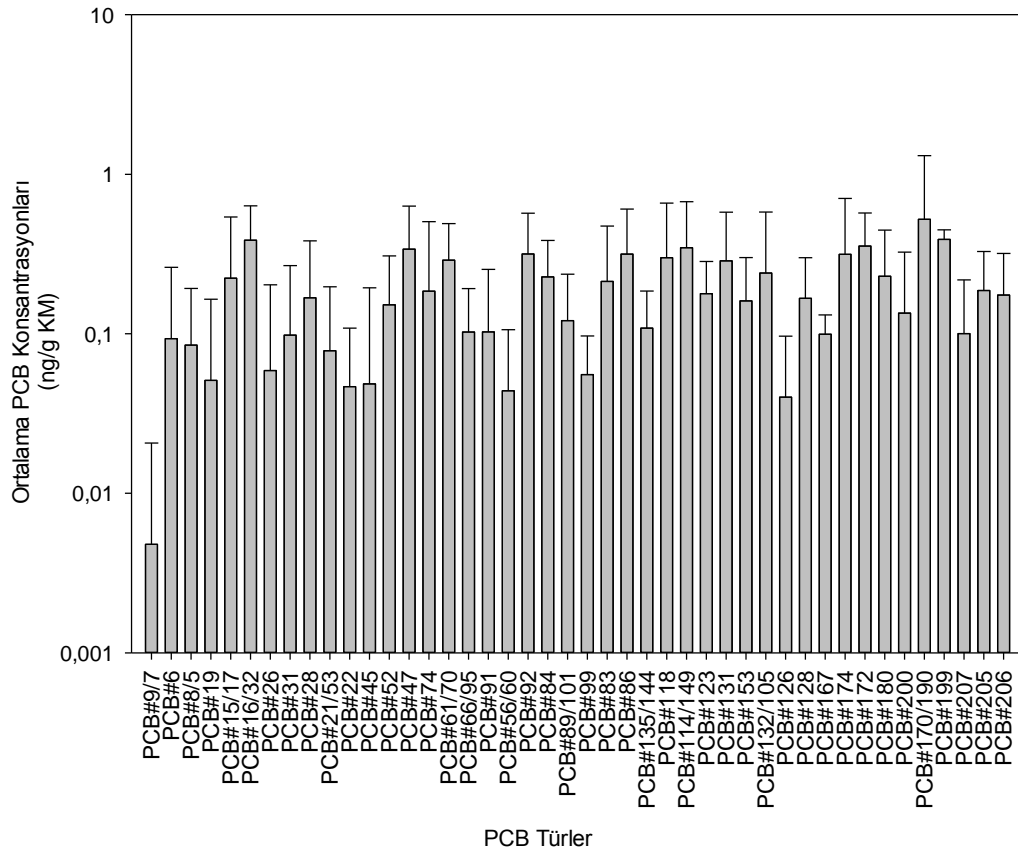
Şekil 4.50. U1 bölgesi iki-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı

U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu $3,46 \pm 2,11$ ng/g KM bulunmuştur ve nem miktarı $\%60 \pm 3$ belirlenmiştir. U1 bölgesi ile karşılaştırıldığında ortalama PCB konsantrasyonunun değeri daha yüksek fakat GK bölgesi ile karşılaştırıldığında bu değer daha düşük bulunmuştur. Çam dallarında raporlanmış ortalama toplam PCB konsantrasyonu U2 bölgesinden daha yüksek bulunmuş (Odabasi ve ark. 2015) iken diğer bir çalışmada çam dallarında raporlanmış bu değer U2 bölgesine yakın değerde bulunmuştur (Odabasi ve ark. 2016). U2 bölgesi konumu itibari ile hem endüstriyel hem de kentsel kaynaklı PCB emisyonlarına açık bir bölge olması sebebiyle PCB konsantrasyonları U1 bölgesine göre daha yüksek belirlenmiştir. Bir-yıllık çam dalı örneklerinde 2016 yılı boyunca elde edilen PCB konsantrasyonları Şekil 4.51’de gösterilmiştir. U2 bölgesinde en yüksek toplam PCB konsantrasyonu Kasım ayında ($6,90$ ng/g KM) ve en düşük toplam PCB konsantrasyonu Nisan ayında ölçülmüştür. Bir-yıllık çam dalları PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında negatif bir ilişki bulunmuş olup istatistiksel olarak da önemlidir ($r = -0,600$; $p < 0,05$). Bu sonuç uçucu PCB’lerin ortam sıcaklığı arttıkça bitkiden buharlaşma yoluyla uzaklaştığını göstermektedir (Collins ve ark. 2006).



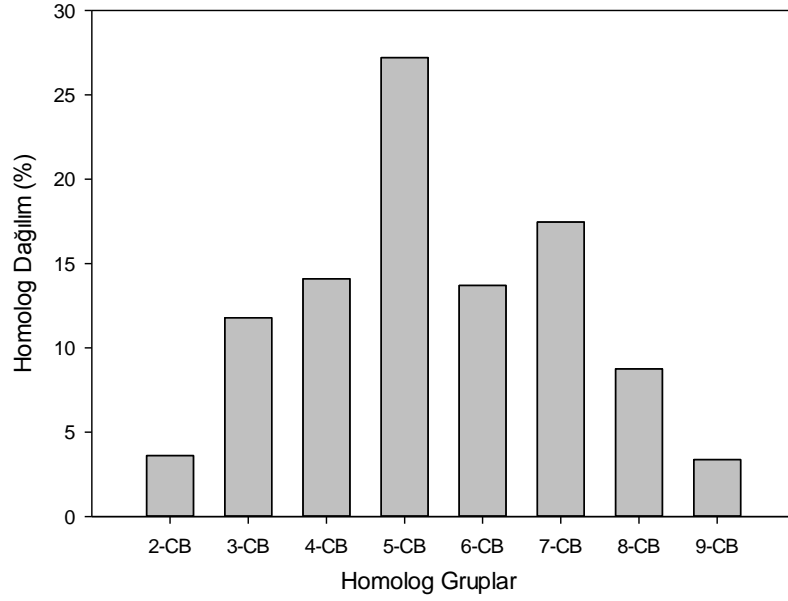
Şekil 4.51. U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları aylık toplam PCB konsantrasyonları

U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarının analizinde 82 PCB türü hedeflenmiş olup 57 PCB türü bulunmuştur. PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.52'de verilmiştir. Bir-yıllık çam dalı ortalama PCB tür konsantrasyonları $0,0047 \pm 0,015$ (PCB#9/7) ile $0,52 \pm 0,78$ (PCB#170/190) ng/g KM arasında değişiklik göstermiştir. U2 bölgesi ile karşılaştırıldığında ortalama PCB konsantrasyonun aralığı GK ve U1 bölgelerinden daha düşük bulunmuştur. U2 bölgesi ortalama PCB tür konsantrasyon aralığı Rappolder ve ark. (2007) ve Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmaları ile karşılaştırıldığında U1 bölgesi ile aynı sonuç elde edilmiştir. U2 bölgesinde PCB#170/190 (%6,41), PCB#199 (%4,79), PCB#16/32 (%4,74), PCB#172 (%4,36), PCB#114/149 (%4,25) ve PCB#47 (%4,16) baskın türleri oluşturmuştur. Bir-yıllık çam dallarında ağır türlerin baskınlığı görülmektedir. Hem kentsel hem de endüstriyel kaynaklara yakın olması bu türlerin yüksek konsantrasyonda belirlenmesinde etkili olmuştur. (Falandysz ve ark. 2012). Uzun mesafeli taşınım ve yerel toprak hafif ağırlıklı türleri arttırmaktadır (Kaya ve ark. 2012, Kurt-Karakus ve ark. 2018). U1 bölgesindeki baskın türlerden PCB#47 ve PCB#170/190 türleri U2 bölgesinde de baskın türler olarak belirlenmiştir.



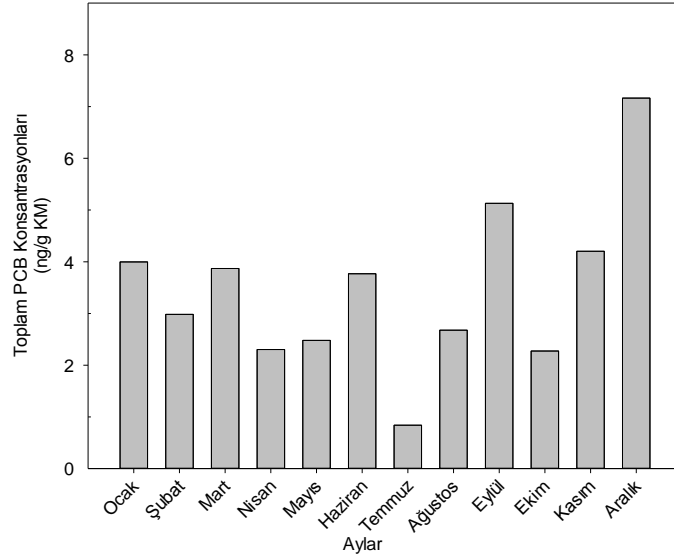
Şekil 4.52. U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

Bir-yıllık çam dalında 4-CB'ler (%14), 5-CB'ler (%27) ve 7-CB'ler (%17) yüksek oranda belirlenmiştir. Şekil 4.53'de U2 bölgesi homolog dağılımı verilmiştir. Ağır ve orta ağırlıktaki PCB türlerini bu homolog grupları kapsamaktadır. U1 bölgesinde baskın homolog gruplarından olan 5-CB'lerin toplam ağırlığı U2 bölgesinde daha yüksek belirlenmiştir. GK bölgesinde baskın olan 4-CB'lerin toplam ağırlığı U2 bölgesinde daha yüksek iken 6-CB'lerin toplam ağırlığı U2 bölgesinde daha düşük belirlenmiştir. Düşük klorlu homolog grupları bir-yıllık çam dalındaki ortalama konsantrasyonun %57'sini oluşturmaktadır. Bir-yıllık çam iğnelere benzer homolog grupları baskındır. Bu durum PCB kaynaklarının benzer olduğunu ve PCB'lerin çam iğnelere floem ile dallara dağıldığını ifade etmektedir (Baráková ve ark. 2017).



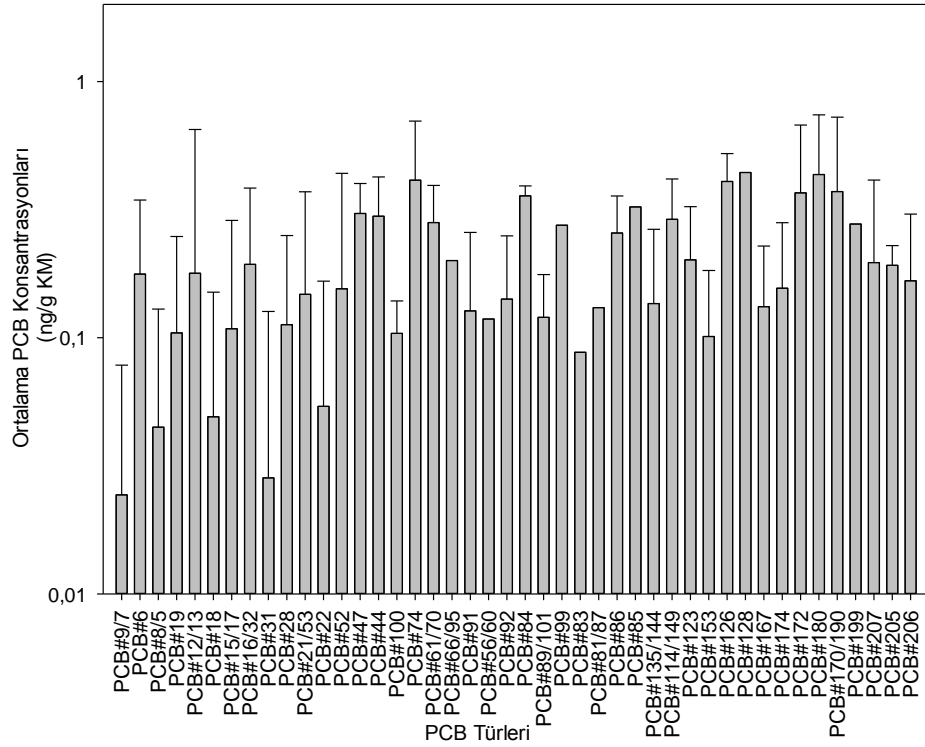
Şekil 4.53. Bir-yıllık çam dalı PCB homolog dağılımı

U2 bölgesinde iki-yıllık çam dallarında ortalama toplam PCB konsantrasyonu $3,47 \pm 1,62$ ng/g KM ölçülmüştür. İki-yıllık çam dallarında nem yüzdesi $\%55 \pm 5$ 'dir. U1 bölgesi iki-yıllık çam dalları ortalama toplam PCB konsantrasyonu U2 bölgesinden daha düşük belirlenmiştir. PCB seviyesi U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarında daha düşüktür. Bu sonuç Klánova ve ark. (2009) ve Odabasi ve ark. (2015) çalışmasında da raporlanmıştır. Odabasi ve ark. (2015, 2016) çalışmaları ile karşılaştırıldığında U2 bölgesi bir-yıllık çam dalları ile aynı sonuca ulaşılmıştır. İki-yıllık çam dalı örnekleri toplam PCB konsantrasyonları aylık değişimi Şekil 4.54'de gösterilmiştir. En yüksek PCB konsantrasyonu soğuk aylardan Aralıkta ($7,16$ ng/g KM) ve en düşük PCB konsantrasyonu sıcak aylardan Temmuzda ölçülmüştür. İki-yıllık çam dalları konsantrasyonlarıyla ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmuştur fakat anlamlı değildir. ($r = -0,559$; $p > 0,05$).



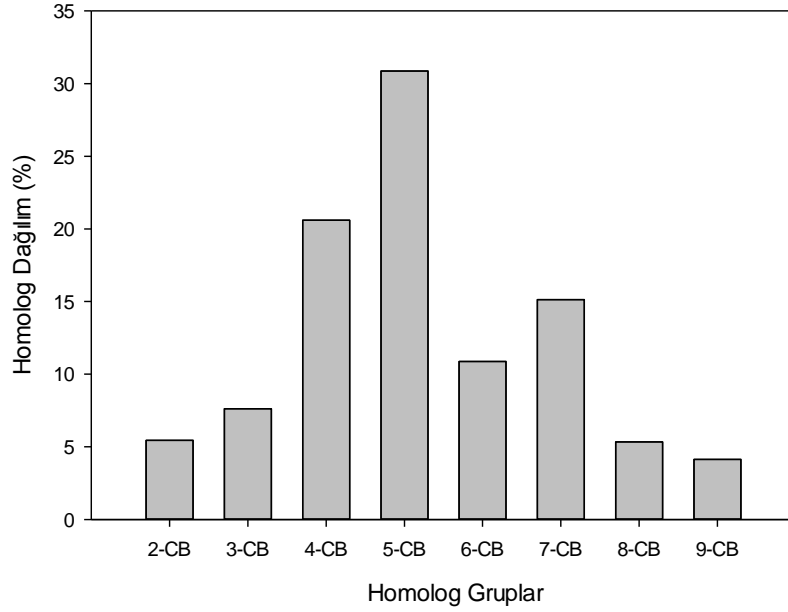
Şekil 4.54. İki-yıllık çam dalları toplam PCB konsantrasyonlarının aylık değişimi

U2 bölgesinde iki-yıllık çam dallarında 58 PCB türü tespit edilmiş olup aynı bölgedeki bir-yıllık çam dallarından daha fazla tür belirlenmiştir. İki-yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları $0,44 \pm 0,073$ 'den (PCB#118) $0,024 \pm 0,05$ (PCB#9/7) ng/g KM'ye değişmektedir. Ölçülen ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.55'de verilmiştir. U1 bölgesi iki-yıllık dallarda PCB konsantrasyonlarının aralığı daha geniş belirlenmiştir. U2 bölgesi PCB türlerinin konsantrasyon aralığı Odabasi ve ark. (2015, 2016) tarafından raporlanmış çam dallarındaki PCB tür konsantrasyon aralığından daha düşük belirlenmiştir. İki-yıllık çam dallarında PCB#118 (%5,02), #180 (%4,93), #74 (%4,69), #138/163 (%4,63), #170/190 (%4,23) ve #172 (%4,18) türleri yüksek konsantrasyonda bulunmuştur. Bir-yıllık çam dallarında da baskın olan PCB#172 konsantrasyonu artmıştır. İki-yıllık çam dallarında baskın türler orta ve ağır molekül ağırlıklı türleri içermektedir. Bu durum orta ve ağır türleri içeren kaynakların emisyonlarının bu bölgede etkili olduğunu göstermektedir. U1 bölgesinde de baskın olan PCB#118, #170/190 ve #138/163 türleri U2 bölgesi baskın PCB'leri ile benzer belirlenmiştir. Odabasi ve ark. (2015) çalışmalarında çam dallarında U2 bölge ile benzer olarak PCB#138 türünü baskın tespit etmiştir. Odabasi ve ark. (2016) çam dallarında PCB#118 türünü ve Baráková ve ark. (2017) kısa sürgünlerde PCB#180 türünü U2 bölgesi ile benzer olarak baskın türler arasında belirlemiştir. Bir-yıllık dallarda hakim olan birikim mekanizması iki-yıllık dallarda da hakim olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.55. U2 bölgesi iki-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi iki-yıllık çam dallarında baskın homolog grupları 4-CB'ler (%21), 5-CB'ler (%31) ve 7-CB'ler (%15) olarak belirlenmiştir. İki-yıllık çam dalları ile bir-yıllık çam dalları baskın homolog grupları aynı belirlenmiştir. Bu durum dallardaki PCB'lerin kaynağının aynı olduğuna işaret etmektedir. İki-yıllık çam dalı homolog dağılımı Şekil 4.56'da verilmiştir. Bir-yıllık çam dallarına göre 4-CB ve 5-CB gruplarının toplam ağırlıkları artmıştır, 7-CB grubunun ise toplam ağırlığı azalmıştır. Uçuculuğu düşük homolog grupları PCB konsantrasyonunun %65'ini oluşturmuştur. Yakında bulunan NOSAB'dan kaynaklanan endüstriyel ve evsel emisyonların etkisi iki-yıllık çam dallarında da görülmektedir. U1 bölgesi baskın homolog gruplarından 5-CB'ler ve 7-CB'ler U2 bölgesi baskın homolog grupları arasında tespit edilmiştir. 5-CB'lerin toplam ağırlığı U2 bölgesinde daha yüksek iken 7-CB'lerin toplam ağırlığı aynı oranda tespit edilmiştir.

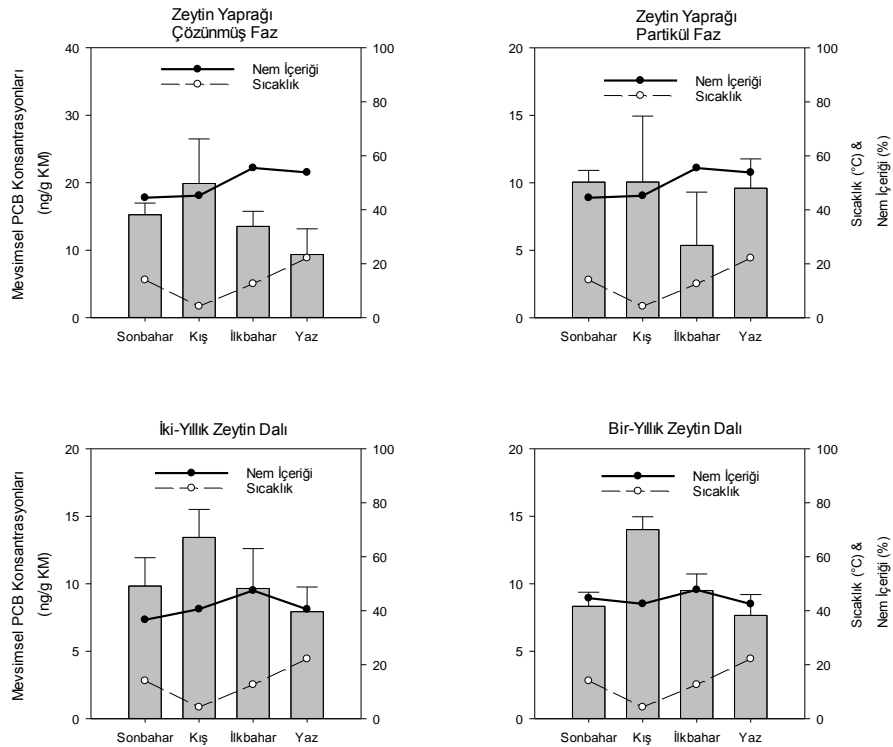


Şekil 4.56. U2 bölgesi iki-yıllık çam dalları PCB homolog dağılımı

4.8. PCB'lerin Mevsimsel Değişimleri

GK bölgesi, zeytin yapraklarında ölçülen çözünmüş fazdaki PCB'lerin mevsimsel konsantrasyonları $9,36 \pm 3,80$ ile $19,89 \pm 6,60$ ng/g KM arasında salınım göstermiştir. Ortalama toplam PCB konsantrasyonları kış > sonbahar > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmıştır. Zeytin yaprağı çözünmüş ve partikül faz, bir-yıllık ve iki-yıllık zeytin dallarının ortalama PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.57'de gösterilmiştir. Örnekleme noktasında zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB konsantrasyonları kışın yazdan daha yüksek belirlenmiştir. Sıcaklıkların azalmasıyla PCB türleri atmosferden uzaklaşıp bitkiye geçiş yapmıştır (Die ve ark. 2015). Mevsimsel ortalama hava sıcaklıkları 4 ve 22 °C arasında değişmiştir. GK bölgesi çözünmüş faz mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif yönde ve istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,970$; $p < 0,05$). Bu durum uçuculuğu yüksek PCB türlerinin ortam sıcaklığı arttıkça bitkiden buharlaşmasının arttığını göstermiştir (Die ve ark. 2015). Diğer bir parametre olan nem içeriğiyle GK bölgesi çözünmüş faz mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları arasında negatif bir korelasyon tespit edilmiştir fakat anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır ($r = -0,735$; $p > 0,05$).

Partikül faz mevsimsel PCB seviyesi $5,36 \pm 3,94$ – $10,06 \pm 4,88$ ng/g KM aralığında değişmiştir. Partikül faz PCB'ler kış sezonunda en yüksek değerini almıştır. Bunun temel sebebi kış sezonunun yağışlı geçmesinden dolayı yağışlarla (yağmur, kar, sis gibi) partiküllerin ıslak çökelmeyle ve yağışsız günlerde kuru çökelmeyle zeytin yaprağının yüzeyinde birikmeleri düşünülmüştür (Die ve ark. 2015). Bu mevsimde, havanın sıcaklığına bağlı olarak PCB'ler gaz fazından partiküllere ve diğer yüzeylere geçiş eğiliminde olmuşlardır. Partiküllerde daha yoğun olan PCB konsantrasyonları yaprak fazındaki partiküllerin de yüksek çıkmasında etkili olmuş olabilir. Yaprığın nem içeriği ile partikül faz mevsimsel PCB konsantrasyonları arasında bir negatif yönde bir ilişki belirlenmiştir fakat istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmemiştir ($r = -0,736$; $p > 0,05$). Partikül faz mevsimsel PCB konsantrasyonları ile sıcaklık arasında bir ilişki belirlenmemiştir ($r = -0,0197$; $p > 0,05$). Bu durum partikül faz PCB'lerin sıcaklık değişiminden etkilenmediğini ve yerel kaynakların partikül faz konsantrasyonlarını arttırdığını göstermiştir.



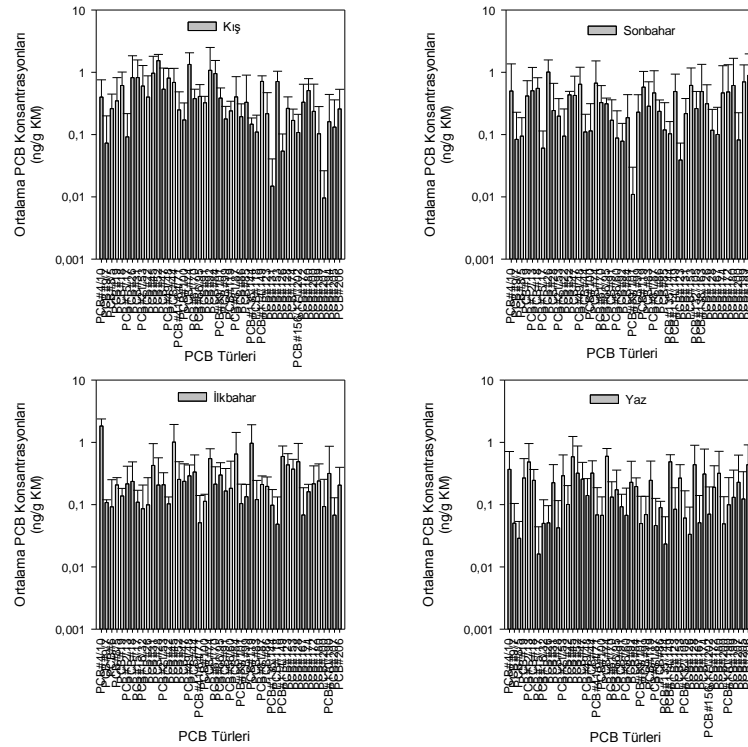
Şekil 4.57. GK bölgesi zeytin ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

GK bölgesi bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi $7,65 \pm 1,54$ ile $14,01 \pm 0,95$ ng/g KM arasındadır. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarının sıralaması kış> ilkbahar> sonbahar> yaz şeklindedir. Ortam havası sıcaklığı azaldığında PCB'lerin bitkiye çökme eğilimi artmaktadır (Cetin ve ark. 2017). Bir-yıllık zeytin dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ve ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmaktadır fakat anlamlı bir ilişki değildir ($r = -0,921$; $p > 0,05$). Bununla beraber bir-yıllık zeytin dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ile bir-yıllık dalların nem içeriği arasında bir ilişki bulunmamaktadır ($r = -0,238$; $p > 0,05$).

GK bölgesi iki-yıllık zeytin dalı PCB seviyelerinin mevsimsel değişimi $7,92 \pm 1,82$ ile $13,42 \pm 2,07$ ng/g KM arasındadır. Bir-yıllık zeytin dalına göre iki-yıllık zeytin dalındaki PCB seviyeleri yazın daha yüksek fakat kışın daha düşüktür. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarında gözlenen salınım kış> sonbahar> ilkbahar> yaz şeklinde sıralanmaktadır. Bu örnekleme noktasında ortalama toplam PCB konsantrasyonu kışın yazdan 1,7 kat daha yüksektir. Mevsimsel PCB konsantrasyonu ile ortam sıcaklığı arasında negatif yönde ve anlamlı bir ilişki bulunmaktadır ($r = -0,968$; $p < 0,05$). Bir-yıllık zeytin dallarında olduğu gibi iki-yıllık zeytin dalları nem içeriği ile PCB konsantrasyonları arasında bir ilişki bulunmamaktadır ($r = -0,0678$; $p > 0,05$).

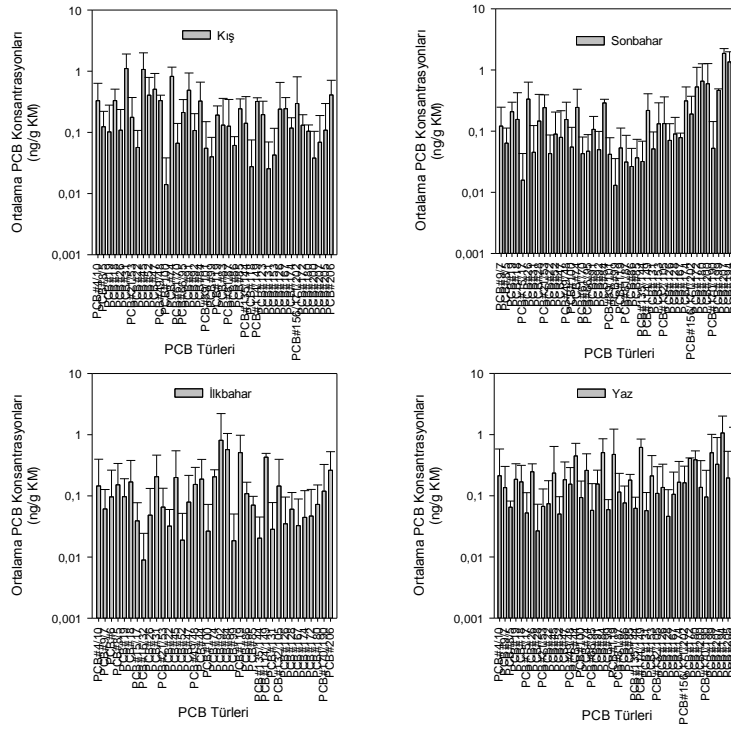
GK bölgesinde zeytin yaprağının çözünmüş fazında kışın 63, ilkbaharda 65, yazın 71 ve sonbaharda 62 PCB türü bulunmaktadır. Zeytin yaprağı mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.58'de verilmektedir. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları $0,0096 \pm 0,016$ ile $1,83 \pm 0,53$ ng/g KM arasında değişmektedir. İlkbaharda maksimum ve minimum PCB türlerinin konsantrasyonları arasındaki fark en fazladır. GK bölgesinde kışın PCB#52, #74, #92, #45 ve #84 baskındır. İlkbaharda PCB#4/10, #45, #119, #84 ve #114/149 miktarları fazladır. Yazın PCB#74, #45, #114/149, #12/13 ve #128; sonbaharda ise PCB#26, #194, #199, #74 ve #49/48 türleri baskındır.

GK bölgesinde partikül fazda kışın 54, ilkbaharda 48, yazın 58 ve sonbaharda 59 PCB türü bulunmaktadır. Partikül faz mevsimsel PCB tür konsantrasyonları $0,0089 \pm 0,015$ ile $1,87 \pm 0,36$ ng/g KM arasında değişmektedir. Partikül fazda sonbaharda maksimum ve minimum PCB tür konsantrasyonları arasındaki fark yüksektir. Partikül fazda kışın PCB#31, #45, #74, #47 ve #91; ilkbaharda PCB#92, #84, #119, #114/149 ve #206 baskındır. Yazın PCB#194, #114/149, #206, #84 ve #199; sonbaharda ise PCB#207, #194, #180, #200 ve #172 türleri baskındır. Tüm mevsimlerde belirlenen düşük klorlu PCB'lerin önemli kaynaklarından birisi Marmara Denizi'nden buharlaşmalar olarak gösterilebilir (Günindi ve Taşdemir 2010). Bunun yanında diğer yerlerden bölgeye taşınan veya topraktan atmosfere geçebilen düşük klorlu PCB'ler bitki yaprağına stomalar ve kütikula ile girebilmektedir (Collins ve ark. 2006).



Şekil 4.58. GK bölgesi zeytin yaprakları çözülmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

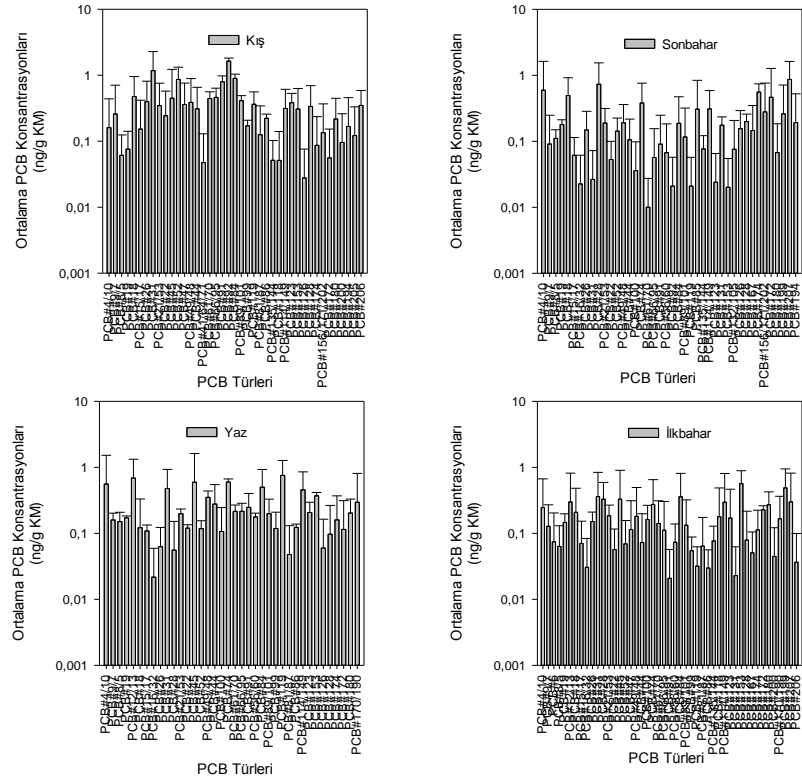
Partikül faz mevsimsel PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.59’da verilmiştir. Kış mevsimi dışında kalan mevsimlerde yüksek molekül ağırlıklı PCB’lerin sayısında artış görülmüştür. Bu mevsimlerde bu PCB türlerini barındıran kaynakların bölgedeki etkisinin arttığı düşünülmüştür.



Şekil 4.59. GK bölgesi zeytin yaprakları partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

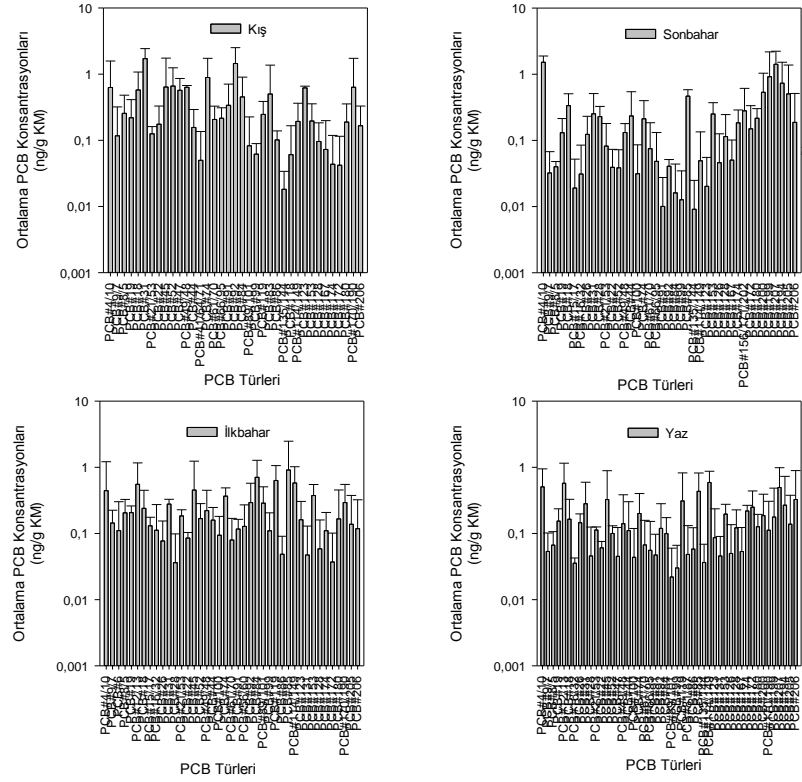
GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarında kışın 57 ve ilkbaharda 53 PCB türü belirlenmiştir. Yazın 63 ve sonbaharda da 58 PCB türü tespit edilmiştir. Bir-yıllık zeytin dalları mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.60’da verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,010 \pm 0,017$ ile $1,63 \pm 0,18$ ng/g KM arasında değişmiştir. Bir-yıllık zeytin dalında kışın PCB#92, #31, #84, #52 ve #91; ilkbaharda PCB#119, #12/13, #74, #45 ve #4/10 türleri baskındır. Yazın PCB#153, #199, #31, #84 ve #45; sonbaharda ise PCB#207, #28, #4/10, #174 ve #18 türleri yüksek konsantrasyonlardadır. Yazın ve sonbaharda ağır türlerin baskınlığı görülmektedir. Kış ve ilkbahar mevsimlerinde de hafif türlerin arttığı belirlenmiştir.

İki-yıllık zeytin dalları incelendiğinde ise kışın 50, ilkbaharda 54, yazın 62 ve sonbaharda 54 PCB türü tespit edilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,0091 \pm 0,015$ – $1,72 \pm 0,71$ ng/g KM aralığında belirlenmiştir. Kışın PCB#31, #92, #74, #52 ve #45 türleri; ilkbaharda PCB#85, #84, #119, #114/149 ve #12/13 türleri baskındır. Yazın PCB#114/149, #12/13, #4/10, #207 ve #85 türleri; sonbaharda ise PCB#4/10, #207, #199, #194 ve #200 türleri baskın türleri oluşturmuştur.



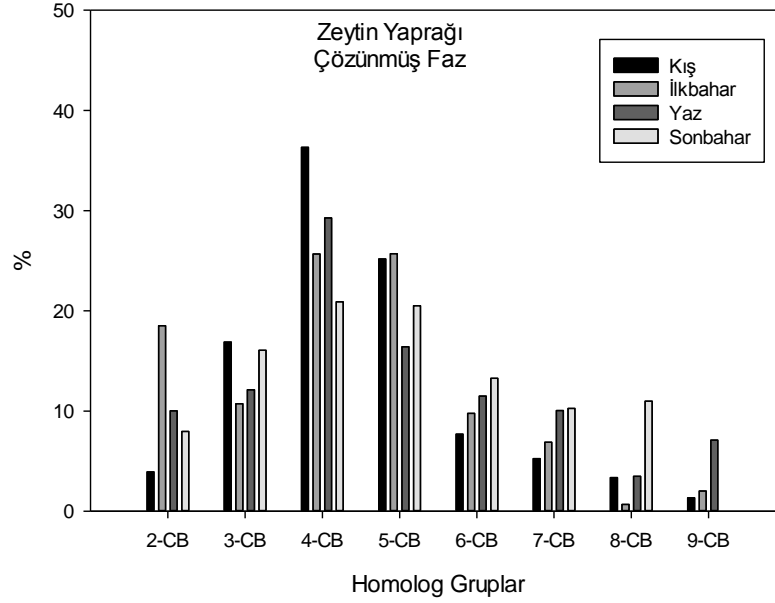
Şekil 4.60. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

Zeytin dallarındaki ağır PCB türü birikiminin sebeplerinden birisi olarak, lipofilik PCB'lerin yaprak yüzeyinden iç kısımlara geçerek floem boyunca taşınarak dallara ulaşması gösterilmektedir (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006). Düşük molekül ağırlıklı türler ise gaz çökmesi ile yapraklara alınmakta ve floem ile taşınmaktadır (Baráková ve ark. 2017). Bunun yanında hidrofilik türler topraktan ksilem tarafından bitkiye çekilmektedir ve bitki içinde dağılmaktadır (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006). İki-yıllık zeytin dallarının mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.61'de verilmiştir.



Şekil 4.61. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

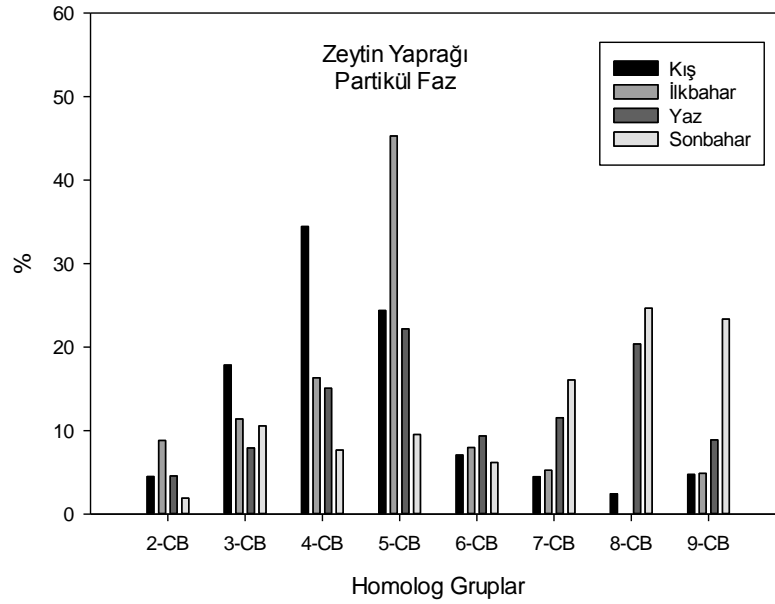
GK bölgesi zeytin yaprağı çözülmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Kışın 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Sırasıyla toplamın %17, %36 ve %25’i temsil etmektedir. İlkbaharda 2–CB’nin (%19) ve 4–CB’nin (%26) yanında 5–CB (%26) homolog grubu baskındır. Yazın 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır ve sırasıyla oran olarak %12, %29 ve %16’dır. Sonbaharda 3–CB’ler (%16), 4–CB’ler (%21) ve 5–CB’ler (%21) baskındır. Homolog gruplar mevsimsel olarak incelendiğinde tüm yıl boyunca 4–CB’lerin ve 5–CB’lerin baskın türler olduğu görülmektedir. Bu homolog gruplarını 3–CB’ler ve 6–CB’ler takip etmektedir. Sonbahar ve yaz mevsimlerinde 7–CB’lerde ve 8–CB’lerde artış gözlenmektedir. Bu durum teknik PCB karışımlarının gözlenen PCB kirliliğinde bu mevsimlerdeki etkisinin fazla olduğuna işaret etmektedir. İlkbaharda 2–CB’lerde bir artış belirlenmektedir. Bu durum düşük klorlu PCB kaynaklardan buharlaşan ve bölgeye uzun mesafe taşınımıyla gelen PCB’lerin bu mevsimlerde artış göstermesiyle açıklanabilmektedir (Odabasi ve ark. 2016).



Şekil 4.62. GK bölgesi zeytin yaprakları çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

Partikül faz PCB homolog profilinde kışın 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Bunlar sırasıyla oran olarak %18, %34 ve %24’ü temsil etmektedir. İlkbaharda 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır ve sırasıyla oranları %11, %16 ve %45 olarak belirlenmiştir. Partikül faz homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.63’de verilmiştir. Yazın homolog gruplarından 4–CB’ler (%15), 5–CB’ler (%22) ve 8–CB’ler (%20) baskın olarak tespit edilmiştir. Sonbaharda ise 7–CB’ler (%16), 8–CB’ler (%25) ve 9–CB’ler (%23) baskın homolog grupları olarak bulunmuşlardır. Kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde yıl boyunca 5–CB’ler baskın türleri oluşturmuş iken sonbahar mevsiminde 8–CB’ler oluşturmuştur. Çözünmüş fazda olduğu gibi ilkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde 7–CB’lerde artış gözlenmiştir. Bu durum yapraktaki 7–CB’lerin artmasına aynı kaynağın etki ettiğini desteklemektedir. Sonbaharda ve yazda 8–CB’lerde artış gözlenmiştir. Bu artış yapraktaki çözünmüş fazda da görülmüştür. Bu mevsimlerde meteorolojik faktörlerin etkisiyle ağır PCB türlerinin taşınmasını sağlayan toprak parçacıklarının ve atmosferik parçacıkların zeytin yaprağının yüzeyine çökmesinden ve onunda bitki bünyesine alınmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006).

Çözünmüş fazda olduğu gibi 2–CB’ler ilkbahar mevsiminde en yüksek homolog grubu olarak tespit edilmiştir. Bu durum düşük klorlu PCB’leri içeren kaynaklardan buharlaşmaların arttığını ve stoma ve kütikula ile gaz çökmesi yoluyla alımın arttığını göstermektedir (Collins ve ark. 2006).

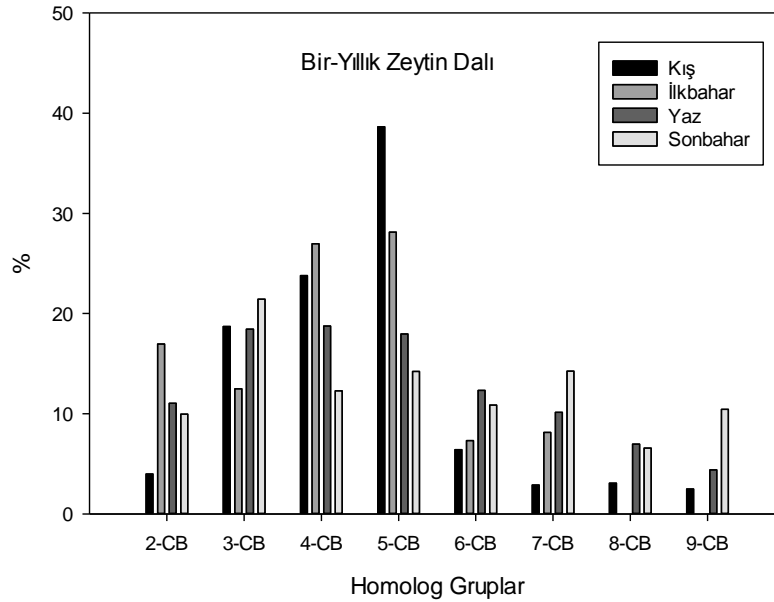


Şekil 4.63. GK bölgesi zeytin yaprakları partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

GK bölgesi bir–yıllık zeytin dalı homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.64’de görülmektedir. Kışın 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %19, %24 ve %39’u temsil etmektedir. İlkbaharda, 2–CB’ler (%17), 4–CB’ler (%27) ve 5–CB’ler (%28) baskın gruplar arasındadır. Yaz döneminde 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %18, %19 ve %18’i temsil etmektedir. Sonbaharda 3–CB (%21), 5–CB (%14) ve 7–CB (%14) homolog grupları dominanttır. Tüm mevsimlerde yıl boyunca 5–CB’lerin baskın türleri oluşturduğu görülmektedir. Bu türleri 3–CB’ler ve 4–CB’ler takip etmektedir.

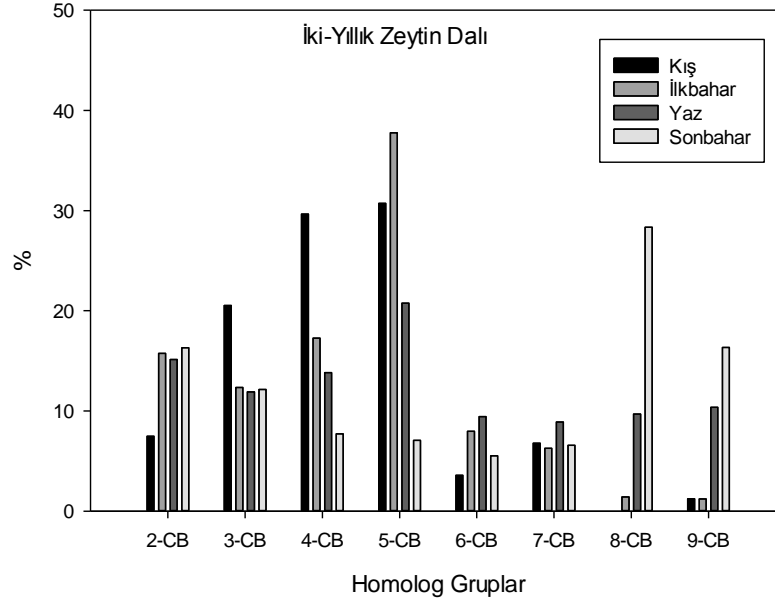
GK bölgesi iki–yıllık zeytin dalları homolog dağılımında kışın bir–yıllık zeytin dallarıyla aynı homolog grupları baskındır. Toplam içindeki oranları sırasıyla %21, %30 ve %31’dir. İlkbaharda da bir–yıllık zeytin dallarıyla aynı homolog grupları baskındır. Bunlar 2–CB (%16), 4–CB (%17) ve 5–CB (%38) homolog grupları olarak

sıralanmıştır. Yaz ve ilkbahar aylarındaki baskın homolog grupları benzerlik göstermiştir. Bu homologlar sırasıyla oran olarak toplamın %15, %14 ve %21 olarak belirlenmiştir. Sonbaharda ise 2-CB (%16), 8-CB (%28) ve 9-CB (%16) baskın homologlar olarak bulunmuştur. Kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde yıl boyunca 4-CB'ler ve 5-CB'ler baskın türleri oluşturmuş iken sonbahar mevsiminde 8-CB'ler de etki oluşturmuştur. Zeytin yaprağı çözülmüş ve partikül fazda görüldüğü gibi zeytin dallarında da yaz ve sonbahar mevsimlerinde 8-CB'ler artmıştır fakat iki-yıllık zeytin dallarında daha yüksek oranda bulunmuştur.



Şekil 4.64. GK bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

GK bölgesi iki-yıllık zeytin dallarında, 9-CB'ler zeytin yaprağı partikül fazda olduğu gibi yaz ve sonbahar mevsimlerinde artmıştır. 5-CB'ler zeytin yaprağı çözülmüş ve partikül fazda olduğu gibi kış ve ilkbaharda artmıştır. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dalları homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.65'de verilmiştir. Düşük molekül ağırlıklı PCB'lerin zeytin dallarında birikmesi yapraktan floem ile taşınmasıyla ve topraktan köklerle alınarak ksilem boyunca taşınmasıyla gerçekleşmektedir (Collins ve ark. 2006, Baráková ve ark. 2017). Zeytin dallarındaki yüksek molekül ağırlıklı PCB'lerin varlığı yapraktan floem boyunca taşınabilen lipofilik PCB'lerin dallarda birikmesi ile açıklanabilmektedir (Baráková ve ark. 2017).

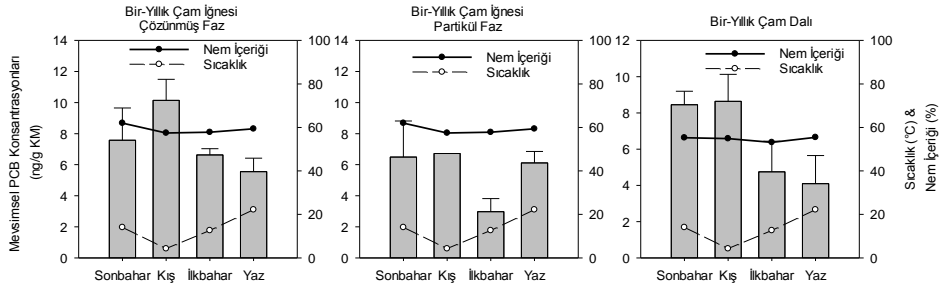


Şekil 4.65. GK bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

GK bölgesi, bir-yıllık çam iğnelerinde ölçülen çözünmüş fazdaki PCB'lerin mevsimsel konsantrasyonları $5,54 \pm 0,86$ ile $10,14 \pm 1,35$ ng/g KM arasında belirlenmiştir. Ortalama toplam PCB konsantrasyonları kış > sonbahar > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmıştır. Bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş ve partikül faz, bir-yıllık çam dallarının ortalama PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.66'da gösterilmiştir. Örneklem noktasında bir-yıllık çam iğnesi çözünmüş faz PCB konsantrasyonları kışın yazdan daha yüksektir. Sıcaklıkların azaltılmasıyla PCB türleri atmosferden uzaklaşıp bitkiye geçmektedirler (Die ve ark. 2015). Mevsimsel hava sıcaklığı 4 ve 22 °C arasındadır. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş faz mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmuştur fakat bu ilişki istatistiksel olarak anlamlı değildir ($r = -0,939$; $p > 0,05$). Bu durum sıcaklığın konsantrasyonları doğrudan etkilemediğini ifade etmektedir. Diğer bir parametre olan nem içeriği ili bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş faz mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır ($r = -0,289$; $p > 0,05$).

Partikül faz mevsimsel PCB seviyesi $2,97 \pm 0,84$ ile $6,71$ ng/g KM aralığında değişmiştir. Partikül faz PCB seviyesi kış sezonu en yüksek değerini almıştır. Bu yüksek

konsantrasyon zeytin yaprağı partikül fazında da görülmüştür. Yaprığın nem içeriği ile partikül faz mevsimsel PCB seviyeleri arasında anlamlı bir ilişki belirlenememiştir ($r=0,395$; $p>0,05$). Partikül faz mevsimsel PCB seviyesi ile sıcaklık arasında da bir ilişki belirlenememiştir ($r=-0,0800$; $p>0,05$). Bu durum partikül faz PCB'lerin sıcaklık değişiminden etkilenmediğini göstermiştir.



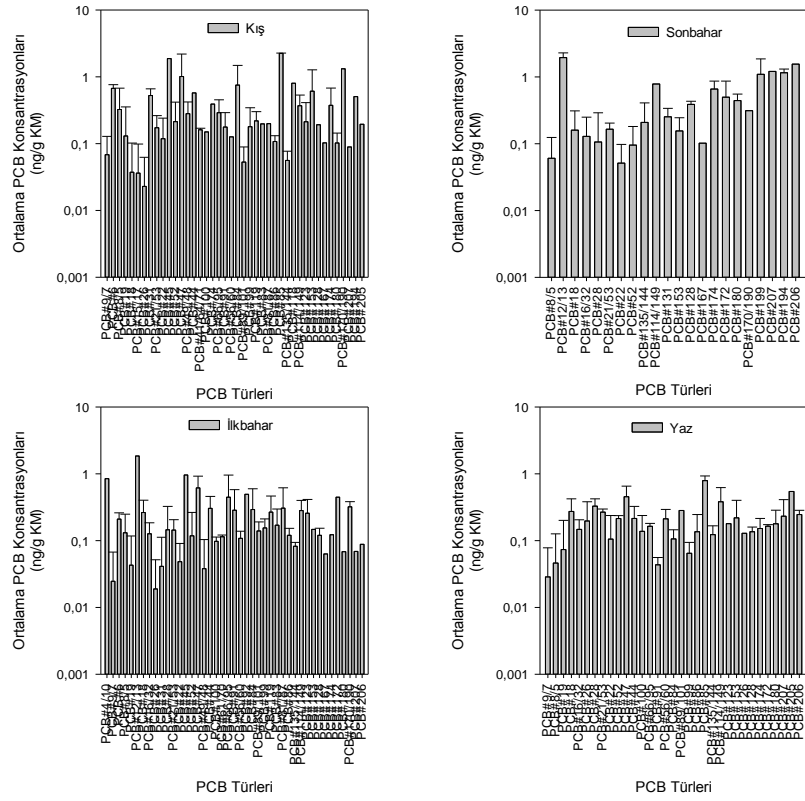
Şekil 4.66. GK bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

GK bölgesi bir-yıllık çam dalı PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi $4,09\pm1,55$ ile $8,64\pm1,49$ ng/g KM arasındadır. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarının sıralaması kış> sonbahar> ilkbahar> yaz şeklindedir. Ortam havası sıcaklığının azalması PCB'lerin havadan uzaklaşıp bitkiye geçişini desteklemektedir (Cetin ve ark. 2017). Bir-yıllık çam dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ve ortam sıcaklığı arasında negatif bir ilişki bulunmaktadır fakat istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmemektedir ($r=-0,720$; $p>0,05$). Bunun yanında bir-yıllık çam dalı mevsimsel PCB konsantrasyonu ile bir-yıllık dalların nem içeriği arasında da bir ilişki bulunmamaktadır ($r=0,323$; $p>0,05$).

GK bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinin çözülmüş fazında kışın 56, ilkbaharda 58, yazın 43 ve sonbaharda 29 PCB türü tespit edilmiştir. Bir-yıllık çam iğneleri çözülmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.67'de verilmiştir. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları $0,018\pm0,032$ ile $2,24\pm0,025$ ng/g KM arasında değişmektedir. Kış mevsiminde en yüksek ve en düşük konsantrasyondaki PCB türlerinin konsantrasyonları arasındaki fark en fazladır. GK bölgesinde kışın PCB#85, #45, #47, #170/190 ve #118 türleri baskındır.

İlkbaharda PCB#12/13, #45, #4/10, #47 ve #92 türlerinin miktarları fazladır. Yazın PCB#85, #205, #47, #114/149 ve #28; sonbaharda ise PCB#12/13, #206, #207, #194 ve #199 türleri baskın türleri oluşturmaktadır.

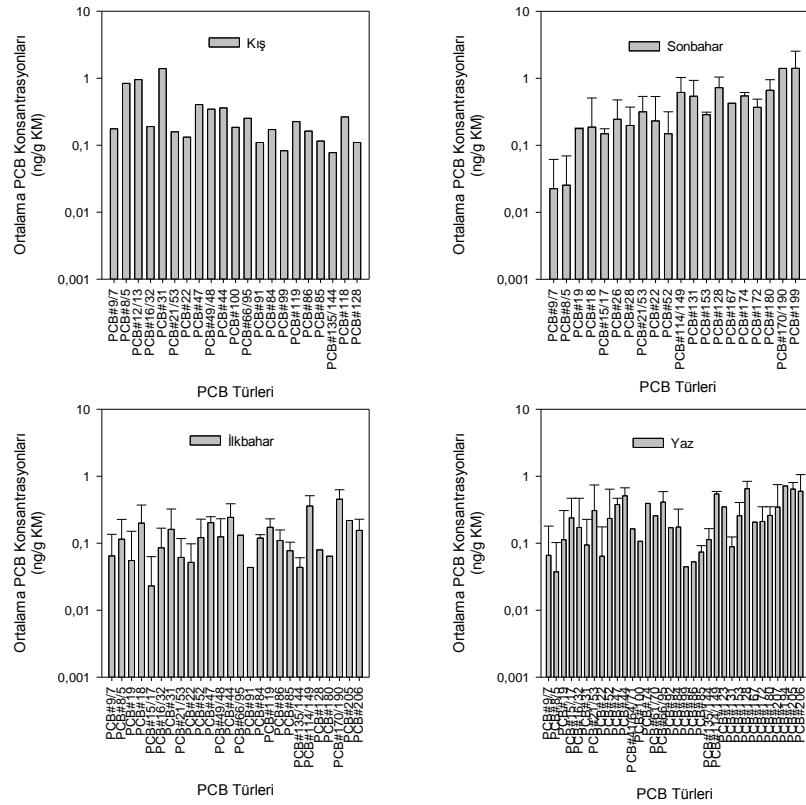
GK bölgesinde partikül fazda kışın 29, ilkbaharda 36, yazın 45 ve sonbaharda 26 PCB türü tespit edilmiştir. Partikül faz mevsimsel PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.68’de verilmiştir. Partikül fazda sonbaharda maksimum ve minimum PCB tür konsantrasyonları arasındaki fark yüksek belirlenmiştir.



Şekil 4.67. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

Partikül fazda kışın PCB#31, #12/13, #8/5, #47 ve #44; ilkbaharda PCB#170/190, #114/149, #44, #205 ve #47 türleri baskındır. Yazın baskın türler PCB#194, #128, #205, #206 ve #114/149 türleri iken sonbaharda ise PCB#199, #170/190, #128, #180 ve #114/149 türleri baskın türler arasındadır. Kış mevsiminde düşük molekül ağırlı PCB türlerinin çoğunlukta olması bu PCB’lerin yapraklardan buharlaşmasının azalmış

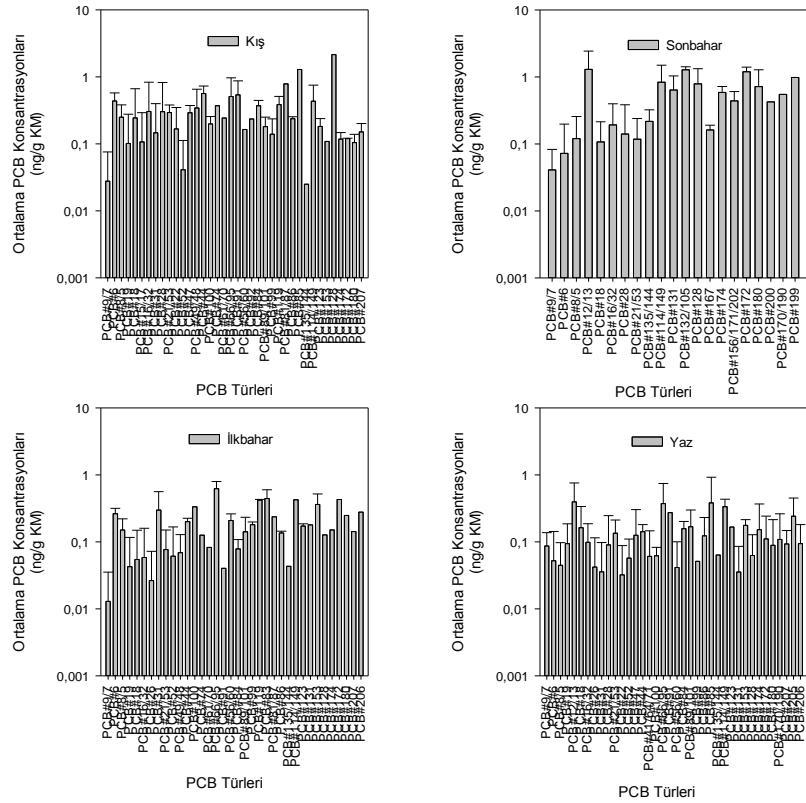
olabileceğini göstermektedir. Kış mevsimi dışında kalan mevsimlerde de yüksek molekül ağırlıklı PCB'leri barındıran kaynakların etkisinin arttığı düşünülmektedir. Çam iğnesinde belirlenen düşük ve yüksek molekül ağırlıklı PCB'lere de zeytin yaprağında belirlenen kaynaklar etki etmektedir.



Şekil 4.68. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

GK bölgesi bir-yıllık çam dallarında kışın 51 ve ilkbaharda da 48 PCB türü belirlenmiştir. Yazın 51 ve sonbaharda da 31 PCB türü tespit edilmiştir. Bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.69'da verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,012 \pm 0,022 - 2,15$ ng/g KM arasında değişmiştir. Bir-yıllık çam dalında kışın PCB#128, #85, #81/87, #44 ve #91; ilkbaharda PCB#66/95, #172, #114/149, #83 ve #119 türleri baskın belirlenmiştir. Yazın PCB#12/13, #85, #66/95, #114/149 ve #91; sonbaharda ise PCB#12/13, #132/105, #199, #114/149 ve #128 türleri yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. İlkbahar, yaz ve sonbahar mevsimlerinde ağır PCB türlerinin baskınlığı görülmüştür. Kış mevsiminde de hafif PCB türlerinin arttığı

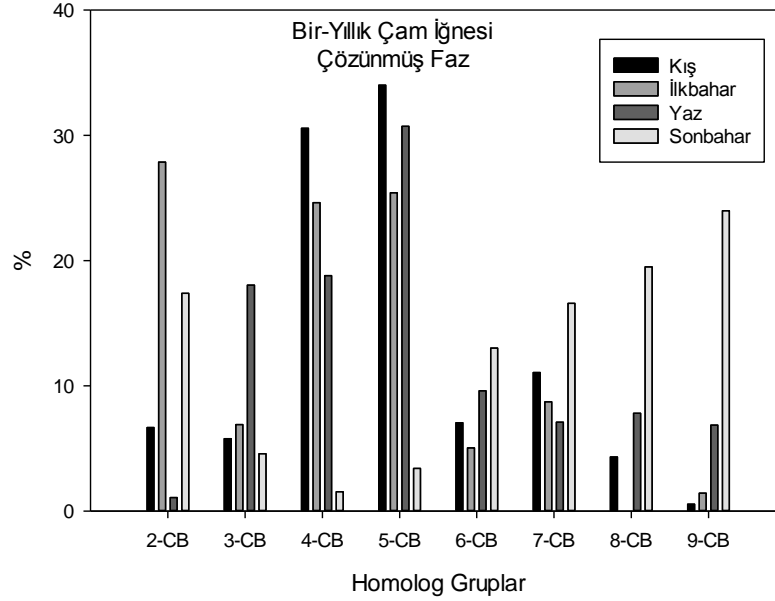
belirlenmiştir. Zeytin dallarında olduğu gibi çam dallarında da iğnelerdeki stoma ve kütikula ile alınan PCB'ler floem ve ksilem boyunca taşınarak dallara ulaşmaktadır (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006).



Şekil 4.69. GK bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

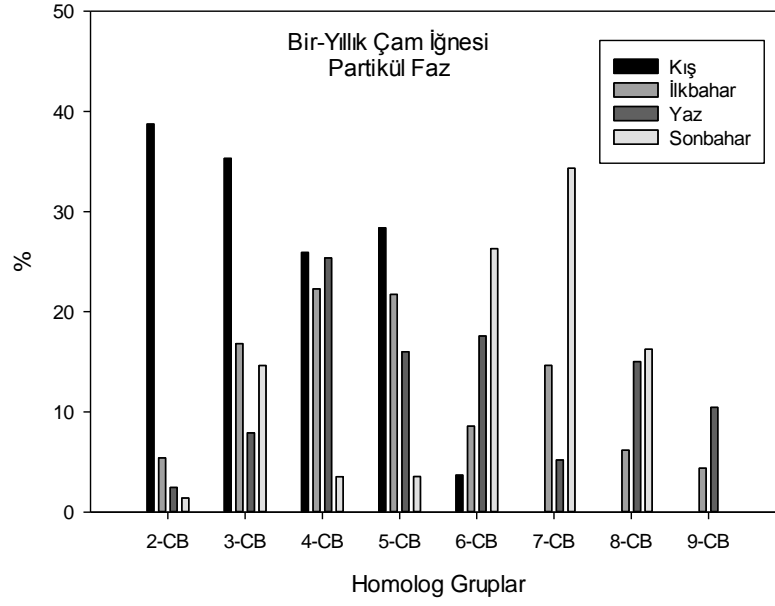
GK bölgesi bir-yıllık çam iğnesi çözümlü fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.70'de gösterilmiştir. Kışın 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 7-CB'ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %31, %34 ve %11'i temsil etmektedir. İlkbaharda 2-CB'nin (%28) ve 4-CB'nin (%25) yanında 5-CB (%25) homolog grubu baskındır. Yazın 3-CB'ler, 4-CB'ler ve 5-CB'ler baskındır ve sırasıyla oran olarak toplamın %18, %19 ve %31'dir. Sonbaharda ise 2-CB'ler (%17), 8-CB'ler (%20) ve 9-CB'ler (%24) baskındır. Homolog gruplar mevsimsel olarak incelendiğinde kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde 4-CB'ler ve 5-CB'ler baskın türleri oluşturmaktadır. Sonbaharda ise ağır PCB'lerin oluşturduğu homolog grupları hakimdir. Yaz ve sonbahar mevsimlerinde 8-CB'lerde ve 9-CB'lerde artış gözlenmiştir. Bu mevsimlerde endüstriyel emisyonlarda

artış meydana geldiği düşünülmüştür. İlkbaharda 2–CB'lerde artış belirlenmiştir. Bu durum düşük klorlu PCB'leri içeren kaynaklardan buharlaşan ve bölgeye uzun mesafe taşınımıyla gelen PCB'lerin bu mevsimde arttığına işaret etmiştir (Odabasi ve ark. 2016).



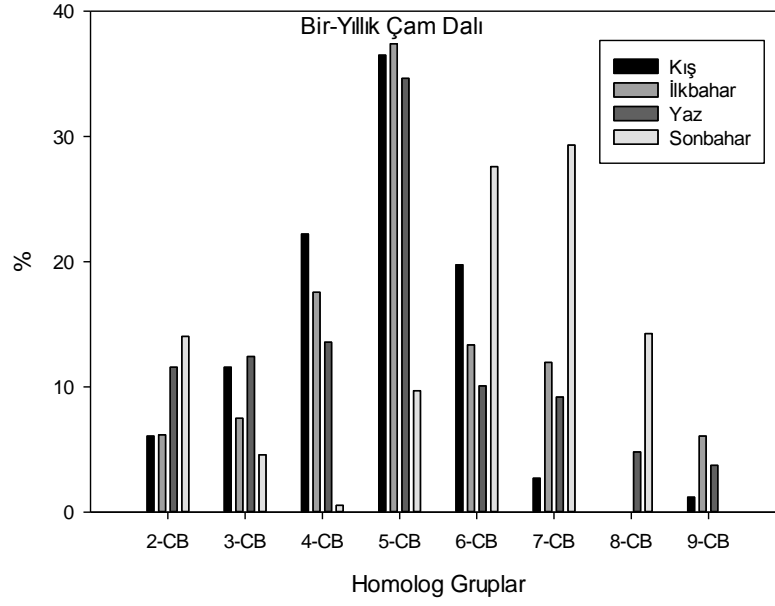
Şekil 4.70. GK bölgesi bir–yıllık çam iğneleri çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

Partikül faz homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.71’de verilmiştir. Partikül faz PCB profilinde kışın 2–CB’ler, 3–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Bu homologlar sırasıyla oran olarak toplamın %39, %35 ve %28’ini temsil etmektedir. İlkbaharda 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır ve sırasıyla oranları toplamın %17, %22 ve %22’sidir. Yazın homolog gruplarından 4–CB’lerin (%25), 5–CB’lerin (%16) ve 6–CB’lerin (%18) baskınlığı görülmektedir. Sonbaharda ise 6–CB’ler (%26), 7–CB’ler (%34) ve 8–CB’ler (%16) baskındır. Kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde yıl boyunca 5–CB’ler baskın türleri oluştururken sonbahar mevsiminde ağır PCB türleri oluşturmaktadır. İlkbahar, sonbahar ve yaz mevsimlerinde 6–CB’lerde ve 8–CB’lerde artış gözlenmiştir. Kış mevsiminde ise 2–CB’lerde artış gözlenmiştir. Zeytin yapraklarında partikül fazda belirlenen ağır ve hafif türlerin kaynaklarıyla çam iğnelerinde benzerlik görülmüştür.



Şekil 4.71. GK bölgesi bir-yıllık çam iğneleri partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

Bir-yıllık çam dalında kışın 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 6-CB'ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %22, %36 ve %20'ini temsil etmektedir. İlkbaharda kış ile aynı homolog grupları baskındır ve sırasıyla oranları toplamın %18, %37 ve %13'üdür. Yaz aylarında 3-CB'ler (%12), 4-CB'ler (%14) ve 5-CB'ler (%35) baskındır. Sonbaharda 6-CB (%28), 7-CB (%29) ve 8-CB (%14) homolog grupları dominanttır. GK bölgesi bir-yıllık çam dalı homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.72'de görülmektedir. Kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde yıl boyunca 4-CB'lerin ve 5-CB'lerin baskın türleri oluşturduğu görülmektedir. Sonbaharda ise ağır PCB türlerinin içeren homologların baskınlığı görülmektedir. Bir-yıllık çam iğnesi çözülmüş ve partikül fazda görüldüğü gibi çam dallarında da yaz ve sonbahar mevsimlerinde 8-CB'ler artmış görülmekte olup 9-CB'ler sonbahar mevsiminde bir-yıllık çam iğnesi partikül fazda olduğu gibi tespit edilememektedir. 5-CB'ler bir-yıllık çam iğnesi çözülmüş ve partikül fazda olduğu gibi kışın artmaktadır.



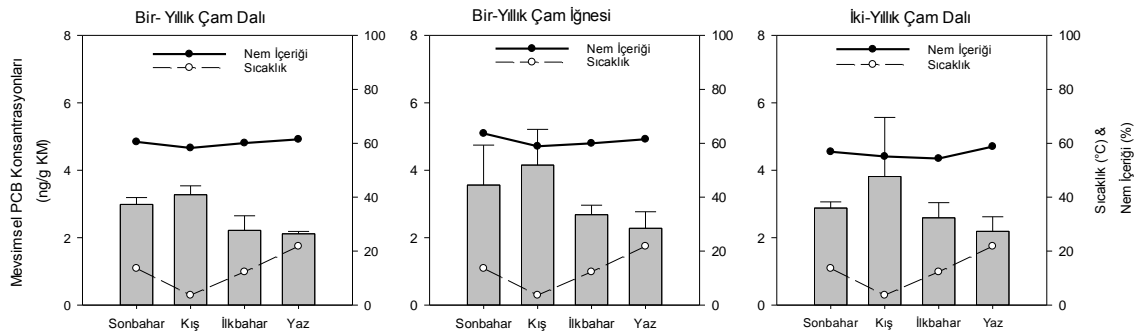
Şekil 4.72. GK bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U1 bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinde mevsimsel PCB konsantrasyonları $2,27 \pm 0,49$ ile $4,15 \pm 1,05$ ng/g KM aralığında belirlenmiştir. Mevsimsel PCB konsantrasyonları sıralaması kış > sonbahar > ilkbahar > yaz şeklinde sıralanmıştır. Bir-yıllık çam iğnesi, bir-yıllık ve iki-yıllık çam dallarının ortalama konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.73’de gösterilmiştir. Bir-yıllık çam iğnesi PCB konsantrasyonları kış mevsiminde yaz mevsiminden daha yüksek belirlenmiştir. Ortam havası sıcaklıklarının azalmasına bağlı olarak PCB türlerinin çeşitli ortamlardan bitkiye geçiş yaptığı düşünülmüştür (Die ve ark. 2015). Mevsimsel hava sıcaklığı 4–22 °C arasında değişmiştir. Bir-yıllık çam iğneleri mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları ile mevsimsel sıcaklık ortalamaları arasında istatistiksel olarak anlamlı olmayan negatif yönde bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,873$; $p > 0,05$). Bu durum GK bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinde de görülmüştür. Diğer bir parametre olan nem içeriğiyle bir-yıllık çam iğneleri mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları arasında da anlamlı bir korelasyon bulunamamıştır ($r = -0,193$; $p > 0,05$).

Mevsimsel PCB konsantrasyonları bir-yıllık çam dalında $2,11 \pm 0,06$ ’dan $3,27 \pm 0,26$ ng/g KM’ye değişmiştir. Ortalama toplam PCB konsantrasyonları en yüksek kışın sonrasında sırasıyla sonbaharda, ilkbaharda ve en düşük yazın belirlenmiştir. Bir-yıllık çam

dalındaki mevsimsel PCB konsantrasyonları ve ortam sıcaklığı arasında istatistiksel olarak önemli olmayan negatif yönde bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,789$; $p > 0,05$). Bu durum GK bölgesinde bir-yıllık çam dallarında da belirlenmiştir. Mevsimsel PCB konsantrasyonu ile bir-yıllık dalların nem içeriği arasında da negatif yönde ve istatistiksel olarak anlamlı olmayan bir ilişki belirlenmiştir ($r = -0,754$; $p > 0,05$).

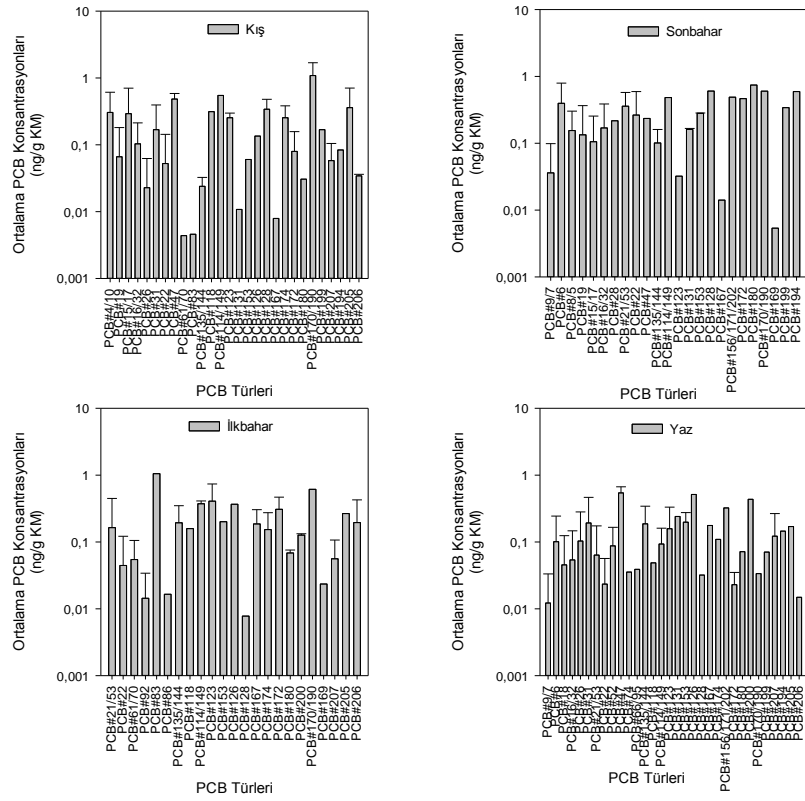
İki-yıllık çam dalı PCB seviyelerinin mevsimsel değişimi $2,18 \pm 0,43$ ile $3,81 \pm 1,75$ ng/g KM arasında değişmiştir. İki-yıllık çam dalı PCB seviyeleri bir-yıllık çam dalından daha yüksek bulunmuştur. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarının büyükten küçüğe sıralaması bir-yıllık çam dalı ile aynı tespit edilmiştir. İki-yıllık çam dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ile sıcaklık ($r = -0,949$; $p > 0,05$) ve nem içeriği ($r = -0,550$; $p > 0,05$) arasında negatif yönde bir ilişki belirlenmiştir. P değerinin 0,05'den büyük olması sebebiyle bu ilişkiler anlamlı sayılmamıştır.



Şekil 4.73. U1 bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

U1 bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinde kış, ilkbahar, yaz ve sonbaharda sırasıyla 34, 28, 41 ve 34 PCB türü tespit edilmiştir. Bir-yıllık çam iğnelerinde mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.74'de verilmiştir. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları $0,004 \pm 0$ ile $1,08 \pm 0,60$ ng/g KM aralığında değişmiştir. Kışın maksimum ve minimum PCB türlerinin konsantrasyonları arasındaki fark en büyük değerini almıştır. Kışın PCB#170/190, #114/149, #47, #205 ve #128; ilkbaharda PCB#83, #170/190, #123, #114/149 ve #126; yazın PCB#47, #126, #200, #156/171/202 ve #131; sonbaharda PCB#180, #128, #170/190, #156/171/202 ve #194 türleri yüksek konsantrasyonlu türler arasında belirlenmiştir. Tüm mevsimlerde yüksek molekül

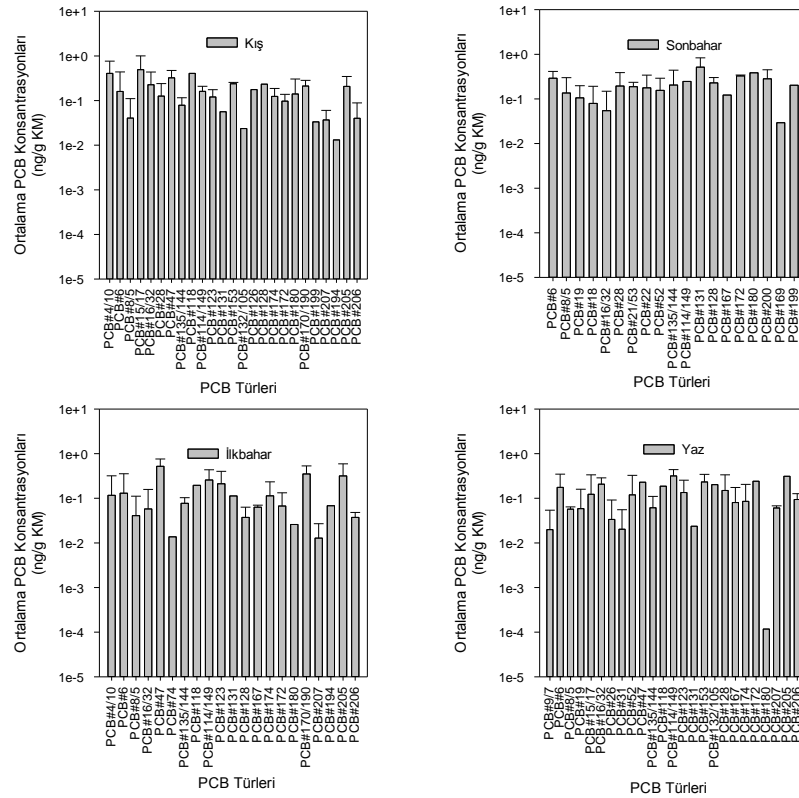
ağırlıklı türlerin baskınlığı görülmüştür. Meteorolojik faktörlerin etkisiyle NOSAB'dan gelen ağır PCB türlerini içeren emisyonların bu bölgeye yıl boyunca taşındığı ve ağır PCB türlerini arttırdığı düşünülmüştür. Gaz fazdaki PCB'ler ise uzun mesafe atmosferik taşınımıyla veya sıcaklığın yüksek olduğu mevsimlerde topraktan buharlaşmalar ile çam iğnelere stomalar ve kütikula ile alınmıştır (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006, Kaya ve ark. 2012).



Şekil 4.74. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U1 bölgesi bir-yıllık çam dallarında kışın 33 ve ilkbaharda 27 PCB türü belirlenmiştir. Yazın 32 ve sonbaharda da 27 PCB türü tespit edilmiştir. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.75'de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,00011 \pm 0$ ile $0,51 \pm 0,23$ ng/g KM arasında değişmiştir. PCB#15/17, #4/10, #118, #206 ve #47 türleri kışın baskın olarak belirlenmiştir. İlkbaharda baskın türler PCB#47, #170/190, #205, #114/149 ve #123 olarak belirlenmiştir. Yazın PCB#114/149, #205, #172, #153 ve #47; sonbaharda ise PCB#131, #180, #172, #6, #200 ve #114/149 baskın belirlenmiştir.

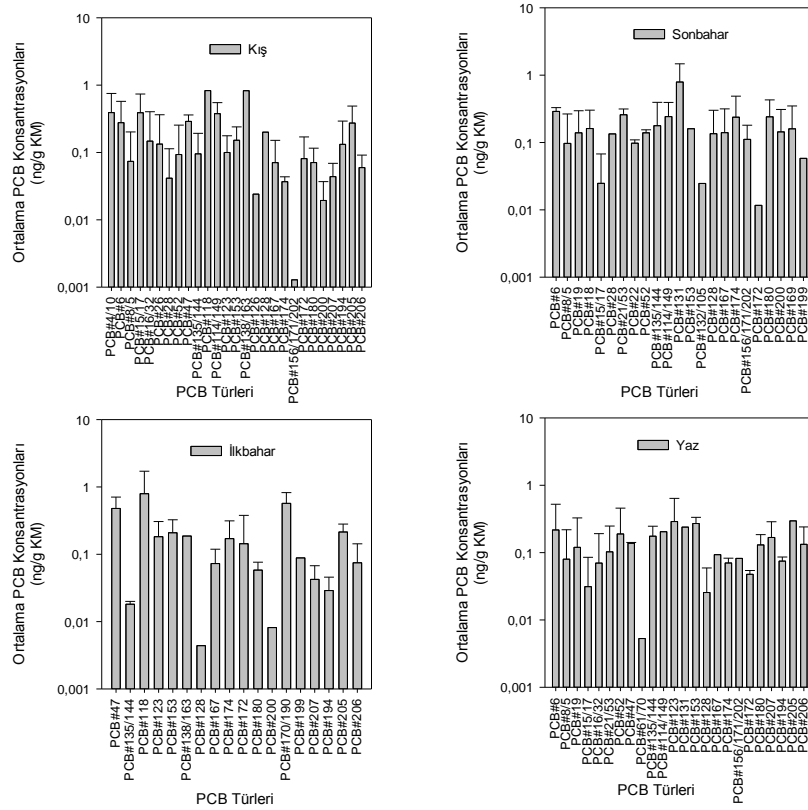
PCB#47 sonbahar haricinde diğer mevsimlerde baskın türler arasında bulunmuştur. PCB#114/149 ise kış dışında diğer mevsimlerde yüksek konsantrasyonlu türler arasında tespit edilmiştir. Çam dallarındaki ağır PCB türü birikimi kısa mesafeli taşınımı ile yakındaki sanayi tesislerinden kaynaklandığı düşünülmüştür (Kurt-Karakus ve ark. 2018). Düşük molekül ağırlıklı türler ise gaz çökmesi ile alınıp ve floem ile dallara taşınmıştır (Baráková ve ark. 2017).



Şekil 4.75. U1 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U1 bölgesindeki İki-yıllık çam dallarında kışın 36, ilkbaharda 21, yazın 33 ve sonbaharda 31 PCB türü bulunmuştur. Bir-yıllık dallara göre kışın, yazın ve sonbaharda tespit edilen PCB türleri artarken ilkbaharda azalmıştır. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.76’da verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,0012 \pm 0$ ile $0,83 \pm 0$ ng/g KM aralığında belirlenmiştir. İki-yıllık çam dalında kışın PCB#118, #138/163, #4/10, #15/17 ve #114/149; ilkbaharda 5-klorlu PCB’lerden PCB#118, 7-klorlu PCB’lerden PCB#170/190, 4-klorlu PCB’lerden PCB#47, 8-klorlu PCB’lerden

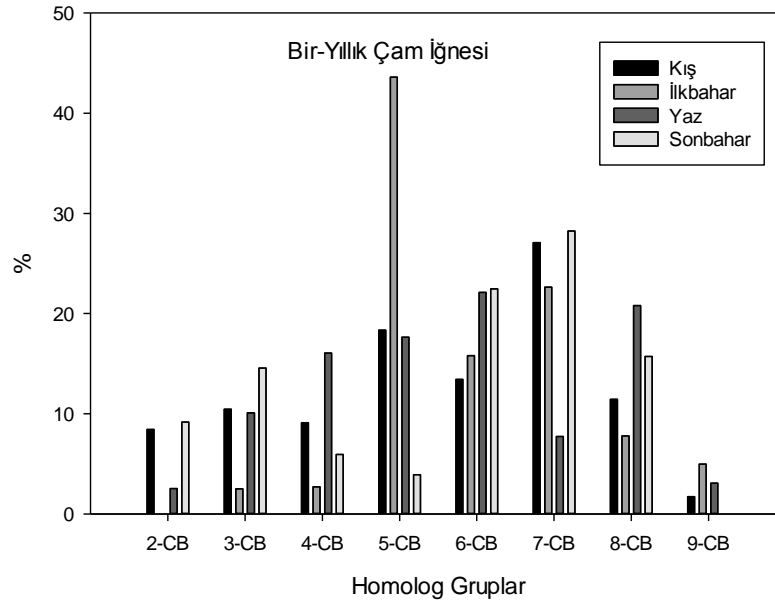
PCB#205 ve 6–klorlu PCB’lerden PCB#153 baskın belirlenmiştir. Yazın PCB#205, #123, #153, #131 ve #6; sonbaharda ise PCB#131 ,#6, #21/53, #114/149 ve #180 türleri baskın bulunmuşlardır. Tüm mevsimlerde molekül ağırlığı yüksek türler daha fazla miktarda tespit edilmiştir. İlkbaharda ve sonbaharda ağır türlerin baskınlığı görülmüştür. Kışın ve sonbaharda hafif molekül ağırlıklı türlerde artış meydana gelmiştir. Bir–yıllık çam dallarında PCB birikim mekanizmaları iki–yıllık çam dallarında da görülmüştür.



Şekil 4.76. U1 bölgesi iki–yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U1 bölgesi bir–yıllık çam iğneleri homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.77’de gösterilmektedir. Kışın 5–CB’ler (%18), 6–CB’ler (%13) ve 7–CB’ler (%27) baskındır. İlkbaharda da kış ile aynı homologlar baskındır (oranları %44, %16 ve %23’tür). Yazın 5–CB’ler (%18), 6–CB’ler (%22) ve 8–CB’ler (%21) baskın türleri oluşturmaktadır. Sonbahar mevsiminde ise 6–CB’ler (%22), 7–CB’ler (%28) ve 8–CB’ler (%16) baskındır. Tüm yıl boyunca 6–CB’lerin baskın olduğu görülmektedir. Bu PCB’leri 7–CB’ler ve 5–CB’ler takip etmektedir. Yaz döneminde 8–CB’lerde artış

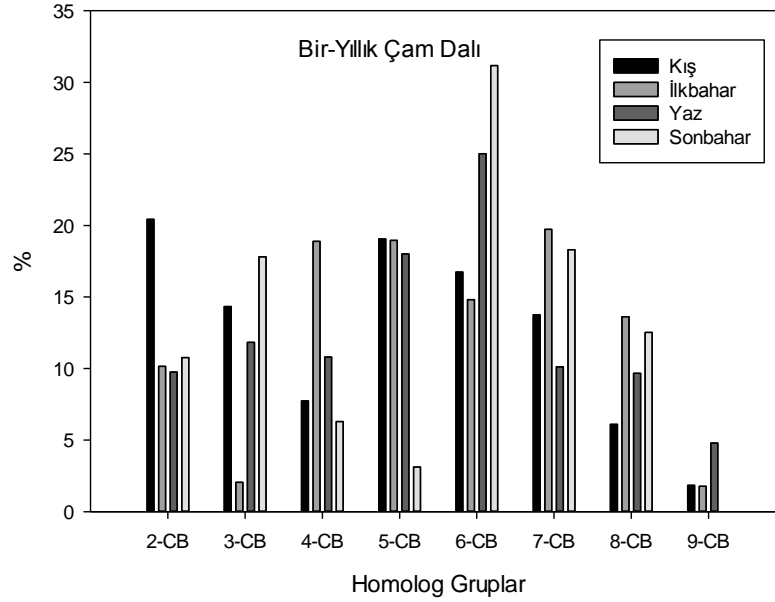
görülmektedir. Bu durum teknik PCB karışımlarının kaynaklanan PCB kirliliğinin bu mevsimlerde etkisinin fazla olduğuna işaret etmektedir. İlkbaharda 5–CB’lerde artış gözlenmektedir. Sonbahar ve kış mevsimlerinde sıcaklığın azalmasıyla 3–CB’ler daha yüksek oranda bulunmaktadır. Bu durum düşük klorlu PCB kaynaklardan buharlaşan ve bölgeye uzun mesafe taşınımıyla gelen PCB’lerin bu mevsimlerde ki artışına işaret etmektedir (Kurt-Karakus ve ark. 2018).



Şekil 4.77. U1 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

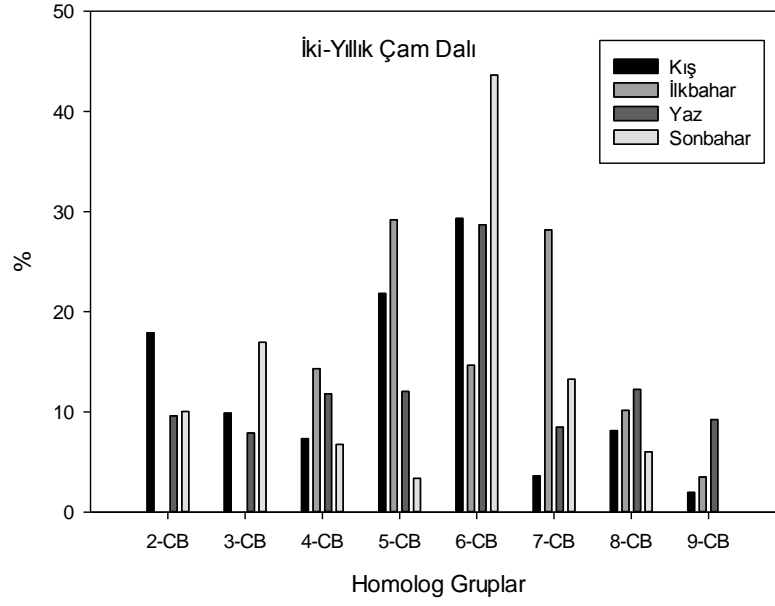
U1 bölgesi bir-yıllık çam dalı mevsimsel homolog dağılımının değişimi Şekil 4.78’de görülmektedir. Kışın 2–CB’ler (%20), 5–CB’ler (%19) ve 6–CB’ler (%17) yüksek konsantrasyonlardadır. 5–CB ve 6–CB homolog grupları bir-yıllık çam iğnesinde de baskındır. İlkbaharda 4–CB’ler (%19), 5–CB’ler (%19) ve 7–CB’ler (%20) baskındır. 5–CB’ler ve 7–CB’ler bir-yıllık çam iğnesinde de bu mevsimde fazla miktardadır. Yazın 3–CB’ler (%12), 5–CB’ler (%18) ve 6–CB’ler (%25) baskın türleri oluşturmaktadır. Sonbaharda baskın olan 3–CB’ler (%18), 6–CB’ler (%31) ve 7–CB’ler (%18) yazı göre daha yüksek orandadır. Bir-yıllık çam dallarında, bir-yıllık çam iğnesinde olduğu gibi 6–CB’ler ve 7–CB’ler baskın homolog gruplarıdır. Bu benzerlikler, bir-yıllık çam iğneleriyle çam dallarında ki PCB’lere aynı kaynakların etki ettiğini göstermektedir.

Kış mevsiminde 2-CB'ler en yüksek konsantrasyondadır. Çam iğnelere gaz çökmesiyle giren PCB'lerin bu mevsimde arttığı düşünülmektedir (Collins ve ark. 2006).



Şekil 4.78. U1 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

İki-yıllık çam dalları homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.79'da verilmektedir. Kışın bir-yıllık çam dalları ile aynı homolog grupları baskın belirlenmiştir. Sırasıyla oran olarak toplamın %18, %22 ve %29'unu temsil etmiştir. İlkbaharda 5-CB (%18), 6-CB (%20) ve 7-CB (%28) homolog grupları baskın olarak belirlenmiştir. Yazında 5-CB, 6-CB ve 8-CB baskın homolog gruplarıdır ve toplam içindeki oranları sırasıyla %12, %29 ve %12'si olarak belirlenmiştir. Sonbaharda bir-yıllık çam dalları ile benzer homolog grupları baskın tespit edilmiştir ve sırasıyla %17, %44 ve %13 oranında bulunmuştur. Bu benzerlikler çam dallarında tespit edilen PCB'lerin aynı kaynaktan geldiğini desteklemiştir. 6-CB'ler dört mevsimde de baskınlığı görülen türler arasında belirlenmiştir. Bir-yıllık çam iğnelere görüldüğü gibi iki-yıllık çam dallarında da yazın 8-CB'ler artmıştır. 3-CB'ler bir-yıllık çam iğnelere olduğu gibi iki-yıllık çam dallarında da sonbaharda artmıştır.

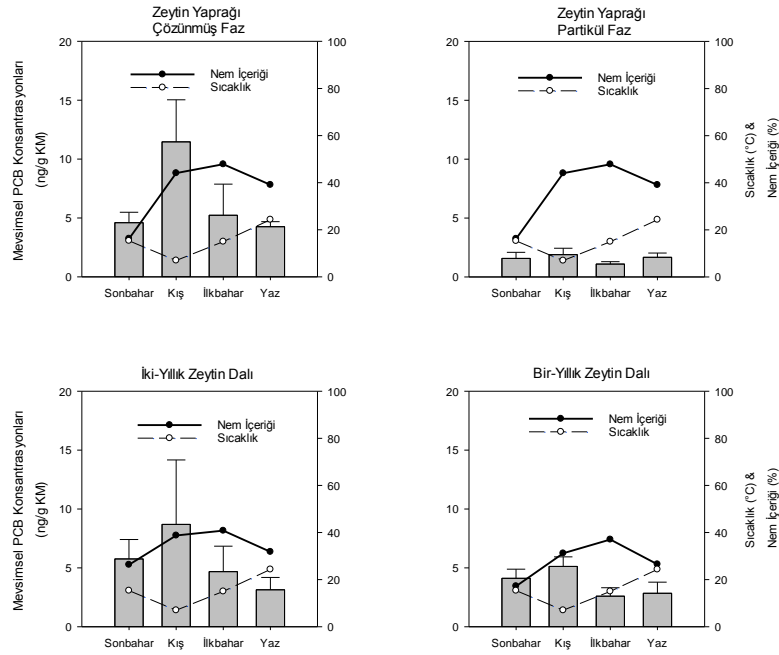


Şekil 4.79. U1 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesi, zeytin yapraklarında ölçülen çözünmüş fazdaki PCB'lerin mevsimsel konsantrasyonları $4,25 \pm 0,43$ ile $11,46 \pm 3,57$ ng/g KM arasında değişmiştir. Ortalama toplam PCB konsantrasyonları kış > ilkbahar > sonbahar > yaz şeklinde sıralanmıştır. Zeytin yaprağı çözünmüş ve partikül faz, bir-yıllık ve iki-yıllık zeytin dallarının ortalama PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.80'de gösterilmiştir. Örnekleme noktasında zeytin yaprağı çözünmüş faz PCB konsantrasyonları kışın yazdan daha yüksektir. Mevsimsel ortalama hava sıcaklıkları 7 ve 24 °C arasında değişmiştir. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmuştur ($r = -0,844$; $p > 0,05$). Belirlenen p değeri 0,05'den büyük olduğundan anlamlı bir sonuç bulunamamıştır. Diğer bir parametre olan nem içeriği ile U2 mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları arasında anlamlı bir korelasyon belirlenememiştir ($r = 0,386$; $p > 0,05$).

Zeytin yaprağı partikül fazındaki mevsimsel PCB seviyeleri $1,10 \pm 0,19$ – $1,89 \pm 0,54$ ng/g KM aralığında değişmektedir. Partikül faz PCB seviyesi kışın en yüksektir. Kış sezonu yağışlı geçmektedir ve yağmurlar atmosferden partikülleri yok etmektedir. Bunun sonucunda partiküllere bağlı PCB'ler ıslak ve kuru çökmeyle bitkiye geçmektedir (Die ve ark. 2015). Ortam sıcaklığı ile partikül faz mevsimsel PCB konsantrasyonları

arasında anlamlı bir ilişki bulunmamaktadır ($r = -0,231$; $p > 0,05$). Partikül faz mevsimsel PCB konsantrasyonları ile yaprağın nem içeriği arasında da bir ilişki belirlenmemektedir ($r = -0,189$; $p > 0,05$). Bu durum partikül faz PCB'lerin ortam sıcaklığının ve yaprağın nem içeriğindeki değişiminden etkilenmediğini ve yerel kaynakların partikül faz konsantrasyonlarını arttırdığını göstermektedir.



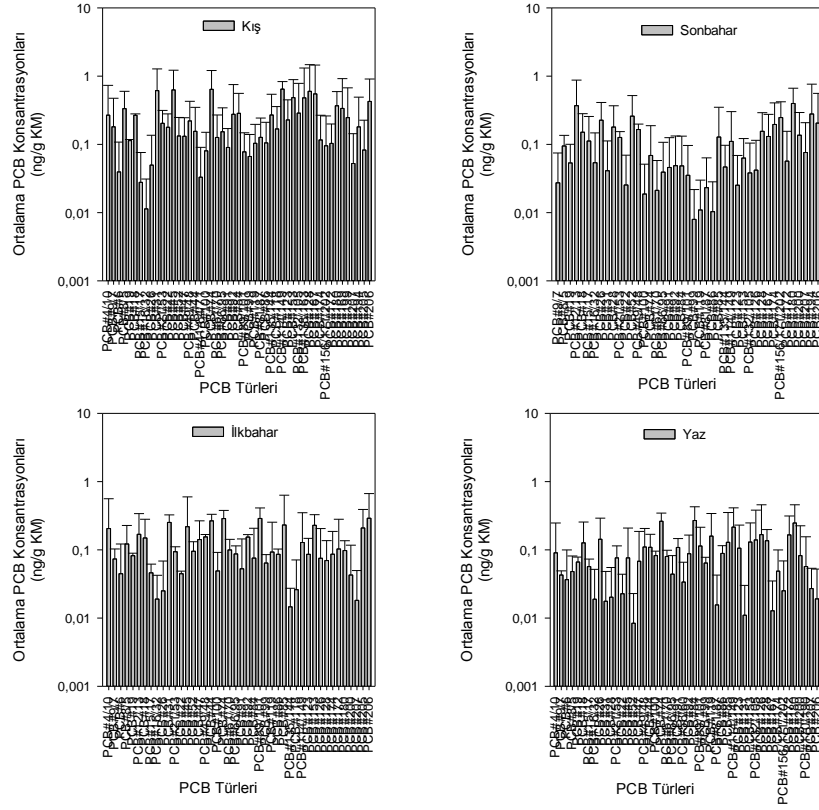
Şekil 4.80. U2 bölgesi zeytin ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalı PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi $2,59 \pm 0,71$ ile $5,12 \pm 0,81$ ng/g KM arasındadır. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarının sıralaması kış > sonbahar > yaz > ilkbahar şeklindedir. Yaz mevsiminde diğer mevsimlerden farklı olarak beklenmedik bir PCB emisyonunun PCB konsantrasyonu arttırdığı düşünülmektedir. Bir-yıllık zeytin dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ve ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmaktadır ($r = -0,770$; $p > 0,05$). Fakat bu ilişki istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmemektedir. Bir-yıllık zeytin dalı mevsimsel PCB konsantrasyonları ile bir-yıllık zeytin dalları nem içeriği arasında bir ilişki yoktur ($p > 0,05$). Belirlenen r değeri bir-yıllık zeytin dalları için $-0,290$ 'dir.

İki-yıllık zeytin dalı PCB seviyelerinin mevsimsel değişimi $3,13 \pm 1,04$ ile $8,68 \pm 5,46$ ng/g KM arasında belirlenmiştir. Bir-yıllık zeytin dalına göre iki-yıllık zeytin dalı PCB seviyeleri daha yüksek bulunmuştur. Ortalama toplam PCB konsantrasyonlarında gözlenen salınım kış> sonbahar> ilkbahar> yaz olarak sıralanmıştır. İki-yıllık zeytin dalları mevsimsel PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında anlamlı ve negatif yönde bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,956$; $p < 0,05$). Bununla birlikte iki-yıllık zeytin dalları mevsimsel PCB konsantrasyonları ile iki-yıllık zeytin dalları nem içeriği arasında bir ilişki bulunamamıştır ($p > 0,05$). Belirlenen r değeri iki-yıllık zeytin dalları için 0,271 bulunmuştur.

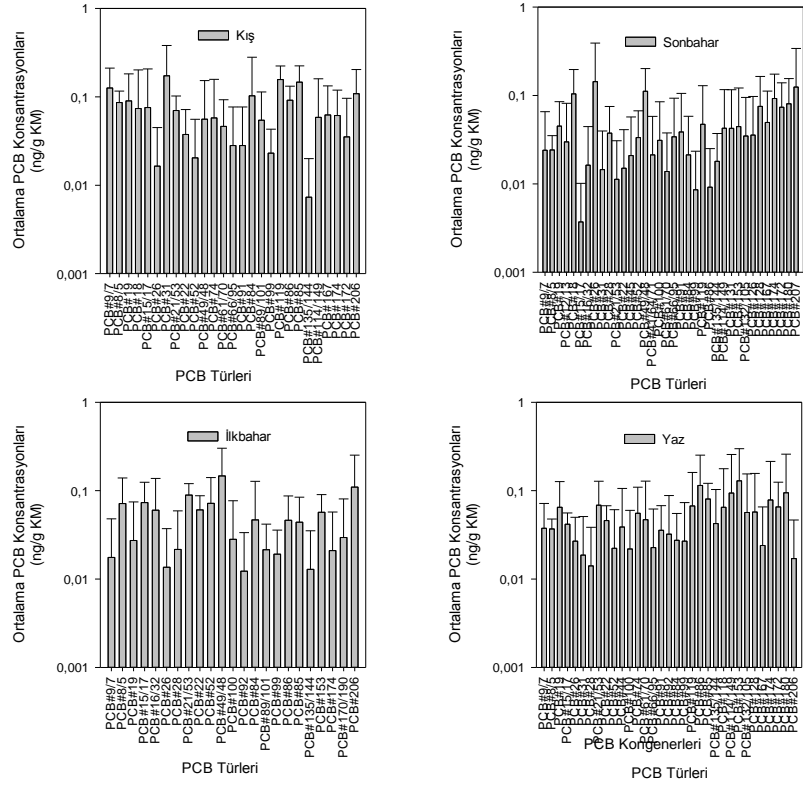
U2 bölgesinde zeytin yaprağının çözünmüş fazında kışın 68, ilkbaharda 57, yazın 65 ve sonbaharda 59 PCB türü tespit edilmiştir. Zeytin yaprağı çözünmüş faz mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.81’de verilmiştir ve bu PCB tür konsantrasyonları $0,0079 \pm 0,013$ ile $0,64 \pm 0,18$ ng/g KM arasında değişmiştir. Kışın maksimum ve minimum PCB türlerinin konsantrasyonları arasındaki fark en fazla belirlenmiştir. U2 bölgesinde kışın PCB#114/149, #74, #45, #31 ve #128 türleri baskın iken ilkbaharda bu baskın türler PCB#206, #153, #89/101, #74 ve #44 olarak tespit edilmiştir. Yazın PCB#84, #74, #180, #114/149 ve #172; sonbaharda ise PCB#180, #12/13, #194, #52 ve #26 türleri baskın türleri oluşturmuştur.

U2 bölgesinde partikül fazda kışın 37, ilkbaharda 34, yazın 43 ve sonbaharda 50 PCB türü tespit edilmiştir. Partikül fazındaki mevsimsel PCB tür konsantrasyonları $0,0037 \pm 0,0064 - 0,17 \pm 0,20$ ng/g KM arasında değişmiştir. Partikül fazda da kışın maksimum ve minimum PCB tür konsantrasyonları arasındaki fark en yüksek bulunmuştur. Partikül fazda kışın PCB#31, #119, #9/7, #85 ve #206; ilkbaharda PCB#48/49, #206, #21/53, #15/17 ve #8/5 türleri baskın belirlenmiştir. Yazın baskın türler PCB#153, #86, #114/149, #174 ve #180 olarak belirlenmiştir. Sonbaharda ise baskın türler PCB#26, #207, #49/48, #18 ve #174 türleri tespit edilmiştir.



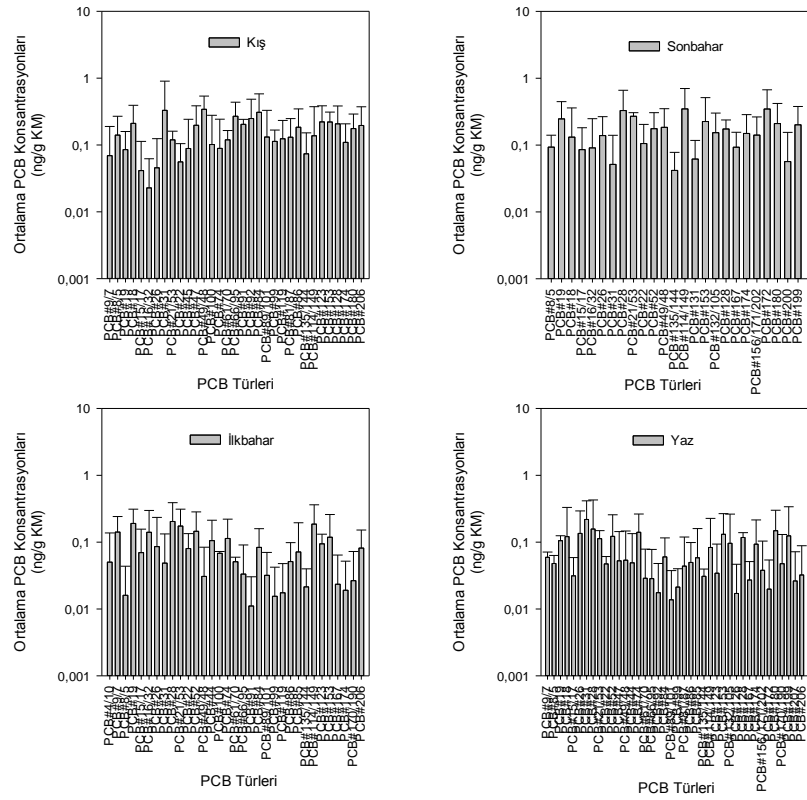
Şekil 4.81. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

Partikül faz mevsimsel PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.82’de verilmektedir. Tüm mevsimlerde belirlenen düşük molekül ağırlıklı PCB’ler yakındaki diğer yerlerden bölgeye taşınmakta veya topraktan atmosfere, atmosferden de bitki yaprağına stomalar ve kütikula ile alınabilmektedir (Simonich ve Hites 1995, Collins ve ark. 2006). Ayrıca ağır PCB türlerini NOSAB’dan kısa mesafeli taşınım ile bölgeye gelen emisyonların arttırdığı düşünülmektedir.



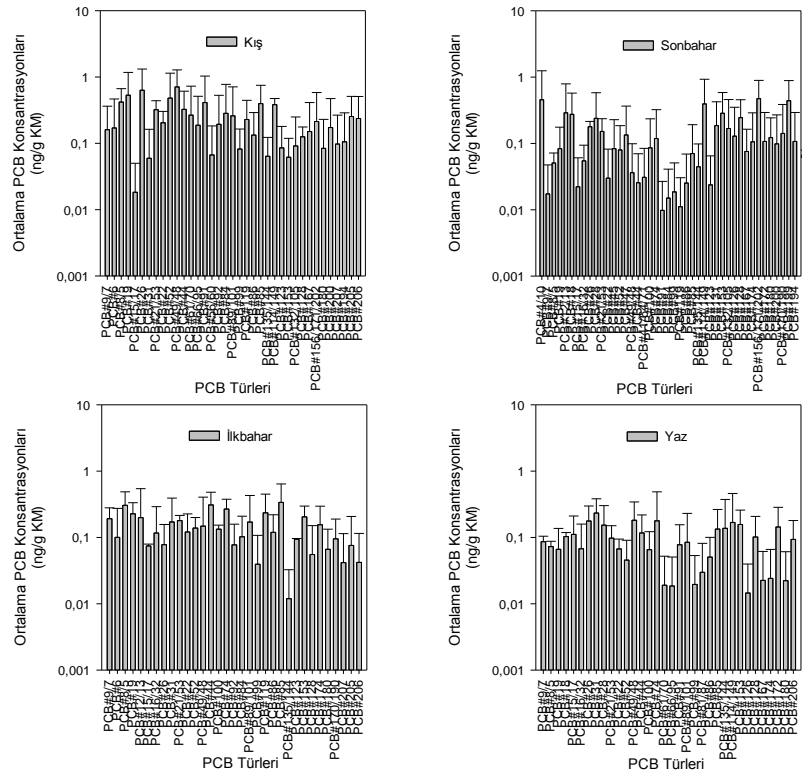
Şekil 4.82. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül fazındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dallarında kışın 45 ve ilkbaharda 46 PCB türü belirlenmiştir. Yazın 55 ve sonbaharda da 35 PCB türü tespit edilmiştir. Bir-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.83’de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,011 \pm 0,019$ ile $0,34 \pm 0,35$ ng/g KM arasında değişmiştir. Bir-yıllık zeytin dalında kışın PCB#49/48, #31, #84, #66/95 ve #92; ilkbaharda PCB#28, #19, #21/53, #52 ve #9/7 türleri baskın bulunmuşlardır. Yazın PCB#31, #28, #180, #74 ve #26; sonbaharda ise PCB#114/149, #172, #21/53, #19 ve #153 türleri yüksek konsantrasyonlarda belirlenmiştir. Yazın ve sonbaharda ağır PCB türlerinin baskınlığı görülmüştür. Kış ve ilkbahar mevsimlerinde de hafif türlerde artma gözlenmiştir.



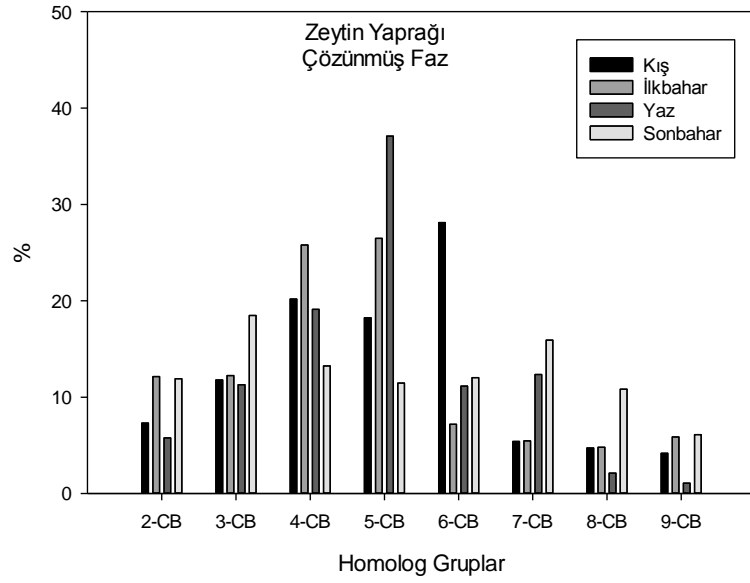
Şekil 4.83. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

İki-yıllık zeytin dalları incelendiğinde kışın 51, ilkbaharda 43, yazın 46 ve sonbaharda 59 PCB türü tespit edilmiştir. İki-yıllık zeytin dallarının mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.84’de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,0098 \pm 0,017$ ile $0,70 \pm 0,57$ ng/g KM aralığında belirlenmiştir. Kışın PCB#49/48, #26, #19, #52 ve #8/5; ilkbaharda PCB#85, #44, #8/5, #74 ve #119 türlerinin baskınlığı görülmüştür. Yazın PCB#31, #49/48, #74, #26 ve #114/149; sonbaharda ise PCB#156/171/202, #199, #4/10, #114/149 ve #12/13 türleri baskın olarak belirlenmiştir. Kış ve yaz mevsimlerinde hafif PCB türleri baskın iken ilkbahar ve sonbahar mevsimlerinde ağır PCB’ler baskın türleri oluşturmuştur.



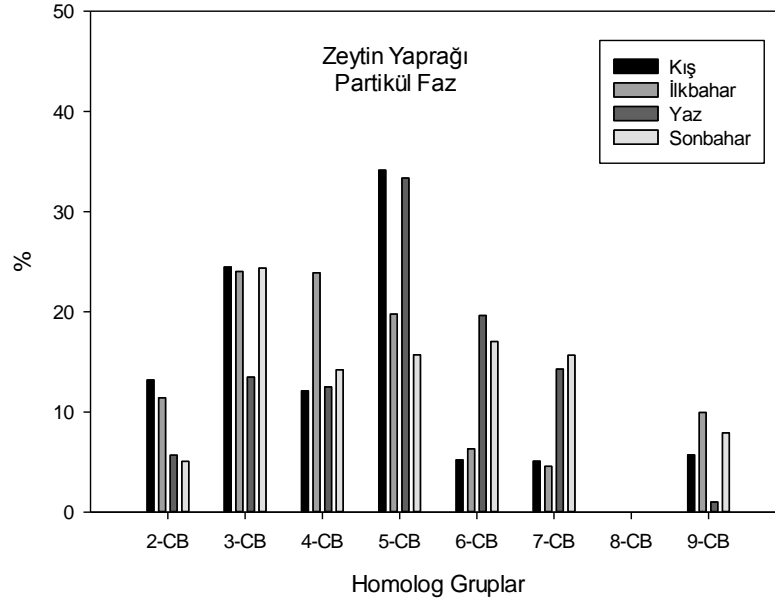
Şekil 4.84. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi zeytin yaprağı çözülmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.85’de gösterilmektedir. Kışın 4-CB’ler, 5-CB’ler ve 6-CB’ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %20, %18 ve %28’ini temsil etmektedir. İlkbaharda 4-CB’nin (%26) ve 5-CB’nin (%26) yanında 3-CB (%12) homolog grubu baskındır. Yazın 4-CB’ler, 5-CB’ler ve 7-CB’ler baskındır ve sırasıyla oran olarak toplamın %19, %37 ve %12’sidir. Sonbaharda 3-CB’ler (%18), 4-CB’ler (%13) ve 7-CB’ler (%16) baskındır. Homolog grupları mevsimsel olarak incelendiğinde tüm yıl boyunca 4-CB’lerin baskın türler olduğu görülmektedir. Bu PCB’leri 5-CB’ler ve 6-CB’ler takip etmektedir. Sonbahar ve yaz mevsimlerinde 7-CB’lerde artış gözlenmektedir. Bu türler yüksek molekül ağırlıklı PCB’lerin kaynağı kabul edilen teknik PCB karışımlarına işaret etmektedir. İlkbaharda ve sonbaharda 3-CB’lerde artış belirlenmiştir. Bu durum düşük klorlu PCB’lerin bölgeye bu mevsimlerde yıl içinde daha fazla taşındığını göstermektedir (Collins ve ark. 2006).



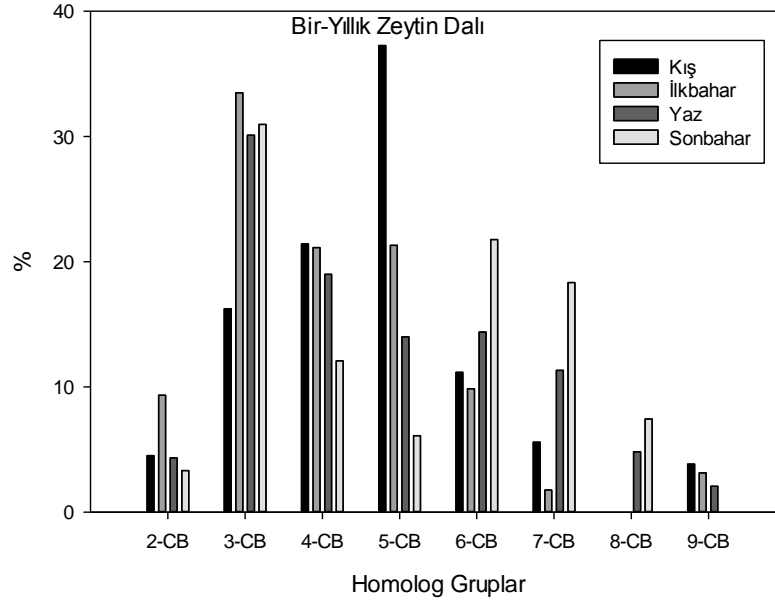
Şekil 4.85. U2 bölgesi zeytin yaprağı çözünmüş fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

Partikül faz homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.86’da verilmiştir. Partikül faz PCB profilinde kışın 2–CB’ler, 3–CB’ler ve 5–CB’ler baskın bulunmuşlardır. Bunlar sırasıyla oran olarak toplamın %13, %24 ve %34’ünü temsil etmişlerdir. İlkbaharda 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskın olarak belirlenmişlerdir ve sırasıyla oran olarak toplamın %24, %24 ve %20’si belirlenmişlerdir. Yazın homolog gruplarından 5–CB’ler (%33), 6–CB’ler (%20) ve 7–CB’ler (%14) baskın iken sonbaharda ise 3–CB’ler (%24), 5–CB’ler (%16) ve 6–CB’ler (%17) baskın olarak bulunmuştur. Tüm mevsimlerde yıl boyunca 5–CB’ler baskın türleri oluşturmuştur. Bu PCB’leri 3–CB’ler ve 5–CB’ler takip etmiştir. Çözünmüş fazda olduğu gibi sonbahar ve yaz mevsimlerinde 7–CB’lerde artış gözlenmiştir. Bu durum yapraktaki 7–CB’lere aynı kaynağın etki ettiğini desteklemiştir. Sonbaharda ve ilkbaharda 9–CB’lerde artış gözlenmiştir. Bu artış yapraktaki çözünmüş fazda da görülmüştür. 2–CB’ler ortam sıcaklığın en düşük olduğu kış mevsiminde en yüksek oranda belirlenmiştir. Bu durum yaprak yüzeyindeki düşük klorlu PCB’lerin yapraktan buharlaşmasının sıcaklıkla azaldığını desteklemiştir.



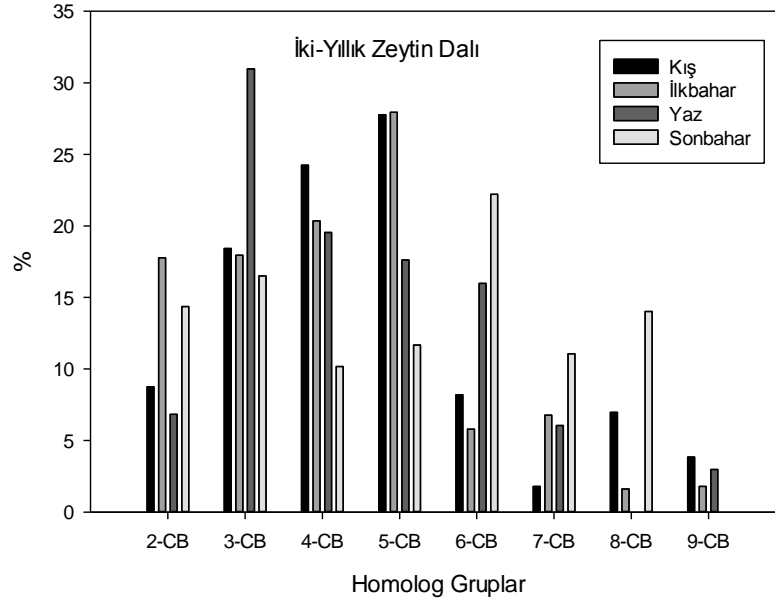
Şekil 4.86. U2 bölgesi zeytin yaprağı partikül fazındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dalı homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.87’de görülmektedir. Kışın 3–CB’ler, 4–CB’ler ve 5–CB’ler baskındır. Sırasıyla oran olarak toplamın %16, %21 ve %37’sini temsil etmektedir. İlkbaharda, kış ile aynı homolog gruplarının baskınlığı devam etmektedir. Oran olarak toplamın %33, %21 ve %21’ini temsil etmektedir. Yaz döneminde de 3–CB’ler (%30) ve 4–CB’ler (%19) baskındır ve diğer iki mevsimden farklı olarak 6–CB (%14) homolog grubu yüksek bulunmaktadır. Sonbaharda 3–CB (%31), 6–CB (%22) ve 7–CB (%18) homolog grupları dominanttır. Tüm mevsimlerde yıl boyunca 3-CB’lerin baskın türleri oluşturduğu görülmektedir. Bu türleri 4–CB’ler ve 5–CB’ler takip etmektedir.



Şekil 4.87. U2 bölgesi bir-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dalları homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.88'de verilmiştir. Kışın bir-yıllık zeytin dallarıyla aynı homolog grupları baskın belirlenmiştir. Bu homologlar sırasıyla oran olarak toplamın %18, %24 ve %28'ini temsil etmişlerdir. İlkbaharda da bir-yıllık zeytin dallarıyla aynı homolog grupları baskın bulunmuştur ve bunlar 3-CB (%18), 4-CB (%20) ve 5-CB (%28) homolog grupları olarak sıralanmıştır. Yazında diğer iki mevsim ile baskın homolog grupları benzerlik göstermiştir. Oranları sırasıyla %31, %19,5 ve %18 belirlenmiştir. Sonbaharda ise 2-CB'ler (%18), 3-CB'ler (%20) ve 6-CB'ler (%28) baskın olarak bulunmuştur. 5-CB'ler dört mevsimde de baskın olan türleri oluşturmuşlardır. Akabinde 3-CB'ler ve 4-CB'ler gelmişlerdir. Zeytin yaprağında görüldüğü gibi zeytin dallarında da yaz ve sonbahar mevsimlerinde 7-CB'ler artmıştır fakat iki-yıllık zeytin dallarında daha yüksek oranda bulunmuştur. 6-CB'ler bir-yıllık zeytin dalında olduğu gibi yaz ve sonbaharda artmıştır. PCB'lerin zeytin dallarında birikmesi topraktan köklerle alınarak ksilem boyunca taşınması ve yapraktan floem ile taşınmasıyla gerçekleştiği düşünülmüştür (Simonich ve Hites 1995).

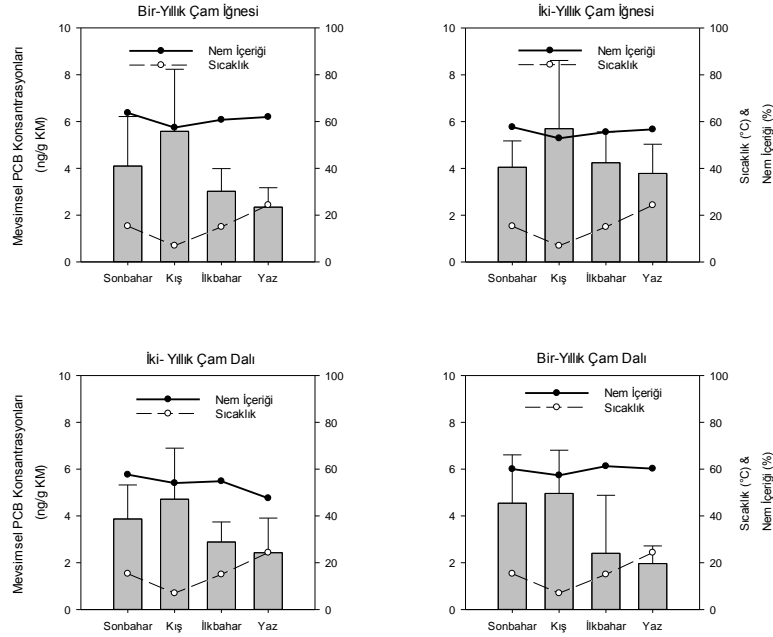


Şekil 4.88. U2 bölgesi iki-yıllık zeytin dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinde mevsimsel PCB konsantrasyonları $2,34 \pm 0,83$ ile $5,58 \pm 2,65$ ng/g KM aralığında belirlenmiştir. Mevsimsel PCB konsantrasyonları büyükten küçüğe kış, sonbahar, ilkbahar ve yaz şeklinde sıralanmıştır. Mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonlarında sıcaklığa bağlı olarak PCB seviyelerinde bir artış gözlenmiştir. Bir-yıllık ve iki-yıllık çam iğnesi, bir-yıllık ve iki-yıllık çam dallarının ortalama konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri Şekil 4.89’da gösterilmiştir. Bir-yıllık çam iğnesi mevsimsel PCB konsantrasyonları ile mevsimsel sıcaklık ortalamaları arasında negatif yönde bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,922$; $p > 0,05$). Fakat p değerinin 0,05’den büyük olması istatistiksel olarak sıcaklık ve mevsimsel konsantrasyonlar arasında anlamlı bir ilişkinin olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte nem içeriği ile mevsimsel PCB konsantrasyonları arasında da anlamlı bir korelasyon belirlenememiştir ($r = 0,602$; $p > 0,05$).

İki-yıllık çam iğneleri mevsimsel PCB konsantrasyonları ise $3,78 \pm 1,24$ ile $5,69 \pm 2,91$ ng/g KM arasında belirlenmiştir ve kış, ilkbahar, sonbahar ve yaz şeklinde azalmıştır. İki-yıllık çam iğnelerinde mevsimsel PCB konsantrasyonları ile mevsimsel sıcaklık ortalamaları arasında bir-yıllık çam iğneleriyle benzer bir ilişki tespit edilmiştir ($r = -0,896$; $p > 0,05$).

Ayrıca nem içeriği ile mevsimsel PCB konsantrasyonları arasında da anlamlı bir korelasyon belirlenmemiştir ($r = -0,926$; $p > 0,05$). Çam iğnelerinde görülen bu durum hava sıcaklıklarının değişmesi ile PCB'lerin bitkiden uzaklaşması veya bitkiye alınması arasında doğrudan bir ilişkinin olmadığını ifade etmiştir (Die ve ark. 2015).



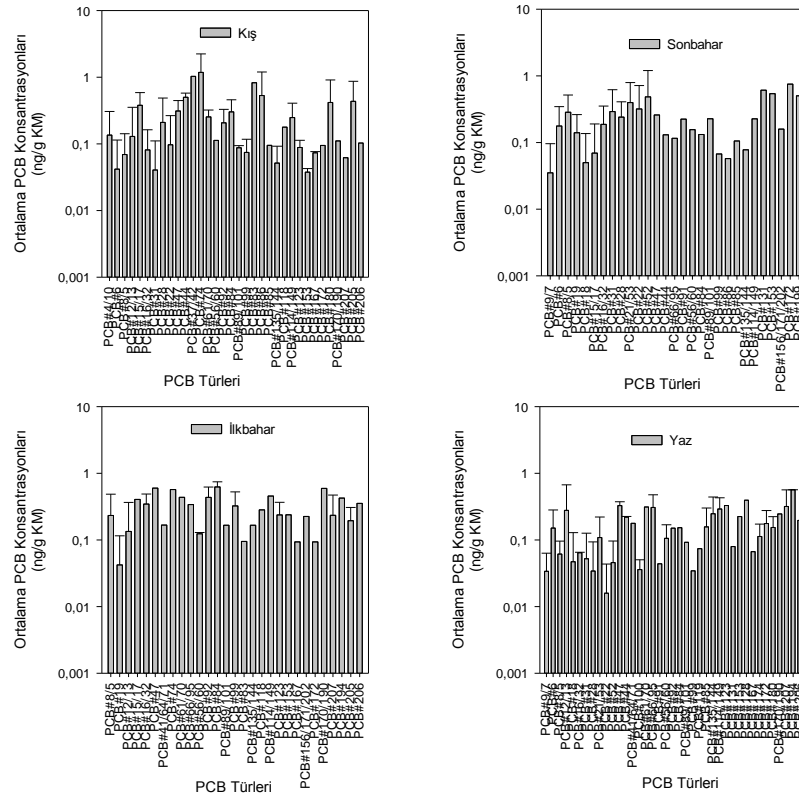
Şekil 4.89. U2 bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri

U2 bölgesinde bir-yıllık çam dallarında mevsimsel ortalama PCB seviyeleri kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar için sırası ile $4,86 \pm 1,84$ ng/g KM, $2,40 \pm 2,47$ ng/g KM, $1,96 \pm 0,75$ ve $4,54 \pm 2,06$ ng/g KM olarak belirlenmiştir. Mevsimsel konsantrasyonlar sıcaklık arttıkça azalma göstermiştir. Bir-yıllık çam dalları mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları ile meteorolojik parametrelerden sıcaklık arasında anlamlı olmayan negatif yönde bir ilişki belirlenmiştir ($r = -0,802$; $p > 0,05$). Bununla birlikte bir-yıllık çam dalları mevsimsel PCB konsantrasyonları ile bir-yıllık dalların nem içeriği arasında anlamlı bir ilişki bulunamamıştır ($r = 0,743$; $p > 0,05$).

İki-yıllık çam dallarında mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonları kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar sırası ile $4,71\pm 2,18$ ng/g KM, $2,88\pm 0,85$ ng/g KM, $2,42\pm 1,48$ ve $3,86\pm 1,45$ ng/g KM olarak ölçülmüştür. İki-yıllık çam dalı PCB seviyeleri daha yüksek bulunmuştur. U2 bölgesi mevsimsel ortalama PCB konsantrasyonlarının sıcaklık artışı ile arttığı tespit edilmiştir. İki-yıllık çam dalları mevsimsel PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif yönde bir ilişki bulunmuş iken ($r = -0,900$; $p > 0,05$) nem içeriği ile arasında pozitif yönde bir ilişki belirlenmiştir ($r = 0,589$; $p > 0,05$). Fakat bu meteorolojik parametreler ile olan ilişkiler anlamlı olmadığından tek başlarına mevsimsel PCB konsantrasyonlarını etkileyememişlerdir.

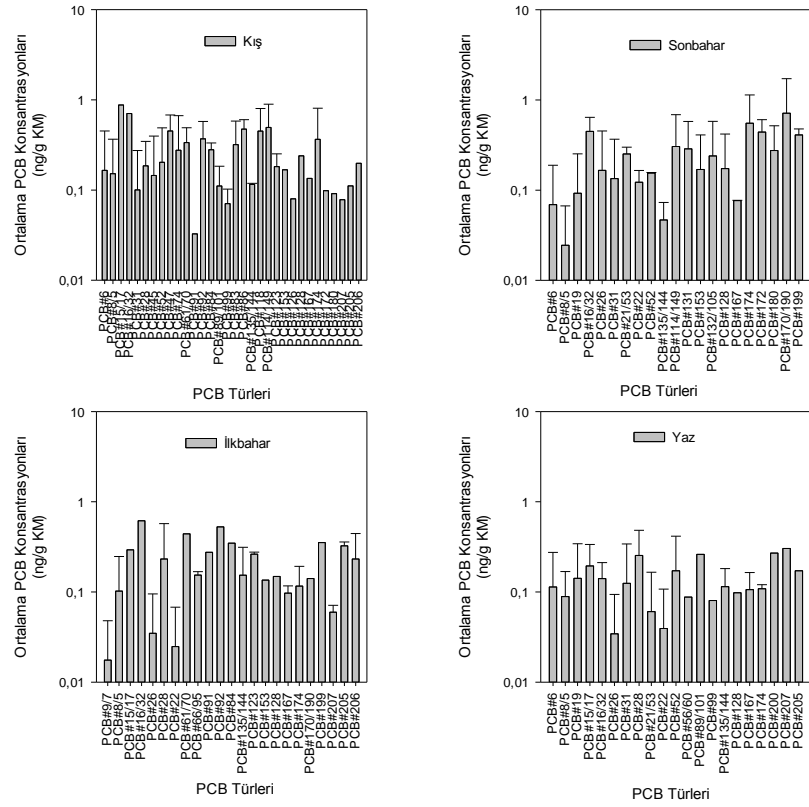
U2 bölgesinde bir-yıllık çam iğnelerinde PCB tür sayısı kış, ilkbahar, yaz ve sonbahar mevsiminde sırasıyla 34, 32, 36 ve 29'dur. Bir-yıllık çam iğnelerinde mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.90'da verilmektedir. Mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları $0,033\pm 0,058$ ile $1,19\pm 0$ ng/g KM arasındadır. Kışın PCB#85, #86, #167, #174 ve #128; ilkbaharda PCB#205, #15/17, #99, #16/32 ve #8/5; yazın PCB#114/149, #126, #61/70, #206 ve #66/95; sonbaharda PCB#153, #114/149, #128, #167 ve #44 baskın türler arasındadır. Tüm mevsimlerde orta ve yüksek molekül ağırlıklı türler çokça görülmektedir. Bu durum uçuculuğu düşük türlerin bitki de daha yüksek konsantrasyonlarda biriktiğini ve yakın mesafeli taşınım ile yıl boyunca bölgeye ulaştığını göstermektedir (Simonich ve Hites 1995).

İki-yıllık çam iğnelerinde kışın 46, ilkbaharda 44, yazın 53 ve sonbaharda 41 PCB türü tespit edilmiştir. Mevsimsel ortalama tür konsantrasyonları $0,015\pm 0,027$ ile $1,18\pm 1,06$ ng/g KM arasında değişmiştir. Kışın PCB#74, #37/42, #83, #86 ve #44; ilkbaharda PCB#84, #47, #170/190, #74 ve #114/149; yazın PCB#194, #128, #123, #47 ve #61/70; sonbaharda PCB#172, #131, #153, #199 ve #52 baskın türler olarak belirlenmiştir.



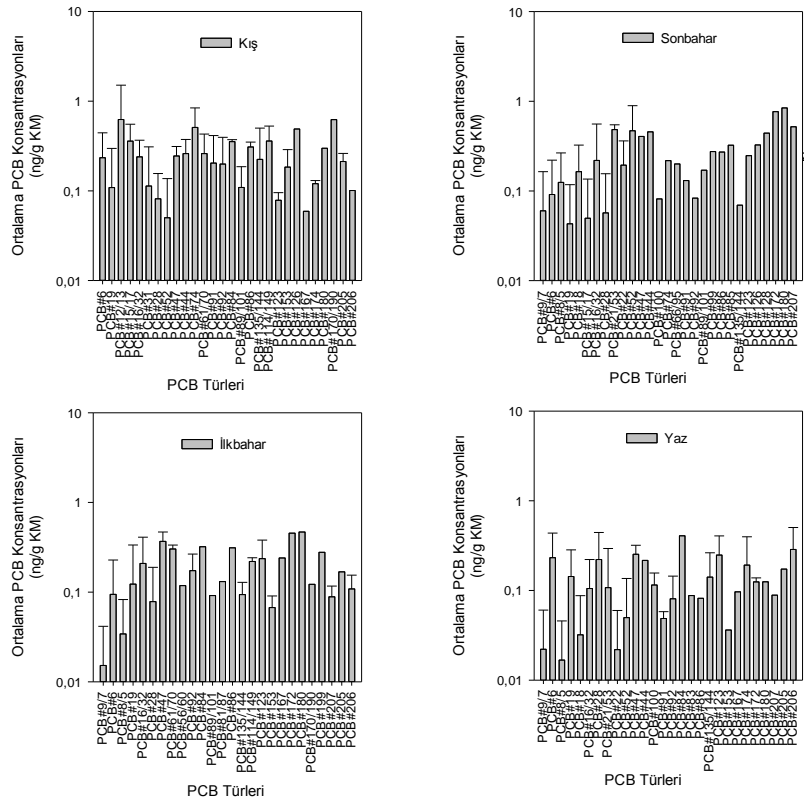
Şekil 4.91. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerindeki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarında kışın 39 ve ilkbaharda 31 tür belirlenmiştir. Yazın ve sonbaharda 28 tür tespit edilmiştir. Bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.92’de verilmiştir. PCB tür konsantrasyonları $0,017 \pm 0,03 - 0,87 \pm 0$ ng/g KM arasında değişmiştir. PCB#15/17, #16/32, #114/149, #86 ve #47 türleri kış mevsiminde baskın olarak belirlenmiştir. İlkbaharda da PCB#16/32, #92, #61/70, #199 ve #84 türleri yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Yazın PCB#207, #200, #89/101, #28 ve #15/17; sonbaharda ise baskın olarak PCB#170/190, #174, #16/32, #172, #200 ve #199 türleri belirlenmiştir. PCB#16/32 yaz mevsimi haricinde diğer mevsimlerde baskın türler arasında belirlenmiştir. Bir-yıllık çam iğnelerinde de tespit edildiği gibi orta ve yüksek uçuculuktaki PCB’lerin yanında düşük uçuculuğa sahip bazı türlerin de baskınlığı görülmüştür. Bu durum çam iğnelerinden floem ile bu PCB’lerin dallara taşındığını desteklemiştir (Baráková ve ark. 2017).



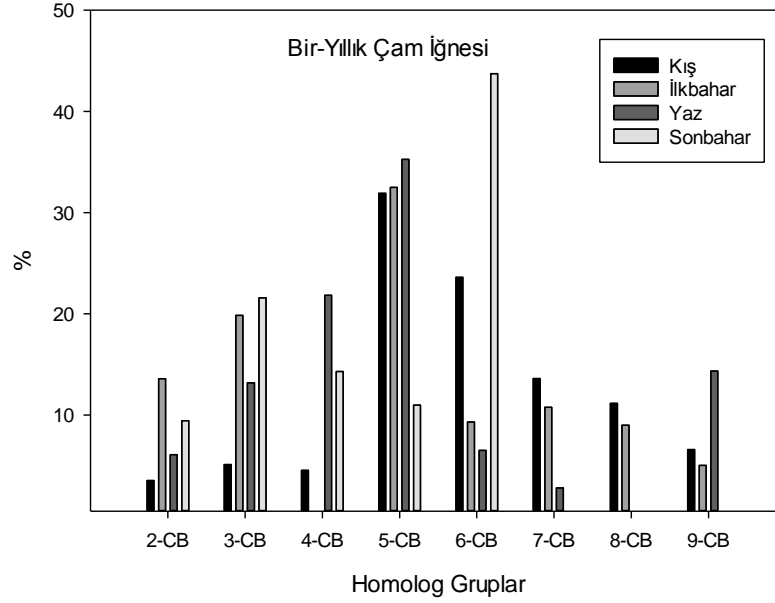
Şekil 4.92. U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

İki-yıllık çam dallarında kışın 36, ilkbaharda 36, yazın 33 ve sonbaharda 37 PCB türü bulunmaktadır. İki-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları Şekil 4.93’de gösterilmektedir. Bu Mevsimsel PCB tür konsantrasyonları $0,015 \pm 0,026$ ile $0,84 \pm 0$ ng/g KM arasında değişmektedir. İki-yıllık çam dalında kışın PCB#12/13, #170/190, #74, #126 ve #114/149; ilkbaharda PCB#180, #172, #47, #84 ve #86 baskındır. Yazın başlıca baskın türler PCB#84, #206, #47, #123 ve #6 iken sonbaharda PCB#180, #172, #207, #21/53 ve #52 türleri baskındır. Tüm mevsimlerde bir-yıllık çam dallarında tespit edildiği gibi molekül ağırlığı yüksek türler fazla miktardadır. Bir-yıllık çam dallarında PCB birikim yolları İki-yıllık çam dallarında da hakim olduğu düşünülmektedir.



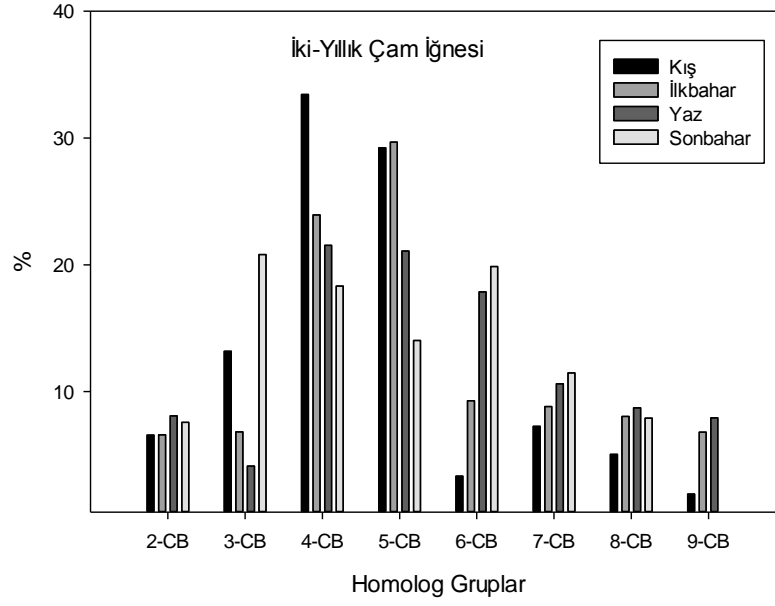
Şekil 4.93. U2 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki mevsimsel ortalama PCB tür konsantrasyonları

Bir-yıllık çam iğnelerinde kışın 5-CB'ler (%32), 6-CB'ler (%24) ve 7-CB'ler (%14) baskındır. İlkbaharda 5-CB'nin (%32) ve 3-CB'nin (%26) yanında 2-CB (%12) homolog grupları baskındır. Yazın 4-CB'ler, 5-CB'ler ve 9-CB'ler baskındır ve sırasıyla oran olarak toplamın %22, %35 ve %14'üdür. Sonbaharda 3-CB'ler (%22), 4-CB'ler (%14) ve 6-CB'ler (%44) baskın türleri oluşturmaktadır. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerinin mevsimsel homolog dağılımı Şekil 4.94'de gösterilmektedir. Homolog gruplar mevsimsel olarak incelendiğinde kış, ilkbahar ve yaz mevsimlerinde 5-CB'ler baskın türler olduğu görülmektedir. Kışın 5-CB'lerde, 7-CB'lerde ve 8-CB'lerde bir-yıllık çam iğnelerinde artma görülmekte iken sonbahar ve kış mevsimlerinde ise 6-CB'lerde artma gözlenmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı bu türler, teknik PCB karışımlarının bu mevsimlerde arttığını göstermektedir. İlkbahar ve sonbaharda 3-CB'lerde artış belirlenmektedir. Bu artış düşük klorlu PCB kaynaklardan buharlaşan ve bölgeye uzun mesafe taşınımıyla gelen PCB'lerin bu mevsimlerde artış göstermesine işaret etmektedir (Collins ve ark. 2006).



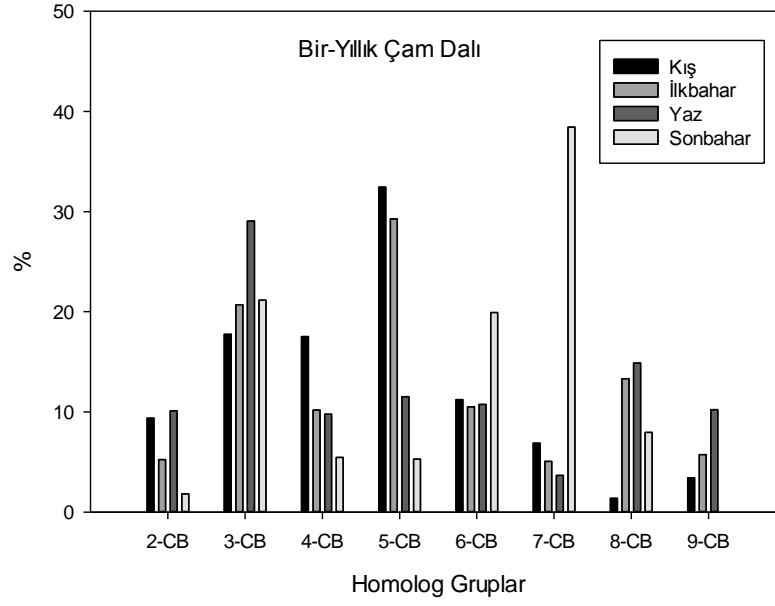
Şekil 4.94. U2 bölgesi bir-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

İki-yıllık çam iğneleri homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.95’de verilmiştir. İki-yıllık çam iğnelerinde kışın 3- (%13), 4- (%33) ve 5-CB’ler (%29) baskın belirlenmiştir. İlkbaharda da kışın baskın olan 4-CB’ler (%24), 5-CB’ler (%30) sonrasında da 6-CB’ler (%9) baskın belirlenmiştir. Yazın ilkbahar ile aynı homolog gruplar baskınlığını sürdürmüştür. Yazın 4-CB’lerin (%22) ve 5-CB’lerin (%21) oranları azalmış iken 6-CB’lerin (%18) oranı artmıştır. Sonbaharda 3-CB’ler (%21), 4-CB’ler (%18) sonrasında da 6-CB’ler (%20) baskın olarak bulunmuştur. Tüm mevsimlerde yıl boyunca 3-CB’ler ve 4-CB’ler baskın türleri oluşturmuşlardır. Sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde 7-CB’lerde artış gözlenmiştir. Yazın 6-CB’ler en yüksek konsantrasyonda belirlenmiştir. Ortam sıcaklığının en düşük olduğu kış mevsiminde 4-CB’ler en yüksek konsantrasyonda ölçülmüştür. Yıl boyunca orta ve yüksek uçuculuktaki PCB türlerinin kısa ve uzun mesafeli atmosferik taşınımının bölgede hakim olduğu düşünülmüştür (Kurt-Karakus ve ark. 2018).



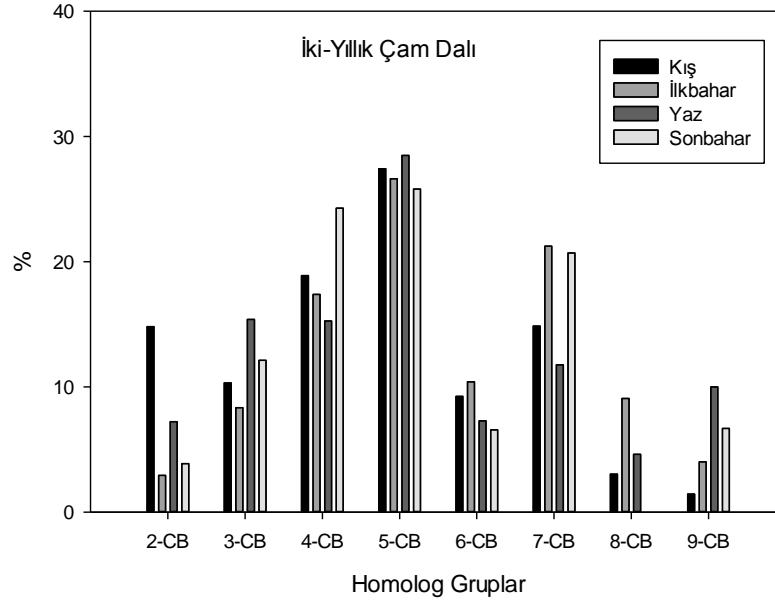
Şekil 4.95. U2 bölgesi iki-yıllık çam iğnelerindeki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesi bir-yıllık çam dalı homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.96’da görülmüştür. Kışın iki-yıllık çam iğnesinde baskın olan homologlar bir-yıllık çam dalında da baskındır ve oranları sırasıyla %18, %18 ve %32 belirlenmiştir. İlkbaharda, 3-CB (%21), 5-CB (%29) ve 8-CB (%13) türleri baskın bulunmuştur. Yaz döneminde ilkbaharda baskın olan homologlar baskın belirlenmiştir ve sırasıyla %29, %12 ve %15 oranlarında bulunmuştur. Bir-yıllık çam dallarında, iki-yıllık çam iğnesinde olduğu gibi yaz ve ilkbahar mevsiminde 8-CB’lerde artış görülmüştür. Bu durum çam iğnelerinden çam dallarına PCB’lerin taşındığına işaret etmiştir (Baráková ve ark. 2017). Sonbaharda 3-CB (%21), 6-CB (%20) ve 7-CB (%38) homolog grupları baskın olarak belirlenmiştir. Sonbaharda 7-CB’lerde bir artış meydana gelmiştir. Tüm mevsimlerde yıl boyunca 3-CB’lerin baskın türleri oluşturduğu görülmüştür. Kışın 2-, 3- ve 4-CB grupları en yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir.



Şekil 4.96. U2 bölgesi bir-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

U2 bölgesi iki-yıllık çam dalları homolog dağılımının mevsimsel değişimi Şekil 4.97’de sunulmuştur Kışın iki-yıllık çam dallarında, iki-yıllık çam iğnelerinde baskın olan 4- (%19) ve 5-CB (%27) homolog gruplarının yanında 7-CB (%15) grubu da baskın belirlenmiştir. İlkbaharda da iki-yıllık çam iğnesinde de baskın olan 4-CB’lerden (%17) ve 5-CB’lerden (%27) sonra 7-CB’ler (%21) baskın olarak belirlenmiştir. Yazın 3-CB (%15), 4-CB (%15) ve 5-CB (%28) yüksek oranda tespit edilmiştir. Sonbaharda ise 4-CB (%24), 5-CB (%26) ve 7-CB (%21) baskın olarak bulunmuştur. İki-yıllık çam dallarında 4-CB’ler ve 5-CB’ler dört mevsimde de baskın olan türleri temsil etmiştir. İki-yıllık çam iğnesinde görüldüğü gibi ilkbahar ve sonbaharda 7-CB’ler artmıştır. Kışın ve sonbaharda 4-CB’ler yüksek oranda bulunmuştur. İki-yıllık çam dallarında orta ve yüksek molekül ağırlıklı türleri içeren kaynakların PCB konsantrasyonlarını arttırdığı düşünülmüştür.



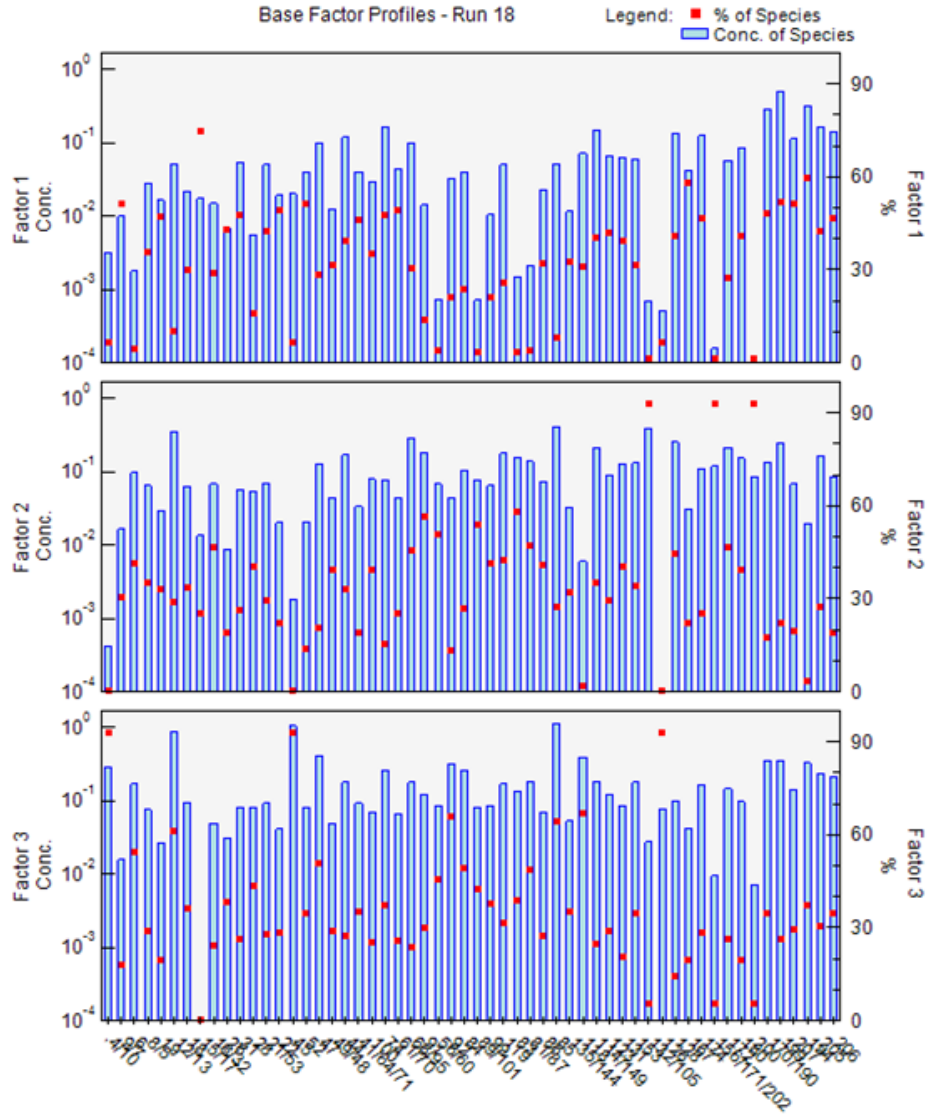
Şekil 4.97. U2 bölgesi iki-yıllık çam dallarındaki homolog dağılımının mevsimsel değişimi

4.9. PCB'lerin Kaynaklarının Belirlenmesi

Üç örnekleme bölgesinde zeytin ve çam ağaçlarının bileşenlerindeki PCB'lerin kaynaklarının belirlenmesi amacıyla PMF metodu uygulanmıştır. Faktör yüklemesi 0,7'den büyük olan (faktör yükleme > 0,70) PCB türleri sonuçlara dâhil edilmiştir. PMF modelinde belirlenen faktör sayısı örnekleri etkileyen kaynaklara, örnek sayısına ve örnekleme zamanına bağlı olarak değişmektedir (Anonim 2014).

GK bölgesindeki PCB kaynaklarının belirlenebilmesi için zeytin ağacı ve çam ağacı bileşenleri için iki farklı PMF analizi uygulanmıştır. Birinci analizde zeytin yaprakları çözünmüş faz, partikül faz, bir-yıllık ve iki-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları kullanılmıştır. İkinci analizde ise bir-yıllık çam iğneleri çözünmüş faz, partikül faz ve bir-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları kullanılmıştır. GK bölgesi zeytin ağacı ve çam ağacı bileşenlerindeki PCB konsantrasyonlarının kaynaklarının belirlenmesi için yapılan iki PMF analizi sonucunda üç faktör belirlenmiştir. PMF analizi sonucunda zeytin ağacı bileşenlerinde belirlenen faktörler ve tür dağılımları Şekil 4.98'de verilmiştir. Zeytin ağacı bileşenleri için faktör 1, veri seti kütlelerinin %31'ini oluşturan PCB#12/13, #26, #22, #52, #41/64/71, #100,

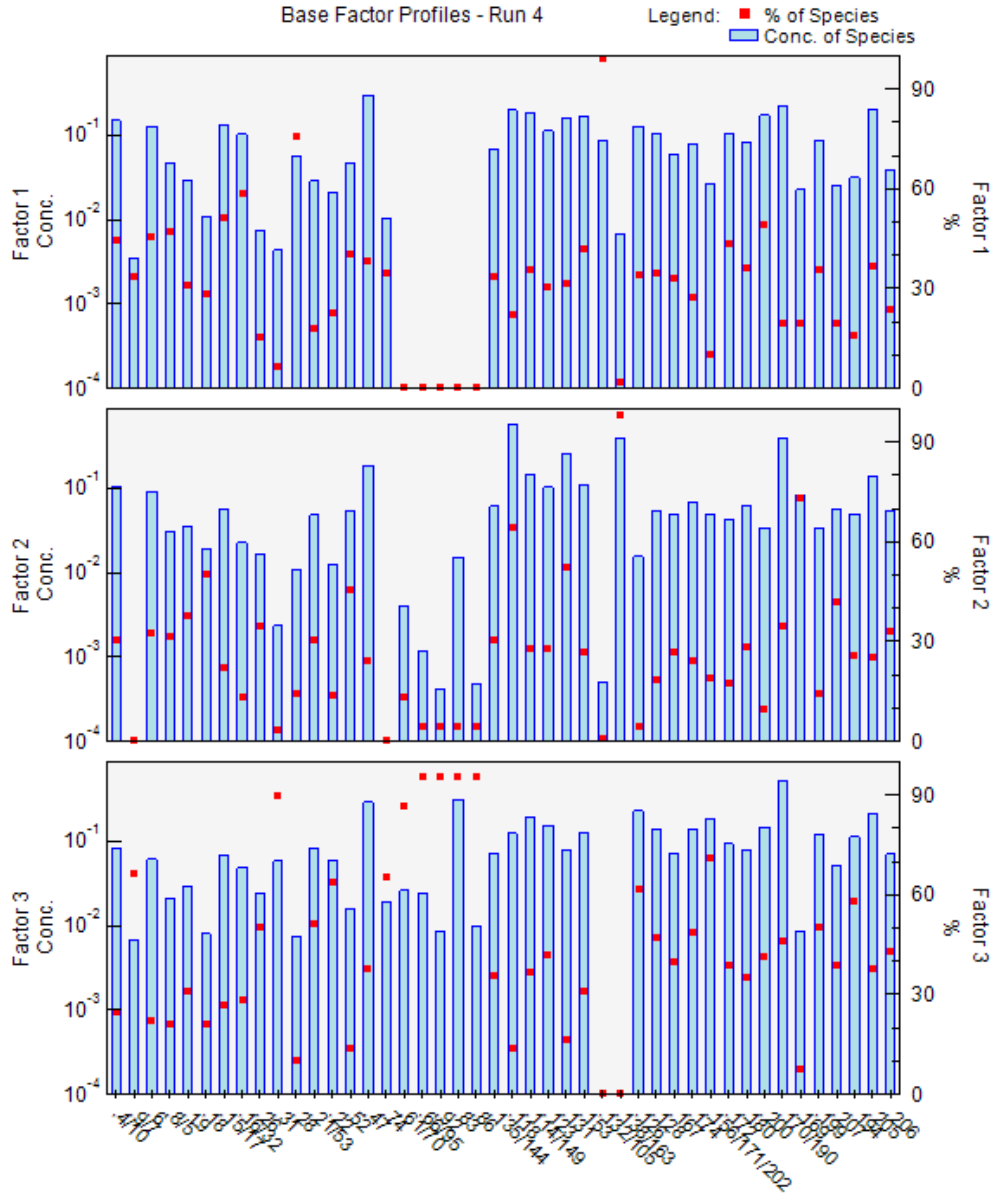
#61/70, #66/95, #56/60, #89/101, #99, #81/87, #86, #118, #153, #138/163 ve #128 türlerini içermektedir. Bu faktörde düşük ve orta uçuculuktaki PCB türleri çoğunluktadır. Bu faktörün ikincil kaynaklardan buharlaşma ve uzun mesafeli taşınımı temsil edeceği düşünülmüştür. Yakma emisyonlarının indikatörlerinden biri olan PCB#128 de bu faktörde bulunmaktadır (Kim ve ark. 2004). Aroclor 1254 ve Aroclor 1260 teknik karışımlarında bulunan PCB#118, #153 ve #138/163 türleri bu faktörde yer almıştır (Frame ve ark. 1996). Faktör 2, veri setinin kütlece %15'ini oluşturmaktadır. Bu faktörde yer alan PCB#170 ve #207 türleri yanma kaynaklı emisyonlardan; PCB#170/190 ve #205 endüstriyel emisyonlardan ve PCB#16/32 ve #85 ikincil kaynaklardan buharlaşmalardan oluşmaktadır. Faktör 2 tek başına bir kaynağı tanımlayamamaktadır. Bu sebeple faktör 1'e katkı sağlamaktadır. Faktör 3, veri setinin kütlece %18'ini kapsamaktadır. PCB#132/105, #167, #156 ve #194 bu faktörde bulunmuştur ve teknik PCB karışımlarına işaret etmektedir (Frame ve ark. 1996). Yanma kaynaklı PCB#171, #206, #126 ve #202 türleri bu faktörde belirlenmiştir (Kim ve ark. 2004).



Şekil 4.99. GK bölgesi çam ağacı PMF sonuçları

Faktör 2'de PCB#91, #89/101, #83, #132/105, #156/171/202 ve #200 türleri yüksek oranlarda belirlenmiş olup veri setinin kütlece %17'sini oluşturmuştur. Bu faktörde orta ve yüksek molekül ağırlıklı türlerin baskınlığı görülmektedir. Bu faktör teknik karışımlardan buharlaşmaların kısa mesafeli taşınımını belirtmektedir. Yanma kaynaklı PCB#171 ve #202 türleri bu faktörde belirlenmiştir (Kim ve ark. 2004). Faktör 3 ise veri setinin kütlece %42'sini kapsayan PCB#4/10, #6, #12/13, #45, #92, #85, #118 ve #126 türlerinden oluşmaktadır. Bu faktörü uzun mesafe taşınımı ve ikincil kaynaklardan buharlaşmalar temsil etmektedir.

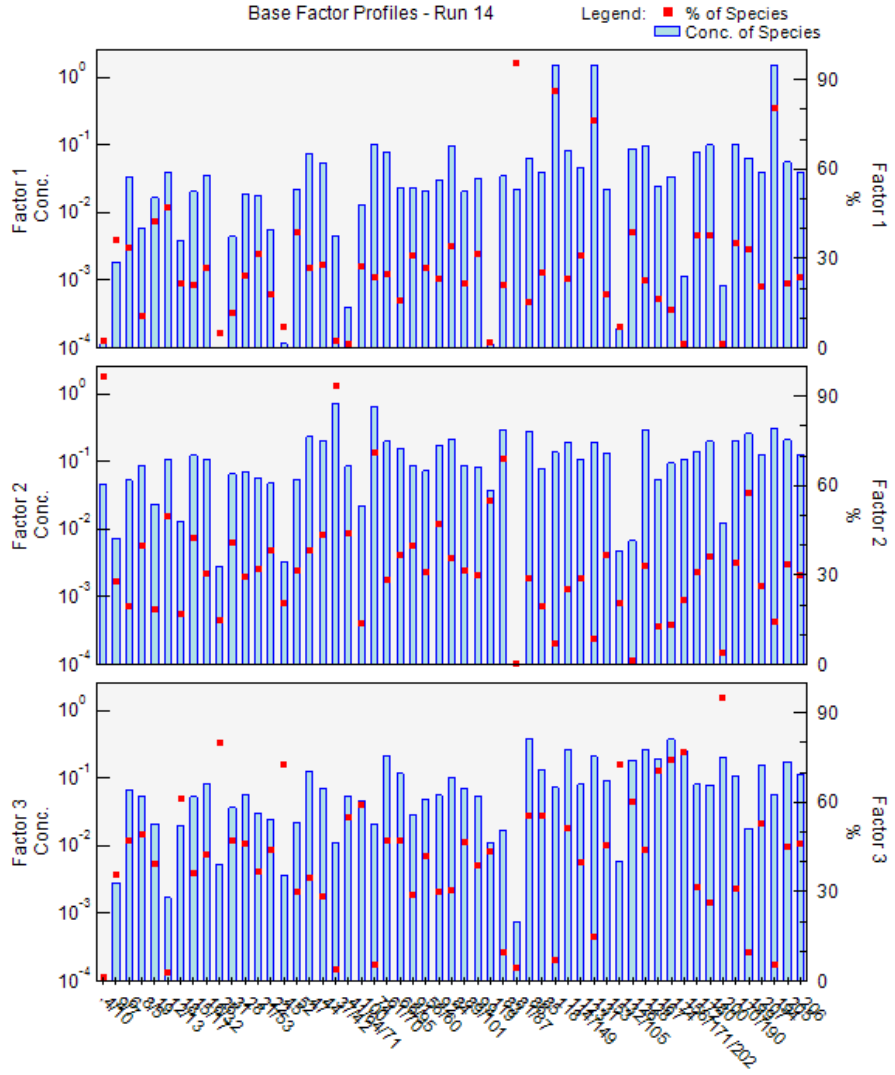
U1 bölgesindeki PCB kaynaklarının belirlenebilmesi için çam ağacı bileşenleri için PMF analizi uygulanmıştır. Bu analizde bir-yıllık çam iğneleri, bir-yıllık çam dalları ve iki-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları kullanılmıştır. U1 bölgesi çam ağacı bileşenlerindeki PCB kirliliğinin kaynaklarının belirlenmesi için yapılan analizde üç faktör belirlenmiştir. PMF sonucunda çam ağacı bileşenlerinde belirlenen faktörler ve tür dağılımları Şekil 4.100'de verilmiştir. Faktör 1, PCB#15/17, #16/32, #28, #200 ve #132/105 türlerini içermektedir ve veri setinin kütlece %16'sını oluşturmaktadır. Bu faktör kısa ve uzun mesafeli taşınım ile gelen PCB'leri temsil etmektedir (Kurt-Karakus ve ark. 2018). Faktör 2, PCB#118, #131, #138/163 ve #169 türlerini içermektedir ve kütlece %37,2'sini belirtmektedir. Bu türler Aroclor 1254 ve Aroclor 1260 teknik karışımlarının oluşumundaki PCB türlerinden sayılmaktadır (Frame ve ark. 1996). PCB#169 ise yanma emisyonlarının indikatör türlerindedir (Kim ve ark. 2004). Faktör 3 ise PCB#9/7, #31, #21/53, #22, #74, #61/70, #66/95, #92, #83, #86, #126, #156/171/202 #174, #199 ve #194 yüksek oranda içermektedir ve bu türler veri setinin kütlece %33'ünü oluşturmaktadır. Düşük ve orta molekül ağırlıklı PCB türleri bu faktörde baskındır ve kentsel-endüstriyel emisyonların kısa menzilli taşınımını ve ikincil kaynaklardan buharlaşmayı temsil etmektedir (Birgül ve ark. 2017, Kurt-Karakus ve ark. 2018). Yanma kaynaklı olarak işaretlenmiş PCB#126, #171 ve #202 türleri de bu faktörde belirlenmiştir. PCB#156, #174 ve #199 Aroclor 1254 ve Aroclor 1260 karışımlarında bulunmaktadır (Frame ve ark. 1996) ve faktör 2'ye katkı sağlamıştır.

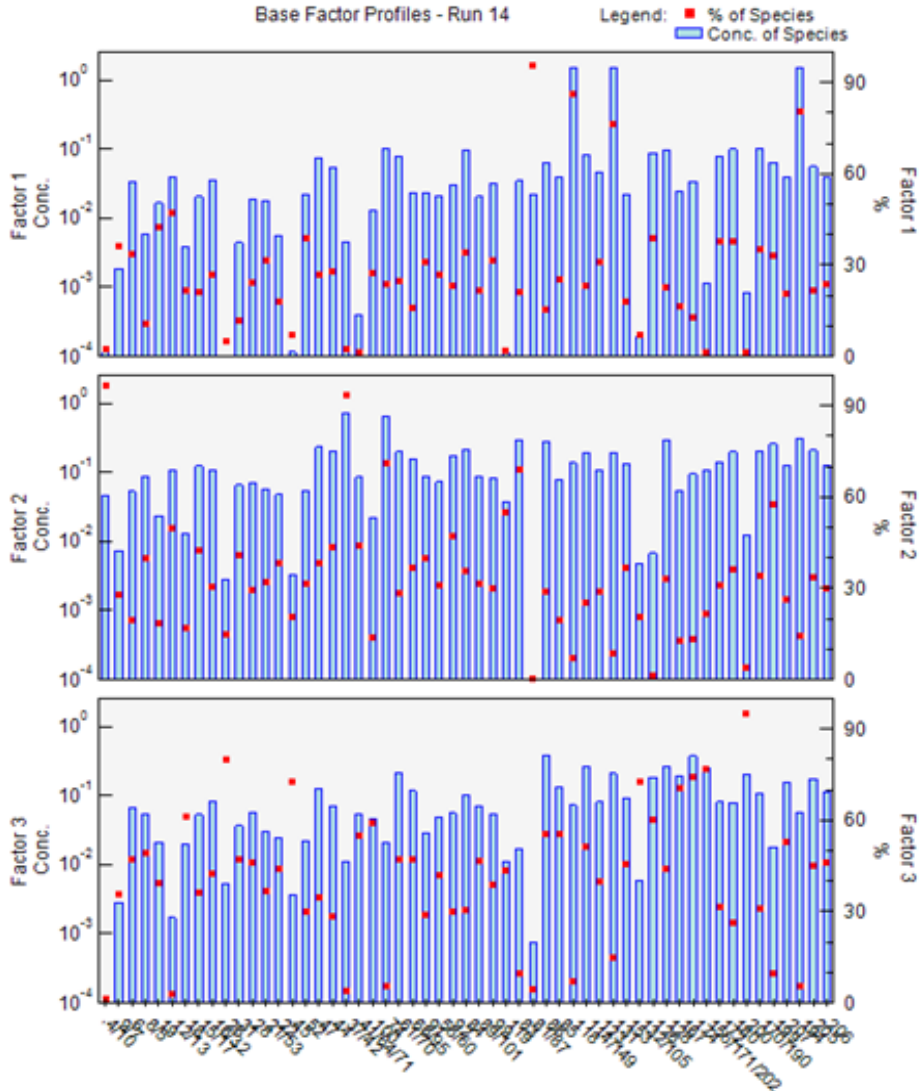


Şekil 4.100. U1 bölgesi çam ağacı PMF sonuçları

U2 bölgesindeki PCB kaynaklarının belirlenebilmesi için GK bölgesine benzer olarak zeytin ağacı ve çam ağacı bileşenleri için iki farklı PMF analizi uygulanmıştır. Birinci analizde zeytin yaprakları çözünmüş faz, partikül faz, bir-yıllık ve iki-yıllık zeytin dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları kullanılmıştır. İkinci analizde ise bir-yıllık çam iğneleri, iki-yıllık çam iğneleri, bir-yıllık çam dalları ve iki-yıllık çam dalları ortalama PCB tür konsantrasyonları kullanılmıştır. U2 bölgesi çam ve zeytin ağacı bileşenlerindeki PCB'lerin analizinde kaynakların tespit edilmesi amacıyla GK ve U1 bölgelerinde belirlendiği gibi üç faktör bulunmuştur. PMF analizi sonucunda zeytin

ağacı bileşenlerinde belirlenen faktörler ve PCB tür dağılımları Şekil 4.101'de verilmiştir. Faktör 1, PCB#19, #18, #15/17, #16/32, #28, #21/53, #81/87 #174, #172 ve #199 türlerinden oluşmaktadır ve bu türler veri kütesinin %28'ini temsil etmektedir. Bu faktör uzun mesafeli taşınım ve ikincil kaynaklardan buharlaşmaları temsil etmektedir (Birgül ve ark. 2017). Bunun yanında yanma kaynaklı PCB#81/87 ve #172 türlerini de içermektedir (Kim ve ark. 2004). Ayrıca Aroclor 1260 teknik karışımını oluşturan PCB#174 ve #199 türleri de bulunmaktadır (Frame ve ark. 1996). Faktör 2, veri setinin kütlece %22'sini içermektedir. PCB#6, #26, #44, #41/64/71, #56/60, #85, #131, #156/171/202, #170/190 ve #205 türleri bu faktörde belirlenmiştir. Bu faktör yanma emisyonlarını simgelemektedir (Kim ve ark. 2004, Aydın ve ark. 2014). Düşük ve orta molekül ağırlıklı türler, uzun ve kısa mesafe taşınımı faktörüne katkı sağlamıştır. Faktör 3, veri setinin kütlece %29'unu kapsamaktadır. Faktör 3, PCB#12/13, #45, #74, #92, #118, #138/163, #167, #180, #169 ve #206 türlerini içermektedir. PCB#74, #118, #138/163, #167, #180 Aroclor 1254 ve Aroclor 1260 teknik karışımlarını işaret etmektedir. PCB#206 ve #169 yanma kaynaklı emisyonlarda bulunmaktadır (Kim ve ark. 2004). PCB#12/13, #45 ve #92 ikincil kaynaklardan buharlaşmaları göstermiştir.





Şekil 4.102. U2 bölgesi çam ağacı PMF sonuçları

Faktör 3 ise veri setinin kütlece %42'sini oluşturmaktadır. Bu faktörde PCB#18, #26, #45, #41/64/71, #100, #86, #85, #114/149, #132/105, #126, #167, #174, #156/171/202, #200 ve #207 türleri görülmektedir. Yanma kaynaklı emisyonların göstergesi kabul edilen PCB#207, #126, #174 ve #156/171/202 bu faktörde bulunmaktadır (Kim ve ark. 2004, Aydın ve ark. 2014). PCB#100, #114/149, #132/105, #167 ve #200 türleri kısa mesafe taşınımına işaret etmektedir ve faktör 2'ye katkı sağlamaktadır (Kurt-Karakus ve ark. 2018). Uzun menzilli taşınımı simgeleyen düşük molekül ağırlıklı türler ise faktör 1'i zenginleştirmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, zeytin yaprakları, çam iğneleri, çam ve zeytin dalları kentsel ve yarı-kırsal bölgelerde PCB'lerin konsantrasyonlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Örnekleme bölgelerinde zeytin ağacı bileşenlerindeki ortalama toplam PCB konsantrasyonu büyükten küçüğe doğru zeytin yaprağı (çözünmüş+partikül), iki-yıllık zeytin dalı ve bir-yıllık zeytin dalı şeklinde sıralanmıştır. Bu sıralama çam ağacı bileşenlerinde yarı-kırsal bölgelerde iki-yıllık çam iğnesi, bir-yıllık çam iğnesi, iki-yıllık çam dalı ve bir-yıllık çam dalı şeklinde belirlenmiştir. Kentsel bölgede çam ağacı bileşenlerinde en yüksek ortalama toplam PCB konsantrasyonu bir-yıllık çam iğnesinde (çözünmüş+partikül) sonrasında bir-yıllık çam dalında tespit edilmiştir. Zeytin yaprağı toplam PCB konsantrasyonunun kentsel bölgede %38'i partikül fazdan oluşmuş iken yarı-kırsal bölgede bu oran %20 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde kentsel bölgede belirlenen çam iğnesi toplam PCB konsantrasyonunun ise %37'si partikül fazdan oluşmuştur.

Bir-yıllık zeytin dallarında ölçülen ortalama toplam PCB konsantrasyonu iki-yıllık zeytin dallarından daha düşük belirlenmiştir. Bir- ve iki-yıllık çam dallarında da bu durum gözlenmiştir. Bunun yanında iki-yıllık çam iğnelerinde de ortalama toplam PCB konsantrasyonu bir-yıllık çam iğnelerinden yüksek bulunmuştur. Bu sonuç dalların ve iğnelerin yaşı arttıkça bitkideki PCB konsantrasyonlarında artış meydana geldiğini desteklemektedir. Zeytin ağacı bileşenlerinde kentsel ve yarı-kırsal bölgelerde yıl boyunca baskın homolog grupları 4-CB'ler ve 5-CB'ler olarak belirlenmiştir. Çam ağacı bileşenlerinde ise birinci yarı-kırsal bölgede (U1) 5-CB'lerin yanında 6-CB'ler, ikinci yarı-kırsal bölgede (U2) ve kentsel bölgede 4-CB'ler ile 5-CB'ler baskın homolog gruplarını oluşturmuştur. Bursa'da dış hava örnekleyicileriyle yapılan çalışmalarda belirlenen baskın homolog grupları bu çalışma ile benzerlik göstermiştir. Bu durum zeytin ve çam ağacı bileşenlerinin PCB'lerin biyo-izlenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Partikül fazdaki PCB konsantrasyonlarıyla ortam sıcaklığı arasında anlamlı bir ilişki belirlenememiş iken zeytin yaprağı, bir-yıllık zeytin dalı, iki-yıllık zeytin dalı, bir-yıllık çam iğnesi, iki-yıllık çam iğnesi, bir-yıllık ve iki-yıllık çam dalı PCB konsantrasyonları ile ortam sıcaklığı arasında negatif bir ilişki

belirlenmiştir. Dış ortam sıcaklığı arttıkça hafif moleköl ağırlıklı PCB türleri buharlaşarak ortam havasına geçmek istemektedir. Bu durum bitkideki konsantrasyonun düşmesine sebep olmaktadır.

PCB kaynaklarının belirlenmesinde kullanılan PMF sonucunda U1, U2 ve GK bölgesinde PCB konsantrasyonlarının meteorolojik parametrelerin etkisiyle kısa ve uzun menzilli taşınım ile bölgelere ulaşan emisyonlardan ve ikincil kaynaklardan oluştuğu belirlenmiştir. Konumu itibariyle kentsel bölgede ikincil kaynak olarak Marmara Denizi'nden buharlaşmalar kabul edilmiştir. Yarı-kırsal bölgelerde ise yerel topraktan buharlaşmalar ikincil kaynak olarak belirlenmiştir.

PCB'ler sahip oldukları özelliklerden dolayı uzun mesafeler boyunca taşınabilen toksik bileşiklerdir ve besin zincirine katılarak canlı organizmalarda yüksek biyolojik birikim göstermektedirler. PCB'lerin tespit edilmesinde pasif veya aktif hava örnekleyiciler yerine daha düşük maliyete sahip zeytin ve çam ağacı bileşenlerinin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle PCB'lerin varlığının ve konsantrasyonlarının belirlenmesinde bitkilerin kullanılması yaygınlaştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Al Dine, E.J., Mokbel, H., Elmoll, A., Massemin, S., Vuilleumier, S., Toufaily, J., Hanieh, T., Millet, M. 2015.** Concomitant evaluation of atmospheric levels of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in Strasbourg (France) using pine needle passive samplers. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(22): 17850–17859.
- Anonim 1999.** Guidelines for the identification of PCBs and materials containing PCBs. United Nations Environment Programme. <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/8221>–(Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Anonim 2000.** Toxicological profile for polychlorinated biphenyls (PCBs). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=142&tid=26>–(Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Anonim 2014.** EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. U.S. Environmental Protection Agency. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf–(Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Aydin, Y.M., Kara, M., Dumanoglu, Y., Odabasi, Mustafa., Elbir, T. 2014.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey. *Atmospheric Environment*, 97: 271–285.
- Bakker, M.I. 2000.** Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants. <https://pdfs.semanticscholar.org/6976/e4b47082d7aa7f1285fa7b51a9c706e97c88.pdf>–(Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Baráková, D., Klánová, J., Chropeňová, M., Čupr, P. 2017.** Towards improved comparability of studies addressing atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds based on their sequestration in pine needles. *Chemosphere*, 185: 47–55.
- Bertolotti, G., Gialanella, S. 2014.** Review: use of conifer needles as passive samplers of inorganic pollutants in air quality monitoring. *Analytical Methods*, 6(16): 6208–6222.
- Betianu, C., Gavrilesu, M. 2006.** Persistent organic pollutants in environment: Inventory procedures and management in the context of the Stockholm Convention. *Environmental Engineering and Management Journal*, 5(5): 1011–1028.
- Birgül, A., Kurt–Karakus, P.B., Alegria, H., Gungormus, E., Celik, H., Cicek, T., Güven, E.C. 2017.** Polyurethane foam (PUF) disk passive samplers derived polychlorinated biphenyls (PCBs) concentrations in the ambient air of Bursa–Turkey: Spatial and temporal variations and health risk assessment, *Chemosphere*, 168: 1345–1355.
- Birgül, A., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S., 2011.** Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101: 341–353
- Böhme, F., Welsch–Pausch, K., Mclachlan, M. S. 1999.** Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability. *Environ. Sci. Technol.*, 33(11): 1805–1813.
- Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C. 2002.** Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach. *The Science of the Total Environment*, 290(1–3): 199–224.

- Cetin, B. 2016.** Investigation of PAHs, PCBs and PCNs in soils around a Heavily Industrialized Area in Kocaeli, Turkey: Concentrations, distributions, sources and toxicological effects. *Science of the Total Environment*, 560–561: 160–169.
- Cetin, B., Yurdakul, S., Gungormus, E., Ozturk, F., Sofuoglu, S.C. 2018.** Source apportionment and carcinogenic risk assessment of passive air sampler-derived PAHs and PCBs in a heavily industrialized region. *Science of the Total Environment*, 633: 30–41.
- Cetin, B., Yurdakul, S., Keles, M., Celik, I., Ozturk, F., Dogan, C. 2017.** Atmospheric concentrations, distributions and air-soil exchange tendencies of PAHs and PCBs in a heavily industrialized area in Kocaeli, Turkey. *Chemosphere*, 183: 69–79.
- Chen, S.J., Zhao, H., Gao, L.N., Henkelmann, B., Schramm, K.W. 2006.** Atmospheric PCDD/F and PCB levels implicated by pine (*Cedrus deodara*) needles at Dalian, China *Environmental Pollution*, 144(2): 510-515.
- Chen, S.J., Hsieh, L.T., Hwang, P.S. 1996.** Concentration, phase distribution, and size distribution of atmospheric polychlorinated biphenyls measured in Southern Taiwan. *Environment International*, 22(4): 411-123.
- Chun, M.Y. 2011.** Relationship between PAHs concentrations in ambient air and deposited on pine needles. *Environmental Health and Toxicology*, 26: e2011004.
- Chung, S.W.C., Chen, B.L.S. 2011.** Determination of Organochlorine Pesticide Residues in Fatty Foods: A Critical Review on The Analytical Methods and Their Testing Capabilities. *Journal of Chromatography A*, 1218(33): 5555– 5567.
- Cindoruk, S. S., Esen, F., Vardar, N., Taşdemir, 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 and Environmental Engineering*, 43(11): 1252–1260.
- Cindoruk, S. S., Taşdemir, Y. 2007.** Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey. *Atmospheric Research*, 85(3): 300–309.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A. 2006.** Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 40(1): 45–52.
- Costopoulou, D., Vassiliadou, I., Chrysafidis, D., Bergele, K., Tzavara, E., Tzamtzis, V., Leondiadis, L. 2010.** Determination of PCDD/F, dioxin-like PCB and PAH levels in olive and olive oil samples from areas affected by the fires in summer 2007 in Greece. *Chemosphere*, 79(3): 285–291.
- Die, Q., Nie, Z., Liu, F., Tian, Y., Fang, Y., Gao, H., Tian, S., He, J., Huang, Q. 2015.** Seasonal variations in atmospheric concentrations and gaseparticle partitioning of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs around industrial sites in Shanghai, China. *Atmospheric Environment*, 119: 220–227.
- Dönmez, B.G. 2012.** Toprak Örneklergnde Polikorlubifenil (PCB) Kirliliğinin Araştırılması ve Yasal Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- EU (European Union Commission Regulation) 1881/2006. 2006.** Commission Regulation (EC) No. 1881/2006. Official Journal of the European Union, L364, 5–24.
- Falandysz, J., Orlikowska, A., Jarzyńska, G., Bochentin, I., Wyrzykowska, B., Drewnowska, M., Hanari, N., Hori, Y., Yamashita, N. 2012.** Levels and sources of planar and non-planar PCBs in pine needles across Poland. *Journal of Environmental*

Science and Health - Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 47(5): 688–703.

Falay, E.Ö. 2016. Investigation of Spatial and Historical Variation of Air Pollution in Industrial Regions Using PAHs and PCBs in Tree Components, Soil and Air. *Master's Thesis*, School of Natural and Applied Sciences of Dokuz Eylül University, Environmental Engineering, İzmir.

Frame, G.M., Wagner, R.E., Carnahan, J.C., Brown, J.F., May, R.J., Smullen, L.A., Bedard, D.L. 1996. Comprehensive, Quantitative, Congener-Specific Analyses of Eight Aroclors and Complete PCB Congener Assignments on DB-I Capillary GC columns. *Chemosphere*, 33(4): 603–623.

Garcia-Jares, C., Regueiro, J., Barro, R., Dagnac, T., Llompart, M. 2009. Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1216(3): 567–597.

Gedik, K., İmamoglu, 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.

Getachew, M. 2012. Analysis of Organohalogen Pollutants in Pine Needles Comparison of Soxhlet and Ultrasonic Extraction Methods, *Master's Thesis*, Umea Universitet, Chemistry, Umea.

Glüge, J., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K. 2016. What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study. *Science of the Total Environment*, 550: 1152–1162.

Grimalt, J., O, van Drooge B.L. 2006. Polychlorinated biphenyls in mountain pine (*Pinus uncinata*) needles from Central Pyrenean high mountains (Catalonia, Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1): 61–67.

Gunindi, M., Taşdemir, Y. 2010. Atmospheric polychlorinated biphenyl (pcb) inputs to a coastal city near the Marmara Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 60(12): 2242–2250.

He, J., Balasubramanian, R. 2009. A study of gas/particle partitioning of SVOCs in the tropical atmosphere of Southeast Asia. *Atmospheric Environment*, 43(29): 4375–4383.

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

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

Horstmann, M., Mclachlan, M.S. 1998. Atmospheric Deposition of Semivolatile Organic Compounds to Two Forest Canopies. *Atmospheric Environment*, 32(10): 1799–1809.

IARC 2016. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls volume 107. International Agency for Research on Cancer. <https://monographs.iarc.fr/iarc-monographs-on-the-evaluation-of-carcinogenic-risks-to-humans-9/>–(Erişim tarihi: 16.09.2019).

- Karacan, S.M., Yavuz–Erdoğan, B., Onar, A.N. 2012.** Benzer yapıları kanserojen maddeler: Poliklorobifeniller ve organoklorürlü pestisitlerin ayrılarak tayin edilmeleri. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(2): 111–119.
- Kaya, E., Dumanoglu, Y., Kara, M., Altok, H., Bayram, A., Elbir, T., Odabas, 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.
- Kim, K.S., Hirai, Y., Kato, M., Urano, K., Masunaga, S. 2004.** Detailed PCB congener patterns in incinerator flue gas and commercial PCB formulations (Kanechlor). *Chemosphere*, 55(4): 539–553.
- Klánová, J., Čupr, P., Baráková, D., Šeda, Z., Anděl, P., Holoubek, I. 2009.** Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites?. *Environmental Pollution*, 157: 3248–3254.
- Klees, M., Hombrecher, K., Gladtke, D. 2017.** Polychlorinated biphenyls in the surrounding of an e-waste recycling facility in North-Rhine Westphalia: Levels in plants and dusts, spatial distribution, homologue pattern and source identification using the combination of plants and wind direction data. *Science of the Total Environment*, 603–604(15): 606–615.
- Kosior, G., Příbylová, P., Vaňková, L., Kukučka, P., Audy, O., Klánová, J., Samecka-Cymermana, A., Mróz, L., Kempers A.J. 2017.** Bioindication of PBDEs and PCBs by native and transplanted moss *Pleurozium schreberi*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 143: 136–142.
- Kraft, M., Rauchfuss, K., Sievering, S., Wöckner, M., Neugebauer, F., Fromme, H. (2017).** Quantification of all 209 PCB congeners in blood-Can indicators be used to calculate the total PCB blood load?. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 220(2): 201–208.
- Kurt–Karakus, P.B., Ugranli–Cicek, T., Sofuoglu, S.C., Celik, H., Gungormus, E., Gedik, K., Sofuoglu, A., Okten, H.E., Birgul, A., Alegria, H., Jones, K.C. 2018.** The first countrywide monitoring of selected POPs: Polychlorinated biphenyls (PCBs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and selected organochlorine pesticides (OCPs) in the atmosphere of Turkey. *Atmospheric Environment*, 177: 154–165.
- Lavin, K.S., Hageman, K.J. 2012.** Selective pressurised liquid extraction of halogenated pesticides and polychlorinated biphenyls from pine needles. *Journal of Chromatography A*, 1258: 30–36.
- Liang, B., Liu, X., Hou, J., Liang, G., Gong, W., Xu, D., Zhang, L. 2014.** PCBs levels and indicator congeners in children’s and adolescents’ hair. *Environmental Pollution*, 185: 10–15.
- Loganathan, B.G., Kumar, K.S., Seaford, K.D., Sajwan, K.S., Hanari, N., Yamashita, N. 2008.** Distribution of persistent organohalogen compounds in pine needles from selected locations in Kentucky and Georgia, USA. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 54: 422–439.
- Mahmood, A., Syed, H.J., Malik, N.R., Zheng, Q., Cheng, Z., Li, J., Zhang, G. 2014.** Polychlorinated biphenyls (PCBs) in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of River Chenab, Pakistan: Concentrations, distribution, and screening level risk assessment. *Science of the Total Environment*, 481(1): 596–604.
- McLachlan, M.S. 1999.** Framework for the interpretation of measurements of SOCs in plants. *Environmental Science and Technology*, 33(11): 1799–1804.
- Moeckel, C., Thomas, G.O., Barber, J.L., Jones, K.C. 2008.** Uptake and storage of PCBs by plant cuticles. *Environmental Science and Technology*, 42(1): 100–105.

- Nizzetto, L., Cassani, C., Di Guardo, A. 2006.** Deposition of PCBs in mountains: The forest filter effect of different forest ecosystem types. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(1): 75–83.
- Ockenden, W.A., Steinnes, E., Jones, K.C., 1998.** Observations on persistent organic pollutants in plants: Implications their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ. Sci. Technol.*, 32(18): 2721-2726.
- Odabasi, M., Falay, E.O., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2015.** Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs in an industrial region. *Environ. Sci. Technol.*, 49(4): 2105–2114.
- Odabasi, M., Dumanoglu, Y., Falay O.E., Tuna, G., Altiok, H., Kara, M., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. 2016.** Investigation of spatial distributions and sources of persistent organic pollutants (POPs) in a heavily polluted industrial region using tree Components. *Chemosphere*, 160: 114-125.
- Pemberthy, D., Quintero, A., Martrat, M.G., Parera, J., Ábalos, M., Abad, E., Villa, A.L. 2016.** Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like PCBs in commercialized food products from Colombia. *Science of the Total Environment*, 568(4): 1185–1191.
- Ramos, S.F. 2013.** Pine needles as biosamplers for emergent pollutants. *Master's Thesis*, University of Porto, Department of Chemical Engineering, Porto.
- Rappolder, M., Schröter–Kermani, C., Schädel, S., Waller, U., Körner, W. 2007.** Temporal trends and spatial distribution of PCDD, PCDF, and PCB in pine and spruce shoots. *Chemosphere*, 67(9): 1887–1896.
- Ratola, N., Alves, A., Santos, L., Lacorte, S.(2011.** Pine needles as passive bio-samplers to determine polybrominated diphenyl ethers. *Chemosphere*, 85(2): 247–252.
- Riederer, M. 1990.** Estimating partitioning and transport of organic chemicals in the foliage/atmosphere system: discussion of a fugacity-based model. *Environmental Science & Technology*, 24(6): 829–837.
- Ritter, L., Solomon, K. R., Forget, J., Stemeroff, M., O 'leary, C. 1995.** A Review of Selected Persistent Organic Pollutants DDT–Aldrin–Dieldrin–Endrin–Chlordane Heptachlor–Hexachlorobenzene–Mirex–Toxaphene–Polychlorinated biphenyls Dioxins and Furans. https://www.who.int/ipcs/assessment/en/pcs_95_39_2004_05_13.pdf– (Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Romanić, S.H., Krauthacker, B. 2004.** Distribution of Organochlorine Compounds in Pine Needles Collected at Urban Sites in Croatia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 72(6): 1203–1210.
- Romanić, S.H., Krauthacker, B. 2006.** Distribution of Persistent Organochlorine Compounds in One–Year and Two–Year-Old Pine Needles. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 77(1): 143–148.
- Sakın, A.E. 2015.** Bursa'da Yarıkırsal Bir Bölgede Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Farklı Örnekleyiciler Kullanılarak Örneklenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Schumacher, M., Nadal, M., Domingo, J.L. 2004.** Levels of PCDD/Fs, PCBs and PCNs in soils and vegetation in area with chemical and petrochemical industries. *Environ. Sci. Technol.*, 38(7): 1960-1969.
- Silva, J.A., Ratola, N., Ramos, S., Homem, V., Santos, L., Alves, A. 2015.** An analytical multi-residue approach for the determination of semi–volatile organic pollutants in pine needles. *Analytica Chimica Acta*, 858(1): 24–31, 2015.

- Simonich, S.L., Hites, R.A. 1995.** Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29(12): 2905–2914.
- Sinkkonen, S., Welling, L., Vattulainen, A., Lahti, L., Lahtipera, M., Paasivirta, J. 1996.** Short Chain Aromatic Halocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Pine Needles: Effects of Metal Scrap Plant Emissions. *Chemosphere*, 32(10): 1971–1982.
- Simonich, S.L., Hites, R.A. 1994.** Vegetation–atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, 28(5): 939–943.
- Sofuoglu, S.C., Yayla, B., Kavcar, P., Ates, D., Turgut, C., Sofuoglu, A. 2013.** Olive tree, *Olea europaea* L., leaves as a bioindicator of atmospheric PCB contamination. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9): 6178–6183.
- Stagakis, M., Costopoulou, D., Vassiliadou, I., Karavoltzos, S., Sakellari, A., Kalogeropoulos, N., Leondiadis, L. 2016.** Determination of polychlorinated biphenyls in aegean fish and seafood. *Analytical Letters*, 49(7): 1114–1126.
- Steyaert, N.L.L., Hauck, M., Van Hulle, S.W.H., Jan Hendriks, A. 2009.** Modelling bioaccumulation of semi–volatile organic compounds (SOCs) from air in plants based on allometric principles. *Chemosphere*, 77(6): 727–732.
- Taşdemir, Y. 1997.** Modification and evaluation of a water surface sampler to investigate the dry deposition and air–water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Ph.D. Thesis*, Illinois Institute of Technology, Chicago.
- Taşdemir, Y., Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Birgül, A. 2012.** Air–soil exchange of PCBs: Seasonal variations in levels and fluxes with influence of equilibrium conditions. *Environmental Pollution*, 169: 90–97.
- Taşdemir, Y., Vardar, N., Odabasi, M., Holsen, T.M. 2004.** Concentrations and gas/particle partitioning of PCBs in Chicago. *Environmental Pollution*, 131(1): 35–44.
- Tato, L., Tremolada, P., Ballabio, C., Guazzoni, N., Parolini, M., Caccianiga, M., Binelli, A. 2011.** Seasonal and spatial variability of polychlorinated biphenyls (PCBs) in vegetation and cow milk from a high altitude pasture in the Italian Alps. *Environmental Pollution*, 159(10): 2656–2664.
- Thomas, G.O. 2006.** Polychlorinated Biphenyls. <https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00416-X>–(Erişim tarihi: 16.09.2019).
- Toker, M.C. 2004.** Bitki Morfolojisi. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Ankara, 129 s.
- Tremolada, P., Bumett, V., Calamari, D., Jones, K.C. 1996.** A Study of the Spatial Distribution of PCBs in the UK Atmosphere Using Pine Needles. *Chemosphere*, 32(11): 2189–2203.
- Turan, D., Kocahakimoglu, C., Kavcar, P., Gaygısız, H., Atatanir, L., Turgut, C., Sofuoglu, S.C. 2011.** The use of olive tree (*Olea europaea* L.) leaves as a bioindicator for environmental pollution in the Province of Aydın, Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18: 355–364.
- van Drooge, B.L., Garriga, G., Grimalt, J.O. 2014.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmospheric Pollution Research*, 5: 398–403.
- Vann De Berg, M., Peterson, R.E., Schrenk, D. 2000.** Human risk assessment and TEFs. *Food Additives & Contaminants*, 17(4): 347–358.
- Weiss, P., Offenthaler, I., Öhlinger, R., Wimmer, J. 2003.** Chapter 13 Higher plants as accumulative bioindicators. *Trace Metals and other Contaminants in the*

Environment, 6: 465–500. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(03\)80143-1](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(03)80143-1)–(Erişim tarihi: 16.09.2019).

Wenzel, K.U., Manz, M., Hubert, A., Schuurmann, G. 2002. Fate of POPs (DDX, HCHs, PCBs) in upper soil layers of pine forests. *The Science of the Total Environment*, 286: 143–154.

Wyrzykowska, B., Bochentın, I., Hanari, N., Orlikowska, A., Falandysz, J., Yuichi, H., Yamashita, N. 2006. Source determination of highly chlorinated biphenyl isomers in pine needles–comparison to several PCB preparations. *Environmental Pollution*, 143(1): 46–59.

Wyrzykowska, B., Hanari, N., Orlikowska, A., Bochentın, I., Rostkowski, P., Falandysz, J., Taniyasu, S., Yuichi, H., Jiang, Q., Yamashita, N. 2007. Polychlorinated biphenyls and–naphthalenes in pine needles and soil from Poland–Concentrations and patterns in view of long–term environmental monitoring. *Chemosphere*, 67: 1877–1886.

Yenisoy–Karakas, S., Gaga, E.O. 2013. Validation of one-step cleanup and separation method of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric gas– and particle–phase samples. *Talanta*, 115: 150–158.

Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Sunwoo, Y. 2003. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmospheric Environment*, 37(25): 3561–3570.

Yucedag, C., Kaya, L.G. 2016. Hava Kirleticilerin Bitkilere Etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 7(1): 67–74.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : İrem Verim
Doğum Yeri ve Tarihi : Mudanya/08.12.1991
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Özel Tan Anadolu Lisesi
Lisans : Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği (ing)
Yüksek Lisans : Bursa Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Prometsu Atıksu Arıtma İNŞ. LTD. Şti.

İletişim (e-posta) : iremverim09@hotmail.com

Yayımları :

Verim, İ., Taşdemir, Y. 2018. BUSKİ Doğu Atıksu Arıtma Tesisine Yerleştirilen Zeytin Ağacı Bileşenlerinde PCB Seviyelerinin Belirlenmesi. 4. Uluslararası Su ve Çevre Kongresi SUÇEV, 22–24 Mart, Bursa.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
TEZ ÇOĞALTMA VE ELEKTRONİK YAYIMLAMA İZİN FORMU

Yazar Adı Soyadı	İrem VERİM
Tez Adı	BURSA'NIN ÜÇ FARKLI BÖLGESİNDE POLİKLORLU BİFENİLLERİN (PCB'LER) ZEYTİN AĞACI VE ÇAM AĞACI BİLEŞENLERİ KULLANILARAK BİYOİZLENMESİ VE KAYNAK BELİRLENMESİ
Enstitü	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Çevre Mühendisliği
Tez Türü	Yüksek Lisans
Tez Danışman(lar)ı	Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Çoğaltma (Fotokopi Çekim) izni	<input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input checked="" type="checkbox"/> Tezimin sadece içindekiler, özet, kaynakça ve içeriğinin % 10 bölümünün fotokopi çekilmesine izin veriyorum <input type="checkbox"/> Tezimden fotokopi çekilmesine izin vermiyorum
Yayımlama izni	<input type="checkbox"/> Tezimin elektronik ortamda yayımlanmasına izin veriyorum

Hazırlamış olduğum tezimin belirttiğim hususlar dikkate alınarak, fikri mülkiyet haklarım saklı kalmak üzere Bursa Uludağ Üniversitesi Kütüphane ve Dokümantasyon Daire Başkanlığı tarafından hizmete sunulmasına izin verdiğimi beyan ederim.

Tarih : 05/11/2019

İmza : 