
	<b>SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ</b> SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE		
	e-ISSN: 2147-835X <b>Dergi sayfası:</b> <a href="http://dergipark.gov.tr/saufenbilder">http://dergipark.gov.tr/saufenbilder</a>		
	<u>Geliş/Received</u> 27.02.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 24.06.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.295273	

## Kirlenmiş topraklardaki *p,p'*-DDE'nin kabak bitki özsuyu ile ilişkili biriktirme mekanizması

Mehmet İşleyen<sup>1\*</sup>, Beytullah Eren<sup>2</sup>, Ahmet Aygün<sup>3</sup>

### ÖZ

Bu araştırmada yıllanmış *p,p'*-DDE kirlenmiş topraklarda yetiştirilen Raven ve Zephyr kabak türlerinde, *p,p'*-DDE'nin topraktan bitki yapısına geçişinde bitki özsuyunun etkisini araştırmak için deneyler yürütülmüştür. Raven bitki özsuysundaki 0,21 µg/L ortalama *p,p'*-DDE konsantrasyonunun Zephyr bitki özsuysundaki değerle karşılaştırıldığında 10 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Buna paralel olarak, Raven ve Zephyr bitki gövdelerindeki *p,p'*-DDE konsantrasyonu sırasıyla 1561 µg/Kg ve 40 µg/Kg olarak belirlenmiştir. Bitki özsuysunda tesbit edilen Beyazımsı Kolloidal Yapıda Maddeler (BKYM), özsuysundaki *p,p'*-DDE miktarındaki artışa, bunun sonucunda da bitki gövdesinde daha fazla birikime sebep olacağı konusunda şüphe uyandırmıştır. Bu araştırma *p,p'*-DDE'nin bitki özsuysundaki BKYM ile taşındığını gösteren ilk deneysel çalışmadır.

**Anahtar Kelimeler:** DDT, Bitki Özsuysu, Raven, Zephyr

## Xylem related *p,p'*-DDE uptake mechanism by cucurbita pepo spp pepo from contaminated soil

### ABSTRACT

Experiments were conducted to assess the effects of xylem sap *p,p'*-DDE concentrations of Raven and Zephyr plants grown in contaminated soil on the phytoextraction of *p,p'*-DDE from soil by plant systems. An average of 0.21 µg/L *p,p'*-DDE concentration in Raven was almost 10 times more than that of xylem sap value obtained from Zephyr. Colloidal Whitish Material (CWM) incidentally discovered in xylem may increase *p,p'*-DDE concentrations in xylem saps, showing CWM related uptake mechanism in the first time with this research that more DDE accumulations in shoots of Raven and Zephyr plants which were 1561 µg/Kg and 40 µg/Kg, respectively.

**Keywords:** DDT, Xylem Sap, Raven, Zephyr

\* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

<sup>1</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye- [mehmet.isleyen@btu.edu.tr](mailto:mehmet.isleyen@btu.edu.tr)

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye - [beren@sakarya.edu.tr](mailto:beren@sakarya.edu.tr)

<sup>3</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, Türkiye- [ahmet.aygun@btu.edu.tr](mailto:ahmet.aygun@btu.edu.tr)

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK), uzun süre doğada kalabilen, biyolojik parçalanabilirlikleri düşük, bitkilerin ve hayvanların yapısında eser miktarda da olsa birikebilen ve kanserojen özelliğe sahip kirleticilerdir [1-8]. Bu tür kirleticiler atmosferik taşanımlar sonucu, tarımsal faaliyetlerin hiç yapılmadığı kuzey kutbu dahil kirletici maddelerin direkt uygulanmadığı alanlarda bile ölçülebilmektedir [9-11]. Toprakta zamanla biyotik veya abiyotik reaksiyonlar sonucunda DDD ve DDE gibi metabolik ürünlere dönüşebilen DDT literatürde tanımlanan 21 adet KOK kirleticilerinden biridir. KOK'ların çevresel etkilerinin kontrol altına alınması, yönetilmesi, doğadaki akıbetlerinin belirlenmesi ve çevresel ortamlardaki miktarlarının azaltılması tarım alanlarının sürdürülebilir kullanımının temin edilmesi için çok önemlidir [12]. 1984'te ülkemizde de kullanımı yasaklanan DDT ile dönüşümü sonucu oluşan metabolik kalıntılara, hava, su, toprak, anne sütü, bitki ve dokusal ürünlerde rastlandığı bilimsel çalışmalar ile ortaya konulmuştur [13-20]. Tüm bu risk faktörleri dikkate alınarak yoğun tarımsal faaliyetlerin sürdürüldüğü ülkemiz bu kirleticilerin etkilerinin en aza indirilmesi için Stockholm sözleşmesine taraf olmuştur [21].

Bitki zararlılarına karşı zirai mücadele kullanılan KOK'ların yasaklanmasından önce ve yasaklanmasından sonra da bilinçsiz tarım uygulamalarında tercih edilmesi veya atmosferik taşınım sonucu toprakta birikimi söz konusudur [22-24]. Zamanla toprağın organik kısmına bağlanan KOK'lar, oluşan yapının kompleks oluşu, göreceli olarak biyolojik parçalanabilirliğinin az oluşu toprağın faydalı kullanımını sınırlamaktadır [25]. Fitoremediyasyon yöntemi haricinde KOK'lar ile kirlenmiş toprağın yeniden amaca uygun olarak kullanılabilmesi için tercih edilebilecek arıtım yöntemleri, ileri teknolojiler gerektirmesi ve yüksek maliyetli oluşu nedeniyle uygulanabilir olmaktan uzaktır [26-29].

Fitoremediyasyon bitkiler yardımıyla organik veya inorganik kirleticilerin toprak, su veya hava ortamından uzaklaştırılması olarak bilinir. Kirlenmiş toprağa ekilen bitkiler, bu kirleticileri köklerinde biriktirerek, bitkinin üst kısımlarına doğru taşıyabilmektedirler. Cucurbita türlerinin Dioxin ve Furan gibi KOK'ları bitki yapısında

biriktirdiği Hulster ve ark. Tarafından ilk defa rapor edilmiştir [30]. Daha sonra yapılan çalışmalarda ise Cucurbita türlerinin topraktaki yıllanmış p,p'-DDE, poliklorlu bifeniller (PCBs), ve chlordanone biriktirme özelliği olduğu, squash türü kabak, kavun, karpuzun bu özelliğinin olmadığı vurgulanmıştır [31-33]. Diğer bitkilerle kıyaslandığında topraktaki yıllanmış DDE ve diğer KOK'ların Cucurbita pepo tarafından en fazla biriktirildiği ortaya çıkmıştır. Bitki yapısında biriken kirletici miktarı bitkinin fizyolojik ve kirleticinin fiziksel-kimyasal özelliklerine bağlı olsa da, p,p'-DDE gibi KOK'ların Cucurbita pepo yapısında birikme mekanizması henüz aydınlatılamamıştır [31,34-40]. Bu mekanizmanın aydınlatılması için yapılan sera ve saha deneylerinde, bitki yapısında biriken DDE ve Chlordane konsantrasyonlarının bitki kökünden başlayarak, gövde, yaprak ve meyvesine doğru azaldığı görülmüştür [40].

Yapılan çalışmalarda, topraktaki yıllanmış DDE ve diğer KOK'ların Cucurbita pepo tarafından en fazla biriktirildiği bu bitki türünün bu tür kirleticiler en fazla biriktirebilen bir alıcı olduğu vurgulanmıştır. Yapılan çalışmalarda Cucurbita pepo biriken DDE ve Chlordane miktarının bitki kökünde en fazla ve bitki gövde, yaprak ve meyvesine doğru azaldığı vurgulanmıştır [38, 41-42]. Daha detaylı çalışmada kabak köküne aşılana karpuz bitkilerindeki birikim, aşısız karpuzlarla karşılaştırıldığında, aşılı karpuzlardaki birikimin aşısız karpuzlardan çok daha fazla olduğu gözlenmiştir [43]. Aynı çalışmada aşılı karpuzların bitki öz suyundaki p,p'-DDE birikimi aşısız kabaklarda aşılı karpuzlardan 2 kat daha fazla olduğu, bu değerlerin aşısız karpuzlardan yaklaşık 140 kat daha fazla olması mekanizmanın hem kök bölgesi hem de bitki öz suyunda saklı olduğunun altını çizmiştir [44]. Bu araştırmaya ile ilk defa bitki öz suyundaki Cucurbita pepo nun DDE alınışına etki eden yapının fiziksel ispatı araştırılmıştır. Bu araştırmada alıcı ve alıcı olmayan 2 kabak türü DDE ile kirlenmiş toprakta sera şartlarında yetiştirilerek, bu bitkilerin öz suyundaki DDE miktarları ve bitki öz suyunun DDE bağlaması üzerine etkisi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL METOT (MATERIALS AND METHODS)

### 2.1. Bitkiler

Literatürdeki çalışmalar göz önüne alınarak, topraktaki yılanmış *p,p'*-DDE'yi etkin biriktirme potansiyeli olan Cucurbita pepo ssp pepo ("Raven") ve biriktirme potansiyeli çok daha az olan Cucurbita pepo ssp ovifera ("Zephyr") kabak [41,45] tohumları "Johnny's Selected Seeds" firmasından satın alınmıştır. Viyollerde çimlendirilen kabak tohumları (Şekil 1), içerisinde temiz veya yılanmış *p,p'*-DDE içeren topraklarla doldurulan saksılara transfer edilmiş ve kontrol ve kirlenmiş topraklardaki her bir bitki eşit miktarda sulanarak, sera şartlarında yetiştirilmiştir.



Şekil 1. Tohumların çimlendirilmesi ve Saksıları Transfer edilen Bitkiler (Seed Germination and Plant transferred into Pots)

### 2.2. Kirlenmiş Toprak (Contaminated Soil)

Bu çalışmada kullanılan topraklar, Sakarya İli Karasu İlçesinde yer alan *p,p'*-DDT ve metabolitleri ile kirlenmiş [16] özel bir alandan alınmıştır. Kirlenmiş alanın 0-30 cm derinliğinden numuneler 2 mm'lik elekten geçirilerek, ot taş gibi maddeler uzaklaştırılmıştır. Her bir saksıya elenmiş *p,p'*-DDT ile kirlenmiş ve kirlenmemiş topraklardan 5 kg ilave edilmiş, hazırlanan bu saksılarda 5 tekrarlı olmak üzere Cucurbita pepo ssp pepo ("Raven") ve Cucurbita pepo ssp ovifera ("Zephyr") kabak türleri olmak üzere yetiştirilmiştir. Bitkiler 35 günlük yetiştirme periyodu sonunda hasat edilmiş ve numuneler uygun şartlarda saklanmıştır. (Şekil 2)

### 2.3. Bitki Öz Suyu Toplanması (Xylem Saps Collection)

Daha önce yayınlanan makalelerdeki bitki öz suyu toplama metodu modifiye edilerek bu çalışmada kullanılmıştır [43]. Bu metot kısaca şöyle özetlenebilir: 35 günlük yetiştirme periyodu sonunda, bitki bulduran saksılara doyumluk değerine ulaşıncaya kadar su eklendi. Daha sonra saksılardaki fazla suyun akması için 4 saat beklendi. Bitki kökü saksı toprağından yaklaşık 4 cm yukarıdan kesilerek, bitki öz suyunun yerçekimi ile kolayca akabilmesi için saksılar (Şekil 3)'te gösterildiği gibi yaklaşık 30 derece eğim olacak şekilde saksı diplerinden kaldırılmıştır. Bitki gövdesinin kesilen kısmı temizlendikten sonra 40 mL temiz cam şişeler, bitki öz suyunun içine akacak şekilde yerleştirilmiş ve şişe ağzı para-film ile kapatılarak, dışarıdan safsızlıkların şişeye girmesi engellenmiştir. Yaklaşık 8 saatlik bitki öz suyu toplama periyodunun sonunda toplanan hacim ölçülmüş, toplanan bitki öz suları analiz edilene kadar derin dondurucuda saklanmıştır.



Şekil 2. DDT ile Kirlenmiş Toprakların İçeren Saksılarda Yetişen Zephyr ve Raven Bitkileri (Zephyr and Raven Plants Growing in Pots Packed with DDT Contaminated Soil)



Şekil 3. Bitkilerden Bitki Özsuğu Toplanması (Xylem Sap Collection from the Plants)

#### 2.4. Toprakta ve bitki öz suyundaki DDE'nin ölçülmesi (DDE measurement in Soil and Xylem Saps)

Daha önce yayınlanmış olan metod modifiye edilerek bu çalışmada kullanılmıştır [16, 43-44]. Her bir saksıdan alınan toprak numuneleri oda şartlarında kurutulmuş ve analiz edilene kadar amber cam şişelerde kapalı olarak bekletilmiştir. Hacmi 40 mL olan şişelere 3 gram toprak numunesi tartılarak üzerine 506 nano-gram iç standart eklendikten sonra, 15 mL hekzan ilave edilip kapakları kapatılarak etüvde 70 °C de 5 saat

bekletilmiş. Oda sıcaklığında soğutulan ekstraktan 2 mL alınıp, mikro-cam pipet fitrelerden (0,20 µm boşluk çaplı) süzülerek GC-şişelerine konup, teflon kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra analiz edilene kadar derin dondurucuda saklanmıştır.

Deneylerde elde edilebilen bitki öz suyunun hacminin az olmasından (< 3 mL) dolayı, bitki öz suyundaki DDE ölçülmesi için Katı Faz Mikro Ekstraksiyon (KFME) yönteminin geliştirilip, ölçülecek olan kirleticiler için optimize edilmiştir.

Geliştirilen KFME yöntemi şöyle özetlenebilir. Tekil p,p'-DDT standartları için: standart hacmi + saf su hacminin 990 µL'ye ve 2 mL GC şişesine hacim 990 µL bitki öz suyu numunesi veya bitki öz suyu + saf su hacminin 990 µL olacak şekilde eklendikten sonra, bütün numunelere konsantrasyonu 7,06 ng/µL olan iç standarttan 10 µL ilave edilerek toplam hacim 1000 µL'ye tamamlanmıştır. GC şişesi teflon kapaklı kapaklarla sıkıca kaplandı. Sıcaklığı 45 °C olan otomatik kontrollü su banyosuna, şişenin yarısı su içerisinde olacak şekilde konuldu. Kalınlığı 65 µm ve uzunluğu 1 cm olan PDMS-DVB fiberi numune içerisinde daldırıldı ve 30 dakika boyunca 45°C deki su banyosu ile temas eden şişedeki kirleticinin bu özel fibere bağlanması sağlandı. Daha sonra bu fiber GC' nin enjeksiyon bölümünde 5 dakika tutularak, bağlanan kirleticiler sıcaklığın etkisiyle desorblandı. Toprak ve bitki öz suyu numunelerdeki p,p'-DDE miktarını ölçmek için Agilent marka 6890N GC'de µ-ECD detektörü kullanan metot:

Enjektör 280 °C ve detektör 300 °C sıcaklıklarında tutuldu. Fırın sıcaklığı 80 °C 2 dakika tutulduktan sonra 25 °C/dakika ile 190 °C'ye, 5 °C/dakika ile 280 °C'ye ve 25 °C/dakika ile 300 °C'ye çıkarılıp bu sıcaklıkta 2 dakika tutuldu. Bu analizlerde esnasında HP-5MS kolondan (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm ) dakikada 60 mL taşıyıcı gaz olarak yüksek saflıkta azot geçirildi. Bu metod için gerekli analiz süresi 27,2 dakikadır. Toprak numunelerdeki p,p'-DDT, p,p'-DDD ve p,p'-DDE miktarları 7 noktalı içerisinde iç standart bulunan hekzan ortamındaki tekil kalibrasyon standartları (10 ppb - 1000 ppb) kullanılarak hesaplanmıştır. Bitki özsuğundaki p,p'-DDT, p,p'-DDD ve p,p'-DDE miktarları konsantrasyonları (0,01 ppb -5 ppb) arasında olan metanol fazındaki tekil standartlar kullanılarak ölçülmüştür.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSION)

#### 3.1. Topraktaki DDE Konsantrasyonu (DDE concentration in the soil)

Raven ve Zephyr bitkilerinin yetiştirildiği 5 tekrarlı saksılardan alınan toprak numunelerindeki ortalama p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE ve toplam DDTs (DDTs = p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE) değerleri µg/Kg olarak ve bu ölçümlerin standard sapmaları (Tablo 1)'de verilmiştir. Raven türü kabakların yetiştirildiği saksılarından ortalama p,p'-DDE konsantrasyonu 120,58 µg/Kg ve Toplam DDTs miktarı 646,16 µg/Kg olarak ölçüldü. Bu kirleticiler Zephyr bitkilerinin yetiştirildiği saksı topraklarında ortalama 117,61 µg/Kg DDE ve 635,15 µg/Kg DDT olarak ölçülmüştür. Deneyde kullanılan kirlenmiş toprağın saksılara doldurulmadan çok iyi bir şekilde karıştırılması sonucu, saksılardaki ortalama kirleticiler miktarları iki kabak türü için birbirine yakın değerler olarak ölçülüp, bu değerler istatistiksel birbirlerinden farklı değildir. Her iki kabak türünün yetiştirildiği saksılarda kullanılan topraklardaki kirleticiler konsantrasyonlarının birbirine yakın olması, bitkilerdeki birikime toprak konsantrasyonundan kaynaklanacak farklılığı etkisini ortadan kaldırarak, sadece bitkisel farkın önemini ortaya çıkaracaktır. Daha önce yapılan çalışmada bu kirlenmiş alanın çeşitli yer ve derinliklerinden alınan toprak numunelerindeki p,p'-DDT konsantrasyonları 52-1935 ng/g, toplam DDTs değerleri ise 126-3557 ng/g verilmiş olup, tarımsal amaçlı kullanıma bağlı olarak değişik oranlarda kirlendiği rapor edilmiştir [16]. Aynı çalışmada bu alanın 0- 60 cm tarımsal amaçlı kullanım sıklığına bağlı olarak aşırı derecede kirlendiği ve p,p'-DDT, p,p'-DDD, p,p'-DDE ye rastlandığı vurgulanmıştır.

Tablo 1. Deneylerde Kullanılan Saksı Topraklarının DDT, DDD ve DDE Miktarı (Soil DDT, DDD, and DDE concentrations used in Pot Experiment)

Saksılar		Topraktaki Kirleticiler			Toplam DDTs (µg/Kg)
		p,p'-DDE (µg/Kg)	p,p'-DDD (µg/Kg)	p,p'-DDT (µg/Kg)	
Raven Saksıları	Ortalama	120,58	55,37	470,21	646,16
	Standard Sapma	2,11	4,70	37,15	43,31
Zephyr Saksıları	Ortalama	117,61	51,27	466,28	635,15
	Standard Sapma	2,23	1,42	22,63	25,62

#### 3.2. Bitki Öz Suyu DDE Konsantrasyonu (DDE concentrations in Xylem Sap of the Plants)

Bitki özsuğundaki ortalama kirleticiler miktarları Raven ve Zephyr kabak bitkileri için (Tablo 2)

özetlenmiştir. Kontrol saksılarında yetiştirilen bitkilerin öz suğunda hedeflenen kirleticiler cihazın ölçüm sınırlarının altında bulunmuştur. Raven bitki özsuğundaki ortalama p,p'-DDE, p,p'-DDD ve p,p'-DDT konsantrasyonları sırasıyla 0,209 µg/L, 0,194

$\mu\text{g/L}$  ve  $0,375 \mu\text{g/L}$  olarak ölçülmüş olup bu değerler Zephyr bitki öz suyunda ölçülen ortalama değerlerin yaklaşık 10 kat daha büyüktür. Daha önce sera ve gerçek alanda yapılan çalışmalarda Raven bitki gövdesinde biriken p,p'-DDE ve Klordan'ın, Zephyr bitki gövdesinde birikimden

çok daha fazla olduğu ve Raven bitkisinin bu tür kirleticiler için Zephyr'den çok daha iyi bir alıcı olduğu literatürde belirtilmiştir [40, 43-44]. Bizim çalışmamızda bitki öz suyunda ölçülen kirleticiler miktarları daha önce yapılan çalışmaları destekler niteliktedir.

Tablo 2. Bitki Özsuysundaki DDT, DDD ve DDE Miktarları (DDT, DDD, and DDE concentrations in Xylem Sap of the Plants)

Bitki		Bitki Özsuysundaki			Toplam DDTs ( $\mu\text{g/L}$ )
		p,p'-DDE ( $\mu\text{g/L}$ )	p,p'-DDD ( $\mu\text{g/L}$ )	p,p'-DDT ( $\mu\text{g/L}$ )	
Raven Saksıları	Ortalama	0,209	0,194	0,375	0,778
	Standard Sapma	0,044	0,066	0,090	0,199
Zephyr Saksıları	Ortalama	0,022	0,021	0,031	0,058
	Standard Sapma	0,004	0,009	0,004	0,022

Bu çalışmada geliştirilen KFME metodu bitki öz suyundaki p,p'-DDE türü kirleticilerin tespit limiti  $0,01 \text{ ppb}$  olarak belirlenmiştir. Her bir bitki türü için, 5 tekrarlı yapılan deneyler sonucunda elden bitki öz suyundaki kirleticiler konsantrasyonları ölçülerek bunların ortalaması verilmiştir. Ölçülen DDT ve metaboliklerinin konsantrasyonları Raven türü kabaklarda Zephyr'den çok fazla olması, bitki öz suyunu içeren bir taşıma mekanizması üzerindeki şüpheleri güçlendirmektedir. Burada öne sürülebilecek en önemli sorulardan birisi "Bitki öz suyunda p,p'-DDE'yi bağlayan yapının ne olduğu ve kök sisteminden bitki öz suyuna nasıl geçtiği konusunun aydınlatılması konusunda" olacaktır.

Zephyr bitkisiyle kıyaslandığında, Raven bitki öz suyunda ölçülen yüksek kirleticiler konsantrasyonu, bitki gövdesindeki yüksek konsantrasyonun en önemli faktörü olup olmadığı konusunun aydınlatılması için bilimsel çalışmaların yapılması gerekmektedir. Raven kabaklarında, p,p'-DDE gibi kalıcı kirleticileri biriktirmesine sebep olan mekanizma bitki öz suyunda gizli olduğu düşünülmektedir. Bu araştırma bu konunun aydınlanması için yapılan deneysel çalışmalarının sonuçlarının sunulduğu ilk bilimsel çalışmadır.

### 3.2. Bitki Gövdesindeki DDE Konsantrasyonu (DDE concentrations in shoots of plants)

Raven ve Zephyr kabak bitkilerinin gövdesindeki p,p'-DDE ve toplam DDT konsantrasyonları her bitki türü için 5 tekrarlı deneysel çalışmanın ortalaması ve standard sapmaları (Şekil 4) de verilmiştir.

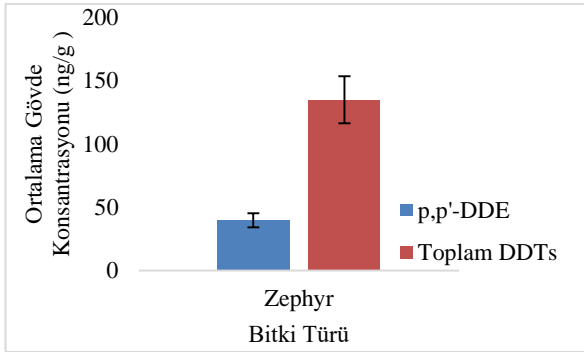
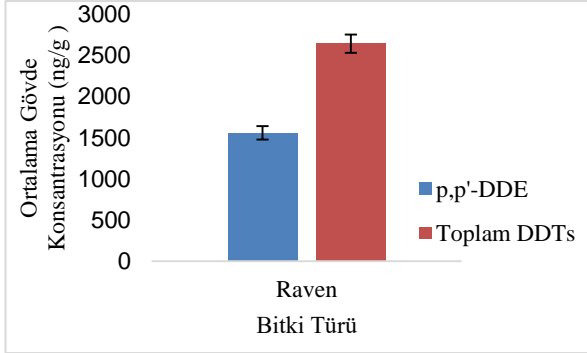
Raven bitki gövdesindeki ortalama p,p'-DDE konsantrasyonu  $1560,87 \text{ ng/g}$  (kuru ağırlık) olarak ölçülürken bitki gövdesindeki ortalama DDTs (p,p'-DDE, p,p'-DDD ve p,p'-DDT) değeri  $2645,20 \text{ ng/g}$

kuru ağırlık olarak hesaplanmıştır. Zephyr bitki gövdesindeki ortalama konsantrasyonlar p,p'-DDE ve toplam DDT değerleri sırasıyla  $39,74 \text{ ng/g}$  ve  $95,08 \text{ ng/g}$  olarak belirlenmiştir. Bitki öz suyundakine benzer şekilde Raven türü kabak gövdesindeki DDTs birikimi, Zephyr türü kabaklardan fazla olarak gözlenmiştir. Raven türü kabaklardaki p,p'-DDE birikimi, Zephyr bitkisiyle kıyaslandığında yaklaşık 40 kat daha fazla olduğu ve toplam DDTs için bu değer 20 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler bitki öz suyu temelli taşın mekanizmasının öne çıkarsa da, kök sisteminden bitki öz suyuna nasıl geçtiği veya bitki öz suyuna nasıl bağlandığı konusunda detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

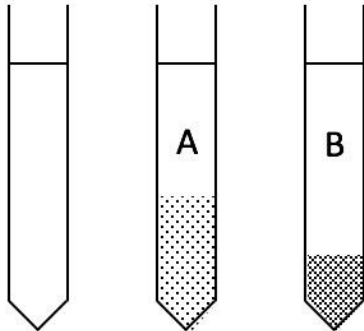
Bu kapsamda yapılan bu çalışmada, DDT ile kirlenmiş saksılarda ve kontrol saksılarında (DDT içermeyen toprak) yetişen bitkilerden toplanan bitki öz suları kullanılarak daha detaylı incelemeler yapılmıştır. Toplanan bitki öz suyu bazı proseslerden geçirildikten sonra, bitki öz suyu içerisinde proses uygulanıncaya kadar mevcut olmayan beyazımsı koloidal yapıda maddeler (BKYM) oluşmaya başladı. BKYM oluşum süreci için patent başvurusu yapılacağı için burada açıklanmayacaktır. Toplanan bitki öz suyunun hacminin az olmasından dolayı BKYM'nin bitki öz suyundan kısmi olarak ayırarak yöntem geliştirilmiş olup,  $100\%$  ayırarak yöntem bu aşamada geliştirilememiştir. Yapılan ilk deneyde, proses sonucunda oluşan BKYM sıvı fazdan kısmi olarak ayrılıp, oluşan BKYM güçlü asitlerde ve Hekzan gibi çözücülerde çözülmediği için inorganik ve organik içeriği hakkında daha detaylı bilgi elde edilememiştir.

Bu yapının p,p'-DDE gibi kirleticileri yapısında tutup, tutmadığı konusunda ön çalışmalar için, içerisinde BKYM oluşturulan Raven bitki öz suyu;

2000 rpm ve 1000 rpm de 1 dakika santrifüj edilerek koloidal faz içeren BKYM (Şekil 5) te gösterildiği gibi A ve B tüplerindeki gibi kısmi olarak ayrılmıştır. Bu santrifüjleme işlemi esnasında 2000 rpm'den büyük hızlarda proses sonucunda oluşan BKYM'nin parçalandığı gözlemlenmiştir.



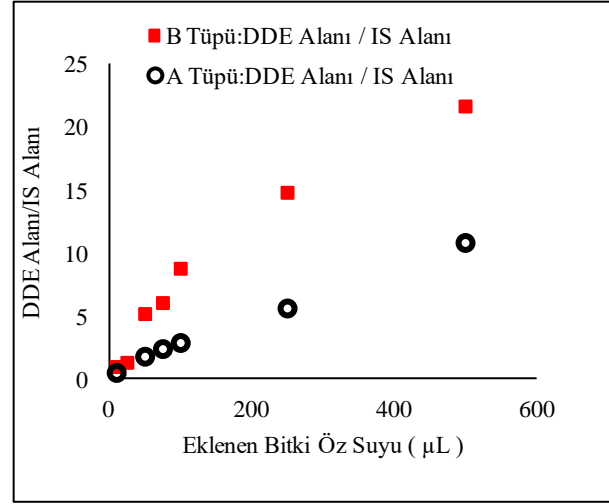
Şekil 4. Bitki Gövdesindeki DDE ve DDTs Konsantrasyonları (Shoot DDE and DDTs Concentrations)



Şekil 5. Bitki özsuğunda Bilinmeyen Kolloidal Yapı. A: Bir dakika Santrifuj 1000 rpm, B: Bir dakika Santrifuj 2000 rpm (Incidentally Discovered Colloidal Material. A: Centrifuged at 1000 rpm for 1 minute; B: Centrifuged at 2000 rpm for 1 minute)

Şekil 5'te görüldüğü gibi bu fazlar belirgin oranda BKYM içermektedir ve bu BKYM içeren kısımdan (Şekil 5' deki taralı gösterilen alan) alınan 10 µL, 50 µL, 100 µL, 250 µL, 500µL'lik bitki öz suları 2-mL GC şişelerine konuldu. Her bir şişeye 0,14 ppm İç Standard'tan 10 µL eklendikten sonra saf su ile hacmi 1 mL ye tamamlandı. Daha sonra bütün numunelere optimize edilen SPME metodu kullanılarak, GC/µ-ECD ile numunedeki p,p'-DDE ve İç Standard alanları hesaplandı. Hesaplanan

(p,p'-DDE Alan/ İç Standard Alanı oranları) ile eklenen µL beyaz maddeye karşı çizilen grafik (Şekil 6) da verilmiştir. Bütün numunelere ilave edilen İç satandard miktarı aynı olduğu için, (p,p'-DDE Alan / IS Alan) oranının artması, direk olarak ortamdaki p,p'-DDE alanının artması ve dolaylı olarak da p,p'-DDE konsantrasyonunun artması anlamına gelmektedir.

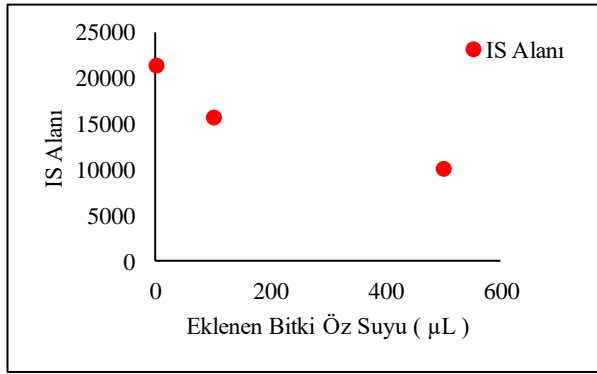


Şekil 6. Eklenen BKYM İçeren Bitki Özsuğuy Hacmi ile DDE Alanı/IS Alanı Oranındaki Değişim (The effects of Colloidal Whitish Material (CWM) addition in xylem saps on DDE Area over IS Area)

Şekil 5' de B tüpünde bitki öz suyundan kısmi ayrılan BKYM miktarı, A tüpünden kısmi olarak ayrılandan daha fazladır. Bu nedenle B tüpünden 2-mL GC şişelerine bitki öz suyu ile taşınan beyaz madde miktarı daha fazla olacaktır. Eğer p,p'-DDE türü kirlenmeler bu beyaz madde veya etrafındaki yapıya bir şekilde bağlanıyor ve taşınıyorsa, 2-mL GC vial içerisindeki sıvı fazda ölçülebilecek p,p'-DDE miktarında, B ve A tüplerinden eklenen hacme bağlı olarak artış gözlenecektir. (Şekil 6) dikkatli incelendiğinde eklenen bitki öz suyu (dolaylı olarak BKYM miktarının) hacminin artması ile, ölçülen p,p'-DDE alanı/IS alanının artış gösterdiği ve bitki öz suyu kökenli taşıma sisteminin olabileceğini destekleyen ilk ipuçlarını göstermektedir. (Şekil 6) deki dairesel noktalar, toplam 1 mL saf su içeren hacimde bulunan A tüpünden alınan bitki öz suyu kaynaklı beyaz maddeden gelen p,p'-DDE miktarlarını gösterirken, kareler ise B tüpünden gelen miktarı göstermektedir. Örneğin 100 µL beyaz madde içeren bitki öz suyu (Toplam hacim 1000 µL =100 µL bitki öz suyu+880 µL saf su +10 µL IS) eklendiğinde, p,p'-DDE Alan/IS Alan oranları A tüpü için 2,89 iken B tüpü için 8,79 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde eklenen bitki öz suyu miktarı, 250 µL bitki öz suyu ilavesi ile p,p'-

DDE Alan/IS Alan oranları artış göstererek, A tüpü için 5,83 ve B tüpü için 14,83 ulaşmıştır.

Şekil 6 'da B tüpünden alınan numunedeki p,p'-DDE konsantrasyonunun A'dan alınandan numunelerden yaklaşık 2,5 kat daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Başlangıçta A ve B tüpündeki bitki öz suları aynı bitkiye ait olduğu düşünülürse, p,p'-DDE miktarındaki artışın eklenen µL bitki özsuyu hacmi ile taşınan beyaz maddeden kaynaklandığının gösteren ilk deneysel ispat bu araştırma ile ispatlanmıştır. p,p'-DDE yi biriktirme potansiyeli yüksek olan Raven ve biriktirme özelliği az olan Zephyr bitki özsuğunun aynı hacimlerinden kısmı olarak ayrılan BKYM miktarı Raven için Zephyr den çok daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgu BKYM maddesinin p,p'-DDE bağlama özelliği üzerindeki şüpheleri daha da artırmıştır.



Şekil 7. Control Raven Bitki Öz Suyundaki IS Miktarındaki Değişim (Ratios of Internal Standard Areas in Xylem Saps of Control Raven Plant)

Bitki öz suyundaki bilinmeyen maddenin p,p'-DDE gibi kirleticileri bağlama özelliğini anlamak için yapılan ilave deneylerde, p,p'-DDE içermeyen toprakta (Kontrol Raven bitkileri) yetiştirilen Raven bitki öz suyu kullanılarak bunun bağlama özelliği test edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda Kontrol Raven bitkilerinin öz suyundaki p,p'-DDE tespit edilemedi. Kontrol bitki öz suyundan 0 µL, 100 µL, 500 µL alınarak her biri ayrı 2-mL GC viallere yerleştirildi. GC şişelerindeki sıvı hacmi 990 µL olacak şekilde saf su ilave edildi. Daha sonra her bir şişeye 10 µL 0.14 ppm İç Standard(İS) eklendi. Her bir numune SPME kullanılarak IS alanları GC/µECD yardımıyla ölçüldü. Bu veriler (Şekil 7) de gösterilmektedir. Şekil 7'de kontrol Raven bitki öz suyu olmayan durumda numunedeki IS alanı 21510 iken bu değer µL eklenen kontrol bitki öz suyu miktarı ile azalmaktadır. Örneğin 100 µL bitki öz suyunda IS alanı 15822 iken 500 µL eklendiğinde IS alanı yaklaşık %50 azalarak 10201

olarak ölçülmüştür. Yapılan bu çalışma ile Raven Kontrol bitki öz suyunda p,p'-DDE gibi kirleticileri bağlayabilen yapının olduğu IS bağlama özelliği ve bitki öz sularındaki beyaz madde miktarının numune içinde artması ile ölçülen p,p'-DDE miktarının artması ile ispatlanmıştır. Ancak bitki öz suyundaki bu BKYM maddenin tanımlanması, Fiziko-kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve bağlama şekli hakkında daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

## KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] J.M. Armitage, F.A.P.C. Gobas, "A Terrestrial Food-chain Bioaccumulation Model for POPs", *Environ Sci Technol* 41 (11), 4019-4025, 2007.
- [2] E.C. Bizzotto, S. Villa, M. Vighi, "POP Bioaccumulation in Macroinvertebrates of Alpine Freshwater Systems", *Environ Pollut* 157 (12), 3192-3198, 2009.
- [3] M. Brustad, T.M.Sandanger, V. Andersen, E.Lund, "POP Exposure From Fish Liver Consumption and Risk of Cancer - The Norwegian Women and Cancer Study", *J Environ Monitor* 9 (7), 682-686,2007.
- [4] E. Deribe, B.O. Rosseland, R. Borgstrom, B.Salbu, Z. Gebremariam, E. Dadebo, H.R.Norli, O.M.Eklo, "Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs) in Fish Species From Lake Koka, Ethiopia: The Influence of Lipid Content and Trophic Position", *Sci Total Environ* 410, 136-145,2011.
- [5] H.J.Gao, X. Jiang, F. WangD.Z. Wang, Y.R. Bian, "Residual Levels and Bioaccumulation of Chlorinated Persistent Organic Pollutants (POPs) in Vegetables from Suburb of Nanjing, People's Republic of China", *B Environ Contam Tox* 74 (4), 673-680, 2005.
- [6] R.J. Norstrom, "Understanding Bioaccumulation of POPs in Food Webs - Chemical, Biological, Ecologicaland Environment Considerations", *Environ Sci Pollut R* 9 (5), 300-303, 2002.
- [7] L. Sheldon, M.Berry, D. Vallero, "Bioaccumulation of POPs in Fish and Estimation of Human Dietary Exposure and Dose", *Epidemiology* 10 (4), S169-S169, 1999.



- [8] D.L. Swackhamer, R. Pearson, A. Trowbridge, "Bioaccumulation and Cycling of Pops in The North American Great Lakes", *Epidemiology* 10 (4), S168-S168, 1999.
- [9] J. Klanova, N. Matykiewiczova, Z. Macka, P. Prosek, K. Laska, P. Klan, "Persistent Organic Pollutants in Soils and Sediments from James ROSS Island, Antarctica", *Environ Pollut* 152 (2), 416-423, 2008.
- [10] M. Chashchin, A. Kuzmin, B. Dayer, E. Barnes, U. Sichev, L. Abrutina, J.O. Odland, V. Chashchin, "POP Contamination in The Arctic: An Approach of Identification of Exposure Sources Based of Human Health Survey", *Epidemiology* 17 (6), S450-S450, 2006.
- [11] D. Muir, T. Savinova, S. Dahle, "Preface - POPS and Heavy Metal Contamination in the Russian Arctic Marine and Freshwater Environments", *Sci Total Environ* 306 (1-3), 1-2, 2003.
- [12] S.M.A.D. Zayed, I.Y. Mostafa, A.E. Elarab, "Chemical and Biological Release of C-14 Bound Residues from Soil Treated with C-14 P,P'-Ddt", *J Environ Sci Heal B* 29 (1), 169-175, 1994.
- [13] I. Cok, T.C. Durmaz, E. Durmaz, M.H. Satioglu, C. Kabukcu, "Determination of Organochlorine Pesticide and Polychlorinated Biphenyl Levels in Adipose Tissue of Infertile Men", *Environ Monit Assess* 162 (1-4), 301-309, 2010.
- [14] O. Erdogru, "Pesticide Residues in Liquid Pekmez (grape molasses)", *Environ Monit Assess* 144 (1-3), 323-328, 2008.
- [15] O. Erdogru, A. Covaci, N. Kurtul, P. Schepens, "Levels of Organohalogenated Persistent Pollutants in Human Milk from Kahramanmaraş Region, Turkey", *Environ Int* 30 (5), 659-666, 2004.
- [16] M. İleyen, P. Sevim, M. Uslan, "DDX Profiles in Agricultural Fields Used for Cucurbit Production in Sakarya, Turkey", *Soil Sediment Contam* 22 (6), 689-700, 2013.
- [17] D. Kolankaya, "Organochlorine Pesticide Residues and Their Toxic Effects on the Environment and Organisms in Turkey", *Int J Environ an Ch* 86 (1-2), 147-160, 2006.
- [18] F. Nizamlioglu, A. Aktumsek, H. Kara, I. Dinc, "Monitoring of Some Organochlorine Pesticide Residues of Butter in Konya, Turkey", *J Environ Biol* 26 (2), 375-378, 2005.
- [19] C. Turgut, C., "The Contamination with Organochlorine Pesticides and Heavy Metals in Surface Water in Kucuk Menderes River in Turkey, 2000-2002", *Environ Int* 29 (1), 29-32, 2003.
- [20] H. Yavuz, G.O. Guler, A. Aktumsek, Y.S. Cakmak, H. Ozparlak, "Determination of Some Organochlorine Pesticide Residues in Honeys from Konya, Turkey", *Environ Monit Assess* 168 (1-4), 277-283, 2010.
- [21] S. Dagli, "Stockholm Convention and current situation on POPs in Turkey", *Nato Sci Peace Secur* 21-30, 2008.
- [22] H.L. Boul, M.L. Garnham, D. Hucker, D. Baird, J. Aislable, "Influence of Agricultural Practices on the Levels of Ddt and Its Residues in Soil", *Environ Sci Technol* 28 (8), 1397-1402, 1994.
- [23] X.R. Li, T.K. Zhao, S.J. Li, C.J. Zhang, "Residues and Sources of DDT and HCH in Agricultural Soils in The Suburb of Beijing China", *Adv Mater Res-Switz* 850-851, 1320-1325, 2014.
- [24] V.S. Semeena, J. Feichter, G. Lammel, "Impact of The Regional Climate and Substance Properties on The Fate and Atmospheric Long-Range Transport of Persistent Organic Pollutants - Examples of DDT and Gamma-HCH", *Atmos Chem Phys* 6, 1231-1248, 2006.
- [25] M. Alexander, "Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants", *Environ Sci Technol* 34 (20), 4259-4265, 2000.
- [26] B. Van Aken, P.A. Correa, J.L. Schnoor, "Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyls: New Trends and Promises", *Environ Sci Technol* 44 (8), 2767-2776, 2010.
- [27] R. Kamath, J.A. Rentz, J.L. Schnoor, P.J.J. Alvarez, "Phytoremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils: Principles and Applications", *Stud Surf Sci Catal* 151, 447-478, 2004.
- [28] C. Bock, M. Kolb, M. Bokern, H. Harms, M. Mackova, L. Chroma, T. Macek, J. Hughes,

- C. Just, J.Schnoor, "Advances in Phytoremediation: Phytotransformation", *Nato Sci S Ss Iv Ear 15*, 115-140, 2002.
- [29] J.G. Burken, J.L. Schnoor, "Hybrid Poplar Tree Phytoremediation of Volatile Organic Compounds", *Abstr Pap Am Chem S 212*, 106-Agro, 1996.
- [30] A. Hulster, J.F. Muller, H. Marschner, "Soil-Plant Transfer of Polychlorinated Dibenzop-Dioxins and Dibenzofurans to Vegetables of The Cucumber Family (Cucurbitaceae)", *Environ Sci Technol 28* (6), 1110-1115, 1994.
- [31] J.C. White, "Differential Bioavailability of Field-Weathered p,p'-DDE to Plants of The Cucurbita and Cucumis Genera", *Chemosphere 49* (2), 143-152, 2002.
- [32] J.C. White, M.J.I. Mattina, B.D. Eitzer, W. Iannucci-Berger, "Tracking Chlordane Compositional and Chiral Profiles in Soil and Vegetation", *Chemosphere 47* (6), 639-646, 2002.
- [33] J.C. White, Z.D. Parrish, M. Isleyen, M.P.N. Gent, W. Iannucci-Berger, B.D. Eitzer, J.W. Kelsey, M. I. Mattina, "Influence of Citric Acid Amendments on The Availability of Weathered PCBs to Plant and Earthworm Species", *Int J Phytoremediat 8* (1), 63-79, 2006.
- [34] J.C. White, "Phytoremediation of Weathered p,p'-DDE Residues in Soil", *Int J Phytoremediat 2* (2), 133-144, 2000.
- [35] J.C. White, "Plant-Facilitated Mobilization and Translocation of Weathered 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p'-DDE) from an Agricultural Soil", *Environ Toxicol Chem 20* (9), 2047-2052, 2001.
- [36] J. C. White, "Optimizing Planting Density for p,p'-DDE Phytoextraction by Cucurbita pepo", *Environ Eng Sci 26* (2), 369-375, 2009.
- [37] J.C. White, Z.D. Parrish, M. Isleyen, M.P.N. Gent, W. Iannucci-Berger, B.D. Eitzer, M.J.I. Mattina, "Uptake of Weathered p,p'-DDE by Plant Species Effective at Accumulating Soil Elements", *Microchem J 81* (1), 148-155, 2005.
- [38] J.C. White, Z.D. Parrish, M.P.N. Gent, W. Iannucci-Berger, B.D. Eitzer, M. Isleyen, M.I. Mattina, "Soil Amendments, Plant Age, and Intercropping Impact p,p'-DDE Bioavailability to Cucurbita Pepo", *J Environ Qual 35* (4), 992-1000, 2006.
- [39] Z.D. Parrish, J.C. White, M. Isleyen, M.P.N. Gent, W. Iannucci-Berger, B.D. Eitzer, J.W. Kelsey, M.I. Mattina, "Accumulation of Weathered Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Plant and Earthworm Species", *Chemosphere 64* (4), 609-618, 2006.
- [40] M.I. Mattina, M. Isleyen, B.D. Eitzer, W. Iannucci-Berger, J.C. White, "Uptake by Cucurbitaceae of Soil-Borne Contaminants Depends Upon Plant Genotype and Pollutant Properties", *Environ Sci Technol 40* (6), 1814-1821, 2006.
- [41] J.C. White, X.P. Wang, M.P.N. Gent, W. Iannucci-Berger, B.D. Eitzer, N.P. Schultes, M. Arienzo, M. I. Mattina, "Subspecies-Level Variation in The Phytoextraction of Weathered p,p'-DDE by Cucurbita Pepo", *Environ Sci Technol 37* (19), 4368-4373, 2003.
- [42] M.I. Mattina, W.A. Berger, B.D. Eitzer, "Factors Affecting The Phytoaccumulation of Weathered, Soil-Borne Organic Contaminants: Analyses at The Ex Planta and in Planta Sides of The Plant Root", *Plant Soil 291* (1-2), 143-154, 2007.
- [43] M. Isleyen, P. Sevim, J.C. White, "Accumulation of Weathered p,p'-DDTs in Grafted Watermelon", *J Agr Food Chem 60* (4), 1113-1121, 2012.
- [44] M. Isleyen, P. Sevim, "Accumulation of Weathered P,P'-Dde in Xylem Sap of Grafted Watermelon", *Int J Phytoremediat 14* (4), 403-414, 2012.
- [45] J.C. White, "Inheritance of p,p'-DDE Phytoextraction Ability in Hybridized Cucurbita pepo Cultivars", *Environ Sci Technol 44* (13), 5165-5169, 2010.