

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KOCAELİ ATMOSFERİNDE AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN**  
**LİKENLER KULLANILARAK İZLENMESİ**

**SİNEM YAŞA**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KOCAELİ ATMOSFERİNDE AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN**  
**LİKENLER KULLANILARAK İZLENMESİ**

**SİNEM YAŞA**

**Dr.Öğr.Üyesi Seda Aslan KILAVUZ**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

**Prof.Dr. M.Salim ÖNCEL**

**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi**

**Doç.Dr. Bilge ÖZBAY**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**



**Tezin Savunulduğu Tarih: 09.07.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Kocaeli 1960'lardan beri yoğun endüstrileşmeyle birlikte, hızlı nüfus artışı ve düzensiz kentleşmeyle karşı karşıyadır. Bu nedenle bölgede çok çeşitli çevre kirliliği meydana gelmektedir. Kocaeli'nde metal, petrokimya, çimento, otomotiv, gübre, boya ve gıda gibi birçok büyük ve küçük ölçekli endüstriyel tesis yer almaktadır. Bu çalışma ile endüstrilerin Kocaeli atmosferindeki ağır metal kirliliklerinin analiz edilmesi amaçlanmıştır. Analizler ICP-MS cihazıyla Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümünde yapılmıştır. Veriler analiz edilip yapılan çalışmalar ve literatürle karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Seda Aslan KILAVUZ'a teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışması sırasında analizler konusunda destek veren Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Öğr. Üyesi Sn. Prof. Dr. İrfan YOLCUBAL'a, liken örneklerinin temin edilmesinde emeği geçen Ayşenur ZORLU ve Burcu ERGÜN'e, çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Merve ANAÇ ve Canan ŞEN'e teşekkür ederim.

Tez savunmamda değerli katkılarını sunan jüri üyesi hocalarım Sn. Prof. Dr. M. Salim ÖNCEL ve Sn. Doç.Dr. Bilge ÖZBAY'a teşekkür ederim.

Beni yetiştirip bugünlere getiren, benden desteklerini esirgemeyen, her koşulda yanımda olan Anne, Babama, beni her zaman destekleyen Nişanlım'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Destek Birimi tarafından KOU BAP 2017/006 nolu proje ile maddi olarak desteklenmiştir.

Haziran-2019

Sinem YAŞA

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLOLAR DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1.GENEL BİLGİLER .....	3
1.1. Hava Kirliliği.....	3
1.2. Hava Kirleticileri .....	5
1.2.1. Gaz kirleticiler .....	5
1.2.2. Kalıcı organik kirleticiler.....	5
1.2.3. Ağır metal kirleticileri .....	6
1.2.4. Partiküler madde .....	6
1.3. Hava Kalitesi Ölçüm Yöntemleri .....	6
1.3.1. Pasif örnekleyici .....	6
1.3.2. Aktif örnekleyiciler.....	7
1.3.3. Otomatik analizörler .....	7
1.3.4. Uzaktan algılayıcılar .....	7
1.3.5. Biyoindikatörler .....	7
1.4. Ağır Metaller .....	8
1.4.1. Ağır metallerin kullanım alanları ve emisyon kaynakları .....	10
1.4.2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri.....	11
1.5. Likenler ve Özellikleri.....	13
1.5.1. Likenler ve hava kirliliği .....	15
1.5.2. Likenlerin ağır metal birikimi.....	16
1.6. Türkiye ve Dünya’da Konuyla ilgili Literatürde Yapılan Örnek Çalışmalar .....	17
2. MATERYAL METOT.....	23
2.1. Çalışma Alanı .....	23
2.2. Örnekleme İstasyonlarının Seçimi ve Örnekleme Yöntemi.....	24
2.3. Çalışmada Kullanılan Mevcut Sistemlerin Test Edilmesi.....	28
2.4. Element Analizleri.....	29
2.4.1. Element analizleri için numunelerin temizlenmesi, yıkınması ve kurutulması .....	29
2.4.2. Element analizleri için liken örneklerinin çözündürülmesi .....	30
2.4.3. Elementlerin analizinde kullanılan analitik yöntem .....	31
2.4.4. Verilerin kalite kontrol çalışmaları .....	33
2.5. Verilerin Değerlendirilmesi .....	37
2.5.1. Kümeleme analizi .....	37
2.5.2. Korelasyon analizi .....	37

2.5.3. Faktör analizi .....	37
2.6. Kirlilik İndeksi Faktörü ve Kirlilik Yük İndeksi .....	38
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	39
3.1. Element Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi .....	42
3.2. Kirlilik İndeksi Faktörü ve Kirlilik Yük İndeksi Hesaplaması .....	59
3.3. Korelasyon ve Kümeleme Analizi .....	61
3.3.1. Tüm örnekleme noktaları için kümeleme analizi .....	61
3.3.2. Endüstriyel bölge .....	64
3.3.3. Kentsel – Yarıkentsel bölge .....	66
3.3.4. Kırsal bölge .....	68
3.4. Faktör Analizi .....	70
3.5. Literatür ile Karşılaştırma .....	71
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	75
KAYNAKLAR .....	78
EKLER .....	86
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER .....	91
ÖZGEÇMİŞ .....	92

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Xanthoria parietina türü liken .....	14
Şekil 2.1. Kocaeli ili haritası .....	23
Şekil 2.2. Liken örneklerinin toplandığı bölgeler .....	24
Şekil 2.3. Liken örneklerinin toplandığı noktalar .....	25
Şekil 2.4. Liken örneklerinin toplanması .....	29
Şekil 2.5. Element analizleri için örneğin hazırlanması.....	30
Şekil 2.6. Liken örneklerinin çözündürme işlemi .....	31
Şekil 3.1. Bölgelerin kırsal alana oranı .....	41
Şekil 3.2. Sodyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	42
Şekil 3.3. Kalsiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	43
Şekil 3.4. Alüminyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	43
Şekil 3.5. Demir elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	44
Şekil 3.6. Titanyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	45
Şekil 3.7. Arsenik elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	45
Şekil 3.8. Kadmiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	46
Şekil 3.9. Magnezyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	47
Şekil 3.10. Potasyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	47
Şekil 3.11. Vanadyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	48
Şekil 3.12. Krom elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	49
Şekil 3.13. Mangan elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	50
Şekil 3.14. Kobalt elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	50
Şekil 3.15. Nikel elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	51
Şekil 3.16. Bakır elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	51
Şekil 3.17. Çinko elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	52
Şekil 3.18. Stronsiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	53

Şekil 3.19. Baryum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	53
Şekil 3.20. Kalay elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	54
Şekil 3.21. Antimon elementinin Kocaeli İlinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	55
Şekil 3.22. Kurşun elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	56
Şekil 3.23. Cıva elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ ).....	56
Şekil 3.24. Talyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı( $\mu\text{g/g}$ ).....	57
Şekil 3.25. Liken örneklerinin analizinden elde edilen element konsantrasyonlarının sonuçları.....	58
Şekil 3.26. Örnekleme noktalarının kirlilik yük indeksi.....	59
Şekil 3.27. Kocaeli ilinin kirlilik yük indeksine göre yoğunlukları.....	60
Şekil 3.28. Tüm örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı.....	62
Şekil 3.29. Endüstri örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı.....	64
Şekil 3.30. Kentsel- Yarıkentsel örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı.....	66
Şekil 3.31. Kırsal örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı.....	68

## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1	Elementlerin doğal kaynakları .....	3
Tablo 1.2.	Metallerin antropojenik emisyon kaynakları .....	4
Tablo 1.3.	Ağır metallerin doğal kaynakları .....	9
Tablo 1.4.	Ağır metallerin antropojenik emisyon kaynakları .....	9
Tablo 1.5.	Endüstriyel atıklarda toksik metaller .....	11
Tablo 1.6.	Kronik toksikliklerin klinik yönleri .....	12
Tablo 2.1.	Örnekleme noktaları ve özellikleri .....	26
Tablo 2.2.	Çalışmada analiz edilen parametreler için kullanılan ekipmanlar .....	28
Tablo 2.3.	ICP MS'in çalışma koşulları .....	33
Tablo 2.4.	ICP/MS ile analiz edilen elementlerin validasyon değerleri .....	35
Tablo 2.5.	IAEA-336 liken referans materyalinin sertifika ve analiz Değerleri (mg/kg).....	38
Tablo 3.1.	Elementlerin istatistiksel değerleri (µg/g) .....	39
Tablo 3.2.	Örnekleme bölgelerindeki ortalama element konsantrasyonları (µg/g kuru ağırlık) ve standart sapma değerleri .....	40
Tablo 3.3.	Bölgelerin kırsal alana oranı .....	42
Tablo 3.4.	Alanların kirlilik derecesine ve yoğunluğuna göre PIF değerleri.....	60
Tablo 3.5.	Tüm örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi.....	63
Tablo 3.6.	Endüstri örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi.....	65
Tablo 3.7.	Kentsel-Yarıkentsel örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi.....	67
Tablo 3.8.	Kırsal örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi .....	69
Tablo 3.9.	Faktör analizi .....	71
Tablo 3.10.	Communalities değerleri.....	71
Tablo 3.11.	Sonuçların literatür ile karşılaştırılması.....	74



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Ba	: Baryum
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Cr	: Krom
Co	: Kobalt
Cu	: Bakır
Fe	: Demir
Hg	: Cıva
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Mo	: Molibden
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel
Pb	: Kurşun
Sb	: Antimon
Sn	: Kalay
Sr	: Stronsiyum
Ti	: Titanyum
Tl	: Talyum
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
Zn	: Çinko

### Kısaltmalar

HCl	: Hidroklorik Asit
HF	: Hidrojen Florür
HNO <sub>3</sub>	: Nitrik Asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: Hidrojen Peroksit
ICP-MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IAEA-336	: International Atomic Energy Agency-336
ppm	: Parts per million
SRM	: Standart Referans Madde
µg / g	: mikrogram / gram

## KOCAELİ ATMOSFERİNDE AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN LİKENLER KULLANILARAK İZLENMESİ

### ÖZET

Hava kirliliği günümüzde sanayileşme ve şehirleşmeye bağlı olarak artmaktadır. Kocaeli'nin en önemli sanayi şehirlerinden biri olması ve yoğun nüfusu nedeniyle hava kirliliğinin yoğun görüldüğü bölgelerden biridir. Kocaelide yapılan bu çalışmada atmosferik ağır metal kirliliği *Xanthoria parietina* türü likenler kullanılarak izlenmiştir. Kocaeli ilinin 50 noktasından liken örnekleri toplanmış ve bu noktalar endüstriyel, kırsal, kentsel, kırsal-endüstriyel ve kentsel-endüstriyel olmak üzere 5 bölgeye ayrılarak liken örneklerinde ağır metal seviyeleri belirlenmiştir. Liken örnekleri m.kroalgada çözündürüldükten sonra İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrofotometresi (ICP-MS)'de analiz edilmiştir. Kirletici kaynaklarının hava kirliliğiyle ilişkilerini belirlemek için korelasyon, kümeleme ve faktör analizi yapılmıştır. Element konsantrasyonları 0,018 µg/g Tl (İzmit-Bağçeşme) ve 12258 µg/g K (Köseköy) arasında bulunmuştur. Dilovası, Yahyakaptan ve Köseköy bölgelerinde antropojenik elementler daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. En düşük konsantrasyonlar ise İzmitde (Bağçeşme) ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre emisyon kaynakları fosil yakıtlar, toprak elementleri, çimento endüstrisi, demir-çelik endüstrisi ve trafikten kaynaklanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler** : Ağır Metal, Hava kirliliği, ICP-MS, Liken.

## INVESTIGATION OF SPATIAL DISTRIBUTION OF ATMOSPHERIC HEAVY METAL POLLUTION LEVELS IN KOCAELI

### ABSTRACT

Today, air pollution is increasing due to industrialization and urbanization. Kocaeli is one of the most important industrial cities and it is one of the regions where air pollution is intense due to its dense population. In this study conducted in Kocaeli, atmospheric heavy metal pollution was observed by using *Xanthoria parietina* type lichens. Lichen samples were collected from 50 points of Kocaeli province and these points were divided into 5 regions as industrial, rural, urban, rural-industrial and urban-industrial and the heavy metal levels were determined in these samples. The lichen samples were dissolved in the microwave and then dissolved samples were analyzed in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometer (ICP-MS). Correlation, clustering and factor analysis were conducted to determine the relationship between pollutant sources and air pollution. Element concentrations were between 0.018  $\mu\text{g/g}$  Tl (İzmit-Bağçeşme) and 12258  $\mu\text{g/g}$  K (Köseköy). Anthropogenic elements were found in higher concentrations in Dilovası, Yahya Kaptan and Köseköy regions. The lowest concentrations were measured in İzmit (Bağçeşme). According to the results, the sources of emissions are fossil fuels, soil elements, cement industry, iron and steel industry and traffic.

**Keywords:** Heavy metal, Air pollution, ICP-MS, Lichen.

## **GİRİŞ**

Hava kirliliği, insan yapımı faaliyetlerden veya doğal süreçlerden kaynaklanan insan ve çevre üzerinde olumsuz etkilere neden olan atmosferdeki maddelerin varlığıdır. Başka bir deyişle, zararlı maddelerin tahliyesiyle havanın kirlenmesidir. Gün geçtikçe, hava kirliliği tüm dünyada çok ciddi bir sorun haline gelmektedir. Antropojenik ve doğal faaliyetler sonucu atmosfere yayılan gazlar veya partikül maddeler birçok mevcut ve potansiyel çevresel soruna neden olmaktadır. Hava kirliliği küresel olarak insan sağlığı ve refahı ile çevresel ekosistemi etkileyen önemli bir sorundur. Bu sorunun en önemli kaynaklarından biri ağır metallerdir. Ağır metaller doğada iz elementler olarak bulunurlar ve insan vücudunda birikebilirler. Bazı iz elementler insan vücudu için gerekli olup fazla birikmesi halinde toksik etki gösterken, bazı metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile toksik etkiye sebep olabilmektedir. Daha ileri seviyelerde maruziyet sonucu ise merkezi sinir sistemi olmak üzere demans, nörolojik bozukluklar ve kardiyovasküler hastalıklar gibi birçok hastalıklara sebep olmaktadır. En önemli sağlık sorunu ise bazı metallerin kanser yapıcı olmalarıdır. Öte yandan ağır metallerin bazıları bitkiler ve diğer canlılar için mikro besin maddesidir.

Ağır metaller doğal ve antropojenik kaynaklardan yayılabilmektedirler. Doğal olarak volkanlar ve orman yangınları, antropojenik olarak en çok endüstriyel tesisler, fosil yakıt yanması, evsel ısınma ve trafik kaynaklıdır. Gaz ve partikül halinde yayılan ağır metaller rüzgarın etkisiyle çok uzak noktalara taşınabilirler.

Hava kirliliği örneklemede kullanılan 5 yöntem vardır. Bunlar; aktif ve pasif örnekleyciler, otomatik analizörler, uzaktan algılayıcılar ve biyoindikatörlerdir. Biyoindikatörler diğer analiz yöntemlerine göre düşük maliyetli ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. Liken ve karayosunu gibi biyolojik biriktiriciler en yaygın kullanılan biyoindikatörlerdir. Likenler kök ve gövdeleri olmadığından besin maddesini atmosfer girdileriyle sağlamaktadır. Likenler geniş bir coğrafyaya yayılmış olması, hava koşullarına dayanıklı ve kirliliğe karşı duyarlı

olmasından dolayı ağır metal analizinde sıklıkla tercih edilmektedirler (Çobanoğlu,2015).

Kocaeli en önemli sanayi şehirlerindedir ve sanayileşme arttıkça hava kirliliği de buna bağlı olarak artmaktadır. Kocaeli’nde hava kirliliğinin likenlerle izlenmesiyle ilgili olarak Demiray Doğrul ve diğ., (2012) tarafından sadece bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada kısıtlı sayıda liken örneği toplanmış ve sınırlı sayıda element analizi yapılabilmıştır. Bu tez çalışmasında örneklem ve element sayısı artırılarak hem hava kirliliğinin bölgesel dağılımında çözünürlük artırılmış hemde kaynaklar daha iyi ayırt edilebilmiştir. Öte yandan yaklaşık 10 yıl sonra yapılan bu çalışma ile kirliliğin ne ölçüde değiştii de irdelenmiştir.

Bu çalışmada Kocaeli’nde bulunan endüstriyel, kentsel, kırsal, kırsal-endüstriyel ve kentsel-endüstriyel olarak gruplandırılmış 5 bölgede, toplam 50 noktada toplanan *Xanthoria parietina* türü liken örneklerinde atmosferik ağır metal çökeli mi belirlenerek Kocaeli’nde atmosferik ağır metal çökeli minin bölgesel dağılımı ortaya konmuştur. Çalışma kapsamında bölgesel dağılımın yanısıra ağır metal emisyonlarının kaynakları da belirlenmiştir.

## 1.GENEL BİLGİLER

### 1.1. Hava Kirliliği

Hava kirliliği soluduğumuz atmosferde gaz, toz, duman, koku şeklinde bulunanilecek olan kirleticilerin insan ve diğer canlılar ile eşyaya zarar verici miktara yükselmesi olarak tanımlanmaktadır (Başar ve diğ., 2005).

Hava kirliliği doğal ve antropojenik kaynak olarak ikiye ayrılır. Orman yangını ve volkan püskürmeleri doğal kaynaklara örnek olarak verilebilmektedir (URL-7). Antropojenik kaynaklarda kendi içinde ikiye ayrılır. Bunlar sabit ve hareketli kaynaklardır. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan kirlilikler, yerleşimden kaynaklanan kirlilikler ve madencilik faaliyetiyle oluşan kirlilikler sabit kaynaklara örnek verilebilir. Nüfusa paralel olarak artan trafik kaynaklı kirlilikler ise hareketli kaynağa örnek gösterilebilir (URL-1).

Organik çürümeler, orman yangınları, volkanlar ve bataklıklar doğal kirletici kaynaklarının birkaç örneğidir. Bu kaynaklardan yayılan elementler Tablo 1.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Elementlerin doğal kaynakları (Bayat,2011)

Kaynak Kategorisi	Elementler
Organik çürümeler, gübreleme	NO <sub>x</sub>
Orman yangını, volkanlar, rüzgarlar	PM
Madenler, volkan patlamaları	SO <sub>x</sub>
Maden suları, volkanlar	CO <sub>2</sub>
Bataklıklar, jeotermal enerji üretim alanları, doğalgaz	HC

Her yıl milyonlarca ton toksik kirletici ozon, partikül madde, karbon monoksit, azot oksitler, sülfür dioksit ve kurşun doğaya salınmaktadır. Otomobiller (arabalar, otobüsler, kamyonlar, vb.) ve endüstriyel kaynaklar (fabrikalar, rafineriler, enerji santralleri vb.) bu tür kirlenmelere ana katkıda bulunan maddelerdir. Ayrıca, polisiklik aromatik bileşikler (PAC), ağır metaller ve halojenli alifatik hidrokarbonlar, canlı organizmalara genotoksik etkide olduğu bilinmektedir (Vardar,2014).

İkincil olarak hava kirleticileri antropojenik kaynaklar tarafından yayılabilirler. Elementlerin antropojenik emisyon kaynakları Tablo 1.2'te listelenmiştir.

Tablo 1.2. Metallerin antropojenik emisyon kaynakları (Bayat,2011;Çelik,2014)

Emisyon Kaynakları	Elementler
Motorlu araç emisyonları	SO <sub>x</sub> , NO <sub>x</sub> , Pb, Ba, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As
Kömür ve odun yanması	SO <sub>x</sub> , Se, As, Cl, Cu, Al, S, P, Ca, Na, K, Fe, Zn
Demir ve çelik fabrikaları	Cr, Mn, Zn, Cd, As, Cu, Zn, Pb
Petrokimya	Ni, V
Çimento endüstrisi	Hg, Tl, K, Fe
Bakır metalurjisi	As, Bi, Cu
Atık yakma fırını	SO <sub>x</sub> , Mg, Ni, Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, K, Pb
Yağ yanması	Ni, Co, V

## **1.2. Hava Kirleticileri**

Hava kirleticileri 4 grupta sınıflandırılabilir;

Gaz kirleticiler (CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, HC)

Kalıcı organik kirleticiler (Dioksin/furan, PCB vb.)

Ağır metaller kirleticileri (kurşun, cıva, kadmiyum, nikel vb.)

Partiküler madde (PM)

### **1.2.1. Gaz kirleticiler**

Hava kirlenmesine sebep olan gaz kirleticiler genellikle antropojenik faaliyetler sonrası ortaya çıkarlar, yaygın gaz kirleticileri CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> ve VOC'dir. Karbon monoksit (CO) tam yanmanın gerçekleşmemesi sonucunda oluşur ve boğucu bir gazdır. Kükürt oksitler (SO<sub>x</sub>) renksiz ve yanıcı olmayan gazlardır. Antropojenik kaynağı kükürt içerikli fosil yakıtların yanması ve endüstriyel kaynaklar, doğal kaynağı ise madenlerin erimesi ve volkan patlamalarıyla oluşmaktadır. Azot oksitler (NO<sub>x</sub>) yüksek sıcaklık altında yanma sonucunda ortaya çıkan kokusuz, renksiz gazlardır. Toprağın gübrelenmesi, trafik ve fosil yakıt emisyonlarıyla açığa çıkmaktadır. Ayrıca doğal olarak azot çevrimiyle atmosferde bulunur ve topraktaki organik çürümeler de en önemli kaynağıdır (URL-7). Ozon(O<sub>3</sub>) troposferde doğal olarak bulunur ve atmosferdeki başlıca kaynağı ultraviyole ışınlarla azotoksitin reaksiyona girmesidir. Böylece fotokimyasal smog oluşumuna katkıda bulur ve sera etkisinin arttırır. Hidrokarbonlar (HC) yapısında esas olarak karbon ve hidrojen bulunduran organik bileşiklerdir. Doğal kaynakları bataklıklar, antropojenik kaynakları ise petrol rafinerisi ve petrokimya ve endüstrilerdir (Bayat,2011).

### **1.2.2. Kalıcı organik kirleticiler**

Kalıcı organik kirleticiler (KOK) doğada uzun süre bozulmadan kalabilen toksik ve biyoakümülyasyon özelliği olan kimyasal maddelerdir. Bunlardan bazıları dioksin, aldrin, endrin, poliklorlu bifenil, pentaklorobenzendir. KOK'lar çevrede kalıcıdır, topraklarda, tortularda, havada veya biyotada uzun ömürlüdür, toprakta/sedimentte ve atmosferde birkaç yıl veya yıllarca ömre sahip olabilmektedir (Jones ve Voogt,1999). KOK'lar, besin zincirinde ilerledikçe konsantre hale gelen uzun ömürlü organik



bileşiklerdir. Canlılar üzerinde üreme, gelişme ve immünolojik fonksiyon üzerinde toksik etkileri vardır.

### **1.2.3. Ağır metal kirleticileri**

Ağır metaller yoğunluğu 5 g/m<sup>3</sup> ten fazla olan elementlerdir. Bunlar kurşun, demir, kalay, nikel, kobalt, arsenik gibi birçok elementten oluşmaktadır. Hava aracılığıyla taşınıp toprak, su ve insan besinlerine girebilirler. Metallerin bir kısmı insan vücuduna iz element olarak girer ve normal metabolik reaksiyonlar için gereklidir. Yüksek konsantrasyonlara maruz kalındığında ise metaller toksik etki yaratabilmektedir. İnsan vücudundan atılmaları yavaş olduğu için hızlı bir şekilde vücutta birikirler (Jarup,2003).

### **1.2.4. Partiküler madde**

Partiküller, havada koloidal veya kaba askı maddesi halinde bulunan katı veya sıvı maddelere denir. 0,1 ile 100 µ arasında değişen boyutlara sahiptirler. Doğal kaynakları rüzgarlar ve volkan patlamalarıdır. Antropojenik kaynakları ise yanma olayları, çimento fabrikaları, petrokimya ve maden ocakları gibi endüstriyel faaliyetlerdir (Bayat,2011).

## **1.3. Hava Kalitesi Ölçüm Yöntemleri**

Hava kirliliğinin çevresel ve sağlık üzerindeki etkilerine ilişkin bilimsel anlayış arttıkça, farklı durumlarda kolayca uygulanabilecek hava kalitesi izleme tekniklerine olan talep artmaktadır (Nash, 2008).

Hava kalitesini belirlemede kullanılan örnekleme yöntemleri pasif örnekleyciler, aktif örnekleyciler, otomatik analizörler, uzaktan algılayıcılar ve biyoindikatörler olarak 5'e ayrılmaktadır.

### **1.3.1. Pasif örnekleyciler**

Pasif örnekleyci, kurulum için elektrik gerektirmeyen ve hava kaynaklı kirliliğin tanımlanmasında etkili bir şekilde kullanılabilen kompakt, mobil, düşük maliyetli bir araçtır. Genel olarak, atmosferik parçacıklardaki metaller aktif örnekleyciler kullanılarak toplanmaktadır. Pasif hava örnekleycileri nispeten uzun bir süre boyunca gaz halindeki kirletici maddeleri toplar basit, düşük maliyetlidir ve enerji

giriş gerektirmezler. Bu özellikler pasif örnekleyicileri büyük ölçekli izleme ve veri sağlamak için daha uygun hale getirmektedir. Geleneksel aktif örnekleme tekniklerine ek olarak geliştirilmiştir (Seethapathy ve diğ., 2008).

### **1.3.2. Aktif örnekleyciler**

Aktif örnekleme teknikleri güvenilir kantitatif konsantrasyon verileri ve yüksek zamansal çözünürlük sağlamaktadır (Hayward ve diğ., 2010). Bununla birlikte, bu teknikler yalnızca kısa bir süre zarfında meteorolojik değişimler ve dakik emisyonlarla kolayca değiştirilen günlük kirletici konsantrasyonlarını belirlemektedir (Mari ve diğ., 2008). Ek olarak, nispeten yüksek maliyet, elektrik gereksinimleri, uzman personelin düzenli ziyaretleri, kalibrasyon ve aktif örnekleycilerin bakımı yaygın kullanımını sınırlandırır (Beamer ve diğ.,2014).

### **1.3.3. Otomatik analizörler**

Otomatik analizörler gazların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden faydalanarak sürekli ölçümlerine olanak sağlar. Düşük maliyeti ve kolay kullanım gibi avantajları olmasına rağmen gerekli altyapı ve eğitimli kişilerin bulunmadığı yerlerde kullanımları uygun değildir.

### **1.3.4. Uzaktan algılayıcılar**

Uzaktan algılayıcılar 100 metrelik hat boyunca birden fazla parametrenin ölçülmesine olanak sağlar ve ölçüm alanı içindeki kirletici konsantrasyonlarının haritalarını çıkarır (Yeşilkurt ve Akcan,2001).

### **1.3.5. Biyoindikatörler**

Biyoindikatörler hava kirliliği seviyesinde kantitatif bilgi veren biyolojik göstergelerdendir. Biyolojik biriktiriciler havadaki metalleri tuttuklarında ise biyoakümülatör olarak adlandırılırlar. Bunlara örnek olarak karayosunları ve likenler verilebilir. Likenler hem biyoindikatörler hemde biyoakümülatörlerdir (Çobanoğlu,2015).

Biyoakümülatörlerin temel özellikleri;

1. Kirletici maddeye zarar vermeden bünyesinde biriktirir,
2. Geniş bir coğrafi dağılıma sahiptir,
3. Toplama alanını temsil etmenin yanı sıra, hareketsiz ya da az harekete sahiptir,
4. Tüm yıl boyunca bulunur ve analiz için yeterli kirliliğin toplanmasına izin verir,
5. Toplanması kolay ve laboratuvar koşullarına dirençli, ayrıca gerekirse kirletici absorpsiyonu için laboratuvar çalışmalarında kullanılabilir,
6. İncelenen kirletici için yüksek konsantrasyon faktörüne sahip olur ve böylece konsantrasyonda bir artış olmadan doğrudan analiz yapılmasını sağlar,
7. Organizmada bulunan kirletici madde miktarı ile çevresindeki ortamdaki ortalama kirletici madde konsantrasyonu arasında basit bir korelasyona sahiptir ve çalışılan her yerde ve her koşulda, çevre ile aynı kirletici içerik düzeyinde bir korelasyona sahiptir (Conti ve Cecchetti,2001).

Bu sebeplerden dolayı hava kirliliği çalışmalarında sıklıkla tercih edilirler.

#### **1.4. Ağır Metaller**

Ağır metal terimi, çevre kirliliğiyle birlikte literatürde yer bulmuş olmasına rağmen kullanımı tamamen tatmin edici değildir. Periyodik element tablosunun incelenmesiyle, bilinen elementlerden 84'ünün metaller ile metal olmayanlar arasındaki fark her zaman keskin olmasada metal olarak kabul edilebileceğini göstermektedir. Ağır metalin en yaygın tanımlarından biri, yoğunluğu 5 g/cm<sup>3</sup>'ten daha büyük olan ve atom numarası 20 den fazla olan metalik kimyasal elementlerdir (Güngör, 2009-Martin ve Coughtrey,1982). Bu gruba demir, bakır, çinko, kadmiyum, krom, kobalt, nikel, antimon, civa ve arsenik olmak üzere 70 kadar element dahildir (Okçu, 2009). Yetmiş elementin, 16'sı doğada bulunmayan sentetik elementlerdir. Ağır metallerin bu açık ve net tanımına rağmen, literatürde yazarların terim kullanımlarında hafif metalleri, ağır metalleri ve metaloidleri içerdiği çok büyük bir karışıklık ortaya çıkmaktadır (Martin ve Coughtrey, 1982).

Ağır metaller, esas olarak antropojenik bir kaynaktan veya doğal kaynaktan atmosfere salınabilir. Doğal kaynaktan salınması kayaların aşınması, mineral birikintileri, volkanlar, rüzgar erozyonu, orman yangınları, deniz spreyi ve biyojenik emisyonları içerir. Bu kaynaklardan yayılan ağır metaller Tablo 1.3.'de özetlenmiştir.

Tablo 1.3. Ağır metallerin doğal kaynakları (Çelik,2014)

Kaynak Kategorisi	Ağır Metaller
Rüzgarla püskürtülmüş toz	Cr, Co, Mo, Zn, Pb, Cu, V, As, Ni
Deniz Tuzu Spreyi	Na, Cl, V, As
Volkanlar	Cu, Zn, V
Yabani orman yangın	Cu, Zn
Biyojenik	
Kıtasal Parçacıklar	Cu
Kıtasal Uçucular	As, Se, Zn
Deniz	As, Zn

İkincil olarak antropojenik kaynaklar tarafından yayılabilirler. Fosil yakıtların yanması, araç emisyonu, madencilik ve metal eritme, endüstriyel işlemler ve belediye atık yakma tesisleri gibi endüstriyel işlemlerin çoğu atmosfere çeşitli ağır metaller salmaktadır. Ağır metallerin emisyon kaynağı Tablo 1.4.'te listelenmiştir.

Tablo 1.4. Ağır metallerin antropojenik emisyon kaynakları (Morawska ve diğ., 2002)

Emisyon Kaynakları	Ağır Metaller
Karayolu taşımacılığı	
Motorlu araç emisyonları	Br, Pb, Ba, Cl, Zn, V, Ni, Se, Sb, As
Motor aşınması	Fe, Al
Lastik aşınması	Zn
Yol kenarındaki toz	Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn
Endüstriyel tesisler	
Kömür yanması	Se, As, Cl, Cu, Al, S, P, Ca
Demir ve çelik fabrikaları	As, In, Cu, Zn, Pb
Bakır endüstrisi	Cu
Küçük ölçekli yakma endüstrileri	
Atık yakma fırını	Zn, Sb, Cu, Cd, Hg, K, Pb
Odun yakma	Ca, Na, K, Fe, Br, Cl, Cu, Zn
Mineralizasyon ve Hammadde Prosesleri	Mg, Al, K, Mn, Fe, Se

Görüldüğü gibi karayolu taşımacılığı, endüstriyel tesisler, küçük ölçekli yakma endüstrileri ve mineralizasyon ve ayrıca hammadde prosesleri, ağır metalleri serbest bırakan ana antropojenik faaliyetlerdir. Cu, Pb, Zn ve Fe, bu faaliyetler sonucunda yayılan en yaygın ağır metallerdir.

Madencilik ve metal işleme gibi antropojenik faaliyetler ortamdaki ağır metal kirlenmesinin ana kaynaklarıdır (Cai ve diğ.,2015). Mevcut hava kirliliğinin tipik bir özelliği Zn, Cd, Pb ve Hg gibi atmosferik kirlenici seviyelerinin artmasıdır (Wan ve diğ.,2019).

#### **1.4.1. Ağır metallerin kullanım alanları ve emisyon kaynakları**

Binlerce yıldır birçok farklı alanda ağır metaller kullanılmıştır. Kurşun, en az 5000 yıldır inşaat malzemeleri, cam seramikler için pigment üretimi ve su taşımak için borular dahil olmak üzere bazı alanlarda kullanılmıştır. Antik Roma'da, eski şarabı tatlandırmak için kurşun asetat kullanılmış ve bazı Romalılar günde bir gram kurşun tüketmişlerdir. Cıva'nın Romalılar tarafından bebeklerde diş çıkarma ağrısını hafifletmek için bir merhem olarak kullanıldığı iddia edilmiş ve daha sonra (1300'lerden 1800'lerin sonuna kadar) sifilis ilacı olarak kullanılmıştır. Claude Monet, 1800'lerin ortalarında yaygın olarak kadmiyum pigmentleri kullanmış, ancak metalin kıtlığı, sanatçıların materyallerinde 1900'lerin başlarına kadar kullanımını sınırlanmıştır (Jarup,2003).

Zehirli metaller, büyük ölçüde çevreye atılan endüstriyel atık maddeler, organik atıklar, çöp yakılması, taşıma ve elektrik üretimi yoluyla yayılmıştır. Gaz formunda veya partikül halinde olmalarına bağlı olarak, kaynaklardan çok uzak mesafelere rüzgarla taşınmışlardır. Metalik kirleniciler en sonunda havadan, toprağa ve su yollarının yüzeyine taşınmışlardır. Bu nedenle hava aynı zamanda çevre kirliliğinin oluşması için bir yoldur. Metal içeren endüstriyel atıklar, hidrosferin metalik kirlenmesinin ana kaynağını oluşturmuştur. Başka bir dağıtma aracı, drenaj suyunun, madencilik ve eritme ünitelerinden kaynaklanan atıklarla kontamine olmuş toplama alanlarından hareketidir. Endüstriyel atıklardaki başlıca toksik metaller Tablo 1.5.'de gösterilmiştir.

Tablo 1.5. Endüstriyel atıklarda toksik metaller (Mahurpawar,2015)

Metal	İmalat Sanayi
Arsenik	Fosfat ve Gübre, Metal Sertleştirme, Boyalar Ve Tekstil
Kadmiyum	Fosfat Gübre, Elektronik, Pigmentler ve Boyalar
Krom	Metal Kaplama, Tabaklama, Kauçuk Ve Fotoğraf
Bakır	Kaplama, Elektrik
Kurşun	Boya, Akü
Nikel	Galvaniz, Demir Çelik
Çinko	Galvaniz, Demir Çelik Kaplama
Cıva	Klor-Alkali, Bilimsel Aletler, Kimyasallar

Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (FAAS), grafit fırın atomik absorpsiyon spektrofotometresi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) veya indüktif eşleşmiş plazma optik emisyonu (ICP-OES) cihazları kullanılarak hava örneklerinde ağır metallerin eser miktarları belirlenebilir (Akarsu,2019 ve Tufan-Çetin ve Sömbül, 2010).

#### 1.4.2. Ağır metallerin insan sağlığına etkileri

İnsanlar hava, gıda, su veya topraktaki potansiyel olarak zararlı kimyasal, fiziksel ve biyolojik ajanlara maruz kalmaktadırlar. Bununla birlikte, maruz kalma sadece çevrede zararlı bir maddenin varlığından kaynaklanmaz. Maruz kalma tanımındaki anahtar kelime temasır, biyolojik ajan hava yolu ile cilt veya ağız gibi insan vücudunun dış sınırından temas etmelidir. Maruz kalma, çoğunlukla konsantrasyon ve zamanın bir fonksiyonu olarak tanımlanır: “İnsan ve çevre arasındaki sınırda belirli bir konsantrasyondaki bir kirletici madde ile bir süre boyunca temas etmesiyle meydana gelen olay’dır. Bu nedenle maruz kalmanın gerçekleşmesi için, ağır metallerin ve insanların bir arada bulunması gerekmektedir. Ağır metal toksisitesinin derecesi konsantrasyon ve zamanın bir fonksiyonudur (Jarup, 2003).

Ağır metallerin sağlık üzerindeki olumsuz etkileri bilinmesine rağmen bazı alanlarda ağır metallere maruziyet devam etmektedir. Örneğin, cıva hala altın madeninin çıkarılmasında birçok ülkede kullanılmaktadır.

En yaygın toksik ağır metaller arasında cıva (Hg), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu), krom (Cr), manganez (Mn), çinko (Zn) ve arsenik (bir metalloid) bulunmaktadır. Bunların arasında Zn, Mn ve Cu bitkilerde mikro besin maddesidir, Hg, Pb, Cd, Cr ve As'ın hiçbir faydalı biyolojik işlevi yoktur. Ağır metaller, serbest

metal iyonları, değiştirilebilir metal iyonları, çözümlenir metal kompleksleri ve diğer bileşiklere bağlı metaller gibi çeşitli formlarda bulunmaktadır (Cui ve diğ.,2018).

Düşük konsantrasyonlarda, bazı metaller (örneğin, Zn, Cr<sup>3+</sup>, Cu, Fe, Se), bireyin sağlıklı bir metabolizmaya sahip olması için gereken insan diyetinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Bununla birlikte, bazı metallere maruz kalmak, düşük konsantrasyonlarda bile zararlı olabilmektedir. Örneğin, Ag, Al, Ba, Cd, Cr<sup>6+</sup>, Hg, Pb ve Ni gibi az miktarda ağır metallere maruz kalmak sağlığa zararlı olabilir, çünkü insan vücudunda bilinen hiçbir fizyolojik işlevi yoktur (Opeolu ve diğ.,2010).

Ağır metallerden insan sağlığına yönelik başlıca tehditler kurşun, kadmiyum, civa ve arsenik maruziyetiyle ilişkilidir (arsenik bir metaloiddir, ancak genellikle ağır metal olarak sınıflandırılır) (Jarup, 2003).

Metallerin insanlar sağlığı üzerindeki etkileri, yayınlanmış literatürde geniş bir şekilde tartışılmıştır (örneğin Jarup, 2003; Choi ve diğerleri, 2009; Goodrich ve diğerleri, 2012; Rajae ve diğerleri, 2015). Ağır metal kirliliği dünya çapında ciddi çevresel ve sağlıkla ilgili sorunlara neden olmuştur. Kalıcılıkları ve toksisiteleri, çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri nedeniyle özellikle tehlikelidirler. Metallerin sağlığa etkileri arasında demans, nörolojik bozukluklar, merkezi sinir sistemine zarar, kardiyovasküler hastalıklar, sistolik ve diyastolik kan basıncında artış, mide rahatsızlığı, hafıza kaybı, kabızlık, bulantı, kusma, halsizlik ve şiddetli titreme, karın ağrısı ve baygınlık, kanser ve böbrek fonksiyon bozukluğu vardır. As, Cd, Co, Pb, Ni ve Cr'nin başlıca sağlık sorunu kanserdir (Taiwo ve diğ.,2018). Metale maruz kalan hedef organlar ve klinik belirtileri Tablo 1.6.'da verilmiştir.

Tablo 1.6. Kronik toksikliklerin klinik yönleri (Mahurpawar,2015)

Metal	Hedef Organ	Birincil Kaynak	Klinik Etkileri
Arsenik	Akciğer, Sinir sistemi, Deri	Endüstriyel Tozlar, Kirliliğin Tıbbi Kullanımı	Nazal Septumun Perforasyonu, Solunum Yolu Kanseri, Periferik nöropati: Dermatomlar, Deri, Kanser
Kadmiyum	Böbrek, İskelet, Akciğer	Endüstriyel Toz Ve Dumanlar, Kirliliğin Su ve Kirlemiş Gıda	Proteinüri, Glükozüri, Osteomalazi, Aminoasidüri, Amfizem

Tablo 1.6. (Devam) Kronik toksikliklerin klinik yönleri (Mahurpawar,2015)

Metal	Hedef Organ	Birincil Kaynak	Klinik Etkileri
Krom	Akciğer	Endüstriyel Toz Ve Dumanlar ve Kirlenmiş Gıda	Ülser Solunum Yolu Kanseri
Manganez	Sinir Sistemi	Endüstriyel Toz ve Dumanlar	Santral Ve Periferik Nöropatiler
Kurşun	Sinir Sistemi Böbrek	Endüstriyel Toz ve Dumanlar, Kirlenmiş Gıda	Periferik nöropati, Merkezi Sinir Sistemi Bozuklukları, Anemi.
Nikel	Akciğer, Deri	Endüstriyel Toz ve Aerosol	Kanser,
Kalay	Sinir, Akciğer Sistemi	Tıbbi Kullanımlar, Endüstriyel Tozlar	Santral Sinir Sistemi Hastalıkları, Görme Kusurları ve EEG Değişiklikleri, Pnömokonyoz.
Cıva	Sinir Sistemi, Böbrek	Endüstriyel Toz ve Dumanlar, Kirlenmiş Sular ve Gıdalar	Proteinüri

Ağır metallerin sürekli birikimi, yüksek toksisite ve güçlü geçirgenlikleri nedeniyle ağır metal iyonları canlı organizmalarda kolayca birikir ve bu da insanlarda ve diğer türlerde uzun süreli hasarlara neden olur (Cai ve diğ., 2019).

Genellikle Cd, As ve Pb potansiyel kanserojen olarak kabul edilir ve birçok kardiyovasküler, karaciğer, böbrek, mesane, sinir sistemi, kan ve kemik hastalıkları etiyojisi ile ilişkilendirilmiştir (Cai ve diğ., 2015). Cu esansiyel bir iz element olmasına rağmen, aşırı konsantrasyonu insan sağlığını tehdit edebilir (Zhou ve diğ.,2018). Son zamanlarda yapılan araştırmalar, Cu toksisitesinin, lipid metabolizmasının düzenlenmesi, nöronal aktivite, gen ekspresyonu ve tümör hücrelerinin kemoterapötik ilaçlara direnci gibi hücrel aktivitelere değişikliklere neden olabileceğini göstermiştir (Gaetke ve diğ., 2014).

### 1.5. Likenler ve Özellikleri

Likenler kendi kökü, gövdesi ve yaprağı olmayan kendi besinini üretebilen (Tufan-Çetin ve Sümbül, 2010), bir mantar ve bir algin simbiyotik birleşiminin sonucu olduğu kabul edilmiştir. Bu ilişkide alg, klorofil içerdiğinden besinlerin oluşumu ile meşgul olan kısımdır, mantarlar ise algleri su ve minerallerle besler. Bu yüzden



likenler uzun ömürlü, su ve gaz değişimi üzerinde sınırlı bir kontrole sahip organizmalardır (Backor ve Loppi, 2009).



Şekil 1.1. *Xanthoria parietina* türü liken

Likenler özelliklerine göre hassas veya dayanıklı olabilmektedirler. Bazı dayanıklı türleri (*Hypogymnia physodes*, *Xanthoria parietina*, *Physcia adscendens*, *Buellia punctata*) kirliliği bölgelerde, sıcak ya da soğuk hava şartlarında yaşayabilirken bazı hassas türleri (*Usnea*, ve *Pseudevernia furfuracea*) ise kirlilik ya da sıcaklık değişimiyle yok olabilirler (Tufan-Çetin ve Sümbül, 2010). Çalışmada kullanılmış olan *Xanthoria parietina* türü likenler ağır metaller bakımından zengin yüzeylerde hayatta kalabilmektedirler (Dzubaj, 2008).

Likenler kutuplardan ekvatora kadar sıcak, soğuk ve olumsuz hava şartlarına karşı dayanıklı bir canlı türüdür. Alg ve mantarların simbiyotik birleşmesi sonucu oluşmalarına rağmen her birinin ayrı ayrı yaşayamayacağı en çetin koşullarda yaşamlarını sürdürebilirler (Solak,2016). Likenler çok yıllıktır, zaman içinde düzgün morfolojilerini korurlar, yavaş büyürler ve minerallerle beslenmeleri atmosferik birikime bağlıdır. Kök yetersizliğinden dolayı, likenlerin minerallerle beslenmesi temelde atmosferik bir girdiye bağlıdır. Bu, gerçekte ihtiyaç duyduklarından daha fazla element biriktirme yetenekleriyle birlikte, likenleri hava kirliliğinin en iyi biyoindikatörlerinden biri yapar (Dzubaj, 2008). Likenlerin genellikle güneş ışığına, suya ve diğer ihtiyaçlara erişim için bitkilerle rekabet ettiği bilinmektedir. Çöller gibi

aşırı ortamlarda ve Arktik bölgelerin donmuş topraklarında yaşayabilirler (Vardar,2014).

Likenler havadaki partiküllerin çökertilmesinden ve kuru birikmesinden hayati işlemler için ihtiyaç duyulan besinleri alır. Bu nedenle, liken numunelerindeki bir elementin seviyeleri ile belirli bir alandaki toplu biriktirme numuneleri arasında genellikle yüksek bir korelasyon bulunur.

Biyolojik izleme, düşük maliyetli, güç kaynağına bağımlı olmayan, kolay örnekleme ve iz elementlerinin daha kolay belirlenmesi gibi geleneksel hava örnekleyicilere göre daha çok avantaja sahiptir (Boamponsem ve diğ., 2010). Farklı türdeki biyomonitörlerin karşılaştırılmasında, likenler atmosferdeki elementlerin en uygun biyomonitörleridir. Bu, geniş yüzey alanına sahip oldukları ve herhangi bir kökleri olmadığı için bu nedenle atmosferdeki maddeleri ıslak ve kuru biriktirme kapasitesi likenin morfolojik yapısıyla ilgilidir (Tuncel ve Yenisoy-Karakaş,2003).

### **1.5.1. Likenler ve hava kirliliği**

Hava kirliliği; yoğunluğu ve bulunma süresiyle insan sağlığını olumsuz etkileyen, canlı hayatına zarar veren ve ekolojik dengeyi bozan maddelerin atmosferde bulunması olarak tanımlanabilir (Vardar,2011 ve Günönü, 2014). İnsanların üretim ve tüketimleri gibi faaliyetleriyle ortaya çıkan bu kirleticiler atmosferi kirleterek canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir. Son elli yıldan beri, özellikle gelişmiş ülkelerde, hava kirliliği sorunlarına daha yoğun bir ilgi oluşmuştur. Havada, azot oksitler (NO<sub>x</sub>), sülfür oksitler (SO<sub>x</sub>), ozon (O<sub>3</sub>), karbon monoksit (CO), partiküller, ağır metaller ve uçucu organik bileşikler gibi kirleticiler bulunur. Hava kirliliğinin birincil kaynağı çeşitli endüstriyel işlemler, fosil yakıtların tüketilmesi ve taşıma faaliyetleridir (Beyaztaş,2008).

Kirliliklerin belirlenmesinde yaygın olarak likenler kullanılmaktadır. Likenler, diğer organizmalara göre daha duyarlı ve bünyelerinde kirletici biriktirme özellikleri olduğundan hava kirleticilerinin belirlenmesinde sıklıkla tercih edilirler. Gelişmiş kök sistemi bulunmadığından madde alışverişini yüzeylerinden yaparlar ve kirleticileri bünyelerinde kolaylıkla biriktirebilirler (Tufan-Çetin ve Sümbül,2010).

Böylelikle bünyelerinde biriktirdikleri ağır metallerin analizi ile hava kirliliği modelleri kolaylıkla oluşturulabilir (Günönü,2014).

Hava kirliliğinin bulunduğu yerlerde yaşayan bazı likenlerin hidrofobik özellikte olmaları, su içerisinde çözülmüş olarak bulunan hava kirleticilerine karşı korunmalarını sağlamaktadır. Yapılmış olan bir çalışmada, hava kirliliğinin bulunduğu yerde yaşayan *Lecanora conizaoides* türü liken üzerine damlatılan suyun likenin yüzeyinde kaldığı elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir (Shirtcliffe ve diğ.,2006).

Likenler bünyesinde biriktirdikleri kirleticilerin analizini ve bu kirleticilerin tallusundaki değişimlerin incelenmesiyle hava kirliliğinin belirlenmesi için iki farklı yol izlenmektedir. Bu yollardan birincisi doğal olarak gelişen liken örneklerinin toplanmasıyla element analizlerinin yapılması ve sonuçların değerlendirilmesidir. İkinci bir yol ise, doğal olarak gelişen likenlerin toplanılarak element analizlerinin yapılması ve sonrasında hava kirliliği bakımından çalışılacak alanlara yerleştirilmesi ve belli bir süre beklendikten sonra element analizlerinin yeniden yapılmasıdır (Tufan-Çetin ve Sümbül, 2010).

### **1.5.2. Likenlerin ağır metal birikimi**

Ağır metallerin likenler tarafından biriktirilmesi modern likenolojinin en çok incelenen yönlerinden biridir, çünkü likenler bioakümülatörlerdir.

Likenler atmosferik partikülleri tutabilir ve havadaki toz, ağır metaller de dahil olmak üzere önemli bir besin kaynağıdır. Genel olarak likenler, elementlerin güçlü akümülatörleri olarak bilinmektedir ve *Xanthoria parietina*, metal biriktirme çalışmalarında en sık kullanılan likenlerden biridir (Dzubaj ve diğ.,2008).

Likenlerin ağır metal birikimi dinamik bir süreçtir. Metallerin aşırı etkilerine ilişkin kısa süreli araştırmalar likenlerin birkaç saat içinde, çoğu zaman metal çözeltilerine batırıldığını hızlı bir şekilde biriktirdiğini göstermiştir.

Transplantasyon çalışmaları, likenlerin çoğunun birkaç ay içinde atmosferik ağır metallerdeki değişikliklere cevap verdiğini göstermiştir. Liken tahallide birçok elementin kalma süresi 2 - 5 yıldır. Fakat bu elementler bazı likenlerin yüzeyinden

yağmur suyuyla yıkanarak ayrılabilir, yağmur dönemlerinde düşük içerik ve kuru mevsimde daha yüksek içerik elde edilebilir (Backor ve Loppi,2009).

Bu özelliklerinin içinde en önemlisi, likenler hayatta kalmaları ya da büyümeleri üzerinde önemli olumsuz etkiler olmadan, dokularında hakim atmosferik metal iyonları kirletici seviyelerini yansıtmaya kabiliyetine sahip olmalarıdır (Boamponsem ve diğ.,2010).

### **1.6. Türkiye ve Dünya’da Konuyla ilgili Literatürde Yapılan Örnek Çalışmalar**

Atmosferik ağır metal çökelişiminin tespit edilmesi için yapılan çalışmaların bazıları şunlardır:

Demiray-Doğrul, (2012) tarafından Kocaelide yapılan çalışmada, Kocaeli'nin belli başlı kentlerinde ve sanayi bölgelerinde havadaki metal birikimi, *Xanthoria parietina* liken örneği kullanılarak izlenmiştir. Bölgedeki potansiyel kirletici kaynaklar ile havadaki kirliliği arasındaki ilişkiyi belirlemek için Al, As, Co, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Ti, Tl, V ve Zn içerikleri için liken örnekleri analiz edilmiştir. Sonuçlar, Kocaeli ilinde havadaki metal birikiminin yaygın olduğunu ve sanayi tesislerin yakınında çevresel değişikliklerin ciddi olduğunu göstermiştir. Kocaeli'nin sanayi bölgesindeki (Dilovası) liken örneklerinin ortalama metal konsantrasyonları, Kocaeli ilçelerinde bulunanlardan iki ila yedi kat daha yüksek bulunmuştur: Mn (7), Pb – Cd – Zn (6), Fe – Ni – Cu (3) ve Al-Co-Ti-Hg-As-V (2). Dilovası bölgesindeki sonuçlar analiz edilen tüm metaller açısından yüksek bulunmuştur. Kümeleme analizi, Dilovası'ndaki metal endüstrisinin (demir-çelik, alüminyum, çinko), sanayi ve elektrik santraline ait fosil yakıt yanma işlemlerinin ve yoğun trafiğin bu bölgedeki metal emisyonuna önemli katkılar sağladığını göstermiştir. Kocaeli'nin kentsel ilçelerinde havadaki metal birikimi, özellikle Hereke'deki kömürlü çimento fabrikası ve Körfez'deki petrol rafinerisi çevresinde yüksek bulunmuştur. Fosil yakıtın yanması ve trafik emisyonu, kentsel-kırsal ilçelerinde atmosferdeki metallerin önemli kaynakları arasındadır.

Bozkurt, (2017) tarafından Düzce'de yapılan çalışmada endüstriyel, evsel ve taşıt kaynaklarından yayılan elementler hava kirliliğinin biyoidikatörleri olan likenler ile izlenmiştir. Al, Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu konsantrasyonları, 40 farklı noktadan

toplanan likenlerde Zn, As, V, Cd, Hg ve Pb indüktif eşleşmiş plazma spektroskopisi (ICP-MS) cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. En yüksek konsantrasyon değerleri Fe ve Al için tespit edilmiştir. Cd ve Hg için en düşük konsantrasyon değerleri tespit edilmiştir. Coğrafi bilgi sistemleri kullanılarak elementlerin dağılım haritaları oluşturulmuştur. Dağılım haritaları, Düzce'ye ait elementlerin konsantrasyonlarının kent genelinde nasıl değiştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlara göre, trafik ve yanma kaynaklı, Cr, Co, Ni, Cu, As ve V gibi elementler, şehir merkezinde trafiğe yakın yerlerde yüksek bulunmuştur.

Ölgen ve Gür, (2012) tarafından Yatağan termik santralinde yapılan çalışmada santralin çevresinden toplanan likenler biyoindikatör olarak kullanmıştır ve *Xanthoria parietina* türü seçilmiştir, ölçülen ağır metal konsantrasyonlarının çevreye ve hava kirliliğine etkileri değerlendirilmiştir. Bu amaçla toplanan altı element (Ni, Hg, Fe, Cu ve Pb) analiz edilmiş ve sonuçlar haritalanarak daha önce yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Buna göre kirlilik en fazla santralin yakın çevresi (daha çok batı) ile hakim rüzgar yönü ve topografya özelliklerine göre, Yatağan'ın güneydoğusunda bulunan yamaçlarında olduğu belirlenmiştir.

Uyar ve diğerleri, (2009) tarafından Zonguldak ilindeki atmosferik ağır metal kirliliğinin analizi *Hypnum cupressiforme* Hedw. türü yosunla yapılmıştır. Toprak parçacıkları ve diğer yabancı materyallerden arındırılmış kuru numuneler HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> ile çözüldürülmüştür. Ağır metal konsantrasyonları (Fe, Cu, Pb, Cr, Co, Ni ve As), atmosferik ağır metal torularının jeografik dağılımını tahmin etmek için ICP-OES ile analiz edilmiştir. *Hypnum cupressiforme* Hedw'deki ağır metal içeriği konsantrasyonlarının genel sırası Fe > Pb > Cu > Ni > Cr > As > Co olduğu görülmüştür. Ölçülen elementlerin ortalama seviyeleri, Avrupa seviyelerine göre daha yüksek bulunmuştur. Arsenik, demir ve krom Avrupa verileriyle karşılaştırıldığında en yüksek unsurlardır. Bu elementlerin çalışılan alandaki ortalama konsantrasyonları, referans alanın (C3) arkaplan seviyelerinin 8.3 (Co), 6.7 (Fe), 5.2 (Cr), 4.6 (As) ve 2.7 (Ni) katı bulunmuştur. Çalışılan ağır metaller arasında yalnızca kurşun, bölgedeki trafik nedeniyle ölçülen değerlerde çok az değişiklik göstermiştir. Yosun örneklerinin ağır metal içeriğinin artmasının ana kaynakları şu şekildedir: i) Çatalağzi Enerji Santrali (CATES); ii) Ereğli Demir Çelik Fabrikası (ERDEMİR); iii) mekan ısınması; ve iv) trafik kaynaklı emisyonlardır. Sonuçlar, bir

Coğrafi Bilgi Sistemi (GIS) tabanlı haritalama tekniği kullanılarak renk ölçekli kontur haritaları şeklinde sunulmuştur.

Öncel ve diğerleri, (2008) tarafından Ereğli Demir Çelik Fabrikası (ERDEMİR) çevresindeki yedi elementin (Fe, Pb, Ni, Cr, Cu, Co ve As) kontaminasyon konsantrasyonunun iki pleurokarpik yosun türünün analizi ile incelenmesi (*Hypnum cupressiforme* ve *Scleropodium purum*) yapılmıştır. *H. cupressiforme* örnekleri Mayıs 2003 ile Ekim 2004 arasında toplanmıştır. Örnekler yıkanmamıştır, kurutulan numuneler  $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$  ile çözündürülmüştür ve ağır metal konsantrasyonları grafit-fırın atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile belirlenmiştir. Bölgede, yosun örneklerinde ağır metal içerikleri şu şekilde belirlenmiştir:  $\text{Fe} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{As}$ . Farklı konsantrasyonlarda bulunan bu elementler için iki yosun türü arasında karşılaştırmalar yapılmıştır ve gruplar arası ilişkiyi görmek için regresyon analizi yapılmıştır. *H. cupressiforme* ve *S. purum*, yalnızca Pearson için korelasyon katsayısı 0.93 olan Fe ( $P < 0,01$ ) için korelasyon göstermiştir. Çelik tesisinin işletimi nedeniyle metallerin birikmesi belirlenmiş ve daha fazlası izlenebilmiştir.

Zhang ve diğerleri, (2002) tarafından Çin'de yapılan bir çalışma da 32 elementin konsantrasyonları, Ag, As, Au, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Ab, Fe, Hf, K, La, Lu, Mo, Na, Nd, Ni, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, W, Yb ve Zn, 1960'larda, 1980'lerde ve 1990'larda uzak güneybatı Çin bölgesinden epifitik likenlerde Enstrümantal Nötron Aktivasyon Analizi (INAA) ile belirlenmiştir. Ag, As, Ce, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Nd, Ni, Sc, Se, Sm, Tb, U, Yb ve Zn konsantrasyonları zaman ile düşmüştür. Organizmalardan elde edilen elementel konsantrasyon seviyeleri, örnekleme sahaları arasındaki ağır metal atmosferik birikiminin son on yılda azaldığını göstermiştir. 1950'lerin sonlarında Çin'in temel amaçlardan biri, çelik üretimi için yerli bir yöntemin teşvik edilmiştir. Uzak bölgelerde bir aile çelik üretimi yapmaya başlamıştır. Ardından yıllar sonra büyük çaplı ekolojik zararı verdiği anlaşılmıştır ve şehirlerden gelen milyonlarca genç, çiftçiler tarafından eğitimi kabul etmişler ve kırsal alanda faaliyet göstermeye başlamışlar ve ağır metal birikimi zamanla azalmıştır.

Liu ve diğerleri, (2016) tarafından Çinde yapılan bu çalışmada 30 eser elementin (Al, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc,

Sm, Sr, Tb, Th, Ti, Tl, V ve Zn) Taihang Dağları'nın bir bölgesinde, Hebei Eyaleti, Çin'de biyomonitör olarak likenler kullanmıştır. Epilitik folioz liken *Xanthoria mandschurica*, 21 bölgede örneklenmiş ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) kullanılarak analiz edilmiştir. Sonucunda sekiz elementin (Cd, Cr, Cu, Mo, P, Pb, Sb ve Zn) atmosfer kökenli olduğunu ve Kuzey Çin Ovası'ndan gelen atmosferik taşımacılığın yanı sıra yerel madencilik faaliyetlerinden oldukça etkilendiğini göstermiştir. Kalan 22 element, yerel madencilik ve taş ocakçılığı faaliyetleri tarafından arttırılmış olan toprak kökenli elementler olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, likenlerin atmosferik element birikiminin biyo-izlemesinde uygulanabilirliğini açıkça doğrulamıştır ve bölgedeki hava kirliliği için mekansal modellemeyi göstermiştir.

Bargagli ve diğerleri, (2002) tarafından İtalya'da yapılan çalışmada yosun örnekleri *Hypnum cupressiforme* ve epifitik liken *Parmelia caperata*, 1999 yazında, geçmişte metallere (Cu, Fe, Pb, Zn) için yoğun olarak kullanılan ve şuanda jeotermal kaynaklar için yoğun olarak kullanılan bir alandan toplanmıştır (Colline Metallifere, İtalya Merkez). Likenler, jeotermal alanların ve terk edilmiş sülfid cevheri eritme tesislerinin yakınındaki S bileşiklerinin emisyonlarına karşı yosunlardan daha hassas olduğu gözlenmiştir. Çalışma alanındaki elementlerin biyobirikimleri, S, B, As, Zn, Cr ve Ni gibi yaygın kirleticiler için oldukça benzerdir, ancak liken ve yosun Hg ve Cd'a uzun süreli maruz kalan diğer elementlerden farklı dağılımları olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar, yosun ve likenlerin morfolojisi ve ekofizyolojisindeki farklılıklardan kaynaklanmıştır ve bu organizmaların, mineral birikintili alanlardaki metallere biyomonitörleri olarak birbirlerinin yerine kullanılamayacağını göstermiştir.

Klos ve diğerleri, (2018) tarafından 2014-2016 yılları arasında, güney ve kuzey doğu Polonya'nın ormanlık alanlarında biyo-izleme çalışmaları yapılmıştır: Karkonosze Dağları, Beskidy Dağları, Borecka Ormanı, Knyszynska Ormanı ve Bialowieska Ormanıdır. Bu çalışmada epifitik yosun *Pleurozium schreberi* ve epifitik likenlerin Hipogimya fizyotları kullanılmıştır. Örnekler ilkbahar, yaz ve sonbaharda toplanmıştır. Çalışma için yaklaşık 500 adet yosun ve liken örneği toplanmıştır. Numunelerde Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg ve Pb konsantrasyonları belirlenmiştir. Ayrıca, yosun ve likenlerde biriken metal konsantrasyonlarındaki bazı mevsimsel

değişiklikler de belirtilmiştir. Örneğin, büyüme mevsiminin başlangıcında, ısınma mevsiminde düşük emisyonlarla ilişkili olabilecek Cd konsantrasyonunda bir artış gözlenmiştir. Çalışılan alanlardaki metal birikiminin yüzey dağılımının analizi, yakındaki bölgesel emisyonların ve tanımlanamayan yerel emisyon kaynaklarının önemli bir katkısını göstermiştir. Karkonosze ve Beskidy bölgesindeki uzak emisyonların Zn, Hg ve Pb biriktirme seviyelerine katkısı da belirtilmiştir.

Behxhet ve diğerleri, (2013) tarafından Kosova Priştine bölgesindeki hava kalitesini değerlendirmek için 'Kosova A ve B' enerji santralleri çevresindeki 20 tesiste liken çeşitliliği indeksi (ILD) ve yosunlardaki ağır metal konsantrasyonlarını belirlenmiştir. Araştırma alanına toplam 28 liken türü kaydedilmiştir. Liken değeri çeşitliliği, hava kirliliği kaynağından mesafeye bağlı olarak değişmiştir. Değerler en temiz alana kaydedilen en yüksek seviyelerle 36,3 µg.g-1 ile 115,4 µg.g-1 arasında değişmiştir. Kirlenmiş alanlara doğru ilerlerken bu değer azalmıştır. Altı ağır metalin konsantrasyonları yosunlarla ölçülmüştür. Araştırmada yosunlarda farklı ağır metal konsantrasyonları tespit edilmiştir. Ağır metallerin yüksek noktalarında sanayi faaliyetleri, madencilik faaliyetleri ve sanayi merkezleri ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, ana yollara yakın taşıt emisyonları, bu alanlarda yosunlardaki yüksek iz element konsantrasyonlarından sorumlu tutulmuştur. Zn 56,5-136,6 µg.g-1 arasında en yüksek konsantrasyonda bulunmuştur.

Paoli ve diğerleri, (2013) tarafından İtalya Toscana da yapılan bu çalışmada, açılal maruz kalma ve araç trafiğine olan mesafenin epifitik likenlerin çeşitliliği ve İtalya'nın merkezindeki bir şehirde trafik ile ilgili elementlerin biyolojik birikimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yol kenarındaki ağaçların sokağa bakan tarafı ve 250 m uzaklıktaki şehir parkında seçilen eser elementlerin içeriğinde (Al, Ba, Ce, Cd, Cr) liken çeşitliliği indeksi (ILD) hesaplanmıştır. Hem dışta hem de zıt tarafta ağaç kabuğu üzerinde yetişen liken *Punctelia borreri* (Sm.) örneklerinde Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, V ve Zn belirlenmiştir. ILD, trafik emisyonlarından uzaklaştıkça artmıştır. Ancak, araç trafiğinin olduğu bölgede nitrofil olmayan likenler azalırken, nitrofilli olanlar artmış. *P. borreri* tahalinde biriken trafik ile ilgili elementlerin Ba, Cr, Cu, Mn, Sb ve Zn konsantrasyonu, şehir kenarındaki ağaçlarda olduğundan yol kenarındaki ağaçlarda daha yüksektir. ILD, yola açılal maruziyetten etkilenmemiş ve trafik ile ilgili elementlerin biyolojik birikimi, ağaç gövdesinin trafik emisyonlarına ve



partikül süspansiyonuna maruz kalan taraftaki ve diğler taraftan gelen likenlerde benzetmektedir. Trafik kaynağına göre açısız maruz kalma iz element birikiminden etkilenmemiştir. Bu sonuçlar, hem gelecekteki çalışmaları planlamak hem de toplanan liken materyalinin açısız maruziyeti hakkında bilgi rapor etmeyen geçmiş anketlerin yorumlanmasının güvenilirliği için, likenleri biomonitörü amacıyla kullanırken önemlidir.

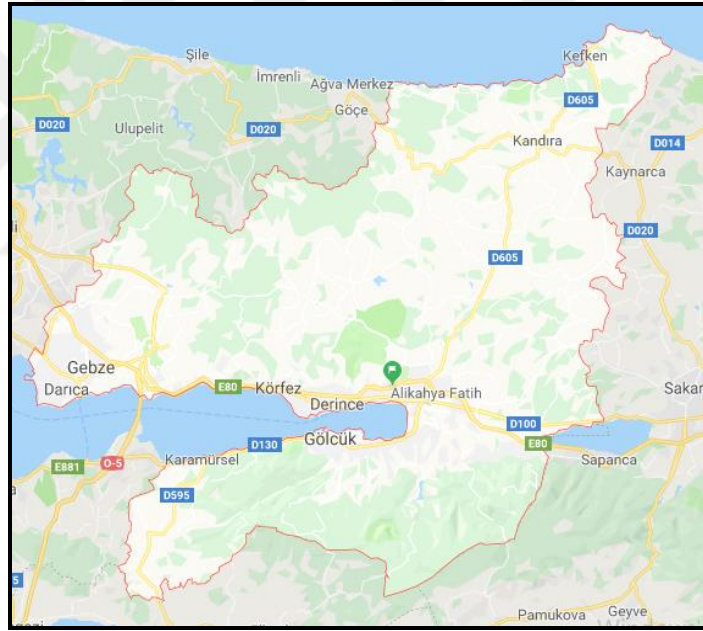
Salo, (2012) tarafından Finlandiya'da yapılan bu çalışmada ise yosunlar ve likenler kullanılmış ve antropojenik manyetik partiküllerin ve ağır metallerin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi incelemek için SW Finlandiya'nın kentsel (Turku Şehri) ve sanayi (Harjavalta Şehri) bölgelerinden toplanan yosunlarda manyetik ve kimyasal ölçümler yapılmıştır. Kentsel alandaki ana hava kirliliği kaynağı yoğun trafik iken, endüstriyel alandaki bir Cu – Ni eriticidir. Ek olarak, örnek liken numuneleri hacimsel manyetik duyarlılık haritalaması temelinde ayrıntılı manyetik ve kimyasal çalışmalar için kentsel alandan seçilmiştir. Yolun yakınında ve kentsel alandaki şehir parklarından yosun ve liken örnekleri toplanmıştır. Endüstri sahasında yosunlar bir Cu – Ni eritici etrafında toplanmıştır. Her iki bölgede de ana kirlilik kaynakları olan Cu – Ni eritici yakınında belirgin şekilde arttığı gözlenmiştir.

## 2. MATERYAL METOT

### 2.1. Çalışma Alanı

Kocaeli, Marmara Bölgesinin Çatalca Kocaeli Bölümü'nde 29°-30° doğu boylamı, 40°-41° kuzey enlemi arasında yer almaktadır.

Yüzölçümü 3.505 km<sup>2</sup> olan Kocaeli'nin nüfusu 1.906.391 kişidir (URL-2). Kocaeli'nin Başiskele, Kartepe, Darıca, Çayırova, Dilovası, İzmit, Derince, Gebze, Karamürsel, Gölcük, Körfez ve Kandıra olmak üzere toplam 12 ilçesi bulunmaktadır (URL-3).



Şekil 2.1. Kocaeli ili haritası

Kocaeli batı ve kuzeybatıda İstanbul, doğusunda Sakarya, güneyinde Bursa illeriyle çevrili ve kuzeyde Karadeniz'e kıyısı bulunur. İlin yaklaşık %20'si dağlarla kaplıdır ve Samanlı Dağları bulunur buranın en yüksek noktası ise Kartepe'dir.

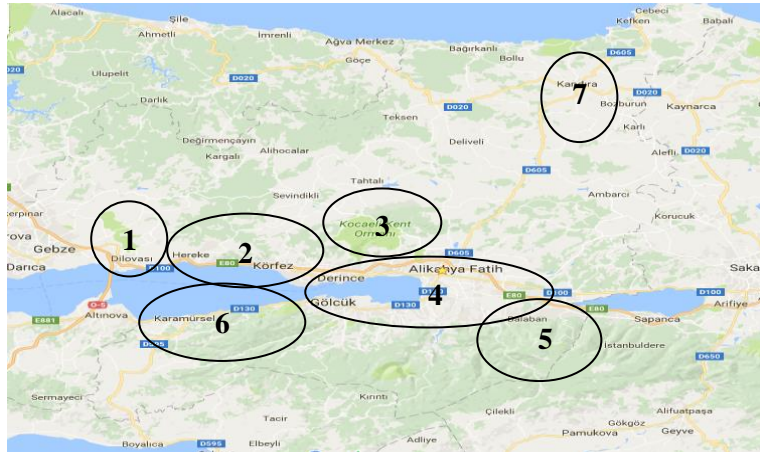
Bölgenin iklimi, Karadeniz ve Akdeniz iklimin kesişiminde bulunduğundan iki iklim tipini de yansıtmaktadır. Hakim rüzgar yönü kuzeybatıdan güneydoğuya doğru esmektedir(URL-4).

Kocaeli, Asya ve Avrupa kıtalarını birbirine bağlayan yolların kavşağında Marmara Denizi'nin ve Marmara Bölgesi'nin doğusunda yer alan bir ildir. Kocaeli'nde önemli kara ve demiryollarının kesişmesi sanayisinin gelişmesinin en önemli sebeplerindendir. Bu nedenle Kocaeli'nde çevresel kirlilik çok çeşitli ve yüksek düzeydedir (URL-3).

Sanayinin Kocaeli için gayri safi milli hasıladaki payı yaklaşık % 73'tür. Bölgenin imalat endüstrisinde, kimyasallar ve kimyasal ürünler, temel metal endüstrileri ve metal ürünleri endüstrisi gibi birçok önde gelen sektör vardır. Bu sektörlerin ülkedeki payı sırasıyla % 27, % 21 ve %20'dir (URL-5).

## 2.2. Örneklem İstasyonlarının Seçimi ve Örneklem Yöntemi

Liken örnekleri tüm Kocaeli'yi temsil edecek şekilde 50 noktadan toplanmıştır. Örneklem noktaları seçilirken kentsel, kırsal, yarı kırsal ve endüstriyel alanlar ile, trafiğin yoğun olduğu bölgeler, rüzgar yönü vb. parametreler ve liken yoğunluğu göz önünde bulundurulmuştur. Arazide yapılan çalışmalarda daha çok hava kirliliği'ne daha dayanıklı olduğu bilinen *Xanthoria parietina* liken türüne rastlanmıştır bu nedenle çalışma için bu liken türü toplanmıştır. Şekil 2.2. liken örneklerinin toplandığı bölgeler verilmiştir.



Şekil 2.2. Liken örneklerinin toplandığı bölgeler

Şekil 2.2. incelendiğinde 1 numaralı bölge Dilova bölgesidir bu bölgenin seçilme nedeni yoğun sanayi bölgesi olmasıdır. 2. Bölge Körfez bölgesi olup özellikle petrol rafinerilerinin yoğun olduğu bir bölgedir. 3. Bölge nispeten sanayi, endüstri ve ana yollardan uzak bir bölge olup daha çok yarı kentsel-kırsal alanı temsil eden, KOÜ



Endüstriyel bölge büyük bir kısmında endüstriyel fabrika ve iş yerlerinin yoğun olarak bulunduğu alandır. Bu bölgede her türlü kirleticileri içeren emisyon çıkışı diğer alanlara göre daha fazladır ve bu alanlarda yerleşim yeri çok fazla bulunmadığı için endüstriyel bölge olarak adlandırılmıştır. Dilovası, Hereke ve İzmit (Yahyakaptan) yoğun endüstrinin bulunduğu noktalarıdır.

Kentsel-Yarı kentsel bölge nispeten endüstriden uzak, yerleşim yerlerinin daha yoğun veya kısmen yoğun olduğu ve genellikle trafik yönünden yoğun olan bölgelerdir. Bu bölgedeki ilçeler Hereke, Körfez, Derince, İzmit, Kartepe, Karamürsel ve Gölcük'tür.

Kırsal bölge endüstriden uzak yerleşim yerlerinin ve trafiğin daha az olduğu, tarım alanlarının yoğun olduğu yerlerdir. Başiskele, Kartepe, İzmit, Gebze, Derince ve Kandıra kırsal bölge ilçeleridir.

Kentsel-Endüstriyel bölgeler ise daha çok kentsel bölge özelliği gösterip yakınında bir veya birkaç tane sayılı endüstri bulunan bölgelerdir. Bu bölge Dilovası, Körfez, Kartepe ve Başiskele ilçelerini içermektedir. Birçok metal sektörü bulunmaktadır.

Kırsal-Endüstriyel bölgeler ise daha çok kırsal bölge özelliği gösterip yakınında bir veya birkaç tane sayılı endüstri bulunan bölgelerdir. Bunlar; İzmit ve Dilovası'dır.

Örnekleme noktaları Körfez etrafındaki kirliliğin belirlenmesi için Körfez'e yakın noktalarda seçilmiştir. Kontrol noktası olarak Kandıra seçilmiş olup arka plan kirlilik seviyeleri izlenmiştir.

Tablo 2.1. Örnekleme noktaları ve özellikleri

Numune no	İlçe	Semt	Deniz seviyesinden yükseklik	Bölge Özellikleri
1	Gebze	Ballıkayalar	79m	Kırsal
2	Dilovası	Dil iskelesi mahallesi	73m	Kentsel - Endüstriyel
3	Dilovası	Dilovası Organize Sanayi	37m	Endüstriyel
4	Dilovası	Tavşancıl	98m	Kentsel - Endüstriyel
5	Dilovası	Tavşancıl	167m	Kırsal - Endüstriyel
6	Hereke	Çimento Fabrikası yakını	55m	Endüstriyel
7	Hereke	Hereke Sahil	4m	Kentsel
8	Hereke	Hereke Kalıcı Konutları	340m	Kentsel
9	Körfez	Kirazlıyalı Sahili	6m	Kentsel
10	Körfez	Yarımca Sahili	3m	Kentsel - Endüstriyel
11	Körfez	İlimtepe Kalıcı Konutları	415m	Kentsel
12	Körfez	Tütünçiftlik Sahili	5m	Kentsel - Endüstriyel

Tablo 2.1. (Devam) Örnekleme noktaları ve özellikleri

Numune no	İlçe	Semt	Deniz seviyesinden yükseklik	Bölge Özellikleri
13	Derince	Derince Harikalar Sahili	5m	Kentsel
14	Derince	Derince Devlet Hastanesi	57m	Kentsel
15	Derince	Fatih Sultan Mehmet mah.	106m	Yarı Kentsel
16	Derince	Tahtalı Köyü	262m	Kırsal
17	İzmit	Plajyolu	7m	Kentsel
18	İzmit	SGK müdürlüğü	13m	Kentsel
19	İzmit	Kuruçeşme	70m	Yarı Kentsel
20	İzmit	Sekapark	3m	Yarı Kentsel
21	İzmit	Bağçeşme	214m	Yarı Kentsel
22	İzmit	Kabaoğlu Köyü	286m	Kırsal
23	İzmit	KOÜ Umuttepe Yerleşkesi	375m	Yarıkentsel
24	İzmit	Doğu Kışla parkı	10m	Kentsel
25	İzmit	Topçular mah.	160m	Kentsel
26	İzmit	Bayındırlık Kalıcı Konutları	267 m	Kentsel
27	İzmit	Yahya Kaptan mah.	6m	Kentsel
28	İzmit	Yahya Kaptan Yürüyüş Yolu	12m	Endüstriyel
29	İzmit	Alikahya	17m	Kırsal – Endüstriyel
30	Kartepe	Uzunçiftlik	18m	Yarı Kentsel - Endüstriyel
31	İzmit	Durhasan köyü	53m	Kırsal - Endüstriyel
32	İzmit	Orhaniye köyü	409m	Kırsal
33	İzmit	Bayraktar Köyü	41 m	Kırsal
34	Kartepe	Köseköy Merkez	10m	Kentsel - Endüstriyel
35	Başiskele	Kullar	10m	Kentsel - Endüstriyel
36	Başiskele	Yuvacık Dış Hekimliği Fakültesi	99m	Yarı Kentsel
37	Kartepe	KOÜ Arslanbey kampüsü	83m	Yarı Kentsel
38	Kartepe	Balaban Köyü	103m	Kırsal
39	Kartepe	Maşukiye	217 m	Kırsal
40	Başiskele	Doğantepe	116m	Kırsal
41	Başiskele	Bahçecik	204m	Yarı Kentsel
42	Başiskele	Sahil	3m	Yarı Kentsel
43	Başiskele	Yeniköy	27m	Kentsel - Endüstriyel
44	Gölcük	Yazlık ilcası	34m	Yarı Kentsel
45	Gölcük	İhsaniye	39m	Yarı Kentsel
46	Gölcük	Değirmendere	53m	Kentsel
47	Gölcük	Ulaşlı	11m	Yarı Kentsel
48	Karamürsel	Sahil	5m	Kentsel
49	Karamürsel	Oluklu	407m	Kırsal
50	Kandıra	Kefken Yolu	66m	Kırsal

Liken örnekleme yapılmadan önce harita üzerinde tahmini 50 nokta belirlenmiştir. Daha sonra arazide ön çalışmalar yapılarak 50 noktayı kapsayacak şekilde en çok bulunabilecek liken türü tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda daha çok *Xanthoria parietina* liken türü tespit edilmiş ve çalışma için bu liken türü seçilmiştir. Önceden belirlenen 50 noktadan bazılarında (Örn. Tavşancıl merkez,

Gölcük-Değirmendere sahil) liken örnekleri bulunamadığından bu noktalara mümkün olduğunca en yakın noktalardan liken örnekleri toplanmıştır. Liken örneklerinin seçildiği noktalar ana yollara en az 100 m uzaklıkta ve 50\*50 m'lik alan içerisinde bulunan ağaçlardan toplanmış ve karıştırılmıştır. Örnekler yerden yaklaşık 1 m yükseklikten, ağaç kabukları üzerinde bulunan likenlerden toplanmıştır. Analiz için kullanılacak olan örnekler ağzı kilitli plastik poşetler içerisine konularak arazide etiketlenmiş, örnekleme bölgesinin koordinatları ve deniz seviyesinden yükseklik kaydedilerek örnekler KOÜ Çevre Mühendisliği Laboratuvarına getirilmiştir. Örnekler analize kadar -18°C'de derin dondurucuda saklanmıştır.

### 2.3. Çalışmada Kullanılan Mevcut Sistemlerin Test Edilmesi

Öncelikle laboratuvarlarda bulunan sistemler test edilip, eksiklikleri ve arızaları belirlenerek gerekli alt yapı çalışmaları yapılmıştır. Ölçülecek her bir parametre için kullanılan ekipmanlar Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Element analizleri için çözündürme işlemi yapıp daha sonra ICP-MS cihazında analiz yapıldığından öncelikle mikrodalga sistemi ve ICP-MS cihazı test edilmiştir. Mikrodalga sisteminde herhangi bir problem tespit edilmemiştir. ICP-MS sistemi için UPS akülerinin ve gazın bitmiş olduğu saptandığından bunların temini sağlanmıştır.

Cihazların ön testleri yapıldıktan sonra örnek hazırlama ve analiz metotlarının belirlenmesi aşamalarına geçilmiştir.

Tablo 2.2. Çalışmada analiz edilen parametreler için kullanılan ekipmanlar

Analiz edilecek parametre	Kullanılacak malzeme
1. Elementler	1. Microwave sistemi 2. Microwave turret 3. Hassas terazi 4. ICP-MS



Şekil 2.4. Liken örneklerinin toplanması

## 2.4. Element Analizleri

Literatür bölümünde verilen bilgiler doğrultusunda ve literatür araştırmaları ışığında çalışma kapsamında aşağıdaki element analizlerinin yapılması hedeflenmiştir:

Al, Cu, Ca, Se, Co, Ti, Fe, Cr, Na, Li, Pb, Hg, Cd, As, Zn, Sn, Sb, Mn, V, Ni, Tl, Se, Sr, Ba, Ce, La, Th ve U.

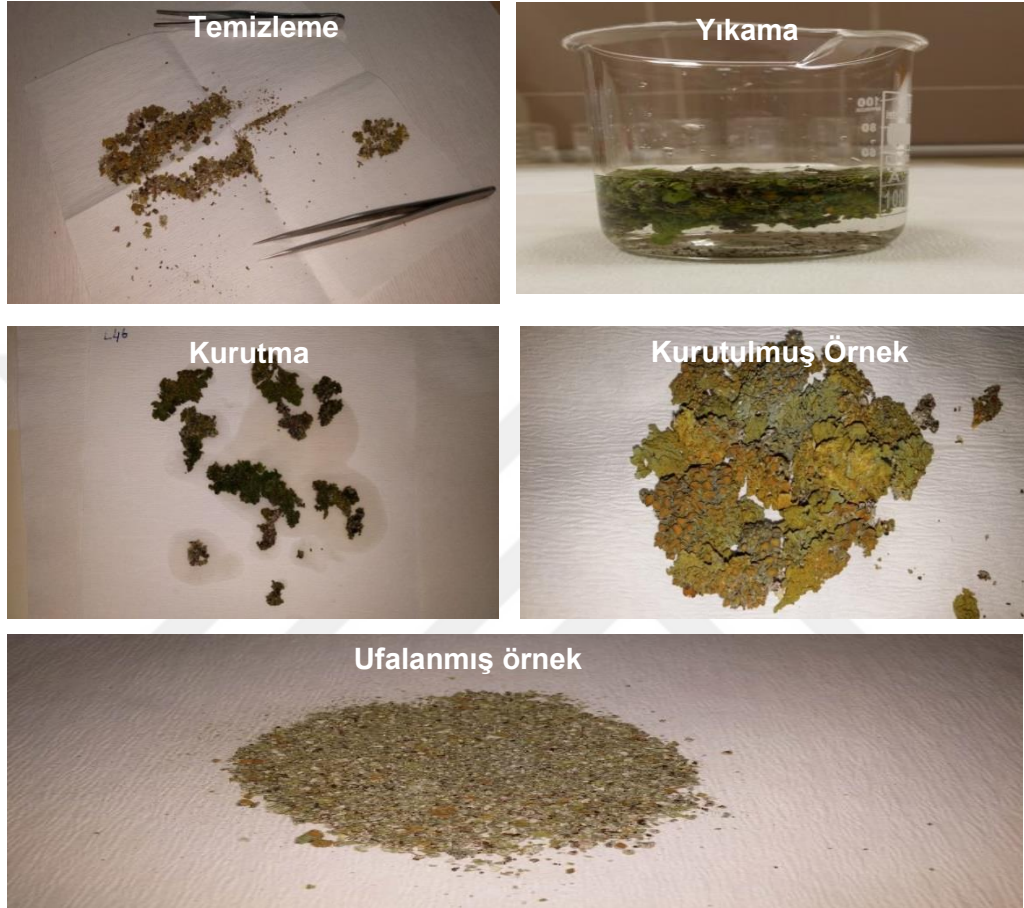
Toplanan liken örneklerinde elementel analizler için, öncelikle örneklerin ICP/MS cihazı için hazırlanması gerekmektedir. Bu amaçla örnekler çözündürme işlemine tabi tutulmuştur. Çözündürme işleminden önce liken örnekleri temizlenip yıkanmış, kurutulup tane çapları küçültülerek öğütülmüştür. Bu aşamalar diğer bölümlerde detaylı olarak verilmiştir.

### 2.4.1. Element analizleri için numunelerin temizlenmesi, yıkanması ve kurutulması

Toplanan örnekler filtre kağıdının üzerinde plastik pens ile gözle görülebilen yabancı maddelerden ve ağaç kabuklarından titizlikle ayrıştırılmıştır. Her numunede eldiven ve filtre kağıdı değiştirilerek numunelerin birbirlerine karışması engellenmiştir. Sonrasında yıkama prosedürlerine uygun olarak dikkatli bir şekilde temizlenen cam beherlere koyulan numuneler ultra saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler plastik bir elekten süzülerek kurutulmak üzere temiz bir filtre kağıdı üzerine alınmıştır. Bu aşamada örnekler filtre kağıtlarının üzerinde 1 gün çeker ocak altında kurutulmuş sonrasında ise içindeki nemin tamamını yok etmek için 40°C da 15 dakika etüvde



kurutulmuştur. Kurutulan örnekler soğuduktan sonra akik havanda dövülerek ufalanmıştır (Şekil 2.5.). Ufalanmış liken örnekleri kilitli plastik torbalar içinde analiz edilene kadar buzdolabında bekletilmiştir.



Şekil 2.5. Element analizleri için örneğin hazırlanması

#### 2.4.2. Element Analizleri için Liken Örneklerinin Çözündürülmesi

Liken örneklerinin çözündürülmesi işlemi için öncelikle en uygun asitler ve asit miktarları için ön çalışma yapılmıştır. Örnek bir liken örneğine çeşitli miktarlarda farklı asitler eklenerek mikrodalgada çözündürme işlemi yapılmış ve çözeltinin en berrak hale geldiği metot seçilmiştir. Literatürde liken örneklerinin çözündürülmesi amacıyla daha çok HCl, HF, HNO<sub>3</sub> gibi asitlerle birlikte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır (Demiray ve diğ.,2012; Bozkurt, 2017). Bu çalışmada çözünmeyi en iyi sağlayan asitlerin HF, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğu tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmadan sonra mikrodalgada digestion kapları içerisinde örnekten yaklaşık 0,2 gram tartılmıştır. Tartım hassas terazi üzerinde gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise tartılan

örneklerin üzerine ve blank kabına 6 ml HNO<sub>3</sub>, 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve 1 ml HF eklenmiştir. Kimyasalların eklenmesinin ardından kaplar çözündürme işlemine hazır hale getirilmiştir. Çözündürme işlemi Milestone ETHOS D Microwave Digestion Labstation cihazında 55 barda 200°C sıcaklıkta 20 dakika'da yapılmıştır. Cihazda 10 dakika vent süresi beklenmiştir. Mikroalgadan alınan çözünmüş haldeki liken örnekleri 50 ml'lik tüplere koyularak % 0,1'lik HNO<sub>3</sub> ile 25 ml'ye tamamlanmıştır ve ICP-MS de analiz edilene kadar buzdolabında saklanmıştır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Liken örneklerinin çözündürme işlemi

### 2.4.3. Elementlerin Analizinde Kullanılan Analitik Yöntem

Çevresel örneklerde eser elementlerin analizinde, nötron aktivasyon analizi (NAA), X-ray floresans spektrometrisi (XRF), parçacık kaynaklı X-ışını emisyonu analizi (PIXE), sıyırma voltametrisi (SV), atomic absorpsiyon spektroskopisi (AAS), İndüklenmiş eşleşmiş plazma (ICP) teknikleri kullanılmaktadır. Bununla birlikte XRF ve PIXE yöntemlerinde matris etkilerinden dolayı önemli girişimler olabilmektedir. AAS ise doğru sonuçlar vermekle birlikte her bir element için ayrı ayrı tanımlama gerektirdiğinde pahalı ve zaman alan bir yöntemdir. ICP-OES bir kaç matriste hızlı, çoklu element ölçülebilen bir yöntemdir ancak kimyasal girişimler

gösterebilmektedir. Tüm bu teknikler arasında ICP-MS yöntemi nispeten daha hızlı, çoklu element ve kantitatif ölçümler yapabildiğinden dolayı element analizinde en cazip tanımlama sistemi olmaya başlamıştır. Aynı zamanda ICP-MS yöntemi yüksek elementel seçiciliği ve duyarlılığı nedeniyle, çeşitli çevresel matrislerdeki farklı yüklenme durumlarındaki eser ve ultra eser elementel iyonların, metal ligand komplekslerinin ve organo metalik türlerin tanımlanmasında güçlü bir analitik yöntem olmuştur. Dolayısıyla, çok sayıda izleyici elementin eser seviyelerde belirlenmesi için ICP-MS sisteminin kullanılması gereklidir.

Elementel karakterizasyon için, mikrodalga yöntemi ile parçalanmış likenler Kocaeli Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarında bulunan ICP/MS (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Concord, Canada) ile ölçülmüştür. Cihazda aşağıda belirtilen elementler ölçülmüştür.

Na, Li, Be, Ca, Al, Fe, Ti, As, Cd, Ag, Mg, K, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Sr, Mo, Ba, Sn, Sb, Pb, Hg, Tl, U .

ICP/MS sisteminin temel bileşenleri örnek giriş sistemi, plazma, kütle analizörü, dedektör ve bilgisayardır. Örnek giriş sistemi nebulizer, sprey odası ve ICP torch'unu içerir. Analit örnek şişesinden aerosol oluşturmak için argon gazıyla karıştığı nebulizer'a pompalanır. Soğuk sprey odasından geçerken büyük damlacıklar aerosolden temizlenir. İnce aerosoller quartz tüp veya torchda bulunan argon akışı olan plazmanın merkez kanalında sürüklenir. Aerosol damlacıkları yüksek sıcaklıktaki argon plazmasında ilerlerken kurutulur, ayrışır, buharlaşır ve atomize olur. Her atomdan bir elektronun uzaklaştırılmasıyla plazmada pozitif yüklü iyonlar üretilir. İyonlar örnekleme orifisi vasıtasıyla plazmadan ayrılarak arayüze girer ve daha sonra metal levha vasıtasıyla iyon lensleri ve kütle analizörünü içeren yüksek vakumlu bölgeye girerler. Elektrostatik lensler iyon ışınlarına odaklanır ve pozitif iyonları kütle analizör sistemine yönlendirerek istenmeyen nötral türlerden ayırır. İyonlar quadropole kütle spektrometresi aracılığıyla kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılır. Quadropole hızlı bir şekilde kütle aralığını tarar ve genellikle bir elektron multiplier dedektör olan dedektöre ilgili kütleyi geçirir. Dedektör sayım yapar ve sinyalleri depolar ve verilen kütlenin yoğunluğunun kütledeki izotopun konsantrasyonuna oranı olan kütle spektrumunu yaratır.

Bu çalışmada element analizleri için kullanılan ICP MS'in çalışma koşulları Tablo 2.3'de özetlenmiştir.

Tablo 2.3. ICP MS'in çalışma koşulları

a) Enstrümantal Parametreler	
RF Gücü(kW)	1350 Watt
Argon gaz akışı(L/dk)	
• Plazma	15
• Auxiliary	1.2
• Nebulizer	0.99
Peristaltik pompa akışı	20
Örnek alım oranı	~1
Skimmer konisi	Pt (1.1 delik çapı mm cinsindedir)
Örnekleme konisi	Pt (0.9 delik çapı mm cinsindedir)
b) Veri toplama parametreleri	
Ölçüm modu	Standart, Tarama Modu: 20 ppb Rh ve Re dahili standardı kullanılarak.
Zirve başına ölçüm sayısı	50 ms
Kütle aralığı (m / z)	5-270 amu
Entegrasyon süresi	1000 ms
Tekrar sayısı	3
Numune ölçümü başına geçen süre	4 dk 48 s (35 s örnek yıkama dahil)
Durulama süresi	45 s (artı ~ 15 s okuma gecikmesi)

#### 2.4.4. Verilerin kalite kontrol çalışmaları

Aerosollerin örnekleme ve analizleri için geliştirilen QA-QC protokolü aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır.

Blank örnekleri: Örneklerin hazırlanması sırasında dışarıdan kaynaklı kirlenmenin ve ICP/MS cihazının arka plan kirliliğinin belirlenmesi için sadece kimyasal maddeler

kullanılarak blank örnekleri hazırlanmıştır. Bu amaçla her sette bir mikrodalga kabına liken örneği eklenmemiş sadece kimyasal eklenmiştir ve liken örnekleriyle aynı çözündürme prosedürü uygulanmıştır. Blank örneklerindeki analiz edilen tüm element konsantrasyonları, liken örneklerinin %10'undan daha az bulunmuştur. Ancak hem dışardan gelen kirliliğin hem de cihaz arka plan kirliliğinin elimine edilmesi için örneklere blank düzeltmesi yapılmıştır.

Tayin sınırlarının belirlenmesi: Cihaz tayin limitleri (LOD) blank örneklerinin 10 kez analiz edilmesi sonucunda elde edilen standart sapma değerlerinin 3 (student t value) ile çarpılmasıyla elde edilmiştir. Ölçüm limitleri ise (LOQ) standart sapma değerlerinin 10 ile çarpılmasıyla elde edilmiştir. Tayin limitleri Tablo 2.4.'de verilmiştir.

SRM analizleri: Analiz sonuçlarının kalite kontrol çalışmaları için standart referans madde ölçümleri yapılmıştır. Bu amaçla IAEA-336 liken referans materyali analiz edilmiştir. IAEA-336 liken referans materyali Portekiz'de kirlilik kaynaklarından uzak bölgelerden toplanarak elde edilmiştir.

IAEA-336 liken referans materyalinin Al, As, Ba, Br, Cd, Cl, Cr, Eu, Fe, Hg, K, La, Lu, Mn, Nd, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, V, Yb ve Zn konsantrasyonları 1992 - 1994 yılları arasında birçok uluslararası laboratuvarlar tarafından sunulan istatistiksel olarak geçerli sonuçlar temel alınarak oluşturulmuştur. Tablo 2.5.'de referans materyali konsantrasyonları ile bu çalışmada elde edilen konsantrasyonlar verilmiştir. SRM sonuçları sertifika değerleri aralığına yakın belirlenmiştir.

Tekrarlanabilirlik, doğrusallık ve analitik doğruluk çalışmaları referans materyal kullanılarak yapılmıştır bu çalışmaların sonuçları Tablo 2.4'de verilmiştir. SRM'de tüm elementler bulunmadığından dolayı, bu değerlendirmeler SRM'deki elementler için yapılmıştır. Buna göre tekrarlanabilirlik değerlerinin birçoğu %10'nun altında bulunmuştur. Sadece iki element için %20'nin üzerindedir. Metodun doğrusallığı 0.99'dan fazladır. Metodun analitik doğruluğu oldukça iyidir. SRM analiz sonuçları sertifika değerleri aralığına yakın belirlenmiştir.

Tablo 2.4. ICP/MS ile analiz edilen elementlerin validasyon değerleri

	Tekrarlanabilirlik % RSD (N)		Doğrusal aralık (ppb)	R <sup>2</sup>	LOD (ppb)	LOQ (ppb)
Al (ppm)	21	(10)	0.01-200	0.9999	1	4
Ca (ppm)	-	-	0.01-2000	1.0000	6	19
K (ppm)	10	(10)	0.01-2000	1.0000	0.3	1.2
Mg(ppm)	-	-	0.01-2000	1.0000	0.1	0.5
Na (ppm)	26	(10)	0.01-2000	1.0000	1	3
Ti (ppm)	-	-	0.01-200	1.0000	0.1	0.3
Fe (ppm)	5	(10)	0.01-2000	1.0000	0.1	0.4
As(ppm)	4	(10)	0.01-200	1.0000	0.01	0.04
Cd(ppm)	3	(10)	0.01-200	1.0000	0.01	0.03
Co(ppm)	5	(10)	0.01-200	1.0000	0.001	0.002
Cr(ppm)	8	(10)	0.01-200	1.0000	0.1	0.3
Cu(ppm)	3	(10)	0.01-200	1.0000	0.02	0.07
Mn(ppm)	4	(10)	0.01-200	0.9999	0.02	0.06
Ni(ppm)	-	(10)	0.01-200	1.0000	0.04	0.12
Pb(ppm)	1	(10)	0.01-200	1.0000	0.1	0.2
Rb(ppm)	8	(10)	0.01-200	1.0000	0.001	0.005
Sb(ppm)	2	(10)	0.01-40	1.0000	0.001	0.004
Sr(ppm)	2	(10)	0.01-200	1.0000	0.01	0.02
V(ppm)	1	(10)	0.01-200	1.0000	0.01	0.05
Zn(ppm)	2	(10)	0.01-200	1.0000	0.02	0.07
Se(ppm)	8	(10)	0.01-200	1.0000	0.01	0.03
Ba(ppm)	3	(10)	0.01-500	0.9998	0,1	0,4
Hg(ppm)	10	(10)	0.01-40	0.999	0.002	0.007
Li(ppm)	-	-	0.01-2000	1.0000	0.01	0.04
Be(ppm)	-	-	0.01-200	1.0000	0.3x10 <sup>-3</sup>	1x10 <sup>-3</sup>
Ag(ppm)	-	-	0,01-200	1.0000	0,01	0,04
Mo(ppm)	-	-	0.01-200	1.0000	0.01	0.03
Sn(ppm)	-	-	0.01-40	1.0000	0.01	0.02
Tl(ppm)	-	-	0.01-200	1.0000	0.001	0.002
U	-	-	0.01-200	1.0000	0.002	0.006

Örneklerde Tekrarlanabilirlik çalışmaları: ICP/MS cihazının tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi için bazı örnekler 2'ye bölünerek analiz edilmiştir. Genellikle tekrar konsantrasyonları birbirine yakın ve oranları 1 civarında bulunmuştur. Buna göre cihazın tekrarlanabilirliği bu çalışma için yeterli bulunmuştur.

Tablo 2.5. IAEA-336 liken referans materyalinin sertifika ve analiz değerleri (mg/kg)

Element		Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	K	Mn	Na	Pb	Rb	Sb	Se	Sr	V	Zn
IAEA-336 (Liken)	Sertifika Değeri (ppm)	570-790	0.55-0.71	5.3-7.5	0.11-0.13	0.24-0.34	0.89-1.23	3.1-4.1	380-480	0.16-0.24	1640-2040	56-70	280-360	4.3-5.5	1.54-1.98	0.063-0.083	0.18-0.26	8.2-10.4	1.25-1.69	27-33.8
IAEA-336 (Liken)	Ölçülen Değer (ppm)	582	0.74	8.22	0.11	0.22	1.53	3.17	500	0.29	1503	54	381	5.77	1.73	0.07	ND	8.7	1.62	23.48

## **2.5 . Verilerin Değerlendirilmesi**

Bu çalışmada yapılan istatistiksel veriler, korelasyon analizi, kümeleme analizi ve faktör analizi SPSS 21.0'da yapılmıştır.

### **2.5.1. Kümeleme analizi**

Kümeleme analizi yüzlerce sayıdaki matematiksel yöntemler için bir kümedeki hangi nesnelerin benzer olduğunu bulmak için kullanılabilir genel bir addır. Matematiksel kümeleme analizi yöntemleri matematiksel işlemleri gerçekleştirir. Gerçek nesnelere sıralamak yerine bu yöntemler veri olarak belirtilen nesnelere sıralar. Benzer açıklamalara sahip nesnelere matematiksel olarak aynı kümeye toplanır (Romesburg, 2004).

### **2.5.2. Korelasyon analizi**

Korelasyon analizi iki veya daha fazla değişken arasında bir ilişkinin olup olmadığı şayet ilişki varsa bu ilişkinin şiddetini ortaya koyan bir istatistik analizdir. Çoklu regresyon / korelasyon analizi, niceliksel bir değişken (bağımlı değişken), herhangi bir faktörün bir fonksiyonu olarak veya bunlarla ilişkili olarak ele alındığında kullanılabilir oldukça genel ve dolayısıyla çok esnek bir veri analitik sistemidir (Cohen ve diğ.,2014).

### **2.5.3. Faktör analizi**

Faktör analizi (FA), çalışmadaki farklı değişkenler (gözlemlenebilir değişkenler) arasındaki faktörleri tanımlayan yeni değişkenlerle, faktörlerin orijinal değişkenlerin sayısından daha az olduğu faktörleri tanımlamak için kullanılan çok değişkenli bir tekniktir. FA verimli çalışır ve eğer incelenen değişkenler arasında yüksek bir korelasyon varsa ilişkiyi tanımlamak için daha az faktör üretir. Örneğin, bir gruptaki değişkenlerin tümü kendi aralarında yüksek düzeyde korelasyon gösteriyorsa ve kalan gruptaki değişkenlerle çok az korelasyon gösteriyorsa, her grup bir faktörü temsil edebilir. Her iki teknik için de nihai amaç veri indirgemesi olduğundan, FA ana bileşen analizinin bir uzantısı olarak kabul edilir (Al-Karkhi,2019).



## 2.6. Kirlilik İndeksi Faktörü ve Kirlilik Yük İndeksi

Örnekleme alanının hava kirliliği seviyesi, kirlilik indeksi faktörü (PIF) hesaplanarak belirlenmiştir. PIF, Denklem (2.1.) kullanılarak hesaplanır.

$$PIF = C_s/C_b \quad (2.1)$$

$C_s$  örneklenmiş liken içindeki elementin konsantrasyonunu belirtirken,  $C_b$  kontrol alanından elde edilen arka plan konsantrasyonundaki elementin konsantrasyonunu, SRM değeri veya her element için tespit edilen en düşük konsantrasyon değerini belirtir. Örnekleme noktalarından alınan liken örneklerinin kirlilik yük endeksi (PLI) denklemlerle hesaplanmıştır. Tablo 3.4'te, kirliliğin derecesine ve yoğunluğuna göre PIF değerleri için aralık verilmiştir (Bozkurt,2017).

$$PIF = ( PIF_1 \times PIF_2 \times \dots \times PIF_n )^{1/n} \quad (2.2)$$

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada Kocaeli'nin 10 ilçesi ve kontrol noktası olarak seçilen bölgede dahil 50 noktadan toplanan *Xanthoria parietina* türü liken numunesine ait element konsantrasyonları ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) kullanılarak belirlenmiştir. Tüm noktalardaki element konsantrasyonları Ek-A'da verilmiştir.

Veri analizi SPSS programında yapılmış olup elementlerin istatistiksel değerleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Noktalardaki minimum element konsantrasyonu talyum (Tl)'da, maksimum element konsantrasyonu ise potasyum (K)'da ölçülmüştür.

Tablo 3.1. Elementlerin istatistiksel değerleri (µg/g)

	Minimum	Maksimum	Standart Sapma	Medyan	Ortalama
Na	200,5	1470	279,2	536,4	544,8
Ca	1250	10860	1959	2237	2581
Al	327,2	3766	677,2	1001	1027
Fe	837,5	6069	1189	2489	2500
Ti	92,45	763,8	125,3	255,2	263,6
As	0,436	4,73	0,73	1,21	1,21
Cd	0,062	0,963	0,18	0,166	0,196
Mg	212,1	2076	490,5	583,7	613,4
K	2277	12258	1609	6014	5863
V	2,454	17,87	3,07	7,34	7,2
Cr	4,62	44,3	8,54	10,71	11,98
Mn	23,37	260,5	49,2	60,67	68,62
Co	0,343	11,36	2,09	1,52	1,71
Ni	1,448	11,08	2,27	5,02	5,01
Cu	4,623	35,05	6,56	10,61	10,94
Zn	22,47	309,6	58,43	53,38	62,36
Sr	3,624	22,62	4,18	9,337	9,77
Ba	11,23	119,6	17,59	28,6	31,21
Sn	0,4	5,33	0,94	1,11	1,13
Sb	0,198	2,6	0,5	0,764	0,69
Pb	1,919	49,53	8,38	8,134	8,75
Hg	0,044	0,331	0,061	0,091	0,101
Tl	0,018	0,477	0,091	0,063	0,069

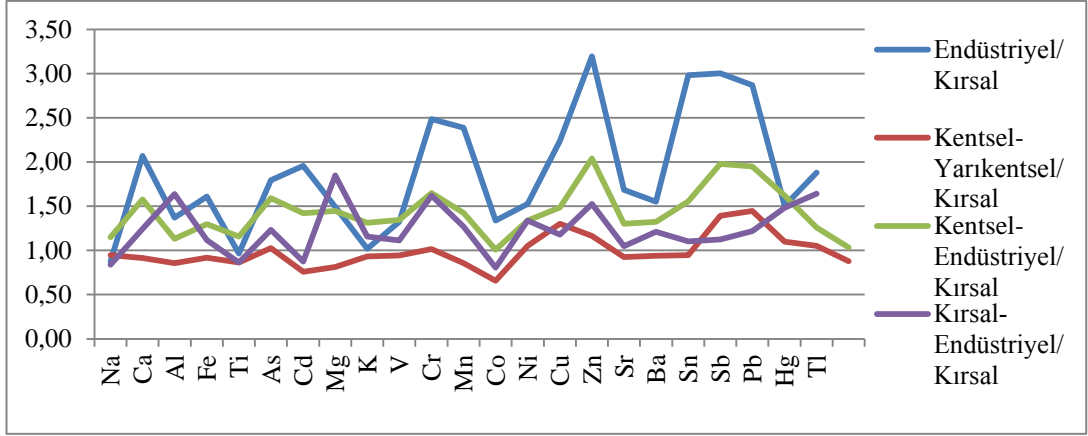
Seçilen 50 nokta kendi içinde endüstriyel, kentsel, kırsal, kentsel-endüstriyel ve kırsal-endüstriyel olmak üzere bölgelere ayrılmıştır. Bu bölgelerin ortalama element konsantrasyonları ve standart sapma değerleri Tablo 3.2.'de verilmiştir. Ortalama konsantrasyonlar Endüstriyel bölgelerde  $0,13 \pm 0,125$  µg/g (Tl) –  $5870 \pm 389$  µg/g

(K) arasında, Kentsel-Endüstriyel bölgelerde  $0,072 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$  (Tl) -  $7574 \pm 1864 \mu\text{g/g}$  (K), Kırsal-Endüstriyel bölgelerde  $0,113 \pm 0,198 \mu\text{g/g}$  (Tl) -  $6670 \pm 438,4 \mu\text{g/g}$  (K), Kırsal bölgelerde  $0,069 \pm 0,05 \mu\text{g/g}$  (Tl) -  $5764 \pm 1777 \mu\text{g/g}$  (K), Kentsel-yarıkentsel bölgelerde  $0,061 \pm 0,069 \mu\text{g/g}$  (Tl) -  $5373 \pm 1205 \mu\text{g/g}$  (K) arasında bulunmuştur. Verilerden anlaşıldığı gibi tüm bölgelerde en yüksek konsantrasyonlar K elementinde elde edilmiştir. Bunun sebebi K elementinin likenin kendi yapısında bulunmasındandır (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004). Sonuçlar incelendiğinde genel olarak tüm element konsantrasyonları endüstriyel bölgede en yüksek, kırsal bölgede en düşük konsantrasyonlara sahiptir.

Tablo 3.2. Örnekleme bölgelerindeki ortalama element konsantrasyonları( $\mu\text{g/g}$  kuru ağırlık) ve standart sapma değerleri

	Endüstriyel Geo.ortalama $\pm$ std	Kentsel- Endüstriyel Geo.ortalama $\pm$ std	Kırsal- Endüstriyel Geo.ortalama $\pm$ std	Kırsal Geo.ortalama $\pm$ std	Kentsel- yarıkentsel Geo.ortalama $\pm$ std
Na	488 $\pm$ 335	642 $\pm$ 383	468 $\pm$ 135,7	557 $\pm$ 284	528,9 $\pm$ 225,8
Ca	4921 $\pm$ 3558	3744 $\pm$ 1938	2958 $\pm$ 1889	2375 $\pm$ 1091	2171 $\pm$ 1448
Al	1424 $\pm$ 509	1176 $\pm$ 1058	1703 $\pm$ 385,9	1039 $\pm$ 412	891 $\pm$ 560
Fe	3895 $\pm$ 1436	3142 $\pm$ 1717	2707 $\pm$ 617,4	2420 $\pm$ 1186	2222 $\pm$ 581
Ti	271 $\pm$ 144	324 $\pm$ 217	242 $\pm$ 54,4	280 $\pm$ 101	242 $\pm$ 68
As	1,91 $\pm$ 0,13	1,7 $\pm$ 1,2	1,31 $\pm$ 0,52	1,06 $\pm$ 0,57	1,09 $\pm$ 0,39
Cd	0,4 $\pm$ 0,26	0,3 $\pm$ 0,3	0,18 $\pm$ 0,17	0,207 $\pm$ 0,126	0,157 $\pm$ 0,066
Mg	903 $\pm$ 520	876 $\pm$ 506	1118 $\pm$ 154,9	605,2 $\pm$ 381,9	493 $\pm$ 479,6
K	5870 $\pm$ 389	7574 $\pm$ 1864	6670 $\pm$ 438,4	5764 $\pm$ 1777	5373 $\pm$ 1205
V	9,17 $\pm$ 2,92	9,3 $\pm$ 4,1	7,7 $\pm$ 1,77	6,92 $\pm$ 3,69	6,52 $\pm$ 1,76
Cr	25 $\pm$ 12	16,7 $\pm$ 10,8	16,3 $\pm$ 7,85	10 $\pm$ 7,87	10,25 $\pm$ 3,56
Mn	157 $\pm$ 65,8	93,7 $\pm$ 66,7	83,6 $\pm$ 43,9	65,8 $\pm$ 32,8	56,29 $\pm$ 21,6
Co	2,84 $\pm$ 0,79	2,1 $\pm$ 2,3	1,71 $\pm$ 1,3	2,12 $\pm$ 2,96	1,39 $\pm$ 1,61
Ni	6,82 $\pm$ 1,98	6,0 $\pm$ 2,5	5,98 $\pm$ 2,64	4,47 $\pm$ 2,34	4,69 $\pm$ 1,84
Cu	18,9 $\pm$ 9,07	12,6 $\pm$ 5,4	9,97 $\pm$ 4,68	8,45 $\pm$ 6,83	10,99 $\pm$ 5,73
Zn	149,3 $\pm$ 97,14	95,3 $\pm$ 64,8	71,4 $\pm$ 62,6	46,7 $\pm$ 48,39	54,43 $\pm$ 30,07
Sr	15,71 $\pm$ 4,61	12,3 $\pm$ 5,4	9,75 $\pm$ 2,87	9,32 $\pm$ 2,87	8,77 $\pm$ 3,09
Ba	44,7 $\pm$ 10,56	44,7 $\pm$ 29,6	34,8 $\pm$ 7,37	28,7 $\pm$ 12,5	27,3 $\pm$ 10,05
Sn	2,37 $\pm$ 1,83	1,57 $\pm$ 1,06	0,87 $\pm$ 0,44	0,79 $\pm$ 0,59	1,10 $\pm$ 0,53
Sb	1,44 $\pm$ 0,84	0,9 $\pm$ 0,6	0,53 $\pm$ 0,24	0,48 $\pm$ 0,41	0,694 $\pm$ 0,303
Pb	20,5 $\pm$ 17,11	11,6 $\pm$ 9,1	8,73 $\pm$ 8,93	7,16 $\pm$ 5,48	7,86 $\pm$ 4,44
Hg	0,136 $\pm$ 0,034	0,114 $\pm$ 0,07	0,134 $\pm$ 0,11	0,09 $\pm$ 0,048	0,096 $\pm$ 0,048
Tl	0,13 $\pm$ 0,125	0,072 $\pm$ 0,07	0,113 $\pm$ 0,198	0,069 $\pm$ 0,05	0,061 $\pm$ 0,069

Seçilen 5 bölgenin kirlilik düzeylerinin değerlendirilebilmesi amacıyla, tüm bölgelerdeki ortalama element konsantrasyonları kırsal bölge ortalama konsantrasyonlarına oranlanmıştır. Bu oranlar Şekil 3.1 ve Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Bölgelerin kırsal alana oranı

Endüstriyel alanın kırsal alana oranı genel olarak tüm elementlerde 1'den fazladır. Bu oran endüstriyel bölgenin, kırsal bölgeden daha kirli olduğunu belirgin şekilde ortaya koymaktadır. Kirliliği gösteren başlıca elementler ise Ca, Cd, Cr, Mn, Cu, Zn, Sn, Sb, Pb Tl'dir. Bu elementlerin oranı 1,96 - 3,19 arasında değişmektedir ve antropojenik kaynaklı elementlerdir. Na ve Ti elementlerinin kırsaldan oranının 1'den küçük olmasının nedeni ise toprak elementi olmalarıdır (Winchester ve Nifong, 1971).

Kentsel-Yarıkentsel alandaki metal kirliliğinin kırsal alandaki kirliliğe oranının 1'e yakın olduğu görülmektedir. Bu iki bölge metal çökelişi açısından birbirine benzemektedir.

Kentsel-Endüstriyel alanın kırsal alana oranı 1'in üzerindedir ve bu daha çok metal kirliliğine maruz kaldığını göstermektedir. Kırsal alandan belirgin olarak kirliliği gösteren metallerin oranı 1,95 ile 2,04 arasındadır ve Zn, Sn ve Sb gibi antropojenik kaynaklı metallerdir.

Kırsal-Endüstriyel alanın metal kirliliği kırsala oranında ise belirgin bir farklılaşma gözlenmeyip bölgelerin birbirine oranları 1-1,64 arasında değişmektedir. Na ve Ti toprak elementi olduğu için oranı 1'in altındadır. Toprak elementlerinden farklı olarak Cd değeri kırsalda daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni ise kış aylarında kömürle ısınmanın sağlanması olabilir (Hao ve diğ., 2018).

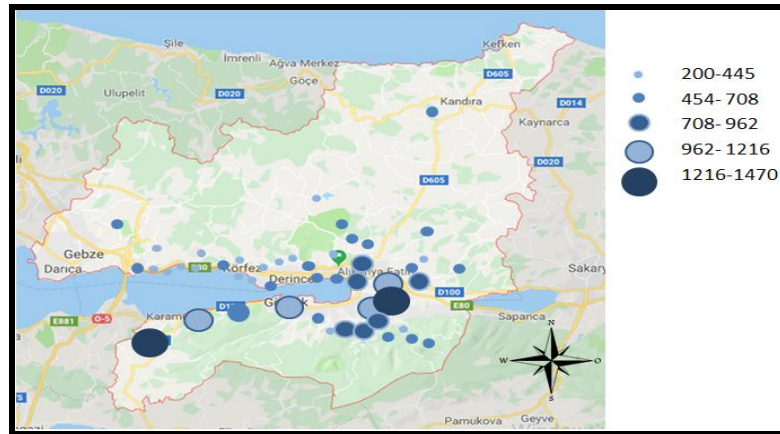
Tablo 3.3. Bölgelerin kırsal alana oranı

	Endüstriyel/Kırsal	Kentsel- Yarıkentsel/Kırsal	Kentsel- Endüstriyel/Kırsal	Kırsal- Endüstriyel/Kırsal
Na	0,88	0,95	1,15	0,84
Ca	2,07	0,91	1,58	1,25
Al	1,37	0,86	1,13	1,64
Fe	1,61	0,92	1,30	1,12
Ti	0,97	0,87	1,16	0,86
As	1,8	1,02	1,59	1,23
Cd	1,96	0,76	1,42	0,87
Mg	1,49	0,81	1,45	1,85
K	1,02	0,93	1,31	1,16
V	1,32	0,94	1,35	1,11
Cr	2,49	1,02	1,65	1,62
Mn	2,39	0,86	1,42	1,27
Co	1,34	0,66	1,01	0,81
Ni	1,53	1,05	1,34	1,34
Cu	2,24	1,30	1,49	1,18
Zn	3,19	1,16	2,04	1,53
Sr	1,69	0,94	1,32	1,05
Ba	1,55	0,95	1,55	1,21
Sn	2,98	1,39	1,98	1,1
Sb	3	1,45	1,95	1,12
Pb	2,87	1,10	1,62	1,22
Hg	1,5	1,05	1,26	1,48
Tl	1,88	0,88	1,03	1,64

### 3.1. Element Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Element konsantrasyonlarının dağılımı aşağıda verilmiştir.

Sodyum : Sodyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.2'de verilmiştir.

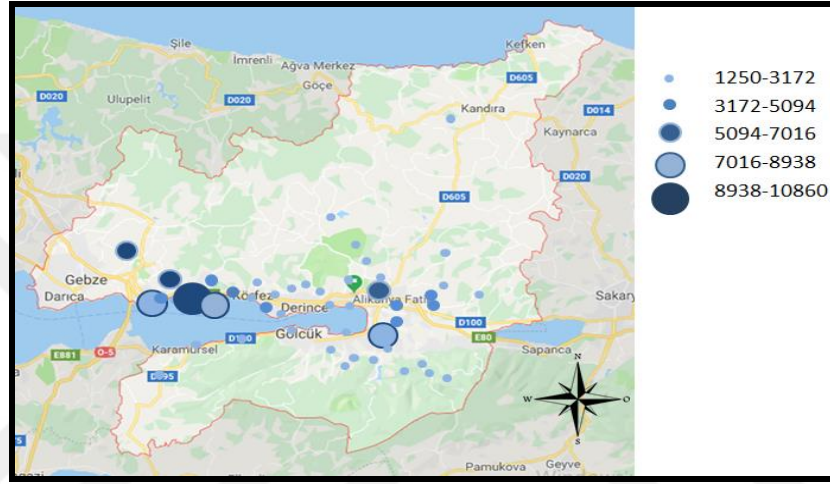


Şekil 3.2. Sodyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Na: Sodyum konsantrasyonu 200,5 - 1470  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 544,84  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen Na değerleri kent genelinde normal seviyelerde olup, en yüksek değer Köseköy ve Karamürsel(Oluklu) de, en düşük

değer ise Bağçeşme de ölçülmüştür. Na kömürün yanması ve deniz spreyinden kaynaklanmaktadır (Ural ve diğ.,2002). Daha çok sahil bölgelerinde yüksek konsantrasyonlar denizden kaynaklı olduğunun bir göstergesidir. Karamürsel Oluklu köyü kırsal alanda olmasına rağmen ölçülen değer yüksek olması denizden rüzgarla taşınım olması ve kış aylarında köyde kömür ile ısınmadan kaynaklanabilir.

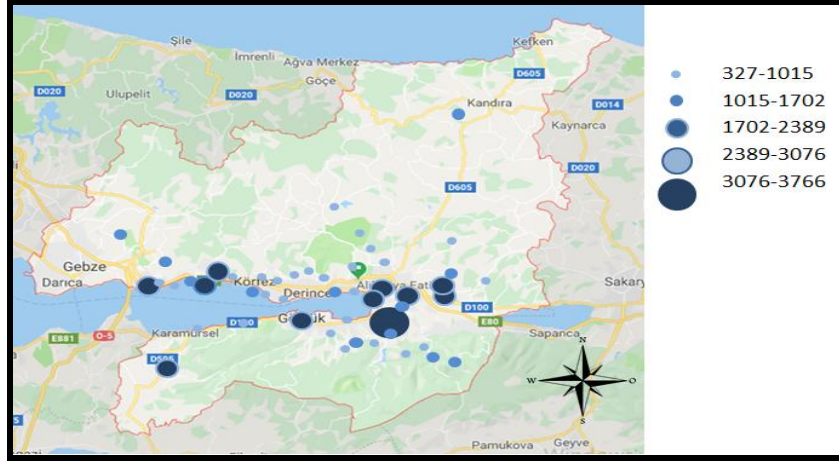
Kalsiyum : Kalsiyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.3'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Kalsiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı (µg/g)

Ca : Kalsiyum konsantrasyonu 1250 – 10860 µg/g arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 2581,34 µg/g dır. En yüksek değer Hereke de, en düşük değer Bağçeşme de ölçülmüş olup kent genelinde Ca ortalama seviyelerde seyretmektedir. Herekede bulunan çimento endüstrisinin emisyon kaynaklarından biri Ca olmasından dolayı bu noktada yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür (Romano ve diğ.,2013). Kontrol noktası olan Kandıra'da Ca konsantrasyonunun ortalamanın biraz üzerinde olması toprak elementi olmasından kaynaklanmaktadır (Hao ve diğ., 2018).

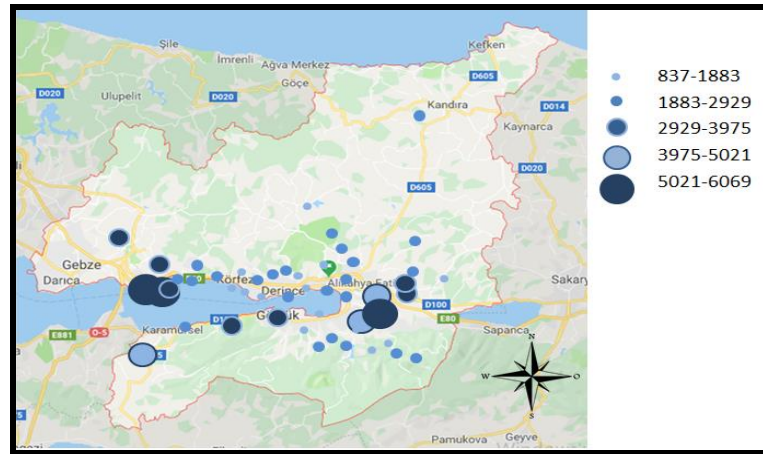
Alüminyum : Alüminyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Alüminyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Al : Alüminyum konsantrasyonu 327 - 3766  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 1027  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen Al değeri il genelinde ortalama seviyeye yakın olup en yüksek değer Kullar'da en düşük değer ise Bağçeşmede gözlenmiştir. Hereke sahilde, kırsal-endüstriyel ve kırsal bölgelerde ortalamanın biraz üzerinde değerler gözlenirken nedeninin ise endüstriyel bölgede Al ile ilişkili tesislerin olması kırsalda ise Al'nin toprak elementi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kontrol bölgesi olan Kandıra ortalamanın biraz üzerinde Al konsantrasyonuna sahip olması toprak elementi olmasıyla ilişkilendirilmiştir (Hao ve diğ., 2018).

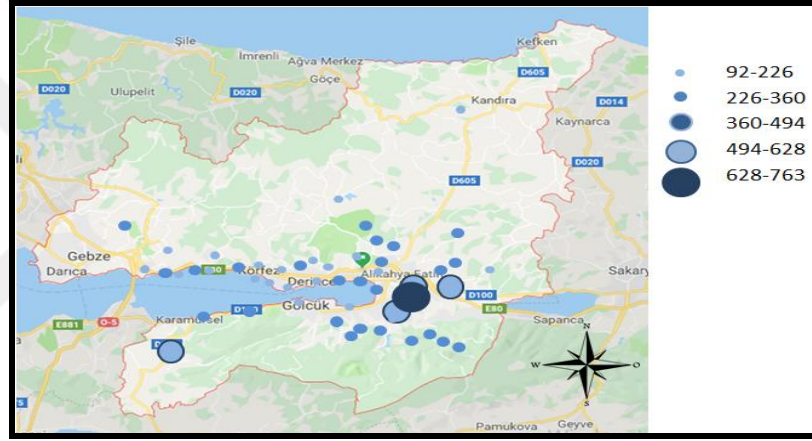
Demir : Demir'in Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Demir elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Fe : Demir konsantrasyonu 837 - 6069  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 2500  $\mu\text{g/g}$  dır. En yüksek değerler Köseköy ve Dilovası'nda gözlenmiştir. Köseköy kentsel-endüstriyel olup demir-çelik üretim endüstriyi bulundurduğundan Fe konsantrasyonu yüksek bulunmuştur. Kırsal alan kentsele oranla Fe oranı biraz daha yüksek olup kırsalda ki Fe seviyesinin toprak elementi olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir, bununla birlikte Fe araç egzozu ve fosil yakıt yanması gibi antropojenik kaynaklardan da yayılabilmektedir(Yenisoy-Karakaş ve Tuncel, 2004).

Titanyum : Titanyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.6'da verilmiştir.

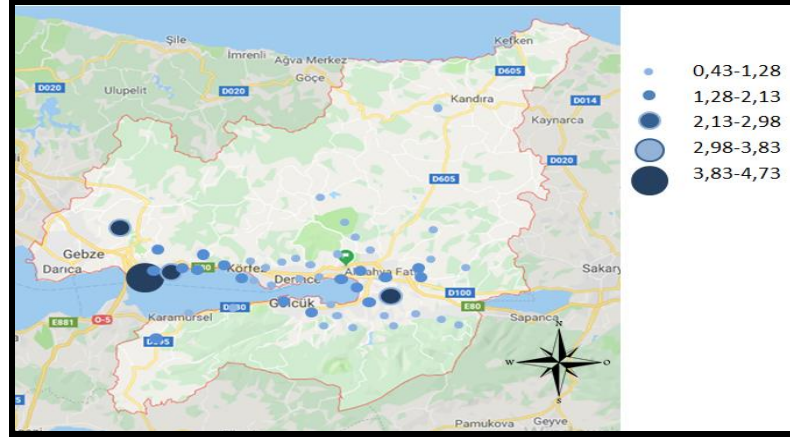


Şekil 3.6. Titanyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Ti : Titanyum konsantrasyonu 92 – 763  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 263  $\mu\text{g/g}$  dır. Köseköy'de en yüksek değerine ulaşan Ti en düşük değeri ise Bağçeşmede ölçülmüştür. Atmosferdeki Ti kaynakları çoğunlukla toprak ve yol tozudur. Köseköyde yüksek çıkmasının nedeni yoğun trafik olduğu düşünülmektedir. (Borbely-Kiss ve diğ., 1998). Kırsal alanlar ve Kandıra da titanyum seviyesi endüstriyel alandan yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise Ti toprak elementi olarak yaygın olarak bulunmaktadır (Cass ve McRae,1983).

Arsenik : Arsenik'in Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.7'de verilmiştir.

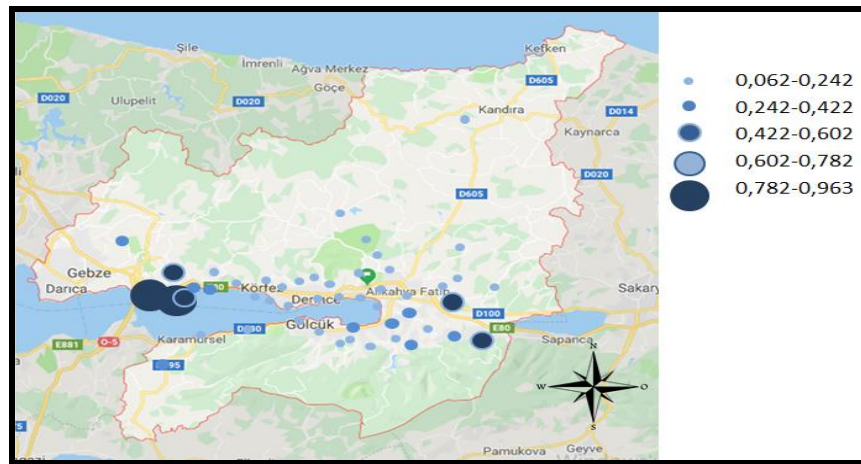




Şekil 3.7. Arsenik elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı (µg/g)

As : Arsenik konsantrasyonu 0,436 – 4,73 µg/g arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 1,21 µg/g dır. Örneklerde ölçülen As değeri en yüksek Dilovaş'nda(Dil İskelesi) ölçülmüştür. As emisyonları en çok kömür yanmasından ve boya endüstrisinden kaynaklanmaktadır (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel, 2004; Gerdol,2014). Dilovaşındaki boya fabrikalarının As emisyonuna büyük katkı sağladığı düşünülmektedir. İncelenen istasyonların büyük çoğunluğunda As konsantrasyonu doğal arka plan seviyelerindedir.

Kadmiyum : Kadmiyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.8'de verilmiştir.

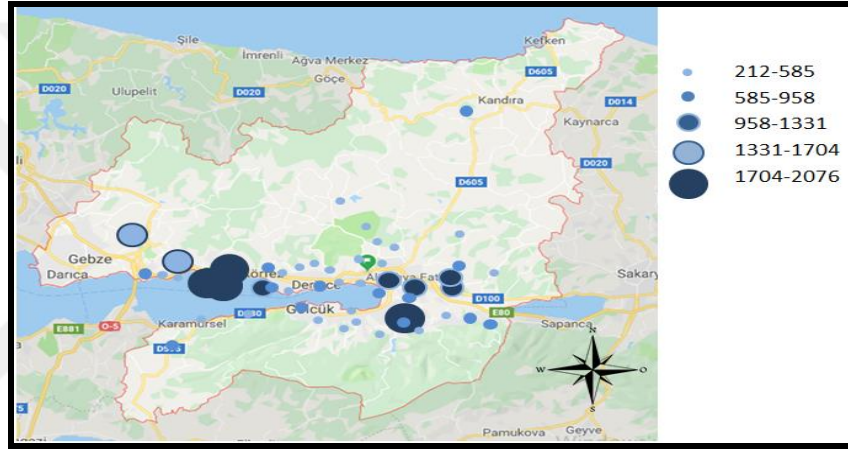


Şekil 3.8. Kadmiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı (µg/g)

Cd : Kadmiyum konsantrasyonu 0,062 – 0,963 µg/g arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 0,196 µg/g dır . Cd değeri en yüksek Dilovaşın (Dil İskelesi)'da ölçülmüştür.

En önemli atmosferik kadmiyum kaynakları metal eritme, çöp yakma (temel olarak nikel-kadmiyum pillerin yakılması) ve fosil yakıt yanmasıdır. Dilovasında bulunan metalurji fabrikalarından dolayı yüksek emisyon değerleri gözlemlenmiştir. Kentsel ve kırsal-endüstriyel bölgelerin ortalama değeri kırsal bölgenin ortalamasından düşük olması dikkat çekmektedir. Cd fosil yakıt yanması sonucu ortaya çıktığından kırsalda ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı yüksek Cd konsantrasyonuna neden olmuş olabilir (Donovan ve diğ.,2016).

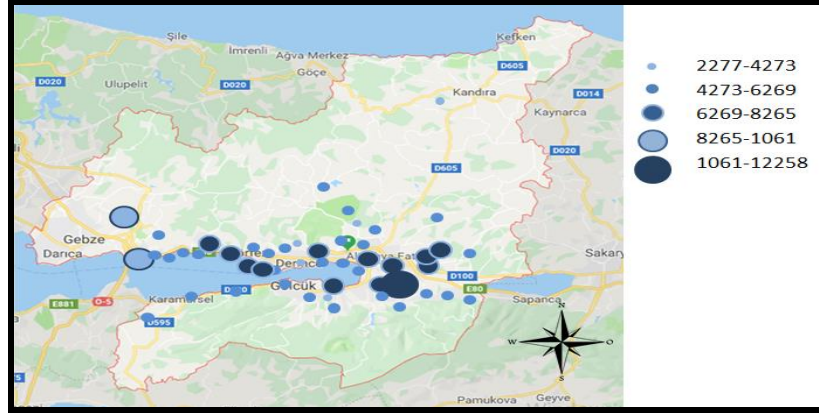
Magnezyum : Magnezyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Magnezyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı (µg/g)

Mg : Magnezyum konsantrasyonu 212 - 2076 µg/g arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 613 µg/g dır . Örneklerde ölçülen en yüksek değerler Kullar, Hereke(Sahil) ve Hereke (Kalıcı konutlar)'de ölçülmüştür. Herekede bulunan taş ocakları, mısır ve çimento tesislerinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Kentselde bölgelerde ölçülen ortalama Mg değerinin kırsal bölgede ölçülen ortalama değerden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Mg toprak elementi olduğundan kırsal alanda yüksek seviyeler beklenen bir durumdur (Hao ve diğ., 2018).

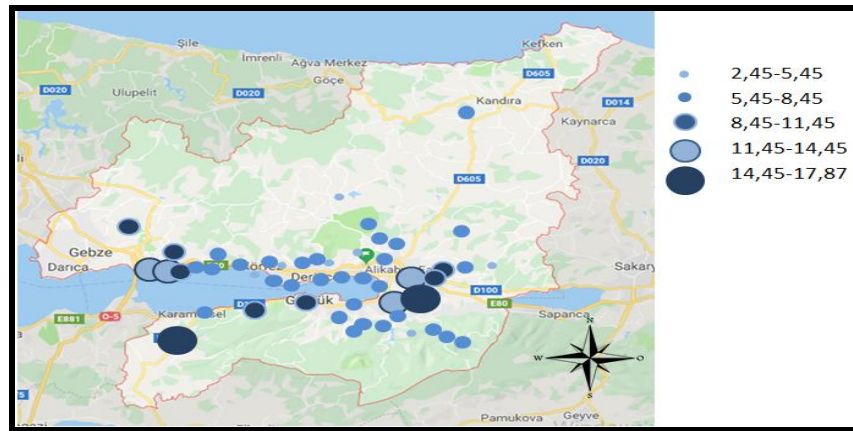
Potasyum : Potasyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.10. Potasyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

K : Potasyum konsantrasyonu 2277 – 12258  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 5863  $\mu\text{g/g}$  dır . En yüksek K seviyesi Köseköy’de sonrasında ise kırsal bölgede bulunan Gebze örneklem noktasında ölçülmüştür. K Köseköyde çıkmasının en büyük nedeni maya üretim fabrikasının olmasıdır (Dereli ve diğ., 2017). Kırsal da bulunan bu noktada K değerinin yüksek çıkmasının bir nedeni ise kırsalda ki tarım alanlarında kullanılan gübrelerden olduğu düşünülmektedir (Lanzerstorfer, 2019). Endüstriyel ve Kırsal bölgelerin K ortalamalarının eşit olduğu gözlenmiştir. K en düşük değeri ise Bağçeşmede bulunmaktadır. K konsantrasyonunun tüm bölgelerde yakın seviyelerde bulunmasının sebebi likenin kendi bünyesinde bulunan K varlığındandır (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004).

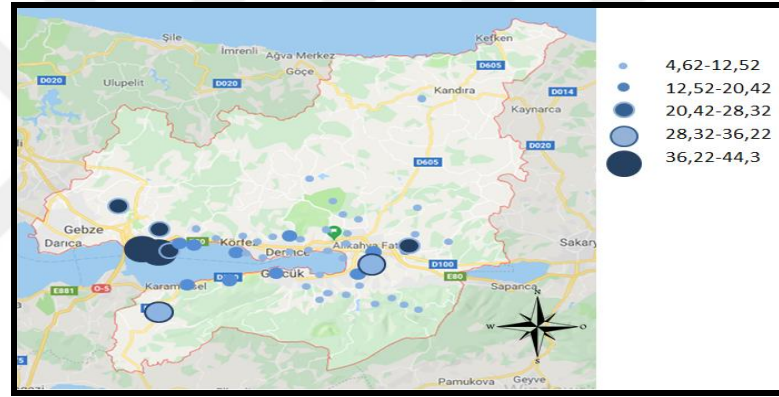
Vanadyum : Vanadyum’un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11. Vanadyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

V : Vanadyum konsantrasyonu 2,45 - 17,8  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 7,34  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen en yüksek değerler Karamürsel (Oluklu) ve Köseköy'de bulunmuştur. En önemli antropojenik vanadyum kaynakları, ham petrol veya artık yağ ve kömürün yakılmasının ardından metalurjik işler ile ilişkilidir ve ana uygulama alanı alaşımlarda çelik endüstrisindedir (Guagliardi, 2018). Karamürsel, Dilovası'nın hakim rüzgar yönünde olmasından dolayı taşınımı çok fazla olmaktadır. İncelenen istasyonların %50'sinin V konsantrasyon değeri ortalamasının altında bulunmuştur. Köseköy ve Dilovasında bu antropojenik kaynakları ortaya çıkaran endüstriler bulunmaktadır.

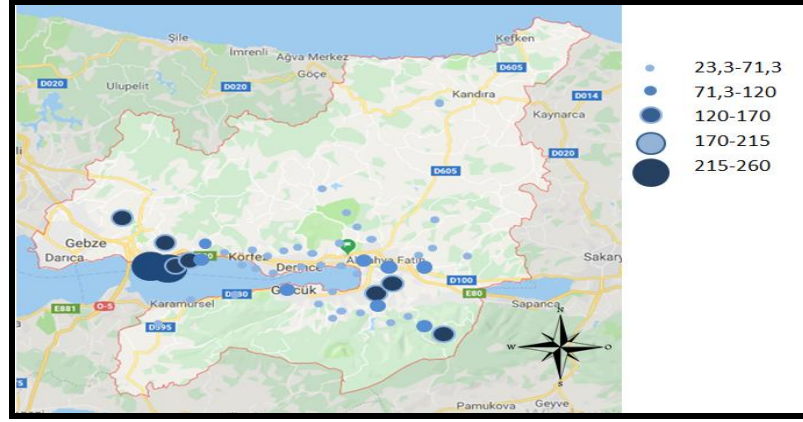
Krom : Krom'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Krom elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Cr : Krom konsantrasyonu 4,62 - 44,3  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 11,98  $\mu\text{g/g}$  dır. En yüksek Cr değerleri Dilovası'nın 2 farklı noktasında yüksek bulunmuştur. Dilovası'ndaki çevresel Cr'un ana kaynakları metal işleme, kömür yakma ve fosil yakıt emisyonlarını içerir. Dilovasında fabrikalara yoğun nakliyeden dolayı daha çok kamyon trafiği vardır. Bu nedenle dizel yakıt kullanan araç trafiğinin yoğun olduğu Dilovasında taşıt emisyonlarının da, ortamdaki Cr artışına önemli ölçüde katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Çünkü Cr dizel parçacıklarında en çok bulunan beş metal arasındadır (Ho-Yu ve diğ.,2014). Endüstriyel bölgenin ortalaması kırsal bölgenin ortalamasının 2,5 katıdır. Kandira da Cr konsantrasyonu ortalamaya yakın bulunmaktadır bunun en önemli nedeni kış aylarında ısınma amaçlı kömür yakılmasıdır.

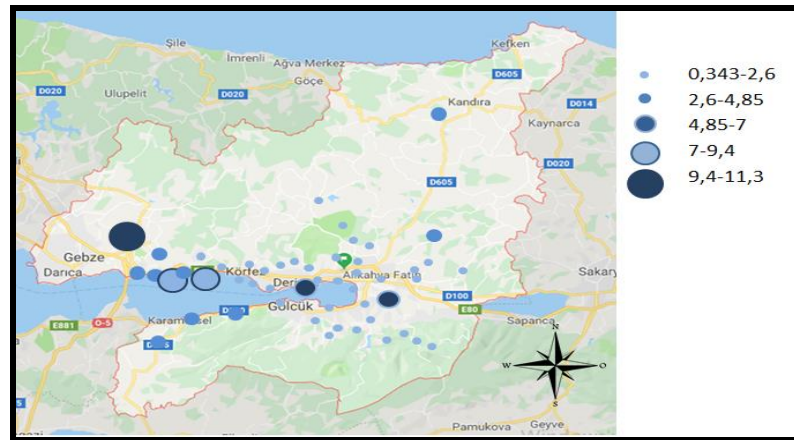
Mangan : Mangan'ın Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.13'de verilmiştir.



Şekil 3.13. Mangan elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Mn : Mangan konsantrasyonu 23,3 – 260,5  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 68,6  $\mu\text{g/g}$  dir. Liken örneklerinde ölçülen en yüksek Mn değeri Dilovası'ndan alınan iki noktada bulunmuştur. Mn demir - çelik endüstrisi için kritik bir element olup yoğun sanayi bulunduran Dilovasında yüksek çıkması beklediğimiz bir sonuçtur (Davourie,2017). Tüm örnekleme noktalarında ölçülen Mn değerlerinin yarısından çoğu ortalama değerinin altında olup, Dilovası diğer noktaların ortalamasınının 3.8 katı kadar Mn emisyonu barındırmaktadır.

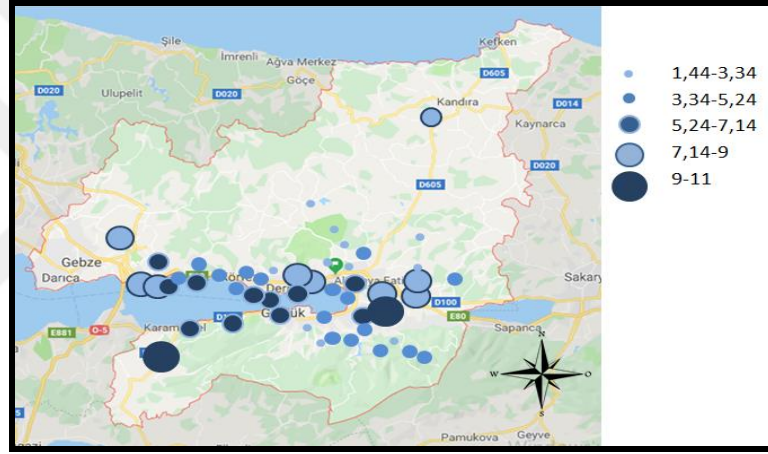
Kobalt : Kobalt'ın Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.14'de verilmiştir.



Şekil 3.14. Kobalt elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Co : Kobalt konsantrasyonu 0,34 – 11,36  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 1,71  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen en yüksek değer Gebze’de, en düşük değer ise Bağçeşme’de bulunmuştur. Co boya, madencilik, inşaat sektöründe ve çimento sektörünün de açığa çıkmaktadır (Leysens ve diğ.,2017). Gebze kırsal bölgeden çok yakınında bulunan çimento fabrikasından etkilendiği için Co konsantrasyonunun yüksek olduğu düşünülmektedir. Gebze ortalama Co konsantrasyon değerinin 6,6 katı değere sahiptir. Kandıradan ölçülen Co ortalamanın yaklaşık 2 katı kadar bulunmuştur.

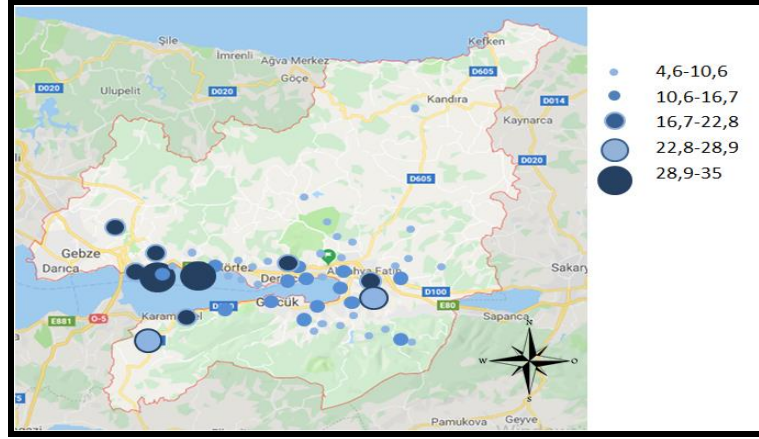
Nikel : Nikel’in Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.15’de verilmiştir.



Şekil 3.15. Nikel elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Ni : Nikel konsantrasyonu 1,44 – 11,08  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 5,01  $\mu\text{g/g}$  dır. En yüksek Ni konsantrasyon değerleri Köseköy ve Karamürsel (Oluklu) noktalarında bulunmuştur. Örneklem noktalarının Ni konsantrasyonları doğal arka plan seviyesindedir. Nikel petrokimya, metalurji, galvaniz, atıksu gibi çeşitli kaynaklarının yanında petrol ve kömür yanmasından da kaynaklanmaktadır (Hosseini, 2017; Tian, 2012). Karamürsel, Dilovası’nın hakim rüzgar yönünde bulunduğundan yüksek konsantrasyona sahip olduğu düşünülmektedir.

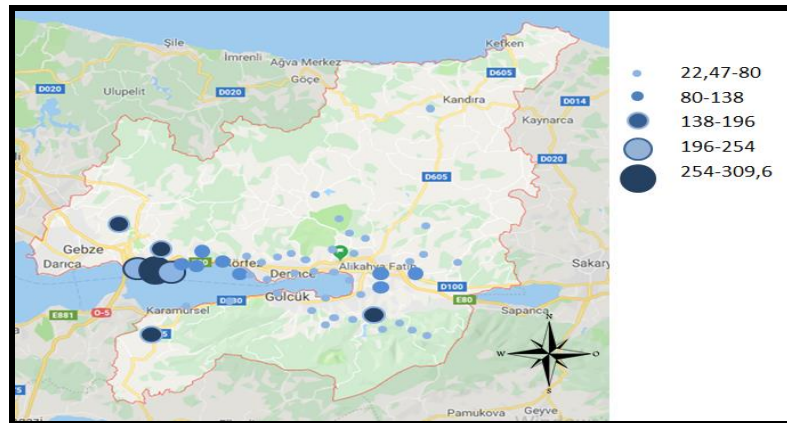
Bakır : Bakır’ın Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.16. Bakır elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Cu : Bakır konsantrasyonu 4,62 – 35,05  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 10,94  $\mu\text{g/g}$  dır. Liken örneklerinde ölçülen en yüksek Cu değerleri Hereke(Sahil) ve Dilovası(OSB)'nda ölçülmüştür. Hereke (Sahil)'de ölçülen Cu emisyonunun ana kaynağının araç emisyonu olduğu düşünülmektedir. Burada bulunan E80 Otoyolu bu emisyonun ana kaynağıdır (Duan ve Tan,2013). Ayrıca bu noktada bulunan limanlardan hurda bakır taşımacılığı yapılmaktadır. Endüstriyel bölge kırsal bölgenin 2,24 katı emisyon barındırmaktadır. En düşük Cu değeri Derince de ölçülmüştür.

Çinko : Çinko'nun Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.17'de verilmiştir.

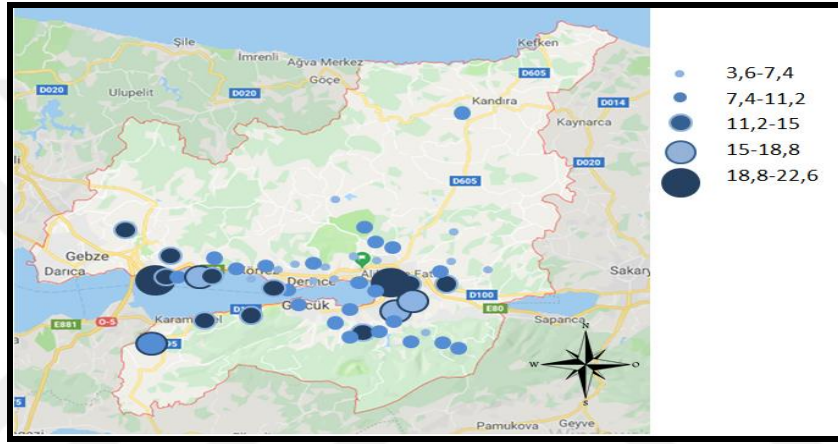


Şekil 3.17. Çinko elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Zn : Çinko konsantrasyonu 22,47 – 309,65  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 62,36  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen en yüksek değer Dilovası(OSB)'da

ölçülmüştür. Atık yakma, taşıt emisyonu ve kömür yanmasından kaynaklanan uçucu kül, gres yağı, demir-çelik endüstrisi, lastik aşınması gibi kaynakları bulunmaktadır (Duan ve Tan,2013;Çelik,2014). Dilovası (OSB)'nda çeşitli endüstriler bulunmaktadır. Endüstriyel bölgenin ortalama Zn konsantrasyonu kırsal bölgenin 3,19 katıdır. Diğer noktaların %60'ının Zn konsantrasyonu doğal arka plan seviyesinde izlemektedir.

Stronsiyum : Stronsiyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.18'de verilmiştir.



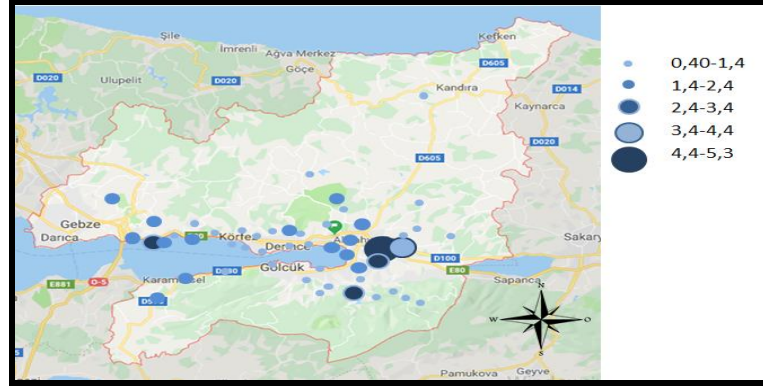
Şekil 3.18.Stronsiyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Sr : Stronsiyum konsantrasyonu 3,62 – 22,62  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 9,77  $\mu\text{g/g}$  dır. Ölçülen en yüksek Sr değeri Dilovası (Dil iskelesi) ve Yahyakaptan'da ölçülmüştür. Sr genellikle kentsel yol tozunda bulunur ve trafik emisyonlarıyla ilişkilidir (Hsu ve diğ.,2016). Dilovası ve Yahyakaptan trafiğinin yoğun olduğu noktalardır. Kontrol noktası olan Kandıra'nın konsantrasyonunun ortalamanın üzerinde olmasının nedeni ise yol tozunda bulunmasıdır.

Baryum : Baryum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.19'da verilmiştir.



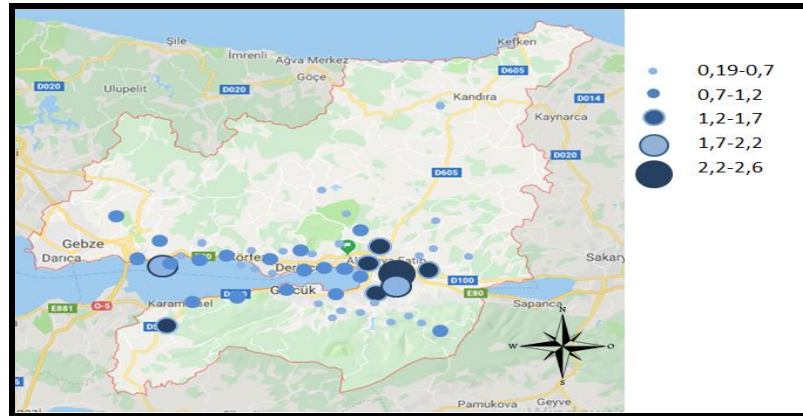




Şekil 3.20. Kalay elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

$S_n$  : Kalay konsantrasyonu  $0,4 - 5,33 \mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri  $1,13 \mu\text{g/g}$  dır. Örneklerde ölçülen en yüksek  $S_n$  değeri Yahyakaptan'da, en düşük ise Derince'de ölçülmüştür. Endüstriyel bölgede ölçülen  $S_n$  konsantrasyonu kırsal bölgeye oranla 3 kat daha fazladır. Kalay çelik üretimi, endüstri ve trafik noktalarında yüksek seviyelerde bulunmuştur (Querol ve diğ., 2007). Yahyakaptan'da örnek alınan nokta yoğun trafiğin olduğu noktalardandır ve bu nedenle yüksek konsantrasyonlar beklenen bir durumdur.

Antimon : Antimon'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.21'de verilmiştir.

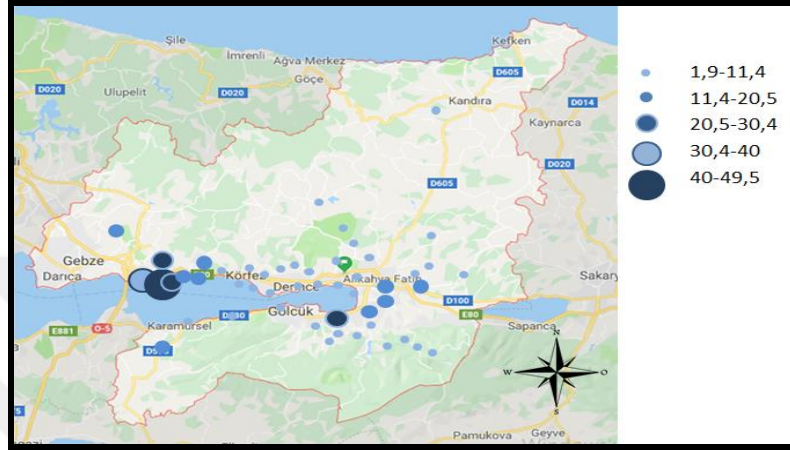


Şekil 3.21. Antimon elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

$S_b$  : Antimon konsantrasyonu  $0,19 - 2,60 \mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri  $0,69 \mu\text{g/g}$  dır. En yüksek  $S_b$  konsantrasyonu Yahyakaptan'da, en düşük ise Derince de ölçülmüştür. Antimonun en önemli kaynağı fren-balata aşınmasıdır. Ayrıca  $S_b$  genellikle kömür yakma için izleyici olarak tanımlanmaktadır (Hsu ve

diğ.,2016). Yahyakaptandan alınan örnekler yoğun trafik barından yolların yakınında bulunduğu için Sb değerleri yüksek bulunmuştur. Örneklem noktalarının %60'ında Sb konsantrasyonu ortalamasının üzerinde bulunmuştur (Querol ve diğ., 2007).

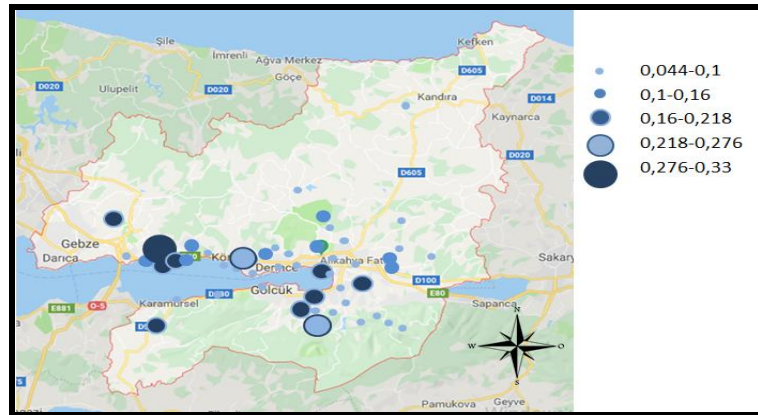
Kurşun : Kurşun'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3.22. Kurşun elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Pb : Kurşun konsantrasyonu 1,19 – 49,53  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 8,75  $\mu\text{g/g}$  dır. Pb konsantrasyonu en yüksek Dilovasın'da, en düşük ise Bağçeşme'de ölçülmüştür. Dilovasının Pb konsantrasyonu Bağçeşme'nin 41,6 katı olup bütün elementler içinde en yüksek orana sahiptir. Pb kömür ve petrol ürünlerinin yanmasıyla ortaya çıkmaktadır (Yenisoy karakaş, 2004).

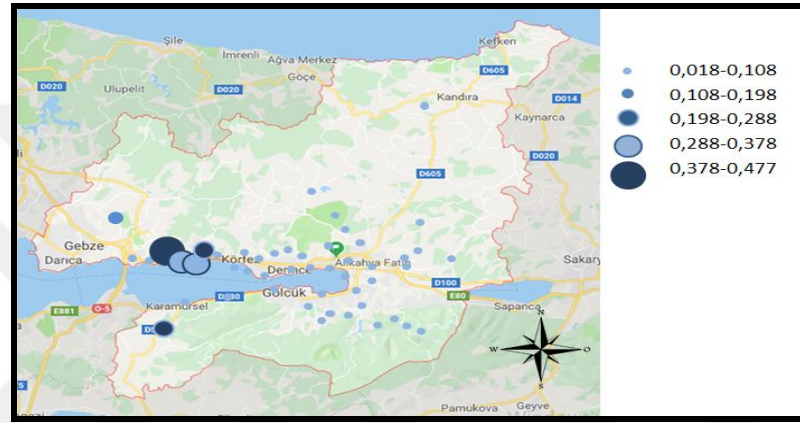
Cıva : Cıva'nın Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.23'de verilmiştir.



Şekil 3.23. Cıva elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

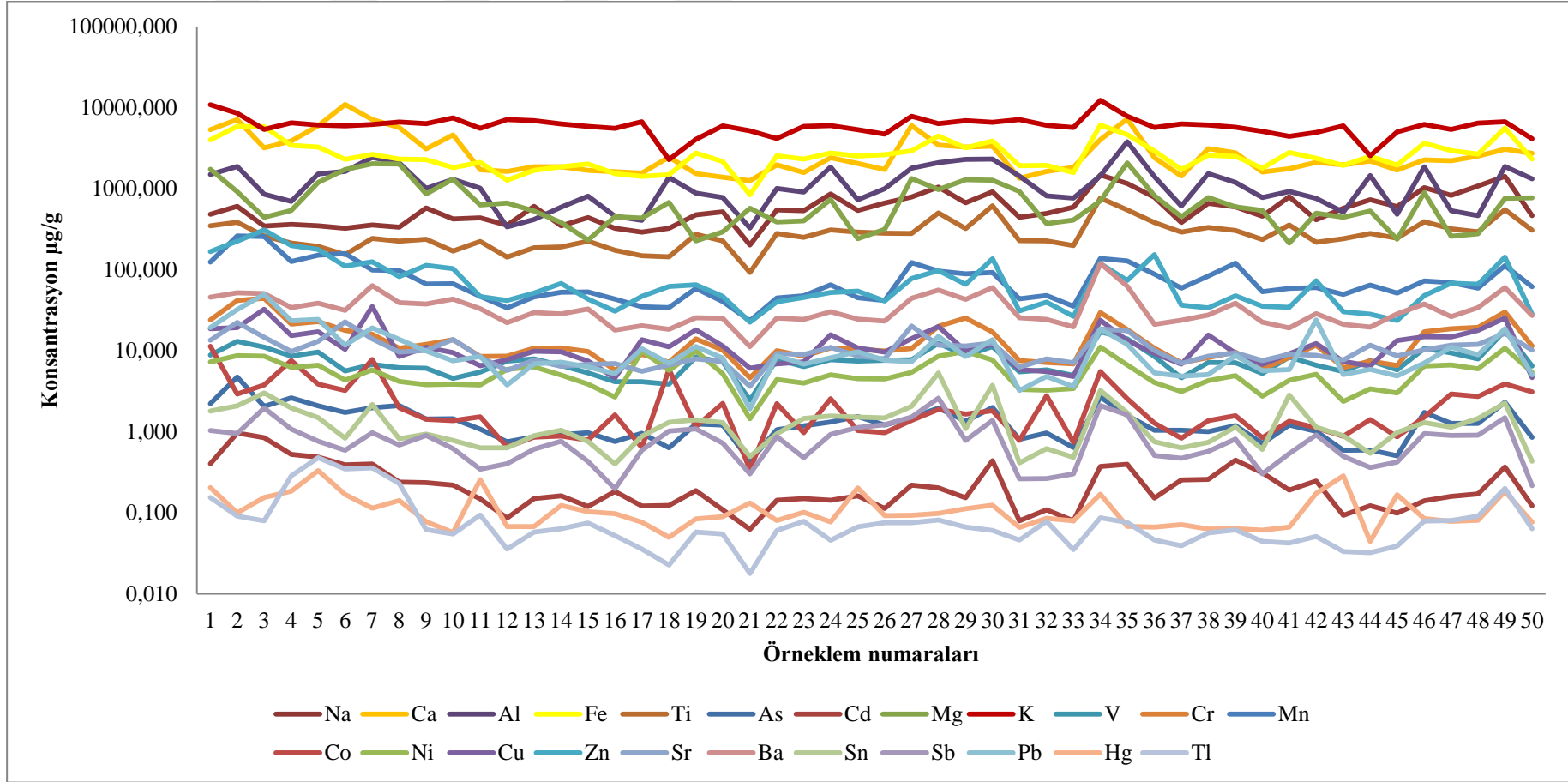
Hg : Cıva konsantrasyonu 0,044 – 0,331  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 0,101  $\mu\text{g/g}$  dır. En yüksek Hg değeri Dilovası (Tavşancıl), en düşük değer ise Gölcük'te ölçülmüştür. Kömürle çalışan enerji santralleri, demir metalinin geri dönüşümü ve çimento endüstrisi en büyük Hg yayıcılarıdır. En yüksek ölçülen konsantrasyon değerinin çok yakınında çimento fabrikası bulunmaktadır (Bourtsalas ve Themelis,2019).

Talyum : Talyum'un Kocaeli ili genelinde ki konsantrasyon dağılımı Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Talyum elementinin Kocaeli ilinde konsantrasyon dağılımı ( $\mu\text{g/g}$ )

Tl : Talyum konsantrasyonu 0,018 – 0,47  $\mu\text{g/g}$  arasında bulunmuştur. Ortalama değeri 0,069  $\mu\text{g/g}$  dır. Örneklem noktalarında ölçülen en yüksek Tl değeri Dilovası (Tavşancıl)'nda, en düşük ise Bağçeşme de ölçülmüştür. Dilovası'nın Tl konsantrasyonu Bağçeşme'nin 26 katı olması Dilovasında ki Tl emisyonunun ciddi oranda fazla olduğunu göstermektedir. Tl emisyon kaynakları kömür yanması, çimento üretimi demir dışı madencilik, metalurji ve kömür madenleri ana kaynaklarıdır. Hg ile Tl aynı noktalarda yüksek bulunmuştur bunun nedeninin ise çimento fabrikası olduğu düşünülmektedir (Vanek ve diğ.,2018).

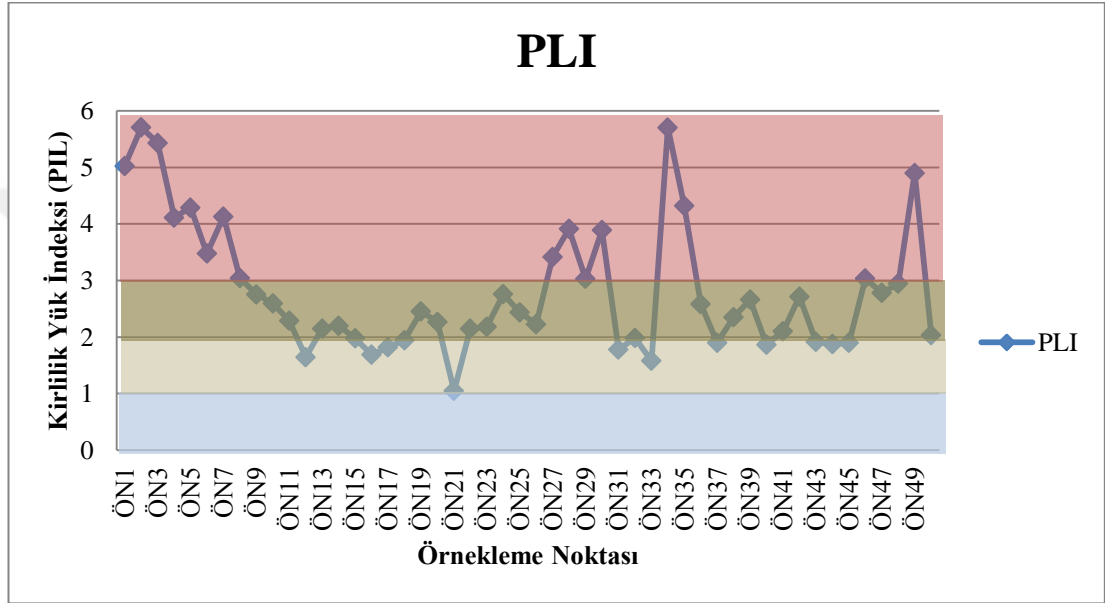


Şekil 3.25. Liken örneklerinin analizinden elde edilen element konsantrasyonlarının sonuçları

### 3.2. Kirlilik İndeksi Faktörü ve Kirlilik Yük İndeksi Hesaplaması

Örnekleme alanının hava kirliliği seviyesi, Bölüm 2.6'da verilen denklemler kullanılarak kirlilik indeksi faktörü (PIF) hesaplanarak değerlendirilmeye çalışılmıştır.

$$\text{PLI Örnekleme numarası} = \left( \frac{\text{PIFNa} \times \text{PIFAl} \times \text{PIFFe} \times \text{PIFAs} \times \text{PIFCd} \times \text{PIFK} \times \text{PIFV} \times \text{PIFCr} \times \text{PIFMn} \times \text{PIFCo} \times \text{PIFZn} \times \text{PIFRb} \times \text{PIFSr} \times \text{PIFBa} \times \text{PIFSb} \times \text{PIFPb} \times \text{PIFHg} \times \text{PIFCu}}{1/18} \right)^{1/18} \quad (3.1)$$



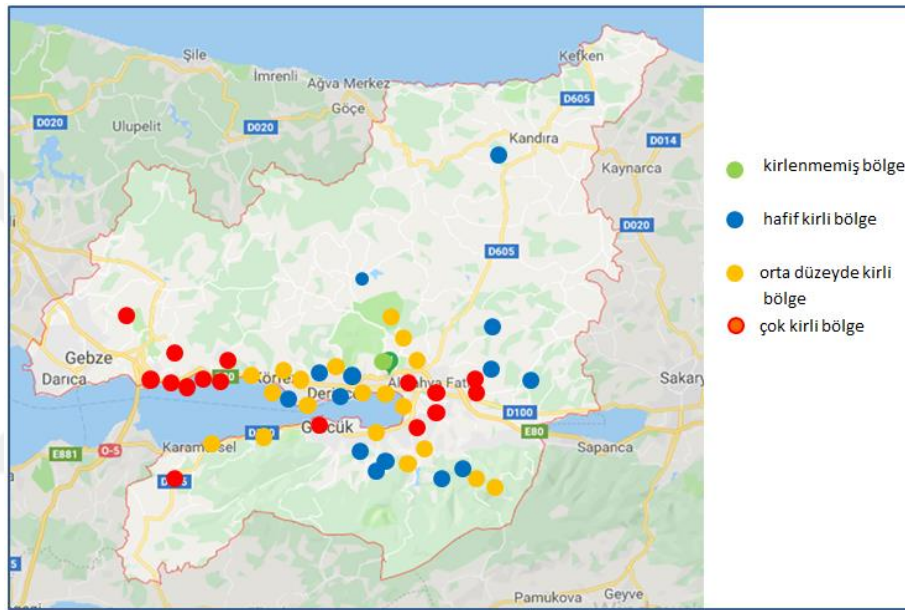
Şekil 3.26. Örnekleme noktalarının kirlilik yük indeksi

Tablo 3.4.'te, kirliliğin derecesi ve yoğunluğuna göre PIF değerleri verilmiştir. Şekil 3.26 örnekleme noktalarının PLI'lerini göstermektedir. PLI grafiği incelendiğinde örnekleme alanında temel bir kirlilik gözlenmiştir. Tablo 3.4'e göre örnekleme noktaları değerlendirildiğinde ÖN21 kirlenmemiş bölge, ÖN12, ÖN15, ÖN16, ÖN17, ÖN18, ÖN31, ÖN32, ÖN33, ÖN37, ÖN40, ÖN43, ÖN44, ÖN45, ÖN50 hafif kirli bölge, ÖN9, ÖN10, ÖN11, ÖN13, ÖN14, ÖN19, ÖN20, ÖN22, ÖN23, ÖN24, ÖN25, ÖN26, ÖN36, ÖN38, ÖN39, ÖN41, ÖN42, ÖN47, ÖN48 orta düzeyde kirli bölge, ÖN1, ÖN2, ÖN3, ÖN4, ÖN5, ÖN6, ÖN7, ÖN8, ÖN27, ÖN28, ÖN29, ÖN30, ÖN34, ÖN35, ÖN46, ÖN49 aralıklara göre çok kirli bölge olduğu görülmektedir.

Tablo 3.4. Alanların kirlilik derecesine ve yoğunluğuna göre PIF değerleri (Boamponsem ve diğ.,2010)

PIF	Derece	Yoğunluk
< 1.2	I	Kirlenmemiş bölge
1.2–2.0	II	Hafif kirli bölge
2.0–3.0	III	Orta kirli bölge
> 3	IV	Çok kirli bölge

Kocaeli ilinin kirlilik yük indeksi dağılımı Şekil 3.27’de verilmiştir.



Şekil 3.27. Kocaeli ilinin kirlilik yük indeksine göre yoğunlukları

ÖN21 olan Bağçesme PLI indeksi 1.04 olduğundan kirlenmemiş bölge diyebiliriz. Bu sonuçlara göre Kocaeli’nde element seviyeleri açısından temiz olarak değerlendirilebilecek bir bölgenin olmadığı söylenebilir. Kocaeli’de yoğun sanayi ve yerleşim alanları nedeniyle yoğun hava kirliliği oluşmakta ve oluşan bu kirlilik uzak mesafeli taşınım ile Kandıra gibi nispeten sanayi ve yerleşim yerlerinden uzak yerlere kadar taşınabilmektedir. Dolayısıyla Kocaeli’nin kirlilik yüklerine göre genel olarak kirli bir bölge olarak ortaya çıkması beklenen bir durumdur. Hafif kirli olan bölgeler genellikle kırsal alanlar olup endüstriden ve trafikten uzak olduğu için kirlilik çok azdır. Çok kirli bölgeler ise endüstrinin ve trafiğin yoğun olduğu bölgelerdir. Buralarda demir - çelik, çimento, lastik endüstrisi gibi birçok emisyonu sahip endüstri bulunmaktadır ve önemli karayollarına yakındırlar.

### 3.3. Korelasyon ve Kümeleme Analizi

Kirleticiler ve olası kirletici kaynaklar arasındaki ilişkiyi değerlendirmek için analitik veriler üzerinde korelasyon ve küme analizleri de yapılmıştır. Elementler arasındaki korelasyonlar Pearson korelasyon testi ile test edildi ( $p < 0,01, 0,05$ ). Korelasyon testi için iki yönlü anlamlılık değeri kullanılmıştır. SPSS 21.0 programı kullanılarak çalışma kapsamında belirlenen Kocaeli'nin farklı özellikteki bölgeleri için ayrı kümeleme analizleri yapılmıştır. Kümeler arasındaki mesafeleri ve kümeleme algoritması olarak minimum varyansı belirlemek için tam bağlantı yöntemi ve kare Öklid uzaklığı kullanılmıştır. Veriler hiyerarşik bir kümeleme tekniği ile kümelenebilir. Liken numunelerinin elementel konsantrasyonlarında ki farklı büyüklükleri telafi etmek için her değişken numune ortalamasını çıkartarak ve daha sonra kümelemeyi yapmadan önce numune standart sapmasına (z-skoru) bölerek standartlaştırılmıştır (Bozkurt,2017; Doğrul-Demiray,2012).

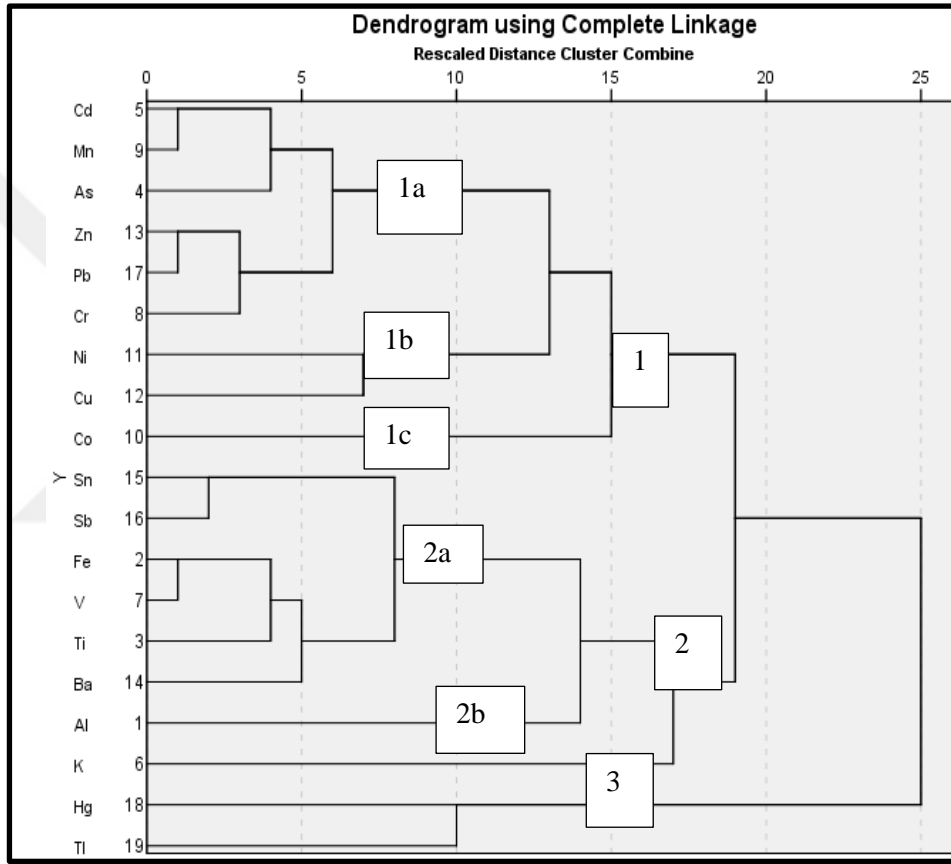
Toplam mevcut element konsantrasyonları kümesinden, korelasyon ve kümeleme analizinde kullanılmak üzere 19 adet element seçilmiştir. Bu çalışmada seçilen 19 elementler şunlardır; Al, Fe, Ti, As, Cd, K, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Sn, Sb, Pb, Hg ve Tl.

#### 3.3.1. Tüm örnekleme noktaları için kümeleme analizi

Tüm kentten alınan liken elementlerinin kümeleme analizi ile sınıflandırılmasında örnekler üç ana kümeye ayrılmıştır (Şekil 3.28.). Küme 1, üç alt gruba ayrılmıştır (1a: Cd, Mn, As, Zn, Pb, Cr, 1b: Ni, Cu ve 1c: Co). Bu kümeye bakıldığında antropojenik kaynaklı olduğu görülmektedir. 1a grubunda bulunan elementler demir-çelik endüstrisi, fosil yakıt yanması ve araç emisyonun kaynaklı olduğu (Çelik,2014), görülmektedir ve Cd-Mn arasında ( $r=0,927, p<0,01$ ) ve Zn-Pb arasında ( $r=0,890, p<0,01$ ) güçlü korelasyon bulunmaktadır. 1b grubun da bulunan Ni ve Cu eritme fırınında kaynaklandığı ve 1c grubunda bulunan Co antropojenik olup boya endüstrisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Leyssens, ve diğ. 2017). Küme 2 iki alt gruba ayrılmıştır (2a: Sn, Sb, Fe, V, Ti, Ba ve 2b: Al ve K). Bu grup doğal ve antropojenik kaynaklardan oluşmaktadır. 2a grubunda bulunan Sn ve Sb'nin oluşturduğu güçlü korelasyon ( $r=0,860, p<0,01$ ) fren aşınmasından kaynaklanmaktadır (Querol ve diğ., 2007), Fe, V, Ti ve Ba hem toprak elementi



olarak bulunur hem de yol boyunca rastlanmaktadır (Cass ve McRae,1983) bu elementler arasında en güçlü korelasyon Fe-V ( $r=0,921$ ,  $p < 0,01$ ) bulunmuştur. 2b grubunda bulunan Al ve K toprak ve likenin bünyesinde bulunan biyogenik kökenli elementlerdir (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004), bu nedenle bu grup biyogenik kaynaklı elementler olarak değerlendirilebilir. Küme 3 ise Hg ve Tl oluşmaktadır. Bu iki element çimento endüstrisinden emisyonlarından kaynaklanmaktadır (Bourtsalas ve Themelis,2019;Vanek ve diğ.,2018).



Şekil 3.28. Tüm örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı

Tablo 3.5. Tüm örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi

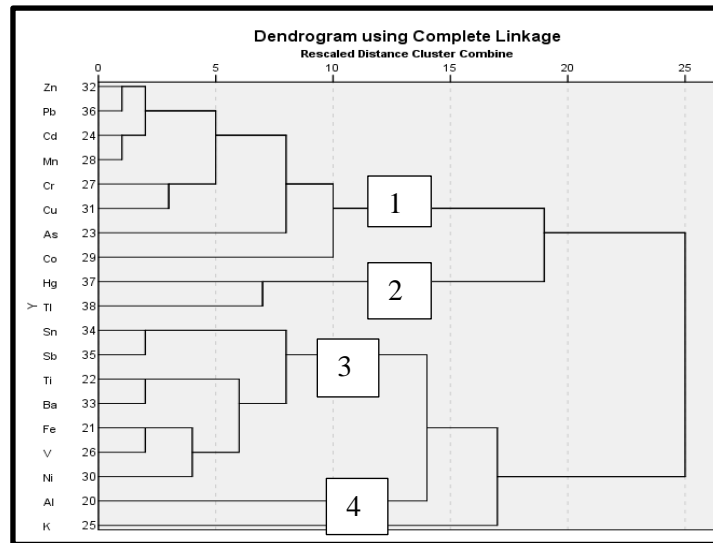
	Al	Fe	Ti	As	Cd	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
Al	1																		
Fe	,540*	1																	
Ti	,565*	,785**	1																
As	,459*	,796**	,484**	1															
Cd		,711**		,811**	1														
K		,478**	,461**	,552**		1													
V	,521*	,921**	,851**	,667**	,508**	,465**	1												
Cr		,880**	,473**	,822**	,803**	,461**	,741**	1											
Mn	,446*	,788**		,810**	,927**	,407**	,584**	,862**	1										
Co		,436**	,210	,495**	,448**			,484**	,429**	1									
Ni		,711**	,553**	,587**	,437**	,414**	,738**	,737**	,485**		1								
Cu		,697**		,600**	,601**		,604**	,732**	,621**	,569**	,662**	1							
Zn		,713**		,759**	,848**		,519**	,849**	,851**	,551**	,511**	,682**	1						
Ba	,564*	,777**	,759**	,654**	,516**	,698**	,758**	,657**	,575**	,444**	,631**	,645**	,504**	1					
Sn		,713**	,655**	,562**	,449**		,672**	,561**	,468**		,590**	,631**	,506**	,637**	1				
Sb	,453*	,766**	,649**	,546**	,439**		,735**	,628**	,511**		,675**	,688**	,530**	,714**	,860**	1			
Pb		,723**		,719**	,854**		,520**	,853**	,827**	,489**	,557**	,737**	,890**	,500**	,525**	,574**	1		
Hg																		1	
Tl				,467**	,422**				,444**	,534**		,425**	,481**				,430**	,543**	1

\* Korelasyon 0,05 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

\*\* Korelasyon 0,01 düzeyinde önemlidir (2 yönlü)

### 3.3.2. Endüstriyel bölge

Endüstriyel bölge analizinde endüstriyel, kırsal-endüstriyel ve kentsel-endüstriyel bölge birlikte değerlendirilmiştir. Endüstriyel bölgelerin liken örneklerinde elementlerin kümeleme analizi ile sınıflandırılmasında örnekler dört ana kümeye ayrılmıştır (Şekil 3.29.). 1. ve 2. küme antropojenik kaynaklıdır, 1. küme Zn, Pb, Cd, Mn, Cr Cu ve As ve Co elementlerinden oluşmaktadır. Zn-Pb güçlü korelasyonu ( $r=0.967$ ,  $p < 0.01$ ) olup demir-çelik endüstrisinden (Hao ve diğ.,2018) ve Cd-Mn ise ( $r=0.951$ ,  $p < 0.01$ ) çelik üretim endüstrisinden (Querol ve diğ.,2007), Cr-Cu ise taşıt emisyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Ho-Yu ve diğ.,2014;Duan ve Tan,2013). As ve Co ise boya endüstrisinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004; Leysens ve diğ.,2017). 2. Küme ise Hg ve Tl'dan oluşmaktadır. Bu elementler çimento endüstrisinden kaynaklanmaktadır (Bourtsalas ve Themelis,2019;Vanek ve diğ.,2018). 3. Küme ise Sn, Sb, Ti, Ba, Fe, V ve Ni gibi antropojenik elementlerden oluşmaktadır. Sn-Sb arasında güçlü korelasyon olup ( $r = 0.913$ ,  $p < 0.01$ ) fren aşınmasından kaynaklanmaktadır (Querol ve diğ., 2007;Hsu ve diğ.,2016). Ti- Ba kentsel yol tozunda bulunur (Querol ve diğ.,2007;Cass ve McRae,1983), Fe, V ve Ni ise fosil yakıt yanmasından kaynaklanmaktadır (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004;Cass ve McRae,1983). Dolayısıyla endüstriyel bölgelerde bu elementlere katkı yapan en önemli kaynağın trafik ve yol tozları olduğu söylenebilir. 4. Küme ise Al ve K elementlerini içermektedir. Bu elementler toprak (Al) ve likenin kendi bünyesinde bulunan (K) biyojenik elementlerdir (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004). Bu elementler arasında güçlü bir korelasyon olmadığından dolayı, endüstriyel bölgelerde Al'ün kaynağının toprak, K'nın kaynağının ise sadece liken olduğu söylenebilir.



Şekil 3.29. Endüstri örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı

Tablo 3.6. Endüstri örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi

	Al	Fe	Ti	As	Cd	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
Al	1																		
Fe		1																	
Ti	,560*	,694**	1																
As		,736**		1															
Cd		,726**		,834**	1														
K			,644*			1													
V	,471	,896**	,852**	,588*	,468	,602*	1												
Cr		,848**		,771**	,866**		,603*	1											
Mn		,762**		,783**	,951**			,922**	1										
Co		,500		,550	,534				,508	1									
Ni		,800**	,657*	,562*			,835**	,729**			1								
Cu		,855**		,571*	,721**		,674*	,858**	,783**	,557*	,672*	1							
Zn		,647*		,687**	,971**			,849**	,874**	,609*		,817**	1						
Ba		,759*	,876**			,769**	,850**				,735**	,570*		1					
Sn		,685**	,685**				,686**				,633*	,646*		,584*	1				
Sb		,784**	,720**				,790**				,690**	,758**		,719**	,913**	1			
Pb		,738**				,900**			,897**	,904**	,561*	,493	,899**	,967**		,473	1		
Hg																		1	
Tl										,547*								,633**	1

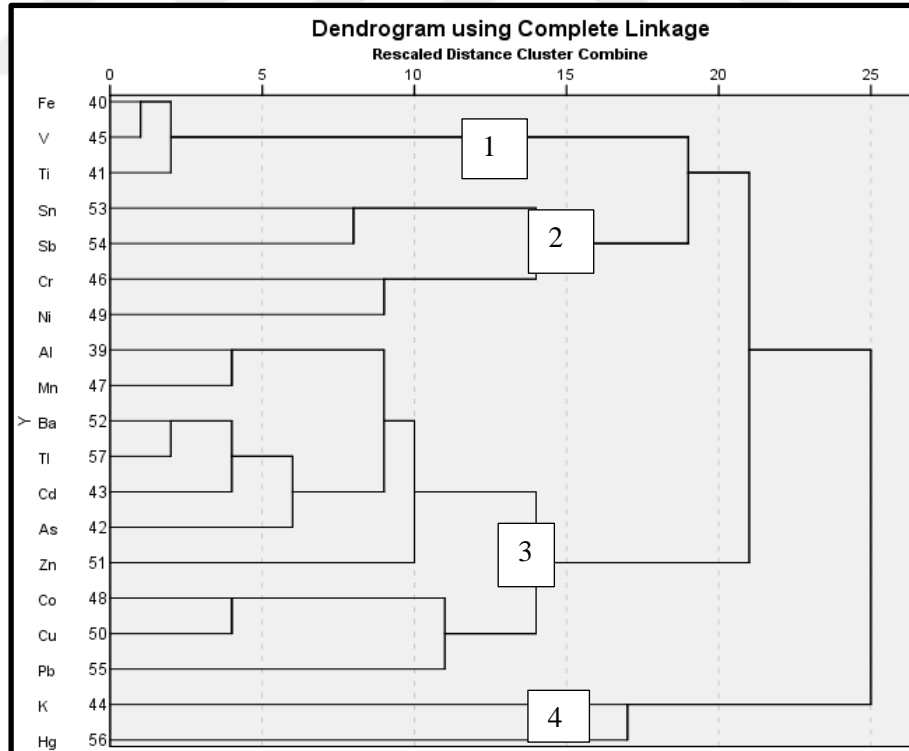
\* Korelasyon 0,05 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

\*\* Korelasyon 0,01 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

### 3.3.3. Kentsel – Yarıkentsel bölge

Kentsel-Yarıkentsel liken örneklerinde elementlerin kümeleme analizi ile sınıflandırılmasında örnekler dört ana kümeye ayrıldığı görülmektedir (Şekil 3.30.).

1. Küme Fe, V ve Ti elementlerini içermekte ve bu elementler arasında güçlü korelasyon ( $r=0.896$ ,  $p < 0.01$ ) bulunmaktadır. Bu elementler yol tozundan kaynaklanmaktadır (Cass ve McRae,1983). 2. Küme 2 gruba ayrılmıştır.2a grubunda bulunan Sn ve Sb fren aşınmasından, 2b grubunda bulunan Cr ve Ni ise kömür yanmasından kaynaklanmaktadır (Duan ve Tan, 2013). 3.küme ise Al ve Mn toprak elementidir (Hsu ve diğ.,2016). Ba, Tl, Cd, As, Zn, Co Cu ve Pb fosil yakıt yanması ve trafikten kaynaklanmaktadır. Co benzin/dizel yakıt (Hsu ve diğ.,2016), Zn, Ba ve Cu lastik-fren aşınması ve trafik kaynaklı (Querol ve diğ, 2007), Pb, Tl, Cd, As ise fosil yakıt yanmasından kaynaklanmaktadır (Vanek ve diğ,2018;Hao ve diğ,2018). Dolayısıyla bu grubun daha çok evsel ısınma ve trafik kaynaklı antropojenik kaynaklar olduğu söylenebilir. 4.Kümede bulunan K ve Hg korelasyonu çok düşük olup çimento endüstrisinden kaynaklanmaktadır (Lanzerstorfer,2019).



Şekil 3.30. Kentsel- Yarıkentsel örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı

Tablo 3.7. Kentsel-Yarıkentsel örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi

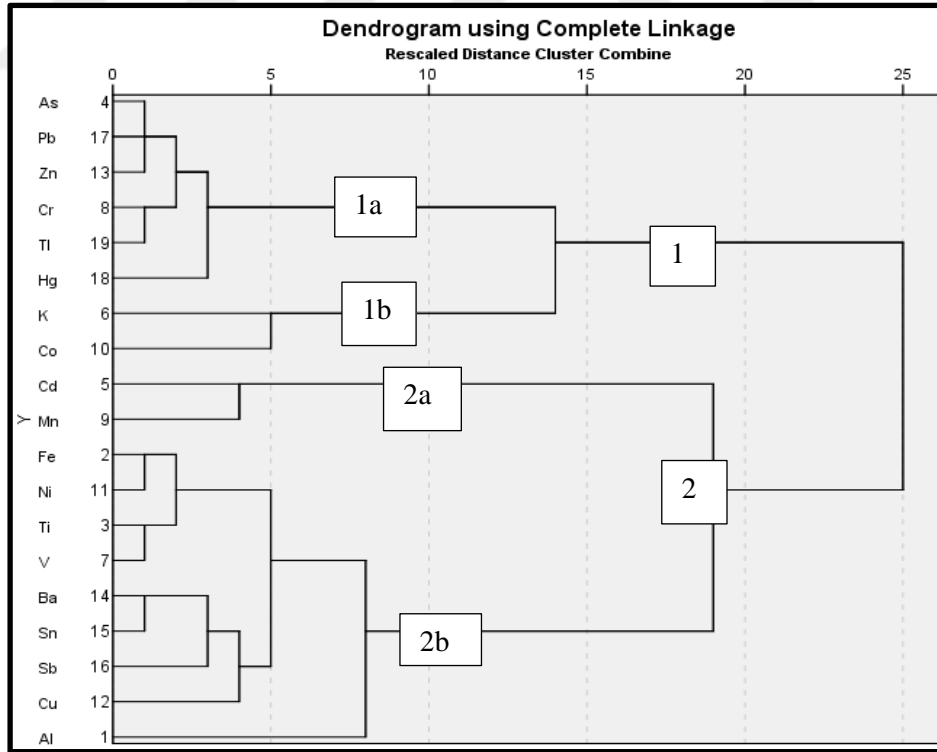
	Al	Fe	Ti	As	Cd	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
Al	1																		
Fe	,524**	1																	
Ti	,339	,886**	1																
As	,630**	,620**	,429*	1															
Cd	,492*	,292	,179	,650**	1														
K				,472*		1													
V		,900**	,817**	,462*			1												
Cr		,657**	,456*	,593**			,672**	1											
Mn	,716**	,623**	,493*	,644**	,647**	,394*	,453*	,411*	1										
Co	,552**				,509**					1									
Ni								,522**			1								
Cu	,426*			,489*	,609**			,629**	,412*	,718**	,484*	1							
Zn	,453*			,476*	,586**			,439*	,613**	,416*		,439*	1						
Ba	,616**	,408*		,714**	,741**	,511**		,537**	,699**	,518**		,699**	,499**	1					
Sn		,495*		,451*			,422*					,514**			1				
Sb		,485*		,509**				,495*				,480*			,542**	1			
Pb				,484*	,669**			,452*				,547**					1		
Hg																		1	
Tl	,612**			,721**	,735**				,549**	,630**		,661**		,819**			,553**		1

\* Korelasyon 0,05 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

\*\* Korelasyon 0,01 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

### 3.3.4. Kırsal bölge

Kırsal liken örneklerinde elementlerin kümeleme analizi ile sınıflandırılmasında örnekler iki ana kümeye ayrıldı (Şekil 3.31.). 1. Küme iki alt gruba ayrılmıştır (1a: As, Pb, Zn, Cr, Tl, Hg 1b: K, Co) ve antropojenik elementlerden oluşmaktadır. 1a grubunda bulunan elementler birbiriyle güçlü korelasyon oluşturmuştur ( $r=0.912$ ,  $p<0.01$ ) ve bu elementlerin çoğunun kaynağı kömür yanmasıdır (Hsu ve diğ.,2016; Vanek ve diğ.,2018;Yenisoy-Karakaş ve Tuncel,2004;Duan ve Tan,2013). 1b grubundaki K ve Co ise biyojenik kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Leysens ve diğ.,2017). 2. Küme ise iki alt gruba ayrılmıştır. 2a grubunda bulunan Cd ve Mn fosil yakıt yanmasından kaynaklanmaktadır (Hsu ve diğ.,2016). 2b grubunda bulunan elementler ise toprak ve yol tozu kaynaklıdır. Fe, Ni, V, Ti ve Al ( $r =0.957$ ,  $p<0.01$ ) hem antropojenik kaynaklı olup hem de toprak kaynaklı elementlerdir. Ba, Sn, Sb, Cu yol tozu ve fren - lastik aşınmasından kaynaklanmaktadır (Querol ve diğ.,2007; Winchester ve diğ.,1971). Dolayısıyla 2. Kümede bulunan elementlere daha çok evsel ısınma ve yol tozlarının katkıda bulunduğu söylenebilir.



Şekil 3.31. Kırsal örnekleme noktaları için elementlerin dendrogramı

Tablo 3.8. Kırsal örnekleme noktaları için elementlerin korelasyon analizi

	Al	Fe	Ti	As	Cd	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
Al	1																		
Fe	,862**	1																	
Ti	,929**	,957**	1																
As	,768**	,950**	,834**	1															
Cd	,524	,578	,550	,647*	1														
K	,390	,518	,319	,730*	,539	1													
V	,808**	,958**	,962**	,838**	,466	,294	1												
Cr	,799**	,973**	,887**	,964**	,533	,608	,899**	1											
Mn	,771**	,746*	,722*	,809**	,890**	,648*	,609	,720*	1										
Co	,461	,576	,382	,767**	,406	,865**	,337	,695*	,593	1									
Ni	,869**	,978**	,954**	,911**	,517	,452	,947**	,972**	,729*	,550	1								
Cu	,856**	,934**	,899**	,902**	,663*	,624	,870**	,880**	,784**	,532	,871**	1							
Zn	,660*	,880**	,722*	,972**	,625	,825**	,736*	,935**	,751*	,844**	,837**		1						
Ba	,843**	,963**	,927**	,943**	,712*	,552	,910**	,941**	,863**	,570	,956**			1					
Sn	,763*	,957**	,868**	,971**	,701*	,626	,890**	,939**	,809**	,623	,914**	,909**	,923**	,965**	1				
Sb	,765**	,923**	,867**	,895**	,648*	,465	,891**	,866**	,749*	,482	,876**	,872**	,808**	,910**	,961**	1			
Pb	,688*	,916**	,777**	,981**	,672*	,719*	,795**	,947**	,776**	,779**	,875**	,849**	,977**	,910**	,963**	,893**	1		
Hg	,538	,815**	,627	,912**	,429	,795**	,681*	,906**	,586	,839**	,790**	,755*	,960**	,770**	,830**	,701*	,917**	1	
Tl	,732*	,955**	,852**	,965**	,521	,637*	,888**	,972**	,691*	,688*	,928**	,875**	,936**	,924**	,930**	,830**	,931**	,917**	1

\* Korelasyon 0,05 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).

\*\* Korelasyon 0,01 düzeyinde önemlidir (2 yönlü).



### 3.4. Faktör Analizi

Faktör analizi SPSS 21.0 kullanılarak yapılmıştır. Dik döndürme için varimax rotation kullanılmıştır. Eigenvalue değeri “1” olarak seçilmiştir (Büyüköztürk, 2002)

Toplam mevcut element konsantrasyonları kümesinden, faktör analizinde kullanılmak üzere 19 adet element seçilmiştir. Faktör analizi için seçilen bu 19 element şunlardır; Al, Fe, Ti, As, Cd, K, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ba, Sn, Sb, Pb, Hg ve Tl. Faktör analizi sonucunda belirgin olarak 3 faktör ortaya çıkmıştır. Faktör 1 toplam varyansın %56’sını açıklamaktadır. Faktör 1 de faktör yükleri en yüksek olan elementler Pb, Zn, Cd, Mn, Cr, As, Cu ve Fe elementleridir. Bu elementler antropojenik kaynaklı elementlerdir. Bu elementlerin çoğu metalurji endüstrisi başta olmak üzere birçok endüstriden kaynaklanmaktadır. As, Cd, Pb, Mn, Zn ve Cu fosil yakıt yanmasından, kömür yanması ve odun yanmasından kaynaklanmaktadır (Yenisoy-Karakaş ve Tuncel, 2004; Donovan ve diğ., 2016; Hao ve diğ., 2018). Dolayısıyla bu faktör endüstriyel faaliyetler, evsel ısınma ve trafik vb. antropojenik faaliyetler olarak adlandırılabilir. Faktör 2 toplam varyansın %12,4’ünü açıklamaktadır. Faktör 2’de faktör yükleri en yüksek olan elementler Ti, Ba, V, Sb, Fe, Sn, Al, Ni ve K elementleridir. Ti, Ba, Al, Fe ve K toprak kaynaklı elementler (Hsu ve diğ.,2016), Sb, Sn ve Ba fren-balata aşınmasıyla yol tozunda bulunur. Ni-V ise akaryakıt yanmasıyla ortaya çıkar ve yol tozuna karışır (Hsu ve diğ.,2016;Cass ve McRae,1983). Dolayısıyla bu faktör toprak ve yol tozu ile trafik kaynağı olarak adlandırılabilir. Faktör 3 toplam varyansın %6,4’ünü açıklamaktadır. Faktör 3’de faktör yükleri en yüksek olan elementler Tl, Hg ve Co elementleridir. Tl, Hg ve Co daha çok çimento endüstrisinden kaynaklanmaktadır. Endüstriyel işlemler arasında, çimento endüstrisi en büyük cıva yayıcılarından. Tl ve Co ise çimentonun diğer emisyonlarıdır ve çimento endüstrisinin bulunduğu bölgelerde yüksek oranlarda gözlenirler (Bourtsalas ve Themelis, 2019;Vanek ve diğ.,2018). Dolayısıyla bu faktör çimento endüstrisi kaynağı olarak adlandırılabilir.

Tablo 3.9. Faktör Analizi

Element	Bileşen		
	1	2	3
Pb	,913		
Zn	,864		
Cd	,859		
Mn	,825		
Cr	,814		
As	,660		
Cu	,640		
Ti		,925	
Ba		,830	
V		,822	
Sb		,728	
Fe	,631	,723	
Sn		,680	
Al		,643	
Ni		,633	
K		,588	
Tl			,828
Hg			,703
Co			,617
Varyans (%)	55.9	12.419	6.39

Tablo 3.10. Communalities değerleri

	Initial	Extraction
Al	1,000	,461
Fe	1,000	,931
Ti	1,000	,871
As	1,000	,777
Cd	1,000	,841
K	1,000	,517
V	1,000	,848
Cr	1,000	,899
Mn	1,000	,841
Co	1,000	,554
Ni	1,000	,633
Cu	1,000	,665
Zn	1,000	,890
Ba	1,000	,854
Sn	1,000	,657
Sb	1,000	,745
Pb	1,000	,923
Hg	1,000	,523
Tl	1,000	,763

### 3.5. Literatür ile Karşılaştırma

Farklı kentsel alanlarda ölçülen elementlerin konsantrasyonları liken örnekleri ve kullanılan analiz yöntemleri aynı olsa da, örnekleme alanının emisyon kaynaklarına, kaynaklara olan yakınlığına ve kaynağın gücüne göre değişebilir. Bununla birlikte, kirliliğin derecesini ve diğer bölgelere göre durumu anlamak için bir karşılaştırma yapmak gereklidir. Tablo 3.11’de, 50 farklı örnekleme noktasından (Al, Fe, Ti, As, Cd, K, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Hg ve Tl) toplanan liken örneklerinde bulunan

on altı elementin ortalama konsantrasyonları benzer çalışmalardan elde edilen değerler ile karşılaştırılmıştır.

Doğrul (2012)'un çalışmasının sonuçları ile çalışmamızın sonuçları karşılaştırılmıştır. Kocaeli ilinde *X.parietina* türü likenle yapmış olduğu çalışmada 20 noktadan, endüstri ve kentsel alandan toplanan örneklerin çalışmamızdaki 50 noktadan toplanan endüstriyel bölge ortalama değerleri karşılaştırıldığında Al, Fe, As, Cd, V, Mn, Ni, Cu, Zn ve Pb değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. Yapmış olduğumuz çalışmada ki örneklem noktalarının daha fazla oluşu ve endüstri örneklerini sadece Dilovası bölgesiyle sınırlı olmayıp kentsel- endüstriyel ve kırsal - endüstriyel bölgedeki konsantrasyonları da dahil ettiğimizde ortalama konsantrasyonun azaldığı söylenebilir. Kentsel örnekler karşılaştırıldığında ise Zn ve Pb konsantrasyonu yükselmiştir nedeni ise endüstri ve trafik emisyonlarının artması, Al ve Ti konsantrasyonunun artmasının ise toprak kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Bozkurt (2017)'nin çalışması ile yapmış olduğumuz çalışma karşılaştırılmıştır. Düzce'de ve Kocaeli'de yapılan çalışmalarda *X.parietina* türü likenler kullanılmıştır. Düzce örnekleri 40 farklı noktadan toplanmış olup kırsal ve kentsel bölge örnekleri bulundurmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmada ise 50 noktada yapılmış olup endüstriyel bölge örnekleride bulundurmaktadır. Al ve Fe gibi toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonlarının Kocaeliden yüksek oluşu Düzce'nin kırsal özellikler barındırmasıyla açıklanabilmektedir. Mn ve Zn elementlerinin Düzcede, Kocaeli konsantrasyonlarından yüksek olması ise trafik ve araç emisyonlarının fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

Yavuz (2010) birçok liken türü ile Isparta genelinde yaptığı çalışmada sadece 6 noktadan topladığı *X.parietina* türü likenlerle ağır metal analizini gerçekleştirmiştir. Kocaeli'ye kıyasla Al ve Fe gibi toprak elementi konsantrasyonları ve As, V, Mn, Ni, Cu ve Zn gibi antropojenik elementleri Kocaeliden bir hayli yüksek konsantrasyonlarda gözlenmiştir. Bunun nedenini ise Kocaeli'nde 50 noktaya yayılan konsantrasyon değerleri Ispartada sadece 6 nokta ile sınırlıdır ve sadece kentsel bölgeden örnekler toplanmıştır. Ispartanın 6 noktasındaki *X.parietina* türü likenlerle ağır metal konsantrasyonunun yüksek olmasını Yavuz(2010) şöyle açıklamaktadır; "liken örneklerinin aldığı noktaların yarısından çoğu belli bir yükseltinin altında kaldığından dolayı gerek inversiyon tabakasından gerekse atmosferik kirleticilerin biriktiren lokaliteler" olarak tanımlamıştır. Bu nedenle yüksek konsantrasyonların bulunması beklenen durumdur.

Çalışmamız diğer ülkelerle karşılaştırıldığında Dzubaj (2008)'de Slovakya'nın 16 noktasından toplanan *X.parietina* türü likenlerle ağır metal analizi yapılmıştır. Slovakya örneklerinde Fe, Cd, Mn, Cu, Zn ve Pb gibi antropojenik elementler Kocaeli'nden yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni ise Kocaeli örnekleri il genelinde kırsal, kentsel ve endüstriyel olmak üzere 50 noktadan, Slovakya'da ise çelik fabrikasının yakınları ve şehir merkezi olmak üzere 16 noktadan toplanmıştır. Slovakya örneklerinde örnek çeşitliliği az olması ve en önemli atmosferik kükürt dioksit ve ağır metal üreticilerinden biri olan çelik fabrikası burada bulunması ağır metal düzeyinin yüksek olmasını açıklamaktadır.

Gerdol (2014)'de, İtalya'nın Ferrara kentinden toplanan liken örnekleriyle ağır metal analizi gerçekleştirilmiştir. Ferrara kenti birçok endüstriye ev sahipliği yapan sanayi bölgesinde bulunmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmanın endüstriyel bölgesine kıyasla yüksek konsantrasyonlar gözlenmiştir. Ferrara kimya tesisleri, evsel ısıtma tesisleri, tarımsal uygulamalar ve araç trafiği başta olmak üzere birçok tesise ev sahipliği yaptığından kirletici konsantrasyonunun yüksek olması beklenen bir durumdur. Kocaeli'nin endüstriyel bölgesinin içinde kırsal-endüstriyel ve kentsel-endüstriyel bölgelerde bulunduğundan konsantrasyonları İtalya'ya göre biraz daha az bulunmuştur. Al, Fe, As, Cd, v, N, Cu, Zn ve Pb konsantrasyonları Kocaeli'ye göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni ise; As ve Co elementleri boya endüstrisinin yoğun olmasından, Ni ve V elementleri hem yerel yol ağında hem de şehir merkezine yakın bir yerde bulunan bir otoyol olduğu için ve Pb elementi ise ise trafik kaynaklı olduğundan yüksek konsantrasyonlarda gözlenmiştir. Ferrara sanayi bölgesi olduğu için Al, Fe, Cu ve Zn'nin de yüksek olması beklenen bir durumdur.

Bargagli (2002), İtalya'nın Toskana kasabasında *Parmelia caperata* türü likenlerle ağır metal analizi yapmıştır. Toskana, Kocaeli'nin konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında Cd, Mn ve Hg gibi değerler yakın bulunmuştur. Küçük bir kasaba olan Toskana'nın ekonomisi temel olarak turizm üzerine kurulu, endüstriyel faaliyetlerin sınırlı, araç trafiği ve evsel ısıtma atmosferik kirlenmenin ana kaynaklarıdır. Bu nedenle sanayi şehri olan Kocaeli'ye göre konsantrasyon değerlerinin düşük bulunması beklenen bir durumdur.

Tablo 3.11. Sonuçların literatür ile karşılaştırılması

	Liken türü	Element , µg/g																Referans
		Al	Fe	Ti	As	Cd	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	Hg	Tl	
Kocaeli, Endüstri	X. <i>parietina</i>	1405	3112	266	1,58	0,27	6517	8,45	18,4	105,2	2,08	6,07	12,9	99,4	12,4	0,12	0,10	
Kocaeli, Kentsel		907	2306	253,5	1,13	0,16	5539	6,76	10,67	58,19	1,47	4,85	11,31	56,03	8,12	0,10	0,06	
Kocaeli, Kırsal		1039	2420	280,7	1,06	0,21	5764	6,93	10,09	65,81	2,12	4,47	8,45	46,74	7,16	0,09	0,07	
Ortalama		1027	2500	263,6	1,21	0,196	5863	7,20	11,98	68,62	1,71	5,01	10,94	62,36	8,75	0,101	0,069	
Kocaeli, Endüstri	X. <i>parietina</i>	2950	9098	78	2,63	3,10	4250	18,75		646	2,17	15,08	39,29	931	238	0,22	0,17	Demiray-Doğrul 2012
Kocaeli, Kentsel		1513	2828	41	1,63	0,50	4320	8,00		88	1,06	6,03	15,26	167	41,18	0,13	0,12	Demiray-Doğrul, 2012
Düzce, Kentsel	X. <i>parietina</i>	3890	3909		1,9	0,2		15,2	14,9	149,9	2,5	9,3	18,9	103,2	12,8	0,4		Bozkurt ,2017
Düzce, Kırsal		3149	2340		1,1	0,2		9,9	10,2	123,8	1,6	6,8	12,2	60,7	6,1	0,5		Bozkurt,2017
Isparta, Ortalama	X. <i>parietina</i>	6206	5539		6,08	0,22		30,81	20,62	274		48,42	24,89	265,7	10,77			Yavuz , 2010
Slovakya	X. <i>parietina</i>	1620	3033			1,9	3058			211			30,1	146	34,3			Dzubaj,2008
Ferrara, İtalya		3006	4067		5,73	0,463		18,66	16,46	165	2,53	14,04	46,83	310	55,80			Gerdol,2014
Toscana, İtalya	<i>Parmelia caperata</i>	649	541		0,36	0,26		1,25		65,5		2,65	5,77	34,7	3,88	0,17		Bargagli, 2002

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Kocaeli ilindeki atmosferik kirliliği belirlemek için, 50 farklı örnekleme noktasından alınan liken örneklerinde ağır metal analizi yapılmıştır. Örnekleme noktaları, endüstriyel, kentsel, kırsal, kentsel-endüstriyel ve kırsal-endüstriyel olmak üzere 5 bölgeye ayrılmıştır. Analiz edilen liken örneklerinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek ağır metal konsantrasyonu 12258 µg/g K kentsel-endüstriyel bölgede bulunan Köseköy’de, en düşük konsantrasyon değeri ise 0,018 µg/g T1 yarı-kentsel bölgede bulunan İzmit(Bağçeşme)’de ölçülmüştür.

Endüstriyel bölgelerde, kırsal bölgelere kıyasla daha yüksek düzeyde ağır metal konsantrasyonları elde edilmiştir. Endüstriyel bölgelerde çinko, krom, mangan, kurşun, kalay ve antimon, kırsal bölgenin yaklaşık 3 katı bulunmuştur. Bu kirleticiler daha çok çelik endüstrisi, çimento endüstrisi, fosil yakıt yanması ve trafikten kaynaklanmaktadır.

Kentsel-yarıkentsel bölgelerdeki kirlenme kırsala çok benzemektedir. Sadece kentsel-yarıkentsel bölgelerde kalay ve antimon kırsaldan yaklaşık 1,4 kat yüksek orana sahiptir. Bu elementler trafik kirliliğini işaret etmektedir.

Kırsal bölgelerde ise Na ve Ti gibi toprak elementleri ile kış aylarında ısınma amacıyla kullanılan odun, kömür yanmasıyla ortaya çıkan Cd ve V elementleri kırsal-endüstriyel bölgeye kıyasla 1’ e yakın oranda bulunmuştur.

Kocaeli’ndeki kirlilik bölgelerinin belirlenmesini kolaylaştırmak için kümeleme, korelasyon ve faktör analizleri yapılmıştır. Bu şekilde, kirletici madde seviyelerini etkileyen faktörler ve kirletici kaynakları ortaya çıkarılmıştır. Kocaelinin tüm örnekleme noktaları için kümeleme analizinde antropojenik ve doğal kaynaklı elementler göze çarpmaktadır. Antropojenik kaynaklar daha çok demir-çelik endüstrisi, fosil yakıt yanması, araç emisyonları, çimento endüstrisi, yol tozu ile trafik olarak gözlenmiştir. Öte yandan toprak ve likenin kendi bünyesindeki elementler de doğal kirletici kaynakları olarak belirlenmiştir.

Faktör analizi sonuçlarına göre ise kirletici kaynakları %56 varyans ile metalurji ve fosil yakıt yanması, %12,4 varyans ile toprak ve yol tozu, %6,4 varyans ile çimento endüstrisi olarak belirlenmiştir.

Likenlerdeki element kirliliğinin mekânsal boyutlarının ortaya konması için bir başka yöntem olan elementlerin kirlilik indeksi faktörü ve kirlilik yük indeksleri hesaplanmıştır. PLI'ya göre örneklerin alındığı 50 noktanın %32'si çok kirli, %38'si orta kirli, %28'i hafif kirli ve sadece %2'si kirlenmemiş düzeyde atmosfere sahiptir. Sonuçlar, örnekleme noktalarında antropojenik kirliliğin varlığına işaret etmektedir.

Bu çalışmayla Kocaeli ilindeki hava kirliliğinin sanayileşmiş alanlarda ciddi seviyelere ulaştığı ortaya konmuştur. Sanayileşmiş alandaki ana kirletici kaynakları endüstriler ile fosil yakıt yanması ve trafiktir. Ağır metaller rüzgar ile su, ve toprağa kolayca taşınabildiği için hakim rüzgar yönüyle beraber yoğun endüstri alanlarının hakim rüzgar yönlerinde bulunan nispeten endüstri ve kentleşmeden uzak bölgelerde dahi önemli oranda ağır metal kirliliği olduğu gözlenmiştir.

Liken örneklerinin toplandığı bütün noktalar düşünüldüğünde en fazla ağır metal kirliliği Dilovası, Yahyakaptan ve Köseköy'de görülmüştür. Dilovası(OSB)'de 217 sanayi kuruluşu bulunmaktadır ve topografik yapısı, İstanbul Tem otoyoluna yakınlığı kirlenmenin sebeplerindedir. Yahyakaptan ve Köseköy ise çelik, lastik, maya, fabrikaları ile yoğun trafiğin bulunduğu karayolları bulmaktadır.

Kocaelinin 50 noktasından toplanan örneklerinin içinde en az kirliliğe maruz olan yeri İzmit(Bağçeşme)dir. Bu nokta yarıkentsel olmasına rağmen kırsal alandaki noktalardan daha az konsantrasyon değerleri ölçülmüştür. Bunun nedeninin ise endüstri ve yoğun trafikten nispeten uzak oluşu ve hakim rüzgar yönünün tersinde olduğu düşünülmektedir.

Noktasal olarak değerlendirme yaptığımızda ise çimento endüstrisinin etrafında Hg, Tl ve Co gibi bu endüstrinin emisyonları, çelik endüstrisinin bulunduğu noktaların etrafından toplanan örneklerde ise Fe, Al, Zn, V ve Cr gibi elementler yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Otomotiv endüstrisi için kauçuk üretimi yapan lastik endüstrilerinin toplu bulunduğu noktada ise Ba elementi en yüksek seviyelerde izlenmiştir. Kocaeli gelişmiş sanayiye sahip olduğun için trafik yoğunluğu oldukça

fazladır ve buna bağlı olarak trafik yoğun bölgelerde trafik kaynaklı emisyonlar yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur.

Bu alışma ile Kocaeli ili atmosferinde bulunan ağır metal kirliliğinin boyutları ve emisyon kaynakları belirlenmiştir. Bu bilgiler ışığında Dilovası başta olmak üzere İzmit(Yahyakaptan) ve Kartepe(Köseköy) noktalarındaki metal ve imento endüstrisi emisyonları ile trafik emisyonlarıyla ilgili nemler alınması gerektiği gözlenmiştir.

Hava kirliliğinin insan sağlığına zararları düşünüldüğünde acil önlemler alınması gerekmektedir. Hava kirliliğinin azaltılması için endüstrilerin baca gazı arıtımında yeni sistemler teşvik edilebilir ve böylece daha verimli arıtım yapılarak hava kalitesine olumlu etkiler sağlanabilir. Konutlarda kaliteli yakıt kullanımının artırılması ve trafikte toplu taşıma veya alternatif ulaşım sistemleri(tramvay vb.) kullanılarak trafik emisyonları önemli ölçüde azaltılabilir.



## KAYNAKLAR

Akarsu H., Atmosferdeki Ağır Metal Birikiminin Yıllık Halkalar Yardımı İle Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kastamonu, 2019, 537589.

Al-Karkhi A., Alqaraghuli W., *Applied Statistics for Environmental Science with R*, 1st Edition, Elsevier, Malaysia, 2019.

Backor M., Loppi S., Incenerations of Lichens with Heavy Metals, *Biologia Plantarum*, 2009, **53**(2), 214-222.

Bargagli R., Monaci F., Borghini F., Bravi F., Agnorelli C., Mosses and Lichens as Biomonitoring of Trace Metals. A Comparison Study on Hypnum Cupressiforme and Parmelia Caperata in a Former Mining District in Italy, *Environmental Pollution*, 2002, **116**, 279-287.

Başar P., Oktay P., Ergin F., Coşan S., Yıldız A., Aydın İli Kent Merkezinde Hava Kirliliği/1997-2004, ADÜ Tıp Fakültesi Dergisi, 2005, **6**(3), 11-15 .

Beamer P.I., Sugeng A.J., Kelly M.D., Lothrop N., Klimecki W., Wilkinson S.T., Loh M., Use of Dust Fall Filters as Passive Samplers for Metal Concentrations in Air for Communities Near Contaminated Mine Tailings, *Environmental Science Proces & Impact*, 2014, **16** (6), 1275e1281.

Belgin Bayat, Hava Kirliliği ve Kontrolü, Bilim ve Aklın Aydınlığında Eğitim, S. 2011, 135, 55-59.

Bexhet M., Hajdari A., Lökös, L., Krasniqi Z., Lichen Diversity Value and Heavy Metal Concentrations in Mosses Around the Lignite Power Plants 'Kosova', *Applied Ecology and Environmental Reseach*, 2013, **11**(1), 43-52.

Boamponsem L.K., Adam J.I., Dampare S.B., Nyarko B.J.B., Essumang D.K., 2010, Assessment of Atmospheric Heavy Metal Deposition in The Tarkwa Gold Mining, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2010, **268**, 1492-1501.

Borbely-Kiss I., Koltay E., Szabo Y., Bozo L., Tar K., Composition and Sources of Urban and Rural Atmospheric Aerosol in Eastern Hungary, *Journal of Aerosol Science*, 1999, **30**(3), 369-391.

Bourtsalas A.C., Themelis N., Major Sources of Mercury Emissions to The Atmosphere: The U.S. case, *Waste Management*, 2019, **85**, 90-94.

Bozkurt Z., Determination of Airborne Trace Elements in an Urban Area Using Lichens as Biomonitor, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2017, **189**(11).

Büyüköztürk Ş., Faktör Analizi: Temel Kavramlar ve Ölçek Geliştirmede Kullanımı, *Dergipark*, 2002, **32**, 470-483.

Cao S., Duan X., Zhao X., Ma J., Dong T., Huang N., Sun C., He B., Wei F., Health Risks From The Exposure of Children to As, Se, Pb and Other Heavy Metals Near The Largest Coking Plant in China, *Science of the Total Environment*, 2014, **472**, 1001-1009.

Cao Y., Wang j., Chen X., Shi B., Chen T., Fang D., Luo Z., Nanostructured Sodium Vanadate Arrays as an Advanced Cathode Material in High-Performance Sodium-ion Batteries, *Materials Letters*, 2019, **237**, 122-125.

Cass G. R., McRae G. J., Source-Receptor Reconciliation of Routine Air Monitoring Data for Trace Metals: An Emission Inventory Assisted Approach, *Environmental Scial Technology*, 1983, **17**(3), 129-139.

Cohen P., West S.G., Aiken L.S., *Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences*, 2nd Edition, Psychology Press, New York, 2014.

Conti M.E., Cecchetti G., Biological Monitoring: Lichens as Bioindicators of air Pollution Assessment, *Environmental Pollution*, 2001, **114**, 471-492.

Choi, A.L., Weihe, P., Budtz-jørgensen E., Jorgensen P.J., Jukka T., Tuomainen T., Murata K., Nielsen H.P., Skaalum M., Askham J., Grandjean P., Methylmercury Exposure in Faroese Whaling Men and Adverse Cardiovascular Effects, *Environmental Health Perspectives*, 2009, **117**, 367–372.

Cai L.M., Xu Z.C., Qi J.Y., Feng Z.Z., Xiang T.S., Assessment of Exposure to Heavy Metals and Health Risks Among Residents Near Tonglushan Mine in Hubei, China, *Chemosphere*, DOI : 10.1016/j.chemosphere.2015.01.027.

Cai L.M., Wang Q.S., Luo J., Chen L.G., Zhu R.L., Wang S., Tang C.H., Heavy Metal Contamination and Health Risk Assessment for Children Near a Large Cu-Smelter in Central China, *Science of the Total Environment*, 2019, **650**(part 1), 725-733.

Cui H., Liu L.L., Dai J.R., Yu X.N., Guo X., Yi S.J., Zhou d.Y., Guo w.H., Du N., Bacterial Community Shaped by Heavy Metals and Contributing to Health Risks in Cornfields, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, DOI : 10.1016/j.ecoenv.2018.09.096.

Çelik İ., Source Apportionment of Trace Elementsın Ankara, Yüksek Lisans, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Doğa ve Uygulamalı Bilimler Enstitüsü, Ankara, 2014, 383307.

Çobanoğlu G., The Use of Lichens for Biomonitoring of Atmospheric Pollution, *Sigma Journal Engineering and Natural Sciences*, 2015, **33**(4), 591-613.

Dereli R.K., Özgün H., Erşahin M.E., Koyuncu İ., Altınbaş M., Öztürk İ., Evaporasyon Prosesinin Maya Endüstrisi Atıksu Karakterizasyonu ve Artılabirliğine Etkisi, Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 2017, **19**(56), 389-398.

Demiray-Doğrul A., Yolcubal I., Akyol N.H., Çobanoğlu G., Biomonitoring of Airborne Metals Using the Lichen *Xanthoria parietina* in Kocaeli Province, Turkey, *Ecological Indicators*, 2012, **18**(2012), 632-643.

Duan J., Tan J., Atmospheric Heavy Metals and Arsenic in China: Situation, Sources and Control Policies, *Atmospheric Environment*, DOI : 10.1016/j.atmosenv.2013.03.031.

Donovan G., Jovan S., Gatziolis D., Burstyn I., Michael Y., Amacher M., Monleon V., Using an Epiphytic Moss to Identify Previously Unknown Sources of of atmospheric cadmium pollution, *Science of the Total Environment*, 2016, **559**, 84-93.

Davourie J., Westfall L., Ali M., McGough D., Evaluation of Particulate Matter Emissions from Manganese Alloy Production Using Life-Cycle Assessment, *NeuroToxicology*, DOI: 10.1016/j.neuro.2016.09.015.

Dzubaj A., Backor M., Tomko J., Peli E., Tuba Z., Tolerance of the lichen *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. to metal stress, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, **70**(2), 319-326.

Gaetke M.L., Chow-Johnson S.H., Chow K.C., Copper: Toxicological Relevance and Mechanisms, *Archives of Toxicology*, 2014, **88**(11), 1929–1938.

Gerdol R., Marchesini R., Iacumin P., Brancaaleoni L., Monitoring Temporal Trends of Air Pollution in an Urban Area Using Mosses and Lichens as Biomonitors, *Chemosphere*, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.02.035.

Goodrich J.M., Wang Y., Gillespie B., Werner R., Franzblau A., Basu N., Methylmercury and Elemental Mercury Differentially Associate with Blood Pressure

Among Dental Professionals, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2012, **216**(2), 195–201.

Guagliardi I., Cicchella D., Rosa R., Ricca N., Buttafuoco G., Geochemical sources of Vanadium in soils: Evidences in a southern Italy area, *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, **184**(part B), 358-364.

Günönü T., Çorum İlinde Ağır Metal Kirliliğine Maruz Bırakılmış Pseudevernia Furfuracea (L.) Zopf Liken Türünün Genotoksitesinin Moleküler Markörlerle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2014, 386196.

Güngör Ö., Ağır Metallerle Kirletilmiş Çevrelerden İzole Edilen Askomisetik Mayaların Bakır ve Nikel Ağır Metallerine Karşı Dirençlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 256766.

Hao Y., Meng X., Yu X., Lei M., Li W., Shi F., Yang W., Zhang S., Xie S., Characteristics of Trace Elements in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> of Chifeng, Northeast China: Insights into Spatiotemporal Variations and Sources, *Atmospheric Research*, 2018, **213**(11), 550-561.

Hayward, S.J., Gouin, T., Wania, F., Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air, *Environmental Science & Technology*, **44** (9), 2010, 3410-3416.

Ho-Yu C., Huang L., Shin J.Y., Artigas F., Fan Z., Characterization of Concentration, Particle Size Distribution, and Contributing Factors to Ambient Hexavalent Chromium in an Area with Multiple Emission Sources Atmospheric Cadmium Pollution, *Atmospheric Environment*, DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.06.004.

Hosseini S. A., Raygan S., Rezaei A., Jafari A., Leaching of Nickel from a Secondary Source by Sulfuric Acid, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, **5**(4), 3922-3929.

Hsu C., Chiang H., Lin S., Chen M., Lin T., Chen Y., Elemental Characterization and Source Apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in the Western Coastal area of Central Taiwan, *Science of the Total Environment*, 2016, **541**, 1139-1150.

Jarup L., Hazards of heavy metal contamination, *British Medical Bulletin*, 2003, **68**(1), 167-182.

Jones K.C., Voogt P., Persistent Organic pollutants (POPs): State of the Science, *Environmental Pollution*, 1999, **100**(1-3), 209-221.

Klos A., Ziembik Z., Rajfur M., Dolhanczuk-Srodka A., Bochenek Z., Bjerke J.W., Tommervik H., Zagajewski B., Ziolkowski D., Jerz D., Zielinska M., Krems P., Marciniak M., Swislawski P., Using Moss and Lichens in Biomonitoring of Heavy-Metal Contamination of Forest Areas in Southern and North-Eastern Poland, *Science of the Total Environment*, DOI : 10.1016/j.scitotenv.2018.01.211

Lanzerstorfer C., Potential of Industrial De-Dusting Residues as a Source of Potassium for Fertilizer Production, *Resources, Conservation & Recycling*, DOI : 10.1016/j.resconrec.2018.12.013.

Leysens L., Vinck B., Straeten C., Wuyts F., Leen Maes F., Cobalt toxicity in humans-A Review of the Potential Sources and Systemic Health Effects, *Toxicology*, DOI: 10.1016/j.tox.2017.05.015.

Liu H.J., Zhao L.C., Fang S.B., Liu S.W., Hu J.S., Wang L, Liu X.D., Wu Q.F., Use of the lichen *Xanthoria mandschurica* in monitoring atmospheric elemental deposition in the Taihang Mountains, Hebei, China, *scientific Reports*, DOI: 10.1038/srep23456.

Mahurpawar M., Effects of Heavy Metals on Human Health, *International Journal of Research-Granthaalayah*, 2015, ISSN- 2350-0530(O) ISSN- 2394-3629(P).

Mari M., Schuhmacher M., Feliubadalo J., Domingo J.L., Air Concentrations of PCDD/Fs, PCBs and PCNs Using Active and Passive Air Samplers, *Chemosphere*, 2008, **70**(9), 1637-1643.

Martin M.H., Coughtrey P.J., Definition and Use of the Term Heavy Metal, Mellanby K, Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Applied Science Publishers, New York, 1-4, 1982.

Monacci F., Bargagli R., Barium and Other Trace Metals as Indicators of Vehicle Emissions, *Water Air and Soil Pollution*, 1997, **100**(1), 89-98.

Morawska L., Jayaratne E. R., Mengersen K., Jamriska M., and Thomas S., Differences in Airborne Particle and Gaseous Concentrations in Urban Air Between Weekdays and Weekends, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**(27), 4375-4383.

Nash T.H., Introduction. In: Nash, T.H. (Ed.), *Lichen Biology*, 2nd ed. Cambridge University Press, New York, 2008, 1-8.

Okçu M., Tozlu E., Kumlay A.M., Pehlivan M., Ağır Metallerin Bitkiler Üzerine Etkileri, *Alınları Zirai Bilimler Dergisi*, 2009, **17**(2), 14-26.

Opeolu B., Adebayo K., Okuneye P., Badru F., Physicochemical and Microbial Assessment of Roadside Food and Water Samples in Lagos and environs, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2010, **14** (1), 29-34.

Ölgen K. M., Gür F., Yatağan Termik Santrali Çevresinden Toplanan Likenlerde (*Xanthoria parietina*) Saptanan Ağır Metal Kirliliğinin Coğrafi Dağılışı, *Türk Coğrafya Dergisi*, 2012, **57**, 43-54.

Öncel S., Uyar G., Ören M., Yıldırım Y., Biomonitoring of Metal Deposition in the Vicinity of Ereğli Steel Plant in Turkey, *Environmental Forensics*, 2008, **9**(4), 350-363.

Panyca J.M., Ottar B., Origin of natural constituents in the Arctic aerosol, *Atmospheric Environment* (1967), 1989, **23**(4), 809-815.

Paoli L., Munzi S., Fiorini E., Gaggi C., Loppi S., Influence of Angular Exposure and Proximity to Vehicular Traffic on the Diversity of Epiphytic Lichens and the Bioaccumulation of Traffic-Related Elements, DOI 10.1007/s11356-012-0893-1.

Querol X., Viana M., Alastueya A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Peya J., Rosab J., Sañchez de la Campa A, Artíñano B., Salvador P., García Dos Santos S., Fernandez-Patier R., Moreno-Graue S., Negrado L., Minguillón, M.C., Monfort E., Gilg J.I., Inzag A., Ortigal L.A., Santamaría J.M., Zabalza J. Source Origin of Trace Elements in PM from Regional Background, Urban and Industrial Sites of Spain, *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(34), 7219-7231.

Rajae M., Sanchez B.N., Renne E.P., Basu N., An Investigation of Organic and Inorganic Mercury Exposure and Blood Pressure in a Small-Scale Gold Mining Community in Ghana, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, **12**(8), 10020–10038.

Romano C. M., Spinelli M, Campanari S, Consonni,S, Cinti G, Marchi M, Borgarello E, The Calcium looping Process for Low CO2 Emission Cement and Power, *Energy Procedia*, 2013, **37**, 7091-709.

Romesburg C.H., Cluster Analysis for Researchers,Lulu Press,United State of America, ISBN 10:1411606175, 2004.

Salo H, Bucko S.M., Vaahtovuori E., Limon J, Mäkinen J, Pesonen J.L., Biomonitoring of Air Pollution in SW Finland by Magnetic and Chemical Measurements of Moss Bags and Lichens, *Journal of Geochemical Exploration*, 2012, **115**, 69-81.

Seethapathy S., Gorecki T., Li X., Passive Sampling in Environmental Analysis, *Journal of Chromatography A*, 2008, **1184**(1-2), 234-253.

Solak S., Fatih Ormanları(Şişli, İSTANBUL)Likenleri, Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 2016, 430341.

Scerbo R., Ristori T., Lampugnani L., Barale R, Barghigiani C., Lichen (*Xanthoria parietina*) Biomonitoring of Trace Element Contamination and Air Quality

Assessment in Pisa Province (Tuscany, Italy), *The Science of the Total Environment*, 2002, **286**(1-3), 27-40.

Shirtcliffe N. J., Pyatt, F. B., Newton, M.I. & McHale, G. A, Lichen Protected by a Super-Hydrophobic and Breathable Structure, *Journal of Plant Physiology*, 2006, **163**(11), 1193-1197.

Taiwo A.M., Oyebode A.O., Salami F.O., Okewole L., Gbogboade A.S., Agim C., Oladele T.O., Kamoru T.A., Abdullahi K.L., Davidson N., Carcinogenic and Non-Carcinogenic Evaluations of Heavy Metals in Protein Foods from Southwestern Nigeria, *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, **73**, 60-66.

Tian, H.Z., Cheng, K., Wang, Y., Zhao, D., Lu, L., Jia, W.X., Hao, J.M., Temporal and Spatial Variation Characteristics of Atmospheric Emissions of Cd, Cr, and Pb from Coal in China, *Atmospheric Environment*, 2012, **50**, 157-163.

Tufan-Çetin Ö. Sümbül H., Hava Kirliliğinin Belirlenmesinde Likenlerin Kullanımı, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2010, **1**(2), 73-85.

Ural S., Yıldırım M., Anıl M., Kömürün Mineral Madde İçeriğinin Toz Kömür Yakma Sistemindeki Rolü, Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak, Mayıs 29-31, 2002.

Uyar G., Avcil E., Ören M., Karaca F., Öncel S., Determination of Heavy Metal Pollution in Zonguldak (Turkey) by Moss Analysis (*Hypnum cupressiforme*), *Environmental Engineering Science*, 2009, **26**(1), 183-194.

Vardar Ç., Kayseri İli Yöresinde Kirliliğe Maruz Bırakılmış *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf Liken Türünde Hava Kirliliğinin Genotoksitesinin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ve Moleküler Markörlerle Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 300829.

Vardar Ç., Başaran E., Duman-Cansaran D., Aras S., Air-quality Biomonitoring: Assessment of Genotoxicity of Air Pollution in the Province of Kayseri (Central Anatolia) by Use of the Lichen *Pseudevernia Furfuracea* (L.) Zopf and Amplified Fragment-Length polymorphism Markers, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2014, **759**, 43-50.

Vanek A., Grösslovaa Z., Mihaljevicb M., Ettlərb V., Trubacb J., Chrastnyc V., Penizeka V., Teperd L., Cabalad J., Voegeline A., Zadorovaa T., Obornaa V, Drabeka O., Holubika O., Houskaa j., Pavlua L., Ashaa C., Thallium Isotopes in Metallurgical Wastes/Contaminated Soils: A Novel tool to Trace Metal Source and Behavior, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, **343**, 78-85.

Wan D., Song L., Mao X., Yang J., Jin Z., Yang H., One-century Sediment Records of Heavy Metal Pollution on the Southeast Mongolian Plateau: Implications for air Pollution Trend in China, *Chemosphere*, 2019, **220**, 539-543.

Winchester J.W., Nifong G.D., Water Pollution in Lake Michigan by Trace Elements From Pollution Aerosol Fallout, *Water, Air and Soil Pollution*, 1971, **1**(1), 50-64.

Yenisoy-Karakaş S., Tuncel S.G., Geographic Patterns of Elemental Deposition in the Aegean Region of Turkey Indicated by the Lichen, *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., *Science of the Total Environment*, 2004, **329**(1-3), 43-60.

Yeşilkurt C., Akcan N., T.C. Sağlık Bakanlığı Refik Saydam Hıfzıssıha Merkezi Başkanlığı ve Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü, Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri, Ocak 2001, ISBN 975-590-032-2.

Zhang Zh.H., Chai Z.F., Mao X.Y., Chen J.B., Biomonitoring Trace Element Atmospheric Deposition Using Lichens in China, *Environmental Pollution*, 2002, **120**(1), 157-161.

Zhou J., Liang J., Hu Y., Zhang W., Liu H., You L., Zhang W., Gao M., Zhou J., Exposure Risk of Local Residents to Copper Near the Largest Flash Copper Smelter in China, *Science of the Total Environment*, 2018, **630**, 453-461.

URL-1: <https://webdosya.csb.gov.tr>(Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2019).

URL-2: <http://www.tuik.gov.tr>(Ziyaret tarihi: 22 Mayıs 2019).

URL-3:<https://www.kocaeli.bel.tr> (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2019).

URL-4:<http://www.kocaelikulturturizm.gov.tr> (Ziyaret tarihi: 23 Mayıs 2019).

URL-5:<http://www.kocaeli.gov.tr>(Ziyaret tarihi: 24 Mayıs 2019).

URL-6:[http://www.sahakk.sakarya.edu.tr/documents/hava\\_kirliligi\\_ve\\_kirleticiler\\_rapor1.pdf](http://www.sahakk.sakarya.edu.tr/documents/hava_kirliligi_ve_kirleticiler_rapor1.pdf) (Ziyaret tarihi: 15 Şubat 2019).

URL-7: <http://www.sahakk.sakarya.edu.tr/documents/hava%20kirliligi%20ve%20modellemesi%20I.pdf>(Ziyaret tarihi: 21 Şubat 2019).





**EKLER**

**Ek-A Kocaeli İlinden Toplanan Liken Örneklerinin Element Konsantrasyonları (µg/g)**

Numune no	Deniz yük.	Na	Ca	Al	Fe	Ti	As	Cd	Mg	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
1	79	483,9	5335,	1488,0	3991,5	348,1	2,23	0,40	1728,5	10772,9	8,83	24,03	124,55	11,36	7,30	18,73	166,32	13,48	45,85	1,80	1,04	19,27	0,20	0,15
2	73	604,7	7070,	1878,6	5819,4	385,8	4,73	0,96	916,4	8516,8	13,03	41,56	260,58	2,92	8,71	19,28	223,91	22,42	51,70	2,09	0,95	32,18	0,10	0,09
3	37	344,0	3180,	851,5	5774,2	260,7	2,06	0,85	442,5	5377,6	11,11	44,31	256,06	3,78	8,58	32,59	309,65	14,68	50,7	3,02	1,96	49,53	0,15	0,08
4	98	362,6	3860,	697,1	3401,5	212,7	2,63	0,53	538,0	6464,8	8,55	21,36	125,64	7,53	6,20	15,43	197,72	9,78	34,09	1,97	1,08	23,48	0,19	0,29
5	167	346,6	5945,	1512,2	3256,3	193,2	2,08	0,49	1186,1	6075,6	9,61	22,86	150,91	3,88	6,60	17,19	177,92	13,01	38,56	1,49	0,77	24,26	0,33	0,48
6	55	324,1	10860,	1629,5	2290,0	153,2	1,73	0,39	1712,7	5949,6	5,62	17,84	157,70	3,24	4,34	10,44	110,26	22,62	31,43	0,83	0,59	11,67	0,17	0,35
7	4	354,5	7077,	2412,4	2644,1	243,6	1,98	0,40	2019,4	6152,7	6,78	15,96	99,06	7,80	5,81	35,06	124,86	13,94	63,56	2,18	0,97	19,15	0,11	0,36
8	340	334,1	5665,	2064,0	2310,6	224,9	2,10	0,24	2003,3	6623,1	6,18	10,72	97,75	1,98	4,17	8,52	81,89	9,59	39,24	0,82	0,69	13,74	0,14	0,23
9	6	574,6	3076,	1001,2	2282,7	236,9	1,43	0,24	858,6	6319,1	6,06	11,95	66,55	1,43	3,81	10,99	113,29	10,13	37,55	0,94	0,90	9,96	0,08	0,06
10	3	422,5	4574,	1294,7	1810,9	169,5	1,45	0,22	1304,3	7454,0	4,56	13,71	67,17	1,38	3,86	9,50	102,77	13,76	43,26	0,78	0,62	7,49	0,06	0,05
11	415	436,1	1703,	1007,4	2107,4	223,6	1,08	0,15	630,2	5546,3	5,47	8,52	46,86	1,53	3,77	6,51	46,67	8,40	32,87	0,64	0,35	8,48	0,26	0,09
12	5	351,6	1632,	337,6	1263,3	142,5	0,75	0,09	662,5	7107,0	7,44	8,56	33,68	0,65	5,88	7,77	41,67	5,71	22,09	0,63	0,40	3,79	0,07	0,04
13	5	606,0	1852,	414,5	1681,3	186,6	0,87	0,15	527,3	6863,4	7,89	10,71	45,98	0,86	6,34	9,83	51,57	7,68	29,52	0,89	0,61	6,86	0,07	0,06
14	57	348,7	1861,	589,3	1853,6	190,7	0,92	0,16	381,5	6258,5	6,56	10,82	52,63	0,89	5,00	9,74	67,84	6,40	28,43	1,04	0,76	7,23	0,12	0,06
15	106	438,9	1673,	808,1	2014,3	224,4	0,97	0,12	231,8	5857,3	5,33	9,81	53,15	0,79	3,86	7,45	43,39	6,77	32,85	0,76	0,43	6,31	0,10	0,07
16	262	323,5	1614,	456,1	1528,9	173,2	0,76	0,18	449,3	5535,2	4,14	5,76	43,48	1,62	2,68	4,62	30,80	6,96	17,99	0,40	0,20	5,21	0,10	0,05

**Ek-A(Devam) Kocaeli İlinden Toplanan Liken Örneklerinin Element Konsantrasyonları ( $\mu\text{g/g}$ )**

Numune no	Deniz yük.	Na	Ca	Al	Fe	Ti	As	Cd	Mg	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
17	7	290,5	1551,8	405,6	1410,1	148,7	0,95	0,12	430,7	6674,9	4,15	9,02	34,7	0,63	9,94	13,6	46,7	5,59	20,2	0,87	0,59	10,5	0,07	0,03
18	13	324,0	2445,5	1368,4	1486,7	144,2	0,63	0,12	673,7	2277,4	3,87	7,21	34,1	5,87	5,73	11,1	62,0	6,65	18,4	1,31	1,02	7,01	0,05	0,02
19	70	474,8	1533,6	876,0	2742,7	272,0	1,25	0,19	226,6	4053,8	8,34	14,0	58,6	1,16	9,92	18,0	64,9	7,95	25,4	1,41	1,09	11,2	0,08	0,06
20	3	518,1	1379,2	774,1	2154,9	226,9	1,21	0,11	292,1	5919,5	7,25	10,1	40,3	2,24	5,21	11,4	46,7	7,41	25,1	1,30	0,72	8,09	0,09	0,05
21	214	200,5	1250,3	327,3	837,6	92,5	0,44	0,06	571,6	5161,6	2,45	4,62	23,3	0,34	1,45	6,07	22,4	3,62	11,2	0,49	0,30	1,92	0,13	0,02
22	286	546,3	1963,7	1001,9	2541,1	280,0	1,06	0,14	388,1	4143,4	7,81	9,99	44,7	2,22	4,42	6,89	40,1	9,27	25,3	0,94	0,87	8,65	0,08	0,06
23	375	534,5	1578,6	903,7	2305,1	249,7	1,18	0,15	400,8	5829,0	6,37	8,57	47,6	0,98	3,98	7,27	45,5	8,95	24,3	1,46	0,48	6,81	0,10	0,08
24	10	856,1	2401,2	1841,5	2736,8	309,8	1,32	0,14	734,0	5996,2	7,72	10,7	64,9	2,55	5,04	15,7	52,3	11,0	30,2	1,57	0,93	8,18	0,08	0,05
25	160	538,4	2036,4	730,5	2514,9	289,6	1,54	0,16	240,5	5308,8	7,45	10,4	44,9	1,04	4,52	10,7	54,4	8,66	24,5	1,51	1,13	9,73	0,20	0,07
26	267	664,0	1715,5	996,8	2626,4	280,8	1,21	0,11	313,1	4699,5	7,63	9,95	41,6	0,97	4,47	9,62	41,0	7,94	23,1	1,48	1,22	7,60	0,09	0,08
27	6	790,3	5983,8	1785,4	2919,7	278,9	1,50	0,22	1330,2	7815,9	7,76	10,6	122,20	1,38	5,41	14,0	78,0	20,1	44,2	2,06	1,52	7,36	0,09	0,08
28	12	1046,3	3450,8	2085,5	4463,5	499,3	1,96	0,20	973,6	6323,9	12,3	19,9	96,0	1,88	8,53	19,8	97,4	11,6	55,9	5,34	2,61	15,0	0,10	0,08
29	17	669,9	3249,2	2286,5	3185,3	322,4	1,35	0,15	1285,4	6889,5	8,70	25,3	88,6	1,66	9,80	9,84	65,9	11,3	42,9	1,09	0,78	8,50	0,11	0,07
30	18	913,4	3337,1	2318,8	3873,5	614,4	2,00	0,44	1262,5	6559,5	11,2	16,9	92,0	1,82	7,68	12,0	136,1	12,4	60,0	3,76	1,39	13,7	0,12	0,06
31	53	441,5	1340,2	1429,4	1912,4	228,9	0,81	0,08	918,6	7089,3	5,47	7,57	43,6	0,78	3,32	5,87	31,0	6,27	25,5	0,41	0,26	3,23	0,07	0,05
32	409	494,5	1628,8	813,7	1936,2	226,2	0,96	0,11	368,9	6032,6	5,81	7,15	48,0	2,79	3,25	5,55	39,8	7,94	24,3	0,62	0,27	4,81	0,09	0,08

**Ek-A (Devam)Kocaeli İlinden Toplanan Liken Örneklerinin Element Konsantrasyonları (µg/g)**

Numune no	Deniz yük.	Na	Ca	Al	Fe	Ti	As	Cd	Mg	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
33	41	588,7	1823,6	764,8	1572,7	198,6	0,64	0,08	409,0	5654,0	4,95	6,87	35,46	0,74	3,40	4,83	26,60	7,08	19,75	0,48	0,30	3,60	0,08	0,04
34	10	1470,1	4011,9	1440,1	6069,4	763,8	2,68	0,37	703,7	1225,8,1	17,15	29,63	137,81	5,51	11,08	23,84	118,92	18,57	119,64	3,22	2,11	18,53	0,17	0,09
35	10	1154,7	7226,7	3766,8	4614,6	546,5	1,60	0,40	2076,1	7795,2	14,04	18,26	127,90	2,56	6,70	13,36	73,60	17,75	62,75	1,72	1,61	11,94	0,07	0,08
36	99	784,0	2399,3	1399,8	2918,3	381,8	1,04	0,15	822,1	5660,6	8,47	10,77	87,92	1,28	4,06	9,23	153,14	10,08	21,15	0,75	0,51	5,31	0,07	0,05
37	83	381,3	1422,9	610,6	1711,5	290,8	1,05	0,25	449,9	6257,3	4,62	7,09	59,09	0,83	3,13	6,81	36,41	6,99	23,86	0,63	0,47	4,84	0,07	0,04
38	10	659,0	3105,5	1529,0	2569,8	331,5	1,01	0,26	774,7	6077,4	7,17	8,26	83,54	1,37	4,28	15,59	33,69	8,55	27,61	0,74	0,57	5,07	0,06	0,06
39	21	596,7	2758,7	1186,8	2490,0	303,7	1,19	0,45	595,9	5700,9	7,09	9,62	120,12	1,58	4,92	9,32	47,64	9,40	38,41	1,15	0,81	8,71	0,06	0,06
40	11	456,6	1595,6	777,4	1782,2	235,2	0,72	0,31	537,8	5060,2	5,24	5,93	53,38	0,85	2,75	6,77	35,36	7,59	22,51	0,61	0,30	5,67	0,06	0,04
41	20	792,4	1763,8	922,6	2783,2	355,2	1,21	0,19	212,2	4416,5	8,38	8,29	58,80	1,35	4,31	9,21	34,18	9,06	19,06	2,82	0,54	5,86	0,07	0,04
42	3	413,1	2107,1	755,2	2357,9	217,5	1,01	0,25	496,4	4935,1	6,65	11,66	59,93	1,12	5,12	12,27	72,96	8,77	28,77	1,13	0,91	23,98	0,17	0,05
43	27	573,5	1960,7	511,2	1934,8	241,7	0,59	0,09	442,2	5924,4	5,53	6,19	49,44	0,88	2,37	7,36	30,20	7,66	21,15	0,90	0,50	5,09	0,29	0,03
44	34	728,9	2187,3	1445,8	2488,5	278,7	0,60	0,12	529,2	2545,3	7,59	7,41	64,68	1,42	3,39	6,44	28,28	11,74	19,58	0,54	0,36	5,89	0,04	0,03
45	39	601,2	1693,6	482,3	1947,8	244,4	0,51	0,10	237,1	5015,1	5,82	6,55	51,26	0,87	3,01	13,40	23,63	8,60	28,43	0,98	0,42	4,88	0,17	0,04
46	53	1025,2	2261,8	1859,8	3633,7	391,0	1,73	0,14	895,5	6161,1	10,64	17,13	72,50	1,51	6,47	14,94	47,87	10,23	37,76	1,30	0,95	7,03	0,08	0,08
47	11	823,0	2212,8	532,3	2931,2	319,8	1,27	0,16	258,4	5380,4	9,40	18,62	69,02	2,92	6,67	14,72	68,30	11,72	26,37	1,14	0,90	11,07	0,08	0,08
48	5	1077,7	2522,2	464,9	2648,0	291,7	1,27	0,17	276,9	6430,1	7,90	19,38	59,34	2,73	5,97	17,84	66,07	12,02	34,02	1,46	0,91	8,89	0,08	0,09

**Ek-A (Devam)Kocaeli İlinden Toplanan Liken Örneklerinin Element Konsantrasyonları (µg/g)**

Numune no	Deniz yük.	Na	Ca	Al	Fe	Ti	As	Cd	Mg	K	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Sn	Sb	Pb	Hg	Tl
49	407	1412,3	3062,7	1872,3	5555,6	550,7	2,31	0,37	758,5	6674,7	17,88	30,07	112,36	3,90	10,70	25,37	142,98	16,39	59,98	2,25	1,49	18,72	0,18	0,20
50	66	462,8	2724,9	1320,0	2311,8	307,7	0,85	0,12	770,9	4105,9	6,49	11,41	61,42	3,10	5,39	4,65	28,17	10,17	27,12	0,43	0,22	5,02	0,08	0,06

## **KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER**

**Yaşar S.,** Bayrak K., Kılavuz-Aslan S., Investigation of Spatial Distribution of Atmospheric Heavy Metal Pollution Levels in Kocaeli, *ICOCEE 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering*, Çeşme, April 24-27 2018.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1993 yılında Kocaeli’nde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Gazi İlkokulunda, lise öğrenimini ise İzmit Gazi Lisesinde tamamladı. 2011 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde 1 yıl İngilizce hazırlık ve 4 yıl mühendislik eğitimini, 2016 yılında bölüm üçüncüsü ve Onur Öğrencisi olarak mezun oldu. 2016-2019 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

