

MERİÇ-ERGENE HAVZASI'NDA TOPRAK VE LİKEN ÖRNEKLERİNDE PAH, PCB VE OCP SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ

Asude HANEDAR^{1(*)}, Elçin GÜNEŞ¹, Gül KAYKIOĞLU¹, Suna Özden ÇELİK¹,
Evren CABİ²

¹Namık Kemal Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Çorlu-TEKİRDAĞ

²Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, TEKİRDAĞ

ÖZET

Meriç-Ergene Havzası, Marmara Bölgesi'nde bulunmakta olup, önemli bir kısmı değerli tarım arazilerinden oluşmaktadır. Bölge, özellikle 1990'lı yıllardan sonra, Tekirdağ ili ve Çorlu-Çerkezköy-Velimeşe hattı başta olmak üzere yoğun bir sanayileşmenin merkezi haline gelmiş ve bunun sonucu olarak da havzada yoğun bir çevresel kirlilikle karşı karşıya kalınmıştır. Havzada genel olarak tarım önemini korumakla birlikte, yalnızca Tekirdağ ilinde ağırlığı tekstil, kimya, metal-otomotiv ve gıda sektörlerinin oluşturduğu yaklaşık 1.000 adet sanayi tesisi mevcuttur. Çalışmada, Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK) kapsamındaki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH), Poliklorlu Bifeniller (PCB) ve Organaklorlu Pestisidler (OCP), Meriç-Ergene Havzası'nda yoğun endüstriyel alan, endüstriyel alan+yerleşim alanı, tarım alanı ve taşınım vb. kaynaklar dışında başka bir kaynaktan etkilenmeyeceği düşünülen arkaplan olmak üzere 4 farklı bölgede, 3'er örnekleme noktasında (toplam 12 noktada), 1 yıl süresince 4 mevsimi temsil edecek şekilde seçilmiş Mayıs 2014, Temmuz 2014, Ekim 2014 ve Şubat 2015 tarihlerinde toprak ve liken örneklerinde ölçülmüştür. Elde edilen veriler mekânsal ve zamansal değişimler açısından değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre toprak ve liken örnekleri için karşılaştırılabilir değerler elde edilmiş ve mevsimsellik açısından en yüksek farka PAH ve toprak numuneleri için rastlanmıştır. En yüksek değerler Güz 2014 ve Kış 2015 periyodlarında gözlenmiştir. PAH ve PCB değerleri hem toprak hem de liken örnekleri için örnekleme alanının endüstriyel aktivitelerin yoğun olduğu güney ve güneydoğu bölgesinde daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. OCP seviyelerinin ise tarımsal aktivitenin yoğunlaştığı bölgelerde daha yüksek değerlere rastlandığı gözlenmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

PAH, PCB, OCP, Biyoindikatör, Meriç-Ergene Havzası

ABSTRACT

Meriç-Ergene Basin, which had a rural and agriculture-based economy in the past due to its qualities as embodying quite valuable agricultural lands and means of underground water, witnessed an intense industrialization process particularly focused on the high water-requiring textile and chemicals industries in the last 50 years. Although in general agriculture maintains its significance in the region, there are approximately 1.000 industrial plants, which serves in

* ahanedar@nku.edu.tr

various sectors such as chemical, textile, food, automotive etc.- in only Tekirdag city. In the study, 16 types of PAHs, 15 PCBs congeners and 18 types of OCPs were determined in 4 regions of in a intense industrialized area, industrial+residential area, an agricultural area and a background area which is not expected to be influenced by sources other than transportation or etc., in 3 sample points each (in total of 12 points), in May 2014, July 2014, October 2014 and February 2015, representing 4 seasons, in soil and lichen samples. Obtained results were subjected to examination; spatial and seasonal changes in POPs concentrations were set forth. With the examination of the spatial distribution of the POPs for all samples, it was determined that the PAH and PCB levels for all matrices were high in southern and particularly southeastern parts of the region. On the other hand, for OCP results, differences between the sampling sites were lower and OCP concentrations were high in the areas which agricultural activities are high. For all the POPs types the highest results was observed for Fall 2014 and Winter 2015 seasons.

KEYWORDS

PAHs, PCBs, OCPs, bioindicator, Meriç-Ergene Basin.

1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) PAH, PCB ve OCP bileşikleri, fotolitik, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı direnç göstermeleri nedeniyle doğaya salındıklarında olağandışı uzunlukta zaman süreleri boyunca ayrılmadan kalan, suda çözünürlüklerinin düşük olması, ancak lipid dokularda yüksek çözünürlüğe sahip olmaları gibi özellikleri nedeniyle insan dahil canlı organizmaların yağ içeren dokularında birikim yapabilen, birçoğu yarı uçucu organik maddelerdir (NIP, 2008; Bozlaker, 2008; Park vd., 2002; U.S. EPA, 2002). İnsan, hayvanlar ve diğer organizmalar, KOK'lara pek çok durumda nesiller boyu sürebilen uzun zaman süreleri boyunca maruz kalmakta, sonuç olarak hem akut, hem de kronik toksik etkiler meydana gelmektedir. Ayrıca, doğal ve ya antropojenik kökenli bu organik bileşikler, besin zinciri aracılığı ile insanlara geçmekte, anneden çocuğa aktarılmakta, bağışıklık, sinir ve üreme sistemi üzerinde önemli etkilere neden olmakta ve kansere yol açtıklarından şüphelenilmektedir (NIP, 2008). Yarı-uçucu olan bu bileşikler, atmosferde uzun mesafeli taşınım ve birikim özelliklerinden dolayı, kutuplar da dahil, birçok uzak ve kullanımlarının ya da üretimlerinin bulunmadığı bölgelerde tespit edilmişlerdir (Özcan ve Aydın, 2009; Breivik vd., 2007). Dayanıklılık, biyo-akümülyasyon, uzun mesafelere taşınım ve toksisiteleri, bu bileşiklerin çevrede bir problem olarak ele alınması, izlenmesi ve çevre ve insan sağlığı açısından küresel bir sorun niteliği kazanması sonucunu doğurmuştur.

PAH'ların kütleli ve kimyasal özellikleri atmosfere verildiği andan itibaren çok çeşitli yollarla değişir. Atmosferdeki PAH'ların kaynakları doğal ve antropojenik yakma prosesleridir. Toprakta PAH'lar, PAH içeren partiküllerin toprağa çökmesi ve gaz formundaki PAH'ların adsorpsiyonu yoluyla bulunur (Motelay- Massei vd., 2004; Wang vd., 2007). PCB'ler ise aromatik ve sentetik bir bileşik grubudur ve hiçbir doğal kaynakları bulunmamaktadır. Düşük sıcaklıklarda kristalleşmemeleri; yangına karşı dayanıklı olmaları; elektrik iletkenliklerinin çok düşük olması ve diğer pek çok özelliklerinden ötürü, transformatörler, büyük kapasitörler, ısı iletimi ve hidrolik sistemleri, vakumlu pompalar boya, yapıştırıcı ve karbonsuz kopya kağıdı imalatı başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadırlar. PCB'lerin ve kısmi yanma sonucu ortaya çıkan yan ürünlerin insan

vücudunda birikim yaparak toksik etkilere sahip oldukları belirlenmiş ve bunun sonucu olarak, dünyada PCB kullanımı sınırlandırılmıştır (NIP, 2008). OCP'ler uzun zaman boyunca dünyanın pek çok bölgesinde tarımda, insektisid olarak kullanılmışlardır. Diğer KOK grubundaki kirleticiler gibi yağ dokusunda çözünmeleri, biyokaümülasyon potansiyelleri, uzun yarılanma ömürleri ve uzun mesafelere taşınmaları gibi özellikleri bu bileşiklerin tarım alanında kullanıldıkları düşünüldüğünde ayrı bir önem arz etmektedir. Bu bileşiklerin çoğu, 70'li ve 80'li yıllarda, Avrupa ve Kuzey Amerika'da yasaklanmıştır. Ancak bileşiklere kalıcı olma özellikleri ve illegal yollarla kullanılmaları vb. nedenlerle halen rastlamak mümkündür. Bu bileşikler temel olarak atmosfere, tarımsal amaçlı kullanımları ile toprakta bulunan miktarının buharlaşması ile girmektedir. Bu bileşiklere de diğer KOK grubu bileşikler gibi Antartika gibi bölgelerde rastlanmıştır (Shegunova vd., 2007).

Toprak ve biyoindikatörler KOK'lar için doğal bir yutak olarak bilinirler ve bu nedenlerden ötürü uzun zamandan beri izleme çalışmalarında kullanılmaktadırlar. KOK'ların toprakta izlenmesi, ekosistemin KOK bütçesinin belirlenmesi ve insana maruziyetinin değerlendirilmesi açılarından önemlidir. Biyoindikatörler, bir başka deyişle yaşayan organizmalar da konvansiyonel hava ve toprak izleme metotları için alternatif, pratik ve ucuz bir yol olarak kullanılmaktadır. (IARC, 2010; NIP, 2008; Bozlaker, 2008; U.S. EPA, 2002, Guo et. al., 2008; Mahmood et. al., 2014; Cindoruk and Tasdemir, 2014). Biyoindikatör olarak seçilen bitkiler, genellikle zengin yağ içeren kütikül yapıya sahip organizmalardır. Hava kirliliği değerlendirmelerinde, çam iğneleri, likenler ve kara yosunları en sık kullanılan biyoindikatörlerdir (Conti ve Cecchetti, 2001; Keymeulen vd., 2001; Migaszewski vd., 2002; Lehndorff ve Schwark, 2004; Liu vd., 2006; Wang vd., 2006; Landers vd., 2008; Zhu vd., 2008; Augusto vd., 2010; De Nicola vd., 2011; Llopa vd., 2012).

Literatürde, bu gruptaki kirleticilerin konsantrasyonları ve ya birikimlerinin tespiti ile ilgili gerek endüstriyel ve yerleşim alanları gerekse tarımsal alanlar ve hatta kırsal ve uzak alanlarda yapılmış pek çok çalışmaya rastlamak mümkündür. Türkiye'de de benzeri çalışmalar mevcuttur. Çalışmanın gerçekleştirildiği Meriç-Ergene Havzası'nda ise şimdiye kadar bu tür organik kirleticiler, birikimi ve dağılımının tespiti ile ilgili yapılmış hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır. Çalışma kapsamında Meriç-Ergene Havza'sı içinde yoğun endüstriyel alan, endüstriyel alan+yerleşim alanı, tarım alanı ve taşınım vb. kaynaklar dışında başka bir kaynaktan etkilenmeyeceği düşünülen arkaplan olmak üzere seçilmiş, havzanın merkezinde 4 bölgede, 3'er örnekleme noktasında (toplam 12 noktada), Mayıs 2014, Temmuz 2014, Ekim 2014 ve Şubat 2015 tarihlerinde 16 adet PAH, 15 adet PCB ve 18 adet OCP türü izlenmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Çalışma alanı

Çalışmanın yapıldığı alan olan Meriç-Ergene Havzası, Türkiye'nin kuzey batısında, ülkenin Avrupa kıtasında bulunan topraklarında yer almaktadır. Doğuda İstanbul il sınırı ile başlamakta ve batıda Bulgaristan ve Yunanistan ülke sınırları ile biten alanı kapsamaktadır. Coğrafi yapısı bakımından denize kapalı olan havzanın toplam alanı 11.325 km²'dir. Havzanın doğu-batı uzunluğu 160 km, kuzey-güney uzunluğu 140 km olup, 3 ili kapsamaktadır. Havzanın büyük bir bölümü tarım arazilerinden oluşmaktadır. Bölgede, yaklaşık olarak 300.000 dekarlık 1. 2. ve 3. sınıf önemli tarım alanlarının beslendiği en önemli akarsu olan Ergene Nehri, uluslararası su niteliğinde olan Meriç Nehri'nin en önemli kolu durumundadır.

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

Havzaya komşu olan İstanbul metropoliteninin sürekli gelişmesi ve üzerindeki sanayi yükünü çevresindeki bölgelere dağıtmasından dolayı, bölgenin nüfusu her yıl artmaktadır. Bölgede genel olarak tarım önemini korumasına rağmen, sanayinin hızlı gelişmesi ile kırsal nüfusun payı azalırken, kentsel nüfusun payı artmıştır. Havzada 16 adet organize sanayi bölgesi ve çeşitli sektörlerde faaliyet gösteren toplam yaklaşık 1.300 adet sanayi işletmesi bulunmaktadır. Endüstriyel, evsel ve tarımsal kökenli atıksuların tamamı doğrudan ya da dolaylı olarak Ergene Nehri'ne deşarj edilmektedir. Bölgede yer alan köy, belde ve ilçe düzeyinde çok sayıda yerleşim merkezinin içinden geçen Ergene Nehri'nden tarımsal sulama amaçlı olarak da faydalanılmaktadır. Bunun sonucu su kirliliğine ek olarak toprak kirlenmesi, çoraklaşma ve tarımsal ürün kalitesinde bozulma da yaşanmaktadır. Bu çalışmada Meriç-Ergene Havzası merkezinde, kirlenici özelliklerine göre endüstriyel alan (Ind); endüstriyel+yerleşim bölgesi (IndR), tarım alanı (Agr) ve arkaplan (Bg) olmak üzere 4 bölge belirlenmiştir. Her bir örnekleme bölgesinde 3 adet örnekleme noktası seçilmiştir. Örnekleme noktalarının genel özellikleri ve koordinatları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1. Örnekleme noktalarının özellikleri

Örnekleme Alanı	Örnekleme Noktası	Koordinatlar	Özellikler
Endüstriyel (Ind)	Ind1	Lat: 41.282220 Long:27.979444	Havzanın güney doğusunda bulunan örnekleme bölgesi özellikle endüstrilerinden ve yerleşimlerden gelebilecek kirlenmelerin temsil edilebilmesi amacıyla seçilmiştir. Bu bölgede 3 adet tekstil ve kimya ağırlıklı organize sanayi bölgesi, 1 adet deri sanayi bölgesi olmak üzere OSB içinde ve tekil yaklaşık 600 adet dağınık endüstri bulunmakta ve yaklaşık 350.000 nüfuslu yerleşim yer almaktadır.
	Ind2	Lat: 41.171389 Long: 27.804167	
	Ind3	Lat: 41.188610 Long: 27.768890	
Endüstriyel+Yerleşim (IndR)	IndR1	Lat: 41.172174 Long: 27.500380	Havzanın ortasında, E-5 karayolu üzerinde yerleşmiş tekstil, gıda, deri, kimya, cam gibi karışık endüstrilerin etkisinin görülebilmesi amacıyla seçilmiştir. Bölgede yoğun ancak sıkışık olmayan geniş bir alana yayılı yaklaşık 400 adet sanayi tesisi ve yine sıkışık olmayan yerleşim yerleri mevcuttur.
	IndR2	Lat: 41.205833 Long: 27.526111	
	IndR3	Lat: 41.222500 Long: 27.725560	
Tarım (Agr)	Agr1	Lat: 41.421964 Long: 27.086272	Havzanın batısında kalan bu alandaki örnekleme noktaları sanayiden uzak tarım alanlarının yoğun olduğu bölgelerin etkisinin görülebilmesi amacıyla seçilmiştir. Alanda yapılan tarım buğday, ayçiçeği ve kanola ağırlıklıdır.
	Agr2	Lat: 41.440964 Long: 27.163096	
	Agr3	Lat: 41.293679 Long: 27.123328	
Arkaplan (Bg)	Bg1	Lat: 41.484368 Long: 28.004727	Havzanın kuzey doğusundaki bu örnekleme bölgesi, Ergene Nehri'nin kaynak noktasına yakın olup sanayi, tarım alanı ve yerleşimden uzak bir bölgedir. Havzanın rüzgar üstü bölgesinde olan alan, referans bölgenin temsil edilmesi amacıyla seçilmiştir.
	Bg2	Lat: 41.451945 Long: 27.723056	
	Bg3	Lat: 41.480774 Long: 27.873448	

2.2. Örnekleme

Belirlenen örnekleme noktalarından toprak örnekleri yüzey toprağını karakterize etmek üzere yüzeyden 0-5 cm derinlikten alınmıştır. Örneklemede çoklu örnek metodu kullanılarak aynı örnekleme noktası için en az 5 ayrı yüzeyden alınan numuneler karıştırılmış ve yaklaşık 1 kg toprak örneği polietilen torbalara konulmuştur. Toplanan yüzey toprağı örnekleri, laboratuvarında büyük parçalardan ayrıldıktan sonra, 2 mm elekten geçirilmiş, belirli miktar

alınarak nem, organik madde ve pH tayini yapılmış ve analize kadar hava geçirmez plastik torbalarda derin dondurucuda saklanmıştır.

Biyozileme çalışmasında, toplanan liken türü olarak bölgede en fazla görülmesi ve bilinen yüksek biyoindikasyon özellikleri nedeniyle benzer çalışmalarda sıklıkla kullanılan *Xanthoria parietina* seçilmiştir. Tür, tüm örnekleme noktalarının civarında tespit edilebilmiş ve örneklenebilmiştir. Likenler, substratı ile birlikte toprak partiküllerinin girişimini engellemek için yerden yaklaşık 1-1,5 m yükseklikte, ağaç gövdelerinden paslanmaz çelik spatula ile toplanmıştır. Her örnekleme noktasından 50x50 m'lik alanda, mevcut uygun ağaç türlerinin gövdelerinden kompozit olarak alınan yaklaşık 15-20 gram liken numunesi, polietilen torbalara konulmuş ve soğuk zincir ile laboratuvara transfer edilmiştir. Genel olarak numune alımında, belirlenen örnekleme noktasında liken örneklerinin tespit edildiği nokta baz alınarak çevresindeki 20-30 m²'lik alandan toprak numuneleri toplanmış, liken ve toprak numunelerinin eş zamanlı olarak aynı karakterde atmosferik ve kirlilik koşullarından etkilendiği düşünülen lokasyonlar olmasına dikkat edilmiştir.

2.3. Analitik prosedür

Toprak örneklerinde nem içeriği, pH ve organik madde içeriği tespit edilmiş, liken örneklerinde ise yalnızca nem içeriği belirlenmiştir. Nem içerikleri toprak ve liken örneklerinden alınan parçaların ön tartımı ve 103⁰C'de 24 saat etüvde beklettikten sonra yeniden tartımı şeklinde gerçekleştirilmiştir (Standard Methods of 2540-B). Toprak pH'ı için pH metre (WTW, PH315i/SET Model, Germany) kullanılmış olup su toprak oranı 2,5 olarak uygulanmıştır. Toprak ve liken örnekleri dondurarak kurutma yolu ile sudan ayrılmış, ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuş, alümina-silisik asit kolonundan geçirilerek fraksiyonlarına ayrılmış ve GC/MS ile analiz edilmiştir. Çalışmada 16 tür PAH (NaP, AcPy, AcP; Flu, PA, Ant, FL, Pyr, BaA, CHR, BbF, BkF, BaP, IND, DBA, BghiP); 15 tür PCB (PCB18, PCB20, PCB28, PCB31, PCB52, PCB44, PCB101, PCB153, PCB118, PCB149, PCB105, PCB138, PCB170, PCB180, PCB194); 18 tür OCP (ALD; α -BHC; β -BHC; δ -BHC; γ -BHC; p,p'-DDD; p,p'-DDE; p,p'-DDT; DIELD; ESLF-I; ESLF-II; ESULFATE; END; END AL; HEP; HEP EPOX; MEOCL, END KET) analizi toplam 144 numunede gerçekleştirilmiştir.

GC/MS'te kullanılan PAH metodunda 50⁰C kolon sıcaklığında enjeksiyon sıcaklığı 295⁰C'de tutulmuş, split mod ile 1,5 ml/dk akışta sıcaklık kademeli arttırılmıştır. PCB metodunda ise kolon sıcaklığı 70⁰C, enjeksiyon sıcaklığı 250⁰C'de tutulmuş olup splitless mod ile 1 ml/dk akışta kademeli sıcaklık artışı gerçekleştirilmiştir. OCP metodunda kolon sıcaklığı 50⁰C, enjeksiyon sıcaklığı 250⁰C'de tutulmuş, splitless modu ile 1 ml/dk akışta kademeli artışla ölçüm gerçekleştirilmiştir. Tüm numunelere internal standart uygulanmıştır. Çalışma içerisinde prosedür geri kazanma verimleri alan ve laboratuvar şahit numuneleri ve GC-MS kalite kontrol adımlarının tümü uygulanmıştır, PAH'lar için ortalama geri kazanım verimleri %81,4-%155,0 arasında, PCB'ler için %62,7 ile 91,64 arasında ve OCP'ler için %71,64 ile 119,91 arasında değişmiştir.

3. SONUÇLAR

Tablo 2 ile toprak ve liken örneklerinde elde edilen toplam PAH, PCB ve OCP konsantrasyon değerlerinin tanımlayıcı istatistikleri verilmiştir. Tablo 2 ile görüldüğü üzere PAH ve PCB

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

için genel olarak endüstriyel alanlarda yüksek değerler elde edilmiş, bununla birlikte OCP için tarımsal alanda toprak için ölçülen değerler daha yüksek olmuştur.

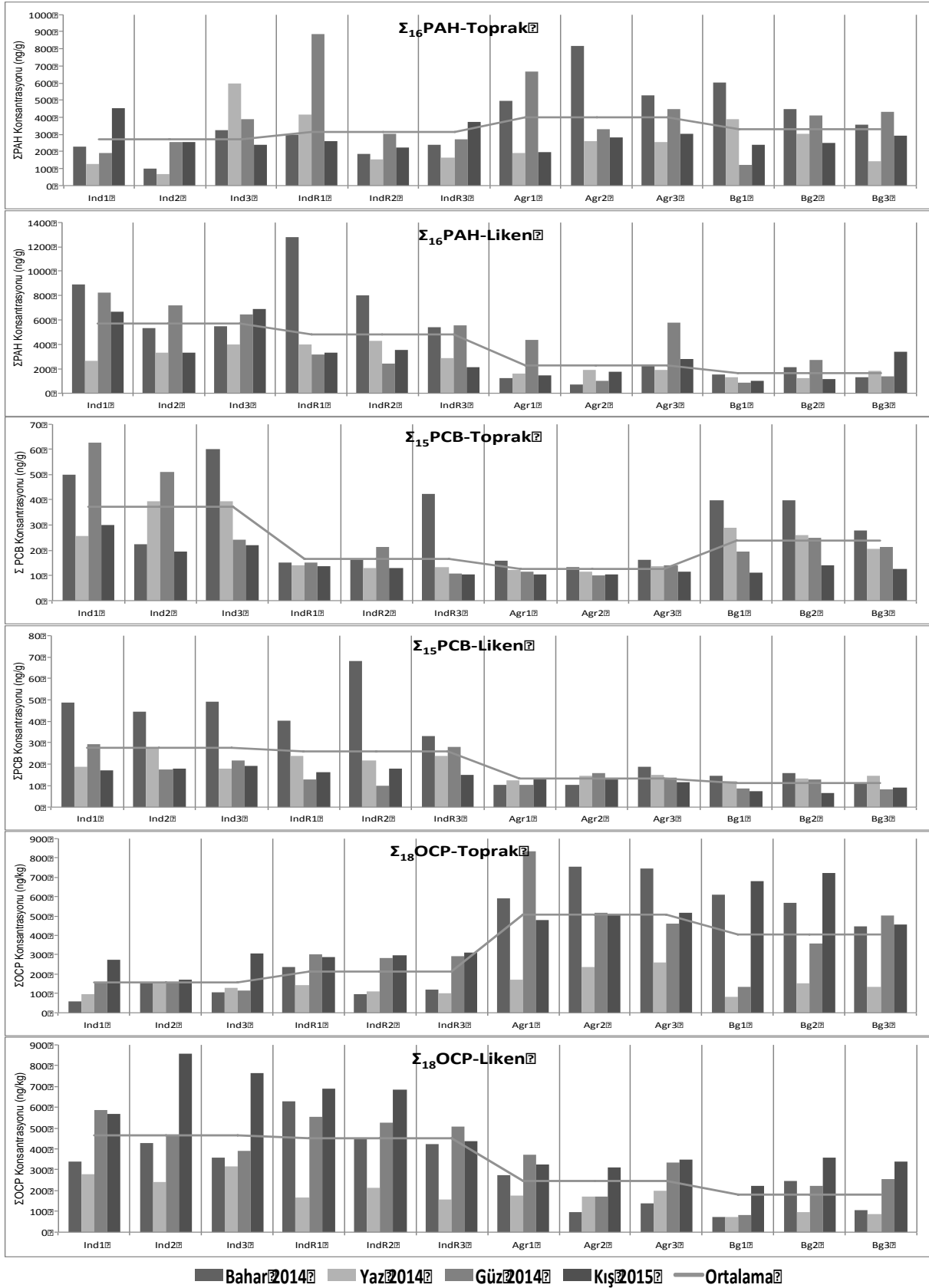
Şekil 1 ile sırasıyla toplam PAH, PCB ve OCP konsantrasyonlarının örnekleme noktalarında farklı mevsimler için aldığı ortalama değerler verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere toplam PAH konsantrasyonları likende daha yüksek değerler almıştır. Toprak örneklerinde, örnekleme noktalarına göre değişim ortalamalar açısından net olarak gözlenmezken liken konsantrasyonlarında endüstriyel alanlarda artan değerler açıkça gözlenmiştir. Her iki matrikste de Bahar ve Güz 2014 mevsimlerinde en yüksek değerlere rastlanmıştır.

Toplam PCB değerleri için ortalamalar açısından belirgin bir bölgesel eğilime rastlanmamıştır. PCB değerleri için de genel olarak ortalamalar açısından toprakta daha yüksek değerler elde edilmiş ve en yüksek değerleri alan mevsimler Bahar 2014 ve Kış 2015 periyodları olmuştur. Toplam OCP değerleri için özellikle toprak ve liken matrikslerinin aldıkları değerler ortalamalar açısından birbirine yakın olmuş ve toprak örneklerinde tarımsal ve arka plan alanlarından belirgin yüksek değerler rastlanmıştır. OCP değerleri için en yüksek değerler Güz 2014 ve Kış 2015 periyodlarında elde edilmiştir.

Tablo 2. Toplam PAH, PCB ve OCP değerleri için tanımlayıcı istatistikler*

Örnekleme Noktası	İstatistik	Σ_{16} PAH (ng/g)		Σ_{15} PCB (ng/g)		Σ_{18} OCP (ng/kg)	
		Toprak	Liken	Toprak	Liken	Toprak	Liken
Ind n=12	Maks.	598,05	890,28	62,85	48,97	307,71	855,87
	Min	69,61	262,39	19,34	17,06	59,05	240,35
	Medyan	245,90	597,29	34,77	20,53	153,28	410,58
	Ortalama	268,89	571,02	37,20	27,47	156,72	465,75
	Std. Sap.	153,47	203,99	15,55	12,65	70,97	192,66
IndR n=12	Maks.	887,55	1277,66	42,19	68,08	311,87	690,47
	Min	152,70	212,19	10,39	10,03	96,77	155,97
	Medyan	265,70	377,74	13,80	22,64	258,33	479,61
	Ortalama	313,74	480,07	16,48	25,94	215,18	453,28
	Std. Sap.	197,26	299,48	8,58	15,84	91,48	187,56
Agr n=12	Maks.	815,57	575,05	16,12	18,95	831,50	372,55
	Min	192,32	74,63	9,98	10,27	169,63	96,06
	Medyan	316,67	185,08	11,95	13,23	513,78	238,29
	Ortalama	398,06	224,77	12,52	13,29	505,67	243,74
	Std. Sap.	196,53	145,81	2,09	2,57	208,83	94,78
Bg n=12	Maks.	604,98	337,70	39,98	15,68	721,02	357,12
	Min	119,45	85,25	10,96	6,78	83,48	73,29
	Medyan	329,83	134,05	22,97	11,57	449,75	164,09
	Ortalama	331,91	165,04	23,86	11,24	402,90	179,83
	Std. Sap.	137,18	74,76	9,43	3,10	228,53	106,12

*Bold olan grup POP grupları ortalama açısından en yüksek değerleri alan gruptur.

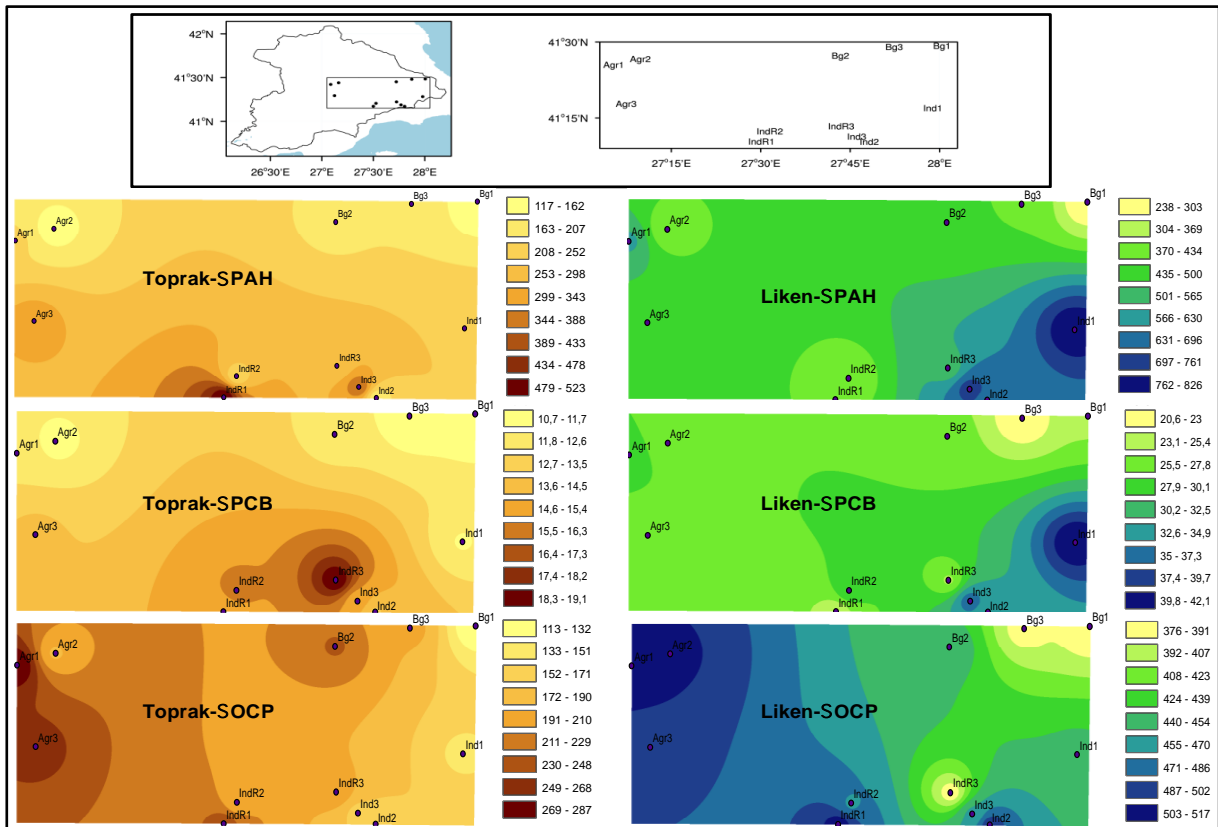


Şekil 1. Toplam PAH, PCB ve OCP değerlerinin mevsimsel değişimi

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Şekil 2 ile toplam örnekleme noktalarının harita üzerindeki yeri ve örnekleme noktalarından elde edilen ortalama toplam PAH, PCB ve OCP değerlerinin bölgesel değişimleri verilmektedir. Şekilden görüldüğü üzere PAH değerleri için toprak örneklerinde IndR alanında ve liken örneklerinde ise Ind alanında daha yüksek konsantrasyon değerlerine ulaşılmıştır. PCB konsantrasyonları için de benzer sonuçlara ulaşılmış, örnekleme alanının özellikle güney ve güneydoğu kısmında kalan endüstriyel, trafik ve yerleşim aktivitelerinin arttığı bölgelerde daha yüksek konsantrasyon değerleri elde edilmiştir. Bölgesel değişimler arasında en yüksek farka liken örnekleri için ulaşılmıştır. OCP değerleri için ise bölgesel değişim açısından farklı bir durum söz konusu olup, OCP değerleri gerek toprak gerekse liken örneklerinde bölgenin özellikle batı kısmında kalan tarımsal alanlarda daha yüksek seviyelere ulaşılmıştır. Liken örnekleri için erişilen konsantrasyon değerleri daha yüksek olmuş ve daha geniş alana yayılan bir yüksek konsantrasyon dağılımı gözlenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçların özellikle farklı matrisler için literatür değerleri ile karşılaştırılması örnekleme, analitik teknik, analizi yapılan izomer ya da konjener sayılarının farklılıkları nedeniyle oldukça zor olmasına rağmen dünyada farklı lokasyonlarda toprakta ve biyoindikatör olarak likenlerde yapılan birçok çalışma sonuçları ile genel bir karşılaştırma yapılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen değerler literatür değerleri ile karşılaştırıldığında, PAH değerleri açısından çalışmadan elde edilen değerlerin örnekleme alanı kirlenici kaynak özellikleri ile uygun seçildiğinde literatür değerleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Aichner vd., 2015, Augusto vd. 2010; Nam vd. 2008).



Şekil 2. Toplam Ortalama PAH (ng/g), PCB (ng/g) ve OCP (ng/kg) değerlerinin bölgesel değişimi

PCB konsantrasyonları tespiti çalışmalarında pek çok farklı değere rastlanmıştır. Çalışmada elde edilen değerler literatür değerleri ile genel olarak uyumlu iken, Türkiye’de yapılmış çalışmalar ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada Bursa’da yapılmış bir çalışmadan daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Salihoğlu vd., 2011 tarafından yapılan bu çalışmada, Bursa’da endüstriyel alandan alınmış toprak örneklerinde yapılan 83 tür PCB ölçümünde konsantrasyon aralığı 0,21-5,46 ng/g olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada ise bu aralık endüstriyel alan için 19,34-62,85 ng/g seviyesinde olup bu çalışmada arka plan olarak seçilen alanda bile ölçülen değerler daha yüksek olmuştur. Türkiye’de gerçekleştirilmiş bir başka çalışmada, Bozlaker, 2008 tarafından, İzmir Aliğa endüstriyel alanından toplanan 48 toprak numunesinde yaz ve kış aylarında PAH, PCB ve OCP ölçümleri yapılmıştır. PAH değerleri 11(kırsal alan)-4628 (endüstriyel alan) ng/g arasında tespit edilmiştir. Bu değerler endüstriyel alan ortalaması için bu çalışmada elde edilen bulgulardan daha yüksek olmuştur. Meriç-Ergene Havzası’nda yapılan çalışmada örnekleme noktaları arasındaki fark hiçbir POP türü için bu kadar geniş bir aralıkta değişmemiştir. Çalışmada 41 tür PCB toplam konsantrasyonu kırsal alanda ortalama 0,23 ng/g, endüstriyel alanda 805 ng/g olarak tespit edilmiştir. Bu bulgular bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ile uyumlu ve endüstriyel alan için daha yüksek sonuçlar olmuştur. Çalışmada 15 tür OCP tespiti yapılmış, DDD ve DDT değerleri oldukça yüksek seviyelerde elde edilmiştir (sırasıyla 1062 ng/kg ve 100071 ng/kg). Bunun dışındaki OCP türlerinin toplamı ortalama 800 ng/kg seviyesinde olmuştur. Bu çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında yine İzmir’de yapılan çalışmada daha yüksek sonuçlara rastlandığı söylenebilir.

Bu çalışmada elde edilen toprak örneklerinde PAH, PCB ve OCP ölçümler, birçok çalışmada özellikle endüstriyel alanlarda elde edilen değerlerle uyumludur. Örneğin; Mahmood vd. 2014 tarafından yapılan çalışmada, 28 noktada tarımsal alanda 33 tür PCB ölçümü yapılmış ve 0,7-30,5 ng/g aralığında değerler elde edilmiştir ki bu çalışmada elde edilen değerlerden daha düşük sonuçlar olmuştur. Tarcau vd. 2013, çalışmasında Kuzeydoğu Romanya’da toprak numunelerinde 15 tür OCP ölçümü yapılmış ve 5,5-89 ng/kg aralığında değerler elde edilmiştir ve bu çalışma sonuçları ile uyumlu ve daha düşük değerler olmuştur. Liken değerleri için de PAH konsantrasyonu tespiti ile ilgili birçok çalışmaya rastlanmış ve genellikle endüstriyel ve şehir alanlarında yapılan ölçümler için elde edilen sonuçlarla uyumlu değerlere ulaşılmıştır (Augusto vd. 2010; Klanova vd. 2009; Augusto vd., 2010; Guidotti vd. 2003). Ancak liken örneklerinde PCB ve OCP seviyeleri ile ilgili literatürde çok çalışmaya rastlanmamıştır. Genel olarak literatürde POP değerleri için bu çalışmaya benzer sonuçlar elde edildiği ve çoğu zaman likende elde edilen seviyelerden daha yüksek değerlere ulaşıldığı raporlanmıştır (Zhu vd., 2015).

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Meriç-Ergene Havzası kıymetli tarım arazilerine ve yeraltı suyu olanaklarına sahip olması gibi özellikleri ile geçmişte kırsal ve tarım ağırlıklı bir ekonomiye sahipken, arazisinin uygunluğu, İstanbul’a yakınlığı ve ihracat ve ithalat konularındaki ulaşım kolaylıkları nedenleriyle özellikle tekstil ve kimya sanayi gibi bol su ihtiyacı olan sektörler açısından son 50 yılda yoğun bir endüstrileşmeye sahne olmuş ve neticede büyük miktarda göç almaya başlamıştır. Havzayı oluşturan Ergene Nehri’ndeki antropojenik kaynaklı kirlenme, son yıllarda gerek bölge halkı gerekse ulusal yönetim düzeyinde oldukça dikkat çekici hale gelmiş ve havzanın iyileştirilmesi ve yaşanabilir hale getirilebilmesi için 2000’li yılların başından itibaren oldukça önemli adımlar atılmıştır. Bu çalışma ile Meriç-Ergene Havzası’nda ilk kez

olarak sistematik bir biçimde planlanmış örnekleme çalışması ile toprak ve likende eş zamanlı olarak POP tespiti yapılarak bölgedeki kirliliğin seviyesi tespit edilmiştir.

Çalışmadan elde edilen bulgulara göre, toprak ve liken örneklerinin kirlilik indikasyon seviyeleri birbiri ile karşılaştırılabilir değerlerde ve belirli bir aralıkta değişmiştir. Çalışmada liken için tespit edilen değerler örnekleme noktasına göre değişmekle birlikte, genel olarak toprak numunesinden elde edilen sonuçlardan daha yüksek olmuştur. Zamana bağlı değişim incelendiğinde, mevsimsellik açısından en yüksek farka PAH ve toprak numuneleri için rastlanmıştır. Genel olarak tüm POP türleri için en yüksek değerlere Güz 2014 ve Kış 2015 periyotlarında rastlandığı söylenebilir.

Örnekleme alanında en az kirliletiçi kaynağa sahip alanlardan alınan numunelerle en kirlili alanlardan alınan numuneler arasındaki en büyük fark PAH konsantrasyonları ve liken için tespit edilmiştir. PAH ve PCB değerleri hem toprak hem de liken örnekleri için örnekleme alanının güney ve özellikle güney doğu bölgesinde kalan endüstriyel alanlarda daha yüksek seviyelerde elde edilmiştir. Bu bölgeler, endüstriyel, trafik ve yerleşim aktivitelerinin en yüksek olduğu ve gerek su kirliliği gerekse hava kirliliği açılarından en yüksek çevresel problemlerin yaşandığı bölgelerdir. Bu bölge, yaklaşık toplam 1.000 adet sanayi tesisini barındırmaktadır. Havzada yapılan ancak belirli bir envantere dayalı olmayan araştırmalar neticesinde, bölgede özellikle tekstil boyama faaliyetlerinde PCB içeren boyaların kullanımının arttığı belirtilmiştir ki, havzada sanayi tesisleri sektörleri açısından %50 ile en yüksek ağırlık tekstil sektörüdür ve kumaş ve iplik boyama aktiviteleri bölgedeki en yoğun sanayi faaliyetleri arasındadır. Diğer taraftan örnekleme noktaları arasındaki fark daha az belirgin olmakla birlikte, OCP seviyeleri için tarımsal aktivitenin yoğunlaştığı bölgelerde daha yüksek değerlere rastlandığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak tarımsal aktivitelerde kullanılan pestisitler olduğu düşünülmüştür. Bir sonraki aşamada, çalışmada elde edilen bulgularla bireysel POP türlerinden kaynak tespitine yönelik modelleme çalışmaları gerçekleştirilecek ve insana maruziyeti ile ilgili hesaplamalar yapılarak bölgedeki kirliliğin kaynakları ve sonucu ile ilgili daha belirgin sonuçlara varılabilecektir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 112Y070 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

Aichner, B., Bussian, B. M., Lehnik-Habrink, P., Hein, S., 2015. Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils. *Environmental Pollution*, 203, 31–39.

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

Bozlaker, A., 2008. A Study of Semi-Volatile Toxic Organic Air Pollutants in Aliğa Heavy Industrial Region, (Doktora Tezi), Dokuz Eylül University Graduate School Of Natural And Applied Sciences.

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2007. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners-A mass balance approach-3., An update. *Science of the Total Environment*, 377, 296-307.

Cindoruk, S. S. ve Tasdemir, Y., 2014. The investigation of atmospheric deposition distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in Turkey. *Atmospheric Environment*, 87, 207-217.

Conti, M. E., Cecchetti, G., 2011. Biological monitoring: Lichens as bioindicators of air pollution asses-a review, *Env. Poll.*, 114,471-492.

De Nicola, F., Claudia, L., MariaVittoria, P., Giulia, M., Anna, A., 2011. Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: Source diagnostic and toxicity assessment, *Atmospheric Environment*, 45, 1428-1433.

Guidotti, M., Stella, D., Owezarek, M., de Marco, A., De Simona, C., 2003. Lichens as polycyclic aromatic hydrocarbons bioaccumulators used in atmospheric pollution studies, *J. Chromatogr. A*, 985, 185–190.

Guo L., Uiu Y., Zhang G., Zheng G.J., Lam P.K.S., Li X. 2008. Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China. *Environ Pollut*,152, 604–611.

IARC, (2010). Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. In: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 92. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France.

Keymeulen, R., Gorgenyi, M., Heberger, K., Priksane, A., Van Langenhove, H., 2001. Benzene, Pressure, ethyl benzene and xylenes in ambient air and *Pinus sylvestris* L. Needles: a comparative study between Belgium, Hungary and Latvia. *Atmospheric Environment*, 35, 6327–6335.

Klanova, J., Cupr, P., Barakova, D., Seda, Z., Andel, P., Holoubek, I., 2009. Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? *Environmental Pollution*, 157, 3248–3254.

Landers, D. H., Simonich, S., Jaffe, D., Geiser, L., Campbell, D. H., Schwindt, A., Schreck, C., Kent, M., Hafner, W., Taylor, H. E., Hageman, K., Usenko, L., Schrlau, J., Rose, N.,

Blett, T., Erway, M. M., 2008. The Fate, Transport and Ecological Impacts of Airborne Contaminants in Western National Parks. EPA/600/R-07/138. http://www.nature.nps.gov/air/Studies/air_toxics/wacap.cfm.

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

Liu, G., Zhang, G., Li, J., Li, X., Peng, X., Qi, S., 2006. Spatial distribution and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) using semi-permeable membrane

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015 7-9 Ekim 2015, İZMİR

device (SPMD) and pine needles in the Pearl River Delta, South China. *Atmospheric Env.*, 40, 3134–3143.

Llopa, E., Pinho, P., Matosa, P., Pereira, M. J., Branquinho, C., 2012. The use of lichen functional groups as indicators of air quality in a Mediterranean urban environment. *Ecological Indicators*, 13, 215–221.

Mahmood, A., Syed, J. H., Malik, R. N., Zheng O., Cheng, Z., Li J., Zhang, G., 2014. PCBs in air, soil, and cereal crops along the two tributaries of River Chenab, Pakistan: Concentrations, distribution, and screening level risk assessment. *Sci Tot Env*, 481, 596–604.

Migaszewski, Z. M., Galuszka, A., Paslawski, P., 2002. Polynuclear aromatic hydrocarbons, Phenols, and Trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Environmental Intertional*, 28, 303–313.

Moteley-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Teil, M.J., Blanchard, M., Chevreuil, M., 2004. Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France. *Chemosphere*, 55, 555-565.

Nam, J. J., Thomas, G. O., Jaward, F. M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K. C., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere*, 70, 1596-1602.

NIP, (2008) National Integration Plan Turkey NIP, Türkiye Cumhuriyeti Çevre Ve Orman Bakanlığı Kalıcı Organik Kirleticilere (Kok'lar) İlişkin Stockholm Sözleşmesi İçin Ulusal Uygulama Planı, Acara, A., Project No.: Gf/Tur/03/008.

Özcan, S., Aydın, M. E., 2009. Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in urban air of Konya, Turkey. *Atmospheric Research*, 93, 715–722.

Park, J. S., Wade, T. L., Sweet, S. T., 2002. Atmospheric deposition of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 36, 1707–1720.

Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., Aksoy, E., Tasdemir, Y., 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92, 724-732.

Shenugova, P., Klanova, J., Holoubek, I., 2007. Residues of organochlorinated pesticides in soils from the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 146, 257-261.

Standard Methods, 2005. Eaton AD, Clesceri LS, Rice EW, Greenberg AE. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 2005; 21st ed., Centennial Edition, American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF).

6. Ulusal Hava Kirliliği ve Kontrolü Sempozyumu-2015
7-9 Ekim 2015, İZMİR

Tarcau, D., Cucu-Man, S., Boruvkova, J., Klanova, J., Covaci, A., 2013. Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Science of the Total Environment*, 456–457, 317–324.

U.S. EPA, (2002). U.S. Environmental Protection Agency, The foundation for global action on persistent organic pollutants: A United States perspective. EPA/600/P-01/003F, NCEA-1200.

Wang, X. P., Yao, T. D., Cong, Z. Y., Yan, X. L., Kang, S. C., Zhang, Y., 2006. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central- Himalayas, China. *Science of the Total Environment*, 372, 193–202.

Wang, Z., Chen, J., Qiao, X., Yang, P., Tian, F., Huang, L., 2007. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban to rural soils: a case study in Dalian, China. *Chemosphere*, 68, 965-971.

Zhu, N., Schramm, KW., Wang, T., Henkelmann B., Fu J., Gao, Y., Jiang G., 2015. Lichen, moss and soil in resolving the occurrence of semi-volatile organic compounds on the southeastern Tibetan Plateau, China. *Science of The Total Environment*, 518–519, 15, 328–336.

Zhu, X., Pfister, G., Henkelmann, B., Kotalik, J., Bernhoft, S., Fiedler, S., Schramm, K-W., 2008. Simultaneous monitoring of profiles of Polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated air with semipermeable membrane devices and spruce needles. *Env. Pollution*, 156, 461-466.