

**MERSİN İLİNDE BULUNAN DELİÇAY DERESİ  
ÇEVRESİNDEKİ ELEMENT KİRLİLİĞİNİN, AĞAÇ  
DOKULARININ ANALİZ EDİLMESİ YOLUYLA  
İNCELENMESİ**

**GAMZE AYHAN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
MART – 2015**

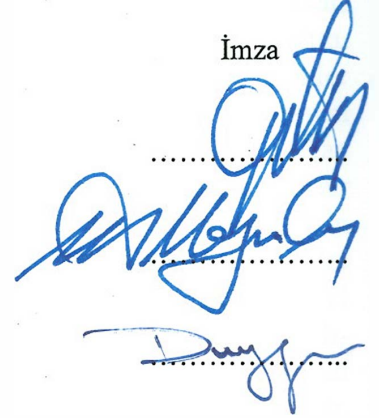
Gamze AYHAN tarafından Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI danışmanlığında hazırlanan "Mersin İlinde Bulunan Deliçay Deresi Çevresindeki Element Kirliliğinin, Ağaç Dokularının Analiz Edilmesi Yoluyla İncelenmesi" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Cüneyt GÜLER

Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI

Yrd. Doç. Dr. Havva Duygu ÖZSOY

İmza



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08/05/2015 tarih ve 2015.11/.../529... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Prof. Dr. Ayla ÇELİK  
Enstitü Müdürü

## MERSİN İLİNDE BULUNAN DELİÇAY DERESİ ÇEVRESİNDEKİ ELEMENT KİRLİLİĞİNİN, AĞAÇ DOKULARININ ANALİZ EDİLMESİ YOLUYLA İNCELENMESİ

**Gamze AYHAN**

### ÖZ

Ağaçlar metabolik faaliyetlerini gerçekleştirirken, ihtiyaç duydukları maddelerle beraber çevresel kirleticileri de bünyelerine alabilmektedirler. Bu alım, kirletici türüne göre, atmosferik yoldan yaprak ve kabuk ile ya da topraktan kökler ile gerçekleşebilir. Ağaçların yıllık halkaları, kambiyum tabakasının bir vejetasyon dönemi içerisindeki faaliyeti sonucunda oluşan yıllık odun kısımlardır. ‘Ağaç dokularının analizi – *dendroanaliz*; bitki özellikleri, gelişimi ve litolojik özellikler göz önünde bulundurulmak şartıyla, çeşitli çevresel kirleticilerin saptanması için kimyasal analizler yapılması anlamına gelmektedir. Ağaç yaş halkalarının elementel kirliliğin izlenmesinde kullanılması, yıl bazında veri sağlayabileceği için, çevresel kirletici kaynaklarının tespiti ve takibinde kullanılabilir. Mersin ili, Kazanlı-Karaduvar Bölgesi’ndeki Deliçay Deresi, kentsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yürütüldüğü toprakların arasından geçip Akdeniz’e dökülmektedir. Çalışmada, bu bölgede seçilen Servi (*Cupressus sempervirens*) ağaçlarının yaş halkalarında element birikimi araştırılmıştır. Yapılan ICP-MS analizleri sonrası hazırlanan grafiksel çalışmalar sonucu, tüm örneklerde yoğun K ve P birikiminin olduğu; çoğunlukla Cu, Mo, As ve Pb gibi ağır metallerde birikim gerçekleştiği ve birikimlerin en fazla olduğu yılların 1973-2012 yılları arası olduğu tespit edilmiştir. Çalışma alanına dair elde edilen bulgular doğrultusunda, element kirliliğini ifade eden tematik haritalar oluşturulmuştur. Karaduvar’ın endüstriyel ve tarımsal alanlarında daha önce de toprak ve suda ağır metal içeriğine ilişkin araştırmalar yapılmış ve bölgede bu çalışmaya paralel nitelikte Cu, Zn, Pb, Cd, Mo, As, V gibi ağır metaller saptanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Deliçay, Metal Kirliliği, Ağaç Yaş Halkaları, Dendroanaliz, Biyo-İzleme.

**Danışman:** Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Mersin Üniversitesi.

## **Bio-Monitoring of Elemental Contamination via Dendroanalysis at the Deliçay River Area in Mersin**

**Gamze AYHAN**

### **ABSTRACT**

When the trees uptake nutrients for their metabolism, they will also uptake pollutants together. According to type of pollutant, uptake into tree will be with leaves and tree bark if pollution is atmospheric, or be with roots if pollution is in soil system. Annual tree rings are wooden parts of cambium which occurs in a vegetation period. In view of the fact that, plant qualifications, growth and lithological character of the area, applying chemical processes to wood tissues for determination of environmental pollutant is defined as ‘Dendroanalysis’. Usage of tree rings at bio-monitoring is expected for determination and tracing of pollution sources, based on enabling data of contamination year by year. Deliçay is a river flows through in soils where urban, industrial and agricultural activities proceeded in Kazanlı-Karaduvar Area, in Mersin and disembogues to the Mediterranean Sea. In this study, elemental contamination in this area is searched via dendroanalysis of *Cupressus sempervirens*’s tree rings. ICP-MS measurements of sample solutions converted to graphics and concentrations shows that all the samples have accumulated K and P, many of them have accumulated Cu, Mo, Pb and As and the most extensive years of the accumulation detected as between 1973-2012. Previous researches in agricultural and industrial zone of Karaduvar, soil and water samples remarked heavy metal accumulation in the area, corresponding to this study, metals as Cu, Zn, Pb, Cd, Mo, As and V have detected.

**Key Words:** Deliçay, Metal Contamination, Tree Rings, Dendroanalysis, Bio-monitoring.

**Advisor:** Assoc. Prof. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI, Department of Environmental Engineering, University of Mersin.

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında büyük emeği olan, anlayışı, sabrı ve her koşulda desteğiyle, bana yol gösteren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mehmet Ali MAZMANCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tezimle ilgili bilgi ve görüşlerini esirgemeyen hocalarımdan Sayın Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye, Sayın Prof. Dr. Savaş ŞENER'e, Sayın Doç. Dr. Ali ÜNYAYAR'a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Havva Duygu ÖZSOY'a, Mersin Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden Sayın Prof. Dr. Cüneyt GÜLER'e, Sayın Doç. Dr. Kıvanç ZORLU KENDİR'e, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi Uzmanlarından Sayın Dr. Mehmet Ali KURT'a ve araştırma görevlisi arkadaşım Ezgi BEZİRHAN ARIKAN'a, önemli katkılarından dolayı araştırma görevlisi arkadaşım ÜMİT YILDIRIM'a, laboratuvar çalışmalarında en büyük destekçilerimden değerli abimiz ERDOĞAN TÜRKER'e, gerekli malzeme ve hizmetlerin temini için maddi destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimi çalışanlarına teşekkür ederim.

(Bu çalışma Mersin Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: BAP-FBE ÇMB (GA) 2013-1 YL).

Tez yazım aşamasında, yol arkadaşım olan, desteğini hep hissettiğim değerli arkadaşım Sayın Feyza ÜNEL'e teşekkürler ederim.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen Fen Bilimleri Enstitüsü Sekreterimiz Sayın Nazmiye GÖKÇEL başta olmak üzere, enstitü çalışanlarımıza teşekkür ederim.

Son olarak hayat boyu destekçilerim olan canım anne ve babama, teyzelerime ve saha çalışmalarımın, geç saatlere kadar süren laboratuvar çalışmalarına kadar her aşamada yanımda olan, benimle emek harcayan biricik kardeşim Emre AYHAN'a teşekkürü borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

### Sayfa

ÖZ.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ .....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI .....</b>	<b>3</b>
2.1. TOPRAK KİRLİLİĞİNİN KAYNAKLARI .....	3
2.1.1. Ağır Metal Kirliliği .....	5
2.1.1.1. Ağır metaller .....	10
2.1.2. Fosfor ve Potasyum.....	13
2.2. TOPRAK-BİTKİ-METAL İLİŞKİLERİ .....	14
2.2.1. Metallerin Toprakta Hareketi .....	14
2.2.2. Metallerin Bitkiler Tarafından Alım Mekanizmaları.....	23
2.2.3. Bitkilerde Metal Birikimi .....	29
2.3. KİRLİLİK İZLEME.....	33
2.3.1. Biyo-İzleme.....	35
2.3.1.1. Dendroloji-Dendrokronoloji .....	37
2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	39
2.4.1. Ağaç Yaş Halkaları Kullanılarak Metal Kirliliği İzleme Konusunda Yapılmış Çalışmalar .....	39
2.4.2. Seçilen Alanda Metal Kirliliği Konusunda Yapılmış Çalışmalar .....	42
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>44</b>
3.1. MATERYAL .....	44
3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler.....	44
3.1.1.1. Servi ( <i>Cupressus sempervirens</i> ).....	44
3.1.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	45
3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar .....	45
3.2. YÖNTEM.....	48

3.2.1. Saha Çalışmaları.....	48
3.2.1.1. Örnekleme .....	48
3.2.1.2. Koordinat tespiti.....	51
3.2.2. Laboratuvar Çalışmaları.....	52
3.2.2.1. Yaş belirleme .....	52
3.2.2.2. Ön işlemler ve ICP-MS analizi .....	53
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>60</b>
4.1. SAHA ÇALIŞMALARI.....	60
4.1.1.Çalışma Alanının Tanıtılması .....	60
4.2. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI .....	62
4.2.1. Yaş Belirleme.....	62
4.2.2. Kuru Örnek Ağırlıkları.....	63
4.2.3. Metal Analizleri .....	64
4.2.3.1. Potasyum (K) .....	66
4.2.3.2. Fosfor (P) .....	73
4.2.3.3. Bakır (Cu) .....	80
4.2.3.4. Molibden (Mo).....	87
4.2.3.5. Arsenik (As).....	94
4.2.3.6. Kurşun (Pb).....	101
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>	<b>108</b>
5.1. SONUÇLAR .....	108
5.2. ÖNERİLER .....	113
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>114</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>122</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 2.1. Yerkabuğu tabakası ve sedimanların element bileşimleri .....	6
Çizelge 2.2. Endüstrilerden kaynaklanabilecek metaller .....	8
Çizelge 2.3. Endüstrilerden kaynaklanan ağır metal türleri .....	10
Çizelge 2.4. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırması .....	12
Çizelge 2.5. Metal bileşikleri ve topraktaki çözünürlükleri .....	20
Çizelge 2.6. Bazı metallerin bitkiler için toksisite sıralaması .....	24
Çizelge 2.7. Bazı eser elementlerin toprak, toprak solüsyonu ve bitkideki konsantrasyonları .....	32
Çizelge 3.1. Ağaç kodları ve koordinatlar .....	52
Çizelge 4.1. Ağaç yaşları bulgusu .....	63
Çizelge 4.2. Örnek Ağırlıkları .....	64
Çizelge 4.3. 1993-2012 yılları arası K, P, Cu, Mo, As ve Pb derişimleri .....	65



## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Topraktaki kirlilik kaynakları .....	4
Şekil 2.2. Bitkilerdeki metal alımı ve biyoyararlılığına katkı sağlayan toprak ve bitki hücreleri prosesleri (a) Toprak solüsyonunda metal döngüsü (b) Bitkinin metal alım mekanizmaları .....	25
Şekil 2.3. Bitki kökünün yatay ve düşey kesitleri ile bitki kök dokusundaki kısımlar .....	28
Şekil 2.4. Apoplast yolu ve Cellular yolu (Transmembran Yolu ve Simplast Yolu). 28	
Şekil 2.5. Demir şelatının adsorbsiyonu .....	29
Şekil 2.6. Ağaç yaş halkaları .....	38
Şekil 2.7. Odun enine kesiti .....	38
Şekil 3.1. Servi ağacı (Cupressus sempervirens) görsel detayları .....	44
Şekil 3.2. Artım burgusu .....	46
Şekil 3.3. Çalışma alanını gösteren yer bulduru haritası.....	48
Şekil 3.4. Artım burgusu ile örnekleme .....	49
Şekil 3.5. Artım kalemi .....	50
Şekil 3.6. Örnek kodlama.....	50
Şekil 3.7. Artım kalemi (etiketlenmiş).....	51
Şekil 3.8. Büyüteç yardımı ile yaş halkalarının belirlenmesi.....	53
Şekil 3.9. Artım kalemlerinde yaş belirleme.....	53
Şekil 3.10. Numaralandırılmış kapaklı, porselen krozeler.....	54
Şekil 3.11. Yıllara göre ayrılmış, kurutulmuş artım kalemi parçaları.....	55
Şekil 3.12. Krozelerin tartımı.....	55
Şekil 3.13. Kül hale gelmiş örnek parçaları .....	56
Şekil 3.14. Isıtıcı (hot-plate) üzerinde kral suyu ilavesi.....	57
Şekil 3.15. Küllerin çözünmesi ve renk değişimi .....	57
Şekil 3.16. a) Çözeltilerin örnek tüpüne aktarılması b) Ultra saf su ile seyreltme.....	58
Şekil 3.17. ICP-MS analizi için hazır örnek tüpleri .....	58
Şekil 4.1. Deliçay Deresi'nden fotoğraflar .....	61
Şekil 4.2. N 001-N 004 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm).....	67
Şekil 4.3. N 005-N 008 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm).....	68
Şekil 4.4. N 009-N 012 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm).....	69
Şekil 4.5. N 013-N 015 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm).....	70
Şekil 4.6. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Potasyum (K) derişimlerini gösteren tematik harita.....	71
Şekil 4.7. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Potasyum (K) derişimlerini gösteren tematik harita.....	72
Şekil 4.8. N 001-N 004 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb) .....	74

Şekil 4.9. N 005-N 008 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)	75
Şekil 4.10. N 009-N 012 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)	76
Şekil 4.11. N 013-N 015 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)	77
Şekil 4.12. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Fosfor (P) derişimlerini gösteren tematik harita	78
Şekil 4.13. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Fosfor (P) derişimlerini gösteren tematik harita	79
Şekil 4.14. N 001-N 004 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)	81
Şekil 4.15. N 005-N 008 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)	82
Şekil 4.16. N 009-N 012 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)	83
Şekil 4.17. N 013-N 015 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)	84
Şekil 4.18. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Bakır (Cu) derişimlerini gösteren tematik harita	85
Şekil 4.19. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Bakır (Cu) derişimlerini gösteren tematik harita	86
Şekil 4.20. N 001-N 004 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)	88
Şekil 4.21. N 005-N 008 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)	89
Şekil 4.22. N 009-N 012 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)	90
Şekil 4.23. N 013-N 015 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)	91
Şekil 4.24. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Molibden (Mo) derişimlerini gösteren tematik harita	92
Şekil 4.25. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Molibden (Mo) derişimlerini gösteren tematik harita	93
Şekil 4.26. N 001-N 004 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)	95
Şekil 4.27. N 005-N 008 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)	96
Şekil 4.28. N 009-N 012 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)	97
Şekil 4.29. N 013-N 015 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)	98
Şekil 4.30. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Arsenik (As) derişimlerini gösteren tematik harita	99
Şekil 4.31. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Arsenik (As) derişimlerini gösteren tematik harita	100
Şekil 4.32. N 001-N 004 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb)	102

Şekil 4.33. N 005-N 008 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb).....	103
Şekil 4.34. N 009-N 012 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb).....	104
Şekil 4.35. N 013-N 015 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb).....	105
Şekil 4.36. 1993-2012 yılları arası örneklerdeki Kurşun (Pb) derişimlerini gösteren tematik harita.....	106
Şekil 4.37. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Kurşun (Pb) derişimlerini gösteren tematik harita.....	107



## **1. GİRİŞ**

Mersin İli, Türkiye'nin en büyük limanına sahip, kentleşme, sanayileşme ve tarımsal faaliyetlerin gelişerek devam ettiği bir güney kentidir. Ortadoğu'ya açılan bir kapı niteliğindeki limanı, kente dinamik bir ticaret hayatı kazandırmıştır. Elverişli Akdeniz iklimi ve iş fırsatları, kenti sürekli göç alan, yatırımlara açık bir merkez haline getirmiştir.

Mersin İlinde sanayileşme ve tarımsal faaliyetlerin yoğunlukla yürütüldüğü Kazanlı-Karaduvar Bölgesi, şehir merkezinin doğusunda, kıyı kesiminde konumlanmıştır. Bölgede temel ekonomik faaliyetler olan bahçecilik, seracılık; özellikle batıya, şehir merkezine doğru artan büyük entegre tesisler, antrepolar ve akaryakıt dolun tesisleri ile iç içe yürütülmektedir.

Sanayileşme ve tarımsal faaliyetler, buldukları çevreye fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak birtakım olumsuz etkileri de beraberinde getirmektedir. Her bitki ve yaşayan organizma karasal çevrenin bir parçasını oluşturmaktadır. Canlıların yaşadığı ortamdaki bu gibi olumsuz etkilere yanıtı ise canlıların türüne, ekosistemine, yapısal ve kazanılmış özelliklerine; çevresel kirleticinin türüne, derişimine ve sürekliliğine göre değişkenlik gösterebilmektedir.

Ağaçlar sesil yaşayan canlılardır, yani yer değiştirme yetenekleri olmayan canlılardır. Yaşamları boyunca aynı noktada oldukları için o çevrede meydana gelen kirliliğe ilişkin izleri bünyelerinde taşırlar. Kirleticisi; türüne göre, atmosferik yoldan yaprak ve kabuklarıyla ya da topraktan kökleri yardımıyla bitki bünyesine dâhil olabilir. Metabolik faaliyetler gerçekleştirilirken, toprak ve sudaki kirleticiler ihtiyaç duyulan maddelerle beraber bitki bünyesine alınabilmektedir. Ağaç dokularında gözlenen yıllık yaş halkaları, kambiyum tabakasının bir vejetasyon dönemi içerisindeki faaliyeti sonucunda oluşan odun kısımlardır. Bu durum ağaç türü başta olmak üzere çevresel koşullara bağlı olarak değişebilmektedir. Bununla beraber, çevresel strese bağlı olarak, geçici kirlilikler için yaş halkalarının yıl bazında işaret niteliğinde olduğu düşünölmektedir [Lepp, 1975].

Çalışmada seçilen bölgede nispeten daha yoğun bulunmasından dolayı servi ağacı (*Cupressus sempervirens*) kullanılmıştır. Servi ağacı, oldukça yaygın bulunan bir bitkidir. Ülkemizde özellikle mezarlıklarda kullanılmaktadır. Ayrıca rüzgar kıran olarak ve yol ağaçlandırmasında tercih edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, ağaç dokularının yaş halkaları esas alınarak analiz edilmesiyle, yıllara göre birikim gösteren bazı element türleri ve derişimlerinin saptanması, bu sayede Deliçay Deresi çevresindeki endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin odak noktası haline gelmiş Kazanlı-Karaduvar Bölgesi'ne dair kronolojik bir kirlilik izlemesi yapılmasıdır.

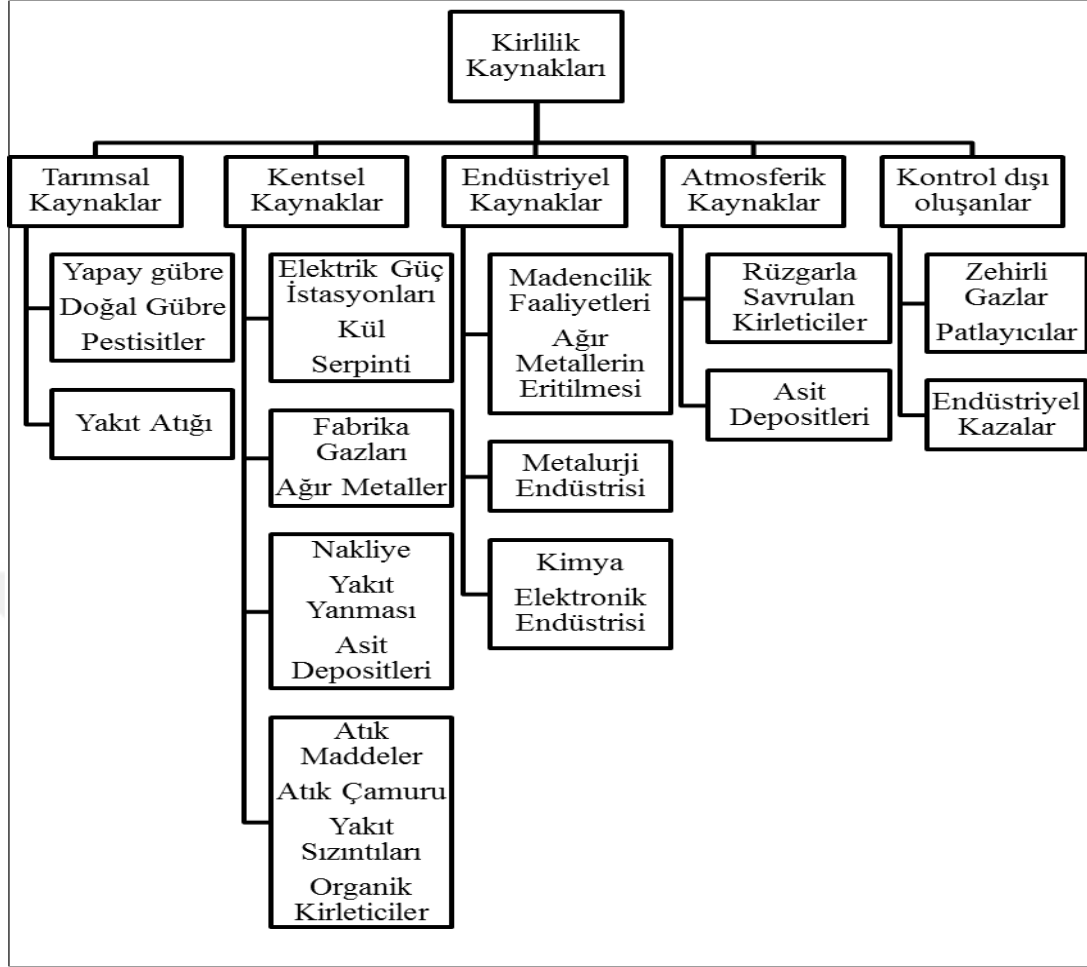
Bölgedeki endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin topraktaki metal türleri ve derişimlerini etkilediği düşünülmektedir [Köleli ve Halisdemir, 2005; Kumbur vd., 2008; Güler vd., 2010; Güler vd., 2013]. Bu noktadan hareketle, bölgedeki elementel kirliliğın, bölgede yetişen ağaçların dokularında birikim meydana getirmiş olması beklenmektedir. Yapılan çalışmada toplanan veriler grafiksel olarak değerlendirilmiş, örnekleme alanındaki ağaçlarda biriken, elementel kirliliği oluşturan metal türleri ile derişimleri, önceden yapılan çalışmalarda rapor edilen ve bölgeye özgü toprağın doğal yapısında bulunan metaller de göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Ayrıca ağaç dokularının analizi sonucu tespit edilmiş bazı element türleri, çalışma alanına ait bir haritaya işlenmiş, böylelikle bölgeye ait kirlilik verilerini içeren bir de tematik harita oluşturulmaya çalışılmıştır.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI**

### **2.1. TOPRAK KİRLİLİĞİNİN KAYNAKLARI**

Nüfus artışı ve buna paralel olarak tüketilen maddelerin fazlaşması yaşadığımız çevredeki kaynakların aşırı kullanımına veya tüketim sonucu açığa çıkan maddelerin makul ölçüleri aşan biçimde çevresel ortamlara terkine sebep olur. Bu da “Çevre Kirliliği”ni meydana getirmektedir. Kirleticiler, katı, sıvı ve gaz halde olabileceği gibi, kirletilen çevresel ortamlar da toprak, su ve hava olabilir. Bu ortamlar bir bütün olarak iç içe olduğundan, herhangi birindeki kirliliğin diğerine etki etmesi kaçınılmazdır. Örneğin; kirlenmiş sular ile sulanan veya etkileşim halinde olan toprak, sudaki kirliliğin izlerini taşır. Aynı şekilde atmosferik kirleticilerin çökmesi veya asit yağmurlarına maruziyet de toprağı kirletmektedir. Diğer taraftan, toprakta kirleticilerin bulunması, yağmur suları ve yüzeysel akışlarla bunların diğer kaynaklara taşınmasına da yol açabilmektedir [Karpuzcu, 1996].

İnsan faaliyetleri sonucu toprağın, fiziksel, kimyasal, biyolojik ve jeolojik yapısındaki değişme, bozulma, yıpranma ve tükenmelerin meydana gelmesi, özetle dış etmenlerle toprağın özelliklerini kaybetmesi ‘toprak kirliliği’ olarak nitelenebilir [Güler ve Çobanoğlu, 1997]. Toprak kirliliği geniş çapta değerlendirilirse pek çok faktöre bağlı olabilir. Bunlar Şekil 2.1’deki gibi özetlenmiştir [Mirsal, 2004].



Şekil 2.1. Topraktaki kirlilik kaynakları (Mirsal, 2004)

Toprağa tarımsal üretimin miktar ve kalitesini arttırmak amacıyla uygulanan ticari gübreler, pestisitler, toprak düzenleyiciler ve hormonlar, kentsel ve endüstriyel katı-sıvı-gaz atıkların deşarjı, atık çamur uygulamaları, kirli suların tarımsal sulamada kullanılması, madencilik faaliyetleri, petrol ve türevleri, atmosferik çökelmeler, asit depozitleri ve radyoaktif serpintiler gibi girişimler “Toprak Kirliliği”ne sebep olmaktadır [Mirsal, 2004; Türkoğlu, 2006]. Gelişmekte olan ülkelerde en önemli kirlilik kaynaklarını toprağa karışan kimyasal maddeler, ağır metaller ve petrol ürünleri oluşturmaktadır [Güler ve Çobanoğlu, 1997].

### 2.1.1. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metaller yerkabuğunun, dolayısıyla toprağın doğal bileşenleridir ve topraklar, bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler. Ağır metallerin çevredeki jeolojik nedenlerle oluşan doğal dağılımı, antropojen etki ile önemli ölçüde değişmeye başlamıştır [Başkaya ve Teksoy, 1997]. Bu sebeple, topraktaki ağır metallerin; litolojik ve antropojenik faktörlerden kaynaklandığı söylenebilir. Toprakta bulunan bazı ağır metallerin yerkabuğu ve bazı sedimanlardaki ortalama derişimleri Salomons ve Förstner (1984) tarafından çalışılmıştır ve bu çalışma Çizelge 2.1’de gösterilmiştir. Çizelgeden kadmiyum, kalay ve cıvanın insan aktiviteleri ile toprağa bırakılan en fazla metalik kirleticiler olduğu yorumu yapılabilir. Topraktaki kadmiyumun ortalama derişiminin, tabakadaki ortalama derişimin altı katı kadar olduğu görülmektedir. Kurşun, cıva ve kalayın ise, topraktaki derişimleri, yerkabuğundaki ortalama derişimlerin iki katına erişmiştir. Ağır metallerin yerkabuğunda bulunan yüzdelerine oranla topraktaki bu artış antropojenik kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Ağır metallerin ekolojik sistemde yayınımları dikkate alındığında doğal çevrimlerden daha çok, insanın neden olduğu etkiler nedeniyle çevreye yayınımları söz konusu olduğu görülmektedir. Sürekli ve kullanıma bağlı kirlenmenin yanı sıra kazalar sonucu da ağır metallerin ani şekilde çevreye yayınımları da söz konusu olabilmektedir [Bedient vd., 1994; Rether, 2002].



Çizelge 2.1. Yerkabuğu tabakası ve sedimanların element bileşimleri (% değerlerin dışındakiler ppm olarak alınmıştır.) (Salomons ve Förstner, 1984)

Element	Ana Kabuk	Ana Sediment	Ortalama Ayrışma	Deniz Dibi Kil	Sığ Su Sed.	Nehir Suyu Sed.	Kum Taşı	Kireçtaşı	Toprak
Demir	4,1%	4,1%	4,7%	6,5%	6,5%	4,8%	2,9%	1,7%	3,2%
Titanyum	0,6%	0,4%	0,5%	0,5%	0,5%	0,6%	0,4%	0,03%	0,5%
Vanadyum	160	105	130	120	145	170	20	45	108
Krom	100	72	90	90	60	100	35	11	84
Nikel	80	52	68	250	35	90	9	7	34
Çinko	75	95	95	165	92	350	30	20	60
Bakır	50	33	45	250	56	100	30	5,1	26
Kobalt	20	14	19	74	13	20	0,3	0,1	12
Kurşun	14	19	20	80	22	150	10	5,7	29
Kalay	2,2	4,6	6,0	1,5	2	-	0,5	0,5	5,8
Kadmiyum	0,11	0,17	0,22	0,42	-	1	0,05	0,03	0,6
Civa	0,05	0,19	0,18	0,08	-	-	0,29	16	0,1

Ağır metaller, su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının, toprağı ve toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçebilirler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal derişimi sürekli olarak yükselir. Örneğın, ülkemizde de tuz ihtiyacının büyük bölümünün karşılandığı Tuz Gölü başta olmak üzere kapalı göllerde, su havzalarında kontrolsüz sanayileşmeye izin verildiğinden dolayı ağır metal derişimi sürekli yükselmektedir [Kahvecioğlu vd., 2003]. Madencilik faaliyetleri, çimento üretimi, demir-çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, petro-kimya tesisleri, tarımsal alanların atıksular ile sulanması, yapay gübre, pestisit üretimi ve kullanımı ağır metallerin çevreye yayınınında etkili en önemli antropojenik faaliyetlerdir.

Tarımsal katkı maddelerinin, madenlerin, sanayiden kaynaklı katı-sıvı atıkların iyi seçilmemiş bölgelerde biriktirilmesi ya da gömülmesi gibi durumlar da yine toprakta ağır metal kirliliğı nedenleridir [Rether, 2002]. Bazı endüstriyel tesisler ve bunlardan kaynaklanabilecek metal türleri Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'te gösterilmiştir.

Çalışmada ağaç yaş halkalarında bazı ağır metallerin yanı sıra potasyum ve fosfor birikimleri de tespit edilmiştir. Azot, potasyum ve fosfor içerikli gübrelerin yoğun bir şekilde kullanımı tüm dünyada ciddi çevresel problemlerden biri olarak dikkate alınmaktadır. Azot ve fosforun kontrolsüz artışında, yeraltı suları kirlenmekte, kıtasal ve kıyısız ötrofikasyon meydana gelmektedir. Fosfatlı gübreler ciddi miktarlarda kadmiyum içerirler ve fosfatlı gübrelerin fazla kullanıldığı topraklarda kadmiyum yoğun olarak bulunabilir. Pestisitler de, yapılarında kurşun, arsenat, fosfor ve civa bileşikleri gibi metal ve metal bileşikleri bulundurabildiğı için ağır metal kirliliğinin en bilinen sebepleri arasındadırlar [Türkoğlu, 2006].

Çizelge 2.2. Endüstrilerden kaynaklanabilecek metaller (Ross, 1996)

<b>1) Metal madenciliği ve döküm işleri</b>
a) Metal yığınları ve atıkları (rüzgar erozyonu ya da hava etkisi ile bunların yayılımı) – As, Cd, Hg, Pb
b) Akarsuların etkisi ile taşınmış metal birikintileri (sel veya nehir drenajı vb. ile toprakta birikmiş metallerin taşınımı) – As, Cd, Hg, Pb
c) Cevher elde etme (sevkiyat esnasında toprağa karışma) – As, Cd, Hg, Pb
d) Metal ergitme (bacalardan rüzgar, toz ve aerosollerle çevreye yayılımı) – As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se
e) Demir-çelik endüstrisi – Cu, Ni, Pb
f) Metal haddeleme-cila-apre işlemleri – Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
<b>2) Endüstri</b>
a) Plastik – Co, Cr, Cd, Hg
b) Tekstil – Zn, Al, Ti, Sn
c) Mikroelektronik – Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
d) Ağaç işleme, mobilya – Cu, Cr, As
e) Rafineri – Pb, Ni, Cr
<b>3) Atmosferik Depositler</b>
a) Kentsel/endüstriyel kaynaklar, çöp yakma ve atık imha tesisleri – Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
b) Metalurji endüstrisi – As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Ti, Zn
c) Araç egzozları – Mo, Pb (Br ve Cl ile), V
d) Fosil yakıt kullanımı (termik santraller dahil) – As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd

Çizelge 2.2. Endüstrilerden kaynaklanabilecek metallere (Ross, 1996) (devamı)

<b>4) Tarımsal Faaliyetler</b>
a) Gübreleme – As, Cd, Mn, U, V ve bazı fosfatlı gübrelerde Zn
b) Doğal gübre – As ve Cu (kümes gübresi), Mn ve Zn (ahır gübresi)
c) Kireç - As, Pb
d) Pestisitler – Cu, Mn ve fungusitlerde Zn, meyve bahçelerinde As ve Pb
e) Atıksu ile sulama – Cd, Pb, Se
f) Metal korozyonu – Fe, Pb, Zn (oluk, çit vb. galvanize ve metal objeler)
<b>5) Atık Deşarjı</b>
a) Atık çamur – Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn
b) Sızıntı suları – As, Cd, Fe, Pb
c) Çöp Alanları – Cd, Cr, Cu, Pb, Zn
d) Açık havada yakılan ateş, kömür külü vb. ( Cu, Pb)

Çizelge 2.3. Endüstrilerden kaynaklanan ağır metal türleri (Rether, 2002)

Endüstri	Metal Türü							
	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre-Pestisit Üretimi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik Sanayi	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (termik santral)	+	+	+	+	+	+	+	+

Stigliano ve Anderberger (1993)'e göre fosfatlı gübrelemeden dolayı 1970 (350 g/da) ve 1990 (700 g/da) arasında Rhine havzası topraklarındaki kadmiyum derişimi iki kat artmıştır. Bunun yanında fosfatın önemli bir kısmı deterjanlardaki sodyum polifosfat-alkali kompleksi ve diğer kaynaklar, örneğin hayvan gübresi ile topraklara karışmaktadır. Atıksu çamurunun da gübre olarak kullanılması halinde, bu çamurun klorlu pestisitler ve PCB'ye ait atıklar gibi devamlı kimyasalları içermesi kirlilik problemlerini daha da arttırmaktadır [Stigliano ve Anderberger, 1993].

#### 2.1.1.1. Ağır metaller

Ağır metaller, “nispeten yüksek yoğunluğa sahip ve düşük derişimlerde bile toksik ya da zehirleyici olan metaller” olarak açıklanabilir. Teorik olarak ise ağır metal; fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'ten daha yüksek metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu elementler yerkürede genellikle karbonat, oksit, silikat ve sülfür halinde stabil bileşik olarak veya silikatlar içinde hapsedilmiş halde bulunurlar [Kahvecioğlu vd., 2003].

Demir, mangan, bakır ve çinko gibi ağır metaller bitkiler tarafından çok az miktarlarda kullanılan besin elementleridir. Bu nedenle bunlara mikro, minor veya eser elementler adı verilir. Mikro elementlerde, makro elementler kadar canlılık faaliyetlerinde gerekli ve önemlidir [Deveci, 2012]. Toprakta normalde bulunması gereken bazı iz elementlerin eksikliği bitkisel besin kaynaklarının fakirleşmesine yol açarken, bazı iz elementlerin artması ise olumsuz sonuçlar doğurabilir. Başlıca toksik iz elementler; Arsenik (As), Bor (B), Krom (Cr), Kadmiyum (Cd), Bakır (Cu), Kurşun (Pb), Mangan (Mn), Civa (Hg), Molibden (Mo), Nikel (Ni), Selenyum (Se) ve Çinko (Zn)'dur [Yıldız, 2004; Türkoğlu, 2006]. Çalışmada ağaç yaş halkalarındaki birikimleri ve yıllara göre anlam ifade edebilecek derişim farklılıklarına göre Pb, As, Mo ve Cu gibi ağır metaller ile, K ve P elementleri yorumlanmıştır.

*Kurşun (Pb)*; insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme zarar verdiği tespit edilen ilk metal olma özelliği taşımaktadır [Saygıdeğer, 1995; Karademir ve Toker, 1995]. Kurşun ve bileşikleri akü imalatı, kablo izolasyonu, mühimmat imalatı, alaşımlar kimyasal maddeler ve boya üretimi, radyasyon yalıtımları, petrol endüstrisinde kullanılmaktadır. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metallere dendir [Campbell vd., 1983].

Çizelge 2.4. Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırması (Yıldız, 2004)

Element	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )	Bitki ve hayvan için gereklilik (G)	Kirletici olup olmadığı (K)
Ag	10,5	-	K
Cd	8,5	-	K
Cr	7,2	G	K
Co	8,9	G	K
Cu	8,9	G	K
Fe	7,9	G	K
Hg	13,6	-	K
Mn	7,4	G	-
Pb	11,3	-	K
Mo	10,2	G	K
Ni	8,9	G	K
Pt	21,5	-	-
Tl	11,9	-	K
Sn	7,3	-	K
U	19,1	G	K
V	6,1	G	K
W	19,3	G	K
Zn	7,1	G	K
Zr	6,5	-	-

*Arsenik (As)*; yerkürenin kabuğunda çok az bulunan ve geniş olarak dağılmış bir elementtir. [www.atsdr.cdc.gov, 2014]. Çeşitli arsenik bileşiklerinin vücut dokuları ve fonksiyonları üzerindeki zararlı etkileri mevcuttur. Madencilik, demir dışı metallerin ergitilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel prosesler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirletmesine sebep olmaktadır. Arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması kirlilik kaynakları olarak sayılabilir [http://www.inchem.org, 2014]. Arsenikli bileşikler, böcek ve tarım ilaçları, fare zehiri, bazı kanser ilaçları, boya, duvar kağıdı, seramik gibi çeşitli ürünlerin imalatında kullanılır. Arsenik kurşunun sert alaşımlarının yapılmasında, cam endüstrisinde kullanılmaktadır [www.atsdr.cdc.gov, 2014].

*Molibden (Mo)*; ticari molibden kaynağı molibdenittir (MoS<sub>2</sub>). Molibden, petrol endüstrisinde, petrol ürünlerinden organik sülfürün uzaklaştırılmasında, boya, mürekkep, plastik ve kauçuk bileşenlerinde kullanılır. Molibden sülfür (MoS<sub>2</sub>)

özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi bir yağlayıcıdır. Elektrik ve elektronik, sanayinde dental implant materyalleri içinde alaşım olarak, dayanıklılık ve korozyon desteği için kullanılır [<http://www.inchem.org>, 2014; [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov), 2014]. Molibden bitkilerin beslenmesinde de önemli olup bazı enzimlerin yapısında yer alır. Canlı hücrelerinde eser miktarda bulunan molibden, bitkiler için gerekli olan bir elementtir. Ayrıca baklagillerde bakterilerin azot bağlama sürecinde katalizör işlevi görür [<http://www.epa.gov>].

*Bakır (Cu)*; doğada serbest veya bileşik olarak bulunan, ısı ve elektriği iyi ileten bir elementtir. Kolay işlenebilir ve şekil alabilir olduğundan eski çağlardan yaygın olarak kullanılmaktadır. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlarda, elektrik ve elektronik sanayinde, elektrik enerjisinin iletim ve dağıtımında, ısı iletkenliği ile soğutma sistemlerinde, inşaat sanayinde beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde, ulaşım ve kimya sanayinde, boya sanayinde, kaynak işlerinde, metalurjide, kuyumculukta, paslanmazlık özelliğinden dolayı kaplama malzemesi olarak, ayrıca tarımda fungusit (bakteri ve mantar öldürücü) olarak, göllerde ve depolarda algisit (alglerin gelişmesini önleyici) olarak kullanılmaktadır [<http://www.inchem.org>]. Bakır, bilinen tüm canlılar için gerekli bir elementtir. Bitkilerde bakır klorofil oluşumunda ve fotosentez olayında etkilidir. Cu, bitkilerin gelişmeleri üzerinde önemli bir rol oynar. Bitki bünyesinde bakır metalinin çoğu kökte ve yaprak dokularında kalır. Sadece az bir kısmı genç organlara geçer [Bayçu vd. 2006; Demir, 2007].

### 2.1.2. Fosfor ve Potasyum

*Fosfor (P)*; vitaminlerin kullanımından besinlerin enerjiye dönüştürülmesine kadar pek çok yaşamsal faaliyette kullanılan bir metaldir. Hücre içi sıvılardaki en önemli anyonlardandır. Fotosentezde, solunumda (respirasyon), hücre zarını oluşturan fosfolipidlerin yapısında yer alır. Fosfor elementi bitkilerde enerji dönüşümlerinde, ATP, ADP, AMP moleküllerinde ve DNA ve RNA'nın yapı taşlarında bulunur. Oksijen taşınımı ve H<sup>+</sup> tamponlanmasında etkilidir. Toprakların büyük çoğunluğunda fosfor hareketsiz bir besin maddesidir.



Toprakta bulunan kalsiyum, kil, demir ve alüminyum hidroksitler ile reaksiyona girerek bitkilere yararlı veya daha az yararlı formlara dönüşür. Nitratların toprak solüsyonu ile birlikte hareketine karşılık fosfatlar hareketsizdirler veya pek az hareket ederler. Bu nedenle de bitki köklerinin büyüyerek toprakta fosfor bulabileceği yeni bölgelere yayılması gerekmektedir [<http://www.tarimziraat.com.tr>, 2014; <http://www.agrochem.com>, 2014].

*Potasyum (K)*; doğada deniz suyunda ve pek çok mineralde diğer elementlere bağlı olarak bulunur. Havada hızla oksitlenir ve suya karşı da çok aktiftir. Potasyum pirofosfat ( $K_2P_2O_7$ ) sabun ve deterjanların yapısında bulunur. Potasyum florosilikat ( $K_2SiF_6$ ) özel cam ve seramik yapımında ve böcek öldürücü olarak kullanılır. Potasyum karbonat, potas, cam yapımında kullanılır, potasyumla işlenen cam normal camdan daha kuvvetlidir [<http://www.inchem.org>, 2014]. Potasyum elementi bitkilerde osmotik basıncın düzenlenmesinde çok önemli bir yere sahiptir. Bitkilerde potasyum fazlalığı magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) noksanlığına sebep olabilir [<http://www.agrochem.com>, 2014].

Metallerin ve ağır metallerin tabiatın bir parçası olduğu ve birçoğunun canlılık faaliyetleri için gerekliliği bilinmektedir. Bununla birlikte, bitki ve metaller arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi için metallerin topraktaki çözünürlüğü, hareketi veya birikim koşulları, bitkiler tarafından alım mekanizmaları ve bitkinin metallere karşı toleransı konuları göz önünde bulundurulmalıdır.

## 2.2. TOPRAK-BİTKİ-METAL İLİŞKİLERİ

### 2.2.1. Metallerin Topraktaki Hareketi

Toprak, yerkabuğunun katı, kimyasal değişimlerle ayrılmış, gevşemiş, bitkileri taşımaya elverişli üst kısmıdır [Kantarıcı, 2000]. Toprağın bileşiminde yer alan dört ana öge mevcuttur. Bunlar; mineral madde, organik madde, toprak havası ve toprak suyudur. Ayrıca organik maddenin ayrışması sırasında humusun oluşumunda direkt olarak katkıları bulunan mikro toprak canlıları da vardır.

Mikro toprak canlılarının topraktaki işlevlerinin fazla olmasına karşın, tüm toprağa göre yüzde oranları çok düşüktür. Toprak suyu bitki gelişimi için mutlak besin elementlerini çözünmüş konumda bulundurur ve toprak içinde hareketi sağlar. Suyun toprakta en önemli işlevlerinden biri suda çözünmüş tuzlar ve bitki besin elementi olan iyonların, bitkilerce kökleri yardımıyla alınmasıdır. Ayrıca toprak çözeltisindeki iyonlar, toprak kolloidlerince absorbe olmuş iyonlar ile yer değiştirerek bitkiler için dinamik bir denge ortamı oluşturur [Sağlam vd., 1993]. Bu denge ortamı sağlanması sayesinde belli oranlarda hava, su, inorganik, organik maddelerden ve mikroorganizmalardan oluşan toprağın dış etkenlere karşı tamponlama gücü yüksektir [Reeves ve Baker, 2000; Abou-Arab ve Abou Donia, 2000].

Toprak suyuyla beraber topraktaki sıvı faz toprak solüsyonu olarak adlandırılmaktadır ve toprak solüsyonu topraktaki kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği kabul edilen ortamdır. Toprak solüsyonunun bileşimi nem miktarına bağlı olarak değişmektedir. Metallerin topraktaki davranış ve etkileşimi toprak ortamındaki bütün fazlarda (katı, sıvı, gaz) meydana gelen çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri kapsar. Bunlar genellikle üç ana grupta toplanırlar;

a) Toprak içerisinde ve üzerinde tutunma söz konusu olduğunda; metaller, iki yolla toprak tanecikleri yüzeyinde alıkonulmuş olabilirler. Bunlardan biri olan fiziksel adsorpsiyon söz konusu ise, kirletici molekülleri Van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla toprak tanecikleri yüzeyinde tutunmuş olacaktırlar. Kimyasal adsorpsiyonda, kirleticiler, kimyasal bir bağ (genellikle kovalent) formasyonunun sonucu olarak tanecik yüzeylerine kendileri bağlanırlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona göre bağ enerjisi çok daha fazladır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklılığı ayırt etmek çok zor olmasına rağmen, kimyasal olarak adsorbe edilen materyal için bu ilişki tersine çevrilirken, sıcaklığın atması ile fiziksel olarak adsorbe edilen materyalin miktarının azaldığı söylenebilir. Normal olarak çeşitli adsorbentler toprak ortamında doğal olarak bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, kil mineralleri, zeolitler, alüminyum hidroksit, humik maddeler, bakteriyel mukoza maddeler ve bitki kalıntıları sayılabilir. Birçok mineralde örneğin; mika, feldspat,

bazı piroksenler ve bazı amfiboller kirlenici maddeleri tutabilen iyi birer adsorbent olarak dikkate alınır.

Kil mineralleri ve kolloidlerin yabancı molekülleri yüzeylerinde tutma yetenekleri özellikle yüksek yüzey enerjilerine ve bazı fonksiyonel gruplar vasıtasıyla oluşan net bir yüzey yüküne bağlıdır. Böyle net yükler adsorbent materyalin yüzeylerindeki metalleri çeker. Bunu yanında, iyonik olmayan maddeler de toprak tanecikleri vasıtasıyla adsorbe edilmiş olabilirler. Adsorpsiyon dışında, yakalama, kompaktlaşma, süzülme, çökme gibi mekanizmalarla da metaller toprak içerisinde ya da yüzeyinde tutunabilirler.

b) İnfiltrasyon, difüzyon ve toprak solüsyonlarıyla taşınma; metallerin yeraltı sularına da taşınmasına neden olan en yaygın mekanizmadır. Akışkanlar çekim etkisiyle daha da aşağılara hareket ederler. Böylece yeraltı suyu doymuş zona ulaşırken metaller, jeokimyasal akımların ana döngülerine katılarak yatay ve dikey olarak yayılırlar. Difüzyon yoluyla taşınma katı, sıvı ve gaz formların hepsinde meydana gelmektedir. Toprak suyunda çözünebilen bir metal, gözenek sahasının belirli bir kısmında aynı derişime ulaşan sıvıdaki derişim gradyanları boyunca yayılabilir. Jeokimyasal olarak meydana gelen akış döngülerinin herhangi biri esnasında meydana gelen kirlenicilerin taşınması ve yayılması taşınma mekanizmalarının iki prensibine göre oluşmaktadır; adveksiyon, yer altı suyuna akış ile meydana gelen hareketlilik; dispersiyon, adveksiyon esnasında akışkanların düzensiz karışımları ile meydana gelen hareketlilik.

c) Toprak içerisinde biyo-kimyasal değişimlerin başlaması; organizmalar toprak ögesinin çok önemli bir bütünleyici bileşenidir ve bu yüzden toprak bünyesine kasıtlı olarak ya da istenmeden eklenen yabancı maddelerin akıbetini belirlemede önemli bir rol oynamaktadırlar. Toprakta taşınan ve yayılan metaller için, ilk iki grup esas olarak fiziksel süreçleri içerirken, üçüncü grup sadece kimyasal ve biyolojik süreçleri kapsar. Toprak içerisinde bulunan metaller, toprak solüsyonuna geçebilirler, suya karışmayan bileşikler olarak yerleşebilirler ya da gaz fazına taşınmış olabilirler. Serbest kalma oranı ve formu, çevresel koşullar kadar, metallerin ve ortamın

özellikleri tarafından kontrol edilir. Adsorbe olmayan metaller çözünme-buharlaştırma yoluyla topraktan ayrılabilirler. Molekülün serbest kalma oranı ve miktarı değişkendir [Mirsal, 2004; Türkoğlu, 2006].

Topraktaki besin elementleri olan metallerin yanı sıra ağır metallerin de hareketi, toprak kolloidlerinin cinsi ve miktarı ile yakından ilişkilidir. Toprak kolloidleri organik ve inorganik formdadır. Bundan dolayı inorganik kolloidlerin cins ve miktarı topraklarda besin elementlerinin ve ağır metallerin tutulmasında ve birikiminde önemli bir etken olmaktadır. İnorganik toprak kolloidleri içerisinde kil mineralleri önemli bir role sahip olup, kil minerallerinin tipi ve miktarı diğer elementlerin tutulmasının yanı sıra, ağır metallerin topraktaki tutulumunda da önemli bir bileşen olmaktadır [Güzel, 2006]. Metallerin ve ağır metallerin topraktaki hareketine etki eden faktörler başlıklar altında toplanacak olursa, toprak pH'sı, redoks potansiyeli ve kation değişim kapasitesi, oksitler-organik madde-kil minerallerinin varlığı ile diğer metallerle etkileşim mekanizmalarından bahsetmek gerekir [Namlı, 2014].

*pH*; toprak pH'sı organik karbon bileşikleri ile metal komplekslerine etki ederek metallerin çözünürlüğü üzerinde etkilidir. Oksitler ve organik maddenin fonksiyonel gruplarının oluşturduğu metal komplekslerinden dolayı pH düştükçe metal çözünürlüğü artar.

*Redoks Potansiyeli ve Kation Değişim Kapasitesi*; Metaller çoğunlukla indirgenmiş koşullarda hareketsizdirler bu bakımdan redoks potansiyeli metallerin topraktaki hareketlerinde etkilidir. Örneğin; su ile kaplı alanlarda Zn immobilize olur. Bununla birlikte, toprak kolloidleri tarafından tutulan kationlar başka kationlarla yer değiştirebilir. Kalsiyum ile hidrojen ve/veya potasyum yer değiştirebilir ya da bunun tersi olabilir. Bir toprağın tutabileceği yer değiştirebilir kationların toplam sayısına Kation Değişim Kapasitesi (CEC ya da KDK) denir. Başka bir deyişle bir toprağın negatif yük miktarı o toprağın Kation Değişim Kapasitesini (CEC) gösterir.

*Oksitler-Organik Madde-Kil mineralleri;* Kil ve oksitler adsorpsiyon yüzeyleri sağlayarak metalin bitki tarafından alımını azaltırlar. Örneğin; mangan oksitler çok kuvvetli metal adsorbe edicidirler. Diğer metallere etkileşim: Aynı taşıyıcı noktalar için katyonlar arasındaki rekabet söz konusu olmaktadır. Ca-Cd, Zn-P, Zn-Fe, Cu-Mn bu duruma örnek metal çiftleri olarak sayılabilir [Namlı, 2014]. İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etki de mümkündür. Örneğin Cu-Zn kombinasyonları bazen tek başına Zn veya Cu'dan daha toksik olabilmektedir [Başçı, 2009]. Lindsay (1979), bazı metallere çözünürlüğünün direkt olarak pH ile kontrol edilmediğini, fosfat derişimi, CO<sub>2</sub> derişimi, katyon derişim kapasitesi, redoks potansiyeli yani diğer metal ve bileşiklerin varlığı ile ilgili olduğunu öne sürmüştür. Bazı metallere ve metal bileşiklerinin topraktaki çözünürlüklerine ilişkin yapmış olduğu bir derleme de Çizelge 2.5'tedir.

Minlin (1985), iyonların kil minerallerine aslında kimyasal olarak bağlandıklarını; bu bağın yüzeyin yapısına ve bunun iyonla olan etkileşimine bağlı olduğunu ayrıca elektrostatik bağlanmada çok derişik davranışlar gösterebildiğini belirtmiştir. Araştırmacı solüsyonun pH'sının adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli etkileri olduğunu saptamıştır. Scheidegger ve ark. (1996), toprak minerallerinin ağır metallere adsorbe etmesinin çevre için önemini vurgulamışlar; çalışmalarında pirohillit, kaolinit, jips ve montmorillonit gibi minerallerin pH 7,5'de Ni adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ilk bir saat içerisinde % 90 Ni adsorpsiyonunun hızlı bir şekilde olduğu ve daha sonra azaldığı, ayrıca kaolinitle 70 saat sonunda % 97, pirohillitte 200 saat sonunda % 98 giderim sağlandığı, jips ve montmorillonitte ise başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyon göstermesine rağmen daha sonra çok yavaşladığı ve adsorpsiyonun tamamlanmasının haftalar sürdüğü vurgulanmıştır.

Sauve ve ark. (1998), pH 3-8 aralığında organik madde miktarına bağlı olarak Pb adsorpsiyonu üzerine çalışmışlar ve pH 3-6.5 aralığında Pb adsorpsiyonunda organik madde miktarına bağlı olmaksızın bir azalma olduğunu göstermişlerdir. Auburn (2000), yaptığı çalışmada, düşük pH değerlerinde katyonik metallere çözünürlüğünün daha yüksek olduğunu, anyonik elementlerde ise

yükselen pH'nın zıt bir etkisi olduğunu vurgulamıştır. Stevens (2003), kil yüzdesi ve organik maddesi düşük kumlu toprakların Cd tutma kapasiteleri üzerine yapmış oldukları bir çalışmada, toprak pH'sının yükselmesiyle ve Zn seviyesinin düşmesiyle bitkilerin Cd alımında bir artış gözlemlendiğini bulmuşlardır. Shuman (1979), killi ve organik madde kapsamı yüksek olan topraklarda Zn, Cu ve Mn'nin, kumlu ve düşük kation değişim kapasitesine sahip topraklara göre daha yüksek derişimlerde bulunduğunu, killi topraklarda çinko ve bakırın büyük bir kısmının toprağın kil fraksiyonunda bulunurken, kumlu topraklarda mikro elementlerin daha çok organik madde tarafından tutulduğunu belirtmiştir.



Çizelge 2.5. Metal bileşikleri ve topraktaki çözünürlükleri (Lindsay, 1979)

Metal	Topraktaki Bileşikleri	Çözünürlüğü Kontrol Eden Faktörler
Zn	ZnCl, ZnOH, ZnNO <sub>3</sub>	Toprakta iyi çözünürler.
	Zn(OH) <sub>2</sub> .ZnSO <sub>4</sub>	Yüksek SO <sub>4</sub> varlığında bile iyi çözünür.
	ZnCO <sub>3</sub> (Smitsonit), Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Vilemit)	Çözünürlüğü [CO <sub>2</sub> ] ve H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> varlığı ile kontrol edilmektedir. pH artarsa çözünürlük azalır.
	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (franklinit)	Çözünürlüğü toprak solüsyonundaki [Fe <sup>+3</sup> ] bağlıdır. Bunun dönüşümü ise götit ve magnetit gibi demir mineralleri tarafından kontrol edilmektedir.
Cd	CdO, CdOH <sub>2</sub> , CdSO <sub>4</sub> .2CdOH <sub>2</sub> , CdSiO <sub>3</sub>	Toprakta iyi çözünürler.
	CdCO <sub>3</sub> (oktavit)	Atmosferde [CO <sub>2</sub> ] > 0,003 olduğunda oktavit, pH > 7,84 de arttıkça Cd <sup>+2</sup> aktifliğini düşürür.
	Cd <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Çözünürlük topraktaki [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] konsantrasyonunun kontrol ettiği minerallere bağlıdır. Kalkerli topraklarda oktavit, diğer mineral fosfatların dengede olması halinde Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> den daha stabildir.
Pb	PbSO <sub>4</sub> , PbCO <sub>3</sub> , PbO, PbCO <sub>3</sub> .2PbO	Toprakta iyi çözünürler. pH < 6 olduğunda PbSO <sub>4</sub> stabildir. pH > 6 olduğunda ise PbCO <sub>3</sub> stabildir.
	Pb <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , PbSiO <sub>3</sub> , PbO, PbO <sub>2</sub> , Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Bu mineraller toprakta oldukça iyi çözünürler. Çözünürlük düşük redoks potansiyeli ile artmaktadır.
	Pb fosfatlar	Bunların çözünürlüğü topraktaki [H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] ü kontrol eden minerallere bağlıdır.
	Pb halidler	PbI <sup>+</sup> , PbBr <sup>+</sup> , PbCl <sup>-</sup> ve PbF <sup>-</sup> topraktaki çözünür kurşunun kaynaklarıdır.

Luczak (1998), yaptığı çalışmada, iki değişik kil minerali olan illit ve baydellit minerallerini kullanarak Pb elementinin fiksasyonunu çalışmıştır. Her iki kil mineralinin de farklı yüzey alanlarına sahip olmasına rağmen Pb elementinin fiksasyon değerlerinin hemen hemen aynı olduğunu gözlemlemiş, bu nedenle immobilizasyonu asıl etkileyen faktörün yüzey alanı değil, pH olduğunu ve pH'ın düştüğünde immobilizasyonunda düştüğünü saptamıştır. Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışmışlar ve bu ağır metallerin adsorplanmasında  $Pb > Cd > Zn$  sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işleminde ise tam tersi bir sıralama  $Zn > Cd > Pb$  olduğu rapor edilmiştir. Zhang ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada, 1,00 mm'den 0,053 mm'ye değişen boyutlarda 5 agregayı kumlu topraklardan kuru eleme metodu ile ayırmış ve her bir agregaya fraksiyonunu fosfor ve ağır metalle işleme sokmuşlardır. Kil, silt ve kum fraksiyonlarındaki boyut farklılıklarının özellikle ağır metallerin tutulma kuvvetlerinde ve miktarlarında farklılıklar gösterdiğini ve agregat boyutlarının küçülmesiyle, tutulmada artış gösterdiğini bildirmişlerdir.

Toprakların Cu adsorbsiyonları incelendiğinde, düşük pH düzeyinde illitik ve smektitik toprakların kaolinitik topraklardan daha yüksek düzeyde Cu adsorbe ettikleri, yüksek pH koşullarında adsorbsiyonun üç toprakta da birbirine daha yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca toprakların kil fraksiyonu tarafından adsorbe edilen Cu düzeyi pH=7'de, pH=5'e göre daha yüksek düzeyde bulunmuştur. Yüksek pH koşullarında adsorbsiyon düzeyinin artış göstermesi, kil minerallerinin yüzeylerinde oluşan adsorbsiyona ilave olarak çözültideki Cu derişimlerinin yüksek pH düzeylerinde çözünmez bileşiklere dönüşmesinden kaynaklanması ile açıklanmıştır. İllitik, smektitik ve kaolinitik topraklar ve bunlara ait kil fraksiyonlarında pH 5'te derişime bağlı olarak Pb adsorpsiyon değerlerinin arttığı görülmüştür. pH 7'de ise belirli bir dozdan sonra çözültide çökeltmeler gözlenmiş ve değerler saptanamamıştır. Bu durum Pb derişiminin yüksek pH düzeylerinde çözünmez bileşiklere dönüştüğü şeklinde değerlendirilmiştir [Güzel, 2006].

Yüzey alanı az olan killerde ağır metal adsorbsiyonunun düşük olduğu, buna karşın bitki tarafından alınan ağır metal derişiminin yüksek olduğu görülmüştür.



Yüzey alanı fazla olan killerde ise bu durumun tam tersi olduğu yani adsorbe edilen ağır metal derişiminin yüksek bitki tarafından alınan miktarın ise düşük olduğu bulunmuştur. Aynı şekilde pH'nın düşük olduğu alanlarda ağır metal toksisitesinin pH'nın yüksek olduğu anlara göre daha fazla etkili olacağı sonucu çıkarılmıştır. Ağır metallerin toprak kolloidleri tarafından tutulması, ağır metallerin bitkiler tarafından alımı ve toprak profili içerisindeki hareketine etki etmektedir [Güzel, 2006].

Marschner (1983) de, yaptığı bir çalışmada, ağır metallerin toprakta oldukça fazla birikebildiğini, ağır metallerin alımında pH, organik madde ve killerin yanı sıra, rizosferdeki pH'nın bitkilerin ağır metal alımları üzerinde etkili bir rol oynadığını belirtmiştir. Kil mineralleri asidik ortamda (pH 4,5-6,0 arasında) fosfor fiksasyonunda da önemli rol oynar ve fosforun alınmasını engeller. Toprakta kil miktarı arttıkça fikse edilen fosfor miktarı da artmaktadır. Asitli topraklarda Fe (demir), Mn (mangan) ve Al (alüminyum) iyonları serbest halde bulunmaktadır. Bu iyonlar toprağa verilen fosfat iyonlarıyla birleşerek suda çözünürlükleri çok düşük olan Fe (demir) ve Al (alüminyum) hidroksifosfat bileşikleri halinde çökerler. Böylece fosfor alınamaz hale gelir. Kireçli alkali (pH değeri 7,5'ten fazla olan) topraklarda ise, kalsiyum ile doymuş kil mineralleri, fosforu, Ca (kalsiyum) köprüsü ile bağlamak suretiyle alınabilirliğini sınırlandırır. Bitkilerin fosfordan en iyi yararlandıkları pH 6,5-7,0 (nötr seviyesi) arasındadır. pH 8,5'in üzerine çıkınca fosfor fiksasyonu (bileşikler içine hapsedilme) azalır. Çünkü pH 8,5'in üzerinde Na (sodyum) iyonları etkilidir. Bunlar, fosfor ile birleşerek suda çözünebilen  $Na_3PO_4$  bileşimini oluştururlar. Ancak pH 8,5'in üzerinde bitki gelişimi yavaşlar. Çünkü toprak tuzlu ya da alkalidir [Bakırcıoğlu, 2009]. Gönülsüz ve Mordoğan (2000), yaptıkları çalışmada, 20 değişik şeftali bahçesinden toprak, yaprak ve meyve örnekleri almışlardır. Analizler sonucunda pH ile toprak örnekleri arasında, kil ve organik madde içerikleri ile yaprak örneklerindeki Cr ve Pb miktarları arasında negatif bir ilişki olduğunu bulmuşlardır.

## 2.2.2. Metallerin Bitkiler Tarafından Alım Mekanizmaları

Baker (1983) bitkileri ‘yerkabuğunun madencileri’ olarak tanımlamıştır. Bu ifadenin uygunluğu, bitkilerin metalleri de kapsayarak her türlü inorganik besinin ve ihtiyaç duyulan diğer yaşam formlarının ana seçici akümülatörleri olmasından anlaşılmaktadır. Bitkiler için gerekli besin elementleri, bitkinin gelişimini, metabolik olayların oluşumunu ve devamlılığını sağlayan elementlerdir. Bitki, gelişimi için 74 kadar elementi dış ortamdan sağlayabilmektedir [Halilova, 1996]. Ancak bu elementlerden 20 kadarı bitkiler için mutlak besin elementleri olarak değerlendirilmektedir [Mengel ve Kirkby, 1987; Bergman, 1992; Marschner, 1995]. Mutlak gerekli besin elementlerinin bitkide bulunuş miktarları ve işlevleri göz önüne alındığında bilinen en genel sınıflandırma ‘Mikro Elementler’ ve ‘Makro Elementler’ şeklindedir. Azot (N), fosfor (P), potasyum (K), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) gibi elementler makro elementler; bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), demir (Fe), molibden (Mo) ve bor (B) elementleri ise mikro elementler olarak isimlendirilirler ve bitki büyümesi için gereklidirler.

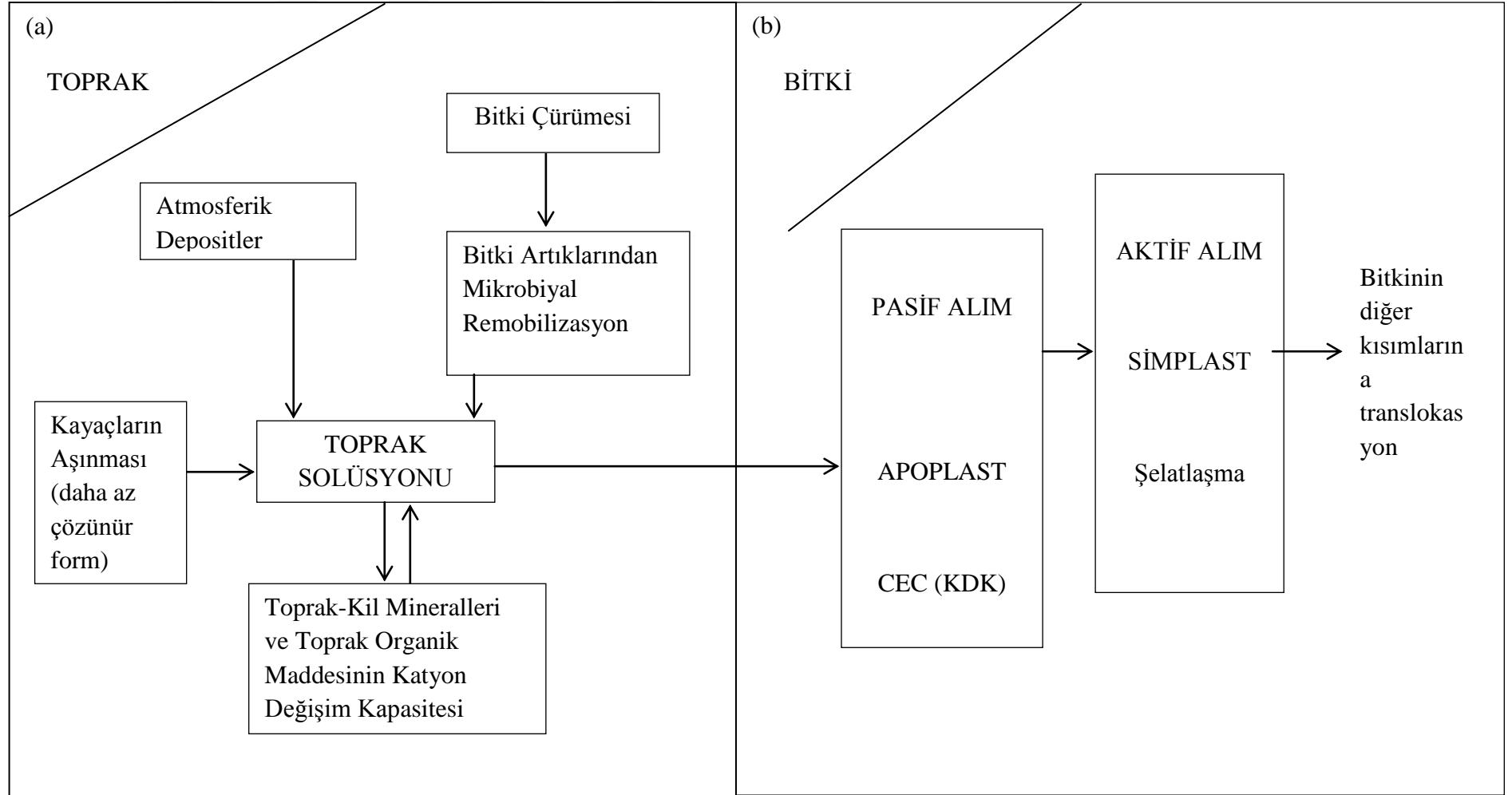
Makro elementlerden fosforun bitki bünyesindeki miktarı genellikle kuru ağırlığın %0,2' si ile %0,8' i arasında değişmektedir. Fosfor bakımından fakir topraklarda yetişen bitkilerde bazen bu miktar daha da az olmaktadır. Fosfor alımı en iyi nötr pH'de (pH=6,5) gerçekleşmektedir. Mikro elementlerden Bor hariç bu elementler aynı zamanda ağır metallerdir ve bunların yüksek derişimleri bitkiler için toksiktir. Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi diğer bazı eser elementler ise yaşayan organizmalara toksik etki ederler ve genelde kirleticiler olarak isimlendirilirler [Webber, 1981]. Benzer şekilde Tyler (1981) da “Bazı metaller bitki ve hayvan gelişimi için gerekli mikrobisimlerdir” yorumunu yapmıştır. Cu, Zn, Mn ve Fe kuru ağırlıkta 1-100 µg/g civarında gereklidir. Bu metaller gibi bitkilerin yaşamsal faaliyetlerinin devamı için oldukça az derişimlerde gerekli ve yeterli olan metaller eser elementler olarak adlandırılmaktadır. Daha yüksek miktarları toksik etkilidir [Tyler, 1981]. Bazı metallerin bitkilere göre toksisite sıralaması Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı metallerin bitkiler için toksisite sıralaması (Ross, 1996)

<b>Bitkiler</b>	<b>Toksisite Sıralaması</b>
Alg	Hg>Cu>Cd>Fe>Cr>Zn>Ni>Co>Mn
Fungi	Ag>Hg>Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Co>Zn
Yüksek Yapılı Bitkiler	Hg>Pb>Cu>Cd>Cr>Ni>Zn

Ağır metallerin toksisite derecesi; metalin derişimine, bulunuş formuna (metal, iyon, organik bileşik, vs), etki süresine, bulunduğu yere vb. faktörlere bağlı olarak değişmektedir [Okçu vd., 2009]. Bitkiler besin elementlerini topraktan köklerle birkaç farklı şekilde bünyelerine alırlar ve metaller uygun formlarda gerekli dokulara taşırlar bu durum metalin bitkiye biyoyarayışlılığını ifade eder [Ross, 1996]. Bitkilerdeki metal alımı ve biyoyarayışlılığına katkı sağlayan toprak ve bitki hücreleri prosesleri Şekil 2.2’de belirtilmiştir.

Şekil 2.2. Bitkilerdeki metal alımı ve biyoyararlılığına katkı sağlayan toprak ve bitki hücresi prosesleri (a) Toprak solüsyonunda metal döngüsü (b) Bitkinin metal alım mekanizmaları (Ross, 1996)



Bitkiler tarafından metal iyonlarının alınımı; metal iyonlarının kök yüzeyine tutunması, kök içine alınımı ve kütle akışı ve difüzyon aracılığıyla gövdeye translokasyonunu kapsamaktadır. Toprak partiküllerine bağlı halde bulunan metallerin alınımı köklerden rizosfere salgılanan metal şelatlayıcı moleküller, plazma membranına bağlı metal redüktaz ve proton salınımıyla sağlanmaktadır [Salt vd., 1995]. Bitki türüne ve metal tipine bağlı olarak, metal iyonları kökler tarafından ya simplast (interselüler) ya da apoplast (ekstraselüler) yolla alınmaktadır. Apoplastik taşınım hücre çeperinin katyon değişim kapasitesi ile sınırlandırılmaktadır [Raskin vd., 1997].

Bitkiler su ihtiyaçlarını kök aracılığı ile karşılarlar. Suyun ve beraberindeki mineraller ya da metallerin kökten emiliminde asıl faktörler toprağın yapısı, kök ve kök yüzey alanıdır. Bitkiler kökleri ile daha fazla ve daha verimli su emilimi yapmak için ana kökten yanal (lateral) pozisyonda çıkan yan kökler ve kök epiderma hücreleri tarafından geliştirilen kök tüyleri sayesinde kök yüzey alanını genişlemesini sağlarlar. Geliştirilen bu mekanizmalar sayesinde bitkinin su emilim (absorbsiyon) kapasitesi artar. Su, kök ve kök yüzey alanıyla temas kurduktan sonra bitki bünyesine girmeye çalışır ve kök tarafından emilen (absorbe edilen) suyun ksilem tabakalarına kadar olan süreci başlar. Suyun bu süreçte izlediği iki yol vardır;

1) *Apoplast Yolu*; suyun köke girmek için izlediği birinci yol 'apoplast yolu'dur. Topraktan kök ile emilen su ilk olarak interselüler alana (hücreler arası alan) sızar. İnterselüler alanda suyun sızdığı bu bölgeye 'Apoplast' adı verilir. Apoplast yolu; hücre çeperleri, interselüler alan boşlukları bu boşluklardan bitki dokularında devam eden sisteme verilen isimdir.

Apoplast yolunda etkili faktör katyon değişim kapasitesidir (CEC ya da KDK). Bitki besinleri solüsyon içinde pozitif yüklü katyonlar ve negatif yüklü anyonlar olarak bulunurlar. Artı (+) ve eksi (-) yükler birbirlerini çektiklerinden solüsyon içinde eşlenmiş olarak bulunurlar. Çekilmiş katyon halindeki besinler kalıcı olarak bağlanmazlar. Katyonlar ısı değişiklikleri ile serbestleşirler ve solüsyondaki

diğer katyonlar onların yerini alırlar. Bu katyon değişimi ile taşınım ve denge sağlanmış olur [<http://www.drt.com.tr>, 2006].

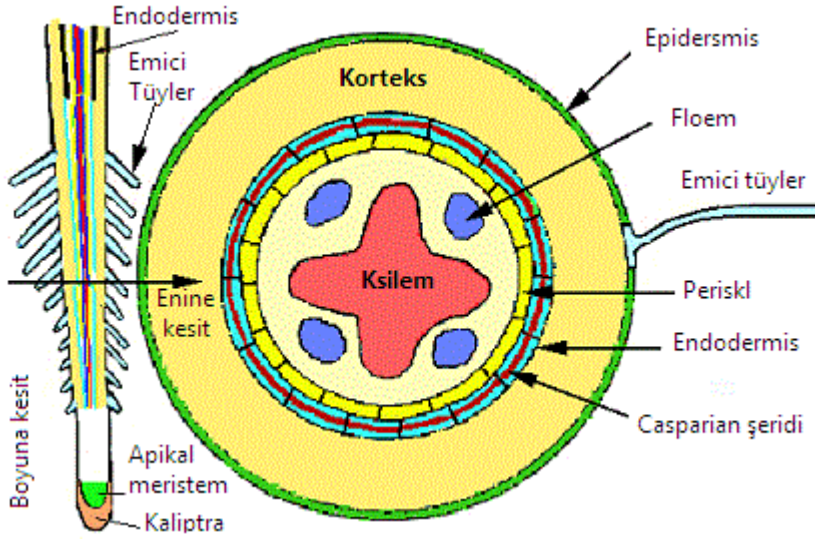
2) *Cellular Yolu*; suyun bitki kökünden girip ksileme kadar izlediği yola cellular yolu denir. Cellular yol iki aşamadan oluşur:

a) *Transmembran yolu*; bitkilerde transmembran yolu suyun bir hücreden diğer hücreye geçişidir. Bu geçiş sırasında su, üç membran geçmek zorundadır. Suyun geçtiği bu membranlar bir hücreden diğer bir hücreye hücre zarına giriş ve çıkış safhalarıyla, hücre içinde tonoplast'a (Vakuol zarı) giriş safhalarıdır.

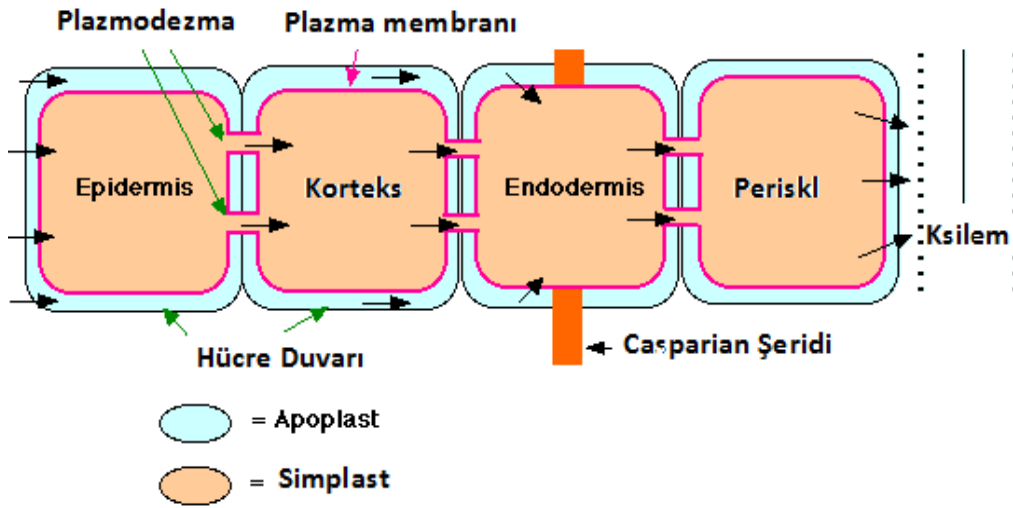
b) *Simplast yolu*; transmembran yolunda su bir hücreden diğer komşu hücreye geçmektedir. Suyun bir hücreden diğer komşu hücreye geçişi ise "Plazmodezma" adı verilen yapılar aracılığı ile gerçekleşir.

*Su*; kökten emilimi, ardından apoplast ve cellular yolları sonrası endodermis hücrelerine ulaşır ve su kasparyan şeridi ile karşılaşır ve bloke edilir. Casparyan şeridi endodermis dokusundan türevlenen suyu sevmeyen (hidrofobik) mantar (süberin) formunda bir yapıdır. Casparyan şeridine ulaşan su buradaki geçit hücreleri sayesinde ksileme veya başka bir deyişle vasküler silindire geçişini tamamlar. Ksileme ulaşan su tüm bitki gövdesine ulaşmak için yolculuğuna devam edecektir.

Ksilem, su ve minerallerin iletimi için özelleşmiş bitkisel dokulardan oluşan yapıdır. Ksilemde 2 farklı yapı söz konusudur; trakeidler ince uzun yapılardır ve ksilem içinde pozisyon almış olup yerleşik geçitlerle diğer hücrelerle bağlantı sağlarlar. Bu geçitler komşu hücreler ile simetrik pozisyonadadırlar. Trakeidler ise trakeidlere oranla kısa ve geniştir ve perforasyon tablası ile son bulan yapılardır [[www.brittanica.com](http://www.brittanica.com), 2014]. Şekil 2.3'te bitki kökünün yatay ve düşey kesitleri ile bitki kök dokusundaki kısımlar ve Şekil 2.4'te apoplast ve cellular yolu belirtilmiştir.



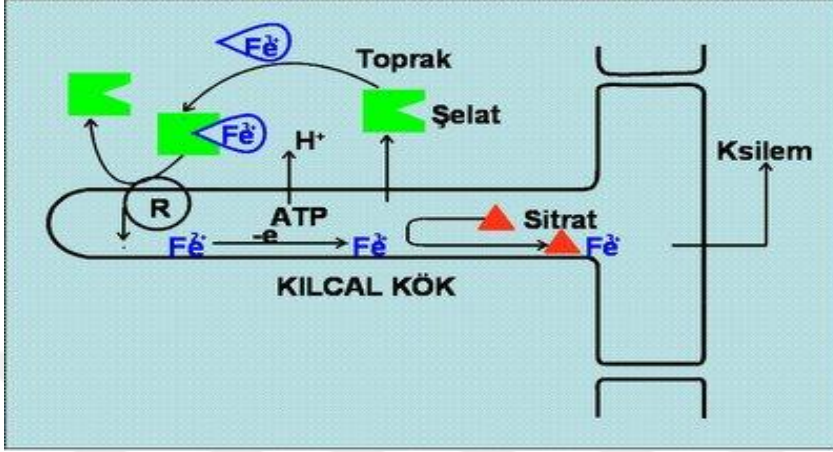
Şekil 2.3. Bitki kökünün yatay ve düşey kesitleri ile bitki kök dokusundaki kısımlar



Şekil 2.4. Apoplast yolu ve Cellular yolu (Transmembran Yolu ve Simplast Yolu)  
(<http://www.users.rcn.com>, 2014)

Bitkiler bazı metalleri bünyelerine alabilmek için şelat oluştururlar. Cellular yolunda da etken mekanizma şelatlaşmadır. Şelat bir metali yarıyımsız bileşik oluşumundan koruyan molekül yapısıdır. Şelatlar üç bileşenden oluşur; kapsadıkları metal (örneğin;  $Fe^{+3}$ ), şelat maddesi (EDTA, DTPA, EDDHA, amino-asit, humik asit, fulvik asit, sitratlar) ve ek iyon ( $Na^{+}$  ya da  $NH_4^{+}$ ). Şelatlar kapsadıkları metali

bitkinin kullanımına sunarlar fakat kendileri bitkiye girmezler. Şekil 2.5’de demir şelatın absorpsiyonu örnek olarak verilmiştir. Şelatların topraktaki yayarışlılığı da pH’a bağlı olarak değışkenlik göstermektedir [www.drt.com.tr, 2006].



Şekil 2.5. Demir şelatının adsorpsiyonu (www.drt.com.tr, 2006)

### 2.2.3. Bitkilerde Metal Birikimi

Bütün bitkiler toprak ve sudan kendi büyüme ve gelişimleri için şart olan ağır metalleri toplama kabiliyetine sahiptirler. Bu metaller genellikle magnezyum, demir, mangan, çinko, bakır, molibden ve nikeldir [Langille ve MacLean, 1976].

Bitkiler metallerle kirlenmiş topraklarda büyümek için üç temel strateji geliştirirler:

1. *Metal dışlayıcılar*: Topraktaki metal derişimi üzerindeki derişimlerin hava yolu ile girişini engelleyen ve köklerinde metallerin geçiş oranını kontrol altında tutan bitkiler.

2. *Metal indikatörler*: Kendi dokuları üzerinde metalleri biriktiren ve topraktaki metal seviyeleri genellikle dokularındaki metal seviyelerini gösteren bitkiler.



3. *Toplayıcılar*: Topraktaki hazır halde bulunan metalleri kendi dokularında yoğun şekilde bulunduran bitkiler [Baker ve Walker, 1990].

Bazı metallerin toprak, toprak solüsyonu ve bitkideki derişimleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Yüksek derişimlerdeki ağır metallerin hem tolere edilebilir hem de biriktirebilir üst sınırları farklı bitki türlerine göre değişmektedir [Ernst, vd., 1992].

Watmough ve Hutchinson (2003) ile Kirshner ve ark. (2008) çalışmalarında bitki fizyolojisi ve metabolizmasının metal akümülyasyonunu etkileyebileceğini belirtmişlerdir. Bazı bitkiler ise kadmiyum, krom, kurşun, kobalt, gümüş, selenyum ve civa gibi ağır metalleri biyolojik fonksiyonları için gerekliliği anlaşılmasızın biriktirebilmektedirler [Hana ve Grant, 1962; Baker ve Brooks, 1989]. Bir bitkinin herhangi bir ağır metale olan tolerans mekanizmasının anlaşılması, kirlenmiş alanların fitoremediasyonu için uygun bitkilerin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Bitkilerde ağır metal toleransı birbiriyle ilişkili fizyolojik ve moleküler mekanizmalar tarafından belirlenmektedir. Toksik metallerin artan seviyelerine tolerans, toksik elementlerin bitki dışında tutulması (exclusion) veya metabolik toleranstan kaynaklanmaktadır [Singh vd., 2003]. Wang ve ark. (2003), yaptıkları saksı çalışmasında, 4 farklı düzeyde ağır metal içeren topraklarda ürün yetiştirmişler, toprak ve ürünlerdeki ağır metalleri belirli periyotlarla ölçmüşlerdir. Çalışmalarının sonucunda ürünün farklı aksamlarındaki ağır metal derişimlerinin farklı ve sıralamanın kök>gövde>tohum, yaprak olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca ağır metal alımlarında sıralamanın Zn, Cr>Cd, Cu>Pb şeklinde olduğunu gözlemlemişlerdir.

Pavlova ve Alexandrov (2003), Doğu Rodop Dağlarında yetişen bazı bitki ve toprak örneklerindeki Ca, Mg, Ni, Fe, Cr, Co, Mn, Cu, Zn ve Pb element içeriklerini incelemek için yaptıkları çalışmada, bitkilerdeki Ca, Mg, Ni ve Fe birikiminin bitkilerde topraklara oranla daha yüksek çıktığını ve serpantinli topraklarda yüksek demir birikiminin karakteristik olduğunu saptamışlardır. Toprak üstü organlarında topraktaki metal derişiminden 50 ile 500 kat daha fazla metal biriktirebilen bitkiler hiperakümülatör olarak adlandırılmaktadır [Clemens, 2006]. Diğer bir ifadeyle, hiperakümülatör bitkiler ağır metalleri herhangi bir toksisite

semptomu göstermeksizin toprak üstü organlarında diğer bitki türlerine göre 100 ile 1000 kat daha fazla biriktirebilmektedir [Brooks, 1998]. Asteraceae, Brassicaceae, Fabaceae, Lamiaceae, Scrophulariaceae, Euphorbiaceae bu özelliğe sahip familyalardan yalnızca birkaç tanesidir [Assuncao vd., 2003; Özay ve Mammadov, 2013]. Hiperakümülatör bitkilerin köklerinde metal bağlayıcı ligandlar olarak fonksiyon görebilen birçok küçük organik molekül bulunmaktadır [Rascio ve Navari-Izzo, 2011]. Hiperakümülatör bitkilerin toprak üstü organlarında detoksifikasyon ve alıkoyma mekanizmaları genel olarak ağır metallerin ligandlar ile kompleks oluşturulmasını veya ağır metallerin metabolik olarak aktif sitoplazmadan vakuol ve hücre duvarı gibi inaktif bölgelere taşınımını kapsamaktadır [Rascio ve Navari-Izzo, 2011; Terzi ve Yıldız, 2011]. Çalışmada kullanılan servi ağacı türü Akdeniz Servisi olarak bilinen *Cupressus sempervirens* türüdür. Cupressus familyası için de akümülatör, hiperakümülatör bitki olduğu hakkında bir veriye literatür araştırmalarında rastlanamamıştır.

Çizelge 2.7. Bazı eser elementlerin toprak, toprak solüsyonu ve bitkideki konsantrasyonları (Ross, 1996)

Element	Toprak				Bitki			
	Toprakta bulunan normal şartlardaki derişim( $\mu\text{g/g}$ )(kuru ağırlık)	Toprakta bulunan toksik olabilecek derişim ( $\mu\text{g/g}$ )(kuru ağırlık)	Topraktaki ortalama derişim ( $\mu\text{g/g}$ )(kuru ağırlık)	Toprak nemindeki (%10 luk) molar derişim	Toprak solüsyonundaki toksik olabilecek derişim (mg/L)	Bitkide normal şartlardaki derişim ( $\mu\text{g/g}$ )(yaş ağırlık)	Kontamine bitkideki derişim ( $\mu\text{g/g}$ )	Bitki tarafından yıllık alınan miktar (kg/ha-yıl)
Cr	5-1000	75-100	100	$10^{-1,72}$	0,001	0,03-15	5-30	-
Mn	200-2000	1500-3000	600	$10^{-0,96}$	0,1-10	15-1000	300-500	1,0
Co	1-70	25-50	8	$10^{-2,87}$	0,01	0,05-0,5	15-50	0,0006
Ni	10-1000	100	40	$10^{-2,17}$	0,05	0,02-5	10-100	-
Cu	2-100	60-125	30	$10^{-2,33}$	0,03-0,3	4-15	20-100	0,006
Zn	10-300	70-400	50	$10^{2,12}$	<0,005	8-400	100-400	0,01
Cd	0,01-7	3-8	0,06	$10^{-5,57}$	0,001	0,2-0,8	5-30	-
Sn	<5	50	10	$10^{-3,07}$	-	0,2-6,8	60	0,001
Hg	0,02-0,2	0,3-5	0,03	$10^{-5,83}$	0,001	0,005-0,5	1-2	-
Pb	2-200	100-400	10	$10^{-3,32}$	0,001	0,1-10	30-300	-

### 2.3. KİRLİLİK İZLEME

İzleme, bir ya da daha fazla çevresel parametre ya da özelliğın durumunu ve/veya gidişatını belirlemek amacıyla yeterli bir zaman aralığında ve sıklıkta verilerin (kimyasal, fiziksel, biyolojik) toplanması ve analiz edilmesi anlamına gelmektedir. İzleme, zaman içinde anlık bir ölçüm üretmemelidir, ancak açık bir şekilde tanımlanmış olan amaçlar ile ilgili parametrelerdeki değışiklikleri tanımlamak amacı ile zamana bağılı olarak veri sağlayabilmelidir. İzleme çok çeşitlilikteki faaliyetleri içermektedir. İzleme, endüstriyel bir sürecin işlemlerinin (örneğin; bir atığın kimyasal olarak arıtılması), bir tesisin bütünüünün denetlenmesine ya da endüstriyel bir atık bileşeninin organizmalar üzerindeki etkilerinin gözlenmesine de olanak tanıyabilmektedir.

Beş türde izleme yapılabilir: görsel, süreç, kaynak, ortam ve etkiler. Tek başına ya da iki farklı strateji (örneğin; ortam ve etkiler) birlikte kullanılabilir.

1. Görsel izleme yöntemi, bir tesisten kaynaklanan bileşenlerin içeriğini tanımlayan en basit ve en az maliyetli yöntemdir. Görsel izlemeler, kaçak emisyonlar, kazara dökülmeler ve bir tesis alanında genel olarak güvenli olmayan potansiyel koşulları anında tanımlamaya olanak sağlamaktadır.

2. Süreç izlemenin amacı, bir sürecin (örneğin, atık geri kazanımı, yakılması ya da biyolojik olarak arıtma) spesifik standartlara uygun olarak işleyip işlemediğini belirlemek amacıyla planlanmaktadır. Bir süreci kontrol eden faktörler (örneğin, bir yakma fırınındaki sıcaklık ve akış hızı), ulaşılmaması istenen seviyeden sapmalarının belirlenmesi için kontrol edilmektedir.

3. Kaynak izlemesi (örneğin; emisyonlar), bir tesisten kaynaklanan bir materyalin akıntısının havaya, toprağı ya da suya zarar vermeyen maddeleri içerdiğini ya da beklenmeyen içerikleri buldurmadığını kanıtlamaktadır. Genel olarak, spesifik kimyasallardan daha çok, gösterge bileşikler ve koşullar sürekli olarak, pH, sıcaklık, toplam organik içerik, spesifik metaller ve oksijen seviyeleri (su

numuneleri için) gibi ölçümler ile birlikte izlenmektedir. Eğer bu ölçümlerde önemli farklılıklar bulunmuş ise, o zaman bu spesifik problemi tanımlamak amacıyla daha kapsamlı analitik testler yapılabilmektedir. Beklenmeyen bileşenlerin ortaya çıkması ya da endüstriyel bir atık sıvının derişiminde bir artış görülmesi (örneğin, toplam organiklerin seviyesinde meydana gelen bir artış) tesisin doğru bir şekilde işlemiyor olabileceği konusunda işaret vermektedir.

4. Ortamın izlenmesi üçüncü seviye bir faaliyettir. Bu izleme, spesifik bir alan için temel verileri ve aynı zamanda karşılaştırma amacı ile tehlikeli bileşenlerin çevreye bırakılmasından sonraki verileri de sağlayabilmektedir. Ortamın izlenmesi, dikkatli bir şekilde kontrollü numune alma ve bir dizi muhtelif malzemenin kontrollü analizini (örneğin, toprak, su, hava, bitki ve hayvan dokusu) gerektirmesi nedeniyle, ilk iki seviyeden çok daha karmaşıktır. Çevresel bileşenler, kendi kendilerine değişkenlik gösterdiğinden sonuçların yorumlanmasını karmaşıklıştırabilmektedir. Birçok farklı bileşenin derişimleri ve tanımlanması, çok düşük seviyelerde (milyarda bir) karmaşık analitik cihazların (örneğin, gaz kromatograf-kütle spektrofotometresi) kullanımı ile ölçülebilmektedir.

5. Etkilerin izlenmesi, yan etki ya da yararlı etkilenmeleri yönünden insanların ve diğer organizmaların gözlemlenmesini, doğal olarak oluşan seviyeleri aşan seviyelerdeki bileşenlere maruz kalmaktan ya da bunların varlığından dolayı ortaya çıkan etkilerin gözlenmesini zorunlu kılmaktadır. Sıklıkla, bir etkinin ortaya çıkması (örneğin, insan popülasyonunda hastalık veya ölüm ya da hayvan popülasyonu büyüklüğünde azalma) birçok ay ya da yıl almasından dolayı oldukça zaman alıcı ve pahalı bir izlemedir. Çoğu atık bileşenleri için neden-sonuç ilişkilerinin oluşturulmuş olmasından dolayı bu tür bir izlemeden ortaya çıkan veriler, araştırma önceliklerinin belirlenmesi ve çevresel kalitenin değerlendirilmesi amacıyla kullanılabilir.

Yukarıda bahsi geçen beş izleme türü arasında, tehlikeli atıkların beraberinde getirdiği risklerin kabul edilebilir seviyelerde tutulmasının kanıtı olarak hizmet etmesi açısından ortamın izlenmesi en büyük potansiyele sahiptir. Süreç ve

kaynak izleme ile birlikte görsel izlemeler, eğer etkili bir şekilde gerçekleştirilir ise, ihtiyaç duyulan ortamın izlenmesinin miktarını azaltabilir; buna karşın, farklı türdeki bu izlemeler birbirinin yerine kullanılamaz.

Ekosistemlerin çoğunun karmaşıklığı, istenen değer biçilmiş çevresel bileşenlerin tümüne karşılık gelen çevresel göstergelerin ölçülmesini imkânsız kılmaktadır. Daha küçük, daha iyi yönetilebilir bir çevresel göstergeler setinin seçilmesi gerekmektedir.

Göstergeler seçilirken, diğer göstergelerin tepkilerini yansıtan göstergelerin tanımlanması istenmektedir. Göstergelerin tepkileri arasında bu şekildeki bir bağıntı, çevresel izleme içinde etkilerin değerlendirilmesini kolaylaştırabilmektedir. Çünkü bir göstergenin tepkisi, diğer göstergelerin tepkisinin bir örneği olarak alınabilmektedir. Örneğin, eğer bir balığın belirli bir rengi X kimyasalı için özgün ise, o zaman, balıktaki kimyasal birikmenin bir göstergesi olarak zaman ve kaynak tüketen doku kalıntı analizleri yerine sadece balık renginin gözlemlenmesi kullanılabilir. Buna karşın, çoğu durumda kanıtların etkilerinin çok yönlü geliştirilmesi çevresel izlemede halen gereklilik arz etmektedir [Güler ve Çobanoğlu, 1994; Çevresel Kirlilik İzleme Rehberi, 2007].

### 2.3.1. Biyo-İzleme

Bir ekosistemin koşullarını belirlemek için çeşitli canlıların biyolojik veriler olarak kullanıldığı çalışmalar biyolojik izleme çalışmalarıdır.

Biyolojik izleme, hassas ekosistemlerin tahribatını çok daha net bir şekilde gösterdiği için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yönden ortaya çıkan sorunları belirlemede birleştirici bir yöntemdir. Bu yöntemde, çalışılan bölgenin flora-faunası ve biyoindikatör (biyolojik gösterge) olarak kullanılacak taksonlar belirlenmelidir.

Biyoindikatörler, çevresel değişikliğe karşı yaşam fonksiyonlarını değiştirerek veya toksinleri vücutlarında biriktirerek cevap veren canlılardır.

Biyoundikatörler, ekosistemin fiziksel ve kimyasal değişkenlerinde oluşan değişimlere karşı oldukça hassaslardır. Bu canlıların varlığı ve komünite yapıları habitatın kalitesini yansıtır. Yosun, su, pire, zebra balığı, fasulye filizi gibi kaynaklar yaygın biyo-indikatörlerdendir.

Biyolojik izleme özellikle atmosferik kirlilik için çok şey ifade etmektedir. Sıklıkla hava kirliliği izlemede başvurulan yöntemlerden olan biyolojik izlemede gösterge genellikle bitkilerdir. Bu şekilde yapılan izlemede öncelikle gösterge bitki belirlenir. Nitel ve nicel kararlar için, mevcut ise yapraklar incelenir ve bitkiden numune alınır. Bitkide ölçülen kirletici düzeyleri, atmosferik kirlilik hakkında bilgi verir. Ayrıca bitkilere dair enzim değişiklikleri, azalmış çimlenme oranı, atmosferik kirliliğin uzun vadeli etkileri için bitkide meydana gelen fizyolojik ve biyokimyasal reaksiyonlar, ölçülen bitki hacmi ve ağaç büyüme halkaları, vb. atmosferik kirlilik durumunu ve geçmişini tahmin imkânı veren diğer bilgilerdir. Bitkiler ile hava kirliliği izlemede sabit nokta gözlemi yapılacak ise, likenler, yosunlar, gibi bazı hassas bitkiler yaygın olarak kullanılmaktadır. Liken kullanılmasının avantajı her yerde yaşayabilmesi, çevresel etkilere duyarlı olmaları ve kesin değişiklikler göstermeleridir. Liken izlemesi, Belçika, İtalya, Fransa ve İngiltere gibi birçok Avrupa ülkesinde 100 yıldan fazla süredir başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Aynı şey yosun kullanılarak izleme için de uygulanmaktadır. Kimyasal izleme ile karşılaştırıldığı zaman bu biyolojik izleme yöntemlerinin avantajları, daha düşük maliyetlere sahip olmaları, birikmiş etkiler için ideal olmaları ve iyi pasif toplayıcılar olmalarıdır.

Toprak, uzun zaman süreleri boyunca kalıcı değişikliklerin tespit edilebildiği oldukça kararlı bir ortamdır. Özellikle ağır metaller ve bazı organik kirleticiler gibi parametreler göz önünde bulundurulduğunda topraktaki değişikliklerin belirlenme süresi 10 yıldan daha fazla olabilir. Toprakta kirlilik biyo-izleme için analiz yöntemleri ise şunlardır:

1. Spektroskopi (görünür-ultraviyole spektrofotometre, kızılötesi spektrofotometre, atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), emisyon spektroskopisi, "X" ışını floresans spektrometresi)

2. Pestisit belirlenmesi için kromatografi (ince tabaka kromatografisi, gaz kromatografisi, HPLC), civa, arsenik, bakır ya da fenolik böcek ilaçları, aromatik hidrokarbonlar, konjüge çift bağları doymamış hidrokarbonlar ve bazı ağır metaller ve metal olmayan (örneğin; flor, vb.) bileşikler [Güler ve Çobanoğlu, 1994]. Çalışmada metal kirliliğinin ağaç yaş halkaları yoluyla izlenmesi söz konusudur. Ortam izleme ve etkilerin izlenmesi yollarına başvurulmuştur. Ağaç kullanılması çalışmayı biyo-izleme kategorisi kapsamında da değerlendirmeye olanak sağlamaktadır. Ağaç yaş halkaları baz alınarak ICP-MS analizleri yapılmıştır. Yaş halkaları kronolojik veri sağladığı için periyodik olarak tekrarlanması halinde çalışma, süreç izlemeye de altyapı oluşturacaktır.

#### 2.3.1.1. Dendroloji-Dendrokronoloji

Dendro öneki Yunanca “ağaç” anlamında bir kelimedir. “-loji” ise bilim dalını ifade eden ektir. Dendroloji, dendroanaliz, dendrokimya gibi ağaç dokularıyla yapılan çalışmalar kullanım amaçlarına göre alt kollara ayrılmışlardır [Fritts, 1976; Özkan ve Terzioğlu, 2001]. Dendrokronoloji de, kısaca ağaçlardaki yıllık halkaların tarihlenmesi olarak tanımlanmaktadır [Stokes ve Smiley, 1996]. Oldukça geniş çalışma alanı olan dendrokronoloji kendi içinde alt dallara ayrılarak diğer bilim dallarına yardımcı olmaktadır. Bunlar, dendroarkeoloji, dendroklimatoloji, dendrojeomorfoloji, dendrohidroloji, dendroekoloji ve dendropirokronoloji'dir. Bu belirtilen alt bilim dallarının tümünün temelini yıllık halkalara dayanan analizler oluşturmaktadır [Akbulut ve Özkan, 2004]. Çoğu odunsu bitkiler, büyüme ve gelişimlerini iki yönde yaparlar. Birincisi boy büyümesi olup, bunu ağaçların toprak üstü kısmında bulunan tomurcukların uçlarındaki bölünür hücreler gerçekleştirir. İkincisi ise kambiyumun ürünü olan çap artımı yani sekonder kalınlaşmadır [Aytuğ, 1995]. Ilıman bölgelerde; kambiyum her yıl vejetasyon mevsiminin başında bölünür, gövdenin dış kısmına doğru sekonder floem elemanlarını, iç kısmına doğru sekonder



ksilem (odun) elemanlarını oluşturur. Bu bölünme vejetasyon mevsiminin sonuna kadar devam eder. İlk oluşan elemanların meydana getirdiği oduna “İlkbahar odunu”, mevsim sonuna doğru oluşan elemanların meydana getirdiği oduna da “yaz odunu” denir [Merev, 2003; Avcı, 2007].



Şekil 2.6. Ağaç yaş halkaları ([www.agenturzwo.de](http://www.agenturzwo.de), 2014)

İlkbahar ve yaz odunu her ikisi birden bir yıllık halkayı meydana getirir (Şekil 2.7). Ilıman bölge odunsu bitkilerinde, kambiyum bu aktivitesini her yıl yenileyerek yeni bir yıllık halka oluşturur.



Şekil 2.7. Odun enine kesiti (<http://www.noaanews.noaa.gov>)

Bu da ağacın çap yönünde kalınlaşmasını sağlar. Yıllık halkalar aynı zamanda ağacın yaşını vermektedir. Kambiyumun aktiflik süresi içerisinde egemen

koşulların etkisi, oluşan yıllık halka genişliklerinin farklı olması sonucunu doğurmaktadır [Özkan ve Terzioğlu, 2001]. Yıllık halka sınırının belirgin olduğu ağaç türlerinde, yıllık halka genişliğini ve yıllık halka içerisindeki ilkbahar ve yaz odunu genişliklerini belirlemek için yapılan ölçümler, yüzeyleri düzeltilmiş odun örnekleri üzerinde veya artım kalemleri kullanılarak, özel mikroskoplar, büyüteçler yardımı ile yapılabilmektedir [Maeglin, 1979; Bozkurt ve Erdin, 1997, 2000].

### *Ağaçların Seçimi ve Yıllık Halka Ölçümleri*

Bu ölçümlerden elde edilecek verilerin ve sonuçların güvenilirliği, öncelikle çalışmanın amacına uygun ağaçların seçilmesine ve bu ağaçlardan tekniğine uygun bir şekilde ve yeterli sayıda artım kaleminin alınmasına bağlıdır. Örneğin; dendroklimatolojik bir çalışmada, iklim etkilerini belirlemek için örneklerin insan etkisinden uzak doğal ortamlarından alınması gerekir. Sıcaklığın etkisini belirlemek için yağışlı iklim yörelerinden ve düşük rakımlardan örnekler alınmalıdır. Artım kalemleri alınırken, artım burgusu ağacın gövde eksenine dik ve ağacın merkezine doğru olacak şekilde salınmalıdır. Aksi takdirde yıllık halka genişlikleri doğru ölçülemez. Ölçüm hatalarını en aza indirmek için ölçüm sırasında geriye dönüşlerde kolaylık sağlanması açısından, artım kalemleri 10'ar yıllık seksiyonlara ayrılmalıdır [Akbulut ve Özkan, 2004].

## 2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.4.1. Ağaç Yaş Halkaları Kullanılarak Element Kirliliği İzleme Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Araştırmalar çevre kirliliğinde ağaç yaş halkaları ile element kirliliği arasında bir ilişki olduğunu göstermektedir. Almanya'da yapılan bir çalışmada *Fagus sylvatica* ağacının yaş halkalarında alüminyum birikiminin yıllara bağlı değişimi araştırılmış ve 1950 yılından sonra bu elementin birikiminde artışlar gözlenmiştir. Çalışmada birikimdeki artışın toprağın asidik bir yapıya dönüşmesinden dolayı oluşturduğu sonucuna varılmıştır [Meisch vd., 1986]. *Pinus sylvestris* ile yapılan

çalışmada ise ağaç yaş halkalarında yıllara bağlı olarak sülfür derişimlerinin atmosferik kükürt dioksit derişimindeki artışa bağlı olarak arttığı rapor edilmiştir [Tendel ve Wolf, 1988]. Dendroanalizin (ağaç dokularının analizi) çevre kirliliğinin biyo-izlenmesinde bir araç olup olmadığına dair bir çalışmada Kuzey Portekiz’de ağaç yaş halkası analizi sonucu elde edilen Pb derişimleri çevredeki faaliyetlerin (trafik) etkileriyle paralellik göstermiştir [Nabais vd., 2009]. Ilıman bölgelerde ağaçlar genellikle her yıl bir yaş halkası oluştururlar. Bu nedenle ağaçların gelişmeleri ve yaşları, bu halkaların sayılması ile doğru şekilde saptanabilmektedir. Metaller, bitkilerce alınan su ile halkaları oluşturan dokulara taşınarak depolanırlar [Nabais, vd., 2009]. Böylece ağaçların yıllık oluşan halkaları kullanılarak yaşlarının yanı sıra ağacın yetiştiği alandaki metal bileşiminin değişimi hakkında bilgi edinilebilir [Hagemeyer ve Hubner, 1999]. Kemerköy’de Gökova Termik Santrali’nin etkilerini incelemek için yapılmış bir çalışmada da bu projede planladığı gibi çam ağaçları ile çalışılmış yaş halkalarında metal analizi yapılarak termik santralin etkileri izlenmeye çalışılmıştır. Yine aynı çalışmada ağaçta yavaş büyüme olduğu durumlarda metal alımı da yavaşlayacağından çevredeki durumu tam olarak yansıtmayabileceği ihtimali dezavantaj olarak gösterilmiş fakat buna rağmen yaş halkaları analizi geçmişe ait kirlilik izlemede uygun bir metot olarak görülmüştür [Nuhoğlu, 2006]. Muğla’daki termik santrallerin sebep olduğu kirliliğin araştırıldığı bir çalışmada görülmüş ki zeytin ağacı yaş halkalarının AAS analizi ile elde edilen Fe, Cu, Mn, Zn, Ni, Cd, Pb, Ca ve Cr gibi metallerin derişimleri yörede geçmiş yıllarda yapılmış diğer çalışmalar sonucu elde edilmiş verilerle benzer niteliktedir [Yokaş vd., 2008]. İngiltere Prescott’da Cu-Cd rafinerisi çevresinde ciddi boyutlara varan toprak ve bitkide kontaminasyon ile ilgili bir çalışma yapılmıştır. Yaş halkalarında Cd için meydana gelen olaylarla bağlantılı derişimler Cu için tespit edilememiştir. Yaş halkalarındaki metal birikiminin atmosferik metal depozitlerinden değil, çoğunlukla kökten alımdan kaynaklandığı ve metallerin dokular arası geçişlerinin olabileceği düşünülmektedir. Bu sebeple dendrokimyasal analizlerin atmosferik metal depozitleri için çevresel kirlilik izlemede güvenle kullanılamayacağı düşünülmektedir [Watmough ve Hutchinson, 2003].

Amerika Birleşik Devletleri Nevada, Tahoe Gölü havzasında yapılan bir çalışmada *Pinus jeffreyi* türü çam ağaçlarında eser element birikimleri araştırılmıştır. Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba ve Pb derişimleri tespit edilmiş, ağaç çevresi ve ağaç dokularındaki metal derişiminde meydana gelen değişiklikler araştırılmış ve trafikten kaynaklanabilecek metal derişiminde meydana gelen değişiklikler değerlendirilmiştir. Örnekleme yapılan ağaçlar arası farklılıklar tespit edilmiş ve bunların bitki fizyolojisinden kaynaklandığı düşünölmüştür. Ağaç dokularındaki analizlerde en iyi korelasyon Ba, Sr, Mn ve Co için elde edilmiştir. Co yıldan yıla sürekli artış göstermiş, Sr ve Ba ise tam tersi bir eğilim göstermiştir. Mn sürekli değişken derişimler göstermiştir. Co derişiminin özellikle otoyol yakınında yüksek, Sr, Ba ve Mn'nin ise düşük değerlerde olduğu belirtilmiştir [Kirchner vd., 2008]. İsveç, Stockholm'deki bir parkta, meşe ağacı yaş halkaları analiz edilerek Pb ve Cd birikimi araştırılmıştır. Yaş halkalarında ardışık yıllarda Pb ve Cd birikimleri tespit edilmiş, 19. yy'da ksilemdeki Pb ve Cd oranı oldukça düşük iken 1950'lerde tetrahedral kurşunun yakıtlarda kullanılmaya başlamasıyla paralel nitelikte artış gözlemlenmiştir. Trafik yoğunluğu ile Pb alımı arasında pozitif bir korelasyon, ksilemdeki Pb düzeyi ile yola olan uzaklık arasında ise negatif bir korelasyon rapor edilmiştir. Çalışmada aynı zamanda Cd'nin ağaç yaş halkalarında Pb'den daha düzensiz bir dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Çalışmayla kurşunun bitkiye transferi ve depolaması konusu net olarak anlaşılammakla beraber, kurşun kirliliğinin izlenmesinde metod olarak kullanılması için bu problemler konusunda çalışmalar yapılması gerektiği belirtilmiştir [Kardell ve Larsson, 2010].

Doğu Pennsylvania'daki Lehigh vadisi (nötral topraklar) ve Pocono ormanlarında (asidik topraklar) meşe türlerinin yaş halkaları ile yapılan analizlerde, hava kirliliği ya da asit yağmurlarının etkilerinin izlenmesi amaçlanmıştır. Bazı eser elementlerin son yıllarda derişimlerinde net şekilde artış tespit edilmesine rağmen, hava kirliliği ya da asit yağmurlarının ormanlara kesin olarak bir etkisi tespit edilememiştir [Majumdar vd.,1990].

#### 2.4.2. Seçilen Alanda Element Kirliliği Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Çalışma alanı olan Kazanlı-Karaduvar bölgesinde daha önce yapılan bir araştırmada, toprak örnekleri alınarak analiz edilmiş, ağır metallerin doğal kayalık yapılarından mı, antropojenik kaynaklı mı olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlardan, Co, Cr, Mn ve Ni gibi ağır metallerin litolojik faktörlerden kaynaklandığı, Cu, Pb, Zn, Cd, Mo As ve V gibi ağır metallerin ise antropojenik kirlilik kaynakları sonucu toprağa karıştığı yorumlanmıştır [Güler, vd., 2010]. Kazanlı bölgesini de içine alan bir çalışmada ise, tarımsal ilaçların etken maddesinde yer alan ağır metallerin sulardaki kalıntıları araştırılmıştır. Farklı periyotlarda farklı noktalardan alınan numunelerde, tarımsal ilaç kaynaklı olabileceği düşünülen Cu, Mn, Cr, Ni ve Mo gibi ağır metaller tespit edilmiş, pH, tuzluluk ve iletkenlik gibi analizler yapılmıştır. Ağır metal derişimlerinin bu parametrelerin etkisinde olmadığı bununla beraber dönemsel ve bölgesel değişimlerin söz konusu olduğu belirtilmiştir [Kumbur vd., 2008].

Deliçay ve Tarsus Çayı arasındaki bölgenin mineralojik ve jeokimyasal yapısının araştırıldığı bir çalışmada bölge doğu (Tarsus Çayı) ve batı (Deliçay) toprakları şeklinde ikiye ayrılmış; doğu bölüm toprakları, batı bölüm topraklarına göre genel olarak Ni bakımından daha zengin iken, batı bölüm topraklarının da Fe bakımından daha zengin olduğu tespit edilmiştir. Doğü bölüm toprakları genellikle yüksek Ni, düşük Co içerirken; batı bölüm topraklarının çoğu yüksek Co ve düşük Ni içerdiği belirtilmiştir. Hem doğü bölümü hem de batı bölümü topraklarının Ni derişimlerinin ve batı bölüm topraklarının Co derişimleri dünya ortalamasının çok üzerinde olduğu; buna karşın, hem doğü, hem de batı bölüm topraklarının Cr ve Fe derişimleri dünya ortalamasının altında olduğu yorumu yapılmıştır [Kurt vd., 2014]. Mersin Kazanlı'da Cu, Mn, Zn, Cd ve Pb metallerinden kaynaklı biyojeokimyasal anomalilerin incelendiği ve çevresel ortamın yorumlandığı bir çalışmada, 19 bitki türü, toprak ve sudan örnekler alınmış, AAS ile analiz edilmiştir. Bitkilerde ve toprakta element içerikleri bakımından Mn ve Zn için derişim düzeylerinin normal düzeylerden fazla olduğu ve bölgenin bu elementlerce de kirlenmiş olabileceği belirtilmiştir. İncelenen bitki türleri ile topraklar arasında Pb ve Cd element düzeyleri

açısından doğrusal bir ilişki saptanamamıştır. Çalışılan bitki türlerinin indikatör bitki olabileceği yorumu yapılmıştır [Demir ve Özdemir, 2013].

Mersin İli, Kazanlı Bölgesi'nde kromatlı bileşikler üreten bir endüstriyel tesis yakınındaki tarımsal alanda toplam Cr, Cd, Ni ve Pb düzeyleri araştırılmıştır. Özellikle çalışma alanının kuzey ve kuzeybatısında hakim rüzgarın etkisi ile yüksek Cr ve Ni derişimleri tespit edilmiştir. Pb derişimleri sadece yol kenarı topraklarda limit üstü değerlere ulaşmıştır. Kadmiyum derişiminin ise toprak için öngörülen limitler kapsamında olduğu belirtilmiştir [Köleli ve Halisdemir, 2005].

Mersin İli, Deliçay çevresi, Kazanlı-Karaduvar Bölgesi'nde ağaç yaş halkaları kullanılarak kirlilik izlemesi yapıldığına dair bir çalışma mevcut değildir. Ağaç yaş halkaları kronolojik veri imkânı sunması bakımından bitkilerle yapılmış metal analizi çalışmalarından farklı değerlendirilmektedir. Bu çalışmada kullanılan servi ağacı türünün (*Cupressus sempervirens*)' de daha önce yaş halkası çalışmalarında kullanıldığına dair literatür bilgisine rastlanmamıştır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Çalışmada Kullanılan Maddeler

###### 3.1.1.1. Servi (*Cupressus sempervirens*)

Mersin İli, Akdeniz İlçesi, Kazanlı-Karaduvar Bölgesi'nde ağaç sıklığı ve niteliğine bağlı olarak yol kenarı, refüj, ev bahçesi, mezarlık gibi çeşitli noktalardaki servi ağaçları ile çalışılmıştır. Çalışma sahasında yapılan gözlemler neticesinde, ağaç yaş halkaları oluşturma ve çok yıllık olma özelliklerine göre değerlendirildiğinde, en yaygın rastlanan ağaç olarak *Cupressus sempervirens* adlı servi türü belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Servi ağacı (*Cupressus sempervirens*) görsel detayları

*Cupressus sempervirens* türü Akdeniz servisi olarak bilinen, Akdeniz ve Ege' de doğal olarak yetişen bir türdür (Şekil 3.1). Yaz-kış yeşil olan bu tür, sütun formudur. 25 m'ye kadar boylanabilmektedir [Akkemik, 2011]. Gövde iri kahverengi, dallar sık, dalcıklar ince ve dört köşelidir. Kuru, kumlu, kireçli

topraklarda yetişebilmektedirler. Tuza karşı dayanıklıdırlar. Aşırı soğuk havada zarar görürler. Serviler nemli, iyi havalandırılan ve pH'sı nötr (pH=7) ortamda iyi gelişim gösterirler. Bununla beraber, Akdeniz servisi toprak konusunda çok seçici değildir. Çok farklı ana kaya ve toprak koşullarında doğal olarak yetişebilmektedir [DuCros vd., 1999; Sabuncu ve Çalışkan, 2007].

Çalışma alanında ağaç sayısı az olsa da, en çok bulunan ağaç türü olması ve literatür çalışmalarında servi ağacı (*Cupressus sempervirens*) için veriye rastlanamamış olması bu bitki türünün tercih edilmesinde belirleyici olmuştur.

#### 3.1.1.2. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada örnek küllerinin çözelti haline getirilmesinde % 65'lik nitrik asit (HNO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich) ve 95-97%'lik sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Merck) kullanılmıştır.

Asit banyosu hazırlama, malzemelerin durulanması ve hazırlanan örnek çözeltilerinin seyreltilmesi için kullanılan ultra saf su, Mersin Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölüm Laboratuvarı'ndaki saf su cihazının (Elga PureLab LA611) beslediği ultra saf su cihazından (Elga PureLab UHQ-PS-MK3) temin edilmiştir.

#### 3.1.2. Çalışmada Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Numune alınan servi ağaçlarının tespiti ve haritalama işlemleri için koordinatları alınmıştır. Koordinat alma Magellan Explorist 310 el tipi GPS cihazı ile yapılmıştır.

Çalışmada artım burgusu, ağaç gövdesine girilerek yaş halkalarının şeritler halinde görülebildiği çubuk şeklinde örnekleri almak için kullanılmıştır. Artım burgusu (Haglöf), 30 cm uzunlukta ve 5 mm yarıçaplıdır (Şekil 3.2).





Şekil 3.2. Artım burgusu

Örnekler yıllara göre parçalara ayrıldığı andan itibaren, kurutma, tartım ve yakma işlemleri esnasında, IsoLab marka kapaklı 15 mL'lik porselen krozelde muhafaza edilmiştir. Kurutma ve yakma işlemleri için Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan etüv (Thermo Scientific Heraeus T-12) ve kül fırını (Thermo Scientific Heraeus) kullanılmıştır. Tartım işlemleri için, Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan hassas terazi (Citizon) kullanılmıştır. Elde edilen küllerin asitle muamele işlemleri için Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan ısıtıcı (hot-plate) kullanılmıştır.

Metal analizleri için, Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'nde bulunan, İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS, Agilent 7500ce) kullanılmıştır.

Analitik bir cihaz olarak ICP-MS iki üniteden oluşmaktadır:

- 1) İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve
- 2) Kütle spektrometresi (MS)

Analiz edilmek istenen örnekteki elementler ICP’de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/yük ( $m/z$ ) oranlarına göre ayrılarak ölçülürler. ICP-MS’teki plazma optik emisyon spektrometresinde kullanılan Argon (Ar) plazması ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri argonun iyonlaşma enerjisinden (15,76 eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde pozitif iyonlara dönüşürler. Bir ICP-MS cihazında esas olarak şu bölümler bulunmaktadır:

1. Örnek gönderici sistem
2. ICP
3. Aktarıcı koniler
4. İyon lens sistemi
5. Kütle seçici
6. Dedektör
7. Vakum sistemi

ICP-MS direkt olarak çözeltide iz element derişimlerinin belirlenmesi için uygundur. Birçok element için gözlenebilme sınırı  $ng/L$ ’nin (ppb ve daha düşük derişimler) altındadır. Çok sayıda elementi aynı anda analiz edebilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. ICP-MS’in çalışma aralığı diğer yöntemlere oranla oldukça geniştir.

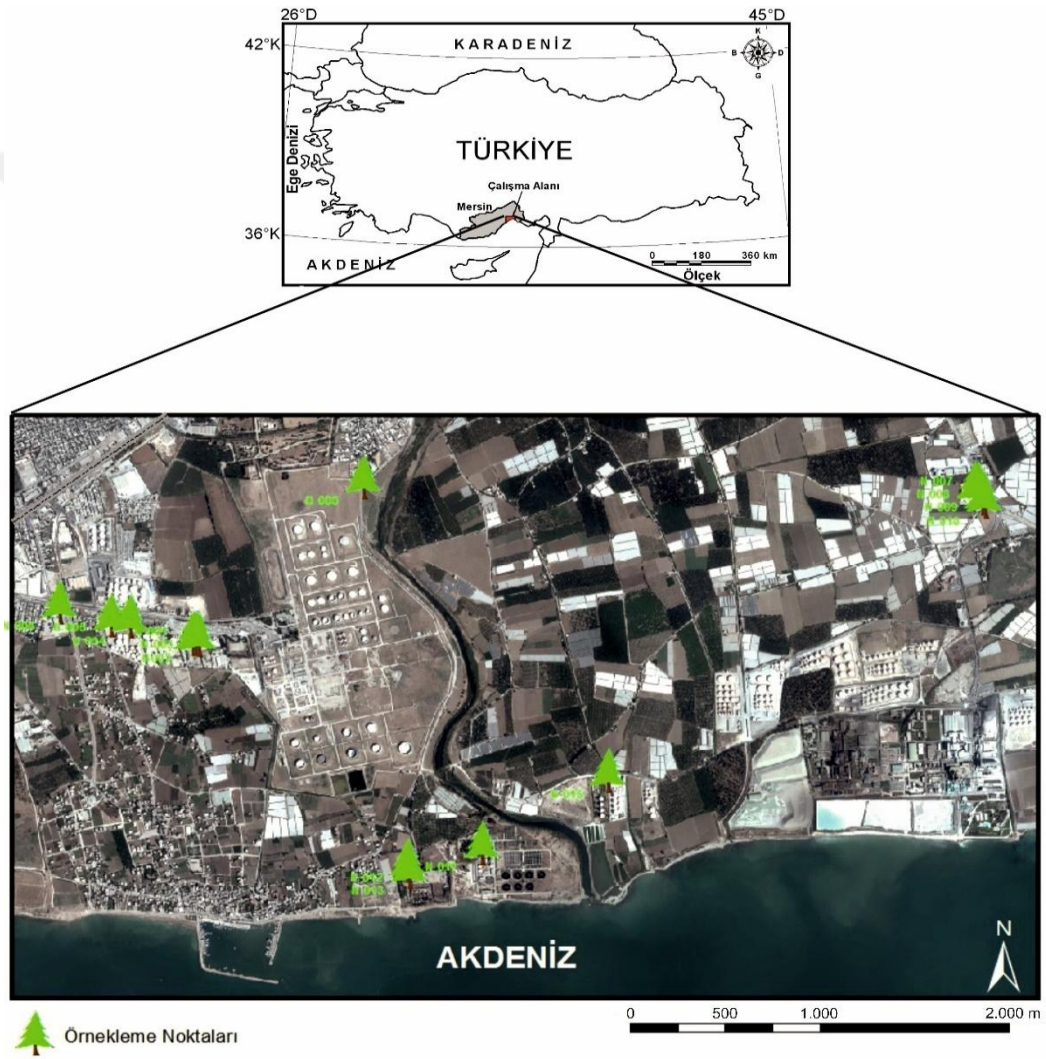
Birçok element için  $pg-mg/L$  arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir ve bu farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda analizine olanak sağlamaktadır [<http://www.icpmslab.mersin.edu.tr>, 2014].

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Saha Çalışmaları

#### 3.2.1.1. Örnekleme

Çalışma alanı ve örnekleme noktalarını gösteren yer bulduru haritası Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Çalışma alanını gösteren yer bulduru haritası

Çalışmada kullanılacak servi ağaçları belirlenirken fidan olmamasına dikkat edilmiştir. Örnek alınacak nokta gövdeyi enlemesine ortalamıştır. Eğri, dallanmış, kurumaya yüz tutmuş, ortası boş, çift köklü, boyanmış ve 100-130 cm

altında, çürüme ve böceklenme olan ağaçlardan örnek alınmamıştır. Ağaç örnekleri artım burgusunun ağacı oyacak biçimde gövdeye sokulması ile elde edilmiştir. Ağaca girilirken toprak üstü yüzeyden 130 cm yukarıdan artım burgusunun saplanması dikkat edilmiştir (Şekil 3.4). Vida şeklindeki ağız gövdede ilerledikçe burgunun ağaca giren kısmı kadar bir çubuk kesilmiştir. Artım burgusu içinden çıkarılan bu çubuk şeklindeki örneklere ‘artım kalemi’ denmektedir [Genç, 2008] (Şekil 3.5). Eğri, kırılmış, ya da lekeli artım kalemi kullanılmamıştır.



Şekil 3.4 Artım burgusu ile örnekleme

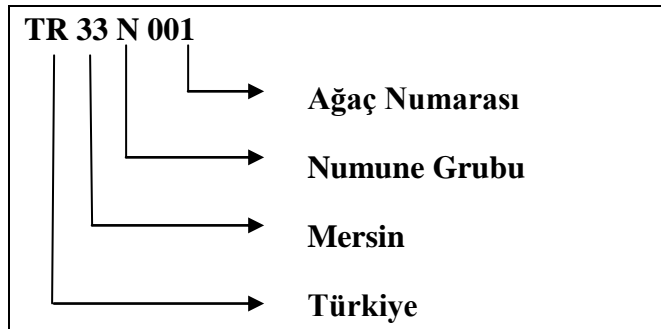
Deliçay Deresi çevresinde, kentleşme ve sanayileşmenin beraberinde getirdiği yapılar, ağaç sayısını ve sıklığını azaltmıştır. Mevcut ağaçların özel ya da kurumsal mülklerin bahçesinde olması da örnek elde etme şansını olumsuz etkilemiştir.



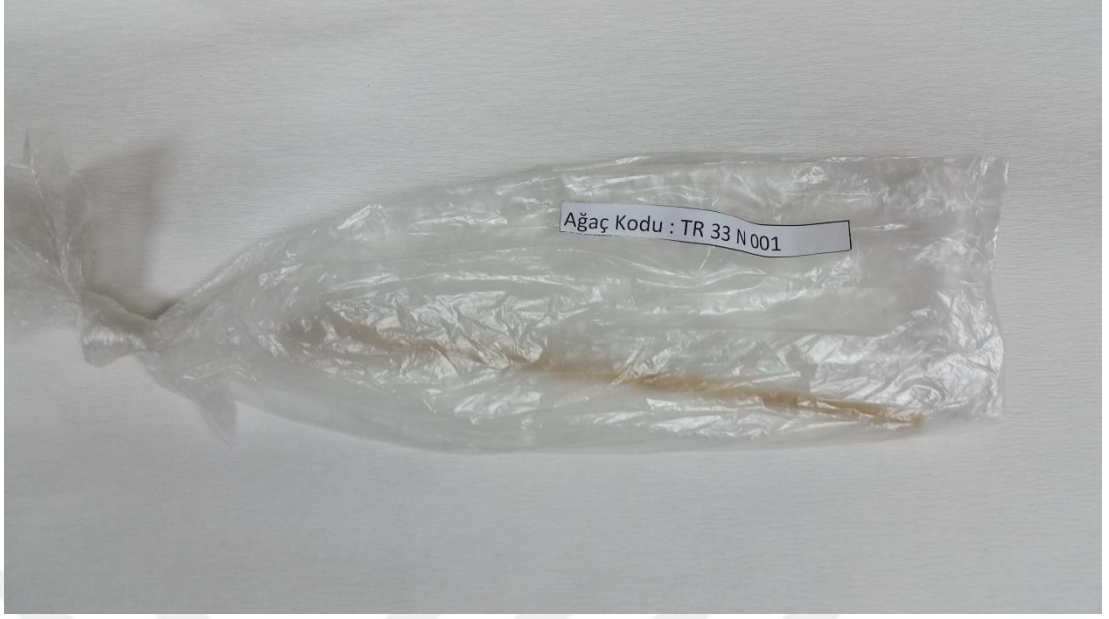
Şekil 3.5. Artım kalemi

Örnek elde etmek için ağaç gövdesine girilmesi sonucu oluşan deliğin, ağaca zarar verebileceği düşünülerek, mümkün olduğunca az noktadan ağaca giriş yapılmaya çalışılmış, delik kısmı ağacın kendi reçinesi ile kapatılarak çalışmanın yaratabileceği bir olumsuzluk en aza indirgenmeye çalışılmıştır. Asgari sayıda ve en uygun özellikte ağaçların seçilmesine özen gösterilerek gereksiz denemelerden kaçınılmıştır.

Toplam 15 ağaçtan örnek alınmış ve her bir ağacın bilgileri kodlanarak kaydedilmiştir (Şekil 3.6). Artım kalemleri, ağaç kodlarının etiketlerle belirtildiği ağzı kapalı poşetlerde muhafaza edilmiş ve işlem görünceye kadar buzdolabında saklanmıştır (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. Örnek kodlama



Şekil 3.7. Artım kalemi (etiketlenmiş)

#### 3.2.1.2. Koordinat tespiti

Çalışma alanındaki ağaç yerlerinin koordinatları, GPS cihazı ile kaydedilerek tespit edilmiştir. Çok yakın noktadaki ağaçlar için ağaç numaralandırmasının yanı sıra yön gibi ayırt edici özellikler not edilmiştir. Örneklemeye yapılan ağaçların kodları ve koordinatları Çizelge 3.1. de belirtilmiştir.

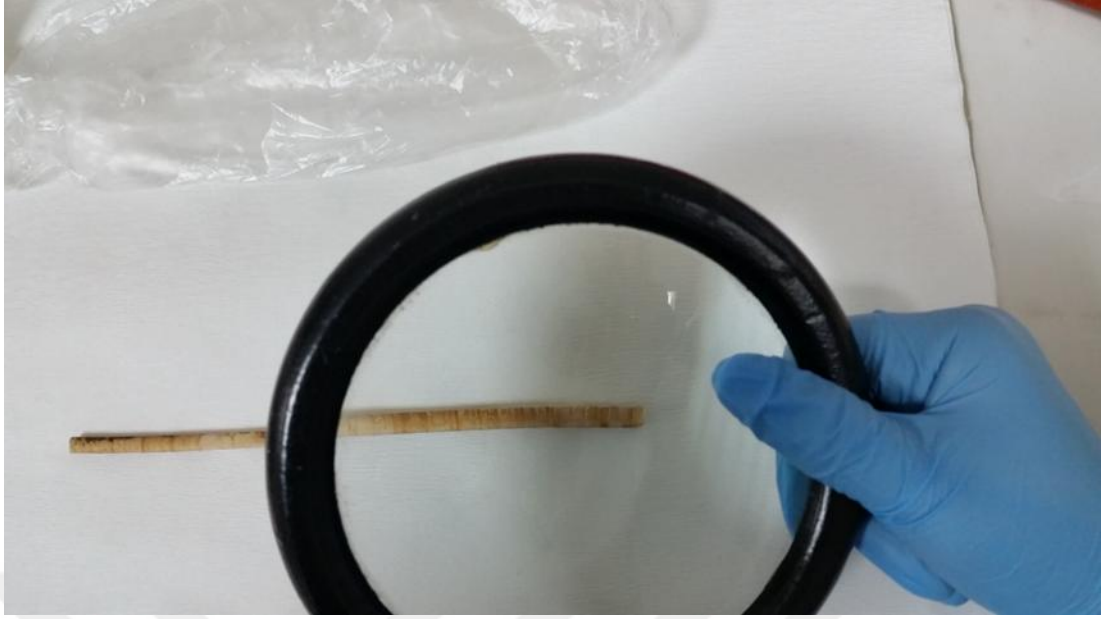
Çizelge 3.1. Ağaç kodları ve koordinatlar

Ağaç Kodu	Koordinatlar (WGS-84)	
	X	Y
TR 33 N 001	650940	4076559
TR 33 N 002	650956	4076555
TR 33 N 003	650972	4076551
TR 33 N 004	650240	4076743
TR 33 N 005	650514	4076662
TR 33 N 006	651887	4077657
TR 33 N 007	655089	4077396
TR 33 N 008	655117	4077341
TR 33 N 009	655115	4077341
TR 33 N 010	655098	4077335
TR 33 N 011	652466	4075394
TR 33 N 012	652074	4075289
TR 33 N 013	652086	4075257
TR 33 N 014	650613	4076656
TR 33 N 015	653131	4075798

### 3.2.2. Laboratuvar Çalışmaları

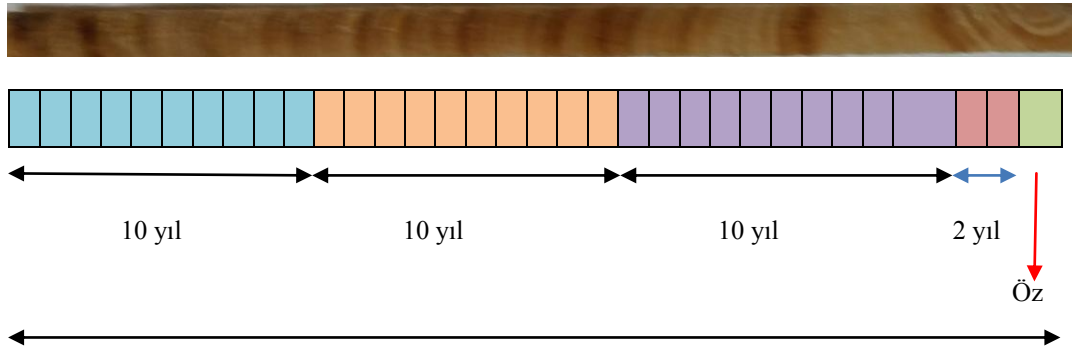
#### 3.2.2.1. Yaş belirleme

Çalışmada kullanılan artım kalemlerindeki yaş halkaları büyüteç yardımı ile öz kısmına kadar sayılmıştır (Şekil 3.8). Peş peşe koyu ve açık şeritler yaz ve bahar olmak üzere bir yıla karşılık gelmektedir. Kurak geçen ya da besin azlığının söz konusu olduğu yıllarda şeritler ince olmaktadır [Lepp, 1975; Fritts, 2001; Akkemik, 2004; Pınarcı ve Çetin, 2012].



Şekil 3.8. Büyüteç yardımı ile yaş halkalarının belirlenmesi

Artım kalemleri, dıştan içe doğru 10 yıllık parçalara ayrılarak çelik bıçak ile kesilmiş, artık yıllar (10 yıldan az olan parçalar) ve öz kısımları ayrılmıştır (Şekil 3.9).



Her siyah çizgi ve yanındaki boşluk yaz ve bahar odunu olmak üzere 1 yıla karşılık gelmektedir.

Şekil 3.9. Artım kalemlerinde yaş belirleme

### 3.2.2.2. Ön işlemler ve ICP-MS analizi

Örneklerin yıllara göre parçalara ayrılmasından sonraki işlemler, parçalardaki metal derişimlerinin analizine yöneliktir. Örneklerin çözelti haline getirilmesi ve yıkama işlemleri için kullanılacak kral suyu, nitrik asit ve sülfürik



asitin v/3v oranında, koyu renk bir şişede karıştırılmasıyla oluşturulmuştur [Güler vd., 2010]. Kullanılacak cam ve porselen malzeme kral suyunun %10 oranında ultra saf su ile seyreltildiği yıkama suyunda 24 saat, daha sonra da durulanma için ultra saf suda 24 saat bekletilmiştir [Kirchner vd., 2008]. Örnek parçalarının konulacağı krozeler kapaklarıyla birlikte, yıkanma-durulanma işleminin ardından numaralandırılmıştır (Şekil 3.10).

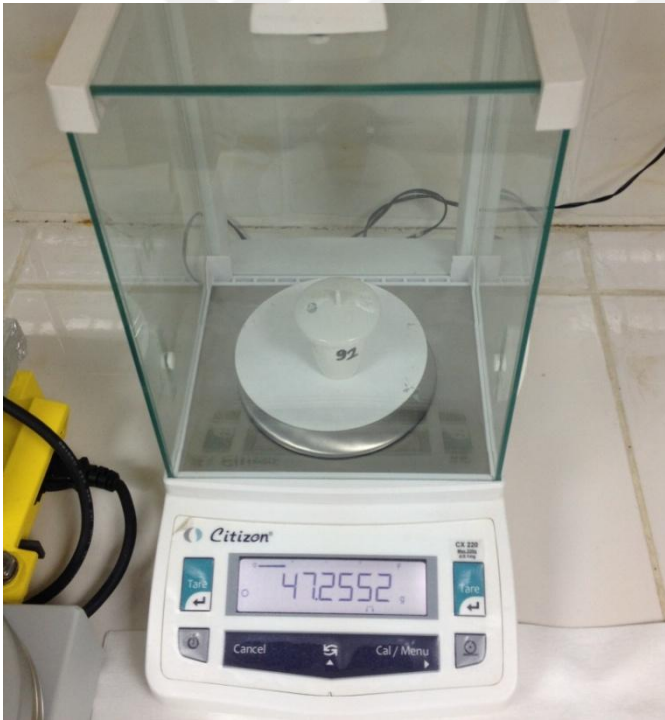


Şekil 3.10. Numaralandırılmış kapaklı, porselen krozeler

100°C'de etüvde 16 saat kurutulan krozeler, desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Darası alınan krozelere numaralarına göre, ağaç örnekleri konulmuş ve örnek parçaları da 100°C'de etüvde 16 saat kurutulmuş (Şekil 3.11), desikatörde soğutulduktan sonra tartılarak kuru ağırlıkları tespit edilmiştir (Şekil 3.12). [Misra vd., 1993; Thy vd., 2006; Kirschner vd., 2008].



Şekil 3.11. Yıllara göre ayrılmış, kurutulmuş artım kalemi parçaları



Şekil 3.12. Krozelerin tartımı

Bu işlemin ardından, içerisinde örnek parçaları bulunan krozeler, metallerin uçmasını önlemek için 400°C’de kül fırınında 24 saat süreyle yakılmış ve soğutulduktan sonra tekrar tartılarak kül ağırlıkları tespit edilmiştir (Şekil 3.13) [Kirschner vd., 2008].

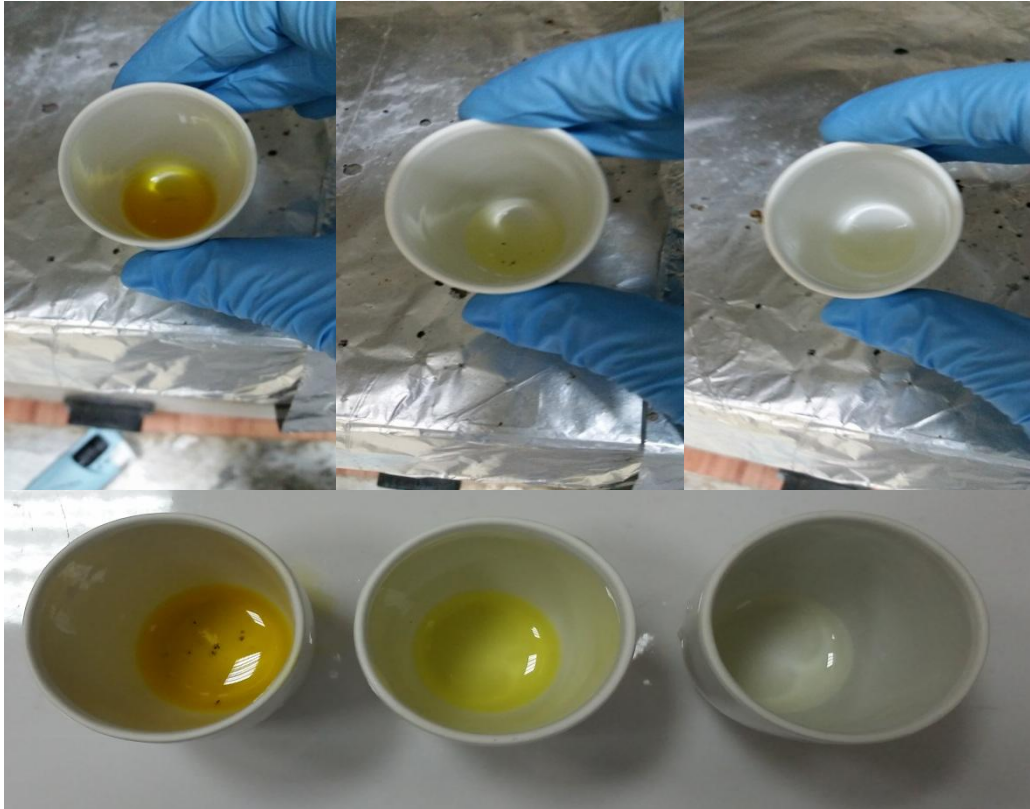


Şekil 3.13. Kül hale gelmiş örnek parçaları

Tartım işlemlerinin ardından, kül haldeki örnek parçalarının ICP-MS cihazında analiz edilebilmesi için, ısıtıcı (hot plate) üzerinde her bir krozeye 1 mL kral suyu ilave edilerek çalkalanmıştır. Çözünen küller, asit ilavesi ile ilk önce portakal renkli bir çözelti halindedir. Isının etkisi ile rengin açık sarı-beyaz olduğu ve kroze tabanında hiçbir kalıntının görülmediği anda reaksiyonun tamamlandığı kabul edilmiştir. Krozedeki çözeltinin yaklaşık 1 mL olduğu kabul edilmiştir (Şekil 3.14, 3.15).

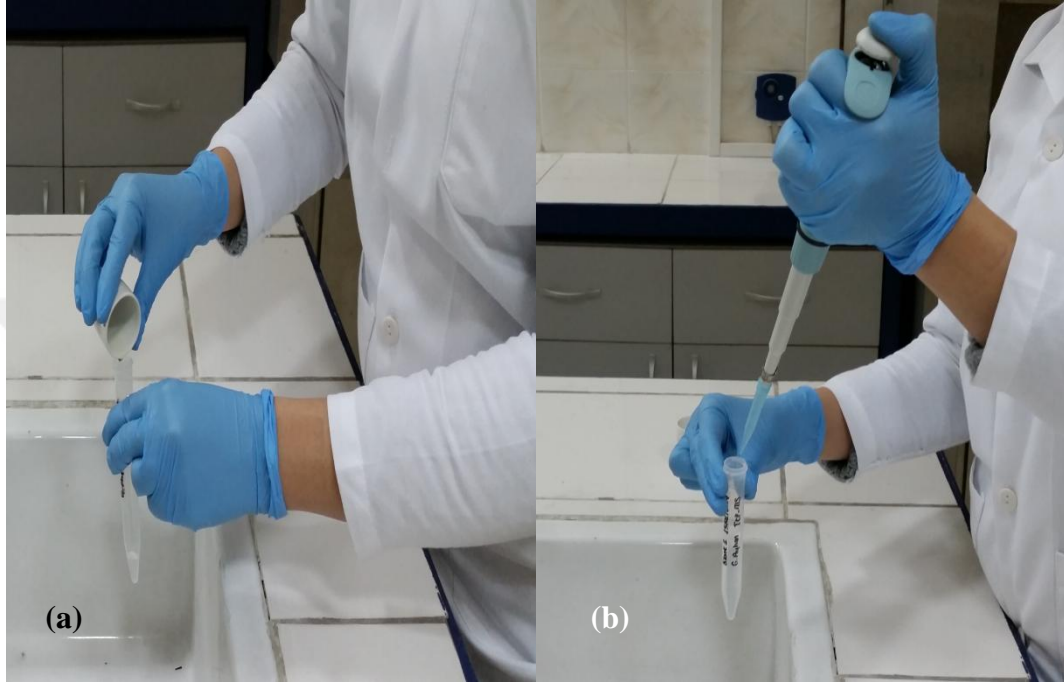


Şekil 3.14. Isıtıcı (hot-plate) üzerinde kral suyu ilavesi

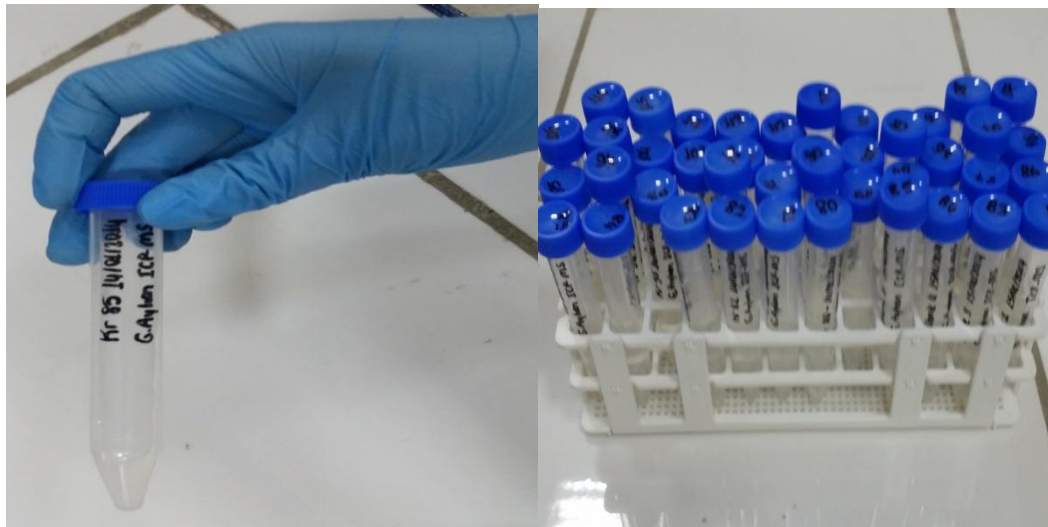


Şekil 3.15. Küllerin çözünmesi ve renk değişimi

ICP-MS analizleri için 15 mL'lik polietilen örnek tüpleri kullanılmıştır. Krozedeki çözeltiler dikkatle polietilen tüplere aktarılmış ve ultra saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiştir (Şekil 3.16 a, b) [Kirschner vd., 2008]. Kullanılan örnek tüpleri ve kapakları da kroze numaralarına göre numaralandırılmıştır (Şekil 3.17).



Şekil 3.16. a) Çözeltinin örnek tüpüne aktarılması b) Ultra saf su ile seyreltme



Şekil 3.17. ICP-MS analizi için hazır örnek tüpleri

Her bir kroze için aynı işlemler tekrarlandıktan sonra, örnek çözeltileri ICP-MS analizleri için hazır haldedir. MEİTAM bünyesindeki ICP-MS cihazı ile analiz edilen örnek çözeltilerinde ppm ve ppb düzeyde metal türlerinin tespiti yapılmıştır.

Örneklere tespit edilen metal derişimleri yıllara göre, ArcGIS 9.3 entegre coğrafi bilgi sistemi (CBS) programı kullanılarak bölgeye ait bir tematik haritaya işlenmiştir.



## **4. BULGULAR ve TARTIŞMA**

### **4.1. SAHA ÇALIŞMALARI**

Bitkilerin su ihtiyacını Deliçay Deresi ve onu besleyen yer altı, yer üstü kaynaklardan sağladığı Kazanlı-Karaduvar Bölgesi'nde, yürütülen faaliyetler ve kentsel yaşamın ağaç varlığını olumsuz yönde etkilediği, çalışma için uygun nitelikte ağaç sayısının az olduğu gözlemlenmiştir. Ağaç sayısının azlığı ve dağılımındaki düzensizlik, sistematik bir örnekleme yapılmasına imkân vermemiştir. Kazanlı-Karaduvar Bölgesi genelinde yapılan saha araştırmaları sonucunda amacına uygun ve erişim sıkıntısı olmayan noktalardaki ağaçlar ile örnekleme yapılmıştır.

#### **4.1.1. Çalışma Alanının Tanıtılması**

Deliçay Deresi, Mersin İl merkezi kuzeyindeki Değirmendere Köyü civarının sularını toplar ve Deliçay adıyla Mersin'in doğusunda Kazanlı-Karaduvar arasında denize dökülür [Mersin İl Çevre Durum Raporu, 2013]. Deliçay Deresi'nin şehir içinden geçen ve denize yakın kısımlarında kirlenme ve deşarjların yoğun olduğu gözlenmiştir. Mevsimsel olarak su akışının bulunmadığı dönemler mevcuttur. Ancak aşağı kotlara doğru drenaj kanalı bağlantıları ve yer yer taban suyunun yüksek olduğu noktalarda su çıkışı bulunmaktadır. Dere boyunca birçok noktadan sulama amaçlı su alımı söz konusudur. Deliçay'ın denize döküldüğü yakın noktalarda sebze ve yeşilliklerin yıkandığı, benzer şekilde halı, yün ve araç yıkandığı gözlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Deliçay Deresi'nden fotoğraflar



Kazanlı-Karaduvar Bölgesi, Deliçay Deresi'nin Akdeniz'e döküldüğü sahil şeridinde konumlanmıştır. Bölgede, tarımsal ve endüstriyel faaliyetler yoğun biçimde ve iç içe yürütülmektedir. Özellikle 1962 yılında kurulan petrol rafinerisi ile bu alan, petrol dolum tesislerinin tercih noktası haline gelmiştir [Güler vd., 2010]. 2010 yılında faaliyete alınan Atıksu Arıtma Tesisi Deliçay Deresi'nin denize döküldüğü noktanın batı kıyısındadır. Bunların dışında, bölgedeki başlıca tesisler olarak, kimya endüstrileri, gübre endüstrisi, gıda endüstrileri, plastik endüstrisi, 1970-1994 yılları arası işletilmiş şuan aktif halde olmayan bir termik santral ve TRT'ye ait baz istasyonu da sayılabilir. Petrol rafinerisinde 2004 yılında meydana gelen yakıt tankı yangını ve beraberindeki patlamalarla çevreye yayılmış kirleticiler de çalışma alanına dair dikkat çekici durumlardandır [Güler vd., 2013]. Bölgedeki gübre endüstrisinde toplam  $744 \times 10^3$  ton/yıl'a ulaşan DAP (diamonyum fosfat) ve CAN (kalsiyum amonyum nitrat) gübreleri üretilmektedir ve tarımsal faaliyetlerde Dithoneblue M-45, Ditone M-22, Thiordan 25 WP ve Tamaron SL 600 gibi etken maddesi Cu ve Mn olan gübreler kullanılmaktadır [Kumbur vd., 2008; Güler vd., 2010].

## 4.2. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

### 4.2.1. Yaş Belirleme

Ağaç yaş halkalarının tahmininde nitel gözlem yöntemlerine başvurulmuştur. Yaş halkalarının oluşumu, ağaç metabolizması ile doğrudan ilişkili olduğundan, net şekilde görülebilir halkalar beslenmenin ve büyüme için gerekli faktörlerin optimum değerlerin üstünde olduğu koşullarda oluşabilmektedir [Lepp, 1975; Akbulut ve Özkan, 2004]. Ağaçtaki yaralanma, yanık, mantar veya böceklenmeden kaynaklı leke ve izler numune alınan noktaya denk gelmiş ise yaş tahmininde hataya sebep verebilmektedir.

Yaş halkalarının meteorolojik çalışmalar ya da karbon analizleri için kullanıldığı alanlarda bu iş için özelleşmiş cihaz ve ekipmanlardan, bilgisayar programları ve modellemelerden faydalanılmaktadır. Ancak bu gibi çalışmalar için yaş halkalarının daha belirgin olduğu, çam ve kayın (örneğin; *Pinus nigra*, *Pinus*

*sylvestris*, *Fagus orientalis*) gibi çok yıllık belli ağaç türleri kullanılmaktadır [Avcı, 2007; Pınarcı ve Çetin, 2012].

Çalışmada toplanan örneklerde yapılan yaş tayinlerinde 1 ve 10; 12 ve 15; 7 ve 11 nolu örneklerin yaşlarının aynı ve sırası ile 41; 21; 33 olduğu saptanmıştır. Bölgede bulunan en yaşlı ağaç yaşı 61 (13 nolu örnek) ve en genç ağaç yaşı 21 olarak bulunmuştur. Çalışmada belirlenen ağaç yaşları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ortalama ağaç yaşı  $40 \pm 12$  yaş olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1. Ağaç yaşları bulgusu

Ağaç Kodu	Ağaç Yaşı
TR 33 N 001	41
TR 33 N 002	30
TR 33 N 003	39
TR 33 N 004	56
TR 33 N 005	49
TR 33 N 006	51
TR 33 N 007	33
TR 33 N 008	49
TR 33 N 009	31
TR 33 N 010	41
TR 33 N 011	33
TR 33 N 012	21
TR 33 N 013	61
TR 33 N 014	45
TR 33 N 015	21
Ortalama ağaç yaşı ( $\pm$ SD)	40 ( $\pm$ 12)

#### 4.2.2. Kuru Örnek Ağırlıkları

Yaşları belirlenen örnekler, 10'ar yıllık parçalara ayrıldıktan sonra kurutulmuş ve kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Tartımlar 3 kez tekrar edilmiş ve tartım değerlerinin ortalaması alınmıştır. Tespit edilen ağaç yaşlarına göre artım kalemleri, izleme ve karşılaştırmada kolaylık sağlaması için 10 yıllık parçalara ayrılmıştır. Çalışılan ağaçlarda 1993-2012 yılları arasında yer alan periyotlar ortaktır.

Karşılaştırma bu periyotlarda yapılacağı için, Çizelge 4.2’de 1993-2002, 2003-2012 yılları arası parçaların kuru ağırlıkları ile tüm artım kalemlerinin kuru ağırlıkları belirtilmiştir.

Çizelge 4.2. Örnek Ağırlıkları

Ağaç Kodu	Kuru Örnek Ağırlığı (mg)		
	1993-2002	2003-2012	Tüm Örnek
33 N 001	0,193	0,144	0,762
33 N 002	0,210	0,131	0,595
33 N 003	0,203	0,163	0,647
33 N 004	0,121	0,182	0,982
33 N 005	0,104	0,105	0,807
33 N 006	0,125	0,157	0,773
33 N 007	0,247	0,344	1,029
33 N 008	0,134	0,161	0,702
33 N 009	0,196	0,164	1,03
33 N 010	0,282	0,327	1,1
33 N 011	0,103	0,112	0,658
33 N 012	0,512	0,199	0,896
33 N 013	0,162	0,105	1,052
33 N 014	0,172	0,151	1,007
33 N 015	0,613	0,433	1,108

#### 4.2.3. Metal Analizleri

Çalışmada kullanılan ağaç örneklerinin yaşları farklı olduğundan, tüm örneklerde ortak olan 1993-2012 yılları esas alınarak karşılaştırma yapılmıştır. Bununla birlikte örneklerdeki metal derişimlerinde, öz kısmından başlayarak yıldan yıla meydana gelen değişimler de yorumlanmıştır. ICP-MS analizlerine göre her bir örneğin ortak yıllar olan 1993-2012 yılları arası K, P, Cu, Mo, As ve Pb derişimleri Çizelge 4.3’te belirtilmiştir. Düzenlenen grafikler ve tematik haritalar aşağıda belirtilmiştir (Şekil 4.2-Şekil 4.37).

Çizelge 4.3. 1993-2012 yılları arası K, P, Cu, Mo, As ve Pb derişimleri

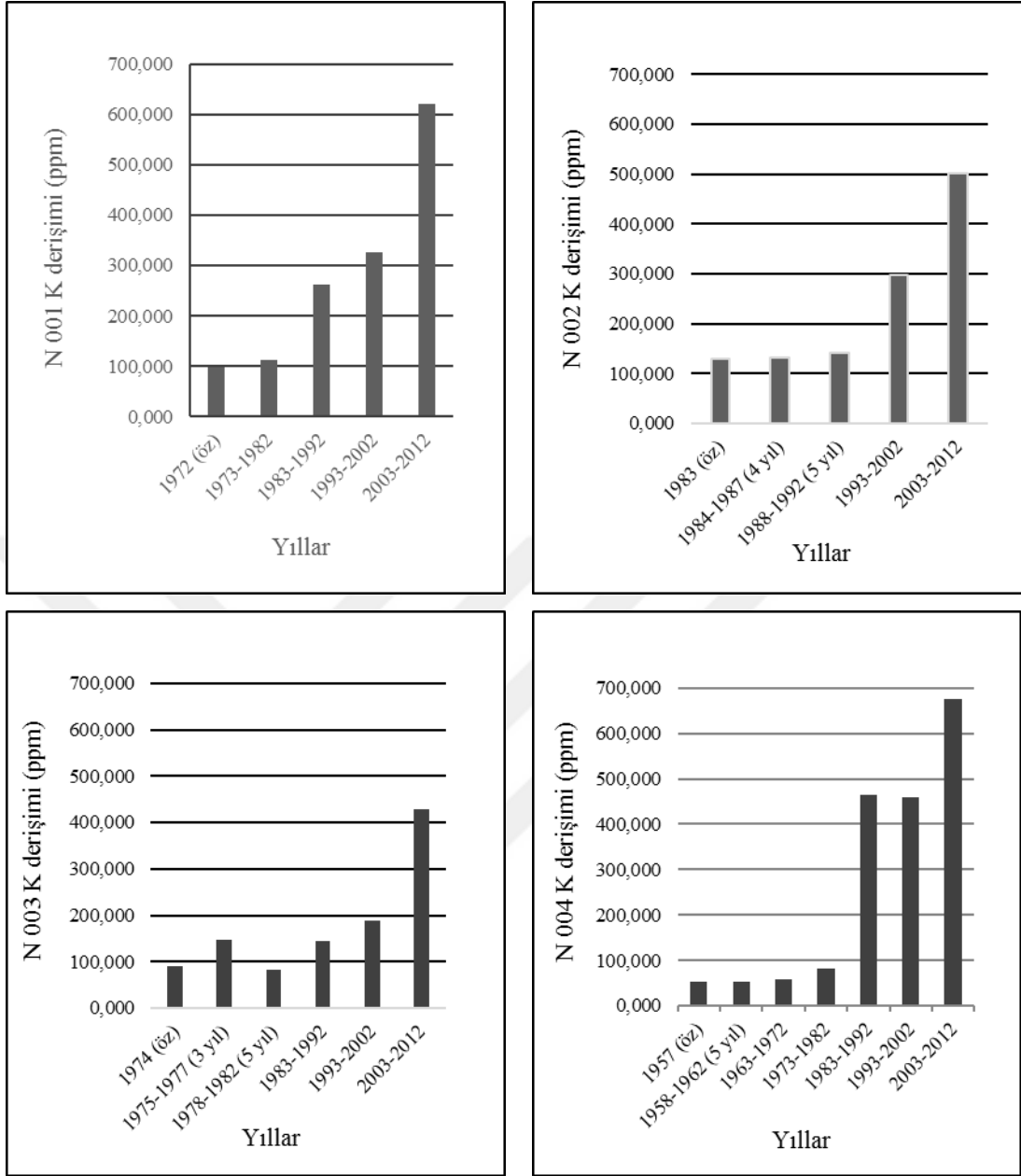
Ağaç Kodları	K (ppm)		P (ppb)		Cu (ppb)		Mo (ppb)		As (ppb)		Pb (ppb)	
	1993-2002	2003-2012	1993-2002	2003-2012	1993-2002	2003-2012	1993-2002	2003-2012	1993-2002	2003-2012	1993-2002	2003-2012
<b>33 N 001</b>	325,631	621,231	28267,148	38720,609	763,796	1308,437	317,122	217,220	36,178	198,617	99,536	97,303
<b>33 N 002</b>	296,337	500,916	14800,190	22858,015	663,654	991,908	127,878	194,504	385,300	578,092	94,334	339,099
<b>33 N 003</b>	188,134	428,720	11226,982	30281,690	908,567	1161,543	122,550	214,391	557,400	557,440	135,746	274,587
<b>33 N 004</b>	460,544	676,944	12976,936	20788,609	945,799	609,200	294,481	190,307	1512,026	891,292	190,610	174,096
<b>33 N 005</b>	277,469	411,258	18650,048	57366,131	1430,489	4698,581	234,228	262,441	58,782	846,878	872,675	455,724
<b>33 N 006</b>	358,459	528,199	35409,055	48485,041	918,983	1298,218	225,179	201,273	551,469	1151,432	306,195	203,565
<b>33 N 007</b>	350,384	539,564	40993,137	74087,209	1214,372	1266,860	122,285	105,465	450,666	56,145	137,788	100,669
<b>33 N 008</b>	364,785	668,854	28834,324	42346,749	1316,048	1421,672	165,973	193,313	945,691	573,684	210,996	189,598
<b>33 N 009</b>	249,771	262,523	26474,783	34210,847	1035,914	1344,302	157,871	236,076	302,669	309,512	298,268	238,452
<b>33 N 010</b>	302,268	467,472	47639,972	55802,507	922,750	1059,003	105,245	143,656	329,766	380,465	147,023	804,891
<b>33 N 011</b>	345,446	479,185	25717,054	33418,955	1134,593	1101,683	235,368	211,515	671,899	926,484	343,023	634,544
<b>33 N 012</b>	80,176	205,369	11313,171	15081,786	766,244	544,957	64,410	126,994	99,044	40,567	130,693	612,795
<b>33 N 013</b>	246,000	294,000	17622,455	38647,619	562,307	1044,000	148,920	260,952	128,112	140,162	271,314	680,952
<b>33 N 014</b>	240,649	392,956	21847,134	42093,483	871,569	1041,870	127,041	202,238	499,247	480,579	513,955	589,203
<b>33 N 015</b>	93,495	463,693	12836,648	44534,348	1487,447	2288,382	58,070	96,657	215,324	243,476	81,187	145,689

#### 4.2.3.1. Potasyum (K)

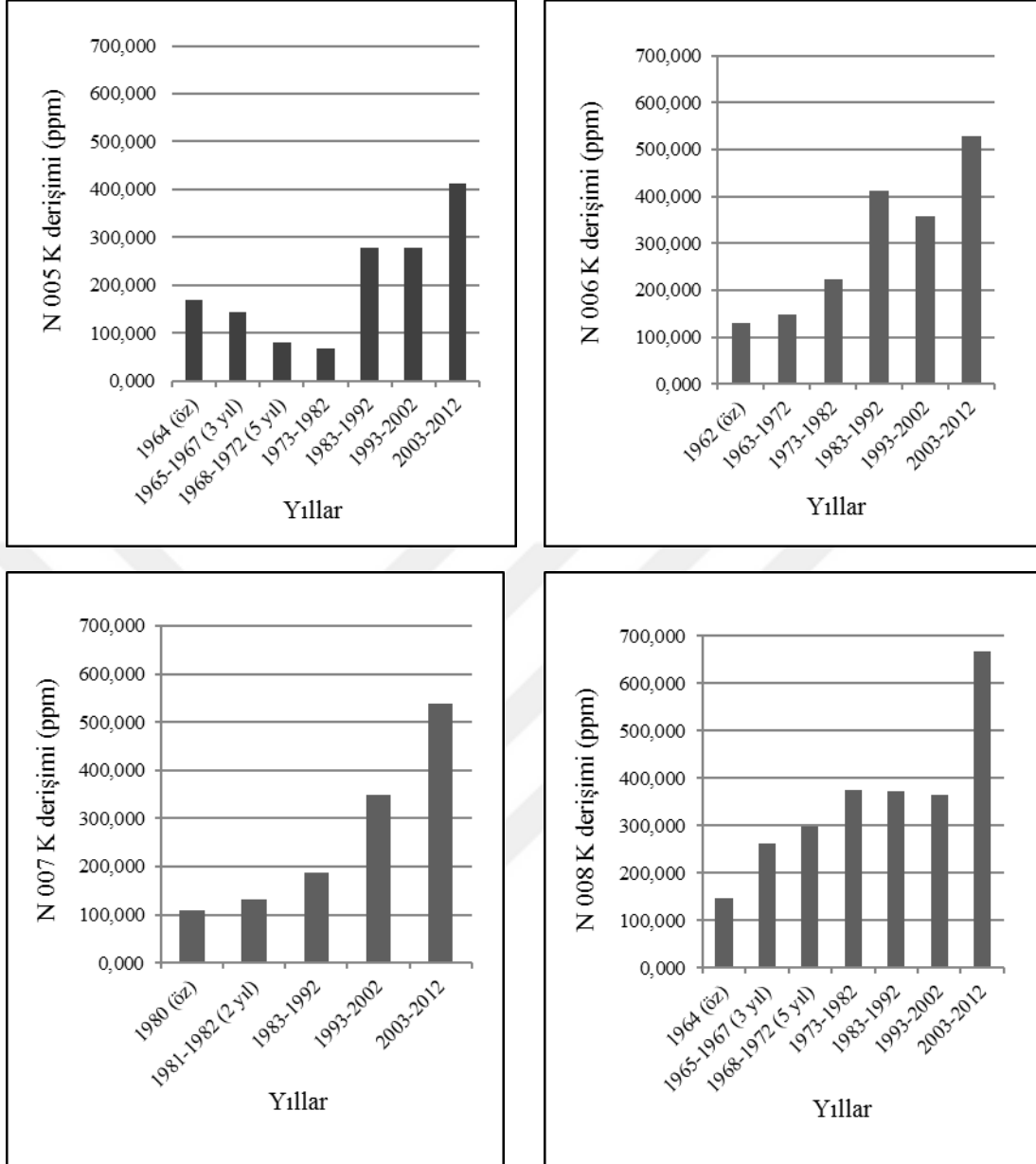
Şekil 4.2-Şekil 4.5'teki grafikler incelendiğinde tüm örneklerde K derişiminin öz bölgelerinden son yıllara doğru artış halinde olduğu gözlenmiştir. Karşılaştırmanın yapılacağı yıl aralığı olan 1993-2012 yılları arasında; Çizelge 4.3'ten anlaşılacağı üzere en yüksek potasyum derişimi 1993-2002 ve 2003-2012 periyotlarında 33 N 004 örneğindedir. 33 N 004 örneği kendi içinde incelendiğinde tüm örneklerde olduğu gibi son yıllara doğru derişiminde artış söz konusudur. İlk 10 yıllık periyot olan 1993-2002 yılları arası derişim 460,544 ppm iken, ikinci 10 yıllık periyot olan 2003-2012 yılları arası derişim 676,944 ppm'dir.

33 N 004 kodlu ağaç endüstriyel alanların, petrol tesislerinin arasında kalmış, tanker ve kamyon trafiğinin yoğun olduğu bir bölgededir. Potasyum (K) gübre ve böcek öldürücü ilaçlarda, cam ve seramik sanayinde kullanılmakta, deterjan ve sabunların yapısında bulunmaktadır. Topraktaki potasyum birikiminin bitkideki artan derişimlere sebep olduğu düşünülürse, çevrede bahsedilen diğer kaynaklar bulunmadığı için ağaç dokularındaki potasyum birikimi, kontrolsüzce kullanılan gübre veya böcek öldürücüler ile ilişkilendirilebilir [Türkoğlu, 2006]. Ağacın bir tarımsal alanda bulunmamasından dolayı bu ağaç için K birikiminin kaynağı net olarak yorumlanamamaktadır. Bitkilerin topraktan alımıyla makro element olan K elementinin daha çok biyokütle yapısına kullanıldığı düşünülmemektedir. 33 N 004 kodlu ağaç 56 yaşındadır ve çalışılan ağaçlar arasında nispeten yaşlı bir ağaçtır (Çizelge 4.1). K derişimindeki artış bitki metabolizmasındaki yavaşlama ile beraber artan biyokütle ile ilişkilendirilebilir.

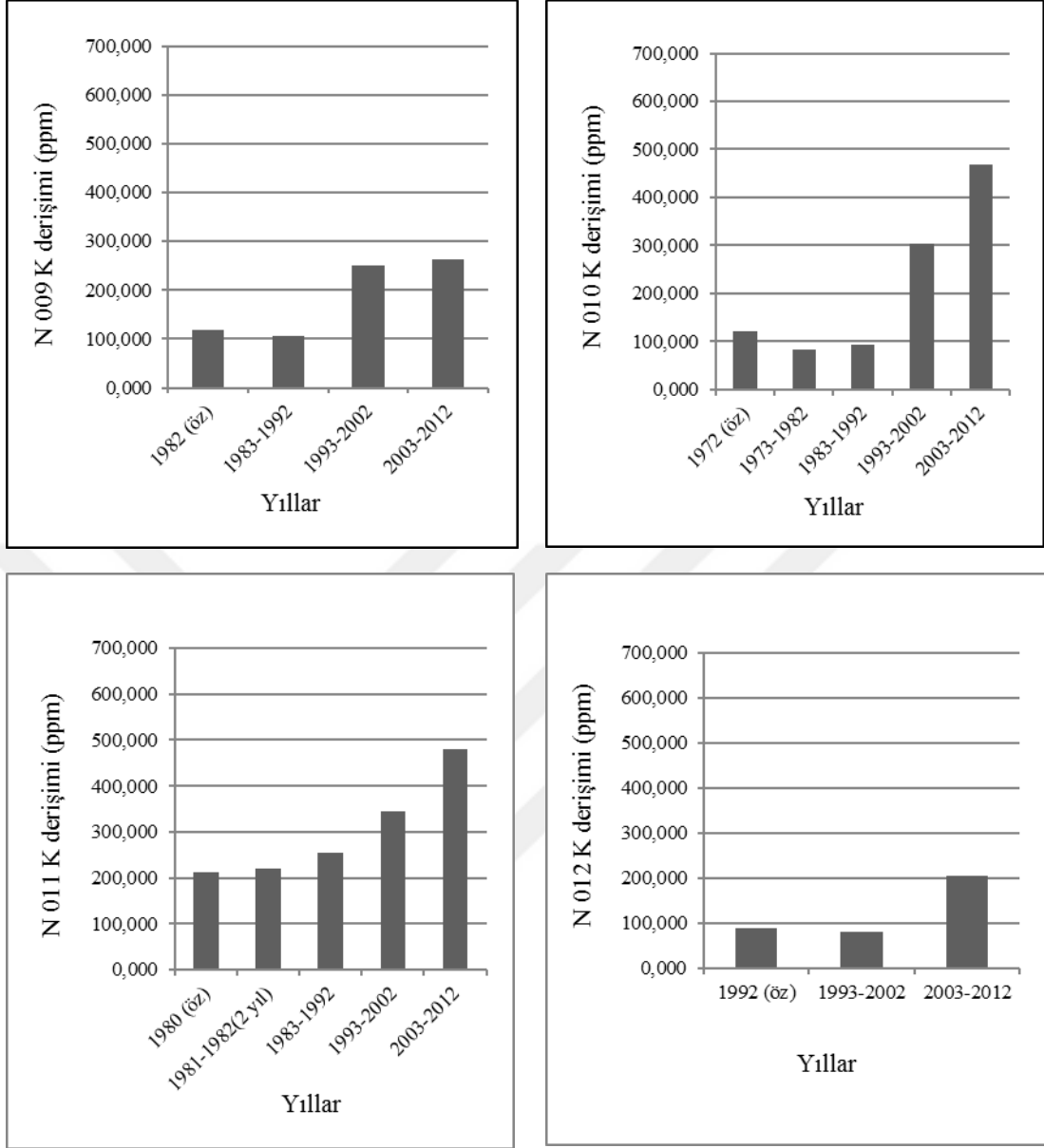
Watmough ve Hutchinson (2003) ile Kirshner ve ark. (2008) çalışmalarında bitki fizyolojisi ve metabolizmasınının metal akümülyasyonunu etkileyebileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 4.2. N 001-N 004 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm)

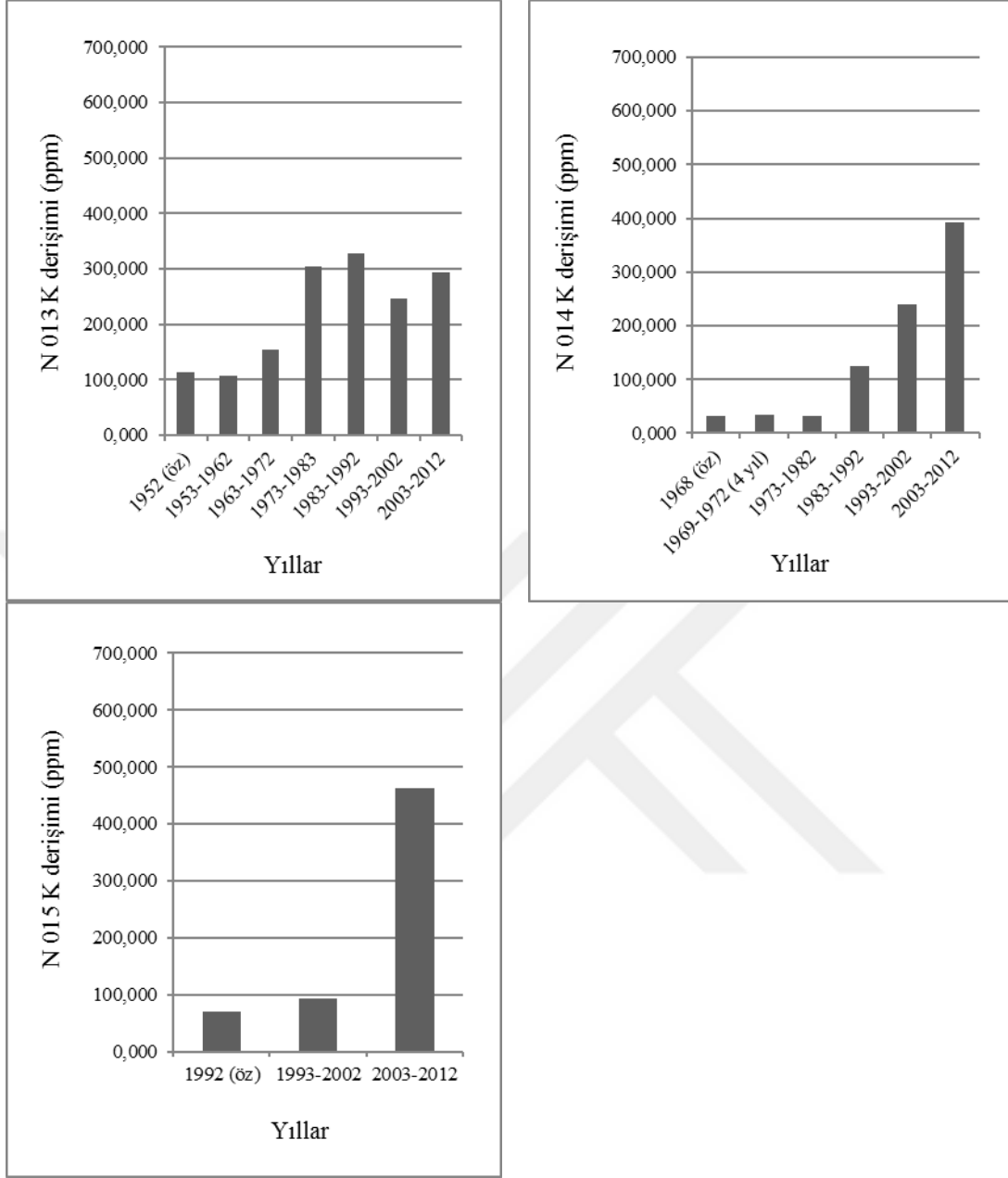


Şekil 4.3. N 005-N 008 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm)



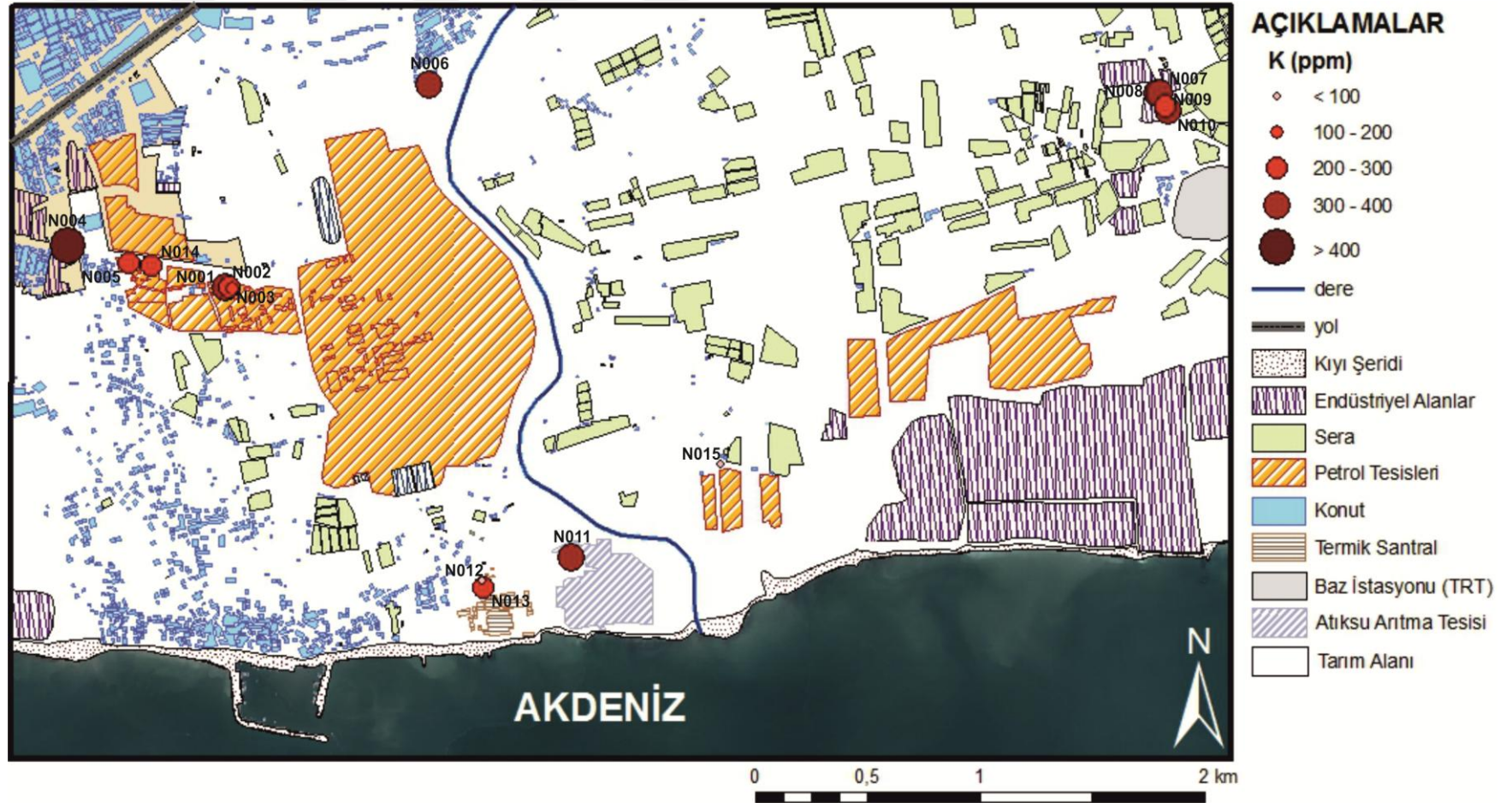
Şekil 4.4. N 009-N 012 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm)



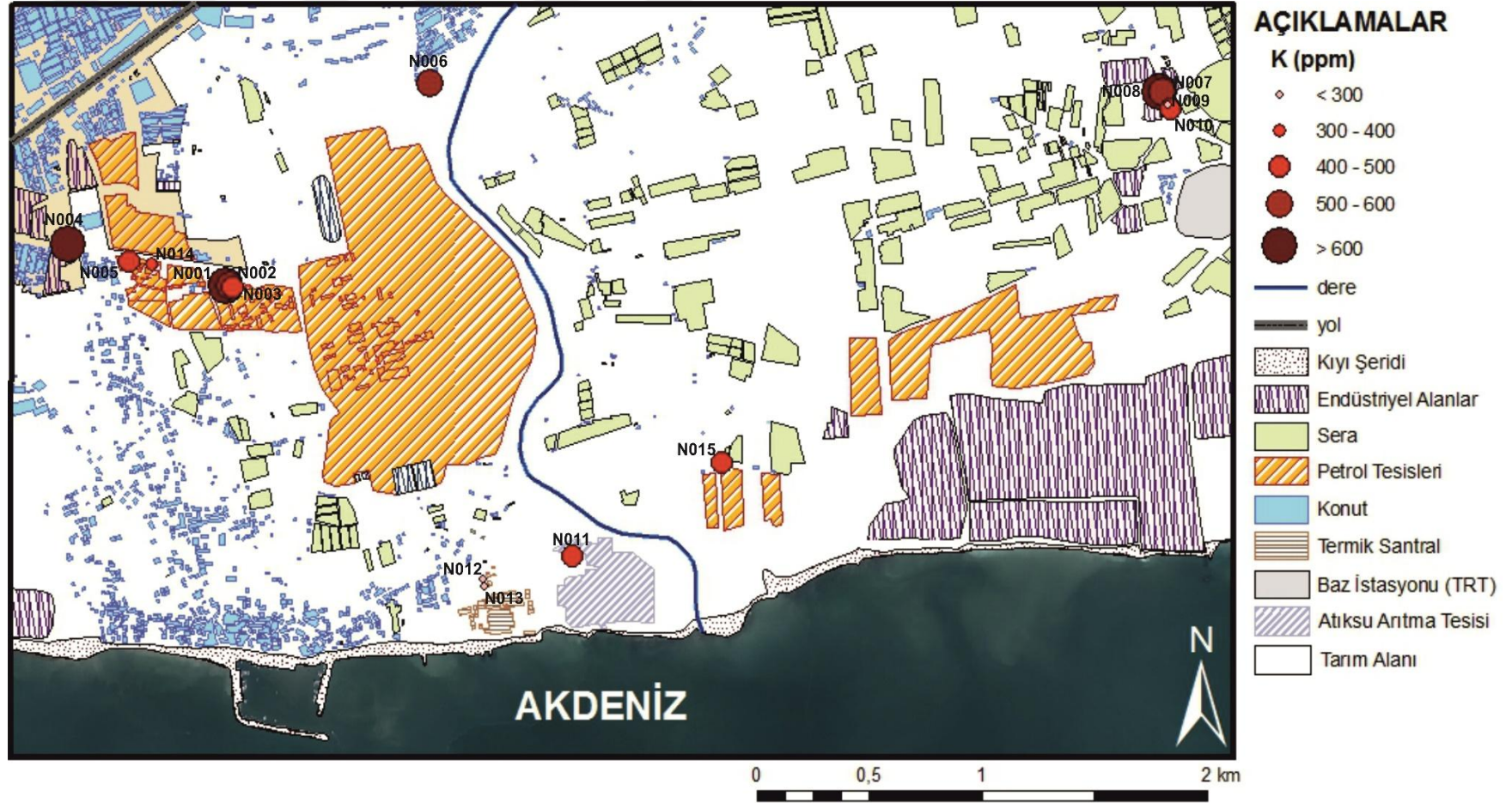


Şekil 4.5. N 013-N 015 kodlu örnekler için potasyumun (K) yıllara göre derişimi (ppm)

33 N 004 kodlu ağacın konumu ve diğer ağaçlara göre derişiminin karşılaştırması Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki tematik haritalarda da görülebilmektedir.



Şekil 4.6. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Potasyum (K) derişimlerini gösteren tematik harita



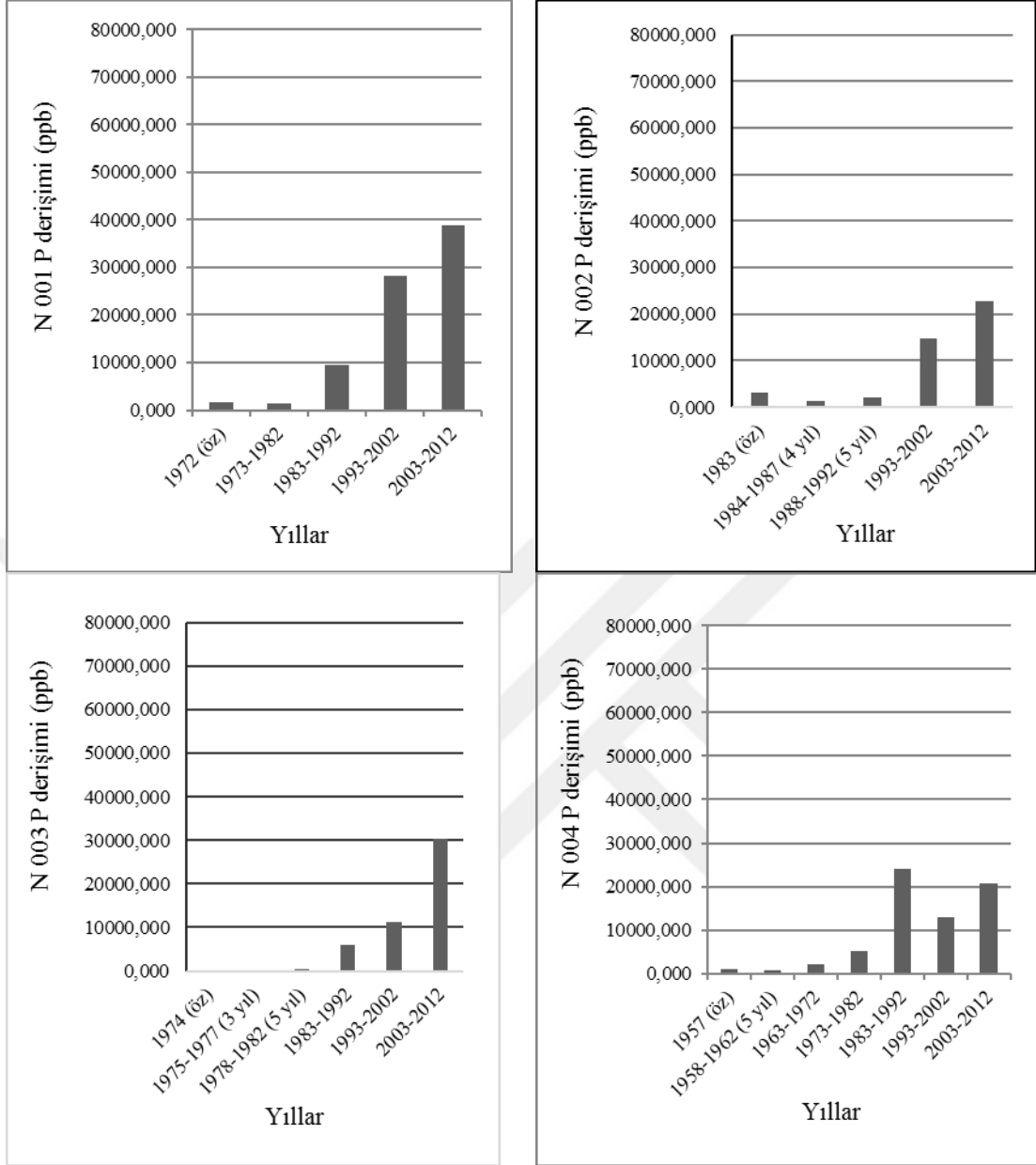
Şekil 4.7. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Potasyum (K) derişimlerini gösteren tematik harita

#### 4.2.3.2. Fosfor (P)

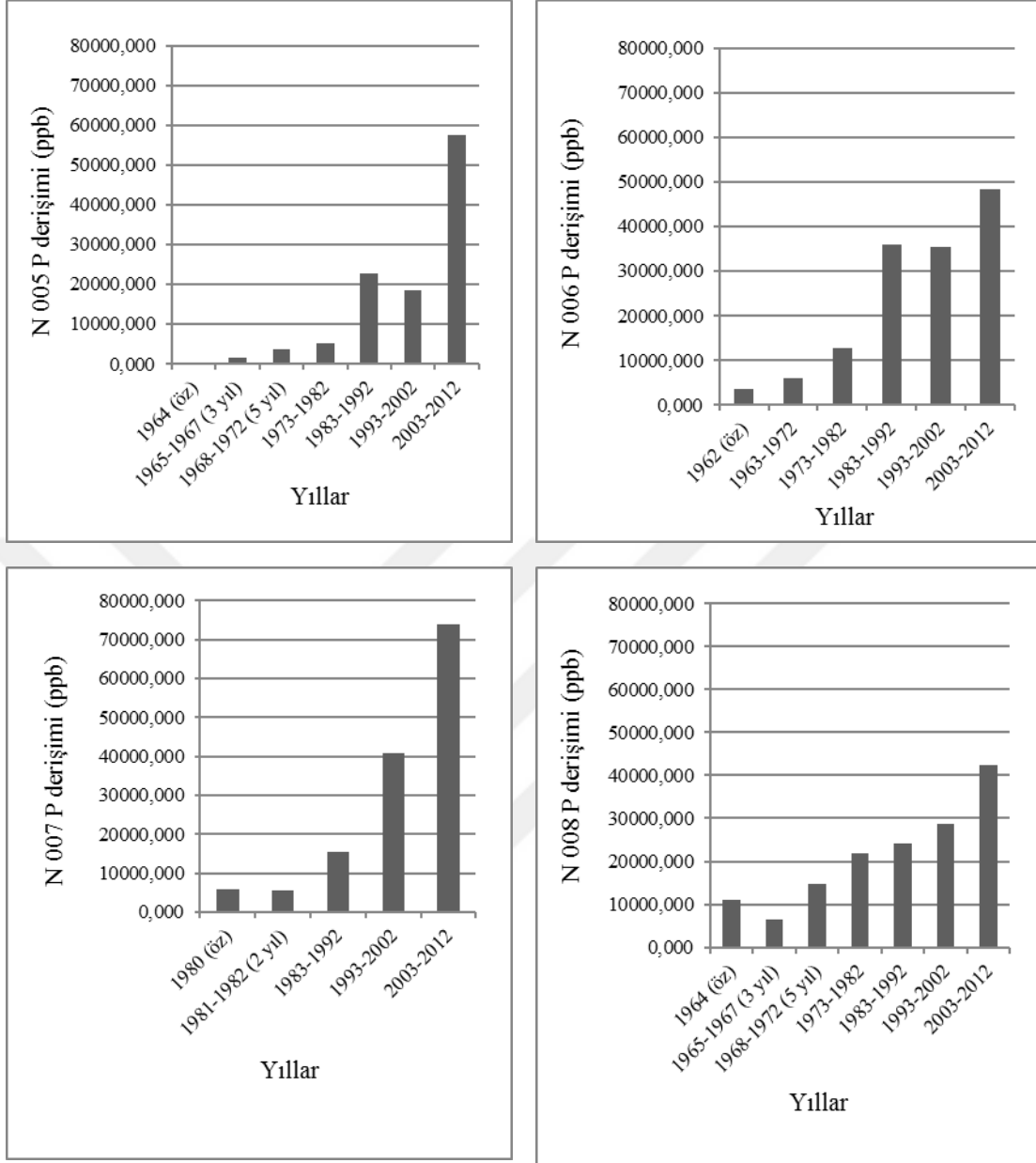
P için grafikler incelendiğinde tüm örneklerde P derişiminin öz bölgelerinden son yıllara doğru artış halinde olduğu gözlenmiştir. Karşılaştırmanın yapılacağı yıl aralığı olan 1993-2012 yılları arasında da grafiklerden anlaşılacağı üzere en yüksek potasyum derişimi 1993-2002 periyodunda 33 N 010 ve 2003-2012 periyodunda 33 N 007 örneklerindedir. Örnekler kendi içinde incelendiğinde tüm örneklerde olduğu gibi son yıllara doğru P derişiminde artış söz konusudur.

33 N 010 kodlu ağaç Kazanlı tarafında yani Deliçay'ın kuzeydoğusunda yol kenarındadır. Endüstriyel alan ve seralara yakındır. Topraktaki P birikimi yakınındaki tarımsal alanda kontrolsüz gübre kullanımı ile ilişkilendirilebilmektedir [Türkoğlu, 2006].

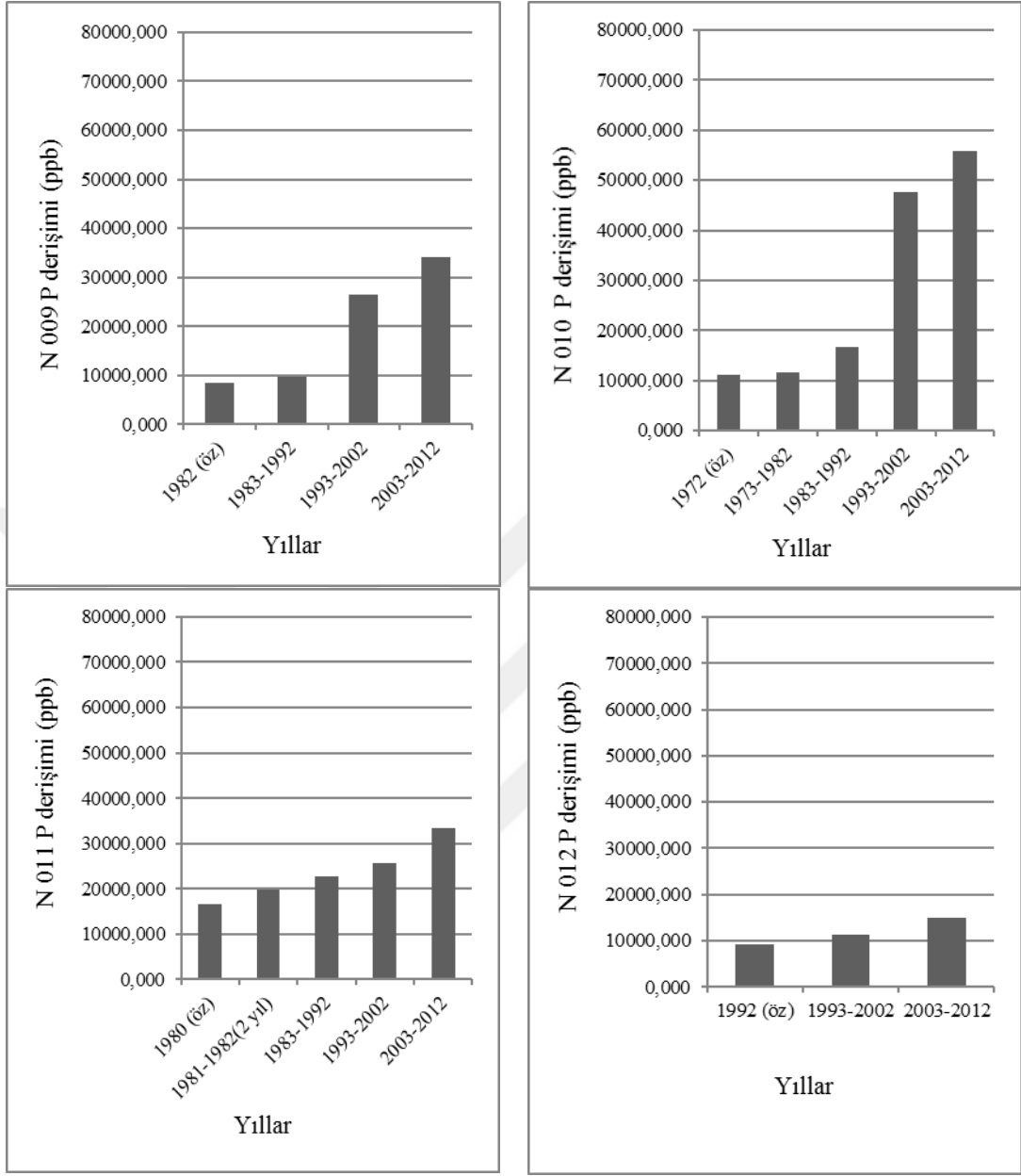
33 N 007 kodlu ağaç ise 33 N 010 kodlu ağaç ile aynı noktadadır, ancak kuzey yönünde tarımsal alanlara yakın bulunmaktadır. Tarımsal alandaki kontrolsüz gübre kullanımının, bitki dokularında birikime neden olduğu düşünülmektedir. 33 N 010 numaralı örnekteki P derişimin son periyot olan 2003-2012 de 33 N 007 numaralı örnekten düşük olmasının nedeni, 33 N 010 kodlu ağacın Mersin-Adana şehirlerarası yola daha yakın olması, dolayısı ile daha fazla kirliliğe maruz kalmış olmasından kaynaklanmıştır. Diğer kirleticilerin varlığı veya değişen toprak özelliklerinin P alımını negatif etkilediği düşünülmektedir [Lindsay, 1979; Başçı, 2009; Namlı, 2014].



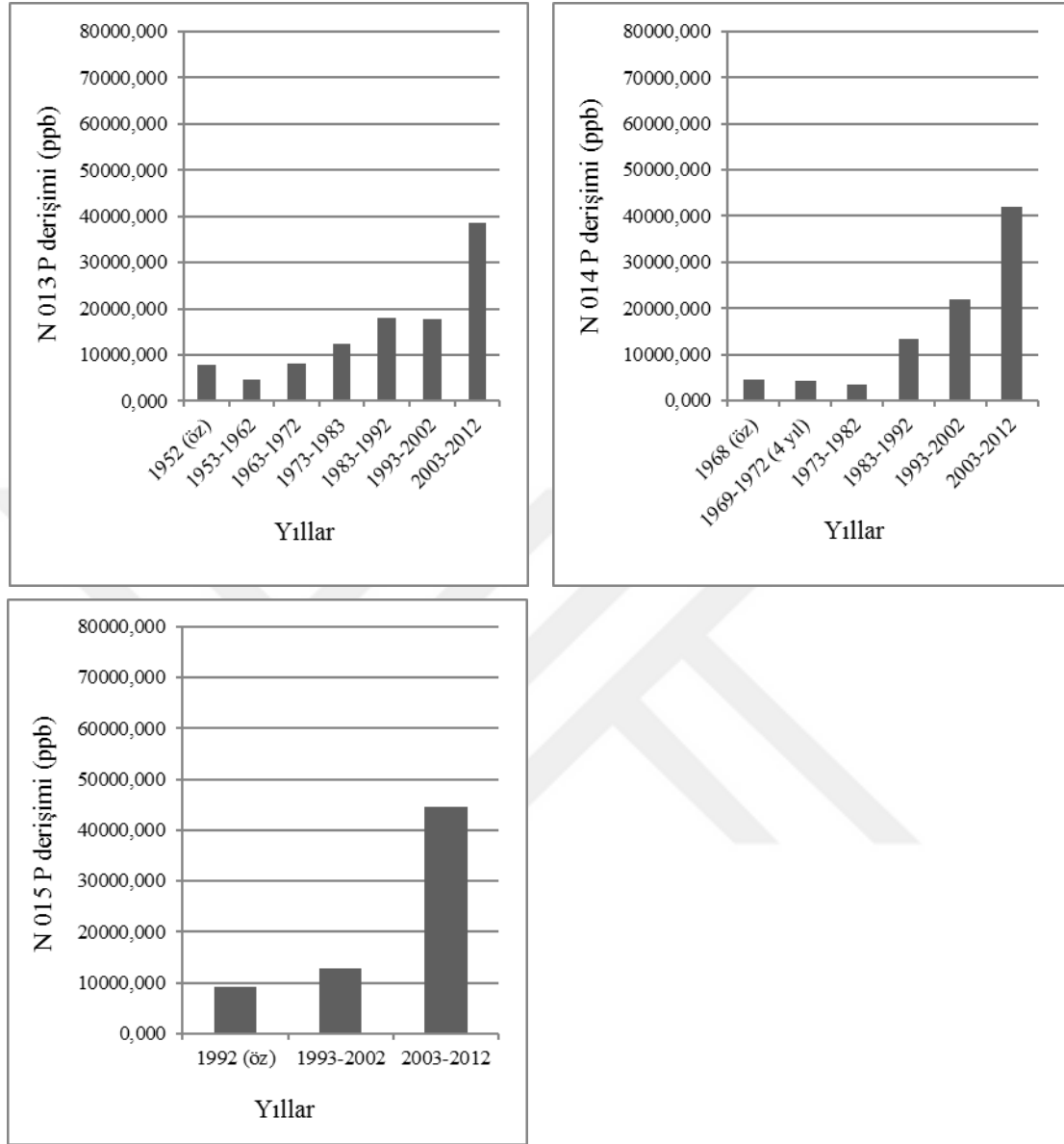
Şekil 4.8. N 001-N 004 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.9. N 005-N 008 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)



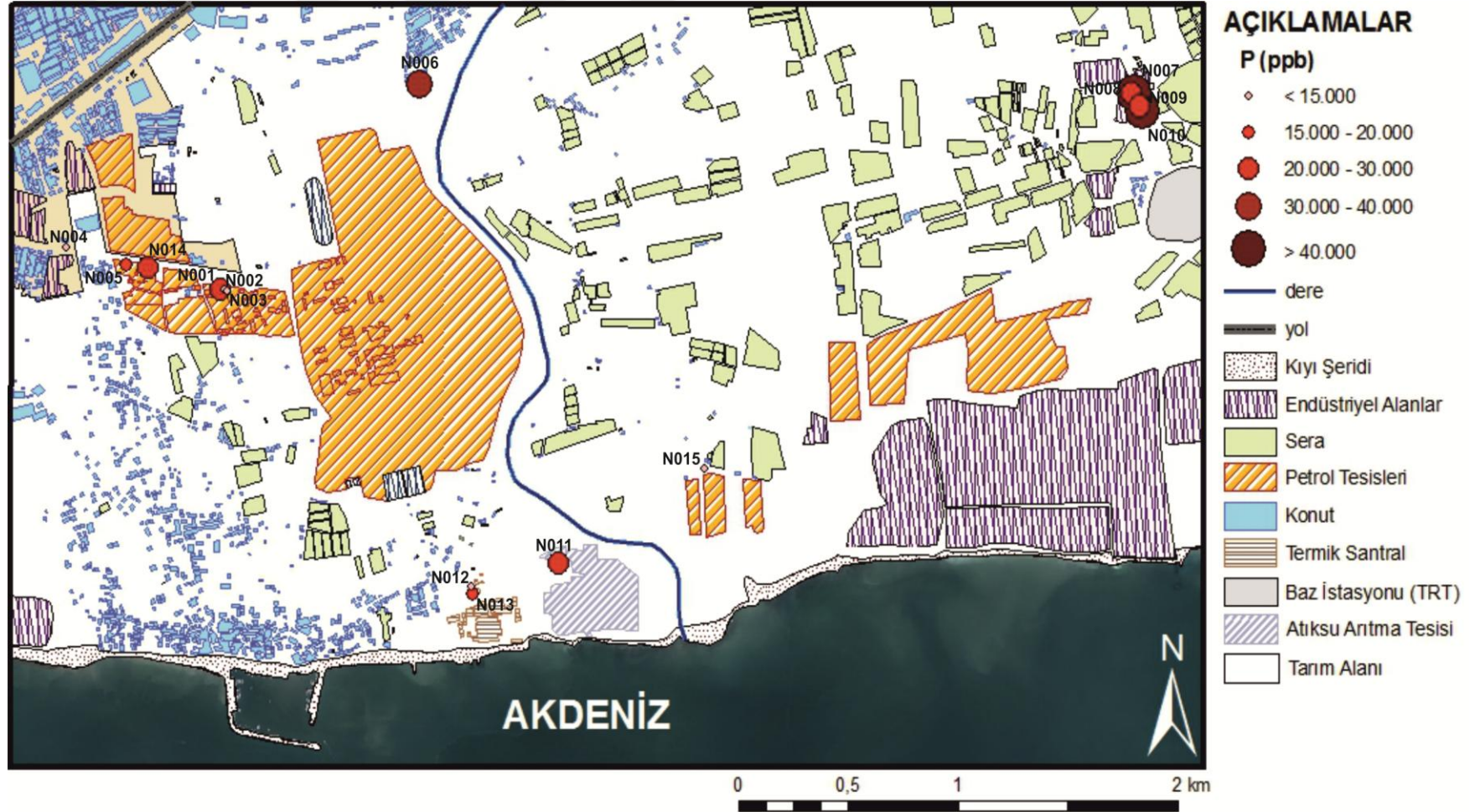
Şekil 4.10. N 009-N 012 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)



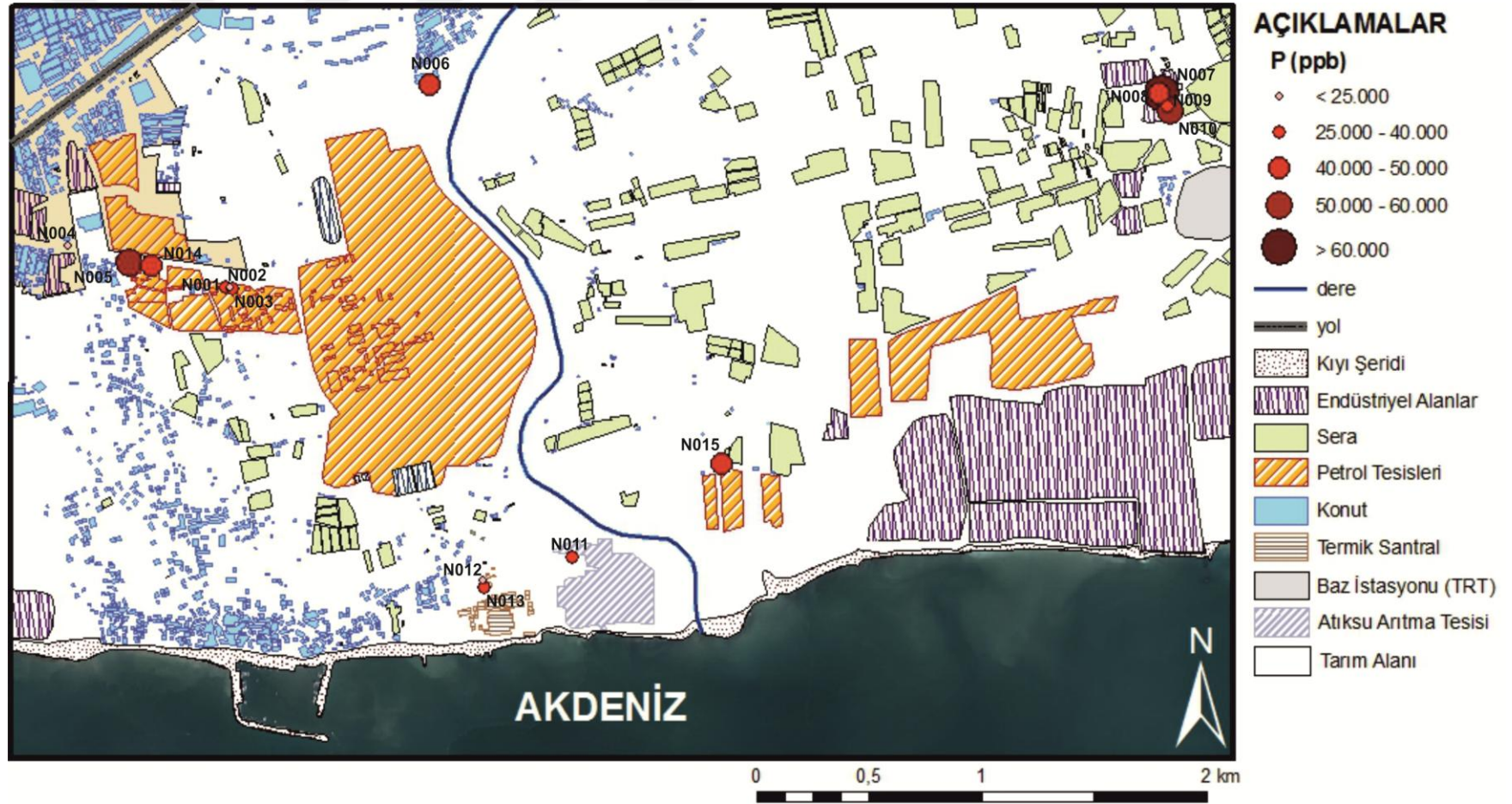
Şekil 4.11. N 013-N 015 kodlu örnekler için Fosforun (P) yıllara göre derişimi (ppb)

33 N 007 ve 33 N 010 kodlu ağaçların konumu ve diğer ağaçlara göre P derişiminin karşılaştırması Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'teki tematik haritalar üzerinde de görülebilmektedir.





Şekil 4.12. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Fosfor (P) derişimlerini gösteren tematik harita



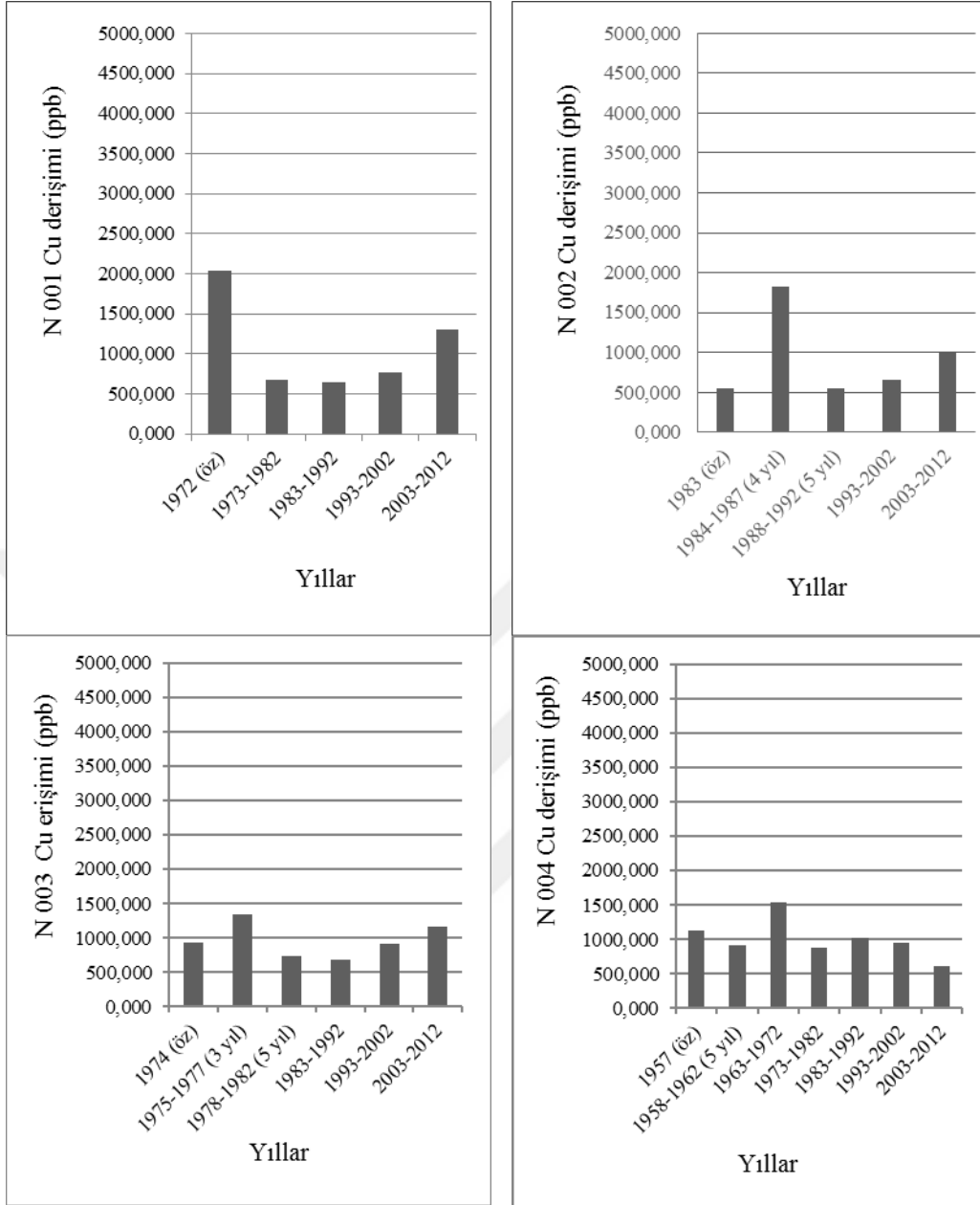
Şekil 4.13. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Fosfor (P) derişimlerini gösteren tematik harita

#### 4.2.3.3. Bakır (Cu)

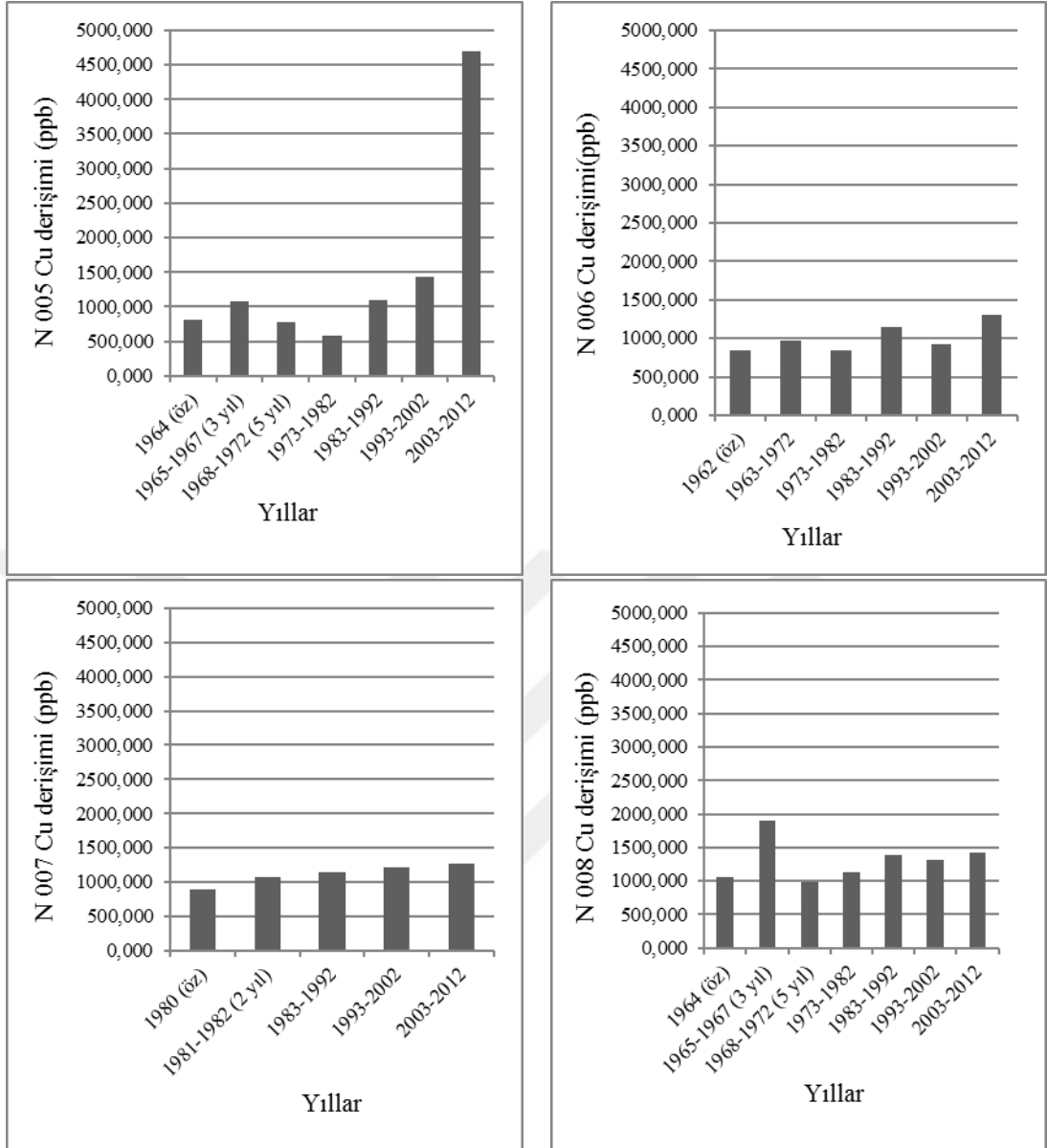
Cu için grafikler incelendiğinde, değişkenlik gösteren grafikler bulunmakla beraber örneklerin genelinde Cu derişimlerinin son yıllara doğru arttığı saptanmıştır. Tespit edilen en yüksek derişim 1993-2012 yılları arasında, 2003-2012 periyodunda 33 N 005 kodlu ağaçtadır (4698,581 ppb). 1993-2002 yılları arası en yüksek Cu derişimi ise N 015 nolu ağaçtadır (1487,447 ppb).

33 N 005 kodlu ağaç Deliçay'ın kuzeybatısında bir petrol dolum tesisinin yola kenarındaki bahçe sınırındadır. Ağacın yetiştiği alanda bakır birikiminin nedeni olabilecek faaliyetlerin yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 2.2, 2.3 ve Bölüm 2.1.1.1). Bununla birlikte bakırın pestisitlerin içeriğinde bulunması, ağacın bulunduğu çevrede kontrolsüz gübre, fungusit ve tarım ilaçlarının kullanımının birikime neden olmuş olabileceğini düşündürmektedir [Kumbur vd., 2008, Güler vd., 2009].

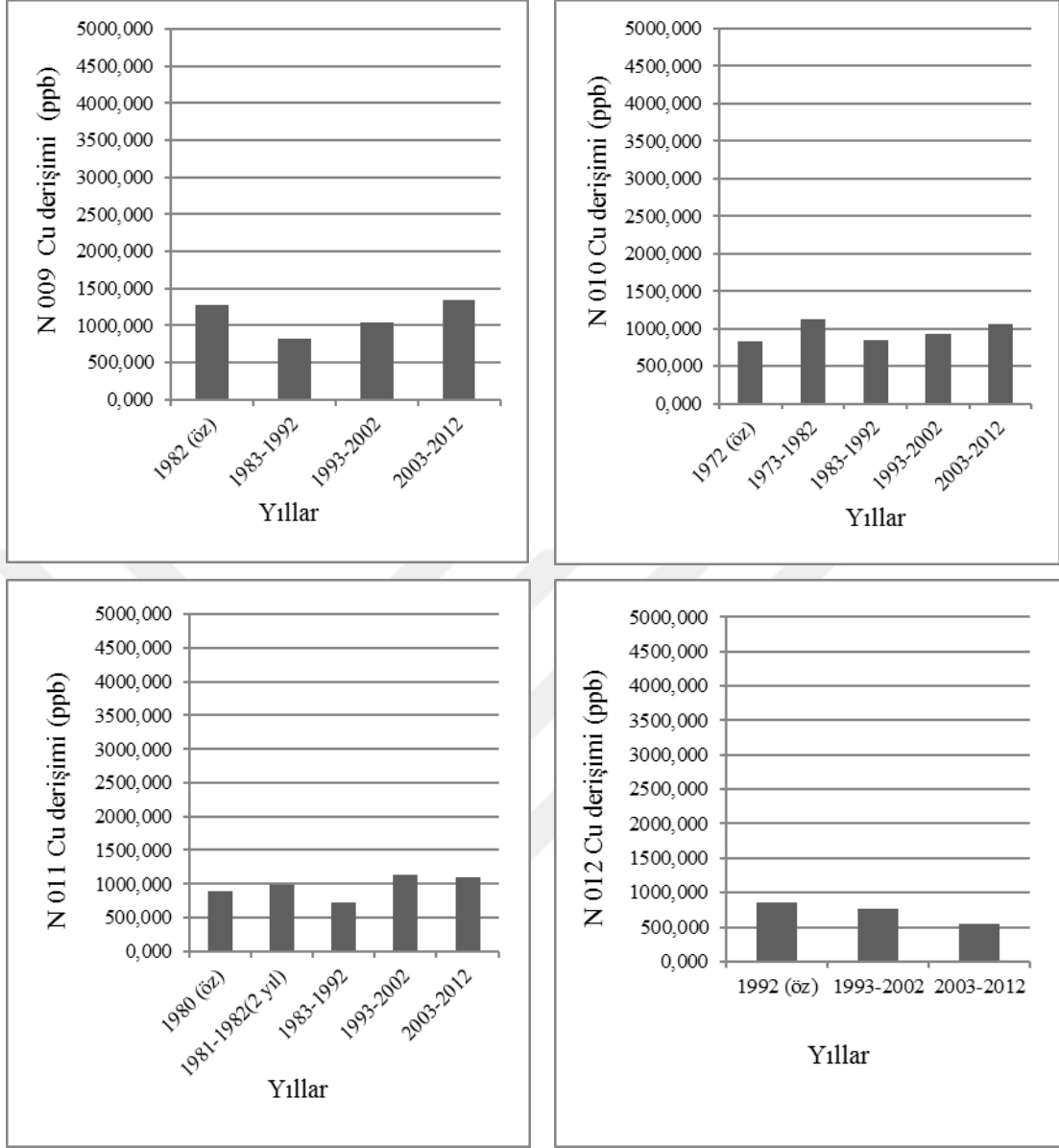
33 N 015 kodlu ağaç için de aynı yorumu yapmak mümkündür. Bir seranın yola bakan cephesinde bulunan 33 N 015 kodlu ağaçtaki birikimin de tarımsal alandaki aşırı pestisit kullanımının sonucu olduğu düşünülmektedir. 33 N 005 deki derişimin son periyot olan 2003-2012'de fazla olmasının nedeninin ağaç yaşı ile paralel metabolizmasının 33 N 015'e nispeten yavaş olması ile ilgisi olduğu düşünülmektedir. 33 N 005 kodlu ağaç 49; 33 N 015 kodlu ağaç 21 yaşındadır. Bununla birlikte, 33 N 015 kodlu ağaçtan alınan artım kaleminin tüm örnek kuru ağırlığı ve 10 yıllık periyotlardaki parçaların kuru ağırlıkları 33 N 005'deki parçalardan fazladır.



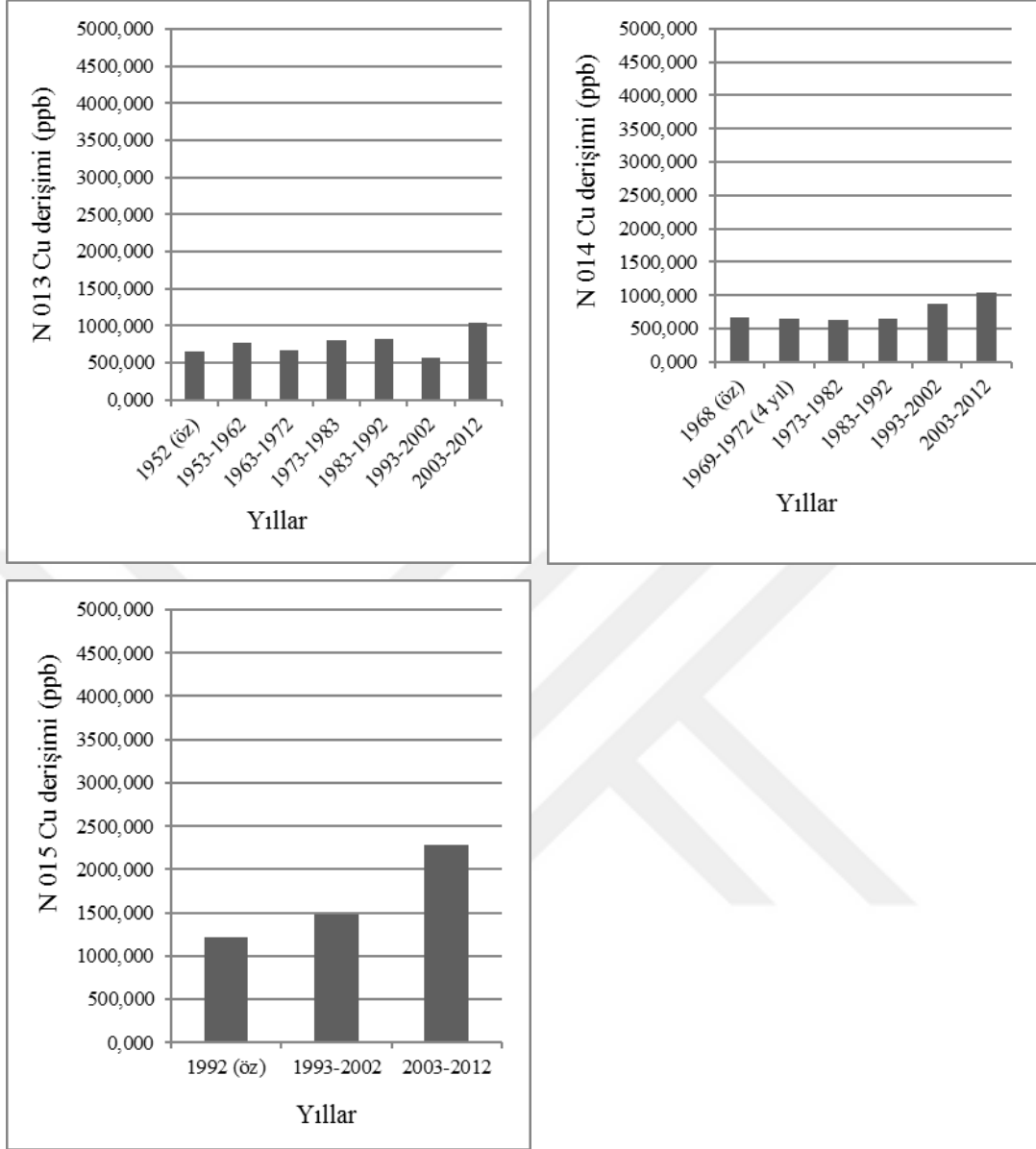
Şekil 4.14. N 001-N 004 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.15. N 005-N 008 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)

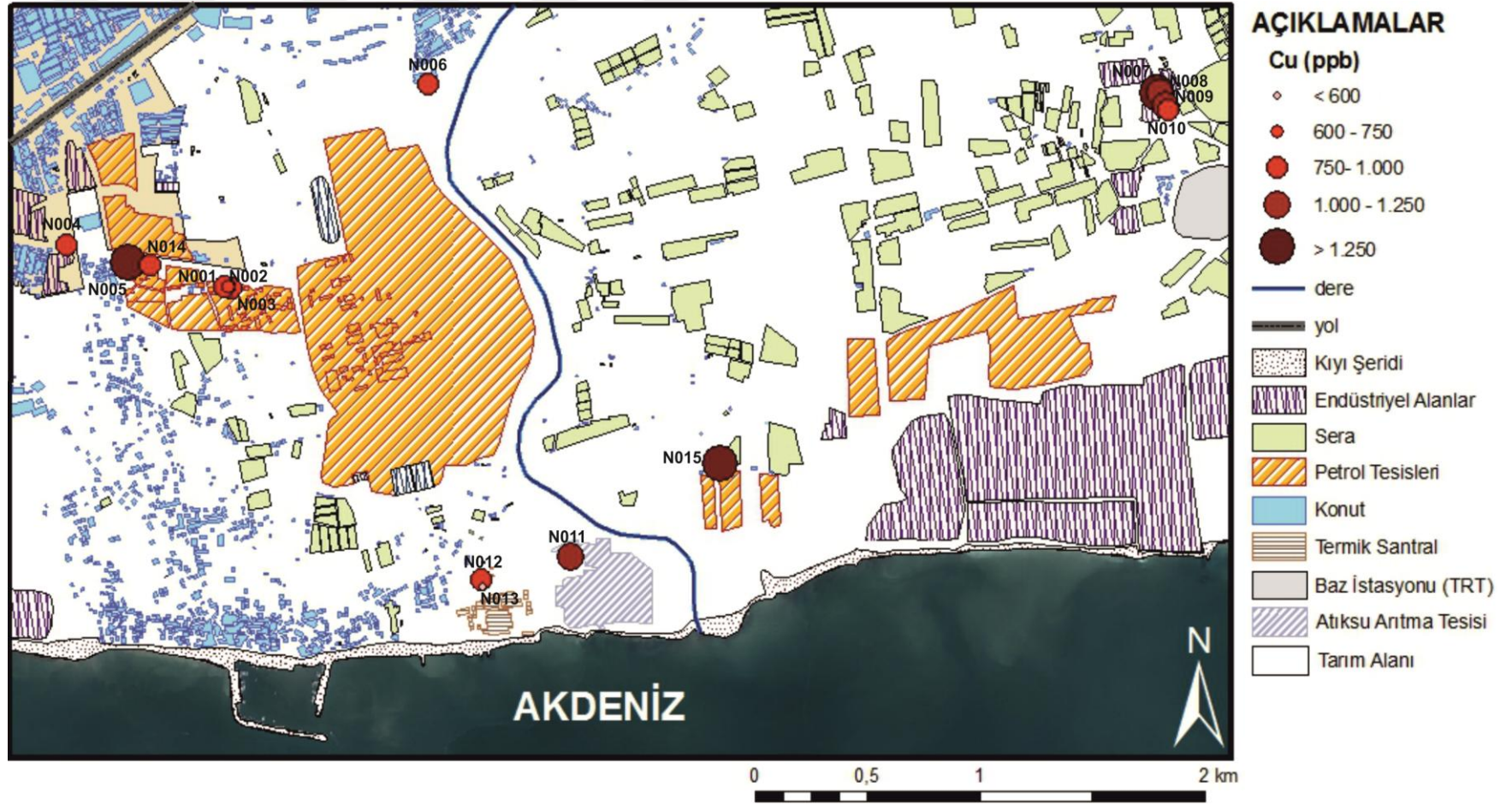


Şekil 4.16. N 009-N 012 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)



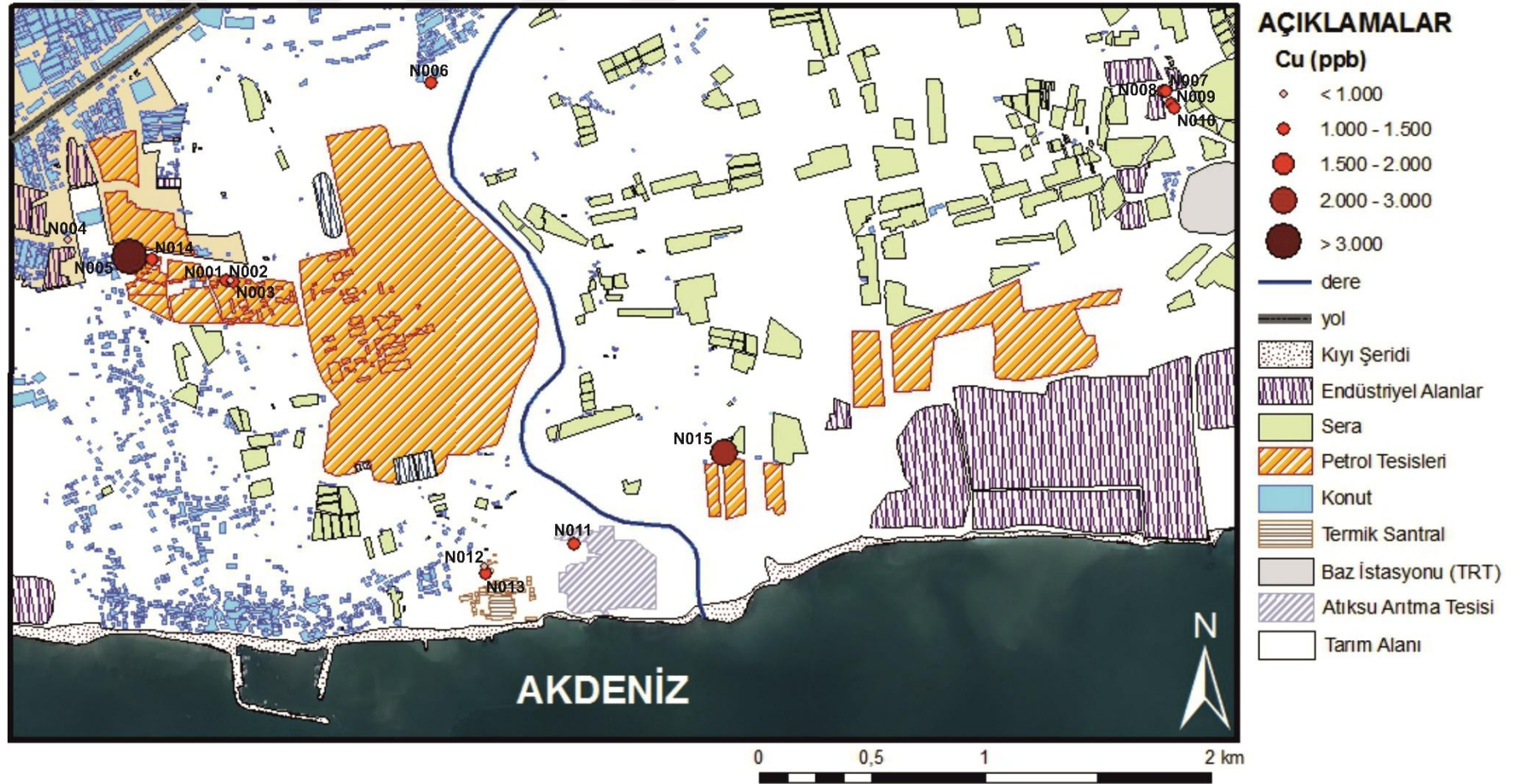
Şekil 4.17. N 013-N 015 kodlu örnekler için Bakır'ın (Cu) yıllara göre derişimi (ppb)

33 N 005 ve 33 N 015 kodlu ağaçların konumu ve diğer ağaçlara göre derişiminin karşılaştırması Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da görülebilmektedir.



Şekil 4.18. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Bakır (Cu) derişimlerini gösteren tematik harita

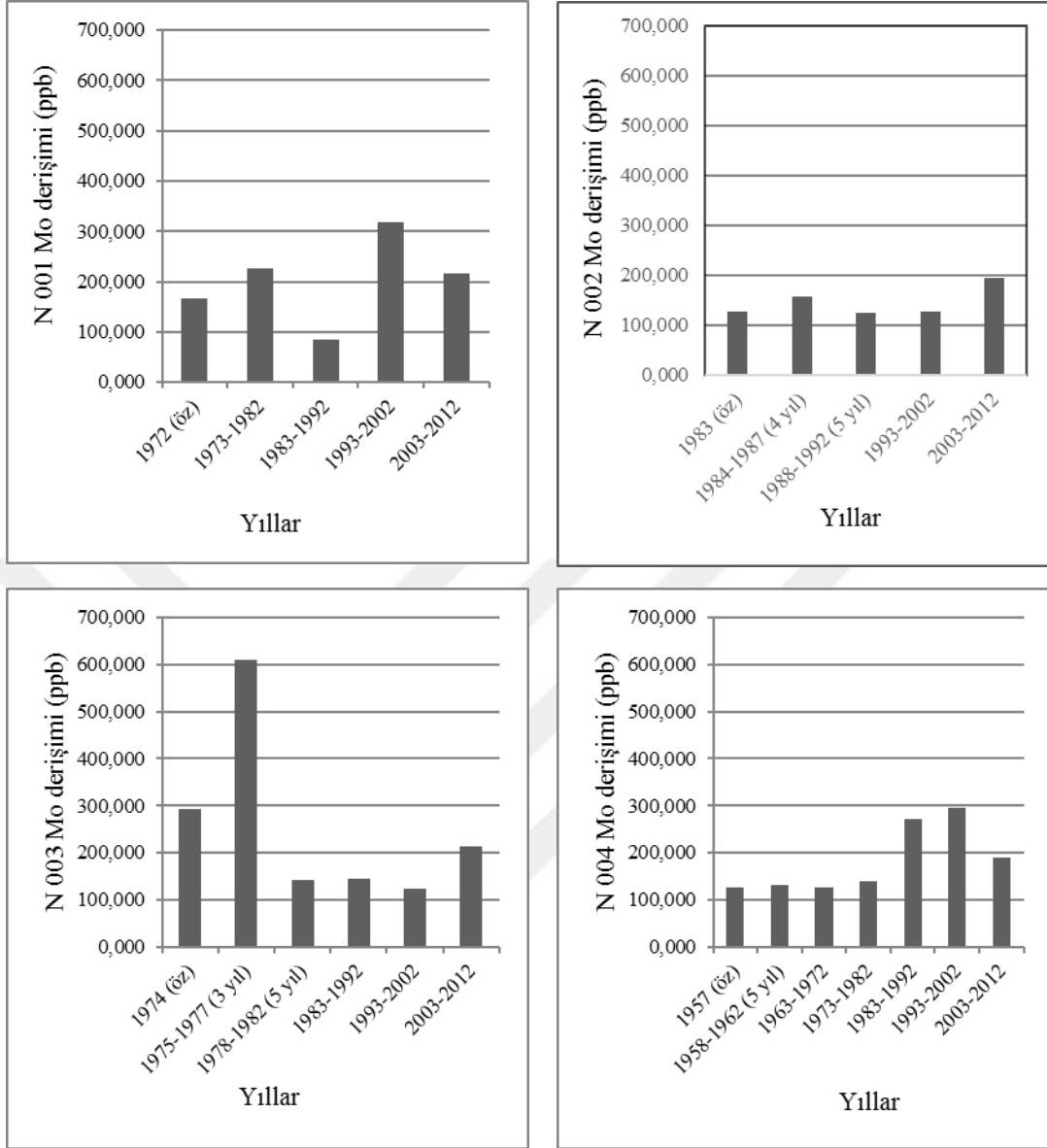




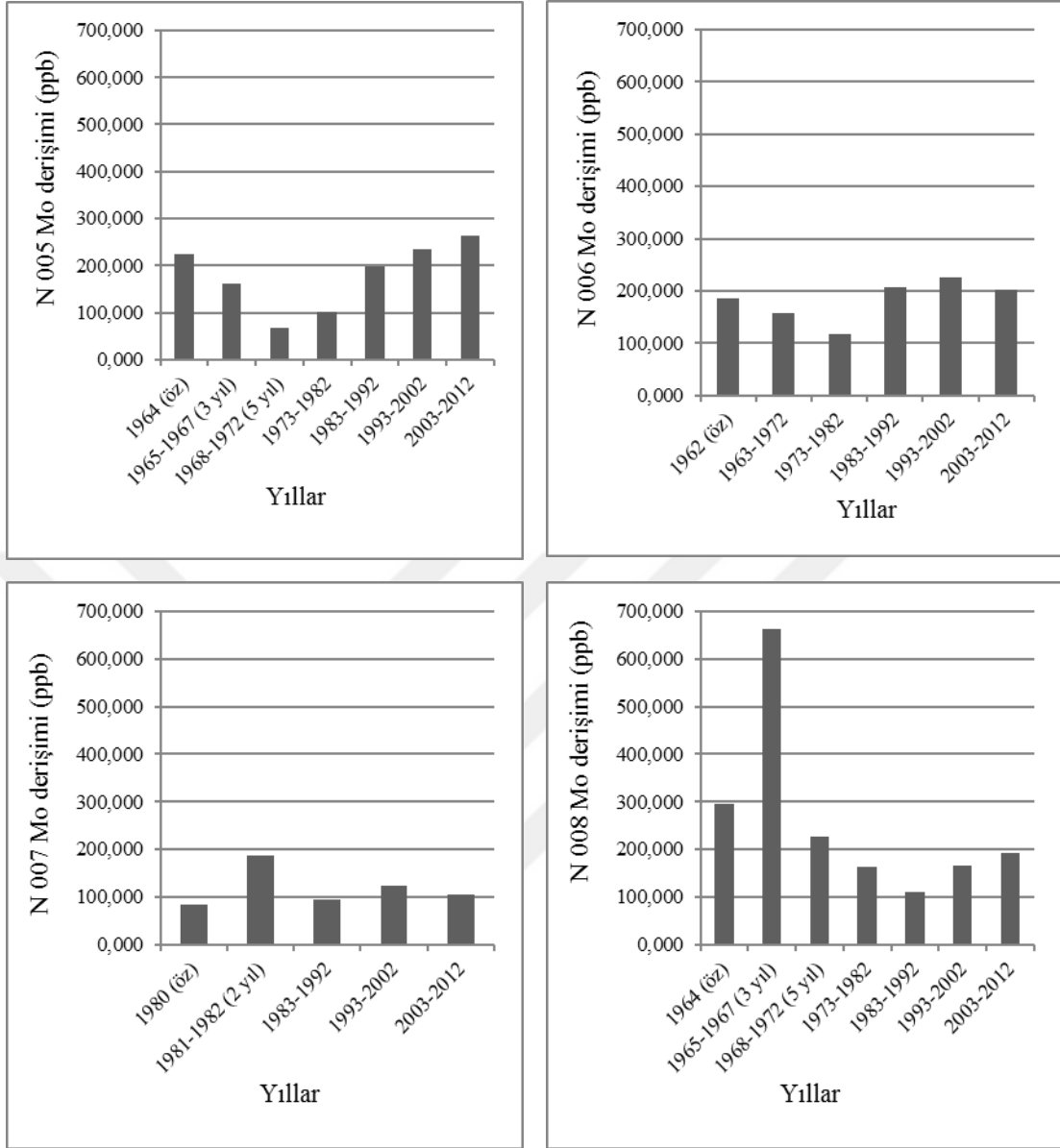
Şekil 4.19. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Bakır (Cu) derişimlerini gösteren tematik harita

#### 4.2.3.4. Molibden (Mo)

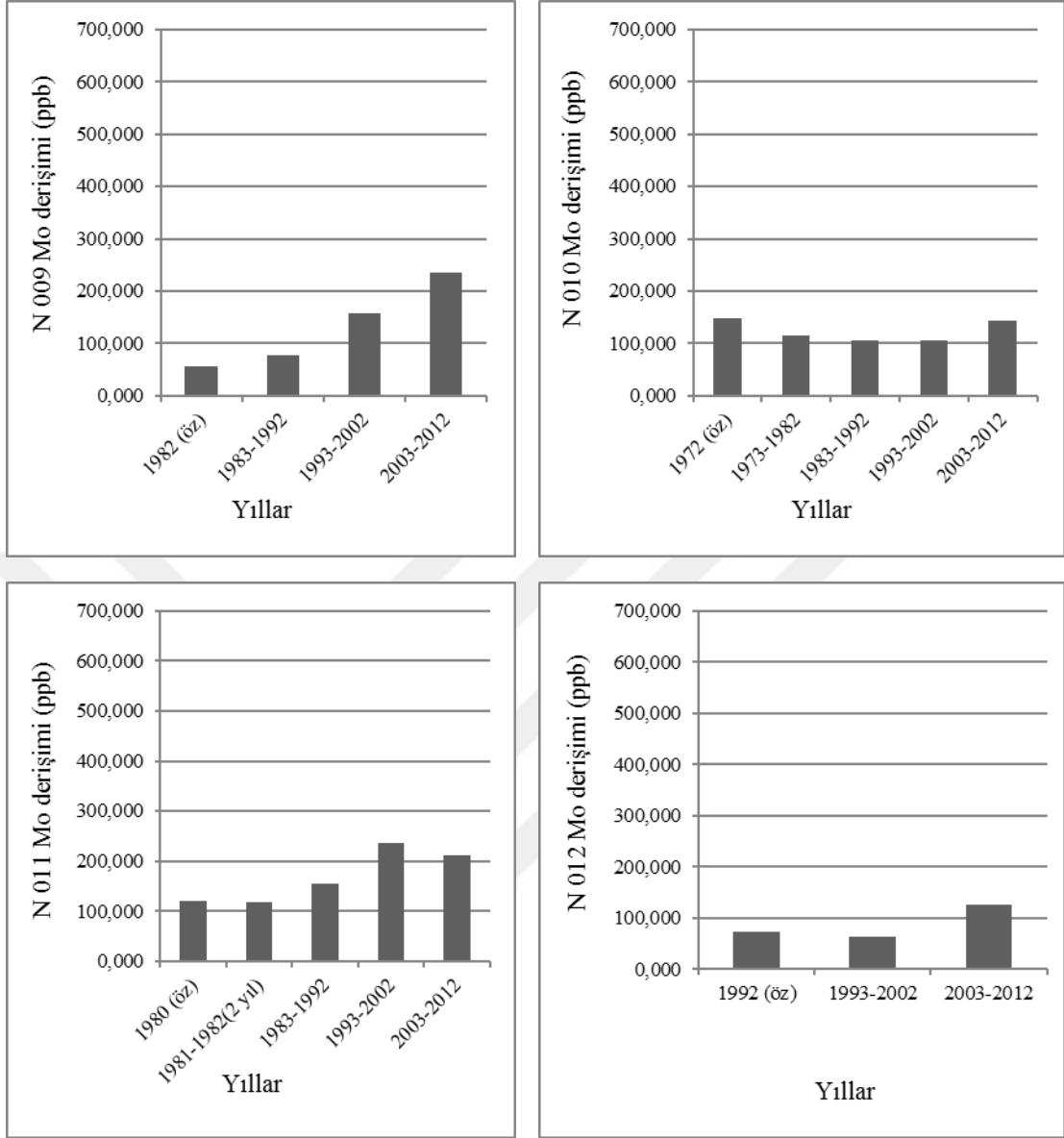
Molibdenin yıllara göre derişim grafikleri incelendiğinde birikimlerin değişkenlik gösterdiği gözlemlenmektedir. Karşılaştırma aralığı olan 1993-2012 yılları arası örneklerin genelinde son yıllara doğru birikimde artış söz konusudur. Bununla birlikte derişimlerde keskin farklılıklar yoktur (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.20-Şekil 4.) Derişimlerdeki dikkat çeken pikler 33 N 003 kodlu ağaçta 1975-1977 arası ve 33 N 008 kodlu ağaçta 1965-1967 arası tespit edilmiştir. Bu iki örnek için de derişimlerdeki artış artık yıl olarak ayrılmış 3 yıllık parçalarda görülmüştür ve birikimler 10 yıllık parçalara göre çok daha yoğun şekildedir. 33 N 003 kodlu ağaç, Deliçay'ın batısında, bir petrol tesisinin bahçesinde; 33 N 008 kodlu ağaç ise Deliçay'ın doğusunda Kazanlı'da bir tarımsal alanın yol kenarındaki sınırında bulunmaktadır. Derişimlerdeki piklerin görüldüğü tarihler göz önüne alındığında, ağaçların bulunduğu noktalar ve yakın çevresinde kirliliğe bağlı Mo birikimine sebep olabilecek bilinen dikkat çekici bir olay tespit edilememiştir. Çizelge 4.3'de 1993-2002 yılları arası en yüksek Mo derişimi 33 N 001 kodlu ağaçta (317,122 ppb); 2003-2012 yılları arası en yüksek derişim ise 33 N 005 kodlu ağaçta (262,441 ppb) tespit edilmiştir. 33 N 001 ve 33 N 005 kodlu ağaçlar yanyana iki farklı petrol dolum tesisinin bahçesinde bulunmaktadır. Mo birikimine neden olabilecek kirlilik kaynakları olarak araç egzozları [Ross, 1996] özellikle çalışılan bölgede kimyasal gübreler [Kumbur vd., 2008], petrol-petrol türevi yakıtlar ve petrokimyasal aktiviteler [Güler vd., 2010; Güler vd., 2013] sayılabilir. Ağaçların, buldukları konum itibarıyla, çevredeki petrol dolum tesislerinden kaynaklı sızıntılar, petrol-petrol türevi atıklarının ve tanker yıkama sularının toprağa/suya karışması gibi kirlilik kaynaklarının etkisi ile Mo birikimi gösterdikleri düşünülmektedir.



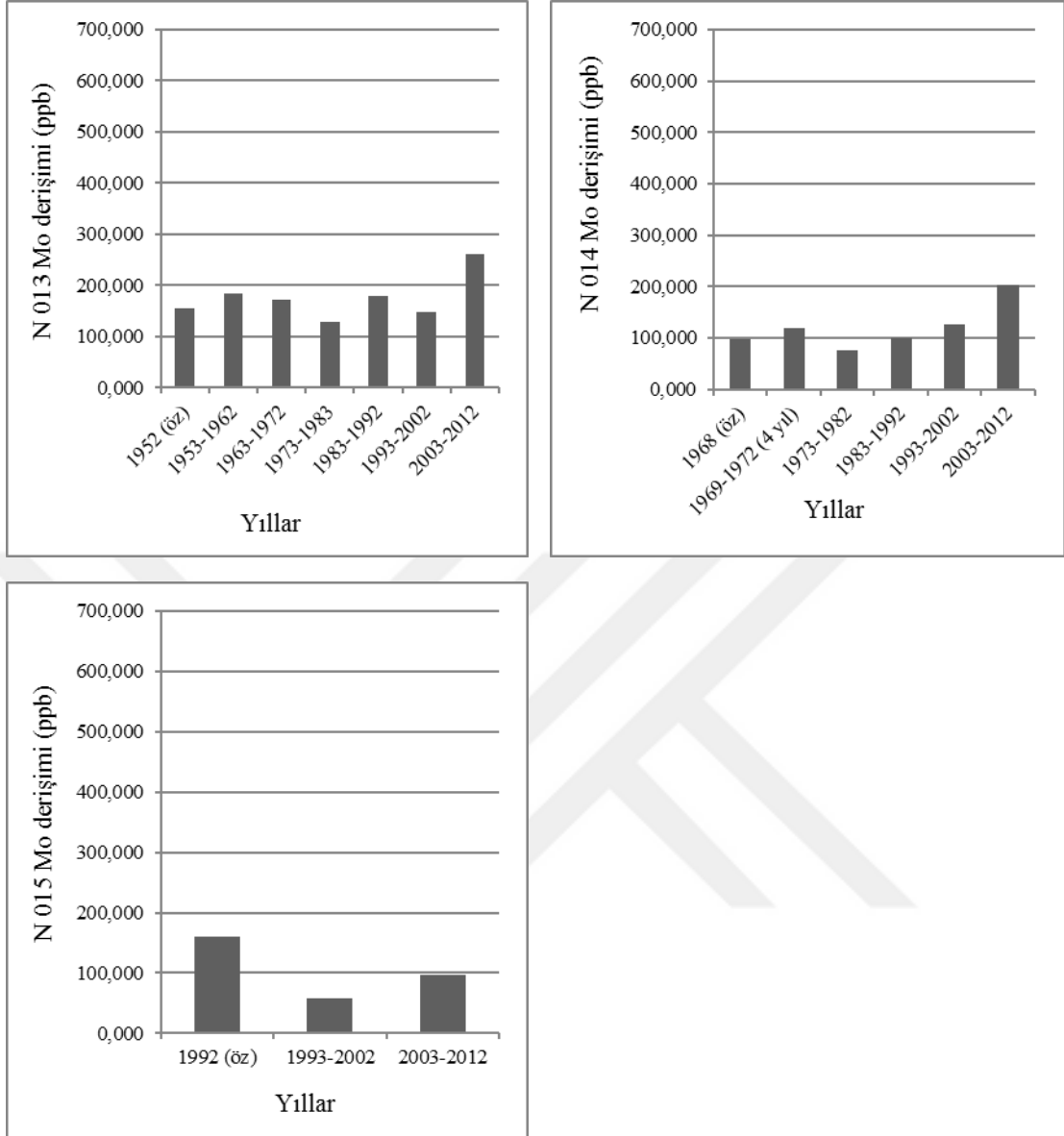
Şekil 4.20. N 001-N 004 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)



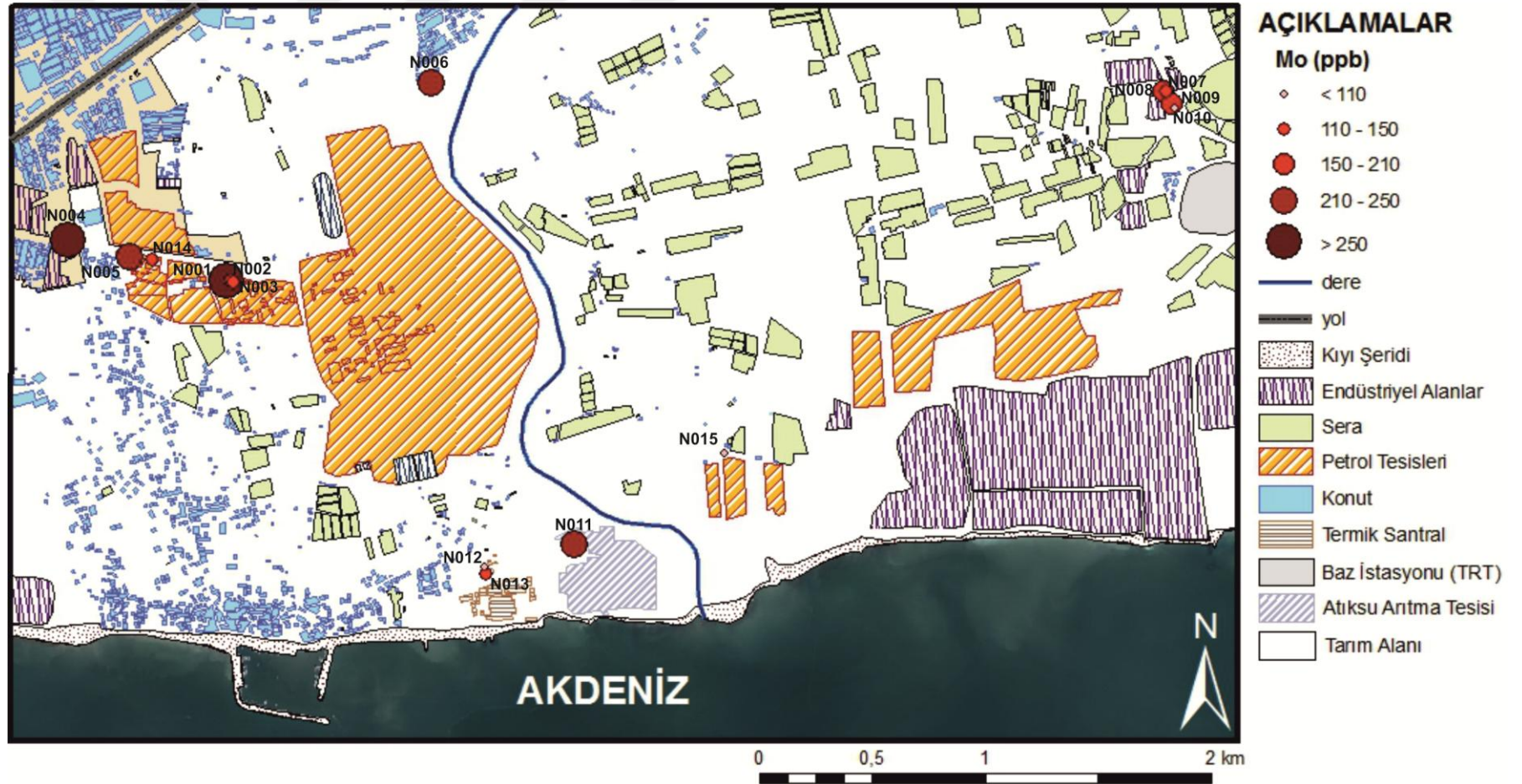
Şekil 4.21. N 005-N 008 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)



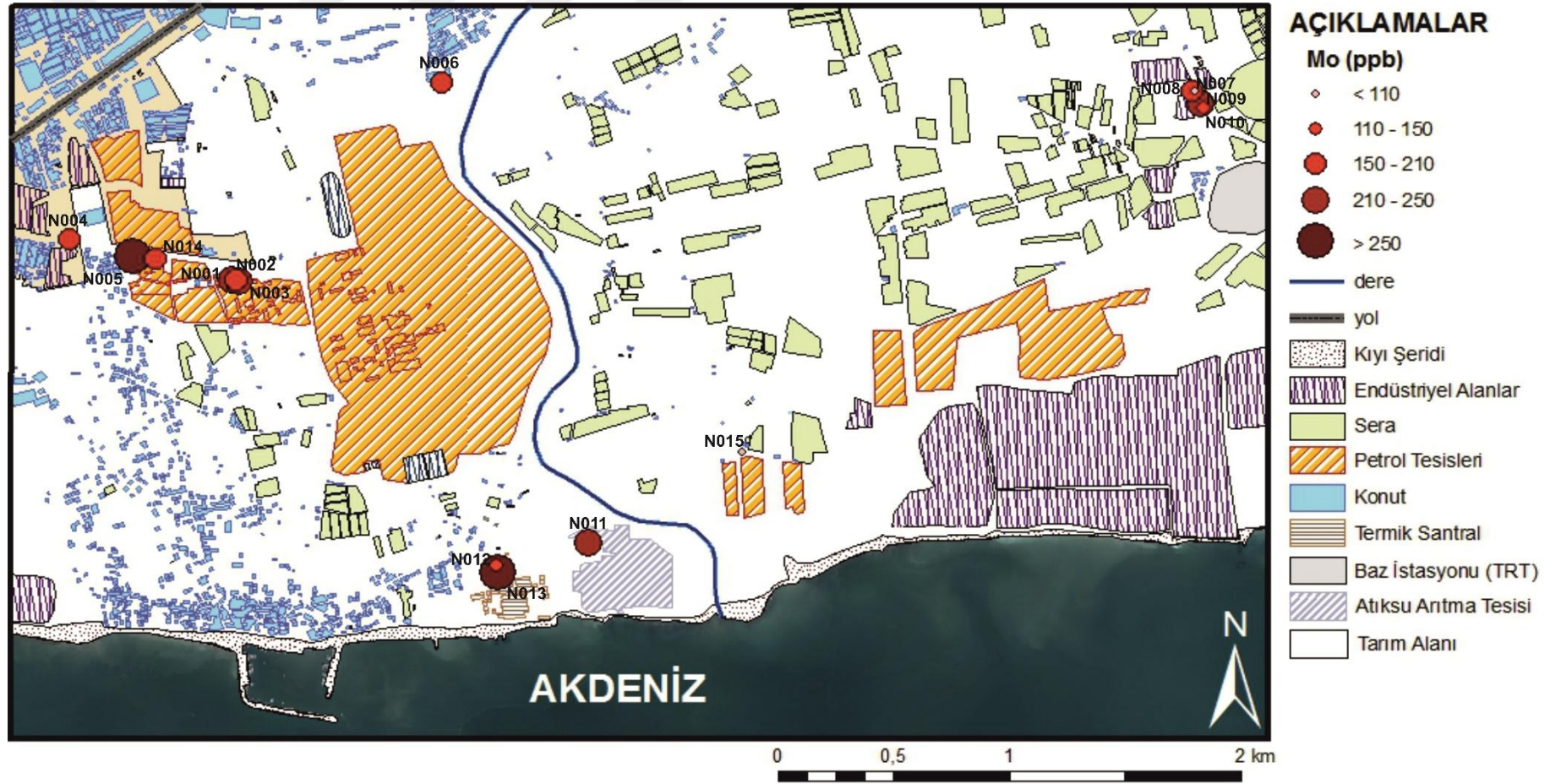
Şekil 4.22. N 009-N 012 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.23. N 013-N 015 kodlu örnekler için Molibden'in (Mo) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.24. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Molibden (Mo) derişimlerini gösteren tematik harita

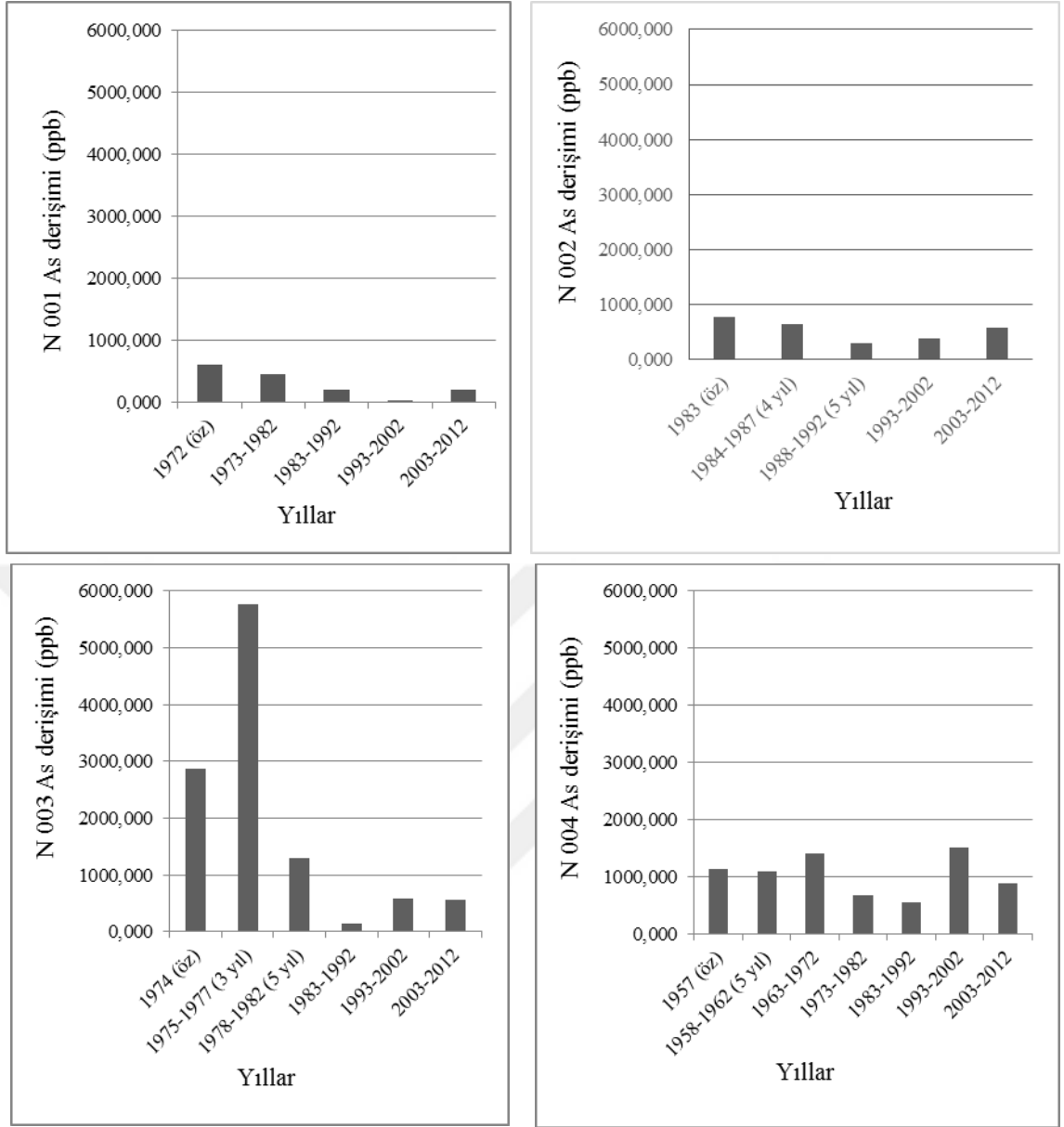


Şekil 4.25. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Molibden (Mo) derişimlerini gösteren tematik harita

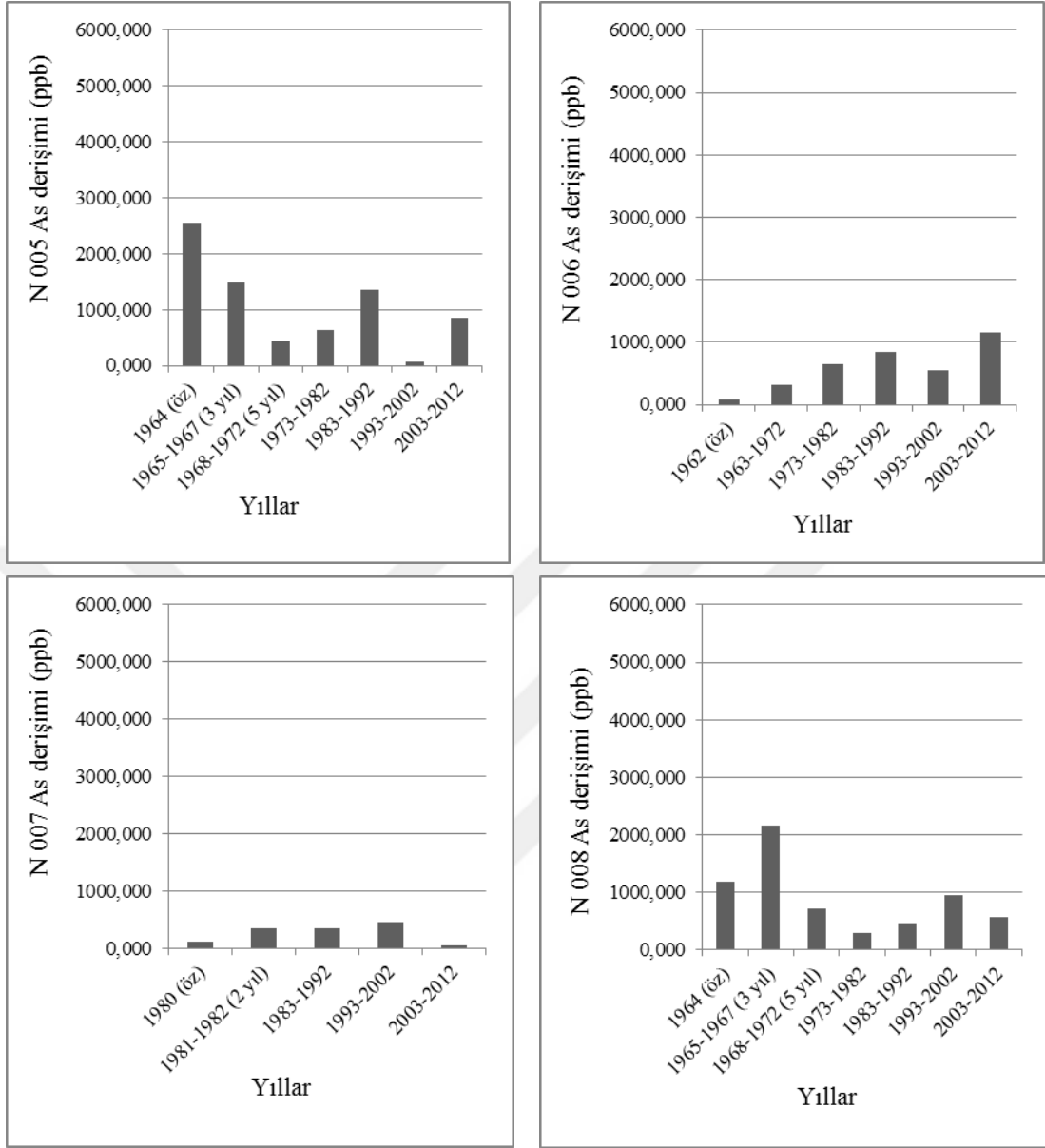


#### 4.2.3.5. Arsenik (As)

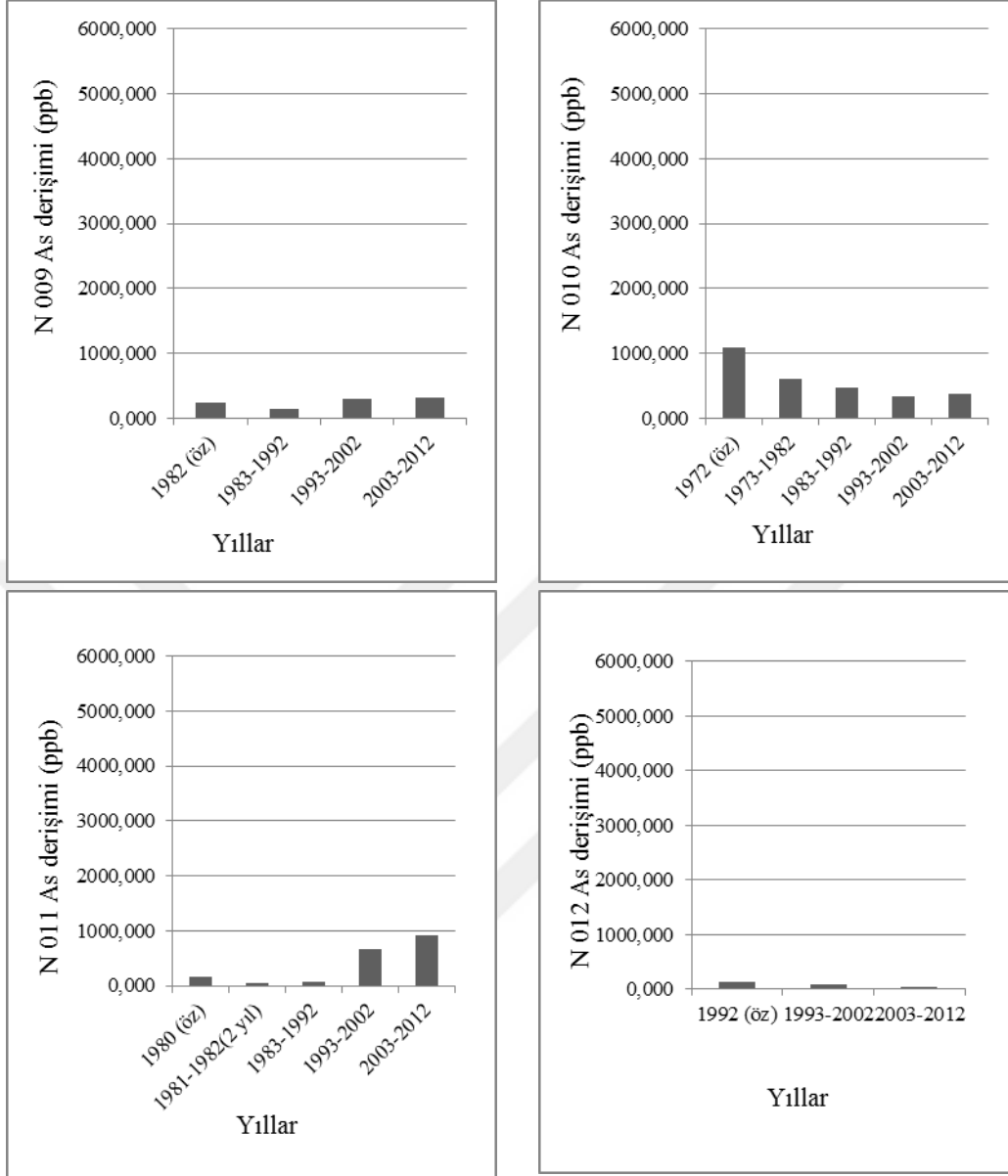
Çizelge 4.3 ve Şekil 4.26-Şekil 4.29 incelendiğinde As derişimleri değişkendir. Karşılaştırma aralığı olan 1993-2012 yılları arasında, 33 N 004 kodlu ağaçta 1993-2002 periyodunda As birikimi 1512,026 ppb; 2003-2012 yılları arası ise 33 N 006 kodlu ağaçta 1151,432 ppb derişimleri tespit edilen en yüksek değerlerdir. Şekil 4.13'teki grafikler incelendiğinde dikkat çeken durum ise Mo ile benzer şekilde 33 N 003 kodlu örnek 1975-1977 yılları arası, 33 N 008 kodlu örnek 1965-1967 yılları arası derişimlerde meydana gelen piklerdir. Ayrıca 33 N 005 ve 33 N 015 kodlu ağaçlarda öz bölgesinde diğer yıllara göre daha yüksek derişimler gözlenmektedir. Ağaç fidanları ekildikleri ilk yıllar kök uzunlukları fazla olmadığı için toprağın üst kısımlarından ihtiyaç duydukları su ve besin maddelerini alırlar. Bahsedilen ağaçlardan referansla diğer ağaçların öz bölgerindeki derişimler incelendiğinde, diğer yıllara oranla derişimlerin yüksek oluşu dikkati çekmektedir. Bu durum, arseniğin, daha çok toprağın üst kısımlarında birikim gösterdiğini düşündürmektedir. Arsenik birikimine neden olabilecek kirlilik kaynakları değerlendirildiğinde, gübre ve pestisit kullanımı, metal endüstrileri, cam ve seramik endüstrisi ve fosil yakıt kullanımı sayılabilir [Gündüz, 1994; Güler vd, 2010]. 33 N 005 ve 33 N 015 kodlu ağaçlar petrol dolum tesisleri yakınındadır. 33 N 004 kodlu ağaç ise yoğun trafiğin olduğu bir refüjdedir. Buradaki birikimlerin, petrol tesisleri ve yakıt kullanımından kaynaklandığı düşünülebilir. 33 N 006 kodlu örnek ise, Çay Mahallesi İlköğretim Okulu bahçesindedir. Yakın çevrede arsenik kirliliğine sebep olabilecek bir faaliyet bulunmamaktadır. Bununla birlikte 33 N 006 kodlu ağaç örnekleme yapılan noktalar arasında Deliçay'a yakın olan noktadır. Ağacın ihtiyaç duyduğu su ve besinleri alırken yoğun kirlilik yükü olan Deliçay'ın da etkisinde kalmış olabileceği düşünülmektedir.



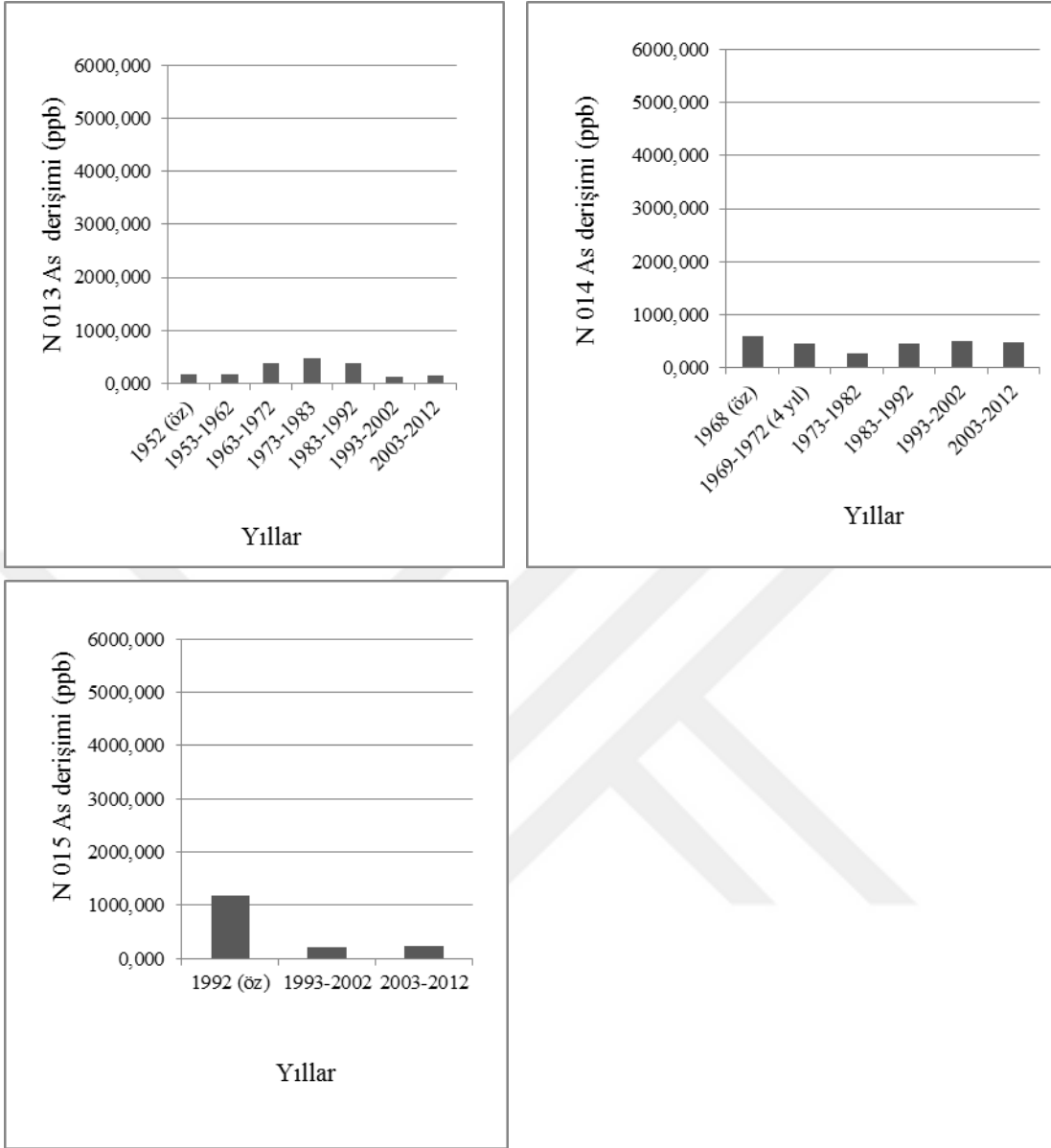
Şekil 4.26. N 001-N 004 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)



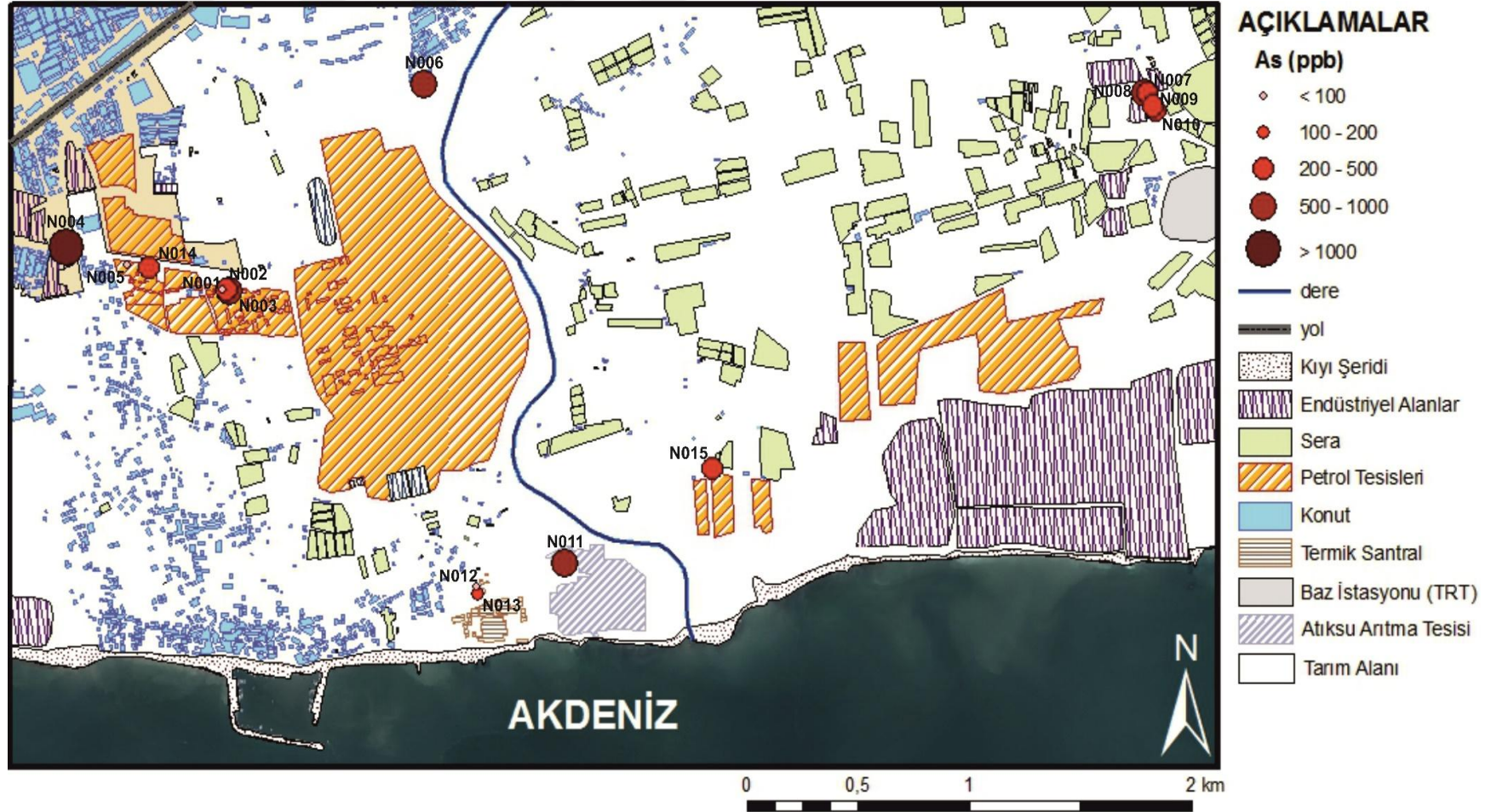
Şekil 4.27. N 005-N 008 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)



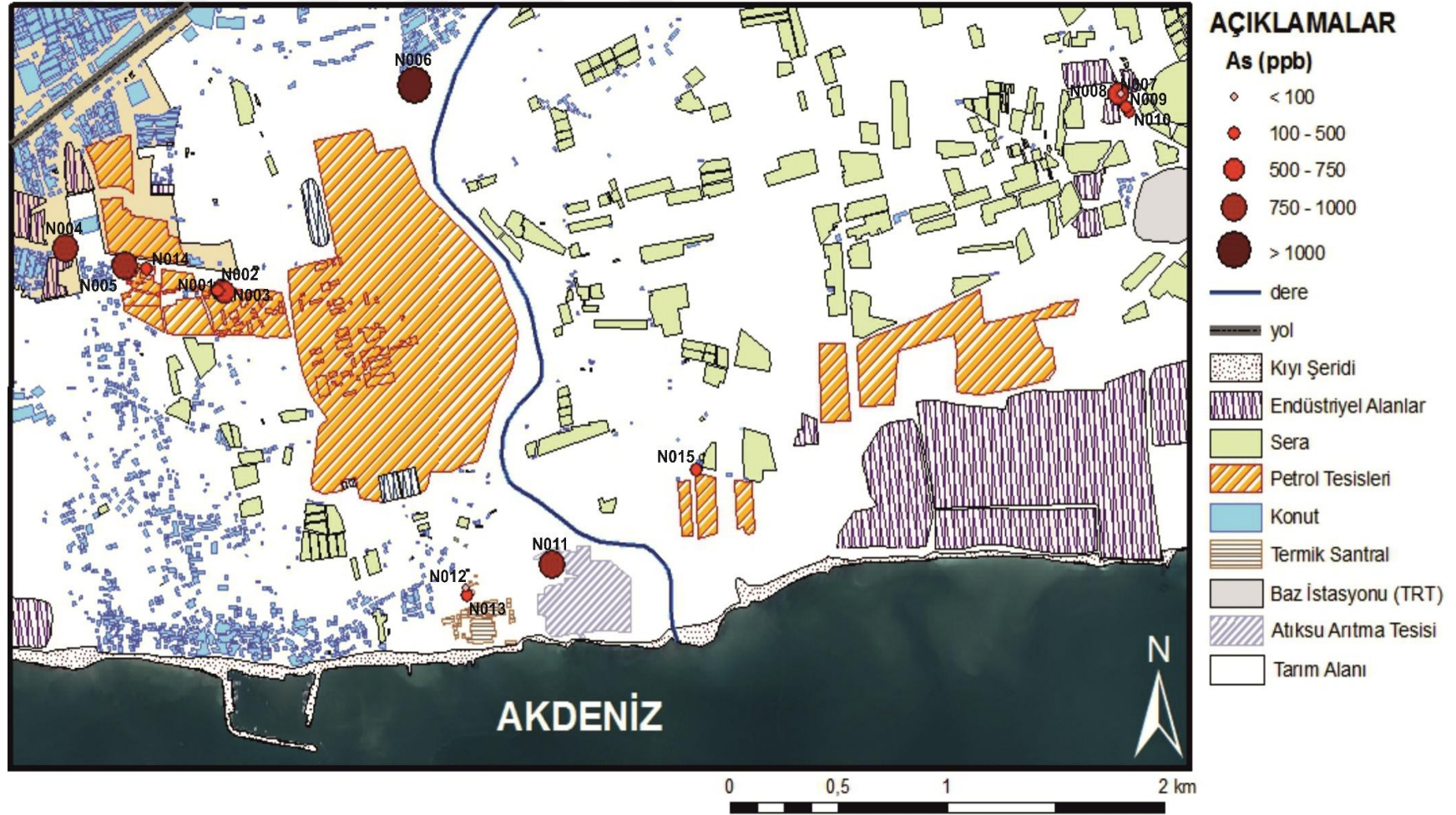
Şekil 4.28. N 009-N 012 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.29. N 013-N 015 kodlu örnekler için Arsenik'in (As) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.30. 1993-2002 yılları arası örneklerdeki Arsenik (As) derişimlerini gösteren tematik harita

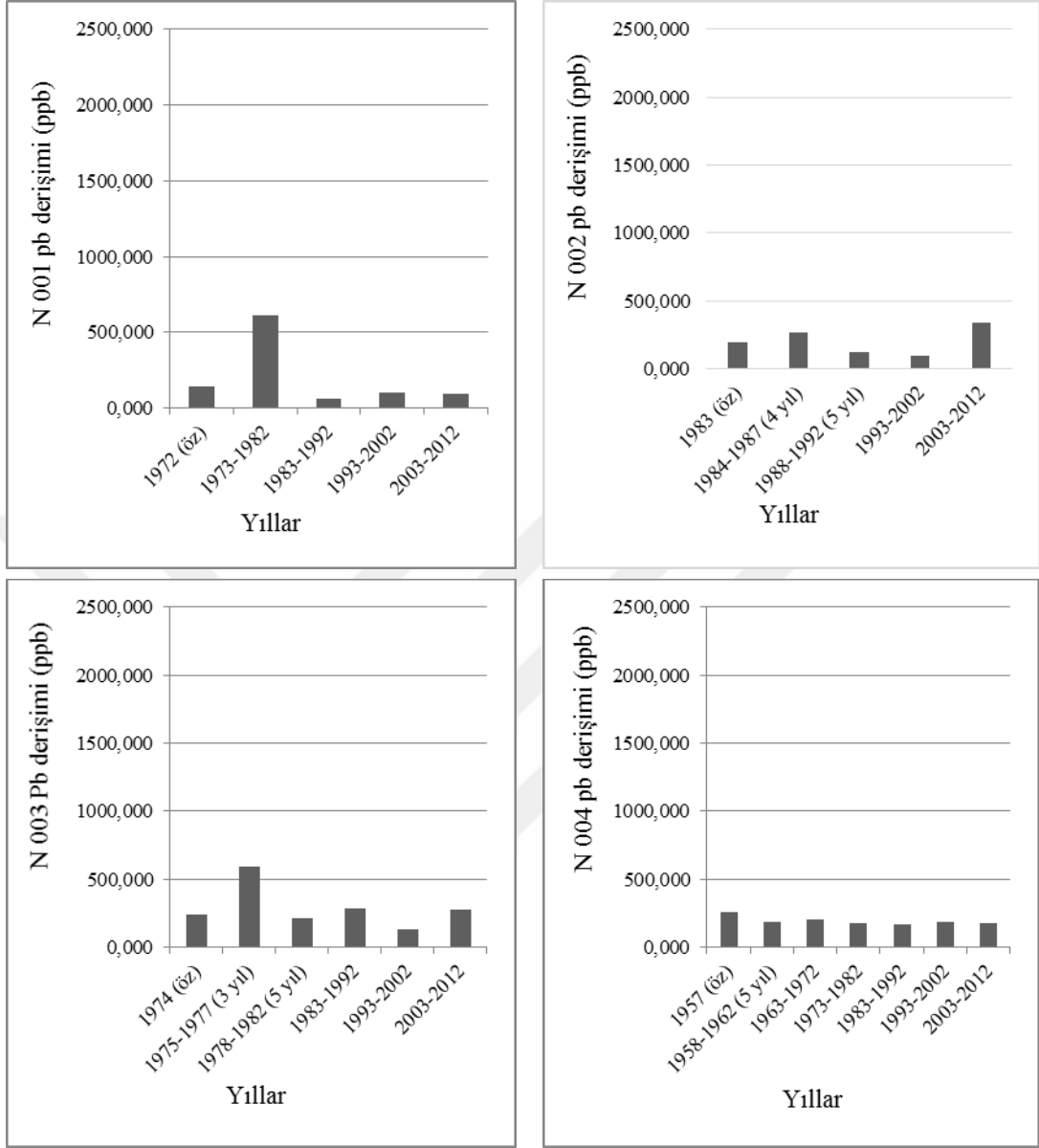


Şekil 4.31. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Arsenik (As) derişimlerini gösteren tematik harita

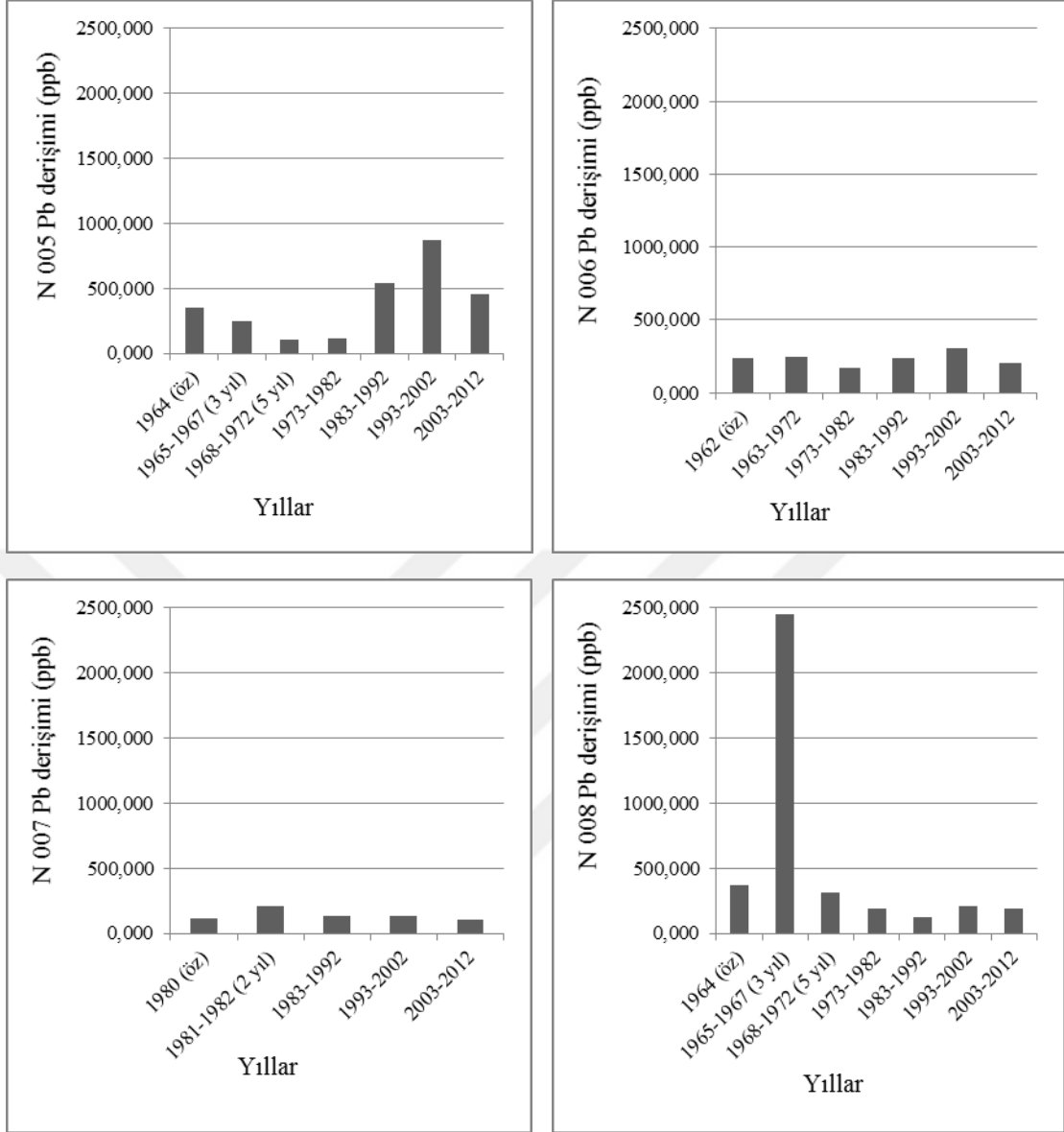
#### 4.2.3.6. Kurşun (Pb)

Şekil 4.32-Şekil 4.35'deki grafikler incelendiğinde, çalışılan ağaçların genelinde 1993-2012 yılları arası Pb birikiminde son yıllara doğru artış olduğu söylenebilir. Mo ve As için 33 N 003 ve 33 N 008 deki tespit Pb için de söz konusudur. 33 N 003 kodlu ağaçta 1975-1977 yılları arası, 33 N 008 kodlu ağaçta 1965-1967 yılları arası Pb birikimlerinde pikler gözlenmektedir. Bu durumdan farklı olarak 33 N 001 kodlu örnekte 1973-1982 yılları arası, 33 N 010 ve 33 N 012 kodlu örnekte 1993-2012 yılları arası derişimlerdeki artışlar dikkat çekmektedir. Çalışma alanındaki Pb kirliliğine sebep olabilecek faaliyetler olarak, petrol rafinerisi ve dolum tesisleri, pestisit kullanımı ve fosil yakıt kullanımı sayılabilir [Güler vd., 2010, Güler vd., 2013]. Ülkemizde kurşunun benzin katkı maddesi olarak kullanımı 2006 yılından sonra yasaklanmıştır. Bu tarih göz önünde bulundurularak grafikler incelendiğinde 33 N 004, 33 N 005, 33 N 006, 33 N 008 ve 33 N 009 kodlu ağaçlarda 1993-2002 periyodundan 2003-2012 periyoduna geçildiğinde Pb derişimlerinde azalma görülmüştür. Bu ağaçlar konum olarak yol kenarında buldukları için ve Pb derişiminde belirtilen tarihe paralellik gösteren azalma gözleendiğinden bu noktalardaki etkili kirlilik kaynağının araç trafiği olduğu söylenebilir [Nabais vd., 2009].

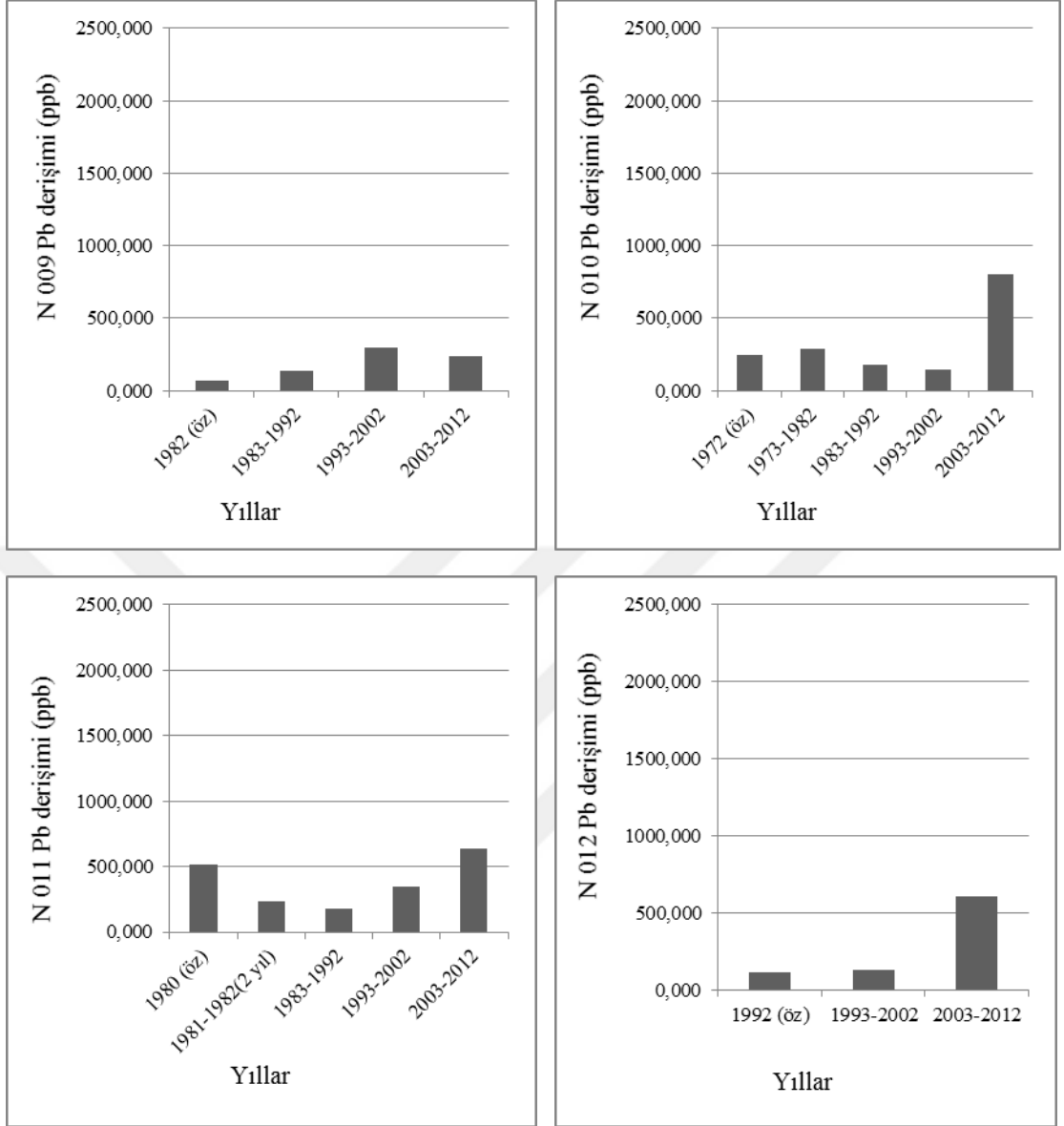




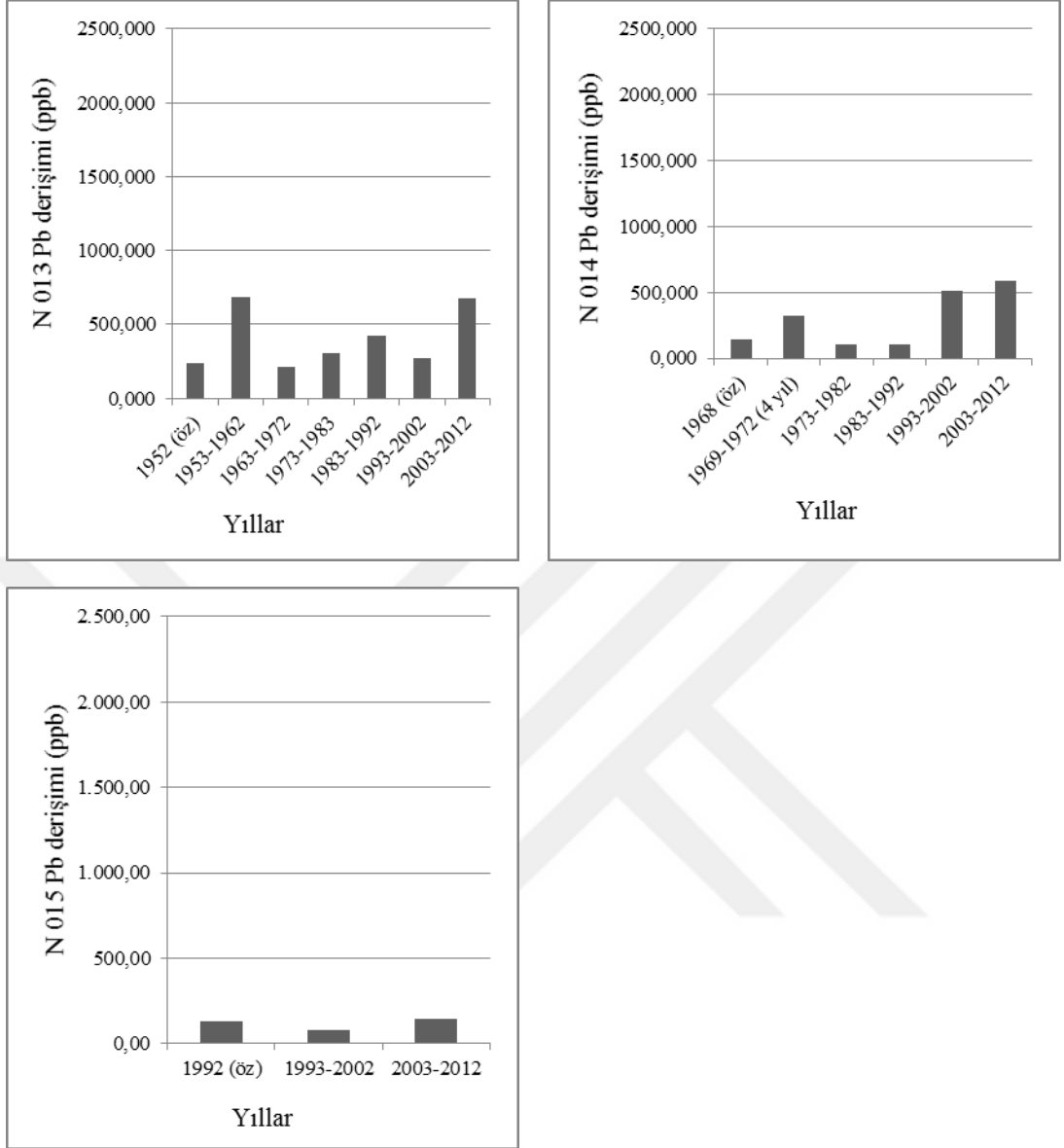
Şekil 4.32. N 001-N 004 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb)



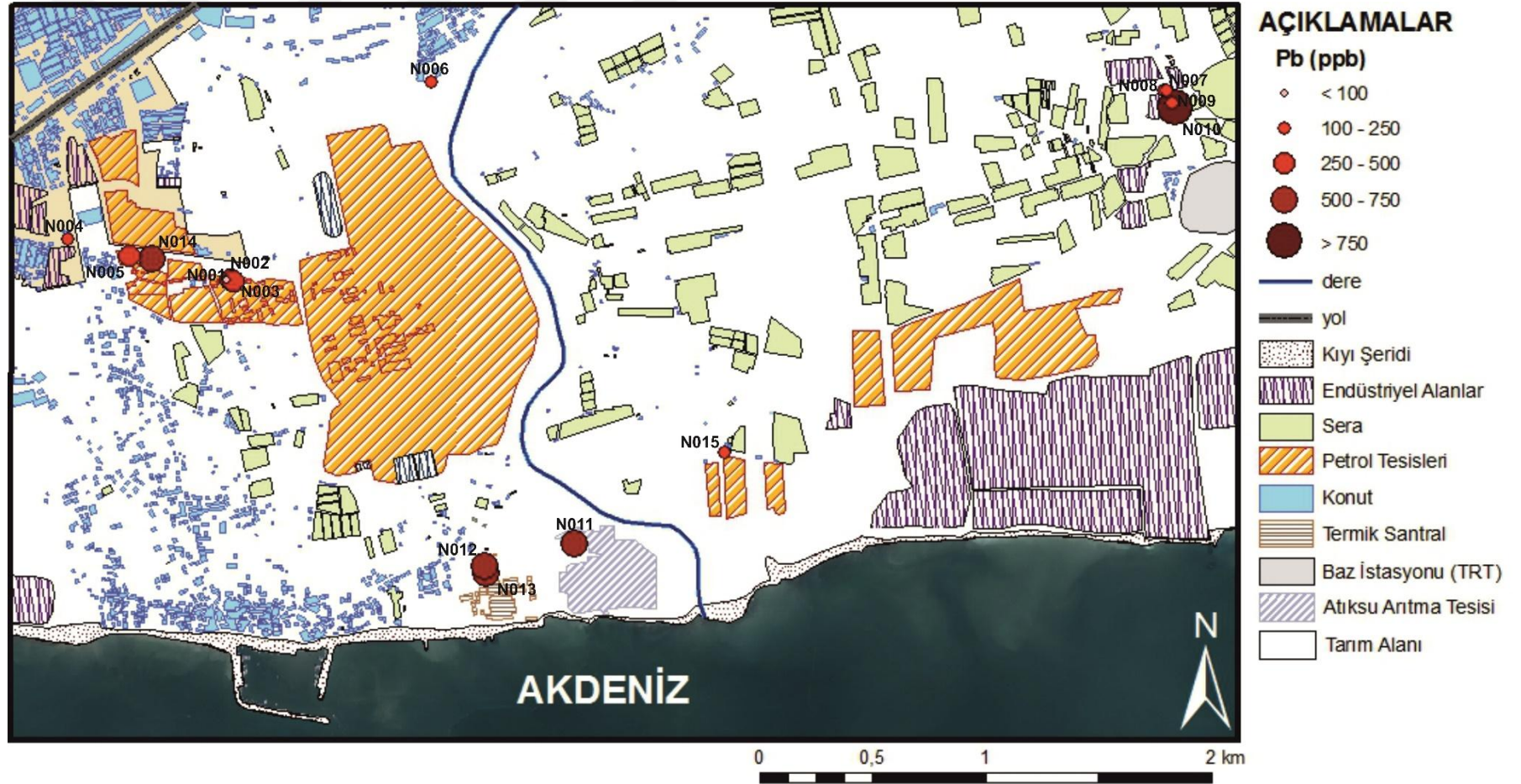
Şekil 4.33. N 005-N 008 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb)



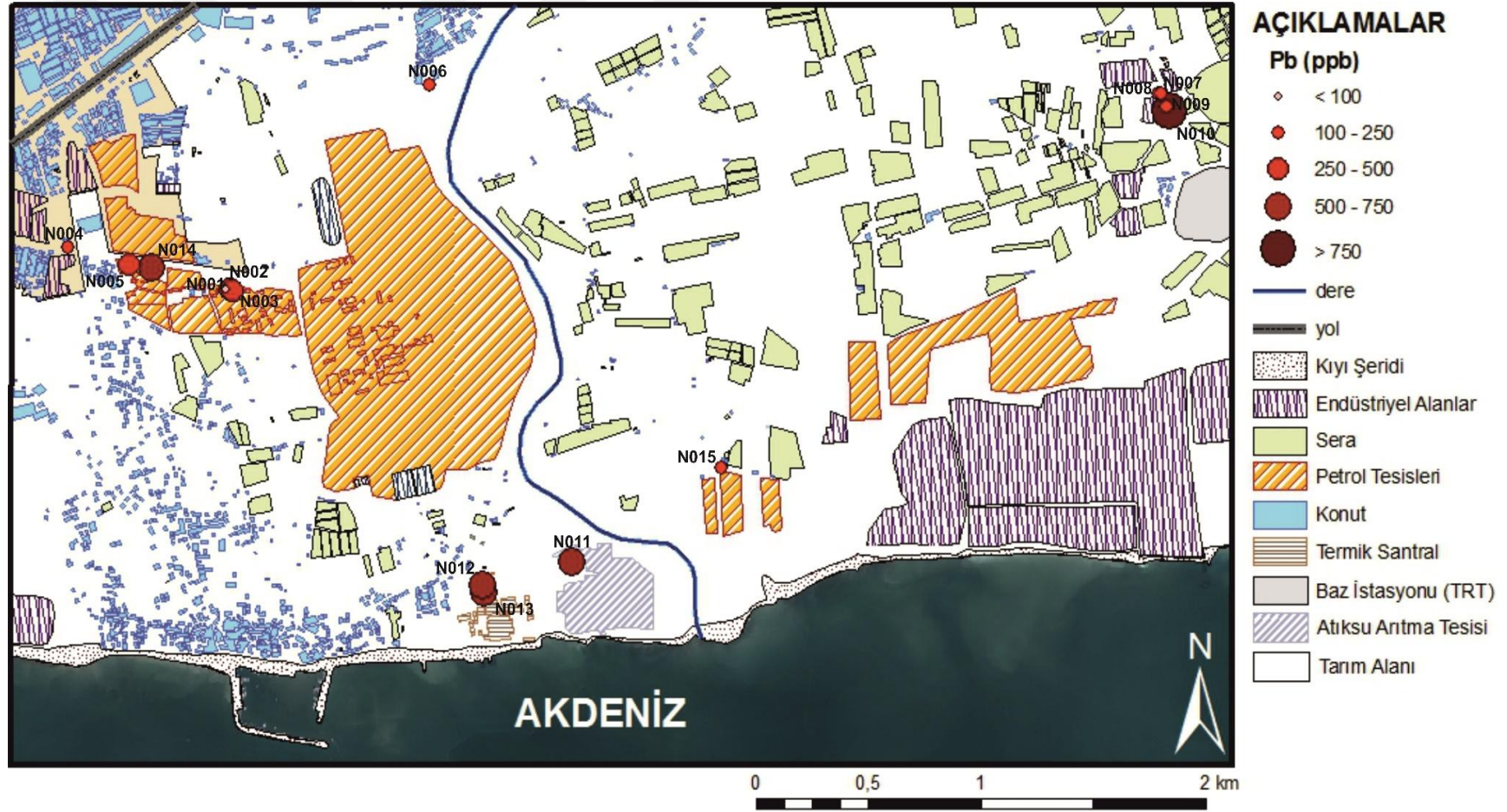
Şekil 4.34. N 009-N 012 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.35. N 013-N 015 kodlu örnekler için Kurşun'un (Pb) yıllara göre derişimi (ppb)



Şekil 4.36. 1993-2012 yılları arası örneklerdeki Kurşun (Pb) derişimlerini gösteren tematik harita



Şekil 4.37. 2003-2012 yılları arası örneklerdeki Kurşun (Pb) derişimlerini gösteren tematik harita

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. SONUÇLAR

Deliçay Deresi çevresinde, özellikle endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Kazanlı-Karaduvar Bölgesi'nde daha önce yapılmış araştırmalar ve bu çalışma, metal kirliliğinin söz konusu olduğunu göstermektedir.

Yaşları 21 ile 61 arası değişen toplam 15 ağaçtan örnekleme yapılmış; çalışma alanında uygun nitelikte ve sayıda ağaç bulunamamıştır. Ağaç sayısının azlığı ve mevcut ağaçların konumu sistematik örnekleme yapılamamasına sebep olmuştur.

Örneklerden alınan artım kalemleri, dıştan öze doğru 10 yıllık ve artık yıllar (10 yıldan az olan yıllar) ve öz bölgesi şeklinde parçalara ayrılmıştır. Bu parçalar ICP-MS ile analiz edilmiş, tüm örneklerde yıllara göre K, P, Cu, Mo, As ve Pb derişimleri tespit edilmiştir.

Ağaçta yıldan yıla biyokütle artışı farklı olabildiğinden, halka genişliği o oranda değişmektedir. Bu durum ağaçtan ağaca farklılık göstermektedir. Artım kalemleri yıllara göre parçalara ayrıldığında, farklı örnek ağırlıkları dolayısıyla farklı derişimler ortaya çıkmıştır. 1 mg örnekteki derişim standardını oluşturmak için, 1'e oranlanan örnek ağırlıkları ağırlık katsayısı olarak belirlenmiş ve derişimler ağırlık katsayıları ile çarpılmıştır.

Ağaç sayısının azlığı ve farklı tarihçelere sahip farklı faaliyetlerin bir arada olması, aynı yaşta ağaçlarla çalışılmasına imkan vermemiştir. Derişimlerde meydana gelen değişiklikler tüm örnekler için ortak olan, 1993-2002, 2003-2012 periyotları bazında incelenmiştir.

Analizler sonucu N 001, N002, N003, N006, N009, N010, N011, N012, N014 ve N015 kodlu örneklerde As, Mo, Cu ve Pb ağır metallerinde, özellikle 1973-2012 yılları arası yoğun birikimlere rastlanmıştır.

Servi ağacının (*Cupressus sempervirens*) yaş halkaları ile metal kirliliğinin izlenmesinde kullanıldığına dair literatür çalışmasına rastlanılmamıştır. Bitkide meydana gelen birikimin, topraktaki veya sudaki miktar ile oranlanması ya da kirlilik kaynaklarının net şekilde anlaşılabilmesi için bitkinin fizyolojisi, karakteristiği, stres altında davranışları, bulunduğu çevredeki geçmişi ve gelişiminin sürekli izlenmesi gerekmektedir. Ayrıca bitki dokuları arasındaki madde alışverişi ve yaş halkalarının her yöne eşit şekilde büyüme gösterip göstermediği de analiz sonuçlarını belirleyecektir.

Ağaçlardan fazla sayıda numune alınması, ağacı kurutabileceğinden tercih edilmemiştir. Örnek karşılaştırmaları da göstermiştir ki, aynı yerdeki 3 ağaçtan eş koşullarda alınan örneklerdeki biriken metal türleri ve derişimleri farklılık göstermektedir (örneğin N001, N002, N003).

Çalışmadaki tüm örneklerde K ve P derişimlerinin benzer şekilde öz bölgelerinden son yıllara doğru artış halinde olduğu gözlenmiştir. Karşılaştırmanın yapılacağı yıl aralığı olan 1993-2012 yılları arasında; Çizelge 4.3'ten anlaşılacağı üzere en yüksek K derişimi 1993-2002 ve 2003-2012 periyotlarında 33 N 004 örneğindedir.

Bitkilerde potasyum (K) birikimi gübre veya pestisit kullanımı ile ilişkilendirilebilir. Örneğin; en yüksek K birikimi gösteren 33 N 004 kodlu ağaç endüstriyel alanların, petrol tesislerinin arasında kalmış, tanker ve kamyon trafiğinin yoğun olduğu bir refüjdedir. Ancak bu ağacın bir tarımsal alanda bulunmamasından dolayı, K birikiminin kaynağı net olarak yorumlanamamaktadır. Potasyum (K)'un daha çok biyokütle yapısına katıldığı düşünülmektedir. 33 N 004 kodlu ağaç 56 yaşındadır ve K derişimindeki artışın bitki metabolizmasındaki yavaşlama ile beraber artan biyokütleden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Fosfor (P) birikimi çevredeki tarımsal faaliyetlerde kontrolsüz gübre kullanımı ile ilişkilendirilebilmektedir. Tüm örneklerde P derişiminin öz bölgelerinden son yıllara doğru artış halinde olduğu gözlenmiştir. 1993-2012 yılları arasında en yüksek P derişimi 1993-2002 periyodunda 33 N 010 ve 2003-2012 periyodunda 33 N 007 örneklerindedir. Tarımsal alandaki kontrolsüz gübre kullanımının, bitki dokularında birikime neden olduğu düşünülmektedir. 33 N 007 deki derişim son periyot olan 2003-2012 de 33 N 010 dan fazladır (Çizelge 4.3). Bunun nedeni, 33 N 010 kodlu ağacın yola daha yakın olması ve daha fazla kirliliğe maruz kalmış olması olabilir. Diğer kirleticilerin varlığı veya değişen toprak özelliklerinin P alımını negatif etkilediği düşünülmüştür.

Bakır (Cu) birikiminin nedeni olabilecek faaliyetler Çizelge 2.2, 2.3 ve Bölüm 2.1.1.1'de incelendiğinde ağaç çevresindeki faaliyetlerle bağlantılı olduğu düşünülmemektedir. Bununla birlikte bakırın pestisitlerin içeriğinde bulunması, ağacın bulunduğu çevrede kontrolsüz gübre, fungusit ve tarım ilaçlarının kullanımının birikime neden olmuş olabileceğini düşündürmektedir. Cu derişimlerinin son yıllara doğru artışta olduğu, bununla beraber değişkenlik gösteren grafiklerin de söz konusu olduğu söylenebilir. Tespit edilen en yüksek derişim 1993-2012 yılları arasında, 2003-2012 periyodunda 33 N 005 kodlu ağaçtır (4698,581 ppb). 33 N 005 kodlu ağaç Deliçayın kuzeybatısında bir petrol dolum tesisinin yola kenarında bahçe sınırındadır. 1993-2002 yılları arası en yüksek Cu derişimi ise N 015 nolu ağaçtır (1487,447 ppb). 33 N 015 kodlu ağaç için de bu yorumu yapmak mümkündür. Bir seranın yola bakan cepesinde bulunan 33 N 015 kodlu ağaçtaki birikimin de tarımsal alandaki aşırı pestisit kullanımının sonucu olduğu düşünülmektedir. 33 N 005 deki derişimin son periyot olan 2003-2012 de fazla olmasının nedeninin ağaç yaşı ile paralel metabolizmasının 33 N 015'e göre yavaş olması ile ilgili olabilir. 33 N 005 kodlu ağaç 49; 33 N 015 kodlu ağaç 21 yaşındadır. Bununla birlikte, 33 N 015 kodlu ağaçtan alınan artım kaleminin tüm örnek kuru ağırlığı ve 10 yıllık periyotlardaki parçaların kuru ağırlıkları 33 N 005'deki parçalardan fazladır. Çizelge 2.6'da normal şartlarda bitkideki Cu derişimleri incelendiğinde (normal şartlarda bitkide Cu derişimi 0,05-0,5 µg/g) bu örneklerde yoğun şekilde birikim olduğu görülmektedir.

Molibden (Mo)'in ağaç dokularında yıllara göre birikimleri değişkendir. Karşılaştırma aralığı olan 1993-2012 yılları arası örneklerin genelinde son yıllara doğru birikimde artış söz konusudur. Bununla birlikte derişimlerde keskin farklılıklar yoktur (Çizelge 4.3 ve Şekil 4.20-Şekil 4.23) 1993-2002 yılları arası en yüksek Mo derişimi 33 N 001 kodlu ağaçta (317,122 ppb); 2003-2012 yılları arası en yüksek derişim ise 33 N 005 kodlu ağaçta (262,441 ppb) tespit edilmiştir. 33 N 001 ve 33 N 005 kodlu ağaçlar yanyana iki farklı petrol dolum tesisinin bahçesinde bulunmaktadır. Ağaç dokularındaki mevcut Mo birikiminin, çevredeki petrol dolum tesislerinden kaynaklı sızıntılar, petrol-petrol türevi atıklarının ve tanker yıkama sularının toprağa/suya karışması gibi kirlilik kaynaklarının etkisi ile olduğu düşünülmüştür.

Bitkilerde arsenik (As) birikimi, söz konusu çevredeki faaliyetlerden, pestisit kullanımı, petrol tesisleri ve yakıt kullanımı ile ilişkilendirilebilir. En yüksek derişimlerin tespit edildiği örnekler 33 N 004 (1512,026 ppb) ve 33 N 006 (1151,432 ppb) kodlu örneklerdir. 33 N 004 kodlu örnek bir refüjde, 33 N 006 kodlu örnek, Çay Mahallesi İlköğretim Okulu bahçesinde yer almaktadır. Yakın çevrede arsenik kirliliğine sebep olabilecek etkili bir faaliyetin bulunmadığı durumlarda tespit edilen birikimler, bölgeyi sulayan Deliçay Deresi ve kollarının kirlilik yükünün, birikimde etkili olduğunu düşündürmektedir.

Çalışma alanındaki kurşun (Pb) kirliliğine sebep olabilecek faaliyetler olarak, petrol rafinerisi ve dolum tesisleri, pestisit kullanımı ve fosil yakıt kullanımı sayılabilir. Çalışılan ağaçların genelinde 1993-2012 yılları arası Pb birikiminde son yıllara doğru artış olduğu söylenebilir. Ülkemizde kurşunun benzin katkı maddesi olarak kullanımı 2006 yılından sonra yasaklanmıştır. Bu tarih göz önünde bulundurularak grafikler incelendiğinde, konum olarak yol kenarında bulunan 33 N 004, 33 N 005, 33 N 006, 33 N 008 ve 33 N 009 kodlu ağaçlarda 1993-2002 periyodundan 2003-2012 periyoduna geçildiğinde Pb derişimlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu doğrultuda, etkili kirlilik kaynağının araç trafiği olduğu söylenebilir.

Tüm örnekler değerlendirildiğinde, K, P, Cu, Mo, As ve Pb birikimleri ile çevredeki kaynaklar ilişkilendirilecek olursa, bölgedeki faaliyetlere paralel nitelikte, gübre ve pestisit kullanımı ve petrol dolum tesislerinin etkili olduğu söylenebilir.

Petrol tesislerinden toprağa/suya karışan tanker yıkama suları ile sızıntılar ve kontrolsüz gübre kullanımının yanı sıra bölgeye su temin eden Deliçay Deresi ve bağlantılarındaki kirliliğinde bu birikimlere etkisi olabileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Birikimlerin I. derecede sebepleri olarak bu durumlardan bahsedilebilir.

II. Derecede etkili olan durumların ise,

- Diğer kirlenici kaynaklarının mevcut toprak özelliklerini olumsuz etkilemiş olması sonucu topraktaki element döngüsünün bozulması
- Toprak özelliklerinin bozulması ile bitki köklerinden metal alımında etkili katyon değişim kapasitesi, şelatasyon gibi mekanizmalarda meydana gelen değişiklik
- Çevrede meydana gelen strese adapte olmaya çalışan bitkinin karakteristiğinin değişmesi ile makro elementler dediğimiz K ve P biriktirme eğilimi göstermesi olduğu düşünülmektedir.

## 5.2. ÖNERİLER

Metal kirliliğinin ağaç yaş halkalarının analiz edilmesi yoluyla incelenebilmesi için; bitki fizyolojisi, yaş belirleme ve örnekleme, çalışma alanının toprak/su özellikleri ve analizleri, alanda yürütülen faaliyetler ve kirleticiler çok iyi irdelenmelidir.

Bitki fizyolojisi, ağaç bünyesinde dokular arası metal geçişleri olup olmadığının anlaşılması bakımından önemlidir. Metallerin çözünürlüğü, toprak ve bitki bünyesindeki hareketliliği hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. Ancak bu sayede ağaç yaş halkasındaki birikimin güvenilir veri sağladığından emin olunabilir.

Yaş tespiti kirlilik kaynaklarındaki gelişmelere dair veri elde edebilmek bakımından önemlidir; bu sebeple bu işin net şekilde yapılabileceği cihaz, ekipman ve modellemelerden faydalanılmalıdır.

Çalışma yapılan ağacın bünyesindeki birikimin kirlilik kaynağını işaret edebilmesi için, kirletici faaliyetlerin sınırlı olduğu, pek çok etmenin bir arada bulunmadığı çalışma ortamları seçilmelidir.

Bu araştırmada birden fazla faaliyetin izlenmesi söz konusu olduğu ve faaliyetlerin tarihsel gelişimleri farklı olduğu için çeşitli yaşlarda ağaçlara ihtiyaç duyulmuştur. Tek bir faaliyetin etkisi izlenecekse, aynı yaş aralığındaki ağaçlar ile çalışmanın, karşılaştırmaya uygun konumdaki ve benzer fiziksel özellikteki örnekler seçmenin daha sağlıklı olacağı düşünülmektedir.

Çalışma alanında sistematik bir örnekleme yapılabilmesi için yeterli sayıda ve uygun nitelikte ağaç bulunmalıdır. İstatistiksel analiz ve haritalama çalışmaları için de örnek sayısı önemlidir.

## KAYNAKLAR

- Abou-Arab, A.A. K., Abou-Donia, M.A., "Heavy metals in Egiyption spices and medicinal plants and the effect of processing", *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48:2300–2304, (2000).
- Akbulut, S. ve Özkan, Z.C., "Dendrokronolojik Çalışmalarda Ağaçların Seçimi ve Yıllık Halka Ölçümleri", *Kafkas Üniversitesi Artvin Orman Fakültesi Dergisi* (2004):1-2, 84-88, (2004).
- Akkemik, Ü. " Dendrokronoloji İlkeleri - Biyolojik Temelleri – Yöntemleri - Uygulama Alanları", İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Orman Botaniği Anabilim Dalı, İstanbul, (2004).
- Akkemik, Ü., "Bitki Materyali I (*Gymnospermae*)", İ.Ü. Orman Fakültesi, Orman Botaniği Anabilim Dalı, (2011).
- Assuncao, A.G.L., Schat, H., Aarts, M.G.M., *Thlaspi caerulescens*, an attractive model species to study heavy metal hyperaccumulation plants, *New Phytologist*, 159(2), 351-360, (2003).
- Auburn, A.L. "Heavy Metal Soil Contamination." *Soil Quality – Urban Technical Note No:3*, (2000).
- Avcı, M., " Dendrokronoloji ve Coğrafyacılarnın Kuvaterner Çalışmaları Açısından Önemi", Türkiye Kuvaterner Sempozyumu (TURQUA VI) , İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 116, (2007).
- Aytuğ, B., İnceleme ve Soruşturmalarda Usulsüz Kesim Tespitleri (Seminer)1 Bolu Ormancılık Araştırma Enstitüsü, (1995).
- Baker, A.D., "Uptake of Cations and Their Transport Within The Plant", *Annual Proceedings of the Phytochemical Society of Europe*, No.21, 3-19, Academic Press, London, (1983).
- Baker, A.J.M. ve Brooks, R.R., "Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements–A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry, Biorecovery", 1, 81-126, (1989).
- Baker, A.J.M. ve Walker, P.L., "Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants", in: Shaw A.J. (Ed.), *Heavy metal tolerance in plants: Evolutionary Aspects*, CRC Press, Boca Raton, 155-177, (1990).
- Bakırcıoğlu, D., "Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini", Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Edirne, (2009).

- Basçı, N., “Cr (VI) İyonunun Süs Bitkileri Kullanılarak Toprakdan Gideriminin Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Adana, (2009).
- Başkaya, H.S. ve Teksoy, A., "Topraklarda Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği", I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu, Bursa, 763-771, (1997).
- Bayçu, G., Tolunay, D., Özden, H., Günebakan, S., “Ecophysiological and Seasonal Variations in Cd, Pb, Zn, And Ni Concentrations in The Leaves of Urban Deciduous Trees in Istanbul” Environmental Pollution, 143 (3): 545-554, (2006).
- Bedient, P.B., Rifai, H.S., Newell, C.J., "Ground water contaminated soil: Fundamentals, analysis, applications", Springer, Berlin Heidelberg (1994).
- Bergmann, W., Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen, Dritte, Erweiterte Auflage, Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart, (1992).
- Bozkurt, Y. ve Erdin, N., “Ağaç Teknolojisi”, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayını, Üniversite Yayın No: 3998, Fakülte No: 445, İstanbul, (1997).
- Bozkurt, Y. ve Erdin, N., “Odun Anatomisi”, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayını, Rektörlük, No: 4263, Fakülte No: 466, İstanbul, (2000).
- Brooks, R.R., “General Introduction. In: Brooks, R.R. (ed.). Plants That Hyperaccumulate Heavy Metals: Their Role in Phytoremediation, Microbiology, Archaeology, Mineral Exploration and Phytomining” CAB International, New York, 1–14, (1998).
- Campbell, P.G.C., Stokes, P.M., Galloway, J.N., “The effect of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals”, Heavy Metals In The Environment, Vo.2, 760-763, Heidelberg International Conference, CEP Consultants, Edinburgh, (1983).
- Clemens, S., “Toxic Metal Accumulation, Responses to Exposure and Mechanisms of Tolerance in Plants”. Biochimie, 88, 1707-1719, (2006).
- Çed, İzin Ve Denetim Şube Müdürlüğü, “Mersin 2012 İl Çevre Durum Raporu”, (2013).
- Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, “Çevresel Kirlilik İzleme Rehberi”, (2007).
- Demir, E. ve Özdemir, Z., “Kazanlı - Mersin Bölgesinde Cu, Mn, Zn, Cd ve Pb için Biyojeokimyasal Anomalilerin İncelenmesi ve Çevresel Ortamın Yorumlanması”, Jeoloji Mühendisliği Dergisi 37 (2), 119-140, (2013).
- Demir, Y., "Trafik Kaynaklı Ağır Metallerin Çam İğnelerindeki Birikimi", İBB Proje İstanbul, (2007).

- Deveci, T., "Gaziantep'te Atık Sulardan Etkilenen Toprak ve Bitkilerde Eser Element (Cu, Co, Mn ve Zn) ve Fe Konsantrasyonlarının ICP-MS ile Tayini", Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- Du Cros, E.T., Ducrey, M.,Barthelemy, D., Pichot, C., Giannini, R., Raddi, P., Roques,A., Sale Luis, J., Thibaut, B., Cypress A Practical Handbook, Studio Leonardo Florance, Italy, (1999).
- Ernst W.H.O., Verkleji JAC, Schat, H., "Metal Tolerance in Plants", Acta Bot Neerl 41: 229-248, (1992).
- Fritts, H. C., "Tree Rings and Climate", Academic Press London, (1976).
- Fritts, H. C., "Tree Rings and Climate", The Blackburn Press, New Jersey, U.S.A., (2001).
- Genç, M., "Ormancılık Bilgisi", SDÜ Orman Fakültesi, Orman Mühendisliği Bölümü, Isparta, (2008).
- Gönülsüz, E. ve Mordoğan, N., "Şeftali Bahçelerindeki Ağır Metal Kirliliğinin Belirlenmesi", Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 37:67-76 (2000).
- Güler, C., Alpaslan M., Kurt, M.A., Temel, A., "Deciphering factors controlling trace element distribution in the soils of Karaduvar industrial-agricultural area (Mersin, SE Turkey)" Environ Earth Sci., 60:203-218, (2010).
- Güler C., Kaplan, V., Akbulut, C., " Sapatial distrubution patterns and temporal trends of heavy-metal concentrations in a petroleum hydrocarbon-contaminated site: Karaduvar coastal aquifer (Mersin, SE Turkey)", Environ Earth Sci 70:943-962, (2013).
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu Z., "Çevresel ve Biyolojik İzleme ve Değerlendirme", Çevre Sağlığı Temel Kaynaklar Dizisi, No:7, Ankara, (1994).
- Güler, Ç. ve Çobanoğlu Z., "Toprak Kirliliği", Çevre Sağlığı Temel Kaynaklar Dizisi, No:40, Ankara, (1997).
- Güzel, E.U., "Ağır Metallerin Kil Mineralleri Tarafından Tutulması ve Bitkiler Tarafından Alınması, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi, Kahramanmaraş, (2006).
- Hagemeyer, J. ve Hubner, C., "Radial Distributions of Ph In Stems of 6-Year-Old Spruce Trees (*Picea abies* L.) Grown For 2 Years in Ph-Contaminated Soil", Water, Air, Soil Pollution, 111:215-224, (1999).
- Halilova, H., "Mikroelementlerin Biyokimyası", Tarım ve Köy İşleri Dergisi III, 52-53, Ankara, (1996).

- Hana, W.J. ve Grant C.L., "Spectrochemical Analysis Of The Foliage Of Certain Trees And Ornamentals For 23 Elements" Bull Torrey Bot Club. 89: 293-302, (1962).
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., "Metallerin Çevresel Etkileri –I", İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (2003).
- Kantarıcı, D.M., "Toprak İlimi", İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları, İstanbul, (2000).
- Karademir, M. ve Toker M.C., "Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim ve Bitkilerde Egzoz Gazlarından Gelen Kurşun Birikimi", II.Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara, sf. 699-711, (1995).
- Kardell, L. ve Larsson,J., "Lead and Cadmium in Oak Tree Rings (*Quercus robur* L)", Allen Press on Behalf of Royal Swedish Academy of Sciences, Ambio, Vol. 7, No. 3 (1978), 117-121, (2010).
- Karpuzcu M., "Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü" Ankara, (1996).
- Kirchner, P., Biondi, F., Edwards, R., McConnell J.R., "Variability of trace metal concentrationsin Jeffrey pine (*Pinus jeffreyi*) tree rings from the Tahoe Basin, California, USA", J for Res 13:345-356, (2008).
- Köleli, N. ve Halisdemir, B., "Distribution Of Chromium, Cadmium, Nickel And Lead In Agricultural Soils Collected From Kazanlı-Mersin, Turkey", Int. J. Environment and Pollution, Volume 3, No:4, (2005).
- Kumbur, H., Özsoy, H.D., Özer Z., "Mersin İlinde Tarımsal Alanlarda Kullanılan Kimyasalların Su Kalitesi Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi", Ekoloji Dergisi, Sayı:17, 54-58, (2008).
- Kurt, M.A., Alpaslan, M., Temel, A., Güler, C., "Deliçay ile Tarsus (Berdan) Çayı Arasındaki Bölgede Yer Alan Kuvaterner Sedimanlarının Mineralojik ve Jeokimyasal Özellikleri", Türkiye Jeoloji Bülteni, Cilt 57, Sayı 1, (2014).
- Langille, W.M. and MacLean, K.S., "Some essential nutrient elements in forest plants as related to species,plant part, season and location", Plant Soil, 45: 17-26, (1976).
- Lepp, NW., "The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns" Environmental Pollution Volume 9, Issue 1, July Pages 49-61, (1975).
- Lindsay W.L., "Chemical Equilibria in Soils", Wiley-Interscience, (1979).
- Luczak, B. Fixation of Pb-Cations By two Different Types of Clays from the Polish Lowland in Warsaw's Surroundings. 01.09.2006. (1998).



- Maeglin, R., Increment Cores (How to Collect, Handle and Use Them), Forest Products Lab., General Technical Report FPL 25, Madison, USA, (1979).
- Majumdar, S.J., Halma, J.R., Cline, W.S., Rieker, D., Deahler, C., Zelnick, R.W., Saylor, T., Geist, S., "Tree Ring Growth And Elemental Concentrations In Wood Cores Of Oak Species In Eastern Pennsylvania: Possible Influences Of Air Pollution And Acidic Deposition" Environmental Technology, Vol. 12, 41-49, (1991).
- Marschner, H., "Mineral Nutrition Of Higher Plants", 2nd Edition, Academic Press, London, UK., (1995).
- Marschner, H.. "Nutrient Mobility, Root Growth and Root Induced Changes in the Rhizosphere as Factors of Nutrient Ability in Soils of Semiarid and Arid Areas", Proc. 17th Coll. Intern. Pot. Inst. Bern. 107–128 (1983).
- Meisch, H.U., Kessler, M., Reinle, W., Wagner, A., "Distribution of Metals In Annual Rings Of The Beech (*Fagus sylvatica*) As An Expression Of Environmental Changes, Experientia, 42:537-542, (1986).
- Mengel, K. ve Kirkby, E.A., "Principles of Plant Nutrition", 4th Edition, International Potash Institute-IPI, Bern, Switzerland, (1987).
- Merev, N., Odun Anatomisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 209, Fakülte Yayın No: 31, Trabzon, (2003).
- Minlin, N.. "Specific Sorption of Changeable Charge Surface of Minerals in Soil to Heavy Metals". Bulletin of Soils, 16: 138–141(1985).
- Mirsal I.A., "Soil pollution: Origin, Monitoring and Remediation", Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (2004).
- Misra, M.K., Ragland, K.W., Baker, A.J., "Wood Ash Composition As a Function of Furnace Temperature, Biomass Bioenergy, 4:103-116, (1993).
- Nabais, C., Freitas, H., Hagemeyer, J., "Dendroanalysis: a tool for biomonitoring environmental pollution?", Elsevier, The Science of the Total Environment, 232, 33-37, (1999).
- Namlı, A., 'Toprakta Ağır Metal Kirliliği ve Giderilme Yöntemleri Ders Notları', Ankara, (2014).
- Nuhoğlu, Y., "A New Approach to Air Pollution Determination Using Annual Rings: Dendro-Chemical Elemental Analysis of Annual Rings by SEM-EDS", Polish Journal of Environmental Studies Vol. 15, No. 1, 111-119, (2006).
- Okçu, M., Tozlu, E., Kumlay, M.A., Pehlivan, M., "Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri", Alınteri Dergisi 17 (B) – 2009, 14-26, ISSN:1307-3311, (2009).

- Özay, C. ve Mammadov, R., “Ağır Metaller ve Süs Bitkilerinin Fitoremediasyonda Kullanılabilirliği”, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 15(1) 67-76 (2013).
- Özkan, Z. C. ve Terzioglu, S., “Dendrokronoloji ve Uygulama Alanları”, I. Ulusal Ormancılık Kongresi, Ankara, s. 397-405, (2001).
- Pavlova, D. K. ve Alexandrov, S. N., “Metal Uptake in Some Plants Growing on Serpentine Areas in the Eastern Rhodopes Mountains (Bulgaria)”, Ot Sistemik Botanik Dergisi, 10(2):13,30. (2003).
- Pınarcı, E. ve Çetin, H., “Haç Gediği Heyalanının (Karaisalı/Adana) Ağaç Halkaları Yöntemiyle Analizi”, Ç.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Cilt:27-1, (2012).
- Rascio, N. ve Navari-Izzo, F., “Heavy Metal Hyperaccumulating Plants: How and Why do They do it? And What Makes them so Interesting?” Plant Science, 180, 169-181, (2011).
- Raskin, I., Smith, R.D., Salt, D.E., “Phytoremediation of Metals: Using Plants to Remove Pollutants From the Environment” Current Opinion in Biotechnology, 8, 221-226, (1997).
- Reeves, R.D., Baker, A.J.M., "Metal– Accumulating Plants. in: Raskin, I. Andensley, B.D.,Eds. Phytoremediation of Toxicmetals: Using Plantstoclean–Upthe Environment", John Wiley and Sons, New York, 193–230, (2000).
- Rether, A., "Entwicklungund Charakterisierung wasserlöslicher Benzoylthioharnstofffunktionalisierter Polymere zur selektiven Abtrennung von Schwermetallionen aus Abwässern und Prozesslösungen", Doktora Tezi, Münih Teknik Üniveritesi, (2002).
- Ross, S.M., “Toxic Metalsin Soil-Plant Systems”, John Wiley&Sons, (1996).
- Sabuncu, R. ve Çalışkan, S., “Akdeniz Servisinin (*Cupressus sempervirens* L.) Ekolojisi ve Silvikültürü”, (2007).
- Sağlam, T., Bahtiyar, M., Cangir C., Tok, H.A., “Toprak Bilimi,” Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi, 1, 2-3,17-23, (1993).
- Salomons, W. ve Förstner, U., "Metals in the Hydrocycle", Springer-Verlag (1984).
- Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar Nanda, P.B.A., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I. ve Raskin, I., “Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals From the EnvironmentUsing Plants” Bio/Technology, 13, 468-474, (1995).
- Sauve, S., McBride, M., Hendershot, W., “Soil Solution Speciation of Lead (II): Effects of Organic Matter and pH” Soil Science Society American Journal, 62(3), 553–846. (1998).

- Saygıdeğer, S., "Lycopersicumesculentum L. bitkisinin çimlenmesi ve gelişimi üzerinde kurşunun etkileri", 2. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, Ankara, sf. 588-597, (1995).
- Scheidegger, A.M., Lamble, G.M., Sparks, D.L.. "Spectoscopic Evidence for the Formation of Mixed-Cation Hydroxide Phases upon Metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides. Journal of Colloid and Interface Science". 186, 118–128. (1996).
- Shuman, L.M., "Zinc, Manganese and Copper in Soil Fractions. Soil Science, 127: 10–17, (1979).
- Singh, S. P., Ma, L.Q., Harris, W.G. 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay. Journal of American Quality. 30: (1961–1968).
- Singh, O.V., Labana, S., Pandey, G., Budhiraja, R. ve Jain, R.K., "Phytoremediation: An Overview of Metallic Ion Decontamination from Soil", Applied Microbiology and Biotechnology, 61, 405-412, (2003).
- Stevens, D., Managing Cadmium in Vegetables. Vegenotes July. (2003).
- Stigliano, W.M. ve Anderberger, S., "In Industrial Metabolism – Restructuring for Sustainable Development", Ayres, R.U. and sitaottis, U.E., Eds., United Nations University Press, Tokyo, (1993).
- Stokes, M.A. ve Smiley, T.L., "An Introduction to Tree-Ring Dating", The University of Arizona Press, Tuscon, (1996).
- Tendel, J., Wolf, K., "Distribution of Nutrients And Trace Elements In Annual Rings of Pine Trees (Pinus silyestris) As An Indicator Of Environmental Changes", Experientia, 44:975-980, (1988).
- Terzi, H., Yıldız, M., "Ağır Metaller ve Fitoremediasyon: Fizyolojik ve Moleküler Mekanizmalar", Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, AKÜ-FEBİD 11 (2011) 011001, 1-22, Afyonkarahisar, (2011).
- Thy, P., Jenkins, B.M., Grundvig, S., Shiraki, R., Leshner, C.E., "High Temperature Elemental Losses and Mineralogical Changes In Common Biomass Ashes", Fuel 85:783-795, (2006).
- Türkoğlu B., "Toprak Kirlenmesi ve Kirlenmiş Toprakların Islahı", Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, (2006).
- Tyler, G., "Leaching of Metals from the A-Horizon of a Spruce Forest Soil", Water, Air and Soil Pollution, 15, 353-369, (1981).
- Yıldız, N., "Toprak ve Bitki Ekosistemindeki Ağır Metaller", Yüksek Lisans Ders Notları, Erzurum, (2004).

Yokaş, İ., Tuna, A.L., Bürün, B., Yağmur, B., Hakerlerler, H., Kılınc, R., Köşkeroglu, S., “Research on Pollution Caused by Thermal Power Plants in Muğla”, International Meeting on Soil Fertility Land Management and Agroclimatology, Turkey, 997-1005, (2008).

Wang, C.X., Mo, Z., Wang, H., Wang, Z.J., Cao, Z.H., “The Transportation, Time-Dependent Distribution of Heavy Metals in Paddy Crops”, Chemosphere. 50: 717–723 (2003).

Watmough, S.A. ve Hutchinson, C., "A Comparison Of Temporal Patterns In Trace Metal Concentration In Tree Rings Of Four Common European Tree Species Adjacent To A Cu-Cd Refinery", Water, Air and Soil Pollution, 146:225-241, (2003).

Webber, J., “Trace metals in agriculture” In: Lepp NW, editor. Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment, vol. II. London New Jersey: Applied Sci Publ, 84-159, (1981).

Zhang, M.K., He, Z.L., Calvert, D.V., Stoffella, P.J., Yang, X. E., Li, Y. C. Phosphorus and Heavy Metal Attachment and Release in Sandy Soil Aggregate Fractions. 97: 1158–1167 (2003).

[www.agenturzwo.de](http://www.agenturzwo.de) , 2014

[www.agrochem.com](http://www.agrochem.com), 2014

[www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov), 2014

[www.brittanica.com](http://www.brittanica.com) , 2014

[www.csb.gov.tr](http://www.csb.gov.tr) , 2014

[www.cygm.gov.tr](http://www.cygm.gov.tr) , 2014

[www.drt.com.tr](http://www.drt.com.tr) , 2014

[www.epa.gov](http://www.epa.gov), 2014

[www.esrefatabey.com.tr](http://www.esrefatabey.com.tr), 2014

[www.icpmslab.mersin.edu.tr](http://www.icpmslab.mersin.edu.tr) , 2014

[www.inchem.org](http://www.inchem.org), 2014

[www.noaanews.noaa.gov](http://www.noaanews.noaa.gov) , 2014

[www.tarimziraat.com.tr](http://www.tarimziraat.com.tr) , 2014

[www.users.rcn.com](http://www.users.rcn.com) , 2014

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Gamze AYHAN

**Doğum Tarihi:** 12/09/1986

**Öğrenim Durumu:** Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Fen Bilimleri	Niğde Anadolu Lisesi	1997-2004
Lisans	Çevre Mühendisliği	Çukurova Üniversitesi	2005-2009
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2010-2015

### Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Çevre Mühendisi (Mersin Şube Sorumlusu)	GÖKER ÇEVRE VE DANIŞMANLIK HİZMETLERİ	2011-2013
İş Güvenliği Uzmanı	ÇAĞ İŞ SAĞLIĞI VE GÜVENLİĞİ	2014-