

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KABAK TÜRLERİNİN TOPRAKTAKİ DDT VE TÜREVLERİNİ BÜNYESİNE  
ALMA MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif KOÇ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**AĞUSTOS 2019**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KABAK TÜRLERİNİN TOPRAKTAKİ DDT VE TÜREVLERİNİ BÜNYESİNE  
ALMA MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elif KOÇ  
(162082110)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN**

**AĞUSTOS 2019**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162082110 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Elif KOÇ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KABAK TÜRLERİNİN TOPRAKTAKİ DDT VE TÜREVLERİNİ BÜNYESİNE ALMA MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN**  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Orhan Taner CAN**  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Siddık CİNDORUK**  
Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi :** 23 Ağustos 2019

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**  
Bursa Teknik Üniversitesi

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

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Elif KOÇ

İmzası :

X X X X



*Değerli Aileme,*

## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, 3 yıl boyunca değerli bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam; Prof. Dr. Mehmet İŞLEYEN'e, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen ve hayatımın bundan sonrası içinde bana ışık olan Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm hocalarından Dr. Öğr. Üyesi Ayşe KALEMTAŞ hocama, tohumları tedarik etmem noktasında bana yardımcı olan arkadaşım Arife OKUR'a, tezimin hasat döneminde türlü zorluklara rağmen yardımını esirgemeyen arkadaşım Özkan BEYAZ'a, laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan Arş. Gör. Okan KARATAŞ'a, özellikle tezimin son aşamalarında yaşadığım zorluklarda daima yanımda olan dostum Sabriye SİVRİ'ye ve çalışmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın bir bölümü 117Y363 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Ağustos 2019

Elif KOÇ

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	vii
SEMBOLLER .....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Pestistler .....	2
1.2 Fitoremediasyon Bitkisi: Kabak .....	5
<b>2. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>9</b>
2.1 Materyal .....	9
2.1.1 Bitki.....	9
2.1.2 Toprak .....	10
2.2 Metot .....	10
2.2.1 Tohumların çimlendirilmesi.....	10
2.2.2 Kullanılacak toprağın hazırlanması .....	12
2.2.3 Bitkilerin ekilmesi ve bakımı .....	13
2.2.4 Bitkilerin hasadı .....	15
2.2.5 Numune hazırlama süreci.....	17
2.2.6 DDE analizleri.....	18
2.2.7 LC/MS QTOF analizleri .....	19
<b>3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>20</b>
3.1 DDE Miktarı.....	20
3.2 Bitki Biyokütle ve Öz Suyu Toplama .....	22
3.3 Kabak Bitki Öz Suyundaki Maddeler .....	23
3.4 Kabak Bitki Öz Suyu Kromotogramları.....	25
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>30</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>32</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>39</b>



## KISALTMALAR

<b>BHC</b>	: Benzenheksaklorür
<b>DDT</b>	: Dichloro-diphenyl-trichloroethane
<b>DDE</b>	: Dichloro-diphenyl-dichloroethylene
<b>DDD</b>	: Dichloro-diphenyl-dichloroethane
<b>ECD</b>	: Elektron yakalayıcı dedektör
<b>GC</b>	: Gas Chromotography
<b>g</b>	: Gram
<b>IS</b>	: İç Standart
<b>KOK</b>	: Kalıcı Organik Kirletici
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>mg</b>	: Miligram
<b>ng</b>	: Nanogram
<b>PAH's</b>	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
<b>PCB</b>	: Poliklorlu Bifeniller
<b>P,p'-DDD</b>	: p,p'-diklorodifenildikloroetan
<b>P,p'-DDE</b>	: p,p'-diklorodifeniltrikloroetilen
<b>P,p'-DDT</b>	: p,p'-diklorodifeniltrikloroetan
<b>ppb</b>	: Milyarda bir parça
<b>US-EPA</b>	: Amerikan Çevre Ajansı
<b>SPE</b>	: Solid Phase Extraction

## SEMBOLLER

$\mu\text{l}$	: Mikrolitre
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	: Kalsiyum Nitrat
$K_{ow}$	: Oktanol \ su etkileşim kat sayısı
$\text{KNO}_3$	: Potasyum Nitrat
$M$	: Mol
$\text{MeOH}$	: Metanol
$\text{MgSO}_4$	: Magnezyum Sülfat
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	: Sodyum Sülfat
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	: Amonyum Dihidrojen Fosfat

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1</b> : Stockholm sözleşmesi ile yasaklanan kalıcı organik kirleticiler ve kimyasal özellikleri. ....	<b>4</b>
<b>Çizelge 2.1</b> : Kartuş filtreden geçirilen bitki öz suyu miktarları. ....	<b>18</b>
<b>Çizelge 2.2</b> : LS\MS QTOF taşıyıcı gaz gradyanı. ....	<b>19</b>
<b>Çizelge 3.1</b> : Ortalama bitki biyokütleleri ve ortalama bitki öz suyu debisi. ....	<b>22</b>
<b>Çizelge 3.2</b> : Çalıştırılan bitki numune grupları. ....	<b>24</b>
<b>Çizelge 3.3</b> : Black Beauty türü kabak öz suyunda tanımlanan maddeler. ....	<b>26</b>
<b>Çizelge 3.4</b> : Black Beauty türü kabak öz suyunda tanımlanamayan maddeler. ....	<b>27</b>
<b>Çizelge 3.5</b> : Bitki öz suyundaki markerlerin black beauty ile karşılaştırılması. ....	<b>29</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : DDT ve metabolik ürünler .....	5
Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan tohumlar.....	9
Şekil 2.2 : Çalışmanın yapıldığı arazinin uydu görüntüsü.....	10
Şekil 2.3 : Çalışma için çimlendirilen tohumlar .....	11
Şekil 2.4 : Hoogland çözeltisi içeren cam tüplere alınan bitkiler .....	11
Şekil 2.5 : Bitkiler için laboratuvarında hazırlanan büyüme ortamı.....	12
Şekil 2.6 : Tarlaya ekilen bitkiler .....	13
Şekil 2.7 : Bitkilerin ekim işleminden 25 gün sonraki hali .....	14
Şekil 2.8 : Bitkilerin ekim işleminden 40 gün sonraki hali .....	14
Şekil 2.9 : Bitkilerin ekim işleminden 60 gün sonraki hali .....	15
Şekil 2.10 : Bitkilerin hasat edilmeden önceki halleri.....	15
Şekil 2.11 : Bitki öz sularının toplanması işlemi.....	16
Şekil 2.12 : SPE filtre düzeneği .....	17
Şekil 2.13 : Analizlerde kullanılan LC\MS QTOF cihazı .....	19
Şekil 3.1 : DDE ve IS pikleri .....	20
Şekil 3.2 : DDE kalibrasyon eğrisi .....	21
Şekil 3.3 : Numunelerde görülen IS piki .....	21
Şekil 3.4 : Numunelerin bitki öz suyu analizlerine göre gruplandırılması .....	25
Şekil 3.5 : Bitki türleri için kromatogramlar .....	25
Şekil 3.6 : Black Beauty ve Golden Türündeki Marker'lerin karşılaştırılması .....	28
Şekil 3.7 : Black Beauty öz suyundaki M/z = 414,21090 ve 340,30429.....	30

# KABAK TÜRLERİNİN TOPRAKTAKİ DDT VE TÜREVLERİNİ BÜNYESİNE ALMA MEKANİZMASININ ARAŞTIRILMASI

## ÖZET

DDT Türkiyede 1985 yılında yasaklanana kadar yaygın olarak kullanılmıştır. Toprağa atılan DDT zamanla biyotik ve abiyotik yollarla DDD ve DDE gibi 2 metabolik ürüne dönüşür ve bunlar kalıcı organik kirleticiler (KOK) olarak bilinirler. Fitoremediyasyon dışındaki bütün teknolojilerin KOK ile kirlenmiş alanların remediasyonunda kullanılması hem etkisiz hem de çok pahalıdır. Daha önce yapılan çalışmalarda Cucurbita pepo ssp. pepo (Black Beauty) türü kabakların DDE ile kirlenmiş topraklarda yetiştirildiğinde, DDE'yi yapısında etkin biriktirme potansiyeli ve özelliğinin olduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu tür kabakların bu işi nasıl yaptığı ile ilgili mekanizma henüz aydınlatılamamıştır.

Bu çalışma, DDE içermeyen topraklarda yetişen Cucurbita pepo ssp. pepo (Black Beauty) kabak türünün bitki öz suyunda DDE'yi bağlama potansiyeli olabilecek iz maddeleri araştırır. Ayrıca Black Beauty bitki öz suyundaki iz maddeler daha az DDE biriktiricisi olan Golden, Lebanese, De Nice, Patty Green kabak türleri ile de karşılaştırılmıştır. Bitkiler gerçek alanlara 2 yıl boyunca ekilip, 77 günlük büyüme periyodu sonunda hasat edilerek bitki öz suyu toplanmıştır. Bitki ve topraktaki DDE içeriği GC/ $\mu$ -ECD ile ölçülmüştür. Bitki öz suyundaki iz maddeler LC/MS Q-TOF ile taranarak EZInfo programı kullanılarak iz maddeler Black Beauty ile karşılaştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** Cucurbita, DDE, DDD, DDT, KOK

## INVESTIGATION OF DDT UPTAKE MECHANISMS FROM SOIL BY CUCURBITA PEPO SUBSPECIES

### SUMMARY

DDT (2,2-bis(chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane) was widely applied in Turkey until being banned in 1985. In soil, p,p'-DDT can be biotically and abiotically converted to 2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethane (p,p'-DDD) and 2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p'-DDE) residues which are classified as persistent organic pollutants (POPs). Except phytoremediation, application of many in situ remediation technologies for POPs contaminated soils are both ineffective and expensive. Previous studies have shown that Cucurbita pepo ssp. pepo (Black Beauty) has a significant and unique potential to accumulate weathered p,p'-DDE from contaminated soil. However, the mechanism of POP uptake by Cucurbita pepo ssp. pepo remains unknown.

This research investigates possible markers which might be responsible for p,p'-DDE binding potential in xylem saps of Cucurbita pepo ssp. pepo (Black Beauty) plants grown in soil not having p,p'-DDE in it. The markers in xylem saps of Black Beauty were compared with Golden, Lebanese, De Nice, Patty Green of Cucurbita pepo subspecies known as not good p,p'-DDE accumulator. Field experiments were conducted to collect xylem saps of the plants. Cucurbita pepo subspecies were planted in the field of two consecutive years. The plants were harvested after 77-day of growth and p,p'-DDE contents were measured in soil and plants with GC/ $\mu$ -ECD. Possible markers in xylem saps of the plants were scanned with LC/MS q-TOF and compared with Black Beauty using EZInfo.

**Keywords:** Cucurbita, DDE, DDD, DDT, POPs

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun son bir kaç yüzyılda hızla artması gıda sektörüne olan talebi de beraberinde getirmiştir. Artan talebi karşılamak için özellikle tarım sektöründe ürün çeşitliliğini ve verimi arttırmak amacıyla bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bunların başında da bitki gelişimini etkileyen; böcek, yabancı ot, kemirici hayvan gibi farklı zararlılara karşı önlem almak için kullanılan pestisitler gelmektedir. Pestisitler, zararlı organizmaları kontrol altında tutmak, engellemek veya zararlarını minimize etmek için kullanılan madde veya maddelerden oluşan karışımlardır. Pestisitler, virüs, bakteri gibi biyolojik ajan, kimyasal bir madde, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilmektedir [1].

Dünyada genel olarak bilinen çevresel organik kirleticilerin başında tarım amaçlı kullanılan fosfor ve klor içeren pestisitler gelmektedir. Yaygın olarak kullanılan fosfor ve klor içeren pestisitler çevresel açıdan birçok olumsuz etkiye sahiptir. Suda çözünürlüğü çok az olan ve biyolojik olarak parçalanamayan bu pestisitler çok uzun yıllar toprakta kalabilen kalıcı organik kirleticilerdendir (KOK). Özellikle klorlandırılmış hidrokarbonlardan biri olan DDT ve türevleri oldukça kararlı bileşikler oldukları için parçalanma süreçleri de oldukça yavaş gerçekleşmektedir[2].

Uluslararası topraktaki miktarlarının azaltılması hedeflenen, klorlanmış organik pestisitlerden biri olan DDT'nin büyük ölçekte üretimine 1942'de sivrisineklerle mücadele amaçlı başlanmıştır. 1942 yılından bugüne kadar üretilen toplam klorlanmış organik pestisit miktarının 3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [3].

Yapılan literatür araştırmasında ülkemizde de 1985'li yıllarda kullanımı yasaklanan DDT ve türevleri gibi kalıcı organik pestisitlerin günümüzde hala kalıntılara rastlandığı görülmektedir.

Diomond ve Owen [4] 1967 yılında Maine ormanlarında DDT üzerine yaptıkları çalışmada alana uyguladıkları kirleticinin 1993 yılında aldıkları toprak numunelerinde 34 yıl geçmesine rağmen hala toprakta %51'nin bulunduğunu tespit etmişlerdir.

İspanya'da 1996 yılında Ulusal Donana Parkı'ndan toplanan 53 adet Flamingo yumurtasında yapılan analizlerde p,p'DDT, p,p'DDE ve PCB'ler tespit edilmiştir [5].

Kanada'da 1986-1988 yılları arasında toplam 602 hayvansal ürün organik fosforlu, organik klorlu ve endüstriyel organik kirleticiler açısından analiz edilmiştir. İncelenen hayvan yağ dokularında şu altı bileşik tespit edilmiştir; DDE, dieldrin, lindane, PCP, pentaklorafenol ve tetraklorafenol. Bu kirleticiler arasında en sık karşılaşılan pentaklorafenol olup incelenen numunelerin %35'inde saptanmıştır. En sık karşılaşılan ikinci kirletici ise DDE olup numunelerin %21'inde rastlanmıştır. Diğer tüm kirleticiler ise numunelerin %10'dan daha azında belirlenmiştir [6].

Ülkemizde 1985'te yasaklanmış olmasına rağmen farklı bölgelerden toplanan sediment [7], su [8, 9], bal [10], midye [11] ve toprak [12] örneklerinde DDT ve bozulma ürünlerinin hala varlığına rastlanmaktadır.

Bitkiler yardımıyla inorganik ve organik kirleticilerin hava, su ve toprak ortamında uzaklaştırılması fitoremediasyon olarak bilinir. Farklı kirleticilerle kirlenmiş toprağa ekilen bitkiler, bu kirleticileri önce köklerinde biriktirerek sonrasında bitkinin üst kısımlarına doğru taşıyabilmektedirler. Kabak türlerinin furan ve dioxin gibi kalıcı organik kirleticileri yapısında biriktirdiği ilk kez ortaya konmuştur [13].

Sonrasında yapılan çalışmalar da ise kabak türlerinin topraktaki DDE, PCBs ve klordan gibi kirleticileri biriktirme özelliği olduğu, squash türü kabak, karpuz ve kavun gibi bitkilerin ise bu özelliğinin olmadığı vurgulanmıştır [14-16].

## **1.1 Pestisitler**

Pestisitler bitkilerin gelişim süreçlerini etkileyen böcek, yabancı ot, kemirici hayvan, fungus gibi farklı zararlılara karşı önlem almak, zararlı organizmaları kontrol altında tutmak, engellemek veya zararlarını minimize etmek için kullanılan madde veya maddelerden oluşan karışımlardır. Pestisitler, virüs, bakteri gibi biyolojik ajan, kimyasal bir madde, dezenfektan ya da herhangi bir araç olabilmektedir [1]. Bitkilerin üretimi veya besinlerin depolanması sırasında bitkilere zarar veren ve besin maddelerini bozan zararlıları yok etmek için kullanılan pestisitlerle ilgili en belirgin sorun zararlılara olduğu kadar yaşayan diğer canlılar ve insanlar için de toksik olmasıdır [17].

Meyve üretiminde verimi artırmak için fungusit, insektisit gibi ilaçlar kullanılırken, yabancı ot öldürücü herbisitler ise tarla bitkilerinin üretiminde ağırlıklı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde en fazla kullanılan pestisit türü insektisitlerdir [18].



Tarım amaçlı kullanılan fosfor ve klor içeren insektisitler dünya genelinde en iyi bilinen çevresel organik kirleticilerdendir. Bu pestisitler çok uzun yıllar biyolojik parçalanmaya uğramadan toprakta kalan, lipit ve organik maddelere ilgisi yüksek, sudaki çözünürlüğü az olmasından dolayı KOK (kalıcı organik kirletici) olarak adlandırılırlar [2].

Doğal sistemlerin maruz kaldıkları en sorunlu kimyasallar kalıcı organik kirleticiler olup, onları tehlikeli kılan özellikle şu üç niteliğe sahip olmalarıdır; toksitite, kalıcılık ve biyoakümülyasyon. KOK'lar yayıldıkları alanı ve yakın çevreyi kirlettikleri gibi, nehirler, hava akımları ve okyanus akıntıları yolu ile de binlerce kilometre mesafe giderek uzak çevreleride kirletebilmektedirler [19].

KOK'ların suda çözünürlüklerinin yok denecek kadar az olmasına rağmen yağ da haliyle de yağ içeren dokularda yüksek oranda çözünmesi ve birikim yapması sağlık açısından oldukça zararlı etkilere neden olmaktadır [20, 21].

Kalıcı organik kirleticilerin, doğal yaşamı ve insan yaşamını tehdit ettiğine dair açık kalıcı bilimsel kanıtlar bulunmaktadır.KOK'ların insan yapısına geçmesinde ki en önemli kaynak gıdalardır. Kalıcı organik kirleticiler, fetüse plenta yoluyla, bebeğe ise anne sütüyle geçebilmektedir [22].

Birleşmiş Milletler Çevre Programı-UNEP tarafından hazırlanan, kalıcı özellik göstermelerinden dolayı çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen maddelerin kullanımına sınırlama ve yasaklama getiren KOK'lara ilişkin 17 Mayıs 2004 tarihinde yürürlüğe giren Stockholm Sözleşmesi küresel nitelikli bir anlaşmadır. Bu sözleşme ile çevreyi ve insan sağlığını kalıcı organik kirletici maddelerden ve zararlı etkilerinden korumaktır. Toplam 179 ülkenin taraf olduğu Sözleşme'yi ülkemiz 23 Mayıs 2001 tarihinde imzalanmış ve 12 Ocak 2010 tarihi itibariyle taraf olmuştur. Bu sözleşme ile yüksek çevresel risk içeren 22 kalıcı organik kirletici uluslararası yasaklanmıştır. Birçok ortak noktası bulunan yüksek çevresel risk oluşturan bu kimyasallar ve özellikleri Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

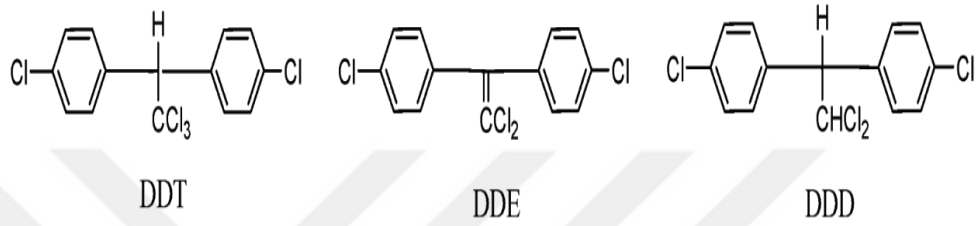
**Çizelge 1.1** : Stockholm sözleşmesi ile yasaklanan kalıcı organik kirleticiler ve kimyasal özellikleri.

KİRLETİCİ ADI	MOLEKÜL FORMÜLÜ	MOLEKÜL AĞIRLIĞI g mol <sup>-1</sup>	SUDA ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ µg/L (25°C)	HENRY SABİTİ atm m <sup>3</sup> /mol (25°C)	Log Kow
Aldrin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	364.91	33.3	3.87x10 <sup>-4</sup>	6.06
Klordan	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	409.78	12.99	7.03x10 <sup>-5</sup>	6.22
Dioldrin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380.91	145.5	6.81x10 <sup>-8</sup>	5.20
Endrin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380.92	145.5	5.41x10 <sup>-7</sup>	5.20
Heptaklor	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>	373.32	95.26	1.76x10 <sup>-4</sup>	5.47
Heksaklorbenzen	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	284.78	192.2	8.92x10 <sup>-4</sup>	5.73
Toksafen	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	413.82	0.32	3.82x10 <sup>-5</sup>	8.08
Poliklorbifeniller (PCBs)	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub>	326.43	9.39	9.24x10 <sup>-5</sup>	6.98
Mireks	C <sub>10</sub> Cl <sub>12</sub>	545.5	0.48	1.28x10 <sup>-6</sup>	6.89
DDT	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	354.49	7.31	1.53x10 <sup>-5</sup>	6.91
Poliklorludibenzo-p-dioksinler	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	321.98	1.10	3.53x10 <sup>-5</sup>	6.80
Poliklorlu dibenzofuranlar	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> O	305.98	2.33	1.54x10 <sup>-5</sup>	6.53
α- Heksaklorbenzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290.8	4044	2.56x10 <sup>-4</sup>	4.14
β- Heksaklorbenzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290.8	4044	2.56x10 <sup>-4</sup>	4.14
Klordekan	C <sub>10</sub> Cl <sub>10</sub> O	490.64	19.71	1.76x10 <sup>-10</sup>	5.41
Heksabromobifeniller	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	627.58	1830	1.65x10 <sup>-6</sup>	9.10
Lindan (γ-Heksaklorbenzen)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290.8	4044	2.56x10 <sup>-4</sup>	4.14
Pentaklorobenzen	C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub>	250.34	905.5	1.20x10 <sup>-3</sup>	5.17
Endosülfan	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406.93	1487	9.03x10 <sup>-8</sup>	3.83
Heksabromosiklododekan	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Br <sub>6</sub>	641.7	0.02	1.72x10 <sup>-6</sup>	7.74

Bu kalıcı organik kirleticilerin Log Kow değerleri (izooktan /su arasındaki dağılımı) 3,5'ten büyük oldukları için yarılanma ömürleri uzun, hidrofobik organik kirleticiler olarak ifade edilmektedirler [23]. KOK'lar, toprak ve sedimentlerin organik maddelerine sıkıca bağlanarak zamanla toprağın en iç yapısına kadar geçerler. Toprakta bulunan bu tür kirleticilerin biyolojik kullanılabilirliği zamanla azaldığı için, kirlenmiş bölgelerin temizlenmesinde yerinde arıtım teknolojilerinin birçoğu yetersiz kalmaktadır [24]. Kalıcı organik kirleticiler arasında topraktaki miktarlarının azaltılması için uluslararası çaba harcanan en önemli olanları şunlardır: DDT/DDE, dioksin, aldrin, dialdrin, klordan, endrin, furans, lindan, poliklorlu bifenil (PCB) mireks, heptaklor ve toksafen'dir [25].

Özellikle çalışmama konu olan DDT ve türevleri 1970'li yılların başında Amerika Birleşik Devletlerinde, 1985 yılından itibaren de ülkemizde yasaklanmış olmasına

rağmen [26, 27], bu kirleticilerin yarılanma ömürlerinin yüksek olması ve biyolojik birikimleri nedeniyle hala günümüzün önemli sorunlarından biridir [28-31]. Bu kirleticilerden özellikle DDT, DDD ve DDE gibi klorlanmış organik pestisitler ve çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAHs) bugün uluslararası öneme sahiptir ve topraktaki miktarlarının azaltılması için global ölçekte çaba harcanmaktadır. Bunlardan DDT, en çok bilinen ve en önemli KOK'lardan biridir ve biyotik [32, 33] veya abiyotik [34] aktiviteler sonucunda, DDD ve DDE gibi iki metabolizma ürünlerinden birine çevrilebilir (Şekil 1.1).



**Şekil 1.1 : DDT ve metabolik ürünler.**

DDE, DDT'nin en son kararlı metabolik ürünüdür ve eğer toprak yıllar önce DDT ile kirlenmişse, diğer iki formdan daha fazla miktarda toprakta bulunur. Bu kirleticiler hidrofobik oldukları için ( $\log Kow > 3,5$ ), toprağa veya sedimentte yer alan organik maddeye sıkıca bağlanarak ve zamanla doğal toprakların en iç yapılarına kadar geçerek toprağın biyo-kullanılabilirliğini hızlıca azaltmaktadır [24]. İşleyen ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada [12] Sakarya ilinde, tarımın yoğun yapıldığı alanlardan alınan toprak numunelerinin %90'ından fazlasında p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT kalıntılarına rastlandığı ve Sakarya Karasu alanındaki topraklardaki toplam DDT miktarının 504 ng/g ile 3557 ng/g aralığında olduğu rapor edilmiştir. Böylece Karasu'daki kirlenmiş özel alan ve bu alandan alınan toprak numunelerinde en fazla DDT/DDD/DDE kirliliği tespit edilmiştir. Aynı zamanda Türkiye'de yapılan bilimsel çalışmalarda, su [9], bal [10], sediment [7], pekmez [35], midye [11], tereyağı [36], adipose doku [37, 38], anne sütü [39] numunelerinde DDT ve/veya metabolik ürünlerine rastlandığı belirtilmiştir.

## 1.2 Fitoremediasyon Bitkisi: Kabak

Önemli çevre sorunlarından biri olan toprak kirliliğinde toprakta yer alan organik ve inorganik kirleticilerin, bitkilerin biyokimyasal ve fizyolojik özelliklerinin kullanılarak yerinde temizlenmesine fitoremediasyon denir. Fitoremediasyon, latince

phyto (bitki) ve remedium (iyileştirme) anlamına gelmektedir. Toprak kirliliğinin gideriminde son yıllarda sık sık kullanılan fitoremediasyon, düşük maliyetli olması ayrıca toprağın fiziksel yapısını ve biyolojik özelliklerini bozmuyor olması bu yöntemi daha da cazip hale getirmektedir.

DDE kirliliğinde, yerinde arıtım teknolojilerinden pek çoğu etkisiz kalır. Çünkü bu yaklaşımlar yüksek maliyet ve iş gücü gerektirir. Aynı zamanda toprak özelliklerinde geri dönüşümsüz değişimlere neden olarak toprağın mikro florasında bozulmalara sebebiyet verir [40, 41]. Uygulanacak bu gibi kimyasal yöntemler ayrıca ikincil kirlilik problemlerine de yol açabilir. Bu nedenle düşük maliyetli, etkin ve çevreyle uyumlu temizleme ve geri kazanım tekniklerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. “Yeşil Çözüm” olarak da bilinen fitoremediasyon teknikleri bu ihtiyacı karşılama potansiyeline sahip ve dünyada uygulamaları olan nispeten yeni bir yaklaşımdır [42-45]. Bu yaklaşımda çeşitli kirleticilere toleranslı bitkiler ve bunlarla ilişkili olan canlı grupları (toprak bakterileri gibi) kullanılarak çevredeki kirleticilerin konsantrasyonlarının veya toksik etkilerinin azaltılması amaçlanmaktadır [46]. Böylece toprağın kullanılabilirliği ve verimliliği korunup, organik madde girişi yani toprağın geri kazanımı sağlanmaktadır [47]. Ağır metaller, radyonükleidler ve organik kirleticiler (polinüklear aromatik hidrokarbonlar, poliklorürlü bifeniller, pestisitler) bu yöntemle uzaklaştırılabilen kirleticilerdir [47].

Bugün bilim insanlarından mühendislere, kamu ve özel sektördeki çevre uzmanlarına kadar herkesin giderek dikkatini çeken fitoremediasyon teknikleri, fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon, fitovolatilizasyon, rhizodegradasyon, fitodegradasyon gibi farklı yöntemler içermektedir [48-50].

Toprakta bulunan kirletici, kökler etrafındaki biyolojik faaliyetler sonucu bitki köküne girmeden parçalanabilir, bu durum rhizodegradasyon olarak adlandırılır. Kirletici bitkinin, kökü, gövdesi, yaprağı ve meyvesinde birikebilir, bu durumda fitoekstraksiyon yöntemiyle kirletici ortamdan uzaklaştırılır. Kirletici bitkinin içerisinde parçalanıyorsa buna fitodegradasyon, başka forma dönüşüyorsa fitotransformasyon, bitkinin yaprakları ile atmosfere veriliyorsa bu da fitovolatilizasyon olarak bilinir.

Romeh [51], toprak ve su ortamında imidakloprid insektisitinin fitoremediasyonu için plantago major bitkisini kullanmıştır. Plantago major tarafından İmidakloprid’in sudan

rhizofiltrasyon ve rhizodegradasyon yönetimi ile uzaklaştırıldığı, topraktan fitotransformasyon yoluyla giderildiği belirtilmiştir. Araştırmacı bunun yanısıra izole ettiği Gram (-) bakterilerin pestisit konsantrasyonunu % 93.34 oranında azalttığını göstermiştir. Wang ve ark. [52] ise 6 sucul bitkide 28°C sabit sıcaklıkta ve steril olmayan sucul ortamdaki chlorpyrifosun parçalanmasını (fitodegradasyon) gözlemlemiştir. Bulgulara göre bitkilerin bulunduğu ortamda chlorpyrifos kalıntısının giderim oranı, kontrolden %1.26-5.56 daha yüksek çıkmıştır. Kullanılan bitkiler arasında en iyi sonuç, Scirpus validus ve Typha angustifolia bitkilerinden elde edilmiştir.

Bitki türlerinin belirlenmesi ve biyokimyasal, fizyolojik ve moleküler anlamda metabolik süreçlerinin ortaya konması, fitoremediasyon tekniklerinin geliştirilmesi açısından oldukça önemlidir [53, 54].

Literatürde genellikle ağır metal kirliliğine sahip toprakların temizlenmesine yönelik araştırmalara rastlanmaktadır [55-62]. Organik kirleticilerin fitoremediasyonuna yönelik çalışmaların ise su sümbülü, ayçiçeği, domates, yonca ve bazı kabak çeşitleri gibi zirai bitkiler ile sınırlı olduğunu görmekteyiz [31, 63]. Örneğin; Amerikan Çevre Ajansı (US-EPA) tarafından desteklenen bir projede, topraktaki yıllanmış DDE nin fitoremediasyonunda hem laboratuvar, hem de gerçek ölçekli çalışmalarda çeşitli bitkiler denenmiştir. Her ne kadar kabak türleri arasında kirletici biriktirme potansiyelinde farklılık görülse de diğer bitkilerle kıyaslandığında kabağın (Cucurbita pepo ssp. pepo), klordan ve DDE gibi kalıcı organik kirleticileri topraktan alıp, yapısında en fazla biriktiren bitki türü olduğu araştırma grubu tarafından saptanmış ve literatüre kazandırılmıştır [13, 14, 64-72]. Ancak, bu araştırmadan elde edilen sonuçlar uluslararası konferanslarda sunulmuş ve yayınlanmış [73-75] olmasına rağmen, kabaklardaki DDE birikimi üzerine son 17 yıldır yaptıkları yoğun çalışmalarıyla tanınan Dr. White ve araştırma grubu tarafından biriktirme mekanizması henüz aydınlatılamamıştır.

Kanada ve Amerikan askeriyesi tarafından DDE ile kirlenmiş alanların fitoremediasyonunda kabaklar kullanılmaktadır. Mekanizmanın anlaşılması ile hem kabak yapısında biriken kirletici miktarı hem de tek seferlik ekimde topraktan giderilecek DDE miktarı artırılabilir. Böylece daha kısa süreli remediasyon proseslerinin planlanabileceği belirtilmektedir. Diğer bir yaklaşım ise, kabağın DDE'nin kabak tarafından alınış mekanizmasının kontrol edilmesiyle, kabaklardaki

birikim azaltılabilir ve kirli alanlarda temiz meyve yetiştirme imkanlarının önü açılabilir. Son 17 yılda yapılan çalışmalardan özetle, Klordan ve DDE gibi kalıcı kirleticileri en fazla biriktirebilen bitkinin kabak olduğu, türler arasında biriktirme potansiyelinin farklılık gösterdiği, bitkinin genetik yapısı ve anaç kısmının önemli olduğunu tespit edilmiştir. Fakat kabaktaki DDE biriktirme mekanizması ve fizyolojik süreçler ile ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır. Ayrıca aynı familyadan olmasına rağmen salatalık ve karpuzun DDE'yi yapısında kabağa oranla çok az miktarda biriktirdiği de tespit edilmiştir [72].

İşleyen ve ark. 108O244 nolu Tübitak projesinde ülkemizde yaygın kullanılan aşılı karpuzlardaki DDE birikimi incelenmiş ve birikime hem anaç kısmın hem de bitkinin genetik yapısının etkisinin olduğu bulunmuştur. Ayrıca aşı yapılan karpuzların gövde ve meyvesindeki DDE birikiminin aşısız karpuzlardan çok daha fazla olduğu yapılan hem sera hem de gerçek alan deneylerinde gözlenmiştir.

White ve ark. [15, 76] ve Mattina ve ark. [77] yaptıkları araştırmalarda toprak-bitki etkileşim yolu ile yillanmış KOK'lerin önemli bir miktarının fitoekstraksiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasını sağlayan mekanizmayı anlamaya yoğunlaşmıştır. DDE gibi kalıcı organik kirleticileri bertaraf etme ya da etkisiz hale getirme mekanizmasının belirlenmesi hem zirai hem de ekolojik anlamda çok önemli bir adımdır.

Yapılan bir çalışmada DDE ile kirlenmiş bölgede besin maddesinin 8 çeşit kabak türünün DDE'nin fitoekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Önceki çalışmalardan yola çıkılarak 4 çeşit (black beauty, goldrush, raven, howden) DDE'yi gideren 4 çeşit (early profilic, zephyr, hybrid crescent, cucumber ) ise DDE'yi gideremeyen kabak türü kullanmışlardır. Gübrelemenin fitoremediasyonu arttıracığı düşünülürken tam tersi azalttığı gözlemlenmiştir. Kabak tarafından KOK'ların topraktan giderilmesinin kabağın yapısındaki özel mekanizmalar ile olduğu tahmin edilmekte olup ancak bu mekanizmalar ve işleyişleri şu an tam olarak bilinmemektedir .

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1 Materyal

#### 2.1.1 Bitki

Bu çalışmada 5 farklı kabak türü olan; Black Beauty, Golden Zucchini, Lebanese, De Nice Fruit Rond, Patty Green Tint kullanılmıştır. Daha önce yapılan çalışmaların sonuçları doğrultusunda, bu bitkilerin yapısında DDE biriktirme potansiyelleri göz önü alınarak bu tür kabaklar seçilmiştir. Yapılan bilimsel çalışmalara göre, Black Beauty en iyi DDE biriktirme potansiyeline sahipken, Golden Zucchini orta derecede bir alıcı olup, diğer kabak türleri ise iyi olmayan alıcı olarak gruplandırılır. Bu kapsamda Black Beauty bitki öz suyunda bulunan ve diğer türlerden farklı olan maddelerin DDE biriktirme potansiyeline sahip olabileceği ve bunun detaylı bir şekilde incelenmesi gerekmektedir. Kabak tohumları Johnsons Seeds sitesinden temin edilmiş olup çalışmada kullanılan türler Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

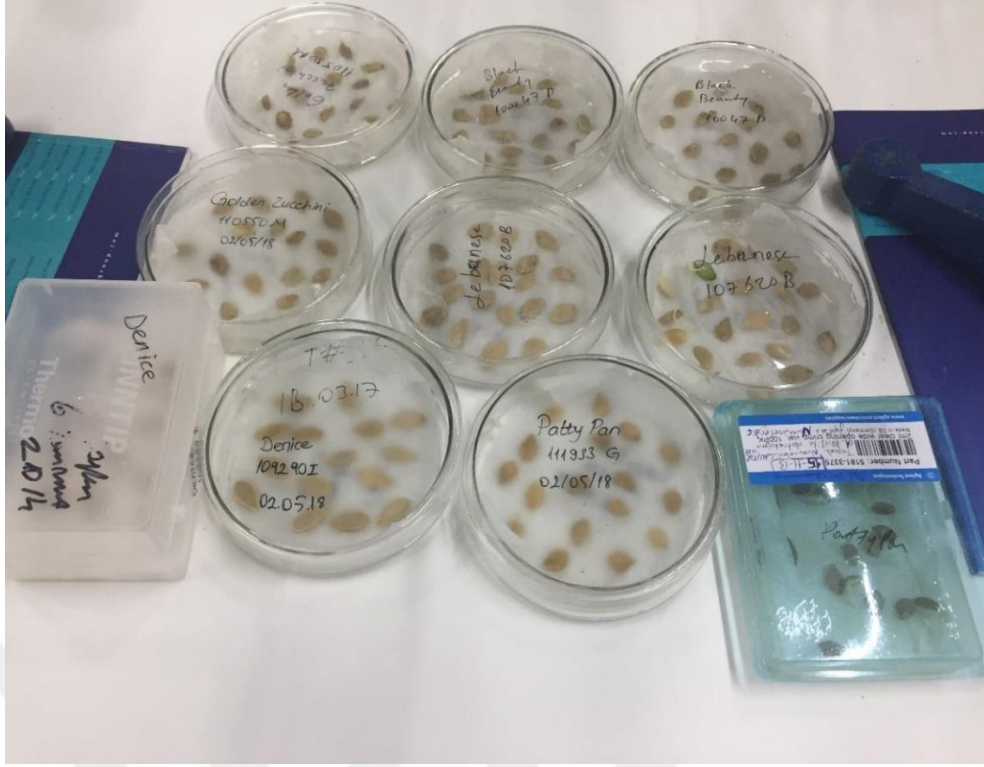


Şekil 2.1 : Çalışmada kullanılan tohumlar.









Şekil 2.3 : Çalışma için çimlendirilen tohumlar.

Petri kapları içerisinde çimlendirilen bitkiler 40 ml Hoogland çözeltisi içeren cam tüplere aktarılarak büyümesi sağlanmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4 : Hoogland çözeltisi içeren cam tüplere alınan bitkiler.

Hazırlanan hoogland çözeltilisi 1000 ml balon jodede hazırlanmış olup bu çalışmada 1/10 oranında seyreltilerek kullanılmıştır. Hoogland çözeltilisi; 1M  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  1 mL, 1M  $\text{KNO}_3$  6 ml, 1M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  4 ml, 1M  $\text{MgSO}_4$  2 ml ilave edilerek üzeri 1000 ml saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Şekil 2.5’de gösterildiği gibi çimlenen kabak tohumlarının büyümesi için laboratuvar ortamında yapay düzenek oluşturulmuş ve çimlenen tohumların bu ortamda hoogland çözeltilisi içerisinde 10 gün süreyle büyümesi sağlanmıştır.



Şekil 2.5 : Bitkiler için laboratuvar ortamında hazırlanan büyüme ortamı.

### 2.2.2 Kullanılacak toprağın hazırlanması

Çalışmada ekim yapılacak alan ekim öncesi yabancı otlardan ve taşlardan temizlenmiş ardından çapalama işlemi yapılarak ekim için uygun ortam oluşturulmuştur.



### 2.2.3 Bitkilerin ekilmesi ve bakımı

Bu çalışma da bitkiler en iyi mevsim şartı olan mayıs ayı sonu gibi toprağa ekilmiştir. Tarlaya ekim yapılmadan önce belirlenen alanda birbirine paralel 5 sıra çapalama ile oluşturulmuştur. Her sırada birbirine 50 cm mesafeli 5 cm derinlikli çukurlar açılmıştır. Her bir sıraya aynı tür kabak bitkisi gelecek şekilde, laboratuarda büyütülen kabak bitkileri ekilmiş ve sulama işlemi yapılmıştır. Şekil 2.6'da tarlaya ekilen kabak bitkileri gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Tarlaya ekilen bitkiler.

Ekim yapıldıktan 10 gün sonra şiddetli yağmur ve dolu sebebiyle Patty Pan dışında diğer tür kabak bitkileri ölmüştür. Bu yüzden aynı hafta aynı sıralara herhangi bir çimlendirme işlemi yapılmadan direk tohumdan tekrar ekim işlemi yapılmıştır. Ekim yapıldıktan sonra iki günde bir sulama işlemi ve ara ara çapalama işlemi yapılarak kabak bitkilerinin etrafı yabancı otlardan temizlenmiştir. Şekil 2.7, Şekil 2.8 ve Şekil 2.9'da bitkilerin sırasıyla 25. , 40. ve 60.gün halleri yer almaktadır.





**Şekil 2.7** : Bitkilerin ekim işleminden 25 gün sonraki hali.



**Şekil 2.8** : Bitkilerin ekim işleminden 40 gün sonraki hali.





**Şekil 2.9** : Bitkilerin ekim işleminden 60 gün sonraki hali.

#### **2.2.4 Bitkilerin hasadı**

Tarlaya ekilen 5 farklı tür kabak bitkisi 77 günlük büyüme periyodu sonunda hasat edilmiştir. Şekil 2.10'da kabakların hasat edilmeden önceki halleri gösterilmektedir.



**Şekil 2.10** : Bitkilerin hasat edilmeden önceki halleri.



Hasat edilecek olan kabakların bitki öz sularının toplanacağı 250 ml'lik cam şişeler kullanım öncesinde saf su ile yıkanarak ardından kül fırınında 450°C'de 4 saat süre ile ısıtılarak temizlenerek, hasat günü kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hasat öncesinde tarladaki kabaklara bol miktarda su verildikten sonra, 2 saat beklenerek aşırı suyun sızması veya uzaklaşması için beklenmiştir. Ardından bitki gövdesi topraktan yaklaşık 2 cm yükseklikte kesilip, kesilen kısım saf su ile iyice yıkanıp kağıt havlu ile kurutulduktan şişeler köke yerleştirilmeye başlanmıştır. Cam şişeler bitkinin kesilen bu kısmına parafilm yardımıyla sabitlenerek, dışarıdan toz veya diğer sıvı maddelerin şişeye girmesi engellenmiştir. Söz konusu sürece ait görsel Şekil 2.11'de verilmektedir.



**Şekil 2.11** : Bitki öz sularının toplanması işlemi.

Bitki öz suyu toplama işlemi 1 saat süreyle yapılmış olup, toplamaya başlama ve toplama sonu zamanlar tam olarak yazılarak toplama süresi kaydedilmiştir. Toplama işlemi sonunda toplam hacim toplam süreye bölünerek o bitki için hacimsel debi hesaplanmıştır.

### 2.2.5 Numune hazırlama süreci

Toplanan bitki öz suları ölçülerek belli hacimlerde ön işleme tabii tutulmuş SPE (solid phase extraction) C18 kartuşlerinden geçirilerek yoğunlaştırılmıştır. Filtreler önce saf su, metanol, ve saf su ile yıkanarak ön işleme tabii tutularak, süzme işlemine hazır hale getirilmiştir. Numunelerin süzüldüğü düzenek Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12 : SPE filtre düzenegi.

Filtreleme işlemi sonucunda, numuneler metanol fazına alınarak 2 mL GC şişelerinde LC/MS Q-TOF’da analiz edilmek üzere buzlukta saklanmıştır. Saf su, metanol ve SPE kartuşlardan gelebilecek arka plan piklerini dikkate almamak için numunelerle aynı ön işlem gören sadece metanol içeren kontrol numuneleri de alınarak saklanmıştır (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1** : Kartuş filtreden geçirilen bitki öz suyu miktarları.

Kodu	Bitki Türü	Akış (ml/dk)	Kartuştan Geçirilen Miktar (ml)
T1	Black	0,08	18
T2	Black	0,1	18
T3	Black	0,22	24
T4	Black	0,02	5
T5	Black	0,05	12
T6	Black	0,066	15,5
T7	Golden	0,14	24
T9	Golden	0,08	18
T10	Golden	0,188	24
T11	Golden	0,038	24
T15	Lebanese	0,045	18
T17	Lebanese	0,32	24
T19	Denice	0,14	18
T20	Denice	0,057	24
T23	Denice	0,18	24
T25	Patty	0,47	24
T26	Patty	0,08	24

### 2.2.6 DDE Analizleri

Toprak ve kabak numunelerindeki DDE miktarı İşleyen ve diğerlerinin 2013 yayınladığı metot modifiye edilerek kullanılmıştır [12].

Her bir kabak bitkisinin ekildiği kısımdan toprak numuneleri alınarak, ekim alanında DDE olup olmadığı bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle alınan toprak numuneleri oda şartlarında kurutularak ekstraksiyon yapılmıştır.

Ekstraksiyon için 3 gram toprak numunesi, 10 gram kabak gövdesi kullanılmıştır. Her bir numuneye 506 ng internal standart ilave edilerek, üzerine 10 ml hekzan eklenerek şişelerin kapakları sıkıca kapatılmıştır. Numuneler 5 saat süre ile 68 °C’de etüvde bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numuneler oda sıcaklığında 10 dakika soğutulduktan sonra, toprak numuneleri hekzan fazı içerisinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olan 40 ml’lik viallere aktarılarak bir gün bekletilmiştir. Bitki numuneleri, üzerinde cam pamuğu olan ayırma hunisinden süzülerek, ayırma hunisindeki sıvı faz 3 defa doymuş Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren 50 mL çözelti ile yıkanmıştır. Daha sonra 2 defa 100 mL içeren saf su ile yıkanarak, hekzan fazı, içerisinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olan 40 ml’lik viallere aktarılarak bir gün bekletilmiştir. Numuneler 0,45 µm cam filtreden 2 ml GC şişelerine süzülerek, analize kadar buzlukta bekletilmiştir.



### 2.2.7 LC/MS QTOF analizleri

Bu çalışmada kabak bitkisinden elde edilen öz sulardaki DDE'yi tutma yapısını incelemek için Agilent 6540 model Zamanlı Kütle Spektrometre (LC/MS Q-TOF) cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Analizlerde kullanılan LC\MS QTOF cihazı.

İki adet taşıyıcı faz mevcut olup; A ile adlandırılan taşıyıcı faz saf su içerisinde 10 mM amonyum acetat, B nolu taşıyıcı faz ise Metanol içerisinde 10 mM amonyum acetat içerir. Oto örnekleyicisindeki numunden 5 $\mu$ L çekilip, sisteme enjekte edilmektedir. Taşıyıcı faz gradyanı aşağıdaki tablodaki gibi olup, toplam çalışma süresi 17 dakikadır.

Çizelge 2.2 : LC\MS QTOF taşıyıcı faz gradyanı.

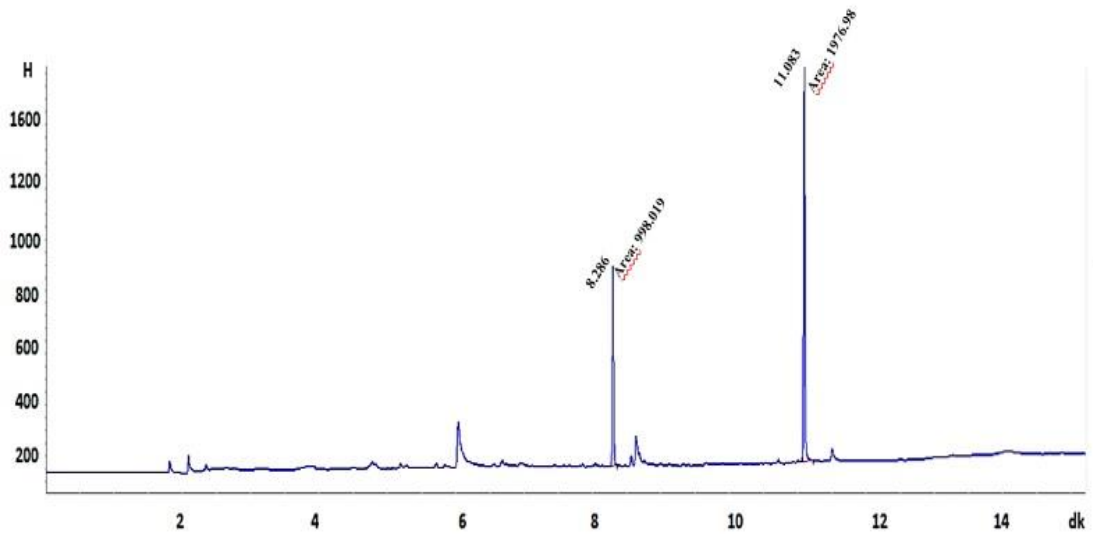
Zaman (dak.)	Debi (mL/dak)	% A Fazı	% B Fazı
0,00	0,45	98,00	2,00
0,25	0,45	98,00	2,00
12,25	0,45	1,00	99,00
13,00	0,45	1,00	99,00
13,01	0,45	98,00	2,00
17,00	0,45	98,00	2,00

Analiz boyunca kolon sıcaklığı 45 °C olup, oto örnekleyicideki numuneler 5 °C sıcaklıkta bütün analizler boyunca tutulmuştur. Kütle tarama 50 M/z ile 1000 M/z aralığında pozitif moda, 0,2 sn de bir tarama yapılmıştır. Çarpışma enerjisi 6,00 eV - 40,00 eV arasındadır. Elektron Püskürtmeli İyonlaşma (ESI) kaynağı kullanılıp, kaynak sıcaklığı 120 °C ve gaz debisi 50 L/ saat . Tekrar çözme (iyonlaştırma) sıcaklığı 550 °C ve debisi 800 L/ saat olarak belirlenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 DDE Miktarı

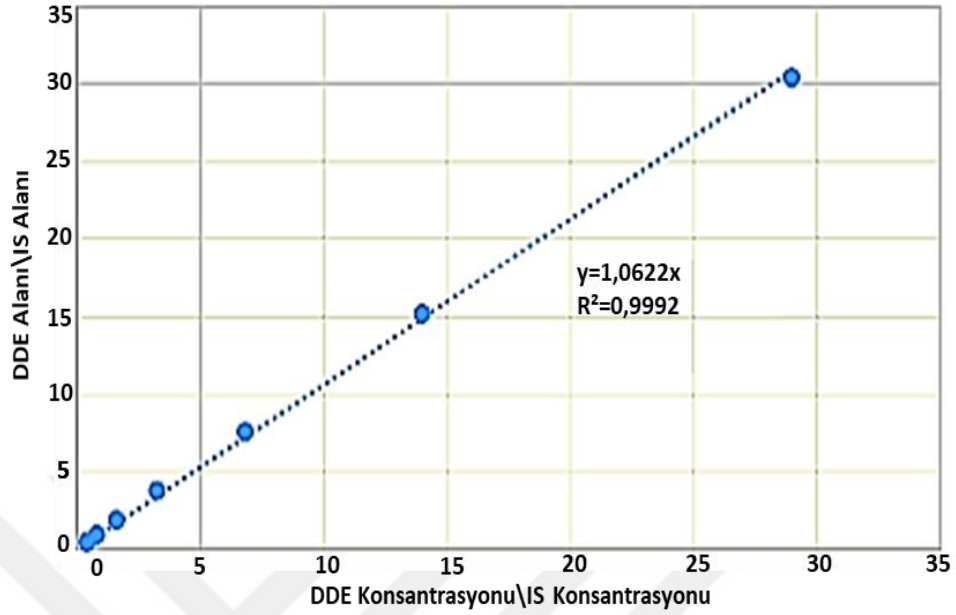
Ekstraksiyon sonucun hazırlanan ve 2 mL GC şişelerine alınan numunelerdeki p,p DDE miktarı, GC/ECD kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler Agilent marka 7890A model GC/ECD ile yapılmıştır. Analizlerde HP-5MS marka kolon kullanılmıştır. Genel metot bilgileri; Fırın giriş sıcaklığı : 80°C, maksimum sıcaklık 300°C, denge zamanı, 0.1 dakika, sıcaklık değişimi, 1. Seviye ; giriş 80 derece, 2. seviye; 25 derece ile yükselerek 190 derece, 3. seviye; 15 derece ile yükselerek 280 derece, 4. seviye; 25 derece ile yükselerek 300 derece. Toplam metot süresi 15.20 dakika. Dedektör sıcaklığı 300°C, akış; 60.0 mL/dakika, kullanılan gaz; azot. Bu metoda göre internal standart için geliş süresi; gösterildiği gibi 8.3 ve p'p'-DDE için geliş süresi 11.1 dakika olarak belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : DDE ve IS pikleri.

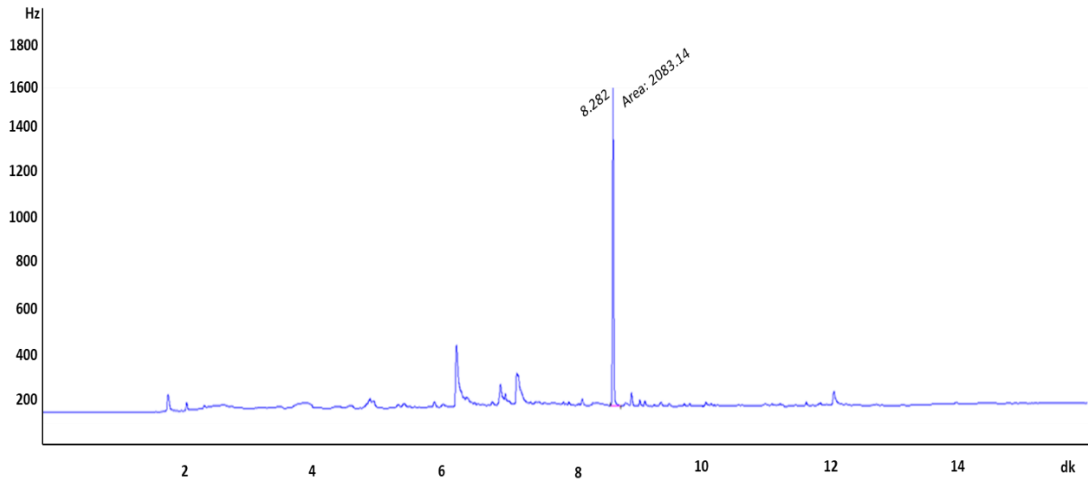
Şekil 3.1’de de görüldüğü gibi gayet güzel DDE ve IS pikleri elde edilmiştir. Numunelerde çıkabilecek DDE miktarlarını ölçmek için kalibrasyon eğrisine ihtiyaç duyulmaktadır. Hekzan fazında 0, 24, 48, 96, 192, 385, 770, 1541 ppb DDE ve internal standart içeren kalibrasyon standartları hazırlanarak, her bir numune setinin önüne ve arkasına 8 noktalı kalibrasyon standartları çalıştırılmıştır. Ayrıca her bir set arasında en az 3 adet sadece hekzan içeren numuneler GC ye enjekte edilerek, kirliliğin taşınımı

önlenmiştir. 8 Noktalı kalibrasyon eğrisinde (Şekil 3.2) x eksenini DDE Alanı/IS Alanı y ekseninde DDE Konsantrasyonu/IS Konsantrasyonu olarak verilmiştir.



Şekil 3.2 : p,p'-DDE kalibrasyon eğrisi.

Kabak bitkilerinin ekildiği topraklarda ve kabak bitkilerinde p,p'-DDE konsantrasyonuna rastlanmadı. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi numunelerde sadece ekstraksiyon sırasında geri kazanımı hesaplamak için kullanılan IS peaklerine rastlanmıştır.



Şekil 3.3 : Numunelerde görülen IS piki.

Geri kazanım oranı %90-97 olup, cihazın DDE ölçüm limiti toprak numuneleri için 10 ng/g toprak numuneleri, 15 ng/g bitki numuneleri için tespit edilmiştir. Bu araştırmada

kabak bitkilerinin yetiştirildiği toprak ve bitki ekstraktlarının yanında daha önce DDT ve metabolik ürünlerini içeren Sakarya\Karasu bölgesinden alınan kirlenmiş toprak numunesindeki DDE miktarının ölçümü için GC/ECD kullanılmıştır.

Kabak bitkilerinin yetiştirildiği toprak ve burada yetişen kabaklardaki DDE miktarına rastlanmamıştır. Kirlenmiş toprak numunesindeki DDE miktarı ise 407,79 ng/g kuru toprak olarak hesaplanmıştır. Böylece kabak bitkilerinin yetiştirildiği topraklarda DDE kalıntılarının olmadığı tespit edilmiş olup, bu topraklarda yetiştirilen çeşitli kabak bitkisi türlerinin bitki öz sularındaki maddeler tanımlanmaya çalışılmıştır. Black beauty diğer türler arasında en iyi DDE alıcısı olarak bilindiği için, black beauty bitki öz suyundaki markerler tanımlanarak, diğer kabak türlerindeki markerler ile karşılaştırılacaktır. Black beauty bitkilerinde veya bitki öz suyunda DDE'yi bağlama potansiyeli olabilecek maddeler tanımlanacak ve bu konuda yapılacak detaylı çalışmaların önü açılacaktır.

### 3.2 Bitki Biyokütle ve Öz Suyu Toplama

DDE içermeyen gerçek alanda yapılan ekimler sonucunda kabak bitkilerinin 77 günlük büyüme periyodu sonunda, bitki gövdesi topraktan yaklaşık 2 cm yukarıdan kesilerek bitki öz suyu toplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hasat edilen bitkilerin biyokütlesi tartılarak bu bitki gruplarının ortalama biyokütleleri g olarak ve bu bitki gruplarından toplanan bitki öz suyu debisi  $\mu\text{L}/\text{dak}$  olarak Çizelge 3.1'de özetlenmiştir.

**Çizelge 3.1 :** Ortalama bitki biyokütleleri ve ortalama bitki öz suyu debisi.

<b>Kabak Türü</b>	<b>Ortalama Bitki Ağırlığı (g)</b>	<b>Ortalama Bitki Öz Suyu Debisi (<math>\mu\text{L}</math>)</b>
Black Beauty	851,85	90,67
Golden	1245,35	107,90
Lebanese	1455,41	90,69
Denice	527,03	95,43
Patyy	3895,88	249,76

Her bir kabak türünün 5 tekrarlı biyokütle ve bitki öz suyu verilerine göre; kabak türlerinin ortalama biyokütlesi küçükten büyüğe doğru şöyle sıralanabilir. Denice 527 g, Black Beauty 852 g, Golden 1245 g, Lebanese 1455 g, Patty 3896 g olarak ölçülmüştür. Bu bitki gruplarından elde edilen bitki öz suyu debisi Patty için 250 µL/dak iken, diğer 3 tür kabak için bu değer ortalama 2,5 kat daha düşük olup, 91-108 µL/dak arasında değişmiştir. Toplanan bu bitki öz suyunun debisi, literatürde benzer kabak türleri için saksı veya DDE ile kirlenmiş gerçek alanda yapılan çalışmalara benzerlik göstermektedir [78-80].

DDE ile kirlenmiş gerçek alanda ekilen kabak bitkilerinden öz suyu toplama ve bu bitki öz suyundaki DDE içeriği ile ilk çalışma 2012 yılında Isleyen vd. ark. [80] tarafından yapılmış olup, bu çalışmada sadece bitki öz suyu debisi ve bitki öz suyundaki DDE içeriği verilmiş olup, bitki öz suyundaki DDE bağlama potansiyeli olan madde veya markerler konusunda çalışmalara rastlanmamıştır.

### **3.3 Kabak Bitki Öz Suyundaki Maddeler**

Büyüme esnasında bitkiler kökleri yardımıyla ekstrakt ettikleri maddeleri üst kısımlarına doğru pompalarlar. Bu maddeler toprak ve bitki özelliklerine göre farklılıklar gösterir. Bu araştırmada aynı bölgenin aynı alanına 5 çeşit kabak bitkisi ekildiği için, toprağın farklılık etkisi en aza indirildi.

Çalışmanın temel amacı Black Beauty türü kabak bitki öz suyunda farklı bulunabilecek maddelerin molekül ağırlıklarını (M/z), bu ağırlığı oluşturabilecek molekül formüllerini tahmin etmek ve bu konuda yapılacak yeni çalışmalara altyapı oluşturmaktır.

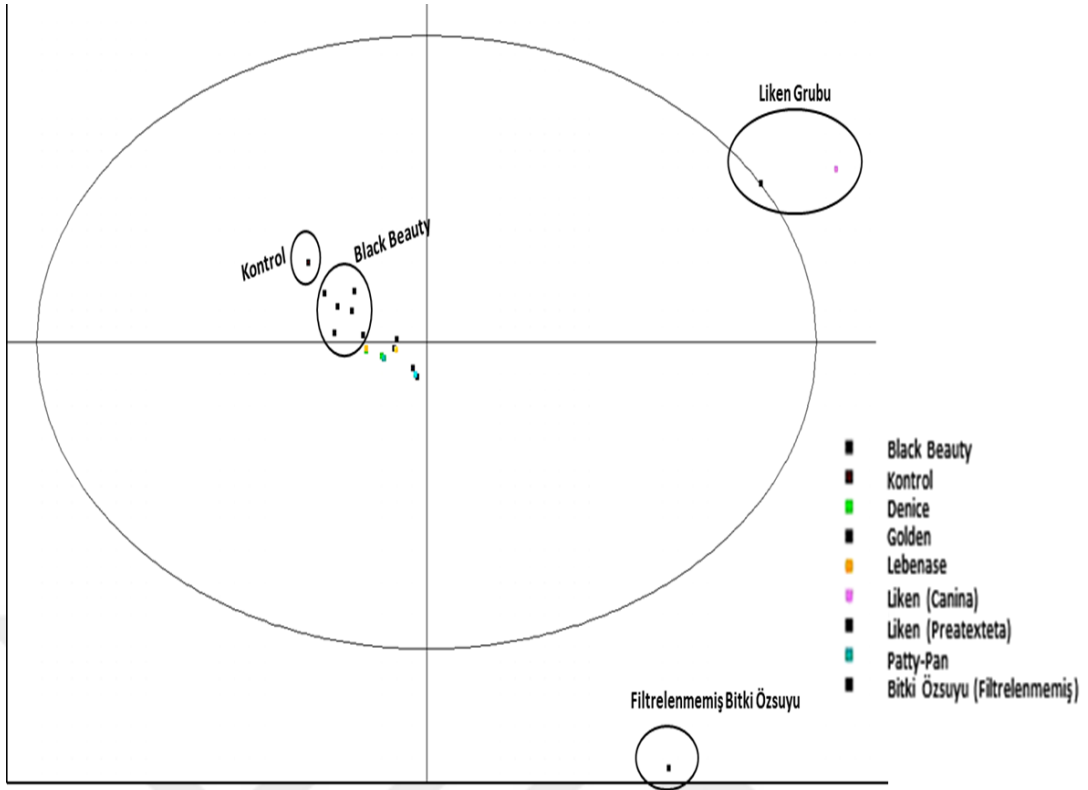
Toplanan bitki öz suları ön işlemden geçirilmiş C-18 SPE kartuşlarında yoğunlaştırılarak, son işlem olarak metanol fazına alınıp, analiz edilene kadar uygun şartlarda saklanmıştır. Bu analizler LC/MS QTOF ile yapıldığı için herhangi bir background (arka plan ) kirlilikler veya safsızlıklar analizleri etkileyecektir. Bu nedenle kontrol setleri de yapılarak bunlarda analiz edilmiştir. Kontrol setlerinde uygulanan işlemler bitki öz suyu numunelerine uygulanan işlemlerle aynı olup, sadece bitki öz suyu içermez. Böylece metanol ve C18 kartuşlarından numunelere karışma ihtimali olan arka plan kirliliği veya molekül yapıları kolaylıkla görülebilecek veya bu numunelerden çıkarılabilecektir.

Genel olarak aşağıdaki izelge 3.2’de numune grupları LC/MS QTOF cihazında çalıştırılarak, EZInfo programı kullanılarak bu numunelerde taranan M/z’ler dikkate alınarak gruplandırılması istendi.

**Çizelge 3.2 : Çalıştırılan bitki numune grupları.**

<b>Numune Grupları</b>	<b>Numune Grupları</b>
Kontrol	Kontrol
Kabak	Black Beauty
	Golden
	Lebanese
	DeNice
	Patty
Liken	Lichen Canina
	Lichen Preatextata
Bitki z suyu	Xylem Original

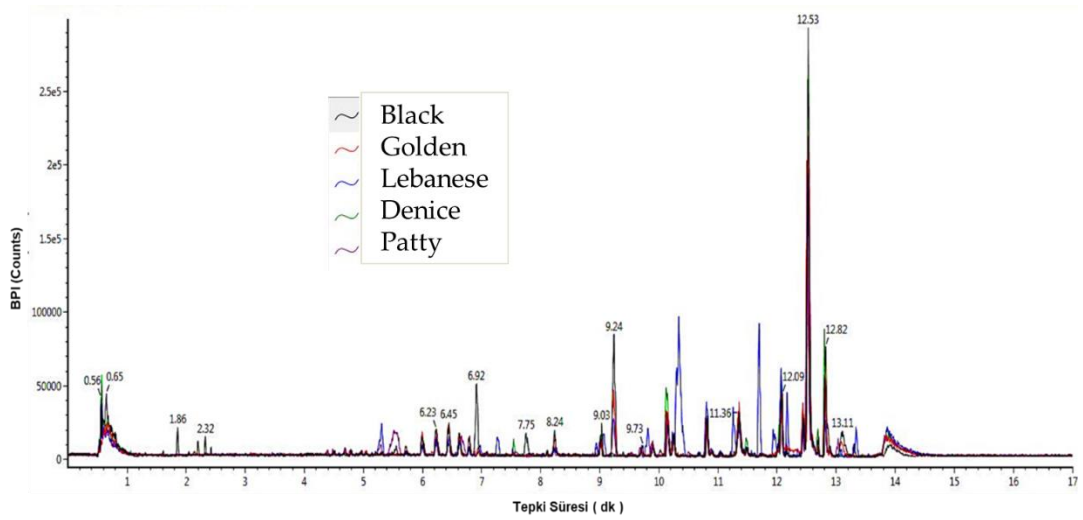
Bitki z suyu numunelerindeki kütleler (M/z), EZInfo programında, kütle fragmanları ve geliş süreleri dikkate alınarak gruplandırılmıştır (şekil 3.4). Program sadece bu bilgileri kullanarak likenleri sağı st köşede, SPE kartuşdan geçmeyen bitki öz suyunu sağı alt köşede, Black beauty türü kabağı sol st köşede diğer tür kabakları ise sol alt köşede olmak üzere gruplandırdı. Elde edilen verileri kullanan bu programın, ülkelerin çeşitli bölgelerinde yetiştirilen bitkilerin sahip olduğu maddelerdeki kütleleri (M/z) kullanarak bölgesel gruplandırmayı başarılı bir şekilde yaptığı bilinmektedir. Örneğın laboratuara getirilen bir balın Karadeniz Bölgesi’nde üretildiğı çok kolay bir şekilde belirlenebilir.



Şekil 3.4 : Numunelerin bitki öz suyu analizlerine göre gruplandırılması.

### 3.4 Kabak Bitki Öz Suyu Kromotogramları

LC/MS QTOF cihazında her bir numune çalıştırıldı. Her bir kabak türünden şekilsel karşılaştırma için sadece 1 numune seçilerek, kromotogram pikleri üst üste aynı skalada yerleştirildi (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 : Bitki türleri için kromotogramlar.

Şekil 3.5’de verilen numuneler, Black Beauty (T4), Golden (T9), Lebanese (T17), DeNice (T23), Patty(T26) kabak türlerini temsil etmektedir. Farklı türlerde doğal olarak farklı piklerin elde edildiği, bazı piklerin ise bütün kabak türlerinde elde edildiği ama pik büyüklükleri arasında fark olduğu bu şekilden söylenebilir. Detaylı kütle(M/z) ve fragman eşleşmesi yapılması ve piklerin karşılaştırılması için EZInfo programı kullanılmıştır. Her bir numuneden, kontrol numunesinden gelebilecek pikleri çıkardıktan sonra kalan M/z karşılık gelebilecek maddelerin molekül ağırlıklarına denk gelen molekül formülleri fragman eşleşmesi yapılarak tanımlanmıştır. Kontrol numunelerinden elde edilen pikler, black beauty kabak numunesinden çıkarıldığında aşağıdaki Çizelge 3.3’te verilen kütleler elde edilmiştir.

**Çizelge 3.3 : Black Beauty türü kabak öz suyunda tanımlanan maddeler.**

Zaman (dak)	Black Beauty (M/z)	Tanımlanan Madde	Molekül Formülü
6,447	515,33732	2,5,8,11,14,17,20,23,26,29,32-Undecaoxatetatriacontan-34-amine	C <sub>23</sub> H <sub>49</sub> NO <sub>11</sub>
6,912	444,20373	Tert-Butyloxycarbonyl-valyl-alpha-methylserine methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub>
8,588	332,20302	Dimethyldibenzylidene sorbitol	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
9,232	414,2109	MFCD00059002	
10,306	273,27314	Peg-3 Lauramine	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>
10,344	317,29939	Ethyl 4-(difluoromethyl)-2-phenyl-5-pyrimidinecarboxylate	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> F <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
10,431	278,09287	(17β)-3-Oxoandrost-4-en-17-yl 3-phenylpropanoate	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> O <sub>3</sub>
12,171	420,27290	15-(2-Aminoethyl)-15-({4-[(3-aminopropyl)amino]butyl}amino)-14,16-nonacosanedione	C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
12,448	622,61888	Tris[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl] phosphate	C <sub>42</sub> H <sub>63</sub> O <sub>4</sub> P
12,523	340,30429	[2-(8-Heptadecen-1-yl)-1,3-dioxolan-4-yl]methanol	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>3</sub>
12,816	408,30944	Citreanthrasteroid A	C <sub>28</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>



Kabak bitki öz suyunda 11 adet madde tanımlanmıştır. Bu maddelerden biri veya birkaçının bitki öz suyundaki DDE yi bağlama potansiyeli olabileceği gibi Çizelge 3.4’de verilen tanımlanamayan kütlelere sahip maddelerinde bu potansiyeli olabilir.

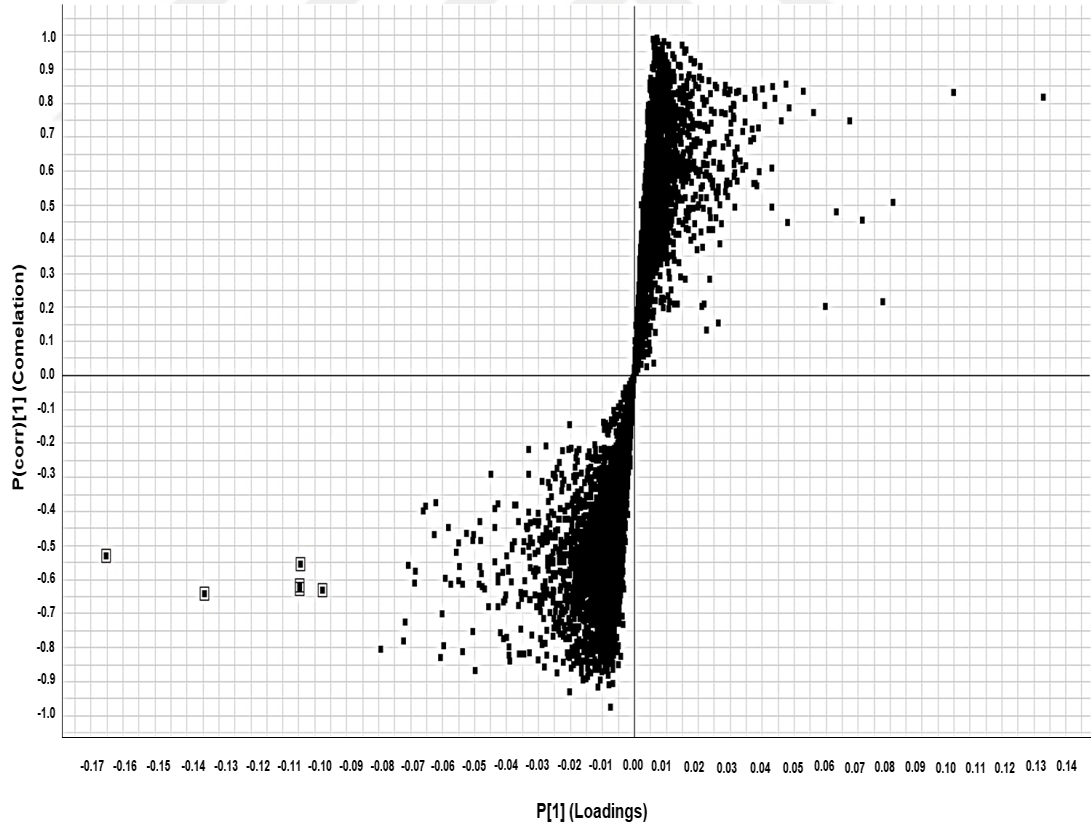
**Çizelge 3.4 :** Black Beauty türü kabak öz suyunda tanımlanamayan maddeler.

Zaman(dak)	Black Beauty (M/z)
0,568	381,07926
0,618	256,96423
0,624	242,94858
0,626	414,95342
0,636	400,93806
1,617	279,09295
1,85	916,3511
3,278	279,09293
4,381	432,27985
5,024	520,33227
5,138	557,14165
6,658	331,20842
6,912	445,20373
6,913	461,17765
6,921	629,32606
6,935	351,21353
6,939	367,18722
7,074	279,09286
7,963	902,48402
7,984	888,97941
10,912	616,17636
11,358	655,38106
11,360	678,47809
11,364	699,40746
11,367	722,5043
12,488	663,45287
12,491	701,40923
12,494	721,50593
12,496	587,54776
12,497	680,47996
12,502	603,52343
12,504	685,43494
12,488	888,97941

Daha önce yapılan çalışmalar göz önüne alınca, Black Beauty kabak türlerinde DDE birikiminin fazla olduğu, Golden türünde ise Black Beauty ile kıyaslandığında daha az biriktirdiği ve Patty türü kabakların Black beauty türüne göre yok denecek kadar az

miktarda biriktirdiği bilinmektedir [66, 68, 69, 76, 81-83]. Daha önce yapılan bir çalışmada DDE ile kirlenmiş topraklarda yetiştirilen 2 kabak türünün bitki öz suyunun belli işlemlerden geçirildikten sonra, elde edilen beyaz maddeden belli oranlarda saf su ortamına eklendiğinde, eklenen miktar ile orantılı bir şekilde sudaki DDE miktarının arttığı gözlemlenmiştir [84]. Ayrıca temiz topraklarda yetişen bitki öz suyuna Internal Standard eklendiğinde de, sıvı fazdaki Internal Standard miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmayla bitki öz suyundaki maddelerin tanımlanmasının gerekliliği ortaya konmuştur.

Bitki öz suyunda bulunan ve DDE yi bağlama potansiyeli olan marker madde Black Beauty türü kabaklarda en fazla olmalıdır. Eğer LC/MS QTOF M/z taramaları Black Beauty ile Golden ilk karşılaştırıldığında, Black Beauty de olan ama Golden de olmayan markerler bu farkı artıran en önemli etmen olmalıdır. Ayrıca Patty türü kabakta olmayan ama Black Beautyde olan markerler belkide bu işi yapan en önemli etmen olabilir. Bu amaçla bütün kabak türleri EZInfo kullanılarak Black Beauty ile S eğrisi kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 3.6).



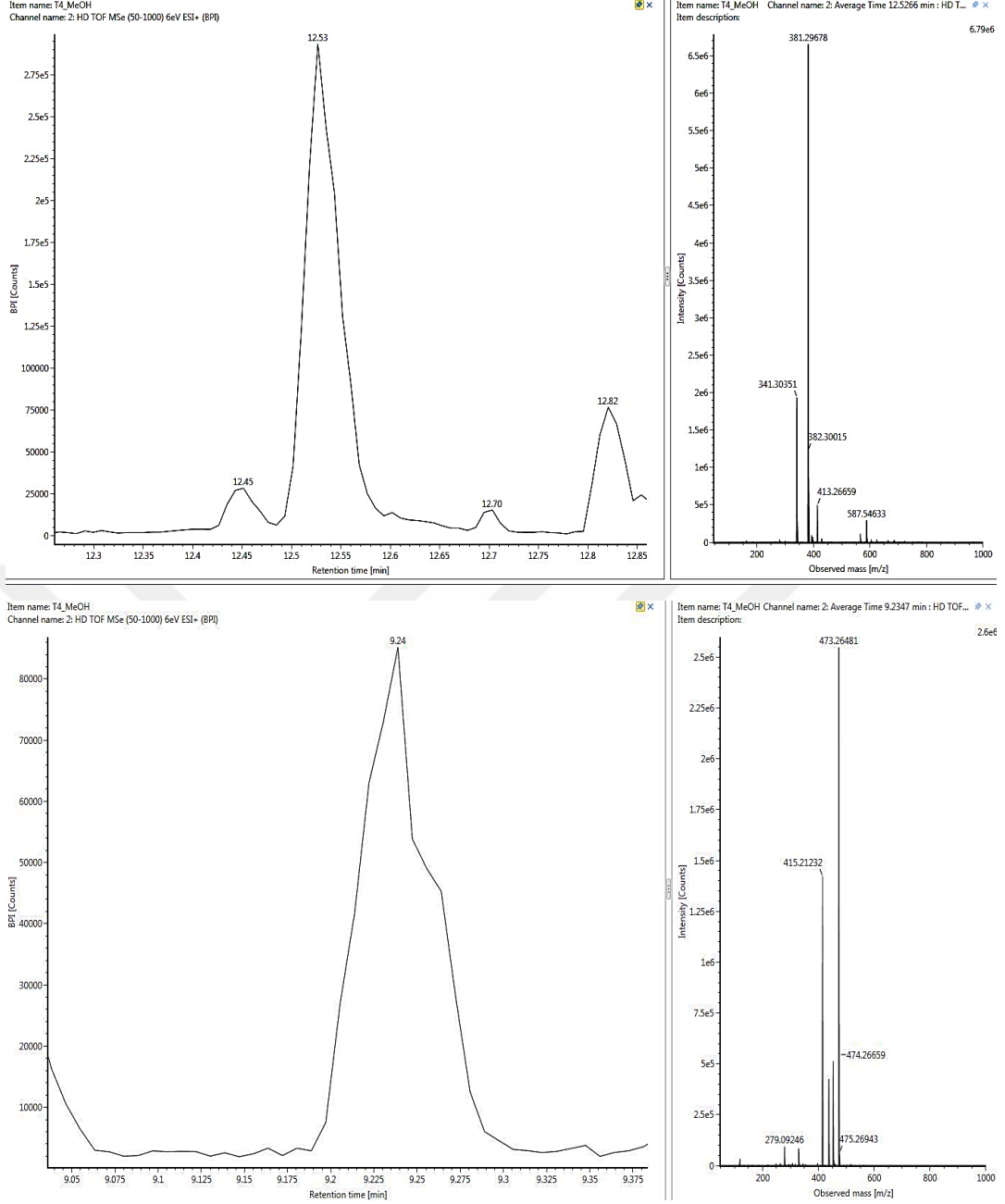
**Şekil 3.6** : Black Beauty ve Golden türündeki marker'lerin karşılaştırılması.

Bütün kabak türlerinin Black Beauty ile karşılaştırılması sonucu, yani Black Beauty de bulunan ama diğer türlerde bulunmayan markerler program yardımıyla bulunarak, veriler değerlendirilerek aşağıdaki Çizelge 3.5 elde edilmiştir.

**Çizelge 3.5 :** Bitki öz suyundaki markerlerin Black Beauty ile karşılaştırılması.

<b>Zaman (dak)</b>	<b>Black Beauty – Golden (M/z)</b>	<b>Black Beauty – Lebanese (M/z)</b>	<b>Black Beauty – DeNice (M/z)</b>	<b>Black Beauty– Patty (M/z)</b>
12,171	-	420,27290	-	-
10,306	-	273,27314	-	-
10,344	-	317,29939	-	-
12,816	-	-	-	-
9,232	-	-	408,30944	-
12,523	414,2109	-	-	414,2109
12,171	340,30429	-	-	-

Her bir kolondaki veri, Black beauty türü kabakda bulunan ama diğer türlerde bulunmayan önemli markerlar özetlenmiştir. Bu verilerden M/z = 414,21090 ve 340,30429 kütlelerine sahip maddelerin bekli de DDE bağlama potansiyelinin olduğunu gösteren ilk bulgu bu araştırma ile ortaya çıkmıştır. Bu kütleler için kromotogram Şekil 3.7’de gösterilmiştir. Analizler pozitif iyon modunda yapıldığı için +1 eklenmelidir.



**Şekil 3.7 :** Black Beauty öz suyundaki  $M/z = 414,21090$  ve  $340,30429$

#### 4. SONUÇLAR VE YORUM

Kabak bitkisinin, topraktaki kalıcı organik maddelerden biri olan DDE'yi yapısında biriktirme potansiyeli olduğu bulunduktan sonra, kabağın bu biriktirme potansiyelini anlama üzerine son 20 yıldır çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle White ve grubu

tarafından bu konuda yapılan çalışmalarda kabak bitki türleri arasında biriktirme potansiyeli olduğu, raven , black beauty türü kabakların diğer kabaklardan çok daha fazla bu tür kirleticileri biriktirme potansiyelinin olduğunu gösteren gerçek alan ve sera deneyleri yapılmıştır. DDE birikiminin kökten başlayarak bitkinin üst kısmına doğru gittikçe azaldığı vurgulanmıştır.

Bu çalışmaların devamı niteliğinde olan diğer tamamlayıcı çalışmalar Isleyen ve grubu tarafından 2012 yılında yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalara göre, hem gerçek alan hem de serada yapılan çalışmalarda aşılı karpuzlarda DDE birikimi incelenmiştir. Bu grubun yaptığı çalışmanın ilginç tarafı, kabak üzerine kabak aşısı yapılan bitkilerin öz suyundaki DDE birikimi sadece kabak bitkisi öz suyundaki ile istatistiksel olarak aynı olduğu, hatta karpuzda karpuz aşısı olmasında fark etmediği rapor edilmiştir. Özetle aynı türler arasındaki aşı yapılmış bitkilerin bitki öz suyundaki birikim kendi aşısız türlerinden farksız olduğu, ancak kabak üzerine karpuz aşılandığında bu bitkinin öz suyundaki DDE birikiminin, aşısız karpuz bitkisinden 70-80 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu grubun yaptığı çalışma ile bitki öz suyu diğer bir ifade ile bitki kök sistemi üzerine çalışmaların yapılmasını tavsiye etmişlerdir.

Isleyen ve grubu tarafından yapılan diğer çalışmada, Raven türü kabak bitki öz suyunda muhtemel DDE bağladığı fiziksel ispatlanan ancak yapısı tanımlanamayan maddelerin varlığı rapor edilmiştir. Şu ana kadar kabak bitkisinin DDE'yi nasıl bağladığı ispatlanamamış olup, bu konuda bilimsel boşluk bulunmaktadır.

Bu çalışma ile yapılan 2 yıllık gerçek tarla deneyleriyle, 5 tür kabak bitkisi yetiştirilerek öz suyu toplanmış ve bu kabak bitki öz suyundaki markerler LC/MS QTOF cihazı kullanılarak M/z ler ölçülmüş, ve geniş online data bankası kullanılarak bu markerler fragman eşleşmesi yapılarak tanımlanmıştır. Örneğin sadece Black Beauty türü kabakta M/z si değişik aralıkta olan 632 adet madde ölçülmüştür. Kabak türlerine ait bütün numuneler analiz edildikten sonra EZInfo programı kullanılarak 13 adet önemli marker tanımlanmış olup, 49 adet tanımlanamayan önemli kütleler belirlenmiştir. Daha sonra EZInfo yardımıyla Black Beauty de olan ama diğer kabak türlerinde olmayan en önemli markerlar gruplandırılmıştır. Yapılan bu çalışmaya göre M/z = 414,21090 ve 340,30429 olan markerların DDE'yi bağlama potansiyelinin olabileceği düşünülmektedir. İlk defa kabak bitki öz suyunda bu araştırma ile tanımlanan bu markerların, saf standartları alınıp bu konuda detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Çınar, Ö.** (2008). *Çevre kirliliği ve kontrolü*. Nobel Yayın Dağıtım. Ankara.
- [2] **Wania, F. & Mackay, D.** (1996). Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental science & technology*, 30 (9), 390A-396A.
- [3] **Christen, K.** (1999). UN negotiations on POPs snag on malaria, *Environmental science & technology*, 33 (21), 444A-445A.
- [4] **Dimond, J. & Owen, R.** (1996). Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine, *Environmental Pollution*, 92 (2), 227-230.
- [5] **Guitart, R., Clavero, R., Mateo, R. Manez, M.** (2005). Levels of persistent organochlorine residues in eggs of greater flamingos from the Guadalquivir marshes (Doñana), Spain, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 40 (5), 753-760.
- [6] **Frank, R., Braun, H., Stonefield, K., Rasper, J. Luyken, H.** (1990). Organochlorine and organophosphorus residues in the fat of domestic farm animal species, Ontario, Canada 1986–1988, *Food Additives & Contaminants*, 7 (5), 629-636.
- [7] **Filiz, N. & Kucuksezgin, F.** (2008). Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from Gediz and Bakircay Rivers (Eastern Aegean), *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (6), 744.
- [8] **Ayas, Z., Barlas, N. E. Kolankaya, D.** (1997). Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Göksu Delta, Turkey, *Aquatic Toxicology*, 39 (2), 171-181.
- [9] **Turgut, C.** (2003). The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002, *Environment International*, 29 (1), 29-32.
- [10] **Yavuz, H., Guler, G. O., Aktumsek, A., Cakmak, Y. S. Ozparlak, H.** (2010). Determination of some organochlorine pesticide residues in honeys from Konya, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 168 (1), 277-283.
- [11] **Kurt, P. B. & Ozkoc, H. B.** (2004). A survey to determine levels of chlorinated pesticides and PCBs in mussels and seawater from the Mid-Black Sea Coast of Turkey, *Marine Pollution Bulletin*, 48 (11-12), 1076-1083.
- [12] **Isleyen, M., Sevim, P. Uslan, M.** (2013). DDX profiles in agricultural fields used for cucurbit production in Sakarya, Turkey, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22 (6), 689-700.
- [13] **White, J. C.** (2000). Phytoremediation of weathered p, p'-DDE residues in soil, *International Journal of Phytoremediation*, 2 (2), 133-144.

- [14] **White, J. C.** (2002). Differential bioavailability of field-weathered p, p'-DDE to plants of the Cucurbita and Cucumis genera, *Chemosphere*, 49 (2), 143-152.
- [15] **White, J. C., Mattina, M. I., Eitzer, B. D. Iannucci-Berger, W.** (2002). Tracking chlordane compositional and chiral profiles in soil and vegetation, *Chemosphere*, 47 (6), 639-646.
- [16] **White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Kelsey, J. W. Mattina, M. I.** (2006). Influence of citric acid amendments on the availability of weathered PCBs to plant and earthworm species, *International Journal of Phytoremediation*, 8 (1), 63-79.
- [17] **Kaur, I., Mathur, R., Tandon, S. Dureja, P.** (1998). Persistence of endosulfan (technical) in water and soil, *Environmental Technology*, 19 (1), 115-119.
- [18] Topbaş, M. T., Brohi, A. Karaman, M. *Çevre Kirliliği, TC Çevre Bakanlığı Yayınları*. Ankara, City, 1998.
- [19] **Lee, D.-H., Lee, I.-K., Jin, S.-H., Steffes, M. Jacobs, D. R.** (2007). Association between serum concentrations of persistent organic pollutants and insulin resistance among nondiabetic adults: results from the National Health and Nutrition Examination Survey 1999–2002, *Diabetes care*, 30 (3), 622-628.
- [20] Fiedler, H. *Stockholm convention on POPs: obligations and implementation*. Springer, City, 2008.
- [21] **Qing Li, Q., Loganath, A., Seng Chong, Y., Tan, J. Philip Obbard, J.** (2006). Persistent organic pollutants and adverse health effects in humans, *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 69 (21), 1987-2005.
- [22] **Shatalov, V., Breivik, K., Berg, T., Dutchak, S. Pacyna, J.** (2005). Assessment of Persistent Organic Pollutants, *EMEP Report*.
- [23] **Mattina, M. J. I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L. Pardus, J.** (1999). Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil, *Environmental science & technology*, 33 (14), 2425-2431.
- [24] **Alexander, M.** (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environmental science & technology*, 34 (20), 4259-4265.
- [25] **Ritter, L., Solomon, K., Forget, J., Stemeroff, M. O'leary, C.** (1995). A review of selected persistent organic pollutants, *International Programme on Chemical Safety (IPCS). PCS/95.39. Geneva: World Health Organization*, 65 66.
- [26] **Cok, I., Bilgili, A., Özdemir, M., Özbek, H., Bilgili, N. Burgaz, S.** (1997). Organochlorine pesticide residues in human breast milk from agricultural regions of Turkey, 1995–1996, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59 (4), 577-582.

- [27] **Kolankaya, D.** (2006). Organochlorine pesticide residues and their toxic effects on the environment and organisms in Turkey, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86 (1-2), 147-160.
- [28] **Senthil Kumar, K., Kannan, K., Giesy, J. P. Masunaga, S.** (2002). Distribution and Elimination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Biphenyls, and p, p '-DDE in Tissues of Bald Eagles from the Upper Peninsula of Michigan, *Environmental science & technology*, 36 (13), 2789-2796.
- [29] **Meijer, S., Steinnes, E., Ockenden, W. Jones, K. C.** (2002). Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: implications for global cycling, *Environmental science & technology*, 36 (10), 2146-2153.
- [30] **Miglioranza, K. S., Gonzalez, M., Ondarza, P. M., Shimabukuro, V. M., Isla, F. I., Fillmann, G., Aizpún, J. E. Moreno, V. J.** (2013). Assessment of Argentinean Patagonia pollution: PBDEs, OCPs and PCBs in different matrices from the Río Negro basin, *Science of the Total Environment*, 452 275-285.
- [31] **Mitton, F. M., Miglioranza, K. S., Gonzalez, M., Shimabukuro, V. M. Monserrat, J. M.** (2014). Assessment of tolerance and efficiency of crop species in the phytoremediation of DDT polluted soils, *Ecological engineering*, 71 501-508.
- [32] **Guenzi, W. & Beard, W.** (1976). The Effects of Temperature and Soil Water on Conversion of DDT to DDE in Soil 1, *Journal of Environmental Quality*, 5 (3), 243-246.
- [33] **Zayed, S., Mostafa, I. El-Arab, A.** (1994). Degradation and fate of <sup>14</sup>C-ddt and <sup>14</sup>C-DDE in Egyptian soil, *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 29 (1), 47-56.
- [34] **Hussain, A., Maqbool, U. Asi, M.** (1994). Studies on dissipation and degradation of <sup>14</sup>C-ddt and <sup>14</sup>C-dde in Pakistani soils under field conditions, *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 29 (1), 1-15.
- [35] **Erdoğan, Ö.** (2008). Pesticide residues in liquid pekmez (grape molasses), *Environmental monitoring and assessment*, 144 (1-3), 323-328.
- [36] **Nizamlioglu, F., Aktumsek, A., Kara, H. Dinc, I.** (2005). Monitoring of some organochlorine pesticide residues of butter in Konya, Turkey, *Journal of environmental biology*, 26 (2 Suppl), 375-378.
- [37] **Çok, I., Durmaz, T. C., Durmaz, E., Satiroglu, M. H. Kabukcu, C.** (2010). Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue of infertile men, *Environmental monitoring and assessment*, 162 (1-4), 301-309.
- [38] **Daglioglu, N., Gulmen, M. K., Akcan, R., Efeoglu, P., Yener, F. Ünal, İ.** (2010). Determination of organochlorine pesticides residues in human adipose tissue,



data from Cukurova, Turkey, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 85 (1), 97-102.

[39] **Erdogrul, Ö., Covaci, A., Kurtul, N. Schepens, P.** (2004). Levels of organohalogenated persistent pollutants in human milk from Kahramanmaraş region, Turkey, *Environment international*, 30 (5), 659-666.

[40] **de Souza Costa, E. T., Guilherme, L. R. G., de Melo, É. E. C., Ribeiro, B. T., Euzelina dos Santos, B. I., da Costa Severiano, E., Faquin, V. Hale, B. A.** (2012). Assessing the tolerance of castor bean to Cd and Pb for phytoremediation purposes, *Biological trace element research*, 145 (1), 93-100.

[41] **Kumar, D., Tripathi, D. K. Chauhan, D. K.** (2014). Phytoremediation potential and nutrient status of *Barringtonia acutangula* Gaerth. Tree seedlings grown under different chromium (CrVI) treatments, *Biological trace element research*, 157 (2), 164-174.

[42] **Swaileh, K., Hussein, R. M. Abu-Elhaj, S.** (2004). Assessment of heavy metal contamination in roadside surface soil and vegetation from the West Bank, *Archives of environmental contamination and toxicology*, 47 (1), 23-30.

[43] **Zeidler, M.** (2005). Heavy metals in two herb species (river Morava, Czech Republic), *Polish Journal of Ecology*, 53 (2), 185-195.

[44] **González, R. C. & González-Chávez, M.** (2006). Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes, *Environmental Pollution*, 144 (1), 84-92.

[45] **Ali, H., Khan, E. Sajad, M. A.** (2013). Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications, *Chemosphere*, 91 (7), 869-881.

[46] **Rajkumar, M., Prasad, M. N. V., Swaminathan, S. Freitas, H.** (2013). Climate change driven plant–metal–microbe interactions, *Environment international*, 53 74-86.

[47] **Jabeen, R., Ahmad, A. Iqbal, M.** (2009). Phytoremediation of heavy metals: physiological and molecular mechanisms, *The Botanical Review*, 75 (4), 339-364.

[48] **Fulekar, M., Singh, A. Bhaduri, A. M.** (2009). Genetic engineering strategies for enhancing phytoremediation of heavy metals, *African Journal of Biotechnology*, 8 (4).

[49] **Marques, A. P., Rangel, A. O. Castro, P. M.** (2009). Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39 (8), 622-654.

[50] **Mani, D. & Kumar, C.** (2014). Biotechnological advances in bioremediation of heavy metals contaminated ecosystems: an overview with special reference to phytoremediation, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11 (3), 843-872.

- [51] Romeh, A. (2009). Phytoremediation of water and soil contaminated with imidacloprid pesticide by *Plantago major*, L, *International Journal of phytoremediation*, 12 (2), 188-199.
- [52] Wang, C., Zhou, Q., Zhang, L., Zhang, Y., Xiao, E. Wu, Z. (2013). Variation characteristics of chlorpyrifos in nonsterile wetland plant hydroponic system, *International journal of phytoremediation*, 15 (6), 550-560.
- [53] Yang, X., Feng, Y., He, Z. Stoffella, P. J. (2005). Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *Journal of trace elements in medicine and biology*, 18 (4), 339-353.
- [54] Bhargava, A., Carmona, F. F., Bhargava, M. Srivastava, S. (2012). Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals, *Journal of environmental management*, 105 103-120.
- [55] Reeves, R. D. & Baker, A. J. *Metal-accumulating plants. In 'Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment'.*(Eds I Raskin, BD Ensley) pp. 193–229. John Wiley and Sons: New York, City, 2000.
- [56] Verbruggen, N., Hermans, C. Schat, H. (2009). Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants, *New phytologist*, 181 (4), 759-776.
- [57] Khellaf, N. & Zerdaoui, M. (2010). Growth response of the duckweed *Lemna gibba* L. to copper and nickel phytoaccumulation, *Ecotoxicology*, 19 (8), 1363-1368.
- [58] Sharma, A., Sainger, M., Dwivedi, S., Srivastava, S., Tripathi, R. Singh, R. P. (2010). Genotypic variation in *Brassica juncea* (L.) Czern. cultivars in growth, nitrate assimilation, antioxidant responses and phytoremediation potential during cadmium stress, *Journal of Environmental Biology*, 31 (5), 773.
- [59] Akpınar, A., Arslan, H., Gülerüz, G., Kırmızı, S., Erdemir, Ü. S. Güçer, Ş. (2015). Ni-induced Changes in Nitrate Assimilation and Antioxidant Metabolism of *Verbascum olypticum* Boiss.: Could the Plant be Useful for Phytoremediation or/and Restoration Purposes?, *International journal of phytoremediation*, 17 (6), 546-555.
- [60] Obermeier, M., Schröder, C. A., Helmreich, B. Schröder, P. (2015). The enzymatic and antioxidative stress response of *Lemna minor* to copper and a chloroacetamide herbicide, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (23), 18495-18507.
- [61] Morina, F., Jovanović, L., Prokić, L. Veljović-Jovanović, S. (2016). Physiological basis of differential zinc and copper tolerance of *Verbascum* populations from metal-contaminated and uncontaminated areas, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (10), 10005-10020.
- [62] Roy, S. K., Cho, S.-W., Kwon, S. J., Kamal, A. H. M., Kim, S.-W., Oh, M.-W., Lee, M.-S., Chung, K.-Y., Xin, Z. Woo, S.-H. (2016). Morpho-physiological and proteome level responses to cadmium stress in sorghum, *PloS one*, 11 (2), e0150431.

- [63] Zhang, H., Dang, Z., Zheng, L. Yi, X. (2009). Remediation of soil co-contaminated with pyrene and cadmium by growing maize (*Zea mays* L.), *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6 (2), 249-258.
- [64] White, J. C. (2001). Plant-facilitated mobilization and translocation of weathered 2, 2-bis (p-chlorophenyl)-1, 1-dichloroethylene (p, p'-DDE) from an agricultural soil, *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20 (9), 2047-2052.
- [65] Wang, X., White, J. C., Gent, M. P., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D. Mattina, M. I. (2004). Phytoextraction of weathered p, p'-DDE by zucchini (*Cucurbita pepo*) and cucumber (*Cucumis sativus*) under different cultivation conditions, *International journal of phytoremediation*, 6 (4), 363-385.
- [66] White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D. Mattina, M. I. (2005). Influence of nutrient amendments on the phytoextraction of weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene by cucurbits, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (4), 987-994.
- [67] White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D. Mattina, M. J. I. (2005). Uptake of weathered p,p'-DDE by plant species effective at accumulating soil elements, *Microchemical Journal*, 81 (1), 148-155.
- [68] White, J. C., Parrish, Z. D., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Isleyen, M. Incorvia Mattina, M. (2006). Soil Amendments, Plant Age, and Intercropping Impact p,p'-DDE Bioavailability to *Cucurbita pepo*, *Journal of Environmental Quality*, 35 (4), 992-1000.
- [69] White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Kelsey, J. W. Mattina, M. I. (2006). Influence of Citric Acid Amendments on the Availability of Weathered PCBs to Plant and Earthworm Species, *International Journal of Phytoremediation*, 8 (1), 63-79.
- [70] Parrish, Z. D., White, J. C., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Kelsey, J. W. Mattina, M. I. (2006). Accumulation of weathered polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by plant and earthworm species, *Chemosphere*, 64 (4), 609-618.
- [71] Mattina, Isleyen, M., Eitzer, B. D., Iannucci-Berger, W. White, J. C. (2006). Uptake by Cucurbitaceae of Soil-Borne Contaminants Depends upon Plant Genotype and Pollutant Properties, *Environmental Science & Technology*, 40 (6), 1814-1821.
- [72] Gent, M. P. N., White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Eitzer, B. D. Mattina, M. I. (2007). Uptake and translocation of p,p'-dichlorodiphenyldichloroethylene supplied in hydroponics solution to *Cucurbita*, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (12), 2467-2475.
- [73] Isleyen, M. & Sevim, P. (2012). Accumulation of Weathered P,P'-DDE in Xylem Sap Of Grafted Watermelon, *International Journal of Phytoremediation*, 14 (4), 403-414.

- [74] Isleyen, M., Sevim, P. White, J. C. (2012). Accumulation of weathered p,p'-DDTs in hybridized Cucurbita pepo cultivars, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (8), 1699-1704.
- [75] Isleyen, M., Sevim, P., Hawthorne, J., Berger, W. White, J. C. (2013). Inheritance Profile of Weathered Chlordane and P,P'-DDTs Accumulation by cucurbita pepo hybrids, *International Journal of Phytoremediation*, 15 (9), 861-876.
- [76] White, J. C., Mattina, M. I., Lee, W.-Y., Eitzer, B. D. Iannucci-Berger, W. (2003). Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p,p'-DDE by Cucurbita pepo, *Environmental Pollution*, 124 (1), 71-80.
- [77] Mattina, M. J. I., White, J., Eitzer, B. Iannucci-Berger, W. (2002). Cycling of weathered chlordane residues in the environment: Compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21 (2), 281-288.
- [78] Mattina, M. I., Isleyen, M., Eitzer, B. D., Iannucci-Berger, W. White, J. C. (2006). Uptake by Cucurbitaceae of soil-borne contaminants depends upon plant genotype and pollutant properties, *Environmental science & technology*, 40 (6), 1814-1821.
- [79] Isleyen, M. & Sevim, P. (2012). Accumulation of weathered p, p'-DDE in xylem sap of grafted watermelon, *International journal of phytoremediation*, 14 (4), 403-414.
- [80] Isleyen, M., Sevim, P. White, J. C. (2012). Accumulation of weathered p, p'-DDTs in grafted watermelon, *Journal of agricultural and food chemistry*, 60 (4), 1113-1121.
- [81] White, J. C., Parrish, Z. D., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Isleyen, M. Mattina, M. I. (2006). Soil amendments, plant age, and intercropping impact p,p '-DDE bioavailability to Cucurbita pepo, *J Environ Qual*, 35 (4), 992-1000.
- [82] White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D. Mattina, M. J. I. (2005). Uptake of weathered p,p '-DDE by plant species effective at accumulating soil elements, *Microchem J*, 81 (1), 148-155.
- [83] White, J. C., Wang, X. P., Gent, M. P. N., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Schultes, N. P., Arienzo, M. Mattina, M. I. (2003). Subspecies-level variation in the phytoextraction of weathered p,p '-DDE by Cucurbita pepo, *Environ Sci Technol*, 37 (19), 4368-4373.
- [84] İşleyen, M., Aygün, A. Eren, B. (2017). Kirlenmiş topraklardaki p, p'-DDE'nin kabak bitki özsuyu ile ilişkili biriktirme mekanizması, *Sakarya University Journal of Science*, 21 (5), 990-999

## ÖZGEÇMİŞ

TARANMIŞ  
VESİKALIK  
FOTOĞRAF

**Ad-Soyad** :Elif Koç  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 08.04.1991 Bursa  
**E-posta** : elif.kc08@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendis ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- .....
- .....

### TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- .....
- .....
- .....

### DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- .....
- .....