

**BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KOCAELİ BÖLGESİNDE HAVA KALİTESİNİN KARAYOSUNLARI
KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI**

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜLSÜM KOÇAK

HAZİRAN 2017

BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOCAELİ BÖLGESİNDE HAVA KALİTESİNİN KARAYOSUNLARI
KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

BİYOLOJİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm KOÇAK

DANIŞMAN : Doç. Dr. Muhammet ÖREN

ZONGULDAK


Haziran 2017

KABUL:

Gölsüm KOÇAK tarafından hazırlanan “Kocaeli Bölgesinde Hava Kalitesinin Karayosunları Kullanılarak Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 16/06/2017

Danışman: Doç. Dr. Muhammet ÖREN

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü



Üye: Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye: Yrd. Doç. Dr. Sezen SİVRİKAYA

Düzce Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Polimer Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

03.07/2017



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Gülsüm KOÇAK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOCAELİ BÖLGESİNDE HAVA KALİTESİNİN KARAYOSUNLARI KULLANILARAK ARAŞTIRILMASI

Gülsüm KOÇAK

Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhammet ÖREN

Haziran 2017, 81 sayfa

Biyomonitörler, ucuz ve pratik uygulamaları nedeniyle hava kalitesi çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Karayosunları geniş yayılış alanlarının bulunması ve az gelişmiş yapılarından dolayı, yüksek bitkilerden daha iyi biyomonitördürler. Bu çalışma ile, iki karayosunu türü kullanılarak Kocaeli ilinin atmosferik polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve ağır metal konsantrasyonları araştırılmıştır. Mayıs-Haziran 2016 aylarında önceden belirlenmiş 52 alandan; 52 *Hypnum cupressiforme* Hedw. ve 22 *Pseudoscleropodium purum*, (Hedw.) M.Fleisch. toplam 74 karayosunu örneği toplanmıştır. Örneklerdeki PAH ve ağır metal konsantrasyonları sırasıyla yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre, Kocaeli bölgesinde ortalama PAH konsantrasyonu 193.84 ng/g olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışılan alanda hakimiyeti en yüksek bileşikler sırasıyla PHE (60.98 ng/g) ve BkF (22.60 ng/g)'dır. PAH'ların kaynak analizi, diagnostik oranlar

ÖZET (devam ediyor)

kullanılarak yapılmış ve bulunan sonuçlar bu bileşiklerin endüstriyel faaliyetler ve trafik kaynaklı olabileceğini ortaya koymuştur.

Ağır metal analizleri sonucunda ortalama birikim miktarlarına bakıldığında en yüksek birikimin 4639,87 µg/g ile alüminyuma, en az birikimin ise 0,3 µg/g ile kadmiyuma ait olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyon değerlerine göre metallerin büyükten küçüğe Al>Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>V>Sn>Co>Mo>As>Sb>Hg>Cd şeklinde sıralandığı gözlenmiştir.

PAH ve Ağır metaller arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi (SPSS Version 16.0) ile araştırılmış ve PAH ve ağır metaller arasında istatistiksel olarak anlamlı ilişkilerin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca aynı noktalardan toplanan *Hypnum cupressiforme* ve *Pseudoscleropodium purum* örneklerinden elde edilen sonuçlar *t* testi ve regresyon analizleri kullanılarak karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Karayosunu, Biyomonitör, Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH), Ağır metal, Kocaeli.

Bilim Kodu: 401.03.03

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF AIR QUALITY OF KOCAELI REGION USING MOSSES

Gülsüm KOÇAK

Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Biology

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Muhammet ÖREN

June 2017, 81 pages

Biomonitors are widely used in air quality studies because of their cheap and practical applications. Since their poorly developed structures and wide distributions, mosses are better biomonitors than the higher plants. With this study, atmospheric PAH and heavy metal concentrations of Kocaeli province were investigated by using two moss species. 52 *Hypnum cupressiforme* Hedw. and 22 *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M. Fleisch., total 74 moss specimens were collected from 52 predetermined sites between May-June 2016. PAH and heavy metal concentrations were determined using high performance liquid chromatography (HPLC) and inductively coupled plasma – mass spectrometer (ICP-MS), respectively.

According to the results, the average PAH concentration in Kocaeli region was found as 193.84 ng/g. In addition, the predominant compounds in the research area were PHE (60.98 ng/g) and BkF (22.60 ng/g), respectively. The source analysis of PAHs was performed using diagnostic ratios and the results revealed that these compounds may be originated from industrial activity and traffic.

ABSTRACT (continued)

As a result of the heavy metal analysis, it was determined that the highest accumulation belonged to aluminum with 4639.87 µg/g and the least accumulation belonged to cadmium with 0.3 µg/g. When ordered from high to low concentration values, it was observed that the metals arranged as Al> Fe> Zn> Cu> Cr> Pb> Ni> V> Sn> Co> Mo> As> Sb> Hg> Cd.

The relationships between PAHs and heavy metals were investigated by using Pearson correlation analysis (SPSS Version 16.0) and statistically significant relationships between PAH and heavy metals were found. In addition, the results obtained from *Hypnum cupressiforme* and *Pseudoscleropodium purum* samples collected from the same points were compared using t test and regression analysis.

Keywords: Moss, Biomonitor, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH), Heavy metal, Kocaeli.

Science Code: 401.03.03

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren, destekleyen tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Muhammet ÖREN'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, yorum ve önerileri ile tezime katkıda bulunan değerli hocam Doç. Dr. Hasan ÇABUK'a ve yazım aşamasında yaptığı katkıdan dolayı Arş. Gör. Ayşe Dilek UNAN'a,

Okul hayatım boyunca her konuda bilgi ve desteğini eksik etmeyen aynı zamanda yazım aşamasında da yardımcı olan Uzman Biyolog Ferudun KOÇER'e

Her zaman olduğu gibi tez süresi boyunca da hep yanımda olan ve beni her zaman destekleyen eşim Tarık Anıl KOÇAK'a,

Hayatım boyunca bana verdikleri güçle, desteklerini esirgemedi, güvenerek, sabırla ve inançla yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (BAP) tarafından 2015-84906727-03 nolu proje ile desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
1.1. KARAYOSUNLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	2
1.2. BİYOLOJİK MONİTÖR OLARAK KARAYOSUNLARI.....	4
1.3. AĞIR METALLER.....	5
1.3.1. Ağır Metallerin Bitkiye Alınımı.....	6
1.4. POLİSİKLİK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH).....	7
1.5. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMOTOGRAFİSİ (HPLC).....	10
1.5.1. HPLC Cihazının Özellikleri ve Kullanımı.....	10
1.5.2. HPLC Bölümleri.....	11
1.4.3.1. Hareketli Faz Hazneleri (Mobil Fazlar).....	12
1.4.3.2. Pompalama Sistemleri.....	12
1.4.3.3. Numune Enjeksiyon Sistemleri.....	13
1.4.3.4. Kolon.....	13
1.4.3.5. Dedektör.....	15
1.6. KROMATOGRAFİDE TEMEL PARAMETRELER.....	16
1.7. ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (ICP-MS).....	17
1.7.1 ICP-MS'in Genel Anlamda İşleyişi.....	19
1.8. LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	20

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

1.9. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ	25
BÖLÜM 2 MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
2.1. ÇALIŞMA ALANI.....	27
2.2. ÖRNEKLEME BÖLGESİNİN METEOROLOJİK PARAMETRELERİ	29
2.2.1. İklim	29
2.2.2. Sıcaklık	29
2.2.3. Yağış	30
2.3. ÖRNEKLERİN TOPLANMASI.....	30
2.4. KULLANILAN KİMYASALLAR VE MALZEMELER	36
2.5. LABORATUVAR ÇALIŞMASI	36
2.5.1. Ağır Metal Örneklerinin Analize Hazırlanması.....	37
2.5.2. PAH Örneklerinin Analize Hazırlanması	38
2.6. ÖRNEKLERİN HPLC İLE PAH ANALİZİ	40
2.6.1. Kromatografik Analiz Şartları	41
2.6.2 Kromatografi Sistemi Kalibrasyon İşlemi	42
2.7. ÖRNEKLERİN ICP-MS İLE AĞIR METAL ANALİZİ	44
BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
3.1. ÖRNEKLERİN AĞIR METAL ANALİZİ BULGULARI.....	47
3.1.1 Ağır Metal Analiz Bulgularının Literatür Verileri İle Karşılaştırılması	50
3.2. ÖRNEKLERİN PAH ANALİZİ BULGULARI	53
3.2.1 PAH Analiz Bulgularının Literatürdeki Verilerle Karşılaştırılması	58
3.3 <i>H. CUPRESSIFORME</i> VE <i>P. PURUM</i> ÖRNEKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI ..	60
3.4. PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ.....	65
BÖLÜM 4 DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 HPLC cihazına ait ana bölümler	12
Şekil 2.1 Kocaeli il haritası.....	27
Şekil 2.2 Kocaeli ilinden bir görünüm.....	28
Şekil 2.3 Kocaeli örnekleme bölgesi istasyon noktaları.....	31
Şekil 2.4 Arazi çalışması sırasında örneklerin kilitli poşetlerle muhafaza edilmesi.	34
Şekil 2.5 <i>Hypnum cupressiforme</i> örneğinin genel görünümü.	35
Şekil 2.6 <i>Pseudoscleropodium purum</i> örneğinin genel görünümü.....	35
Şekil 2.7 Araziden toplanan örneğin kurutulmadan önce temizlenme işlemi.	37
Şekil 2.8 Örneklerin PAH analizi için hazırlanma aşamaları a) Kurutulan örneklerin öğütülmesi. b) Toz haline getirilen örneklerin paketlenmesi. c) Hassas terazi ile örneklerin tartılması. d) Ekstraksiyon işleminin yapılması. e) Örnek süzülükten sonra kullanılacak kısım. f) Örneğin temizleme kolonundan geçirilmesi. g) Uçurma işlemi. h) Analize hazır numuneler.	39
Şekil 2.9 HPLC cihazı genel görünümü.	40
Şekil 2.10 PAH'ların kalibrasyon grafikleri.....	42
Şekil 2.11 ICP-MS cihazı genel görünümü	45
Şekil 3.1 <i>H. cupressiforme</i> ve <i>P. purum</i> örneklerinin Cd, Zn, Pb, Hg, Sn ve Cu değerleri açısından değerlendirilmesi.	63



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1 16 PAH bileşiğinin kimyasal yapıları.	8
Çizelge 2.1 Kocaeli İli 1970- 2015 yılları arası ortalama sıcaklık değerleri.....	30
Çizelge 2.2 İl için (1970-2015) yıllık ortalama yağış miktarı (DMİ).	30
Çizelge 2.3 Kocaeli bölgesinden toplanan örneklere ait istasyon bilgileri.	31
Çizelge 2.4 ICP-MS için referans materyal okutması verimi.	38
Çizelge 2.5 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları.	40
Çizelge 2.6 Hareketli faz bileşiminin zamanla kademeli değişimi.	41
Çizelge 2.7 PAH'ların kalibrasyon işlemlerine ait denklemler, R^2 ve LOD değerleri.	44
Çizelge 2.8 Mikrodalga cihazı çalışma şartları.	45
Çizelge 2.9 ICP-MS cihazı dedeksiyon limitleri.....	46
Çizelge 3.1 <i>Hypnum cupressiforme</i> örneğindeki ağır metal analizlerine ait istatistiksel veriler.....	48
Çizelge 3.2 Kocaeli <i>H. cupressiforme</i> örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.	49
Çizelge 3.3 Avrupa'daki bazı ülkelerde ağır metal birikim değerleri.....	51
Çizelge 3.4 <i>Hypnum cupressiforme</i> örneğindeki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.....	54
Çizelge 3.5 <i>Hypnum cupressiforme</i> örneklerindeki PAH'lar arasındaki korelasyon katsayıları.	56
Çizelge 3.6 <i>Hypnum cupressiforme</i> örneklerindeki toplam PAH ve ağır metal konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.	57
Çizelge 3.7 Farklı dünya ülkelerinde karayosunlarıyla yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PAH konsantrasyon değerleri.	59
Çizelge 3.8 İki türün ağır metal değerlerinin karşılaştırılması.	61
Çizelge 3.9 Kullanılan karayosunlarında ağır metal miktarlarının regresyon analiz bulguları.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.10 İki türün PAH konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması.....	64
Çizelge 3.11 PAH konsantrasyonları regresyon analiz sonuçları.....	65
Çizelge 3.12 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları.....	67



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

μL	: Mikrolitre
μm	: Mikrometre
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
Au	: Altın
Be	: Berilyum
Bi	: Bizmut
Br	: Brom
Ca	: Kalsiyum
Cd	: Kadmiyum
Ce	: Seryum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
Dy	: Disprozyum
Er	: Erbiyum
Eu	: Evropiyum
Fe	: Demir
G	: Gadolinyum
Ga	: Galyum
Ge	: Germanyum
Hf	: Hafniyum
Hg	: Civa
Ho	: Holmiyum
I	: İyot
In	: İndiyum
Ir	: İridyum
K	: Potasyum
La	: Lantan
Li	: Lityum
Lu	: Lutetyum
Mg	: Magnezyum
mg	: Miligram
mm	: Milimetre
Mn	: Mangan
Mo	: Molibden
Na	: Sodyum
Nb	: Niobyum

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

Nd	: Neodinyum
Ni	: Nikel
Os	: Osmiyum
P	: Fosfor
Pb	: Kurşun
Pd	: Paladyum
ppm	: Milyonda bir
Pr	: Praseodim
psi	: Pound / inçkare
Pt	: Platin
R²	: Belirleme katsayısı
Rb	: Rubidyum
Re	: Renyum
Rh	: Rodyum
Ru	: Rutenyum
S	: Kükürt
Sb	: Antimon
Sc	: Skandiyum
Se	: Selenyum
Sm	: Samaryum
Sn	: Kalay
Sr	: Stronsiyum
Ta	: Tantal
Tb	: Terbiyum
Te	: Tellür
Th	: Toryum
Ti	: Titanyum
Tl	: Talyum
Tm	: Tulyum
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
W	: Wolfram
Y	: İtiryum
Yb	: İterbiyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum

KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometrisi
ACE	: Asenaften
ACY	: Asenaftalen
ANT	: Antrasen
BaA	: Benzo[a]antrasen
BaP	: Benzo[a]piren
BbF	: Benzo[b]floranten
BeP	: Benzo[e]piren

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

BghiP	: Benzo[ghi]perilen
BkF	: Benzo[k]floranten
BSS	: Bağlı standart sapma
CHY	: Krisen
ÇATES	: Çatalağzı Termik Santrali
ÇDR	: Çevre Değerlendirme Raporu
DahA	: Dibenzo[ah]antrasen
DCM	: Diklorometan
DOS	: Dilovası Organize Sanayi
EPA	: Amerikan Çevre Koruma Örgütü
ERDEMİR	: Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları
FID	: Alev iyonlaştırma dedektörü
FL	: Floresans dedektörü
FLT	: Floranten
FLU	: Floren
GC	: Gaz kromatografisi
GC-FID	: Gaz kromatografisi-alev iyonlaştırma dedektörü
GC-MS	: Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi
GPS	: Küresel yer belirleme sistemi
HKDYY	: Hava kalitesi değerlendirme yönetimi yönetmeliği
HPLC	: Yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-FL	: Floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
HPLC-TOF	: Yüksek performans sıvı kromatografisi-time-of-flight
HPLC-UV	: Ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi
IcdP	: İndeno[1,2,3-cd]piren
ICH	: Uluslararası uyumluluk konferansı
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma- kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
LOD	: Algılama limiti
MS	: Kütle spektrometresi
NAP	: Naftalen
PAH	: Polisiklik aromatik hidrokarbon
PCB	: Poliklorlu bifenil
PHE	: Fenantren
PYR	: Piren
SUT	: Sistem uygulama testi
USP	: Amerikan farmokopesi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Atmosferde bulunan kirleticilerin insan, hayvan ve bitkilerde toksik etkiler meydana getirecek miktarlara ulaşması şeklinde tanımlanabilen hava kirliliği, dünyanın var oluşuyla başlamış olup, 18. yüzyılda sanayi devrimiyle artış göstermiş ve günümüzde nüfus artışı, hızlı endüstrileşme ve teknolojiadaki gelişmelerle birlikte ileri boyutlara ulaşmıştır (Griffin 2007). Hızlı nüfus artışıyla kentleşerek sanayi şehri haline gelen iller, sürdürülebilir kalkınmayı devam ettiremedikleri için hava, su ve katı atık kirliliği gibi çevre sorunlarıyla karşı karşıya gelmektedirler (Zeydan ve Yıldırım 2007). Çevreye atılan atıkların, kimyasalların ve çeşitli çöplerin yanması sonucu hem havaya hem de toprağa bazı zararlı partiküller ve elementler yayılmaktadır. Yayılan bu maddeler bitki, havan ve insan bünyesinde ciddi hastalıklara ve hatta ölümlere bile neden olmaktadır. Bu etkenlerin artmasına hızlı kentleşme ve nüfus artışı da önemli ölçüde neden olmuştur. Ülkemizde önemli büyük şehirlerden biri olan Kocaeli ili de bu tehditlere maruz kalmaktadır ve böylece hava kalitesinin bozulması yaşam kalitesini de düşürmektedir.

Çalışmada özellikle Kocaeli'nin seçilmesi yoğun sanayileşme ile birlikte, Anadolu'dan Avrupa'ya bir köprü konumunda olması, ülkemizin en önemli iki büyük karayolu olan D100 Karayolu (E5), TEM otoyolu, havalimanı, limanlar ve devlet demiryollarını barındırması açısından önemlidir (Sivaslıgil 2007). Tüm bu etkenlerin atmosfere saldığı kirleticiler canlılar açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu yüzden böylesi alanlarda kirlilik seviyeleri belirlenerek, kirleticilerin düzenli takibinin yapılması zorunlu hale getirilmelidir.

1.1. KARAYOSUNLARI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Bitkiler âleminin en basit üyelerinden olan Karayosunları; dünyadaki 350.000 türle en geniş bitki grubu olan tohumlu bitkilerden sonra, 15.000-25.000 tür ile ikinci büyük grubu oluşturmakta ve dünya üzerinde tohumlu bitkilerden daha geniş yayılış göstermektedir. Karayosunları yeryüzünün tüm alanlarda rahatlıkla bulunabilirler. Dünya geneline bakıldığında tropik ve subtropik bölgelerde karayosunu çeşitliliği daha da fazladır. Karayosunlarının yapıları basit olmasına rağmen yaşam formları ve büyüyüp gelişmeleri açısından büyük bir çeşitlilik göstermektedirler. Her alana dağılım gösterme özelliklerinden dolayı toprak, ağaç, kaya, ahşap, metal ve diğer malzemelerin üzerlerinde bulunabilirler (Sawant and Karadge 2010).

Karayosunları çok eski kara bitkileri arasında bulunmasına rağmen, çoğu insan tarafından fazla tanınmamaktadır. Karayosunlarının kullanımı yüksek bitkilere nazaran daha azdır ve insanlar için gıda amaçlı kullanımı olmadığı bilinmektedir (Crum 2001, Schofield 2001, Grandstein et al. 2001, Glime 2007, Asakawa et al. 2013, Özçelik 2013).

Karayosunları, Avrupa, Kuzey Amerika ve Çin de çeşitli hastalıkların tedavisi için şifa kaynağı olarak eski dönemlerden beri kullanılmaktadır. Pek çok hastalığın yanı sıra dış yaralar, yanık, yılan ısırması, çürük, gibi çeşitli deri hastalıkları ve kardiyovasküler sistem, akciğer tüberkülozu, ortakulak iltihabı, kırıklar, gibi hastalıkların tedavisinde geleneksel olarak kullanılmışlardır (Saxena and Harinder 2004, Sawant and Karadge 2010, Asakawa et al. 2013).

Antibakteriyel özelliklere sahip oldukları için pek çok karayosunu özütünün in vitro çalışmalarla farklı düzeylerde kullanıldığı belirlenmiştir. Diğer bir önemli özelliği ise mantar veya bakteri tarafından yıkıma ya da diğer canlılar tarafından herhangi bir saldırıya uğramamasıdır. Pekçok karayosunu türleri çürükçül organizmalara karşı gösterdiği etkiden dolayı uzun yıllar yapıları bozulmadan dayanabilmektedir. Fakat antimikrobiyal madde kaynağı olarak kullanımları pek yaygın değildir (Kang et al. 2007, Sawant and Karadge 2010). Son yıllarda yapılan araştırmalarda antimikrobiyal aktiviteleri belirlenmeye çalışılmaktadır.

Karayosunlarının çeşitli kullanım alanları;

- Dünya'nın pek çok ülkesinde yakıt olarak kullanılmaktadır.
- Pekçok ülke (Avrupa, Çin ve Kuzey Amerika) uzun yıllar karayosunlarını ilaç yapımında kullanmışlardır.
- Atmosferik kirlilik araştırmalarında biyomonitor olarak kullanılmaktadır.
- Erozyon durumunda toprak kaymasını engellemede önemlidir. Yüksek su tutma özellikleri, toprağı havalandırma ve elastikiyet yapıda olmalarından dolayı toprağın kalitesini artırmaktadır.
- Ecza ve sağlık alanında ilaç ham maddesi elde etmek için bazı karayosunları tercih edilmektedir.
- Değişik kullanım alanlarına ek olarak savaşlar sırasında *Sphagnum* L.'dan sargı bezi ve kıyafet yapılmıştır (Altuner et al. 2014, Sawant and Karadge 2010).

Karayosunlarıyla ilgili bazı biyolojik aktiviteler ortaya konulmuştur. Örneğin, Çin'de *Fissidens* ve *Polytrichum* türleri diüretik ve saç büyümesine etki eden ilaç olarak kullanılmıştır. Kuzey Amerikalılar *Bryum* sp., *Polytrichum juniperinum*, *Philonotis* sp. ve *Mnium* sp. Yosun türlerini yaralar, yanıklar ve morlukları iyileştirmek amaçlı kullanmışlardır (Alam 2012, Sawant and Karadge 2010).

Genelde karasal bitkiler olarak kabul edilmiş olmalarına rağmen, tamamen suya gömülü olan türleri de bulunmaktadır. Bu grubun büyük bir kısmı nemli yerlerde yaşamayı tercih etmektedir. Önemli bir çoğunluğu da uzun süre kuraklıktan etkilenmeden yaşamlarını sürebilmektedir. Karayosunları kendi içsel su kontrol mekanizmalarına sahip değildirler. Bu yüzden su seviyelerini genel olarak ortam şartları belirler yani *poikilohidrik* organizmalardır, çok az bir kısmında *endohidrik* özellik görülür. Gerçek gövde, kök ve yaprakları olmadığı için suyu tüm bünyeleri ile alıp geri verirler. Ortamda suyun az olduğu durumlarda uyku durumuna girerler ve su tekrar yeterli seviyeye ulaştınca kısa süre içinde normal yaşamsal faaliyetlerine dönerler. Bunun yanı sıra kendi kuru ağırlıklarının ortalama 12 katı kadar suyu bünyelerinde tutarlar. Böylece buldukları ortamın nemli kalmasını sağlar ve diğer bitkilerde çimlenmeyi kolaylaştırarak orman ekosistemlerine katkıda bulunurlar. Bulundukları minerallerin sayesinde böcekler için barınak ve yumurtlama için ortam oluştururlar. Karayosunları orman ekosistemlerinin temel üyelerindedir bu yüzden sıcak ve soğuk olarak aşırı şartlara oldukça dayanıklıdırlar. Barındıkları ortamın en ufak değişikliklerine dahi

duyarlılık gösterdikleri için indikatör olarak kullanılmaktadırlar ve bu nedenle ‘kilit organizma’ olarak nitelendirilmektedirler. Ayrıca orman yangınlarından sonra ekosistemde öncü türler olarak ortaya çıkan karayosunları yangının etkilerini tedavi edici bitki grubu olarak nitelendirilebilmektedir (Ören 2004, 2010).

1.2. BİYOLOJİK MONİTÖR OLARAK KARAYOSUNLARI

Biyolojik monitör, çevresinin kalitesi hakkında nicel veri sağlayan bir organizma veya organizmalar topluluğudur (Martin and Coughtrey 1982). Uygun biyolojik monitörler için bazı kriterleri şöyle açıklanmıştır:

- 1- Organizma, kirleticileri biriktirebilme yeteniğinde olmalıdır.
- 2- Bu canlı ya da parçası kirleticiler açısından örneklenebilir seviyede olmalıdır.
- 3- Yıl boyunca bulunabilmeli ya da çalışma dönemi boyunca toplanabilmelidir.
- 4- Organizma havadaki kirletici miktarları ile orantılı birikim göstermelidir.
- 5- Havadan gelebilecek herhangi bir kontaminasyona karşı, organizma bunları alıp depolayacak kadar büyük olmamalıdır.
- 6- Sonuçların tekrarlanabilme olasılığının olması gerekmektedir.
- 7- En önemlisi, örnekleme ve analiz maliyetleri kabul edilebilir olmalıdır (Avcıl 2005).

Belirlenen bu kriterlere uyan karayosunları ideal biyolojik monitör olarak kullanılmakta ve geniş coğrafik dağılım göstermektedirler. Bu türlerin kırsal ve endüstriyel alanlarda bulunması, ağır metal birikimini ve PAH konsantrasyonlarını belirleme olanağı sağlamaktadır. Ayrıca karayosunlarının morfolojik özellikleri farklı mevsimlerde çeşitlilik göstermez. Bu özellikleri de onlara yıl boyunca birikim yapabilme avantajı sağlar. Ayrıca bu grubun hayat formlarının uzun olması atmosferik birikim miktarının da uzun dönem boyunca bakılabilmesine olanak sağlamaktadır. Karayosunları hem küçük hem de işlemesi kolaydır. Türlerin büyük çoğunluğu daima yeşil kalır ve bütün yıl boyunca ortamlarında aynı şekilde bulunabilirler. Taze örnekler, önceden toplanıp herbaryumda saklanan kuru örneklerle karşılaştırılıp daha sonra kirleticilerin geçmişe yönelik analizinde kullanılabilir. Bu bitkiler tahmin edilen değerlerden daha fazla seviyelerde kirletici biriktirebilme yeteneğine sahiptirler. Bu özellikleri az da olsa bu bitkilerin iyon değişim mekanizmaları sayesinde, bitkilerin pürüzlü yapıları ile birlikte partiküllerin tutulup alıkonulmaları ile açıklanmaktadır. Aynı zamanda kutikula tabakaları gelişmemiştir. Kendileri için gerekli olan su ve madensel

tuzları alabilecekleri gelişmiş kök yapılarına sahip değillerdir. Çevreden üzerlerine düşen ıslak veya kuru şekildeki kirleticileri kendi mineral besinleri ve su alımları sırasında bünyelerine depo etmektedirler.

Karayosunları ile yapılan analizlerin tekrarlanma şansı vardır. Karasal ekosistemlerde en etkili ve ekonomik kirlilik izleme çalışmaları, karayosunları gibi biyomonitörler kullanılarak yapılan çalışmalardır (Puckett 1988, Ekerbiçer 2011). Son zamanlarda biyoindikatör özelliklerinden dolayı karayosunlarının kullanımları daha da artmaktadır. Biyomonitör karayosunları ile yapılan PAH ve ağır metal ölçüm çalışmalarında bu miktarların analizleri o bölgenin kirlilik seviyesini kısa sürede belirlemeye yardımcı olmaktadır (Rühling and Tyler 1968, Kılıç 2012, Uğuz 2007).

1.3. AĞIR METALLER

Periyodik tabloda geçiş elementleri olarak bilinen büyük atom kütlesine sahip, kendine özgü fiziksel yapıya sahip element grubudur. Genel olarak sülfür ve karbonat silikat şeklinde stabil bileşik olarak bulunurlar. Yerkabuğunda volkanik ve tortul kayaların yapısında doğal olarak bulunurlar. Yapıları bozulmaz ve kaybolmazlar. Ekolojik çalışmalarda genel olarak araştırılan 20 element; Mangan (Mn), Demir (Fe), Çinko (Zn), Vanadyum (V), Bakır (Cu), Molibden (Mo), Nikel (Ni), Krom (Cr), Kurşun (Pb), Kobalt (Co), Berilyum (Be), Talyum (Tl), Antimon (Sb), Selenyum (Se), Kadmiyum (Cd), Kalay (Sn), Gümüş (Ag), Cıva (Hg), Arsenik (As), Alüminyum (Al)'dur. Bu elementler birçok alanda doğal olarak bulunmalarına rağmen, zararlı seviyelere ulaşmalarının asıl nedeni madencilik, endüstriyel faaliyetler ve katı atıklar gibi insan aktiviteleridir (Çay 2014, Uğuz 2007, Yücel 2010). 1970 yılında Amerika'da kurulan Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yapılan "Temiz Hava Antlaşması" ile birlikte 3 metal türü (Cıva, Kurşun, Berilyum) tehlikeli olarak belirlenmiş ve 5 metal (Baryum, Kalay, Mangan, Kadmiyum ve Vanadyum) ise tehlikeli olabilir kategorisinde yer almıştır (Aslanhan 2012). Bu özelliklerinden dolayı ağır metaller konusu artık ciddi bir durum haline gelmiş ve ülkemizde yapılan benzer çalışmalarda artış göstermiştir (Üstbaş ve ark. 2009).

1.3.1. Ağır Metallerin Bitkiye Alınımı

Karayosunları bünyelerinde metal biriktirirler ve bu metaller hücre içinde barındırılmazlar. Partiküler tuzak metodu ile bitkinin yüzey kısmına tutunur ve iyon değişimi aracılığıyla hücreler arası boşluklara depo edilirler. Karayosunları hızlı besin alımları esnasında sadece eser elementleri (Cu, Fe, Mn, Zn) bünyelerine almazlar, ayrıca ihtiyaçları olmayan elementleri (Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Se, Ti, V vb.) de bünyelerinde alırlar (Poikolainen et al. 2004). Bu elementlerin birikim oranları bir bölgeden diğerine değişim gösterebilmektedir. Bu depolama işlevini karayosunları iki şekilde gerçekleştirirler:

a. Partiküler tuzak; karayosunlarının yeşil olarak göze çarpan gametofitlerinin yüzeyleri pürüzlü yapıda olup girintili çıkıntılıdır. Minik partikülleri hapsetmeye yarayan bu yapıları ile metal içeren toprak, kum ve kül partiküllerinin yakalanması için uygun ortam oluştururlar.

b. İyon değişimi mekanizması; karayosunlarının hücre duvarlarında metal iyonlarının tutunmasını sağlayan iyon değişim bölgeleri bulunmaktadır. Bu bölgelerdeki iyonlar ile metal iyonları yer değiştirmektedirler (Uğuz 2007, Yücel 2010).

Karayosunları ağır metallerin bazılarını buldukları ortamlardan ve diğerlerini ise birikim alanlarından gelen rüzgâr ve yağmur ile taşınan partiküllerden alırlar. Aynı bir su iletim sistemi ve epiderm benzeri bir yüzey yapısına sahip olan endohidrik karayosunları, metal iyonlarını esas olarak gövdelerinin taban kısmından absorbe edip onları daha sonra gelişen uç kısımlarına transfer ederler. Bunun yanı sıra aynı bir su iletim sistemleri olmayan ektohidrik karayosunları ise metal iyonlarını tüm bitki yüzeyleri üzerinden alırlar. Bu nedenle ektohidrik karayosunları, endohidrik karayosunlarına nazaran kirlilik izleme çalışmalarında daha çok tercih edilirler. Hava kirliliği karayosunlarındaki element konsantrasyonunu büyük oranda etkiler (Poikolainen et al. 2004).

Karayosunlarının ağır metaller için absorpsiyon verimi, serbest katyon değişim bölgelerindeki orandan, ağır metallerin birikimindeki formdan, katı ve sıvı halden, iyon taşınımı reaksiyonlarından etkilenir (Poikolainen et al. 2004). Dahası ağır metaller ve diğer katyonlar aynı katyon değişim bölgeleri için yarışır. Ayrıca deniz tuzu ve yağmur suyu asiditesinin ağır metallerin birikiminde etkisi olduğu bulunmuştur (Berg et al. 1995). Depolanma ve ortak iyon alış-veriş süreçlerine ek olarak, yosunlardaki elementlerin konsantrasyonu, doğal

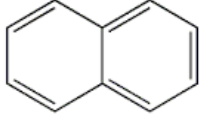
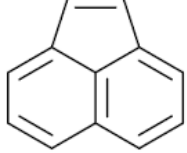
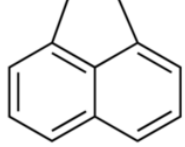
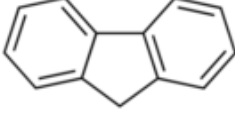

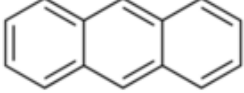
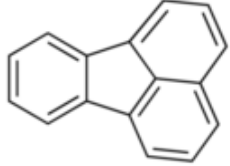

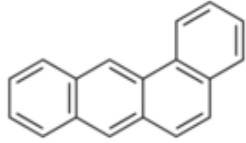
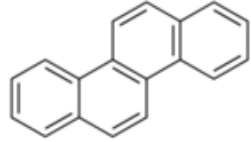
elementlerin döngüsündeki süreçleri, iklim şartları, toprağın mineral bileşimi ve suyu, yükseklik, yosun türleri, yosunların biyoması gibi faktörlerden de etkilenir (Ross 1990, Ford et al. 1995, Steinnes 1995, Reimann et al. 2001). Örneklerin sayısı, örnekleme zamanı ve analiz tekniğinin de sonuçlar üzerinde bir etkisi olabilir (Wolterbeek et al. 1995). Karayosunu türleri arasındaki ağır metal konsantrasyonlarının oranı; birikim seviyesine, karayosunlarının yetiştiği yerin durumuna ve farklı bölgelerdeki toprağın değişen bileşimine bağlı olabilir (Reimann et al. 2001, Halleraker et al. 1998). Ağır metallerin konsantrasyonu iklim koşullarındaki ve birikim seviyelerindeki farklılıklar yüzünden bir alandan diğerine büyük oranda değişiklik gösterir. Bu yüzden geniş alanlar için herhangi yaygın ve geçerli bir faktör bulmak zordur (Wolterbeek et al. 1995).

1.4. POLİSİKLIK AROMATİK HİDROKARBONLAR (PAH)

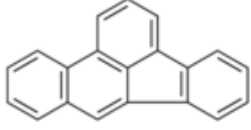
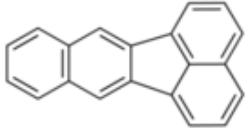
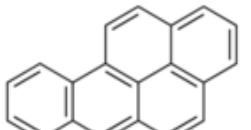
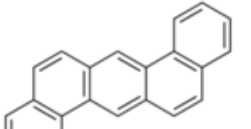
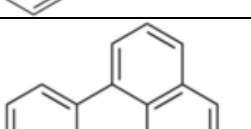
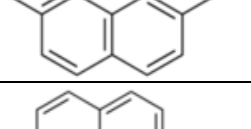
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar iki veya daha fazla benzen halkasına sahip olan ve bir organik materyalin tamamen yanmaması sonucu ortaya çıkan organik kirleticilerdir (Alver vd. 2012, Kılıç 2012). Doğal veya insan kaynaklı olarak genellikle organik maddelerin tam yanmaması sonucu ortaya çıkarlar. Doğal olarak çevremizde ormanların yanması veya doğal volkanik patlamalarla oluşurlarken, insan kaynaklı olarak ise motorlu taşıtların kullanımı, endüstriyel kaynaklar ile oluşmaktadırlar. Kalıcı organik gruplar arasında yer almalarından dolayı atmosferik seviyeleri takip edilmektedir.

Doğada yüzden fazla PAH bileşiği bulunmasına rağmen bunların içerisinde 16 tanesi öncelikli listede yer almaktadır (Çizelge 1.1). Amerikan Çevre Koruma Örgütü (EPA) bu bileşikler çevrede yoğun olarak bulunmaları, dayanıklı olmaları ve kirletici özelliklerinden dolayı öncelikli kirleticiler listesine almıştır (Kara 2016, Kılıç vd. 2017).

Çizelge 1.1 16 PAH bileşiğinin kimyasal yapıları.

PAH bileşikleri	Molekül Ağırlığı (g)	Kapalı Formülü	Yapısı
Naftalen (NAP)	128,17	$C_{10}H_8$	
Asenaftelen (ACY)	152,19	$C_{12}H_8$	
Asenaften (ACE)	154,21	$C_{12}H_{10}$	
Floren (FLU)	166,22	$C_{13}H_{10}$	
Fenantren (PHE)	178,23	$C_{14}H_{10}$	
Antrasen (ANT)	178,23	$C_{14}H_{10}$	
Floranten (FLT)	202,25	$C_{16}H_{10}$	
Piren (PYR)	202,25	$C_{16}H_{10}$	
Benzo[a] antresen (BaA)	228,29	$C_{18}H_{12}$	
Krisen (CHY)	228,29	$C_{18}H_{12}$	

Çizelge 1.1 (devam ediyor).

Benzo[b] floranten (BbF)	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo[k] floranten (BkF)	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Benzo [a] piren (BaP)	252,31	C ₂₀ H ₁₂	
Dibenzo [a,h] antresen (DahA)	278,35	C ₂₂ H ₁₄	
Benzo [g,h,i] perilen (BghiP)	276,33	C ₂₂ H ₁₂	
İndeno [1,2,3-c,d] piren (IcdP)	276,33	C ₂₂ H ₁₂	

PAH' lar DNA ile etkileşim göstererek canlı vücudunda mutajenik ve kanserojenik özellik göstermelerinden dolayı çok önemli çevresel kirleticiler arasında yer almaktadırlar. Atmosferdeki konsantrasyonları bölgeden bölgeye değişmektedir. Atmosferik PAH'ların analizleri; örneklerin toplanması, toplanan bu örneklerden PAH'ların ekstraksiyonu, temizleme basamağındaki proseslerin uygulanması ve kromatografik analiz basamaklarının uygulanması şeklinde tamamlanmaktadır. Günümüzde kromatografik analizler için birçok teknik kullanılmaktadır. Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS), alev iyonlaştırma dedektörlü gaz kromatografisi (GC-FID), floresans dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-FL) ve UV dedektörlü yüksek-performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) en çok kullanılanlar arasında yer almaktadır (Alver vd. 2012).

1.5. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMOTOGRAFİSİ (HPLC)

Kromotografik ayırma teknikleri arasında geniş kullanım alanına sahip olan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) sıvı fazda çözünebilir analitlerin kolon materyaline olan ilgilerine göre kolondan farklı sürelerde çıkma prensibine dayalı bir tekniktir. Gerekli olan uygun çözücü kullanılarak çözündürülen örnek, yüksek basınca sahip kromotografik kolondan geçirilerek bileşenlerine ayrılır. Bu bileşenlerin birbirinden ayrılma derecesi önemlidir ve aynı zamanda çözülmüş bileşenler ile sabit faz arasındaki etkileşime bağlıdır (Skoog et al. 1998, Dağ 2014, Hazer 2015, Koçer 2015).

1.5.1. HPLC Cihazının Özellikleri ve Kullanımı

HPLC sistemi genel olarak pompa, kolon, enjektör, dedektör ve bilgisayar birimlerinden oluşmaktadır. Bu düzeneğin önemli kısmı ayırma işleminin gerçekleştiği kolondur. Çözücüde çözülmüş örneğin sisteme enjekte edilmesi sonucu kromatografik analiz aşaması başlamaktadır. Hareketli faz yardımıyla kolona gönderilen örnek, kolon içinde küçük parçalara ayrılmaya başlar. Her parçanın iletmediği sinyaller dedektör ile kayıt altına alınır. Tüm işlemler sonucu dedektör tarafından kaydedilip bilgisayara aktarılan sinyallerin tamamına kromatogram adı verilmektedir.

Her bir HPLC türünde kullanılan hareketli fazların kendilerine özel farklılıkları vardır. İyon değişim kromatografisi ve hidrofobik etkileşim kromatografisinde genellikle farklı pH değerlerine ayarlanan sulu tampon çözeltileri hareketli faz olarak kullanılmaktadır (Skoog et al. 1998).

HPLC analizlerinde yaygın olarak UV dedektörler kullanılır. Pek çok organik molekül ve fonksiyonel grup 190 nm'den 800 nm'ye kadar olan ultraviyole (UV) veya görünür (VIS) alanda elektromagnetik enerji absorplar. Çözeltiden sürekli olarak ışın geçerken analitler tarafından ışının bir kısmı absorbe edilebilir. Bu absorpsiyon genel olarak moleküllerde bulunan bağ elektronlarının uyarılması sonucu ortaya çıkmaktadır. Absorpsiyon spektroskopisi:

1. Organik veya inorganik sistemler tarafından uygulanabilir olması,
2. Değişen tipik duyarlılık değerlerine sahip olması (10^{-4} M - 10^{-5} M)

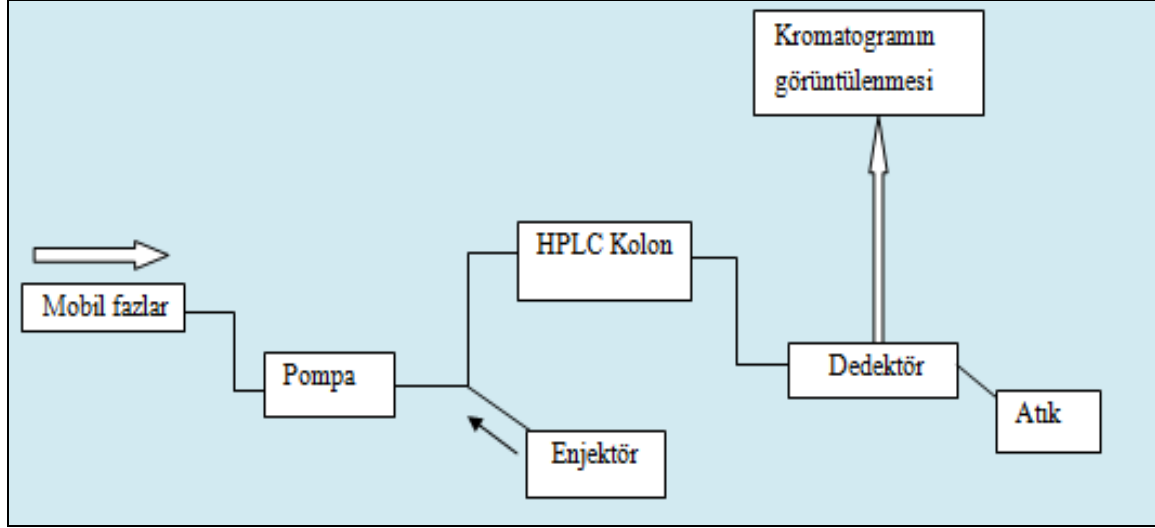
3. Seçimlilik özelliği orta derecede olması,
4. İyi bir doğruluk göstermesi,
5. Elverişli olması ve veri toplama kolaylığı sağlamasından dolayı kantitatif analiz için kullanışlı olan faydalı ve yaygın olarak kullanılan araçlardandır.

HPLC ile ortaya çıkan sonuçların kesin sonuç vermesi ve tekrarlanabilir olması bu yöntemi daha önemli kılmaktadır. HPLC, diğer ayırma tekniklerine nazaran günümüzde en yaygın kullanılan teknikler arasında ilk sırada yer almaktadır. Bu yöntemin yaygın olmasının sebepleri; doğru sonuçlar vermesi, duyarlılığı, kantitatif analizlere rahatlıkla uygulanabilir kolaylıkta olması, sanayinin ve birçok bilim dalının birinci derecede ilgilendiği maddelere kolaylıkla uygulanabilir olmasıdır. Bunlar arasında; aminoasitler, proteinler, nükleik asitler, karbonhidratlar, hidrokarbonlar, pestisitler, terpenoidler, çeşitli organik ve inorganik bileşikler, steroidler, antibiyotikler vb. ilaçlar sayılabilir. Sıvı kromatografi çalışmalarının % 90 kadarı ters faz sıvı kromatografi modunda gerçekleştirilmektedir (Kılıç vd. 1997, Tuncer 2008, Snyder et al. 2010, Riley et al. 2013).

HPLC günümüzde kimya, biyoloji, biyoteknoloji, biyokimya, tıp kimyası, farmakoloji, tarım, bitki kimyası, kimya ve gıda mühendisliğini de kapsayan birçok alanda analiz ve ayırma işlemlerinin yapılması için önemli bir teknik olarak kabul edilmektedir (Tuncer 2008, Dağ 2014, Hazer 2015).

1.5.2. HPLC Bölümleri

HPLC cihazına ait genel görünüm şeması ve HPLC ana bölümleri Şekil 1.1'de verilmiştir. Genel olarak bu kısımları; hareketli faz haznesi, pompalama sistemleri, enjeksiyon kısmı, kolon ve dedektör olarak sınıflandırmak mümkündür.



Şekil 1.1 HPLC cihazına ait ana bölümler (Çizen: Gülsüm Koçak).

1.4.3.1. Hareketli Faz Hazneleri (Mobil Fazlar)

HPLC her biri 200-1000 mL çözücü içeriğine sahip bir ve birden daha fazla çelik veya camdan yapılmış haznelere sahiptir. Bu cam veya çelik hazneler genel itibariyle, detektör sistemi ve kolonda gaz oluşturarak bozucu etkilere neden olabildiği için çözülmüş gazların (genel olarak azot ve oksijen) giderilebilmesi için bir cihaz ile donatılmıştır. Ortaya çıkan bu gaz kabarcıkları bant genişlemesine sebep olurken aynı zaman da detektörün performansını da olumsuz etkileyebilir. Cihaz vakum pompası sistemi, gaz giderme düzeneği, damıtma sistemi, ve çözücüü ısıtıp karıştıran parçalardan oluşabilmektedir. Bu sistemler, çözücü içerisinde rastlanabilecek tozlar veya partikül haldeki maddelerin pompa ve enjeksiyon birimine zarar vermemesi ve kolonun tıkanmaması için süzme görevi üstlenen filtre düzeneği içerirler. Gaz gidericilerin ve süzme düzeneğinin, HPLC sisteminin ana parçası olması gerekli değildir. Örneğin, çözücü hazneye yerleştirilmeden önce vakum altında süzgeçten süzmektir. Yapılan bu işlem süspansiyon haline gelen maddeleri uzaklaştırmaya yardımcı olur, aynı zamanda gazları da gidermektedir.

1.4.3.2. Pompalama Sistemleri

Bir HPLC pompalama sistemi için gerekli şartlar: (1) 0-1200 atm arası basınç üretimi, (2) basınç çıkışı, (3) 0,1-10 mL/dk. aralığında akış hızları, (4) % 0,5 veya daha iyi bir bağıl tekrarlanabilirlikle akış kontrolü, (5) korozyona dayanıklı parçalar (paslanmaz çelik veya teflondan yapılmış) olarak sıralanmaktadır. Her biri farklı özellikte olan üç tip pompa

bulunmaktadır. Bunlar; pistonlu, pnömatik veya sabit basınç pompaları ve şırınga veya sürgülü pompalardır.

Pompalama sistemlerinin bir parçası olarak birçok ticari cihaz, bilgisayar ile kontrolü sağlanabilen, pompanın çıkış birimine yerleştirilmiş akış hızını ölçebilen bir düzenek ile donatılmıştır. Sinyalin önceden ayarlanmış değerindeki herhangi bir değişme, pompanın motorunun hızını artırmakta veya azaltmakta kullanılır. Birçok cihaz, çözücünün bileşimini sürekli veya basamaklı olarak değiştiren bir sisteme sahiptir.

1.4.3.3. Numune Enjeksiyon Sistemleri

HPLC’de numune enjekte etme işlemi düşük basınç üzerinden yapılır. Yüksek basınç altında ki hareketli faza enjekte edilen numune, kolona ulaşır. Ulaşma çok küçük bir hacim içinde olur. Çünkü hareketli faz, sıvının büyük bir kısmı yan geçişten yoluna devam ederken, çok az bir kısmı numuneye karışıp ana hareketli faz ile birleşir. Böylece numune fazla seyrelmeden kolona ulaşır. Bu önemli bir husustur. Numune seyrelirse, detektörden yayvan pikler elde edilir. Bu ise istenmeyen bir husustur.

Sıvı kromatografide numune vermede çoğunlukla kullanılan yöntem numune giriş sarımlarının kullanılmasıdır. Birçok sıvı kromatografi cihazının ayrılmaz bir parçası olan bu sarımlar, değiştirilebilir nitelikte olup değişen hacimlerde numune hacmi seçimine olanak tanımaktadır. Bu tipteki numune alma halkaları, 18000 psi basınca kadar, numunenin kolona uygulanabilmesini sağlamaktadır. Hacmi 0,5-5 µL arasında olan halkaları bulunan mikro numune enjeksiyon muslukları da mevcuttur.

1.4.3.4. Kolon

Sıvı kromatografi kolonları paslanmaz çelikten ve düzgün iç çapa sahip şekilde üretilmektedir. Çeşitli üreticilerden, boyutları ve dolgu maddesi farklı, yüzlerce dolgulu kolon temin etmek mümkündür.

Analitik kolonlar modern HPLC cihazının en önemli bölümü olan kolon, karmaşık örneklerde maddelerin birbirinden daha iyi çözünürlükle ayırımından sorumlu olan sabit faz şeklindedir. Cam boruların çalışma basıncı yaklaşık olarak 600 psi ile sınırlı iken çelik borular ile 18000

psi kadar çıkılabilir. Analitik kolonların ayırım gücü ve performansı yapıldığı materyalden ziyade, kolon dolgu malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Temel olarak dolgu malzemesi silanol gruplarını içeren ana kemik yapı üzerine bağlanabilen çeşitli fonksiyonel grupların varlığından dolayı, HPLC’de farklı polariteye sahip çok çeşitli analitik kolon kullanmak mümkündür. Seçilecek analitik kolon, kullanılacak hareketli faz veya uygulanması planlanan HPLC tekniğinin özelliklerine göre seçilmelidir ve maddelerin bilinen fiziksel ve kimyasal özelliklerine dikkat edilmelidir (Skoog et al. 1998, Tuncer 2008, Morgan and Smith 2010, Snyder et al. 2010, Hazer 2015, Güler 2014).

HPLC’de kullanılan kolonların büyük çoğunluğu boyu 3-30 cm arasında değişmektedir. Genel olarak kolonlar düz ve gerektiği zaman iki ya da daha fazla kolonun birbirine eklenmesiyle kolonun boyutları artırılabilir. Analitik kolonların iç çapları ise çoğu zaman 1,8-10 mm olup, kolon dolgu maddesinin tanecik büyüklüğü 2-5 µm arasında değişebilmektedir. Günümüzde HPLC cihazlarında en çok tercih edilen kolon, 250 mm uzunluğa sahip, 4,6 mm iç çaplı ve 5 µm tanecik büyüklüğüne sahip olan dolgu maddesi ile doldurulmuş kolonlardır. Böyle kolonlar 40.000-60.000 teorik plaka/metre içerirler. Analitik kolon boyutları ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanımında daha kısa, dar ve küçük tanecik boyutlarına sahiptirler. Bu gibi kolonlar 100.000 teorik plaka//metre içerirler ve hız ve minimum çözücü sarfıyatı avantajları vardır. Son özellik oldukça önemlidir, çünkü sıvı kromatografi için gerekli olan yüksek saflıktaki çözücüler, temin edilmesi ve daha sonra atılması oldukça pahalı olan çözücülerdir.

Analitik kolon iç çapı arttıkça, kolon iç hacmi ve dolayısıyla kolon dolgu malzemesinin hacmi ve hareketli faz akış hızı artar, fakat buna karşılık yöntemin duyarlılığı azalmaktadır. Kolonların boylarının artışı, örnek bileşenlerinin ayırımının daha iyi olmasını sağlamasına karşın, analiz süresinin uzamasına, hareketli faz miktarının ve pik genişliklerinin artmasına sebebiyet vermektedir. Kolonlar için herhangi bir basınç sınırlaması yoktur. HPLC cihazının maksimum basıncında dahi sorunsuz şekilde çalışılabilmektedir.

Analizler genellikle oda sıcaklığında gerçekleştirilir, fakat oda sıcaklığının düzensiz olduğu durumlarda ve bileşenlerin ayrımları üzerine sıcaklığı etkili olduğu durumlarda kolon sıcaklığını sabit tutmak için kolon fırını kullanımı oldukça yaygındır.

Emniyet kolonları, bu kolondan önce genellikle analitik kolonun ömrünü uzatmak için, kısa bir kolon yerleştirilir. Bu kısa kolonun görevi sadece çözücü içindeki yabancı maddeleri ve partikül yapıdaki maddeleri önlemek değil, aynı zamanda numune içinde bulunan bileşenleri de tutmaktır. İlave olarak, sıvı kromatografide emniyet kolonları, hareketli faz haznesini durgun faz ile doyurup analitik kolon içerisindeki çözücü kaybını minimuma indirirler.

Sıvı kromatografide temel olarak film dolgular ve gözenekli dolgular olmak üzere iki tip kolon dolgu maddesi kullanılmaktadır. Bunlardan ilki, gözeneksiz, küresel, çapları 30-40 µm olan genellikle polimer veya cam tanelerinden oluşmaktadır. Alternatif olarak, organik bir yüzey katman oluşturmak üzere kimyasal işleme tabi tutulabilir. Günümüzde, taneler, zarlı dolgular daha çok koruyucu kolonlarda kullanılmakta, analitik kolonlarda kullanılmamaktadır. Sıvı kromatografide kullanılan gözenekli partiküller, çapları 3-10 µm arasında olan gözenekli yapıdaki partiküllerdir. Sıvı kromatografisi işlemlerinde dolgu maddesi olarak silis tercih edilmektedir.

1.4.3.5. Dedektör

HPLC sistemlerinde en önemli bileşenlerden biri detektördür. Kromatografik yöntemle ayrılan herhangi bir maddeye ilişkin anlamlı bir sonuç üretebilmesi için kalitatif ve kantitatif yönden değerlendirilmesi gerekir. Bir detektörün işlevi örneğin derişimi ile orantılı olacak şekilde elektrik sinyali üretmektir. İdeal bir detektör, yaygın olarak kullanılan çözücüler için ya çok az veya hiç sinyal üretmemelidir. Fakat uygulamalarda böyle bir detektörle karşılaşmak güçtür. Bu nedenle hareketli fazda ve kromatografik sınırlar içinde seçimlilik ve duyarlılık açısından en iyi saptanabilen bölge seçilmelidir. Ekstra bant genişlemesini en aza indirmek için detektör hüccresinin hacmi mümkün olduğu kadar küçük tutulur.

HPLC’de genel ve özel amaçlı olmak üzere iki tip detektör kullanılır. Genel amaçlı detektörler, hareketli fazın kırma indisini, dielektrik sabitini, yoğunluğunu ölçen detektörlerdir. Bu özellikler çözünenin konsantrasyonuna ve türüne bağlı olarak değişir. Buna karşılık özel amaçlı detektörler, bir maddenin UV absorpsiyonunu, floresansını, difüzyon hızını, kütlesini ölçer. Dedektörler aracılığıyla bilgisayara iletilen verilerin tamamı görüntülenir. Bu işlem sonucu ortaya çıkan yeni görüntüye kromatogram adı verilir (Skoog et al. 1998, Tuncer 2008, Morgan and Smith 2010, Snyder et al. 2010, Hazer 2015).

1.6. KROMATOGRAFİDE TEMEL PARAMETRELER

Kromatografik tayini tamamlanan numunenin her bir bileşeni için belirlenen zamanlarda derişim değerine karşılık verilen cevabın uygun dedektör yardımıyla belirlenmesi sonucu elde edilen pik grafikleridir. Kromatografide veri yorumlanmasında kromatogram esas alınır.

Bir kromatogramın yorumlanabilmesi için Amerikan Farmokopesi (USP) ve Uluslararası Uyumluluk Konferansı (ICH) tarafından belirlenen bazı sistem uygunluk testlerinin (SUT) yapılması gerekir. SUT, kromatografik çalışmaların önemli bir parçasını oluşturur ve testin kabul edilebilir doğrulukta olması ve kesinliğinin olduğunu gösterir (Tuncer 2008, Riley et al. 2013).

Teorik tabaka sayısı: Kolondan çıkan pikin sivri ve dar olması ve piklerin birbirlerinden iyi ayrılması nedeniyle kolonun en önemli parametresidir. Teorik tabaka sayısının sayısal değeri, analizi yapılan maddenin cinsine bağlı olduğu gibi deney koşullarına (akış hızı, sıcaklık, kolon kalitesi gibi) da bağlıdır. Tavsiye edilen değer teorik tabaka sayısı >2000' dir (Karaköse 2012).

Kuyruklanma faktörü: Kromatografide bir diğer önemli faktör de kuyruklanma faktörüdür. Pik yüksekliğinin % 5'inde hesaplanır. Pikin simetrik davranışını ifade eder. Simetrik bir pikte bu faktör 1'e eşittir. Rakamın birden farklı olması, kuyruklanmayı gösterir.

Alıkonma süresi: Analitin enjeksiyonu ile bu pikin dedektöre ulaşması için geçen süreye alıkonma süresi denir. Kolonda tutunmayan türe ait pik süresi, ölü zaman olarak adlandırılır. Bu değer, kapasite faktörlerinin hesabında gereklidir.

Kapasite faktörü: Önemli bir deneysel parametre olup, tayin edilen analitlerin kolonda göç hızlarını tanımlamakta yaygın olarak kullanılır. Bir çözünen madde için alıkonma faktörü birden çok küçük ise, elüsyon çok hızlı olur. Öte yandan alıkonma faktörü 10'dan daha büyük ise, elüsyon süreleri gereksiz şekilde uzar. Karışımdaki çözünenler için alıkonma faktörlerinin 1 ile 10 arasında olmasını sağlayan şartlarda ayırmalar en ideal şekilde yapılır (Tuncer 2008, Snyder et al. 2010, Hazer 2015).

Seçicilik: Kolon içerisinde uzun süre tutulan bileşenlere ait kapasite faktörlerinin, kısa süre tutulan bileşenlerin kapasite faktörlerine oranıdır. Seçicilik değeri 1,15 ise iki bileşiğin % 98 oranında birbirinden ayrıldığı kabul edilir.

Ayırma gücü: Bir numunede bulunan bileşenlerin ne derece ayrıldıklarını gösteren kantitatif terimdir. Bir kromatografik ayırmada en az ayrılan pikler, kritik pik çifti olarak adlandırılır. Sıvı kromatografide metod geliştirmede tüm pikler için ayırma gücünün $\geq 1,5$ olması gerekmektedir.

Pik alanı ve yüksekliğinin tekrarlanabilirliği: En az 6 kez tekrarlanan deneylerin sonucunda pik alanı veya yükseklik değerlerinin bağıl standart sapmalarının (% BSS) hesaplanması ile ortaya çıkmaktadır. Genel ayırımlarda % BSS < % 1,5 olarak kabul edilirken biyolojik sıvılardan yapılan çalışmalarda % BSS < % 5 ve eser madde miktar tayininde % BSS değeri % 5-15 kabul edilebilir değerlerdir.

Mobil Faz Optimizasyonu: Mobil fazın bileşimi, kromatografide bileşiklerin alıkonma davranışlarında en önemli rolü oynar. Bilindiği gibi sıvı kromatografide mobil faz olarak genellikle su organik çözücü ikili karışımları kullanılır (Tuncer 2008, Snyder et al. 2010, Riley et al. 2013, Hazer 2015).

HPLC uygulamalarında temel parametreler dikkate alınarak verilerin yorumlanmasında ve değerlendirilmesinde önem arz etmektedir. Bu parametrelerin iyi bilinmesi analiz sonuçlarının ve optimizasyon sürecinin kısılmasına ve maliyet oranının azalmasını sağlamaktadır. HPLC çalışmalarında temel parametrelerin çalışılacak örneğe göre değerlendirilmesi mümkündür.

1.7. ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ (ICP-MS)

Bir ICP-MS cihazında temel olarak; ICP, örnek gönderici sistem, iyon lens sistemi, aktarıcı koniler, kütle seçici, dedektör ve vakum sistemi bulunmaktadır. 1980'lerin başında daha hassas ve daha hızlı çoklu-eser element analizine duyulan ihtiyaç üzerine geliştirilmiş bir tekniktir. Temelde bir kütle spektrometrisi tekniğidir (Thomas 2013).

Kütle spektrometrisinin performans özellikleri; Kütle aralığı 3-300, m/z değerleri 1 birim fark ile iyonları ayırma yeteneği ve dinamik aralığı ise 6 ondalık seviyesindedir. Periyodik tabloda

yer alan elementlerin % 90'ı bu cihazla tayin edilebilmektedir. Tabloda ölçümü yapılabilen her element için ölçüm zamanı 10 saniyedir ve çoğu element için gözlenebilir sınırları 0,1-10 ppb'dir. Ölçüm sonucu kalibrasyon eğrilerinin ortalarında bir derişim için standart sapması % 2-4 civarındadır.

Son yıllarda numune hazırlamaya çok az gereksinim duyulan lazer sistemleri tercih edilmektedir. Bu cihazlarda pulslu lazer demetleri, katı numunenin üzerinde birkaç mikrometre kare bir alana odaklanıp 10-12 W/cm² yüksekliğinde güç yoğunlukları elde edilebilir. Yüksek şiddetli ışınlar pekçok malzemeyi, hatta bazı refrakterleri ani şekilde buharlaştırır. Buharlandıktan sonra argon akışı, buharlaşan numuneyi, iyonlaşma ve atomlaşmanın olduğu bir ICP alanına taşır. Oluşan bu plazma kütle spektrometreye iletilir (Battal 2009).

Başlıca kullanım alanları; Silah sanayi örnekleri (mermi atıkları, madde karakterizasyonu, zehirler), gıda örnekleri, çevresel örnekler (deniz suyu, içme suyu, atık su, katı atıklar, çamur, toprak), klinik örnekler (saç, kan, idrar), jeolojik örnekler (toprak, kaya) gibi geniş kullanımı bulunmaktadır.

ICP-MS cihazı ile analizi yapılabilen elementler: Se, B, Ca, Mn, Cd, Sc, Zn, Cu, Ni, Cr, Fe, Pb, Sb, Co, Mg, Y, Hg, Al, Sn, Cs, Au, Ag, As, Ba, Bi, Ga, Hf, Mo, Nb, Rb, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr, La, Na, Li, P, Tl, K, Be, Ge, Br, Ru, Rh, Pd, Te, I, Re, Os, Ir, In, Pt, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Nd, Tm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, U, Th sıralanmaktadır (Skoog et al. 1998, Thomas 2013).

Kütle spektrometresi (MS), maddelerin elemental bileşimlerinin belirlenmesinde, yapı aydınlatılması, kompleks karışımların nitel ve nicel analizleri, katı yüzey yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılması, bir numunedeki atomların izotop oranlarının bulunması ve daha birçok amaçla kullanılan güçlü bir tekniktir.

Kütle spektrumundaki en şiddetli iyonun bolluğu 100 alınır ve temel pik olarak gösterilir. Kütle spektrometresinde elde edilen pek çok iyon, tek yüke sahip olduğu için kütle/yük (m/z) aynı zamanda kütle değeridir. Gelişmiş kütle spektrometrelerinin ayırma gücü, bir atom kütle birimi olduğu için molekül kütlelerinin doğru belirlenmesine olanak sağlar (Battal 2009).

Kütle spektrometresi, molekülün buharlaştırılması, iyonlaştırılması ve oluşan iyonların m/z oranına göre ayrılması esasına dayanır. Kütle spektrometreleri bazı temel kısımlara sahiptir.

1. Örnek girişi: Örneğin yüksek vakum altındaki kütle spektrometresine verilmesini sağlar.
2. İyon kaynağı: Nötr örnek moleküllerini iyonlaştırır ve kütle analizörüne doğru hızlandırır.
3. Kütle analizörü: Kütle spektrometrelerinin kalbi olarak adlandırılır. İyonların m/z değerlerine göre ayrılması bu kısımda gerçekleşir.
4. Dedektör: Kütle analizöründe ayrılan iyonlar dedektöre iletilir ve analiz için data sistemine transfer edilir.
5. Vakum sistemleri: Bütün kütle spektrometreleri yüksek vakum altında çalışması için vakum sistemlerine sahiptir (Taylor 2000, West 2004, Fuji 2015).

1.7.1 ICP-MS'in Genel Anlamda İşleyişi

- Çalışılacak örnek argon buharı içerisine doğru taşınır.
- Örneği taşıyan gaz buharı yüksek sıcaklıktaki atmosferik basınç dolgu içine enjekte edilir.
- Enjekte olan örnek dağılarak, uyarılır ve iyonlaşır.
- Plazmanın merkezi alçak basınç alanı içindeki örnekleme kısmına ekstrakte olur.
- Örneklerin küçük bir miktarı sıyırıcı konilerin ağız tarafına doğru ilerler.
- Pozitif iyonlara ayrışır ve iyon lens sistemine doğru ilerler.
- İyonlar dört kutuplu kütle filtresi ile kütleleri yük oranlarına göre ayrılırlar.
- Ayrılan bu bireysel iyonlar iyon sayıcı elektron toplayıcı ile tayin edilir.
- Sayılan iyonlar çok katlı analizörde toplanırlar.
- Bu kısma gelen bilgiler bilgisayara aktarılır.

ICP-MS genel işleyiş sırası bu şekildedir. Bu işlemi destekleyici sistemler ise: vakum sistemi, soğutma suyu sistemi, güç dağılımı ve cihaz kontrol ağı şeklindedir (Ekerbiçer 2011, Fuji 2015).

1.8. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Rühling and Tyler (1968, 1973) 1960'ların sonlarına doğru yaptıkları çalışmalarda likenlerden daha avantajlı olduğu için ağır metal birikim seviyelerini belirlemek amacıyla biyoindikatör olarak karayosunlarını tercih etmişlerdir. Pb, Cd, Hg, Cr, Ni, Cu, Zn ve Fe metallerinin atmosferdeki birikiminin bölgesel farklılıklarını gösteren haritalar hazırlamışlardır. Karayosunlarını kullanarak ağır metal birikiminin ölçülmesinde güvenilir bir metod olduğunu göstermişlerdir. Bu elementlerin seviyeleri Norveç'te minimum iken, Norveç'in en güneyinde ve İsveç'in güneybatı ya da merkezi güney bölgelerinde maksimum olarak ölçülmüştür. En büyük bölgesel farklılıklar ise Pb ve Cd metallerinde görülmüştür.

Andersen et al. (1978) Kopenhag bölgesinde 12 aylık bir periyotta 17 istasyonda ve yaptıkları bir çalışmada karayosunu ve likenlerdeki ağır metal birikimlerini karşılaştırmışlar. Yağışla şişen karayosunları ve likenler arasında doğrusal bir bağ olduğunu gözlemlemişlerdir.

Viskari et al. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada da aktif biyolojik monitör tekniği kullanılmıştır. Yapılan çalışmanın özgünlüğü, yosun örneklerinin günlük trafik yoğunlukları farklı olan yolların civarına yerleştirilmesidir. Trafikten kaynaklanan PAH birikim seviyelerini bulmak için otoyol, şehir merkez yolu ve kırsal kesimde bir yol seçilmiştir. Analizler sonucunda PAH birikim miktarı otoyol etrafından toplanan örneklerde 403,9 ng/g, şehir merkezi yolundan toplanan örneklerde 299,6 ng/g ve kırsal kesimde kalan yolun etrafından toplanan örneklerde ise 160,9 ng/g olarak bulunmuştur. Kırsal kesime doğru gidildikçe PAH birikim miktarlarının düştüğü saptanmıştır. İnsanlar trafiğin yoğun olduğu büyük şehirlerde kanserojenik özellikleri ile insanları tehdit eden PAH'lara daha yüksek seviyelerde maruz kalmaktadır.

Holoubek et al. (2000) tarafından Çek Cumhuriyeti'nde 6 yıl süren bir çalışmada Kosetice, Valesske Mezirici ve Vresova bölgelerindeki PAH miktarları çalışılmıştır. Çalışmada *Hypnum cupressiforme* Hedw. türü kullanılmıştır. Yapılan çalışmada toplam PAH miktarı 0,3-16,733 ng/g aralığında bulunmuştur ve birkaç yıl süren çalışmada PAH miktarlarının geniş bir aralığı sunulmuştur. PAH miktarlarının çalışılan bölgedeki faaliyetlerle değişim gösterdiği vurgulanmıştır.

Fernandez et al. (2000) yaptıkları çalışmada *Hypnum cupressiforme* ve *Pseudoscleropodium purum* türlerini kullanarak 1995 ve 1997 yılları arasında 75 noktadan örnekler toplamıştır. Regresyon analizi yaparak iki türde Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb ve Zn metal birikimlerini karşılaştırmıştır. Bu çalışma sonucu elementlerin en yüksek seviyesi nüfusun yoğun olduğu bölgelerde ve ağırlık olarak endüstri bölgelerinde rastlanmıştır. As, Cu, Hg ve Ni metal değerleri 1995 yılına göre 1997 yılında daha yüksek çıkmıştır.

Fernandez et al. (2002) yaptığı çalışmada yine *Pseudoscleropodium purum* ve *Hypnum cupressiforme* örneklerini kullanmıştır ve regresyon analizini kullanarak Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb ve Zn değerlerini karşılaştırmıştır. Çalışma sonunda endüstri bölgelerinde Hg ve Ni, toprak içeriğinde (Al ve Cr), taşıt yolunda ise (Pb) değerlerini yüksek bulmuştur.

Ötvös et al. (2003) yaptıkları çalışmada; Macaristan'da 1997 yılında 116 bölgede karayosunlarının analizinde Cu, Pb, Cd, Ni, Cr, Fe ve Zn metalinin değerleri ICP ile araştırılmıştır. Karayosunu türü olarak *Hypnum cupressiforme* tercih edilmiştir. Çalışma sonuçlarına göre Cd, Fe ve Ni değerlerinde Avrupa ortalamasının üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Poikolainen et al. (2004) tarafından Finlandiya da yapılan çalışmada; iki yosun türü üzerinde (*Hylocomium splendens* ve *Pleurozium schreberi*) dört farklı periyotta (1985, 1990, 1995, 2000) on tane ağır metal birikimini ölçmüşlerdir (Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn, Fe ve V, 1995 yılından itibaren Hg ve As eklenmiştir). Yapılan bu çalışmada her periyotta değişken sonuçlar elde etmişlerdir.

Zechmeister et al. (2004) tarafından Avusturya'da endüstrinin yoğun olduğu 4 alandaki (Reutte, Lower In Valley, Treibach-Althofen, Arnoldstein) ağır metal çökelimleri, yosun örnekleme ve analizi ile araştırılmıştır. Toplanan 56 yosun örneğinde As, Al, Co, Cd, Cr, Cu, V, Hg, Ni, Mo, Pb, Fe, Zn metallerinin konsantrasyonları ölçülmüştür. Her alan, bulundurduğu sanayi kuruluşlarına göre değişen metal kirlilikleri sergilemiştir ve kirlletici kaynaklarından uzaklaştıkça azalan bir metal kirliliği saptanmıştır.

Demirbaş (2004) tarafından 1999-2001 yılları arasında Trabzon ilinde yaptığı çalışmada 17 liken türünde 8 iz element (Cu, Cd, Mn, Cr, Ni, Zn, Pb, and Hg) ve 6 besin element (Mg, K, Al, Ca, Fe ve Na) konsantrasyonu araştırmıştır. *X. parietina*, K, Ca, Mn, Hg için; *P. sulcata*

Zn, Pb, B, P, S için; *X. calcicola* Cu, Ni, Cr, Cd için; *C. pyxidata* ise Mg, Al, Fe ve Na için en yüksek konsantrasyonları vermiştir.

Uğur et al. (2004) tarafından Yatağan termik santrali civarındaki 4 alandan alınan, 3 liken türü ve 2 karayosunu türlerini kullanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle, Cd, Cu, Co, Cr, Zn, Mn, Ni, Pb, Fe ve Po konsantrasyonları ölçülmüştür. Farklı liken ve yosun örnekleri aynı alandan toplansa bile, biriktirme özelliklerinden dolayı farklılıklar göstermektedir. Çalışma alanı için en uygun bioindikatörün, *Grimmia pulvinata* olduğu saptanmıştır.

Lee et al. (2005) yaptığı çalışmada, biyomönitör karayosununda *Hypnum plumaeforme* türü kullanarak, bu türün Cd, Co, Cu, Cr, Pb ve Zn iyi depoladığını göstermiştir. Ayrıca Nanling dağının kuzeyindeki değerler güney kesimine nazaran daha fazla çıkmıştır. Bunun sebebini ise metallerin taşınması olarak açıklanmıştır. Pb değeri araç emisyonları ve yerel endüstriden dolayı en yüksek çıkmıştır.

Song et al. (2006) tarafından yapılan çalışmada; Çin'de kırk yıldan fazla atıksuların toprakların genotoksitesinin değerlendirilmesi ve başlıca kirleticilerin (PAH, PCB, HM) seviyelerinin kalıntıları üzerine bir çalışma yürütülmüştür. Çalışmada PAH ve ağır metal (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni ve Cr), miktarları ölçülmüştür. İncelenen topraklar ve her iki testte de çalışılan kirleticilerin artan kalıntıları gösterdiği belirtilmiştir. Bu araştırma uzun süreli atıksu sulamasından sonra tabandaki kirletici kalıntılarının düşük bir seviyesinde bile olası bir ekolojik riski önlediği belirtilmiştir.

Doğrul (2007) Kocaeli çevresinde yaptığı çalışmada atmosferik ağır metal birikiminin liken ve karayosunu analizini yönünden belirlemeye çalışmıştır. Toplamda 10 istasyondan örnekler toplayarak As, Cd, Cr, V, Fe, Co, Hg, Mn, Ni, Zn, Pb, Mo ve Ti konsantrasyonlarını ICP-MS ile tayin etmiştir. Alanı sanayi, kentsel ve kırsal olmak üzere üç bölgeye ayırmış ve en yoğun kirlenme gösteren bölge sanayi bölgesi olduğunu göstermiştir. Yoğun kirlenmeye sebep olan kirleticiler ise kurşun, bakır, molibden, çinko ve kadmiyum olduğu saptanmıştır. Çalışılan istasyonlar arasından en yoğun kirlenme Dilovası, en az kirlenme ise Bahçecik istasyonunda belirlenmiştir.

Sivashgil (2007) tarafından yapılan çalışmada, toplam 9 parametre PAH ölçülmüştür. Dilovası istasyonunda PAH konsantrasyonlarının yüksek çıktığını saptamış ve bunun sebebinin ise ağırlıklı olarak sanayiden kaynaklandığı ifade edilmiştir.

Uyar et al. (2008) iki pleurokarp tür olan *Hypnum cupressiforme* ve *Pseudoscleropodium purum* ile yaptıkları çalışmada 7 elementin kirlilik konsantrasyonlarını çalışmışlardır. Ağır metal birikim oranları Fe>Pb>Cr>Ni>Cu>Co>As olarak büyükten küçüğe doğru sıralamışlardır. Regresyon analizi ile farklı konsantrasyonlardaki mevcut elementler için iki yosun türü arasında türler arası bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Uyar et al. (2009) Zonguldak ilinde 24 alan belirleyip ICP-OES yöntemi ile Ni, Fe, Pb, Cr, Cu ve As analiz etmişlerdir. Çalışma sonunda ağır metal konsantrasyonları sıralandığında Fe>Pb>Cu>Ni>Cr>As>Co sonucu ortaya çıkmıştır. Avrupadaki seviyeleriyle karşılaştırdıklarında ise sonuçların ortalamanın üzerinde olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu artışta etkilerinin olduğu Çatalağzı Termik Santrali (ÇATES), Ereğli Demir Çelik Fabrikası (ERDEMİR) ve trafik emisyonları olduğunu belirtilmişlerdir.

Akyüz and Çabuk (2010) tarafından Zonguldak ilinde yapılan bir yıllık çalışmada; PAH analizleri için yüksek hacimli hava örnekleycisi kullanmışlardır. Çalışmada meteorolojik parametrelerin PAH konsantrasyonunda önemli değişikliklere neden olduğu sıcaklığın PAH konsantrasyonu ile ters orantılı olduğu bulunmuştur.

Ulutaş (2010) tarafından yapılan çalışmada, Gebze ortam havasındaki Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Mn ve Fe ağır metal içerikleri incelenmiştir. Kırsal, kentsel ve endüstriyel alanlarda yapılan benzer çalışmalarla bu çalışmayı kıyasladığında ise; dünyanın en büyük ve hava kirliliğinin ciddi boyutta olduğu şehirlerinden biri olan Mexico City'nin ölçüm değerleriyle benzerlik gösterdiği sonucuna varmıştır. Sonuçlar eser elementler açısından Gebze ortam havasındaki kirliliğinin ciddiyetini ortaya çıkarmıştır.

Yücel (2010) tarafından yapılan çalışmada Sakarya'da bulunan sanayi bölgesi şehir merkezinde ve çevredeki kırsal kesimde oluşturduğu ağır metal birikim düzeylerinin belirlenmesinde biyomonitör karayosunu (*Hypnum cupressiforme*) ve toprak örnekleri üzerinden belirlemeye çalışmıştır. Çalışmasında yaş yakma metodu kullanarak biriken maddeleri ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi) ile ölçmüştür.

Yapılan analizler sonucunda toprakta kirlilik oluşturan elementler Al>Fe>Mn>Cr>V>Ni>Zn>Cu>Pb>Co>As>Sn>Mo>Cd iken, karayosununda biriken elementler ise Al>Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>V>Ni>Cr>Co>As>Sn>Mo>Cd şeklinde sıralamıştır. Bu ikisi karşılaştırıldığında ise ikisi üzerinde en yüksek birikim gösteren elementler Al, Fe, Mn, en düşük ise Co, As, Sn, Mo ve Cd olduğunu tespit etmiştir.

Doğrul Demiray et al. (2012) tarafından yapılan çalışmada, Kocaeli çevresinde biyomonitör olarak bir liken türünü kullanmışlardır. Çalışmada ağır metal kirlilik seviyeleri araştırılmıştır. Kocaeli çevresinde yaptığı çalışmada biyomonitör karayosunu ve likenleri kullanmıştır. Çalışma sonucunda ise Kocaeli ilinin Cr, Cu, Cd, Mn, Ni, Pb, Zn metalleri tarafından ciddi şekilde kirlendiği gözlenmiştir. En yoğun kirlenme gösteren alan Dilovası olmuştur ve Çinko (Zn) değeri 967,33 ppm olarak ölçülmüştür. Ayrıca Dilovası'nda kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) konsantrasyonu sırasıyla temiz alanlarla kıyaslandığında 3-5,8 kat farklı bulunmuştur. Bu miktarların yüksek çıkmasının Dilovası bölgesinin çevresel değişiminden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Koz and Çevik (2014) tarafından ülkemizde yapılan bir çalışmada; kirlilik seviyelerini objektif olarak karşılaştırmak için farklı bölgelerden elde edilen farklı yosun türlerinin depolama kapasitelerini araştırmışlardır. Bu çalışmada, 6 karayosunu türü olarak; *Eurhynchium striatum*, *Pleurozium schreberi*, *Hypnum cupressiforme*, *Homalothecium sericeum*, *Eurhynchium striatulum* ve *Thuidium tamariscinum* kullanılmıştır. Önemli sahil otoyollarından biri olan Samsun-Sarp otoyolu boyunca farklı bölgelerden belirlenen karayosunu türleri için Pb düzeyinin tutunma seviyeleri düzenli olarak takip edilmiştir.

Çabuk et al. (2014) tarafından Zonguldak ve Ereğli bölgelerinde, HPLC kullanılarak yapılan çalışmada *Hypnum cupressiforme* örnekleri kullanılmıştır. Diklorometan ile ultrasonik ekstraksiyon yöntemi kullanmışlardır. Çalışmada PAH değişimleri incelenmiştir. Elde edilen verilere göre toplam PAH konsantrasyon değerleri Zonguldak'ta 78,1-1693,5 ng/g, Ereğli'de ise 15,2-275,1 ng/g değerlerinde olduğu belirlenmiştir.

Caballero-Casero et al. (2015) tarafından İspanya'da 5 karayosunu üzerinde yapılan çalışmada 14 önemli görülen PAH değerleri sıvı kromatografi yöntemi ile araştırılmıştır. Çalışmada farklı PAH'lar için kullanılan yöntemle göre 0.04-0.24 ve 0.14-0.80 µg/kg⁻¹ miktarında belirlenmiştir.

Iodice et al. (2016) tarafından yapılan çalışmada, *Hypnum cupressiforme* karayosunu kullanılarak ağır metal ve PAH birikimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmada beş bölgede Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Se ve Zn ve ayrıca toplam polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) izlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, yüksek emisyon envanteri kullanılarak, As, Pb ve Zn, karayosunu tarafından biriktirilen elementler olduğu belirlenmiştir.

Capozzi et al. (2017) tarafından yapılan çalışmada, *Hypnum cupressiforme* ve *Robinia pseudacacia* yaprakları aracılığı ile atmosferde kronik ve akut PAH kirliliği düzeyini araştırmışlardır. Çalışmada 20 PAH konsantrasyonlarını uzun ve kısa vadede kirlilik ayak izlerini kullanılan karayosunları ile belirlemişlerdir.

1.9. ÇALIŞMANIN AMACI VE ÖNEMİ

Bu çalışma ile Kocaeli bölgesinde sanayi bölgesi, şehirsal alan ve kırsal kesimde atmosferik ağır metal ve PAH birikim değerleri biyomonitör karayosunu (*Hypnum cupressiforme* ve *Pseudoscleropodium purum*) örnekleri üzerinden belirlenmesi hedeflenmiştir. Özellikle bu iki türün çalışmada kullanılmasındaki amaç geniş bir alana dağılım göstermeleri ve alanda bol miktarda bulunmalarıdır.

Çalışmada Kocaeli ili sınırlarında hava kalitesi parametrelerinden ağır metal ve PAH konsantrasyonları karayosunları kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmadan elde edilen verilerin bölgedeki yaşam kalitesinin belirlenmesi açısından önemli bir yer teşkil edeceği düşünülmektedir. Ülkemizde yapılacak benzer çalışmaların devamı açısından önem teşkil etmektedir. Ayrıca biyomonitör karayosunları kullanılarak hava kalitesinin belirlenmesi ve kirlilik seviyelerinin takip edilmesi açısından da, çalışma bir klavuz olacaktır.

Belirlenen konsantrasyonlar diğer ülkelerde yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. İstatiksel metotlarla PAH'ların ve ağır metallerin miktarları fabrika, ulaşım ve yakıttan kaynaklı kirliliklerin rolü biyolojik izleme yöntemi ile araştırılmıştır. Bu tür çalışmalardan elde edilen veriler, ülkelerin çevre politikalarını belirlemede ve insan sağlığı açısından tehditlerin belirlenerek çözüme yönelik tedbirlerin alınmasında önemli rol oynayacaktır.



BÖLÜM 2

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. ÇALIŞMA ALANI

Çalışma alanı Kocaeli ili, konum olarak 40°-41° kuzey paralelleri, 29°-31° doğu meridyenleri arasında ve Marmara Bölgesi'nde yer almaktadır. Doğu ve Güneydoğusunda Sakarya, batısında Yalova ili, İzmit Körfezi, Marmara Denizi ve İstanbul ili ile çevrili iken, güneyinde Bursa illeri, kuzeyinde ise Karadeniz ile çevrilidir.



Şekil 2.1 Kocaeli il haritası.

Kocaeli toprak arazisinin İzmit Körfezi kuzeyindeki büyük bir alan, güneyden kuzeye doğru eğimli ve az engebeli bir alandır. Bu alanın yüksek kesimi güneyde İzmit Körfezi dolaylarındadır. Bölgede Çenedağı 645 metreye ulaşmaktadır. İzmit Körfezi'nin güneyinde kalan kesim ise dağlıktır. Bu kesimde Samanlı Dağları'nın en yüksek noktası Kartepe'dir (1602 m). Kocaeli, km²'ye düşen kişi sayısı itibariyle (398 kişi/km²) İstanbul'dan sonra Türkiye'nin en kalabalık ilidir. Yüz ölçümü 3.505 km² olan Kocaeli ilinin 2015 yılı itibariyle nüfusu 1.780.055'dir ve yıllık nüfus artış hızı ise % 32'dir.

Kocaeli, metropol şehir İstanbul'a yakınlığı, doğal limanı (İzmit körfezi) ve ulaşım imkanlarından dolayı çoğu dönemlerde önemli bir cazibe merkezi olmuştur. Bu gelişim beraberinde 1960 yılının sonlarında sanayinin patlamasını ve yapısal bir dönüşümü getirmiştir. Kocaeli'nin sanayisine bakıldığında, sanayi kuruluşlarının ağırlıklı olarak İzmit, Gebze ve Körfez ilçelerinde toplandığı görülmektedir. Ülkemizde yer alan 100 büyük sanayi kuruluşunun 18'i Kocaeli'nde yer almaktadır. Kocaeli'nin üretim, imalat sanayii açısından ülke içindeki payı % 13, dış ticaretteki payı ise % 13'dür. Kocaeli'de faaliyet gösteren önemli kuruluşların Türkiye içerisindeki payı incelendiğinde yaklaşık % 28 ile kimya sanayi birinci sırada yer almaktadır. Bunu sırasıyla metal eşya sanayi, metal ana sanayi, otomotiv sanayi, makine sanayi ve endüstriyel ham maddeye dayalı sanayi izlemektedir. Kocaeli Sanayi Odasına kayıtlı 2235 kuruluş bulunurken Türkiye'nin on birinci sanayi odasıdır. Örnek alanı olarak seçilen Kocaeli iline ait genel harita görünümü Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.2 Kocaeli ilinden bir görünüm.

Taşıt araçları ve yan sanayii, plastik eşya sanayii ve metal sanayinin baskın olması, gözlenen bazı metal kirliliklerini de açıklar niteliktedir. Şekil 2.2’de deniz üzerinde biriken hava kirlilik seviyesi gözle görülmektedir. Ayrıca Kocaeli’nde 3 adet demir çelik fabrikası bulunmaktadır ve Türkiye de yer alan ilk atık yakma ve bertaraf tesisi İZAYDAŞ ve lisanslı çimento fabrikaları mevcuttur. Tüm bu etkenleri özetleyecek olursak Kocaeli; metropol İstanbul’a yakın ve o bölgeye geçişi sağlayan yolları (TEM, D100 ve otoban vs.) barındırması, ülke ekonomisine önemli katkısı olan sanayi ve fabrikaları barındırmasından dolayı önemli bir çalışma alanı olmuştur. Türkiye İstatistik Kurumu 2016 verilerine göre trafiğe kayıtlı olan motorlu kara taşıt sayısı 23.389 civarına ulaşmıştır. Ayrıca kente önemli bir yatırım kaynağı olarak açılan Osmangazi Köprüsü de, açıldığı tarihten itibaren yoğun şekilde kullanılmıştır ve yapılan onbeş günlük istatistik sonucu ise 100.932 aracın köprüden geçişi belirlenmiştir. Köprüyü kullanan bu herbir araç ise bölgeye kirlilik etkeni oluşturmuştur (ÇDR 2015, URL-1).

2.2. ÖRNEKLEME BÖLGESİNİN METEOROLOJİK PARAMETRELERİ

2.2.1. İklim

Kocaeli’nde iklim; körfez kıyıları ile Karadeniz kıyısında ılıman olup, dağlık kesimlerde daha sert geçmektedir. Karadeniz iklimi ve Akdeniz iklimi arasında bir geçiş olduğu düşünülmektedir. Merkez de yaz ayları sıcak ve az yağışlı geçerken kış ayları ise kısmen karlı ve soğuk geçmektedir. Ortalama karlı gün sayısı 12’dir.

Karadeniz kıyı kesiminde yıllık ortalama yağış miktarı 1.000 mm’yi aşmaktadır. Güneye doğru gidildikçe bu değer azalır ve İzmit’te 800 mm’nin de altına düşmektedir (784,6 mm). Araştırma alanında yağış yıl boyunca tüm aylarda görülmektedir. Fakat genel olarak Aralık ve Ocak aylarında yoğunlaşmaktadır (Yarcı ve Altay 2016).

2.2.2. Sıcaklık

Yıllık ortalama sıcaklık 14,8 °C, ortalama en sıcak ay Ağustos (29,6 °C) iken, ortalama en soğuk ay ise Ocak (3,3 °C)’dır. İl merkezinde en yüksek sıcaklık 44,1 °C Temmuz ayında ve en düşük sıcaklık ise -9,7 °C Ocak ayında ölçülmüştür (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Kocaeli İli 1970- 2015 yılları arası ortalama sıcaklık değerleri.

1950-2015 yılları arasında gerçekleşen ortalama değerler (°C).												
Kocaeli	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama sıcaklık	6,2	6,7	8,7	13,1	17,6	21,8	23,8	23,7	20,4	16,0	11,9	8,4
Ort. En yüksek sıcaklık	9,7	10,7	13,2	18,5	23,2	27,5	29,5	29,6	26,2	20,8	16,3	11,9
Ort. En düşük sıcaklık	3,3	3,6	5,0	8,8	13,0	16,9	19,1	19,3	16,2	12,5	8,6	5,5
En yüksek sıcaklık	23,7	26,0	30,8	35,0	36,6	38,7	44,1	41,6	37,8	36,2	29,1	27,4
En düşük sıcaklık	-9,7	-8,5	-5,7	-0,9	2,8	8,5	11,3	12,4	6,0	2,4	-0,7	-5,7

2.2.3. Yağış

Yağış, ildeki birim alana düşen yağmur olarak ifade edilmektedir. İl genelinde 224 istasyon üzerinde çalışma yapılarak ortaya çıkarılan değerler Çizelge 2.2’de verilmiştir. Kocaeli 2015 çevre durum raporuna göre 1970-2015 yılları arasında ilin yıllık toplam yağış ortalaması 816,7 mm olarak belirlenmiştir (ÇDR 2015).

Kocaeli aylık toplam yağış miktarı ortalaması değerlerine göre genel olarak en yağışlı ay Aralık (110 kg/m²), en kurak ay ise Temmuz (36,7 kg/m²) ayıdır (Topal 2014, ÇDR 2015).

Çizelge 2.2 İl için (1970-2015) yıllık ortalama yağış miktarı (DMİ).

	1970	1980	1990	2000	2011	2012	2013	2014	2015
Ortalama (kg/m ²)	940,3	857,6	734,3	849,4	683,4	840,2	601,1	919,2	928,1

2.3. ÖRNEKLERİN TOPLANMASI

Örnekleri toplamak amacı ile 30 Mayıs-5 Haziran 2016 tarihleri arasında yaz ayında kurak dönemde Kocaeli il merkezi ve ilçelerinde arazi çalışması yapılmıştır. Arazi öncesi belirlenen 52 noktadan örnekler toplanmıştır. Arazi sonunda bu noktalardan 52 *Hypnum cupressiforme* ve karşılaştırma amaçlı 22 *Pseudoscleropodium purum* olmak üzere toplam 74 adet örnek toplanmıştır.



Şekil 2.3 Kocaeli örnekleme bölgesi istasyon noktaları.

Kocaeli örnekleme noktalarına ait istasyon noktaları Şekil 2.3’de gösterilmiştir. Haritadaki her bir noktanın koordinatları, Garmin Oregon 550 model GPS (Global Positioning System: Dünya çapında konumlandırma sistemi) cihazı ile belirlenip kaydedilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3 Kocaeli bölgesinden toplanan örneklere ait istasyon bilgileri.

İstasyon No	Koordinat (N/E)	Rakım (m)	Lokalite	Vejetasyon	Toplanma tarihi
1	N: 40.77345 E: 30.10391	45 m	Bayraktar köyü civarı	Yaprak döken karışık orman	30.05.2016
2	N: 40.78108 E: 30.04696	60 m	Can - Taş madencilik civarı	Açıklık alan yol kenarı	30.05.2016
3	N: 40.80471 E: 30.03387	150 m	Durhasan köyü çevresi	Meşelik	30.05.2016
4	N: 40.79223 E: 29.92572	290 m	Yılmaz sokak civarı	Meşelik	30.05.2016
5	N: 40.78989 E: 29,84687	330 m	Kocaeli kent ormanı kenarı	Meşelik - orman kenarı	02.06.2016
6	N: 40.81684 E: 29.83392	483 m	Kocaeli kent ormanı kenarı	Meşelik - orman kenarı	02.06.2016
7	N: 40.83316 E: 29.82959	460 m	Kocaeli kent ormanı kenarı	Açıklık alan	02.06.2016
8	N: 40.81588 E: 29.75612	460 m	Belen köyü civarı	Meşelik	02.06.2016

Çizelge 2.4 (devam ediyor)

İstasyon No	Koordinat (N/E)	Rakım (m)	Lokalite	Vejetasyon	Toplanma tarihi
9	N: 40.82400 E: 29.68531	460 m	Kalburcu köyü civarı	Yapraklı orman kenarı	02.06.2016
10	N: 40.79777 E: 29.66154	500 m	Radar caddesi	Meşelik alan	02.05.2016
11	N: 40.80331 E: 29.63403	380 m	Yukarı Hereke köyü civarı	Açık alan	02.05.2016
12	N: 40.78775 E: 29.56489	155 m	Yüce sokak civarı	Meşelik	01.06.2016
13	N: 40.80796 E: 29.55957	285 m	GEBKİM org. sanayi çevresi - Valiler bulvarı	Yol kenarı açık alan	01.06.2016
14	N: 40.80211 E: 29.53476	40 m	DOS ağaçlandırma alanı	Açıklık alan	01.06.2016
15	N: 40.77705 E: 29.56200	150 m	Güven sokak	Fidanlık	01.06.2016
16	N: 40.83738 E: 29.53717	225 m	Demirciler köyü civarı - Konak sokak	Yol kenarı	01.06.2016
17	N: 40.84589 E: 29.50610	150 m	Tavşanlı yolu kenarı	Meşelik - karaçam üzeri	01.06.2016
18	N: 40.87821 E: 29.46601	240 m	İstanbul caddesi civarı	Meşelik	31.05.2016
19	N: 40.87098 E: 29.43057	240 m	Mezarlık caddesi civarı	Açık alan	31.05.2016
20	N: 40.85957 E: 29.45886	195 m	Maden sokak civarı	Açık alan	31.05.2016
21	N: 40.83874 E: 29.46636	130 m	Yeni mezarlık yolu kenarı	Meşelik	31.05.2016
22	N: 40.82550 E: 29.43220	210 m	Gebze - İbrahim Ağa caddesi	Açık alan	31.05.2016
23	N: 40.77378 E: 29.46194	67 m	Eskihisar kale çevresi	Açık alan	01.06.2016
24	N: 40.77519 E: 29.42288	60 m	1492/2 sokak	Meşelik	01.06.2016
25	N: 40.81052 E: 29.40645	250 m	Gebze - Anadolu caddesi civarı	Açık alan	31.05.2016

Çizelge 2.5 (devam ediyor)

İstasyon No	Koordinat (N/E)	Rakım (m)	Lokalite	Vejetasyon	Toplanma tarihi
26	N: 40.81572 E: 29.36160	60 m	GTÜ civarı - D100 kenarı	Açık alan	31.05.2016
27	N: 40.83498 E:29.91336	425 m	Kocaeli Çayırova yolu civarı	Açık alan	03.06.2016
28	N: 40.88860 E: 29.97413	330 m	Kaynarca köyü civarı	Orman açıklığı	30.05.2016
29	N: 40.94321 E: 29.95611	320 m	Bulduk köyü civarı	Meşelik	30.05.2016
30	N: 40.94296 E: 29.83577	315 m	Çavuşlu köyü civarı	Meşelik	30.05.2016
31	N: 40.85627 E: 29.85603	450 m	Toylar köyü civarı	Meşelik - yol kenarı	02.06.2016
32	N: 40.87756 E: 29.80736	370 m	Kocaeli – Çayırova yolu	Meşelik kenarı	02.06.2016
33	N: 40.92337 E: 29.74205	260 m	Kutluca köyü - Koca dere civarı	Meşelik	30.05.2016
34	N: 40.92320 E: 29.64316	390 m	Yağcılar köyü civarı	Meşelik	31.05.2016
35	N: 40.89719 E: 29.64316	360 m	Kocaeli – Çayırova yolu civarı	Açık alan	31.05.2016
36	N: 40.89863 E: 29.73676	360 m	Kocaeli – Çayırova yolu üzeri	Açık alan	31.05.2016
37	N: 40.88503 E: 29.68531	490 m	Kocaeli – Çayırova yolu civarı	Açık alan	02.06.2016
38	N: 40.85381 E: 29.67201	485 m	Elmacık köyü - Ak Kireç fabrikası civarı	Açık alan	02.06.2016
39	N: 40.88522 E: 29.58549	300 m	Kocaeli – Çayırova yolu civarı	Açık alan	31.05.2016
40	N: 40.89761 E: 29.55142	290 m	Denizli göleti civarı - Armeks çelik çevresi	Açık alan	31.05.2016
41	N: 40.89781 E: 29.51459	213 m	Cumaköy mah. civarı	Açık alan	31.05.2016
42	N: 40.86640 E: 29.97029	367 m	Kaynarca köyü civarı	Açık alan	31.05.2016
43	N: 40.91895 E: 29.89586	300 m	Tahtalı göleti civarı	Meşelik	31.05.2016

Çizelge 2.6 (devam ediyor)

İstasyon No	Koordinat (N/E)	Rakım (m)	Lokalite	Vejetasyon	Toplanma tarihi
44	N: 40.91714 E: 29.76933	288 m	Dürbeyler köyü civarı	Açık alan	30.05.2016
45	N: 40.80873 E: 29.96230	170 m	Sekbanlı Köyü civarı	Açık alan	03.06.2016
46	N: 40.85291 E: 29.76564	340 m	Dereköy civarı	Meşelik	02.06.2016
47	N: 40.86640 E: 29.57691	310 m	Köseler köyü civarı	Mezarlık içi	01.06.2016
48	N: 40.81121 E: 29.70632	460 m	Belen köyü civarı	Açık alan	02.06.2016
49	N: 40.81341 E: 29.59795	290 m	Çerkeşli köyü civarı	Meşelik	02.06.2016
50	N: 40.83925 E: 29.63695	325 m	Tepecik Köyü - Selen mantar fab. civarı	Açık alan	02.06.2016
51	N: 40.78241 E: 29.71110	130 m	İstanbul - İzmit D100 çevresi	Açık alan	02.06.2016
52	N: 40.78526 E: 29.48236	130 m	Muallim köyü civarı	Meşelik	01.06.2016



Şekil 2.4 Arazi çalışması sırasında örneklerin kilitli poşetlerle muhafaza edilmesi.

Hypnum cupressiforme ve *Pseudoscleropodium purum* örneklerine ve toplanma anlarına ait görseller Şekil 2.4, 2.5 ve 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.5 *Hypnum cupressiforme* örneğinin genel görünümü.



Şekil 2.6 *Pseudoscleropodium purum* örneğinin genel görünümü.

2.4. KULLANILAN KİMYASALLAR VE MALZEMELER

Deneysel işlemlerde Sigma Aldric ürünü kimyasallar kullanıldı. Ekstraksiyon ve kolon kromatografisi işlemlerinde \geq % 99,9 saflıkta diklorometan (CH_2Cl_2), \geq % 99,5 saflıkta pentan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{CH}_3$) ve silika jel 60 mesh kullanılmıştır. Uçurma işleminde yüksek saflıkta azot gazı kullanılmıştır. Analizlerde, \geq % 99,9 saflıkta asetonitril (CH_3CN) ve Direct-Q3 su arıtma sistemi ile arındırılmış saf su kullanılmıştır. PAH standart karışımı, QTM PAH Mix (Naftalen, antrasen, asenaftalen, floranten, floren, asenaften, fenantren, piren, benzo[a]antrasen, krisen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, dibenzo[ah]antrasen, İndeno[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen) Supelco firmasından temin edilmiştir. ICP -MS için örneklerin yaş yakma işleminde nitrik asit ve hidroklorik asit kullanılmıştır.

Cam malzemelerin kurutulmasında Nüve FN 500 etüv, deneysel işlemler sırasında Hamilton mikro enjektör (100 μL), ekstraksiyon işlemlerinde Protech Ultrasonik banyo, konsantre etme işlemlerinde Heidolph Laborota 4000 Efficient Rotary Evaporatör ve PAH'ların analizlerinde Thermo Finnigan HPLC sistemi ve Phenomenex Max-RP, 250x4,6 mm, 4 μm kolonu kullanılmıştır.

ICP – MS ağır metal çalışmasında Perkin Elmer NexION 300D model cihaz, referans madde olarak BCR 482 Lichen, Millipore Direct-Q3 ultra saf su ve analiz öncesinde çözünürleştirme işlemi için mikrodalga cihazı kullanılmıştır. ICP-MS cihazının çalışma koşulları ise RF gücü 1000 W, Nebulizer gaz akışı 0,99 mL/dk, Auxiliary gaz akışı 1,2 mL/dk, Lens voltajı -9,75 V, Oksit oranı 0,021.

2.5. LABORATUVAR ÇALIŞMASI

Arazi çalışmasında toplanan örnekler laboratuvara getirilerek direk güneş ışığına maruz kalmadan hava akımında kurutulmuştur. Kısa süreli kurutmadan sonra toprak, taş vb. gibi diğer yabancı maddelerden temizlenip, bitki öğütücü ile öğütülerek paketlenmiştir (Şekil 2.7). Paketleme işlemi bittikten sonra PAH ve ağır metal analizlerinin yapılabilmesi için örnekler iki ayrı laboratuvarında analize hazırlanmıştır.



Şekil 2.7 Araziden toplanan örnekğin kurutulmadan önce temizlenme işlemi.

2.5.1. Ağır Metal Örneklerinin Analize Hazırlanması

Karayosunu örnekleri analiz öncesinde öğütülen örnekler mikrodalga ile çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalğanın kuru temiz teflon parçalama haznelerine konulan 0,1 gramlık karayosunu örnekleri üzerine 7 mL konsantre nitrik asit (HNO_3) ve 2 mL hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilerek parçalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından örnekler saf su ile 10 mL'ye seyreltilmiş ve ICP-MS ile analiz edilmiştir.

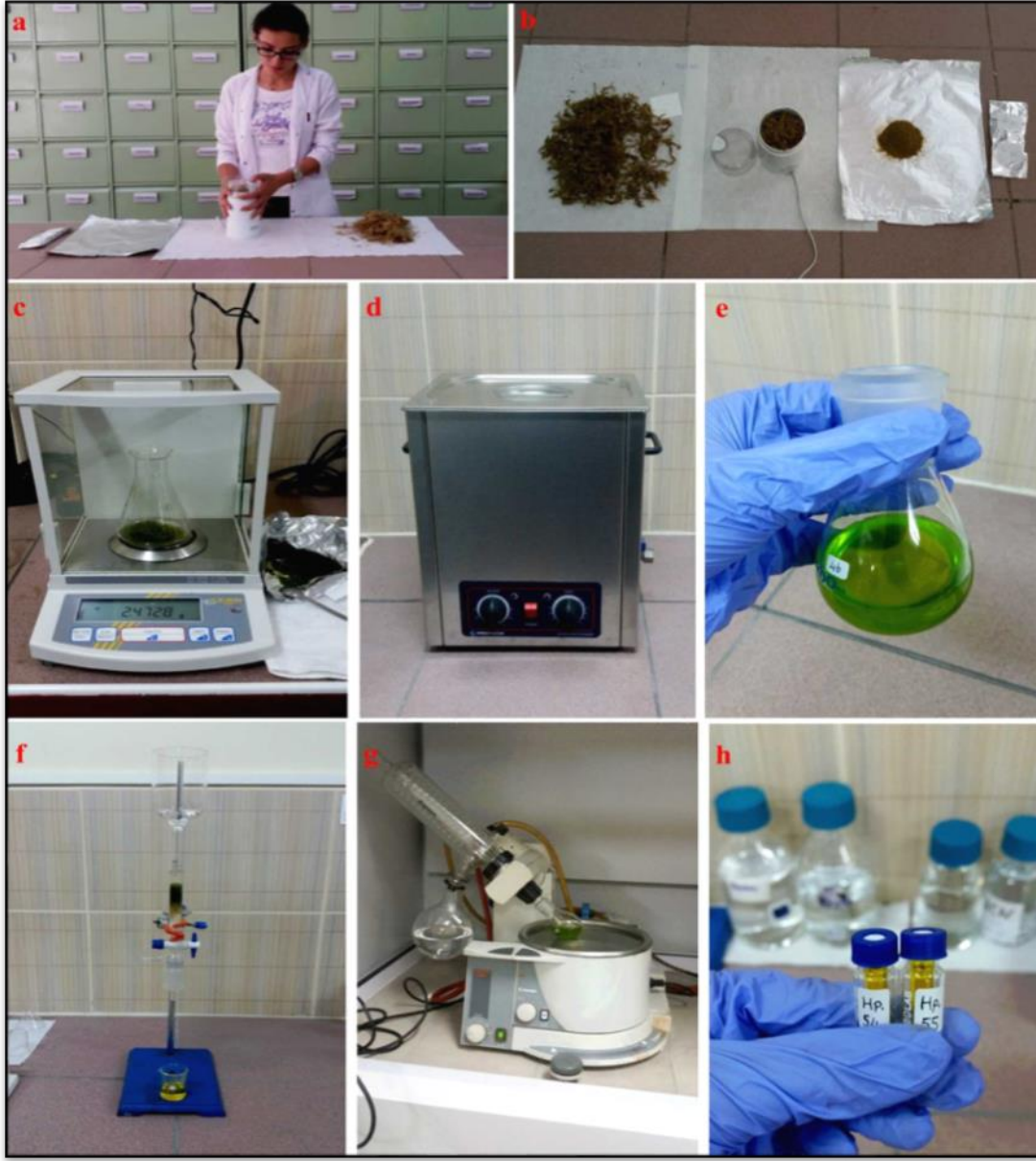
Karayosunu örneklerindeki ağır metal (Al, As, Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Cr, Fe, Ni, V, Sb) miktarlarının belirlenmesinde ICP-MS - Perkin Elmer NexION 300D model cihaz kullanılmıştır. Cihazın kalibrasyonu her element için tekli element çözeltilerinden (VHG Labs, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$) seyreltmeyle hazırlanan değişik konsantrasyonlardaki (0,5 $\mu\text{g}/\text{mL}$ – 3 $\mu\text{g}/\text{mL}$) çözeltiler ile yapılmıştır. ICP-MS enstrümental koşulları; örnek alım hızı 200 μL / dak., örnek çalışma süresi 1,7 dak/numune, pompa hortumu, viton, nebulizatör cam konsantrik, sprej odası sıcaklık -20 °C, enjektör kuvars 0,85 mm, RF güç 1600 W, bekleme süresi 50 ms olarak koşullandırılmıştır. Analiz işlemlerinde cihazın doğruluğunu tespit etmek için kullanılan referans materyal BCR 482'nin cihazda okunma değerleri ve verim altta Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 ICP-MS için referans materyal okutması verimi.

Element	Bulunan Değer (g)	Sertifikalı Değer (g)	Verim (%)
Al	1103	1050,91	95
As	0,85	0,84	99
Co	-	-	-
Cu	7,03	6,34	90
Zn	100,6	96,13	96
Mo	-	-	-
Cd	0,56	0,50	90
Sn	-	-	-
Hg	0,48	0,48	100
Pb	40,9	38,01	93
Cr	4,12	4,38	106
Fe	-	-	-
Ni	2,47	2,40	93
V	-	-	-
Sb	-	-	-

2.5.2. PAH Örneklerinin Analize Hazırlanması

Karayosunu örneğinden 3 g tartılıp, 500 mL'lik erlene aktarılmıştır. Ultrasonik banyoda, 200 mL diklorometan ile 30 dakika ekstrakte edilerek PAH'lar organik faza alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz vakum altında yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Karayosunu örneklerinin ekstraksiyonu sırasında PAH'larla birlikte organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdan uzaklaştırılması amacıyla kromatografik analiz öncesinde kolon kromatografisi tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla 2 g silika jel, tabanına cam pamuğu yerleştirilen cam kolonun (uzunluk:10 cm, iç çap: 1 cm) içine hava kabarcığı oluşmayacak şekilde doldurulmuştur. Sabit fazın şartlandırılması amacıyla kolondan 30 mL *n*-pentan: DCM geçirilerek kolon kullanıma hazır hale getirilmiştir. Uçurma işlemi sonrası 1 mL'lik kısım kolona yüklenmiş ve PAH'lar 20 mL *n*-pentan: DCM (1:1) çözücü karışımı ile geri alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz tekrar vakum altında yaklaşık 1 mL kalıncaya kadar uçurulmuştur. Daha sonra kalan çözücü N₂ gazı altında kuruluğa kadar uçurulmuştur (Akyüz and Çabuk 2009). Tüm örnekler analiz yapılacak sürede bozulmamasını sağlamak için +4 °C' de buzdolabında muhafaza edilmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Örneklerin PAH analizi için hazırlanma aşamaları a) Kurutulan örneklerin öğütülmesi. b) Toz haline getirilen örneklerin paketlenmesi. c) Hassas terazi ile örneklerin tartılması. d) Ekstraksiyon işleminin yapılması. e) Örnek süzöldükten sonra kullanılacak kısım. f) Örneğin temizleme kolonundan geçirilmesi. g) Uçurma işlemi. h) Analize hazır numuneler.

2.6. ÖRNEKLERİN HPLC İLE PAH ANALİZİ

PAH'ların kromatografik analizi UV dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC–UV) ile yapılmıştır. Analiz için hazırlanıp buzdolabında saklanan örnekler sırasıyla alınarak üzerine 200 µL asetonitril ilave edilip cihaza yerleştirilmiştir ve yaklaşık 45 dakikalık bir süre içerisinde kromatografik analizi tamamlanmıştır (Akyüz and Çabuk 2009). Çalışmada kullanılan HPLC cihazının görünümü Şekil 2.9'da ve HPLC sisteminin genel özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.9 HPLC cihazı genel görünümü.

Çizelge 2.8 HPLC sistemi ile ilgili özellikler ve analiz koşulları.

HPLC SİSTEMİ	
Parametreler	Model ve Özellikleri
Enjeksiyon sistemi:	Thermo Finnigan AS 3000 Autosampler
Pompa sistemi:	Thermo Finnigan P1000
Degazör:	Thermo Finnigan SCM 1000
Dedektör:	Thermo Finnigan UV 1000
Kontrol sistemi:	Thermo Finnigan SN 4000
Yazılım:	ChromQuest
Kolon:	Phenomenex Max-RP, 250x4, mm, 4µm
Hareketli Faz:	Asetonitril ve Saf su
Akış hızı:	mL/dak
Basınç:	1500-3000 psi
Sıcaklık:	Ortam sıcaklığı
Enjeksiyon Miktarı:	20 µL
Dalga boyu:	254 nm

2.6.1. Kromatografik Analiz Şartları

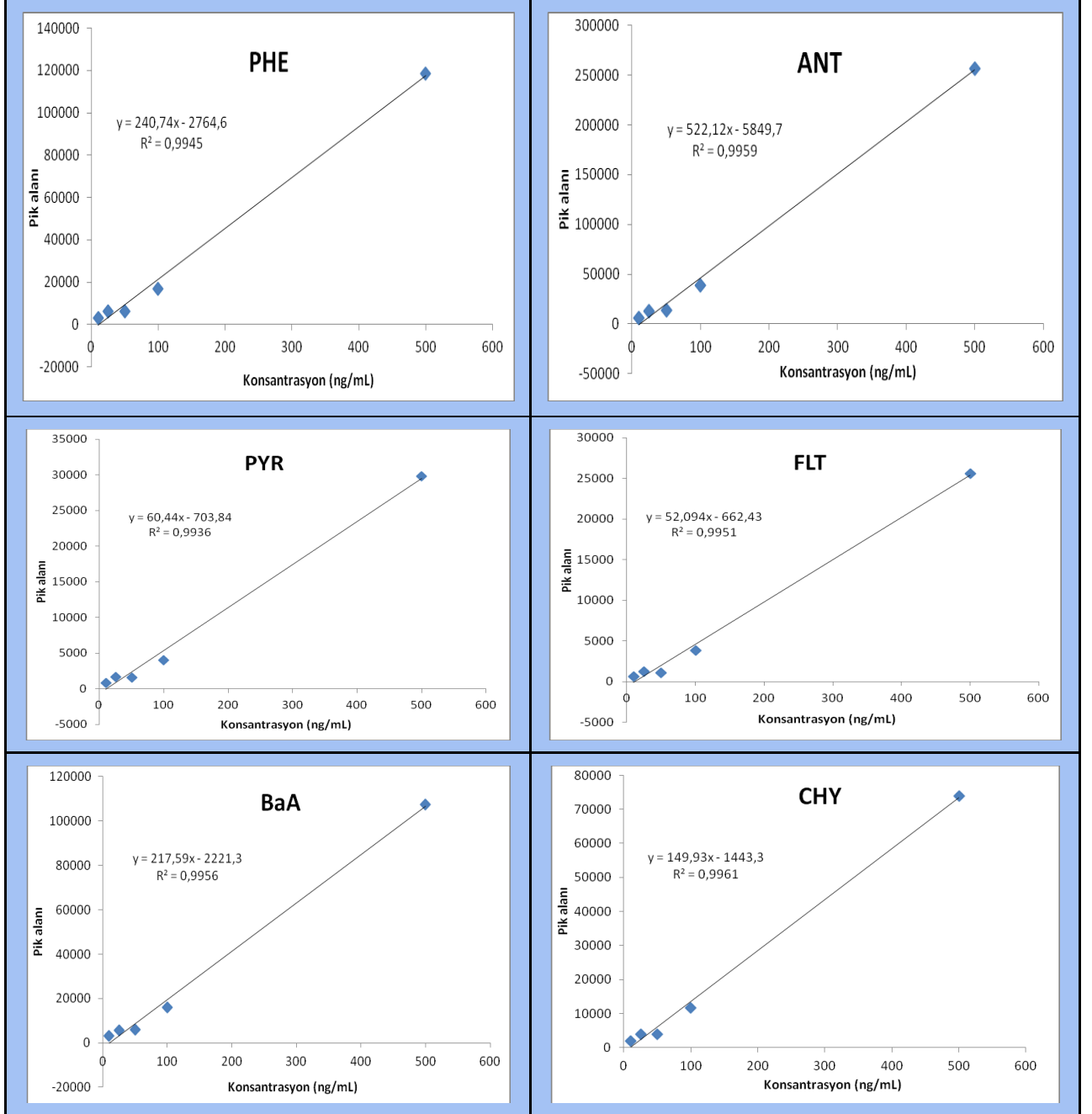
Yapılan analiz işlemleri süresince hareketli fazı oluşturan çözücü bileşiminin kademeli olarak değişimi, dalga boyu, akış hızı gibi parametreler ile ilgili deneysel çalışmalar yapıp en uygun analiz şartları belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan PAH kalibrasyon karışımı (Supelco, 2000 ng/mL) seyreltilmesiyle hazırlanan standart PAH çözeltisi (100 ng/mL) kullanılmıştır. Ayrıca karışımı oluşturan bileşimlerin en iyi şekilde birbirilerinden ayrılmaları sağlanmış ve hassasiyetin artırılması hedeflenmiştir. Bu işlemler sonucunda çalışma için en uygun dalga boyu 254 nm olarak seçilmiştir. Belirlenen hareketli faz bileşiminin zamanla değişimi Çizelge 2.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9 Hareketli faz bileşiminin zamanla kademeli değişimi.

Zaman (dakika)	Asetonitril (%)	Saf su (%)	Akış hızı (mL/dk)
0	70	30	1
20	100	0	1
25	100	0	1
35	70	30	1

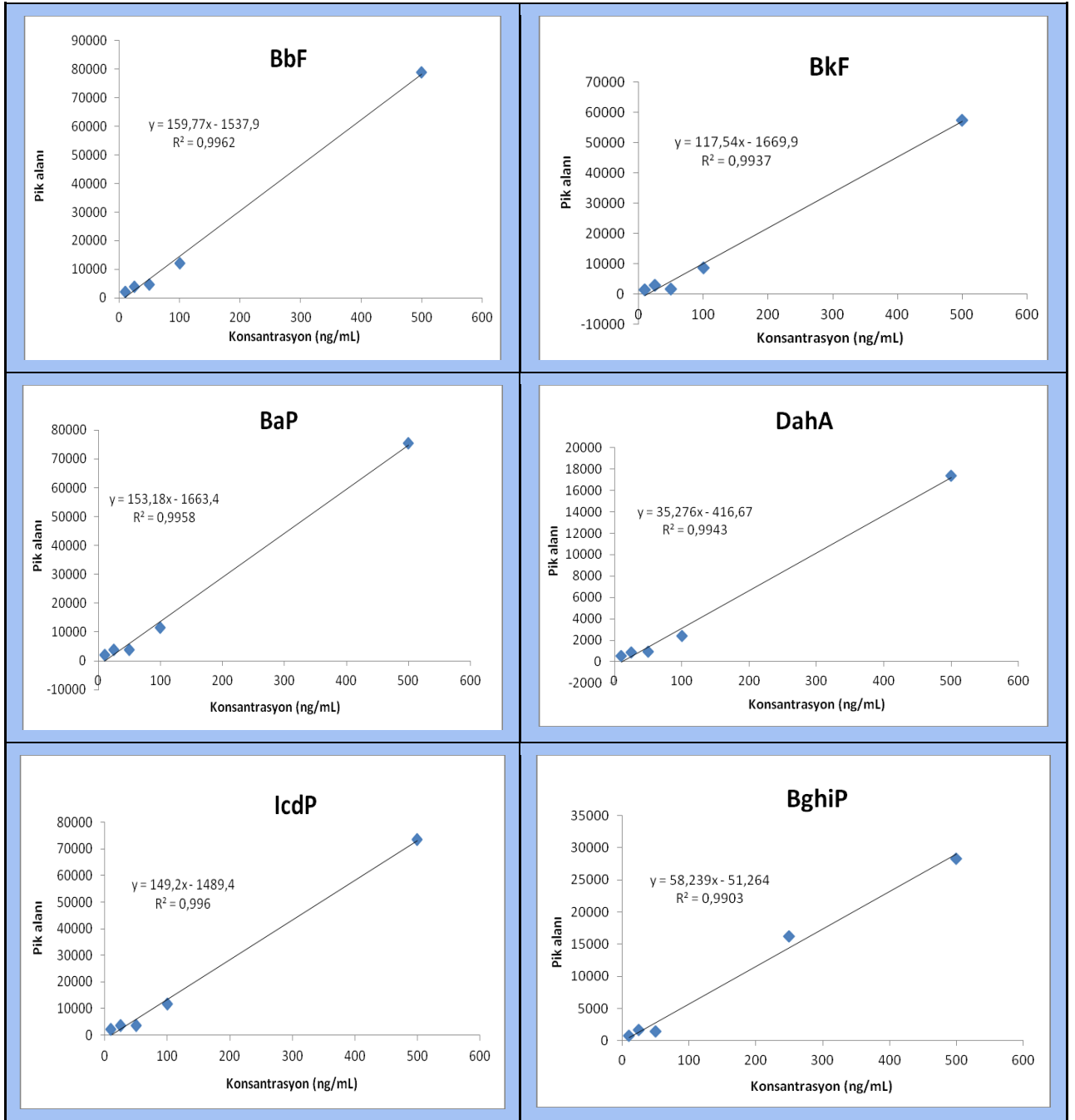
2.6.2 Kromatografi Sistemi Kalibrasyon İşlemi

HPLC’de analizleri yapılan 12 PAH bileşiklerinin konsantrasyona karşı pik alanlarının kalibrasyon grafikleri çizilmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 PAH’ların kalibrasyon grafikleri.

Şekil 2.10 (devam ediyor)



PAH'ların kalibrasyon işlemlerine ait denklemler, R² ve LOD değerleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.10 PAH'ların kalibrasyon işlemlerine ait denklemler, R^2 ve LOD değerleri.

PAH'lar	Kalibrasyon Denklemi (20 - 500 ng/mL)	R^2	LOD ng/mL
PHE	$y = 240,74x - 2764,6$	$R^2 = 0,9945$	3,0
ANT	$y = 522,12x - 5849,7$	$R^2 = 0,9959$	1,4
PYR	$y = 60,44x - 703,84$	$R^2 = 0,9936$	9,0
FLT	$y = 52,094x - 662,43$	$R^2 = 0,9951$	11,0
BaA	$y = 217,59x - 2221,3$	$R^2 = 0,9956$	3,6
CHY	$y = 149,93x - 1443,3$	$R^2 = 0,9961$	5,2
BbF	$y = 159,77x - 1537,9$	$R^2 = 0,9962$	3,9
BkF	$y = 117,54x - 1669,9$	$R^2 = 0,9937$	5,0
BaP	$y = 153,18x - 1663,4$	$R^2 = 0,9958$	4,0
DahA	$y = 35,276x - 416,67$	$R^2 = 0,9943$	15,6
IcdP	$y = 149,2x - 1489,4$	$R^2 = 0,996$	6,0
BghiP	$y = 58,239x - 51,264$	$R^2 = 0,9903$	10,4

(y: pik alanı, x: konsantrasyon)

2.7. ÖRNEKLERİN ICP-MS İLE AĞIR METAL ANALİZİ

Bitki numunelerinin ICP-MS ile ağır metal analizi Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARTMER)' nde yapılmıştır.

Numunelerin eser element içeriklerini belirlemek için hem katı hem de sıvı numunelere uygulanabilen bir teknik olan ICP-MS analizi uygulandı. Cihazın genel görünümü Şekil 2.11' de gösterilmiştir. ICP-MS tekniği doğal numunelerin eser element içeriğini belirlemede kullanılan doğruluk ve kesinliği yüksek bir teknik olarak son zamanlarda ön plana çıkmaktadır (West 2004, Domínguez-González et al. 2010).

Öğütülmüş olan numunelerden 0,1 gram örnek alınıp kaplara konulmuş, üzerine ultra saflığa sahip 7 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ eklenerek kapların kapakları kapatılmıştır. Mikrodalga cihazında Çizelge 2.8' de gösterilen şartlarda çözündürme işlemi yapılmıştır. Mikrodalga cihazının kapları oda ısısına gelene kadar bekletildikten sonra, kaplarının kapakları dikkatlice

çeker ocak içerisinde açılmıştır. Çözünen numuneler 50 mL'lik falkon tüplere alınarak üzeri ultra saf su ile tamamlanarak ICP-MS cihazında analize uygun hale getirilmiştir ve bu numuneler üzerinden okuma yapılmıştır. ICP-MS cihazı genel görünümüne Şekil 2.11'de yer verilmiştir. Standart referans materyal (Certified Reference Material BCR-482, Trace Elements in lichen) de benzer aşamalardan geçirilmiştir ve okuma için hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 2.8 Mikrodalga cihazı çalışma şartları.

Sıcaklık (T)	Basınç (bar)	Artış hızı (s)	Süre (dk)	Güç (W)
200	50	10	20	90
150	0	1	15	70
50	0	1	15	0
50	0	1	10	0
50	0	1	1	0



Şekil 2.11 ICP-MS cihazı genel görünümü (URL- 2).

ICP-MS cihazının deteksiyon limitleri, okutulan metalleri de içerecek şekilde Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9 ICP-MS cihazı dedeksiyon limitleri.

Element	Dedeksiyon limiti (µg/kg)	Element	Dedeksiyon limiti (µg/kg)	Element	Dedeksiyon limiti (µg/kg)
Alüminyum	0,004	Molibden	0,0008	Krom	0,003
Arsenik	0,004	Kadmiyum	0,0007	Demir	0,005
Kobalt	0,0006	Kalay	0,002	Nikel	0,002
Bakır	0,002	Civa	0,01	Vanadyum	0,0007
Çinko	0,007	Kurşun	0,0004	Antimon	0,002



BÖLÜM 3

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kocaeli ilinde hava kalitesini etkileyen ağır metal ve PAH'ların birikiminin biyomonitör olan karayosunları üzerinden araştırılması amacıyla Mayıs-Haziran 2016 tarihleri arasında arazi çalışması düzenlenmiştir. Kuru periyotta yapılan arazi çalışmasında 52 noktadan, temel hesaplama da kullanılmak üzere 52 adet *Hypnum cupressiforme* Hedw. ve karşılaştırma amaçlı kullanım için 22 adet *Pseudoscleropodium purum* (Hedw.) M.Fleisch örnekleri toplanmıştır. Arazi sonrasında toplanan örneklere PAH analizleri için standart ekstraksiyon ve temizleme yöntemi uygulanmış daha sonra kromatografik analizi için HPLC-UV ile yapılmıştır, ağır metal analiz işlemleri için ise ICP-MS yöntemi uygulanmıştır. İşlemler bittikten sonra PAH konsantrasyonları ve ağır metal miktarları belirlenmiştir. Örneklerden analiz sonucu elde edilen PAH ve ağır metal (Al, As, Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Cr, Fe, Ni, V, Sb) değerleri altta bulgular kısmında çizelgeler halinde verilmiştir. Ağır metaller ve PAH konsantrasyon değerlerinin kendi aralarında ilişkili olup olmadığını belirleyebilmek için SPSS (Version 16.0) paket programı kullanılmıştır. Sonuçları karşılaştırmak için korelasyon, *t* testi ve regresyon analizleri yapılmıştır. PAH değerlerinin kullanıldığı diagnostik oranlar hesaplanmıştır ve muhtemel kirletiler belirlenmeye çalışılmıştır. Bu oranlara göre Kocaeli bölgesinin hava kalitesini etkileyen kaynakların başında motorlu taşıtlar ve endüstriyel emisyonlar yer almaktadır.

3.1. ÖRNEKLERİN AĞIR METAL ANALİZİ BULGULARI

Hypnum cupressiforme örneğindeki ağır metal analizlerine ait istatistiksel veriler (ortalama, standart sapma, medyan, minimum ve maksimum değerler) Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 *Hypnum cupressiforme* örneğindeki ağır metal analizlerine ait istatistiksel veriler.

ppm (mg/kg)	N	Ortalama	Standart sapma	Medyan	Minimum	Maksimum
Al	52	4639,87	3214,23	3766,32	1090,22	16980,59
As	52	0,84	0,93	0,45	0,12	5,21
Co	52	2,04	1,40	1,58	0,30	6,19
Cu	52	18,90	19,50	14,01	4,05	136,20
Zn	52	56,01	56,51	28,20	10,39	281,22
Mo	52	0,96	0,63	0,84	0,23	3,88
Cd	52	0,36	0,29	0,28	0,11	1,87
Sn	52	2,19	1,43	1,74	0,02	6,11
Hg	52	0,42	0,43	0,26	0,10	2,12
Pb	52	13,18	10,36	9,40	2,64	44,30
Cr	52	17,09	12,54	13,00	3,83	61,78
Fe	52	3379,77	2097,01	2912,17	127,29	9029,18
Ni	52	9,27	5,98	7,31	3,20	29,88
V	52	8,79	7,83	6,03	1,67	35,34
Sb	52	0,51	0,88	0,31	0,08	6,50

Ortalama birikim miktarlarına bakıldığında en yüksek birikimin 4639,87 µg/g ile alüminyuma, en az birikim ise 0,36 µg/g ile kadmiyuma ait olduğu tespit edilmiştir. Kirlilik yaratan elementlerin miktar olarak büyüklük sıralaması yapıldığında ilişkinin Al>Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>V>Sn>Co>Mo>As>Sb>Hg>Cd şeklinde olduğu görülmektedir.

Hypnum cupressiforme değerleri üzerinden yapılan analizler sonucunda elde edilen değerler kullanılarak metaller arasındaki korelasyon incelenmiştir (Çizelge 3.2). Çizelgede elementlerin birbiriyle kesiştikleri noktalarda anlamlı ilişkilerin olup olmadığı yıldız (*) işaretiyle gösterilmiştir. Metaller arasındaki ilişkinin yüksek bulunduğu ve yanılma olasılığının (p<0,01) olduğu durumlar (**) işareti ile, yanılma olasılığı (p<0,05) olduğu durumlar (*) işaretiyle gösterilmiştir. Sn ve Hg hariç diğer metallerin kendi aralarında birbirleri ile pozitif bir ilişki belirlenmiştir. Sn'nin sadece Hg ve Zn ile arasında, Hg'nin ise sadece Sn ile istatistiksel anlamda negatif yönde bir ilişki bulunmuştur. Aralarında pozitif korelasyon olan metallerin birlikte hareket ettiği ve benzer kaynaklardan geldiği söylenebilir. Negatif ilişkiler ise biri artarken diğerinin azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.2 Kocaeli *H. cupressiforme* örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	Al	As	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Pb	Cr	Fe	Ni	V	Sb
Al	1,000														
As	0,764**	1,000													
Co	0,738**	0,655**	1,000												
Cu	0,570**	0,439**	0,674**	1,000											
Zn	0,481**	0,454**	0,459**	0,768**	1,000										
Mo	0,662**	0,443**	0,797**	0,891**	0,593**	1,000									
Cd	0,457**	0,339*	0,539**	0,508**	0,639**	0,556**	1,000								
Sn	-0,043	-0,113	-0,127	-0,165	-0,310*	0,072	-0,118	1,000							
Hg	-0,113	-0,095	0,032	-0,130	-0,205	-0,099	-0,099	-0,307*	1,000						
Pb	0,658**	0,587**	0,752**	0,775**	0,704**	0,811**	0,753**	-0,183	-0,115	1,000					
Cr	0,786**	0,696**	0,759**	0,742**	0,615**	0,856**	0,588**	0,129	-0,234	0,755**	1,000				
Fe	0,617**	0,570**	0,644**	0,507**	0,335*	0,612**	0,572**	0,121	-0,123	0,632**	0,759**	1,000			
Ni	0,710**	0,731**	0,678**	0,607**	0,570**	0,679**	0,510**	0,167	-0,185	0,582**	0,882**	0,689**	1,000		
V	0,774**	0,852**	0,649**	0,422**	0,457**	0,527**	0,572**	,072	-0,156	0,617**	0,814**	0,738**	0,898**	1,000	
Sb	0,453**	0,378**	0,578**	0,931**	0,635**	0,806**	0,382**	-0,086	-,0051	0,603**	0,629**	0,402**	0,568**	0,340*	1,000

Not: (**) için $P < 0,01$ ve (*) $P < 0,05$ 'dir.

3.1.1 Ağır Metal Analiz Bulgularının Literatür Verileri İle Karşılaştırılması

Kocaeli bölgesinde atmosferik ağır metal çökeli mi biyomonitör karayosunları kullanılarak miktarları ölçülmüştür. Çalışma sonunda tabloya göre metallerin birikim değerleri alüminyum, demir ve çinkoda en yüksek; kadmiyum, arsenik ve kobal tta ise en düşük olarak gözlenmiştir. Kocaeli çevresinde yapılan çalışmada biyomonitör karayosunu ve likenler kullanılmıştır. Çalışma sonucunda ise Kocaeli ilinin Cr, Cu, Cd, Mn, Ni, Pb, Zn metalleri tarafından ciddi şekilde kirlendiği gözlenmiştir. En yoğun kirlenme gösteren alan Dilovası olmuştur ve Çinko (Zn) değeri 967,33 ppm olarak ölçülmüştür. Ayrıca Dilovası'nda kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) konsantrasyonu sırasıyla temiz alanlarla kıyaslandığında 3-5,8 kat farklı bulunmuştur. Bu maddelerin bölgede yüksek çıkmasının nedeni Kocaeli'nde metal ve kimya sanayinin gelişmiş olmasından kaynaklanan yoğun metal çökeli mi olarak belirlenmiştir (Doğrul Demiray et al. 2012).

Yaptığımız çalışmada alüminyum değeri 4639,8 µg/g ile en yüksek değer olarak bulunmuştur. Avrupa ülkeleriyle kıyaslandığında Romanya 3290 µg/g ile ikinci sırada yer almaktadır (Cucu-Man et al. 2004, Doğrul Demiray et al. 2012). Kocaeli ve diğer dünya ülkelerinde yapılan çalışmalar Çizelge 3.3'de karşılaştırılmıştır. Alüminyum metali özellikle yiyecek ve içecek kutularında, uçak parçalarında ve çatı kaplama malzemelerinde bulunmaktadır. En önemli kaynakları arasında metalurji endüstrisi yer almaktadır.

Çizelge 3.3 Avrupa'daki bazı ülkelerde ağır metal birikim değerleri.

Çalışma (µg/g)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	As	Kaynaklar
Kocaeli	4639,8	0,36	2,04	17,09	18,90	3379,77	9,27	13,18	56,01	0,84	Bu çalışma
Almanya	-	-	-	2,11	9,5	720	2,6	14,6	55,3	-	Herpin et al. (1996)
Çek Cumh.	565	0,28	0,34	2,11	6,62	467	2,09	6,72	39	0,31	Suchara and Sucharova (2004)
İtalya	1549	0,19	-	5,15	6,09	1235	4,88	2,72	25,8	1,43	Bargagli et al. (2002)
İsveç	-	0,19	-	0,57	4,5	182	1,1	6	39,9	-	Harmens et al. (2004)
Norveç	-	0,29	-	1,3	-	-	-	9,9	47	0,40	Ceburnis and Steinnes (2000)
Macaristan	-	0,90	-	2,8	11,8	2070	5,0	19,5	52	-	Ötvös et al. (2003)
Finlandiya	-	0,12	-	1,25	3,96	259	1,83	3,37	28,8	-	Poikolainen et al. (2004)
Polonya	-	0,47	0,20	0,97	7,3	320	2,4	24	54	0,28	Berg and Steinnes (1997)
İspanya	567,2	-	0,5	1,4	6,2	476	1,8	5,6	59,2	-	Fernandez and Carballeira (2001)
Romanya	3290	0,44	0,61	6,2	10,6	2020	4,2	14,0	36	0,78	Cucu-man et al. (2004)
Litvanya	-	0,20	-	1,0	6,8	698	2,02	8,61	-	-	Ceburnis et al. (1997)

Bakır kirliliğinin sebepleri arasında, kamyon, otobüs, otomobil gibi taşıtların fren balataları, metal kaplamalar, işleme endüstrisi, rafineriler ve bakır içeren pestisitler yer almaktadır (Fialkowski et al. 1998). Kocaeli bölgesine bakıldığında 18,90 µg/g ile en yüksek değere sahipken, Macaristan 11,8 µg/g ile ikinci sırada, Romanya ise 10,6 µg/g ile üçüncü sırada yer almaktadır. Değerlerin yüksek çıkmasının sebepleri arasında metal işleme fabrikaları, tarımda kullanılan fungusitler ve özellikle Romanya’da şarap üretim bölgelerinde kullanılan fungusitler ve bakterisitler örnek gösterilmiştir (Cucu-man et al. 2004, Ötvös et al. 2003).

Kurşunun kirlilik nedenleri olarak metal üretim tesisleri, katı atıkların yakılması, madenler ve kurşunlu benzin gösterilebilir. Çalışma sonucunda kurşun değeri 13,18 µg/g olarak ölçülmüştür. Bu değer Avrupa ülkeleriyle karşılaştırıldığında en yüksek değer 19,5 µg/g ile Macaristan’da, 14,6 µg/g ile Almanya’da, 14,0 µg/g ile Romanya’da ölçülmüştür. Bunun başlıca kaynakları arasında kurşunlu yakıt kullanımı ve trafik kaynaklı kirlilik gösterilmiştir (Herpin et al. 1996, Ötvös et al. 2003, Cucu-man et al.2004).

Kobalt genellikle metalurji endüstrisi ve metal kaplama sektörlerinden kaynaklanmaktadır. Kocaeli ilinde ölçülen ortalama değer 2,04 µg/g’dır. Bulunan bu değer Avrupa ülkelerinde bulunan değerlerden yüksek olduğu belirlenmiştir (Berg and Steinnes 1997, Fernandez and Carballeira 2001, Cucu-man et al. 2004, Suchara and Sucharova 2004).

Kocaeli’nde demir birikimi Avrupa ülkeleriyle karşılaştırıldığında ülkeler arasında 3379,77 µg/g ile en yüksek değere sahiptir. Bunu takip eden ülkeler arasında 2070 µg/g ile Macaristan ve 2020 µg/g ile Romanya yer almaktadır. Başlıca demir kirliliği arasında demir çelik endüstrisi ve madencilik bulunmaktadır (Cucu-man et al. 2004, Markert et al. 2003, Doğrul Demiray et al. 2012). Kocaeli’nde demir birikiminin yüksek çıkmasının sebebi ise endüstriyel ve sanayi kaynaklı fabrikaların bölgede yoğun olarak bulunmasıdır.

Nikel birikim değerleri Avrupa ülkeleri ile karşılaştırıldığında Kocaeli birikim değeri 9,27 µg/g ile en yüksek değere sahiptir. Bunun sebepleri arasında petrokimya, metalurji, kömür yanması ve endüstri emisyonları yer almaktadır. Kocaeli ilinden sonra en yüksek ülkeler 5,0 µg/g ile Macaristan ve 4,88 µg/g ile İtalya gösterilmiştir. En düşük değer ise 1,1 µg/g ile İsveç’te belirlenmiştir (Harmens et al. 2004).

Kadmiyum birikimi metal üretimleri ve çöplerin bilinçsizce yakılması sonucu meydana gelmektedir. Avrupa ülkelerinde bu değerler incelendiğinde Macaristan 0,90 µg/g ve Polonya 0,47 µg/g ile en yüksek değere sahiptir. Kocaeli’nde yapılan analizler sonucu ise kadmiyum

değeri 0,36 µg/g olarak belirlenmiştir. Karşılaştırma sonucu kadmiyum kirliliği tehlikeli bir seviyede olmadığı vurgulanmıştır (Berg and Steinnes 1997, Harmens et al. 2004).

Arsenik kirliliği başlıca kömür yanması, cam yapımı ve çelik üretiminden kaynaklanmaktadır. Çalışılan bölgede arsenik değeri 0,84 µg/g olarak ölçülmüştür. Çizelge 3.3'e bakıldığında İtalya 1,43 µg/g ile en yüksek değere sahipken Kocaeli değer olarak ikinci sırada yer almaktadır. Bunun başlıca kaynağı ise endüstri prosesleri, çelik üretimi ve kömür yanması olarak gösterilebilir (Bargagli et al. 2002, Cucu-man et al. 2004).

Kromun ana kaynakları metal üretim sanayileri ve kömür yanmasıdır. Çalışma sonunda ortalama değere bakıldığında 17,09 µg/g olarak ölçülmüştür. Bu değer Avrupa ülkeleriyle kıyaslandığında en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Değerin yüksek çıkmasının sebebi ise endüstriyel alanlar ve fabrikalardan salınan emisyonlar gösterilebilir. İkinci en yüksek değer 6,2 µg/g ile Romanya ve en düşük değer ise 0,57 µg/g ile İsveç'tir (Cucu-man et al. 2004, Harmens et al. 2004).

Çinko kirliliğinin bölgede yüksek çıkmasının sebebi taşıtların yaydığı emisyonlar, çöplerin yakılması ve endüstri fabrikalarından salınan emisyonlardır. Çalışma sonunda ölçülen değer Avrupa ülkeleriyle kıyaslandığında yakın değerlerde olduğu görülmektedir. En yüksek değer İspanya'da görülürken, Kocaeli 56,01 µg/g ile ikinci sırada yer almaktadır. En düşük değer ise 25,8 µg/g ile İtalya'ya aittir (Bargagli et al. 2002, Fernandez and Carballeira 2001, Doğrul Demiray et al. 2012).

Kocaeli bölgesi yapılan çalışmalarla kıyaslandığında ciddi metal birikim kirliliğinin etkisi altında olduğu belirlenmiştir. Yoğun kirlilik kaynakları olarak trafikten kaynaklı taşıt emisyonları, sanayiden kaynaklı emisyonlar, katı atıkların yakılması ve endüstriyel atıklar verilebilir.

3.2. ÖRNEKLERİN PAH ANALİZİ BULGULARI

Kocaeli bölgesinde temel hesaplamada kullanılmak üzere 52 adet *H. cupresiforme* türü ve karşılaştırma amaçlı ise *P. purum* türü toplanmıştır. Toplanan örneklerin laboratuvarında analizleri yapıldıktan sonra sonuçlar istatistiksel olarak hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda *H. cupresiforme* PAH bileşikleri arasında PHE (60,98 ng/g), BkF (22,60 ng/g), FLT (18,18 ng/g) değerleri en yüksek bileşikler, ANT (3,47 ng/g), BaP (4,13 ng/g), IcdP (7,32) değerleri ise en düşük bileşikler olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.4 incelendiğinde genel olarak PAH konsantrasyonlarına ait standart sapma değerlerinin aritmetik ortalama değerlerinden düşük olduğu gözlenmiştir. Medyan ve aritmetik ortalama değerleri birbirine yakın olduğunda, PAH'lardaki konsantrasyon oranları istatistiksel olarak normal dağılım göstermektedir (Çabuk 2009, Kılıç 2012). Kocaeli bölgesinde 52 noktadan toplanan *H. cupressiforme* karayosunu örneklerindeki ortalama Σ PAH konsantrasyonu 193,94 ng/g olarak bulunmuştur.

Çizelge 3.4 *Hypnum cupressiforme* örneğindeki PAH konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler.

PAH (ng/g)	N	Ortalama	Standart sapma	Medyan	Minimum	Maksimum
PHE	52	60,98	38,22	51,23	12,91	188,53
ANT	52	3,47	5,52	1,78	0,34	33,25
PYR	52	13,66	9,67	11,80	3,57	62,82
FLT	52	18,18	16,27	14,85	3,45	111,97
BaA	52	9,45	8,81	7,68	1,58	61,19
CHY	52	10,46	7,44	8,99	1,91	35,55
BbF	52	16,81	14,30	12,48	4,90	86,45
BkF	52	22,60	17,31	16,04	5,90	102,54
BaP	50	4,13	2,93	3,43	1,13	18,47
DahA	52	13,08	9,86	10,25	4,26	57,55
IcdP	44	7,32	6,97	4,77	1,24	35,62
BghiP	52	15,98	11,56	11,52	3,14	51,06
Σ PAH	52	193,94	110,58	167,88	67,15	724,21

Kocaeli bölgesi karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonları arasındaki ilişkiler Pearson korelasyon analizi (SPSS Version 16.0) kullanılarak belirlenmiştir ve değerler Çizelge 3.5'de verilmiştir. Ortaya çıkarılan bu PAH bileşiklerinin ilişkileri, kaynak ve alıcı ortama gelmesi hakkında bilgi vermektedir ve yapılan çevre analizlerine yardımcı olmaktadır. Yapılan istatistikler sonucunda PAH bileşiklerinin konsantrasyonları arasında yüksek ilişkilerin çıkması bu bileşiklerin aynı veya benzer kaynaklardan alıcı ortamlara geldiğini göstermektedir (Çabuk 2009, Kılıç 2012, Çabuk et al. 2014).

Korelasyon analizlerine göre Kocaeli örneklerindeki PAH bileşikleri kendi aralarında değerlendirildiğinde kuvvetli ilişkiler ($p<0,01$) göstermişlerdir. Ortaya çıkan bu ilişki ise kirletici kaynaklarının benzer olabileceğini göstermektedir.

Yapılan istatistik analizleri sonucunda *H. cupressiforme* türünün PAH ve ağır metal arasındaki korelasyonun gösterildiği Çizelge 3.6 incelendiğinde Sn ve Hg metalleri dışındaki diğer metallerde pozitif yönde ilişki olduğu görülmektedir. Sn ve Hg metalleri ise negatif yönde ilişki göstermiştir.



Çizelge 3.5 *Hypnum cupressiforme* örneklerindeki PAH'lar arasındaki korelasyon katsayıları.

	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DahA	IcdP	BghiP	TPAH
PHE	1,000												
ANT	0,437**	1,000											
PYR	0,355**	0,359**	1,000										
FLT	0,384**	0,431**	0,865**	1,000									
BaA	0,287*	0,475**	0,730**	0,783**	1,000								
CHY	0,275*	0,182	0,489**	0,654**	0,567**	1,000							
BbF	0,311*	0,421**	0,708**	0,726**	0,783**	0,511**	1,000						
BkF	0,309*	0,380**	0,623**	0,636**	0,720**	0,424**	0,910**	1,000					
BaP	0,266	0,223	0,299*	0,353*	0,236	0,571**	0,498**	0,465**	1,000				
DahA	0,296	0,391**	0,469**	0,502**	0,469**	0,526**	0,661**	0,530**	0,751**	1,000			
IcdP	0,304*	0,339*	0,501**	0,541**	0,563**	0,456**	0,677**	0,632**	0,398**	0,681**	1,000		
BghiP	0,355**	0,342*	0,436**	0,487**	0,571**	0,401**	0,754**	0,737**	0,420**	0,641**	0,851**	1,000	
TPAH	0,682**	0,563**	0,764**	0,818**	0,776**	0,620**	0,861**	0,812**	0,541**	0,703**	0,732**	0,761**	1,000

Not: (**) için $p < 0,01$ ve (*) $p < 0,05$ 'dir.

Çizelge 3.6 *Hypnum cupressiforme* örneklerindeki toplam PAH ve ağır metal konsantrasyonları arasındaki korelasyon katsayıları.

	Al	As	Co	Cu	Zn	Mo	Cd	Sn	Hg	Pb	Cr	Fe	Ni	V	Sb	TPAH
Al	1,000															
As	0,764**	1,000														
Co	0,738**	0,655**	1,000													
Cu	0,570**	0,439**	0,674**	1,000												
Zn	0,481**	0,454**	0,459**	0,768**	1,000											
Mo	0,662**	0,443**	0,797**	0,891**	0,593**	1,000										
Cd	0,457**	0,339*	0,539**	0,508**	0,639**	0,556**	1,000									
Sn	-0,043	-0,113	-0,127	-0,165	-0,310*	0,072	-0,118	1,000								
Hg	-0,113	-0,095	0,032	-0,130	-0,205	-0,099	-0,099	-0,307*	1,000							
Pb	0,658**	0,587**	0,752**	0,775**	0,704**	0,811**	0,753**	-0,183	-0,115	1,000						
Cr	0,786**	0,696**	0,759**	0,742**	0,615**	0,856**	0,588**	0,129	-0,234	0,755**	1,000					
Fe	0,617**	0,570**	0,644**	0,507**	0,335*	0,612**	0,572**	0,121	-0,123	0,632**	0,759**	1,000				
Ni	0,710**	0,731**	0,678**	0,607**	0,570**	0,679**	0,510**	0,167	-0,185	0,582**	0,882**	0,689**	1,000			
V	0,774**	0,852**	0,649**	0,422**	0,457**	0,527**	0,572**	0,072	-0,156	0,617**	0,814**	0,738**	0,898**	1,000		
Sb	0,453**	0,378**	0,578**	0,931**	0,635**	0,806**	0,382**	-0,086	-0,051	0,603**	0,629**	0,402**	0,568**	0,340*	1,000	
TPAH	0,192	0,090	0,199	0,084	0,156	0,258	0,680**	0,079	0,204	0,350*	0,274*	0,365**	0,252	0,381**	0,032	1,000

** . Korelasyon 0,01 düzeyinde anlamlı (2-kuyruklu).

* . Korelasyon 0,05 düzeyinde anlamlı (2-kuyruklu).

3.2.1 PAH Analiz Bulgularının Literatürdeki Verilerle Karşılaştırılması

Yapılan çalışmaların sonuçlarına bakıldığında PAH konsantrasyonları her bölgede farklılık göstermektedir. Bunun sebebi ise çalışılan bölgenin iklimine, coğrafyasına, motorlu araç trafiğine, yerel ve bölgesel endüstri faaliyetleridir (Kılıç 2012). Yaptığımız bu çalışma ile Kocaeli bölgesinden toplanan karayosunu örneklerindeki PAH konsantrasyonlarına bakıldığında toplam PAH değerleri 67,15–724,21 ng/g aralığındadır. Demircioğlu ve arkadaşları İzmir’de yaptığı çalışmada toplam PAH konsantrasyon değerlerini partikül fazda 12,3-34,5 ng m⁻³ olarak bulurken gaz fazda ise 23,5-109,7 ng m⁻³ aralığında bulmuştur. Bu bölgede ağırlık olarak düşük molekül ağırlıklı PAH’lar hakimiyet sürmüştür. Şehirsel alanlarda değerler 109,7 ng m⁻³ ölçülürken; kırsal kesimde bu değer 23,5 ng m⁻³’e düşmektedir (Demircioğlu et al. 2011). Esen ve arkadaşları Bursa’da yaptığı çalışmada 2004-2005 yılları arasında örnekler toplayarak çalışmayı tamamlamışlardır. Çalışma sonucunda toplam PAH konsantrasyon değerleri 298- 418 ng/g olarak belirlenmiştir. Bunun sebebinin ise endüstriyel kaynaklar, meteorolojik şartlar ve kentleşmenin artmasına bağlanmıştır (Esen et al. 2006).

Çizelge 3.7’de farklı ülkelerde yapılmış çalışmalardan elde edilen toplam PAH konsantrasyonları ve bunların olası kaynakları verilmiştir. Norveç’te yapılan çalışmada günlük trafik yoğunluğu farklı olan yol kenarlarından örnekler toplanmış ve analizler yapılmıştır. Çalışma sonucunda PAH birikim miktarı otoyol etrafından toplanan örneklerde 403,9 ng/g, şehir merkezi yolundan toplanan örneklerde 299,6 ng/g ve kırsal kesimde kalan yolun etrafından toplanan örneklerde ise 160,9 ng/g olarak bulunmuştur (Viskari et al. 2000). Diğer bir çalışmada Çek Cumhuriyeti’nde endüstriyel faaliyetlerden, kömür ve petrol şirketlerinin emisyonlarından kaynaklanan PAH miktarları belirlenmiştir. Çalışmada *Hypnum cupressiforme* türü kullanılmış ve toplam PAH miktarı 0,3-16733 ng/g aralığında bulunmuştur (Holoubek et al. 2000). Orlinski tarafından yapılan başka bir çalışmada ise toplam PAH konsantrasyon değerlerini 828-3573 ng/g aralığında olduğunu gözlemlemiştir. Kocaeli bölgesiyle karşılaştırıldığında toplam PAH değerleri Polonya’da daha yüksek çıkmıştır. Üç veya dört halkalı bileşikler grubunda yer alan fenantren, floranten değerleri yüksek çıkmıştır (Orlinski 2002).

Çizelge 3.7 Farklı dünya ülkelerinde karayosunlarıyla yapılan çalışmalar sonucu elde edilen PAH konsantrasyon değerleri.

Bölge	Bölge özellikleri	Σ PAH(ng/g)
Kocaeli (Bu çalışma)	Endüstri, motorlu taşıtlar	67,15-724,21
Polonya (Orlinski 2002)	Motorlu taşıtlar	828-3573
Macaristan (Ötvös et al. 2004)	Trafik, Yerel endüstri, kömür petrol	1567-10450
Polonya (Galuszka 2007)	Evsel ısınma, motorlu taşıtlar	183-1629
Çek Cumhuriyeti (Holoubek et al. 2000)	Fabrika, kömür petrol şirketi	<0,3-16733
Polonya (Migaszewski et al. 2009)	Motorlu taşıtlar, kömür kullanımı, orman yangını	473-2970
Norveç (Viskari et al. 2000)	Trafik	160,9-403,9

Macaristan’ da yapılan diğer bir çalışmada *Hypnum cupressiforme* türü kullanılmış ve çalışma sonunda toplam PAH değerleri 1567-10450 ng/g arasında olduğu gözlenmiştir (Ötvös et al. 2004). Bunun nedeninin ise yerel endüstrilerin fazla olması ve trafikten kaynaklı emisyonlar olarak belirlenmiştir. Çalışmamız ile kıyaslandığında PAH değerlerinin 1-1,5 kat yüksek olduğu görülmektedir.

Polonya’ da yapılan bir çalışmada yirmi karayosunu türü üzerinden PAH konsantrasyon değerleri belirlenmiştir. Çalışma sonucunda ise 183-1629 ng/g aralığında değerler saptanmıştır. Motorlu taşıtlar, evsel ve endüstriyel yakıtların kullanımı bu değerleri

tetiklemektedir (Galuszka 2007). Kocaeli toplam PAH konsantrasyonları ise bu değerlere oranla dört kat fazla olduğu gözlenmiştir.

Polonya’da yapılan diğer çalışma sonucunda toplam PAH değerleri 473-2970 ng/g olarak belirlenmiştir (Migaszewski et al. 2009). Kocaeli ile karşılaştırıldığında bu değerlerin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kirletici kaynakları da benzer çıkmıştır.

Avrupanın farklı bölgelerinde yapılan çalışmalarda karayosunlarının kırsala göre kentsel ve endüstriyel alanlarda PAH konsantrasyonlarının yüksek çıktığı yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Orlinski 2002, Ötvös et al. 2004, Galuszka 2007, Holoubek et al. 2000, Migaszewski et al. 2009, Viskari 2000)

Çalışmamızda ise Kocaeli PAH konsantrasyon değerleri kendi aralarında karakteristik olarak kuvvetli ilişkiler göstermiştir. Kocaeli bölgesinde hava kalitesini etkileyen en önemli faktörler arasında sanayi, motorlu taşıt trafiği ve yanma sonucu salınan emisyonlar gösterilebilir. İlin ulaşım amaçlı geçiş bölgesi üzerinde olması, önemli büyük endüstri kuruluşlarının ve organize sanayi bölgelerinin yer alması, nüfus yoğunluğunun gittikçe artması hava kirliliğinin nedenleri arasında gösterilebilir.

3.3 H. CUPRESSIFORME VE P. PURUM ÖRNEKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Çalışma sırasında 22 noktadan birlikte toplanan *H. cupressiforme* ve *P. purum* örnekleri karşılaştırılmış ve istatistiksel hesaplamaları yapılmıştır. Ağır metal verileri Çizelge 3.8’ de gösterilmiştir. *H. cupressiforme* ağır metal değerlerine bakıldığında kendi aralarında alüminyum 4421,78 µg/g ile en fazla birikim yapan element, demir ise 3145,74 µg/g ile ikinci en yüksek birikim yapan metal olmuştur. İkinci türün ortalama birikim değerleri karşılaştırıldığında *H. cupressiforme* türünün *P. purum* türünden daha fazla birikim yaptığı söylenebilir. Fakat iki tür karşılaştırıldığında *H. cupressiforme* değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Birinci türün tablosuna bakıldığında en düşük konsantrasyona sahip kadmiyum 0,27 µg/g iken, ikinci türde ise cıva 0,05 µg/g olduğu görülmektedir. Bu da bu türlerin ağır metalleri bünyelerinde biriktirebilme yeteneklerinin gelişmediğini göstermektedir. Ayrıca birinci türün çinko metalini de önemli derecede biriktirdiğide söylenebilir.

Çizelge 3.8 İki türün ağır metal değerlerinin karşılaştırılması.

<i>Hypnum cupressiforme</i> (µg/g)				<i>Pseudoscleropodium purum</i> (µg/g)				t testi
	N	Ortalama	Std Sapma	Değer aralığı	Ortalama	Std.sapma	Değer aralığı	
Al	22	4421,78	3361,52	1306,7-16980,5	794,34	792,65	136,59-3310,46	4,813**
As	22	0,62	0,74	0,13-3,61	0,1	0,12	0-0,63	3,217**
Co	22	1,85	1,41	0,3-5,14	0,33	0,29	0,007-1,26	4,862**
Cu	22	13,55	9,24	4,05-42,76	3,72	1,75	1,08-7,35	4,785**
Zn	22	38,3	34,16	11,12-124,34	11,48	7,73	0,07-27,53	3,510**
Mo	22	0,81	0,47	0,23-2,19	0,32	0,15	0,18-0,88	4,546**
Cd	22	0,27	0,16	0,12-0,87	0,12	0,09	0,02-0,43	3,804**
Sn	22	2,2	1,49	0,02-6,11	1,94	0,98	0,8-4,18	0,666
Hg	22	0,49	0,49	0,1-1,56	0,05	0,02	0,03-0,11	4,158**
Pb	22	9,17	7,63	2,64-39,61	2,36	1,39	0,66-6,88	4,018**
Cr	22	13,98	10,2	3,83-47	4,82	4,05	1,61-20,82	3,820**
Fe	22	3145,74	2089,78	127,29-8404,13	693,88	664,45	136,69-2978,79	5,124**
Ni	22	7,77	4,28	3,2-19,81	2,85	1,91	1,27-9,01	4,812**
V	22	6,8	5,79	1,67-25,3	1,51	1,29	0,27-5,03	4,093**
Sb	22	0,32	0,19	0,08-0,72	0,07	0,03	0,01-0,14	5,852**

N: Örnek sayısı; **: $p < 0.01$ düzeyinde anlamlı (2-kuyruklu).

H. cupressiforme ve *P. purum* örnekleri birbiriyle karşılaştırıldığında Al değerlerinin ortalaması her iki tür içinde en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca demir birikim miktarları da her iki tür için yüksek bulunmuştur. Bu metalleri takip eden Çinko metali de iki türde yüksek olduğu tabloda görülmektedir. Bağımsız İki örnek grubunun birbirinden farklı olup olmadığını araştırmak için kendi aralarında t testi uygulandı. Çizelge 3.8 incelendiğinde ise Sn hariç iki türün ağır metalleri birikim yapma açısından aralarında istatistiksel olarak fark olduğu gözlenmiştir.

Ağır metallerin birikimleri açısından *H. cupressiforme* ile *P. purum* türleri arasındaki ilişki regresyon analizi yapılarak Çizelge 3.9'da gösterilmiştir. Bu testi yapmamızdaki amaç iki değişken arasındaki sebep sonuç ilişkisini doğrusal bir modelle ortaya kaymaktır.

Regresyon denklemi $y=ax+b$ iken çalışmada $Hc=a.Pp+b$ şeklinde hesaplama yapılmıştır.

a : Sabit; $x=0$ iken y'nin alacağı ortalama değer.

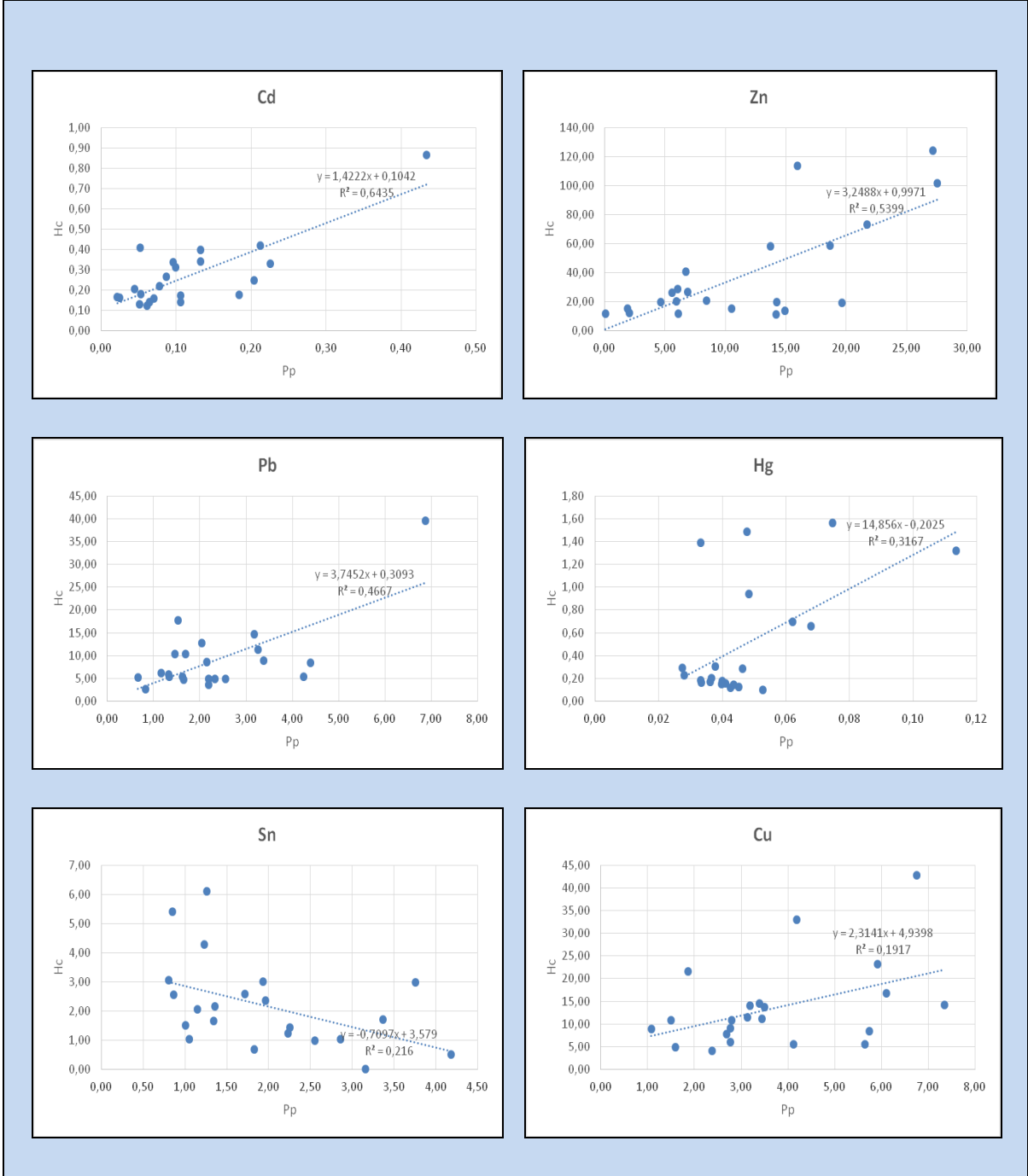
b : Regresyon katsayısı (Regresyon doğrusunun eğimi); x'teki 1 birim değişiminin y'de yol açtığı ortalama değişim miktarı.

İki değişkene ilişkin noktalar bir doğru etrafında toplanıyorsa değişkenler doğrusal bir ilişkiye sahiptir. Alttaki çizelgede ağır metal birikimleri arasındaki anlamlı ilişki ($p<0,01$)’de (**)’la, ($p<0,05$)’de (*)’la gösterilmektedir. Cu, Zn, Cd, Sn, Hg ve Pb metal değerleri açısından iki tür arasında istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunmuştur. En yüksek ilişki ise Cd metali için bulunmuştur (Şekil 3.1). İki tür arasında Al, As, Co, Mo, Sn, Cr, Fe, Ni, V ve Sb metallerinin birikimi açısından istatistiksel bir ilişkiye rastlanmamıştır.

Çizelge 3.9 Kullanılan karayosunlarında ağır metal miktarlarının regresyon analiz bulguları.

<i>Hypnum cupressiforme / Pseudoscleropodium purum</i>						
Element	N	r	a	Güven sınırları (% 95)	b	Güven sınırları (% 95)
Al	22	0,07	0,28	-1,69-2,26	4196,35	1981,56-6411,14
As	22	0,30	1,80	-0,87-4,48	0,446	0,02-0,87
Co	22	0,04	0,20	-2,03-2,43	1,79	0,81-2,77
*Cu	22	0,44	2,31	0,098-4,53	4,94	-4,18-14,06
**Zn	22	0,74	3,25	1,85-4,65	0,997	-18,36-20,36
Mo	22	-0,17	-0,53	-1,96-0,92	0,98	0,47-1,49
**Cd	22	0,80	1,42	0,93-1,92	0,10	0,03-0,18
*Sn	22	-0,47	-0,71	-1,34-0,08	3,58	2,21-4,95
**Hg	22	0,56	14,86	4,68-25,04	-0,203	-0,72-0,31
**Pb	22	0,68	3,75	1,88-5,61	0,31	-4,81-5,43
Cr	22	-0,21	-0,53	-1,68-0,61	16,55	9,33-23,78
Fe	22	0,32	0,99	-0,40-2,38	2457,87	1120,36-3795,38
Ni	22	-0,12	-0,26	-1,30-0,78	8,51	4,94-12,08
V	22	0,14	0,63	-1,45-2,70	5,86	1,74-9,98
Sb	22	0,31	1,71	-0,71-4,12	0,19	0,002-0,39

N: Örnek sayısı; **: $p<0,01$, *: $p<0,05$ düzeyinde anlamlı.



Şekil 3.1 *H. cupressiforme* ve *P. purum* örneklerinin Cd, Zn, Pb, Hg, Sn ve Cu değerleri açısından değerlendirilmesi.

Her iki türün birlikte alındığı 22 noktadan elde edilen PAH konsantrasyonları Çizelge 3.10'da verilmiştir. Bu iki tür için PAH konsantrasyon değerlerine bakıldığında birinci türde en yüksek birikim yapılan 54,48 ile PHE, en düşük birikim yapılan 2,39 ile ANT olduğu gösterilmiştir. İkinci türde ise en yüksek 29,41 ile PHE, en düşük ise 0,5 BaP bileşiği olmuştur.

Çizelge 3.10 İki türün PAH konsantrasyon değerlerinin karşılaştırılması.

<i>Hypnum cupressiforme</i> (µg/g)				<i>Pseudoscleropodium purum</i> (µg/g)				
	N	Ortalama	Std. sapma	Değer aralığı	Ortalama	Std. sapma	Değer aralığı	t testi
PHE	22	54,48	30,71	1589-153,22	29,41	18,68	9,26-97,72	3,196*
ANT	22	2,39	1,81	0,34-8,27	1,2	1,23	0,17-5,72	2,504*
PYR	22	13,7	6,8	3,57-25,24	6,64	6,6	1,45-28,82	3,278*
FLT	22	16,36	8,43	3,65-30,13	10,2	10,79	2,55-51,14	2,019*
BaA	22	8,28	3,85	1,58-14,27	4,61	2	2,03-9,95	3,885
CHY	22	8,91	4,03	1,91-15,63	6,97	3,84	1,35-15,09	1,596*
BbF	22	15,96	8,85	5,11-41,99	6,93	4,93	1,17-20,11	4,086*
BkF	22	20,31	10,21	8,03-47,58	9,04	5,6	1,84-19,58	4,433*
BaP	21	4,04	2,05	1,36-9,13	1,53	0,5	0,96-3,21	5,089
DahA	19	12,49	7,72	5,32-36,87	7,86	5,2	3,95-24,21	1,769*
IcdP	22	6,4	6,74	2,01-35,62	4,19	3,9	1,12-13,01	1,295*
BghiP	22	13,69	7,97	3,14-42,5	8,2	7,82	1,69-40,08	2,252*
TPAH	22	175,12	66,71	67,66-331,36	91,17	55,04	23,05-256,75	4,448*

*: Korelasyon 0.05 düzeyinde anlamlı.

Çizelge 3.10 incelendiğinde iki türünde PHE değerleri en yüksek birikim yapma özelliği göstermiştir. Σ PAH ve standart sapma değerleri de incelendiğinde *H. cupressiforme* türü daha fazla birikim yaptığı gözlenmektedir. Bir gruptaki ortalamanın diğer gruptaki ortalamadan önemli derecede farklı olup olmadığını belirleyebilmek için iki tür arasında t testi uyguladık. İki grubun ortalamaları arasında anlamlı fark olup olmadığını belirledik. Çizelgede t testi değerleri incelendiğinde PHE, ANT, PYR, FLT, CHY, BbF, BkF, DahA, IcdP, BghiP ve Σ PAH değerleri arasında (*) anlamlı fark olduğu gözlenmiştir. BaA ve BaP PAH bileşikleri arasında ise fark olmadığı gözlenmiştir.

PAH değerleri açısından iki tür arasında istatistiksel olarak düşünüldüğünde anlamlı bir ilişkiye rastlanmamıştır. Çizelge 3.11’de korelasyon değerlerine ve regresyona bakıldığında değerler görülmektedir.

Çizelge 3.11 PAH konsantrasyonları regresyon analiz sonuçları.

<i>Hypnum cupressiforme / Pseudoscleropodium purum</i> (µg/g)						
PAH	N	r	a	Güven sınırları (% 95)	b	Güven sınırları (% 95)
PHE	22	-0,23	-0,38	-1,13-0,37	65,65	39,66-91,64
ANT	22	0,011	-0,16	-0,70-0,67	2,41	1,24-3,59
PYR	19	0,16	0,16	-0,34-0,65	13,85	9,19-18,50
FLT	20	0,38	0,30	-0,06-0,67	13,49	8,01-18,97
BaA	22	0,29	0,56	-0,30-1,42	5,70	1,40-10,01
CHY	22	-0,15	-0,16	-0,64-0,33	10,01	6,16-13,85
BbF	22	0,04	0,08	-0,76-0,91	15,44	8,33-22,56
BkF	22	0,09	0,16	-0,69-1,01	18,85	9,85-27,86
BaP	18	-0,01	-0,01	-2,30-2,29	4,12	0,48-7,77
DahA	10	-0,39	-0,64	-1,87-0,59	20,73	8,62-32,83
Icdp	22	0,15	0,26	-0,54-1,05	5,32	0,76-9,89
Bghip	22	0,33	0,33	-0,12-0,78	10,96	5,86-16,05
TPAH	22	0,14	0,17	-0,39-0,73	159,32	99,74-218,90

3.4. PAH'LARIN KAYNAK ANALİZLERİ

Bazı önemli PAH'ların konsantrasyon oranları, diagnostik oranlar olarak da bilinen ve kaynaklarının belirlenmesi sürecinde yaygın olarak kullanılan değerlerdir. BaA/(BaA+CHY), BaP/BghiP, FLT/FLT+PYR, ANT/(ANT+PHE), FLT/PYR ve IcdP/(IcdP+BghiP) emisyon kaynaklarının belirlenmesinde en çok kullanılan diagnostik oranlardır (Fang et al. 2006, Bourotte et al. 2005). 0,20 ve 0,50 arasında kalan değerler motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar ve petrol kaynaklı olarak belirlenmiştir (Demircioğlu 2011, Dallarosa et al. 2005). PAH'lar için belirlenen diagnostik oranlar ve bu oranlarla ilişkilendirilen emisyon kaynakları Çizelge 3.12'de gösterilmiştir (Kılıç 2012).

Zonguldak ve Ereğli de yapılan çalışmada (Kılıç 2012) karayosunu örneklerindeki IcdP/(IcdP+BghiP) değerlerini sırasıyla 0,50 ve 0,51 olarak tespit etmişlerdir. Bu da örneklerdeki PAH'ların kömür yanmasından kaynaklandığını ifade etmektedir. Yapılan çalışma sonunda Fang et al. (2006) benzer şekilde bu değeri 0,54 olarak bulmuşlar ve kömür

tüketimini işaret etmişlerdir. FLT/(FLT+PYR) oranı karayosunu örnekleri için 0,55 olarak bulunmuştur. Çalışma sonucunda ana kirletici kaynaklarından en önemli olanları petrol kullanımı, araçlardan salınan emisyonlar ve yakıtların kullanımı önemli etken olmuştur. Zonguldak ve Ereğlide yapılan PAH çalışmasıyla karşılaştırıldığında çıkan sonuçlar benzerlik göstermiştir. Çıkan bu değerler ise kömür yanmasından kaynaklı emisyonları göstermektedir. Fang et al. (2004) Tayvan da yaptığı diğer bir çalışmada toplam PAH konsantrasyonlarının fazla çıkmasının en büyük etkeninin bölgenin yoğun araç trafiğine maruz kalması olarak açıklamıştır.

İzmir'de yapılan çalışmada hem kentsel hemde kırsal kesimden örnekleme yaparak 14 PAH üzerinden BaA(BaA+CHY) oranı 0,35'den daha düşük bulunmuştur ve bunun sebebi de trafik kaynaklı emisyonlar olarak belirlenmiştir (Demircioğlu 2011). Diğer bir çalışmada ise PAH konsantrasyonu belirlenmiş ve BaP/BghiP oranını 0,46-0,81 arasındaki değerler olarak belirlemişlerdir. Bu oranlar ise taşıt eksozlarından kaynaklanan emisyonlar olduğu açıklanmıştır (Bourotte et al. 2005).

Çizelge 3.12 Literatürdeki bazı diagnostik oranlar ve emisyon kaynakları.

Emisyon kaynaklar	$\frac{IcdP}{(IcdP + BghiP)}$	$\frac{FLT}{(FLT + PYR)}$	$\frac{ANT}{(ANT + PHE)}$	$\frac{BaP}{BghiP}$	$\frac{BaA}{(BaA + CHY)}$	$\frac{FLT}{PYR}$	Kaynaklar
Kömür yanması	0,56	> 0,5	> 0,1	0,9 – 6,6	> 0,35	1,4	Fang et al. (2006)
Taşıt eksozları	0,18-0,40	0,4-0,5	< 0,1	0,3-0,44	0,2-0,35	< 1	Bourotte et al. (2005), Demircioğlu (2011), Hong et al. (2007)
Odun yanması	0,62	> 0,5			0,43		De Mortinis et al. (2002)
Kök üretimi				5,1			Dallarosa et al. (2005)
Bölge							
Zonguldak	0,51 ± 0,02	0,64 ± 0,12	0,14 ± 0,03	0,73 ± 0,19	0,36 ± 0,04	1,49 ± 0,31	Kılıç (2012)
Ereğli	0,50 ± 0,05	0,55 ± 0,10	0,12 ± 0,07	0,78 ± 0,30	0,41 ± 0,09	1,32 ± 0,20	Kılıç (2012)
Bu çalışma	0,30 ± 0,09	0,55 ± 0,11	0,05 ± 0,04	0,32 ± 0,21	0,47 ± 0,14	1,36 ± 0,57	

Bursa da yapılan bir çalışmada ise 15 PAH üzerinden analizler yapılmış ve buhar fazda toplam gaz partikül konsantrasyonu ortalama % 76, PAH konsantrasyonu ise ortalama 298-418 ng/m³ olarak belirlenmiştir ve PAH oluşumunda kömür, odun yanması ve trafiğin başlıca kaynaklar olduğu vurgulanmıştır (Esen et al. 2006). Sao Paulo'da yapılan çalışmada PAH konsantrasyonları 95,5 ng/m³ olarak bulunmuştur. 0,8 Perilen ve 12,8 Benzofloranten belirlenmiştir. BaP/BgP ve Chr/BeP oranları odun yanması sonucu salınan emisyon kaynakları olarak belirlenmiştir (De Mortinis et al. 2002). Diğer bir çalışma da 2001-2002 yılları arasında 16 PAH üzerinden ortalama konsantrasyon değerleri 0,04 ve 2,30 olarak belirlenmiştir. Bunların sebeplerinin ise motorlu taşıt emisyonları, hastane atıklarının yanması sonucu ortaya çıkan gazlar, kömür yanması ve enerji santralleri olarak gösterilmiştir (Dallarosa et al. 2005). Hong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada dört mevsimde dört farklı bölgeden örnekler toplayarak PAH konsantrasyonlarını belirlemiştir. Toplam 15 PAH üzerinden en fazla kış mevsiminde 32,6 ng/m³ olarak belirlemiştir. Düşük molekül ağırlığına sahip fenantren, piren, floranten ve krisen her mevsimde gözlemlenmiştir. Bu değerlerin başlıca kaynağını ise hem dizel hem de gazla çalışan motorlu araçlar ve endüstri emisyonları olarak belirlemişlerdir (Hong et al. 2007).

Bu çalışmada IcdP/(IcdP+BghiP) oranı, Kocaeli bölgesi örnekleri için 0,30 olarak bulunmuştur. Sanayinin yoğun olduğu bölge olan Dilovası'nda yerleşim birimlerinde nadir de olsa halen kömür kullanılmaktadır. Kocaeli ilinde ısınma amaçlı kömür kullanımı çok az olduğu için bu oran düşük çıkmıştır. Fakat bulunan 0,30 değeri çizelgeye bakıldığında yaklaşık değer olduğu için kirlenmenin taşıt eksozlarından kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca ilde bir adet kömürle çalışan termik santrali (Çolakoğlu Metalurji A.Ş.) bulunmaktadır, bu termik santralde yıllık 427.000 ton kömür kullanılmaktadır ve oluşan uçucu kül miktarı 75.000 tondur. Ortaya çıkan bu gazlar da hava kalitesini önemli ölçüde etkilemektedir (ÇDR 2015). Kocaeli bölgesine bakıldığında BaP/BghiP oranını 0,32-0,21 aralığında olduğu görülmektedir ve bu değerler diagnostik oranlara yakın olduğu için kirlilik kaynaklarının taşıt eksozlarından kaynaklanmış olabileceği tahmin edilebilir. Çizelgeye bakıldığında ANT/ANT+PHE değerleri de Kocaeli sonuçlarına yakın olduğu için kirlilik kaynağı olarak taşıtların saldığı emisyonlar söylenebilir. FLT/FLT+PYR değerleri az miktarda da olsa bölgede odun yanmasından kaynaklı kirliliğin olabileceği öngörülebilir. Kocaeli değerleri FLT/PYR (1,36-0,57) ve BaA/(BaA+CHY) (0,47-0,14) tablodaki diagnostik oranlara yakın değerlerde olduğu için kömür yanması ve taşıt eksozları kaynaklı kirlenme olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 4

DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Kocaeli’nde 2007 yılında yapılan çalışmada 10 farklı noktadan alınan karayosunlarının ağır metal analizleri sonucunda, başlıca kirleticiler; Bakır, Kurşun, Çinko, Molibden ve Kadmiyum olarak belirlenmiş ve en yoğun kirlenmenin Dilovası bölgesinde olduğu belirlenmiştir (Doğrul 2007).

Kocaeli bölgesinde yapılan diğer bir çalışmada biyomonitör bir liken türü kullanılarak 14 ağır metalin analizi yapılmıştır. Liken örnekleri üzerinden ağır metallerin atmosferik birikimlerine bakılarak kirleticiler arasındaki ilişkileri incelenmiştir. Dilovası’nın yer aldığı özellikle endüstriyel bölgelerde havadaki ağır metal birikim seviyesinin fazla olduğu belirlenmiştir. Başlıca kirlilik nedenleri taşıt emisyonları, endüstri fabrikalar ve fosil yakıt tüketimleri gösterilmiştir. Kocaeli hızlı kentleşmenin yanı sıra sosyal, ekonomik ve çevresel sorunlarda beraberinde getirmiştir. Plansız ve hızlı kentleşme çevre sorunlarına neden olurken artan nüfusla birlikte hava kalitesi de kötü yönde etkilenmiştir (Doğrul Demiray et al. 2012).

Kocaeli bölgesinde yapılan çalışma sonucuna göre, toplam PAH konsantrasyonları 300 ng/g’ dan büyük olan 12, 13, 14, 17, 41 ve 49. noktalar Dilovası ve çevresinde yer almaktadır. Toplam PAH konsantrasyonları 100 ng/g’dan küçük olan 7, 26, 27, 28 ve 29. noktalar ise sanayinin ve yerleşimin az olduğu alanlarda yer almaktadır. Ağır metallerin sonuçları ise Al>Fe>Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>V>Sn>Co>Mo>As>Sb>Hg>Cd olarak sıralanmaktadır. Dilovası bölgesinden toplanan örneklerde birikim miktarları yüksek çıkmıştır. Bunun sebepleri ise bölgede bulunan Dilovası Organize Sanayi Bölgesi, Marmara Madencilik A.Ş, Nuh Çimento fabrikası ve önemli karayolu güzergahlarına yakın mesafede olmasıdır. Ayrıca bu kaynakların yanı sıra sanayide kullanılan yakıtlar ve bölgede bulunan üç adet termik santral de hava kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Bizim çalışmamızdaki sonuçlar alanda yapılan önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında kirlilik kaynakları ve kirlenen bölgeler arasında pek fark olmadığını göstermektedir.

Biyomonitör olarak 22 farklı noktadan birlikte toplanan iki karayosunu türü çalışmada *t* testi ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada kullanılan parametrelerin nerede ise tamamında iki tür arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar bulunmuştur ve *H. cupressiforme*'nin daha fazla birikim yaptığı tespit edilmiştir. Regresyon analizi sonuçlarında ise Cu, Zn, Cd, Sn, Hg ve Pb dışındaki ağır metaller ve PAH'lar açısından iki tür arasında bir ilişkiye rastlanmamıştır. Bu sonuçlar bir bölgenin kirliliğini belirlemeye yönelik çalışmalarda tek bir biyomonitör türün kullanılmasının doğru olacağını ortaya koymuştur. Çalışılan bölge için önerilen karayosunu türü ise alanda yaygın olan ve daha yüksek oranda birikim yapan *H. cupressiforme*'dir.

Kocaeli örneklerinde PAH ve ağır metal bileşiklerinin aralarında yüksek korelasyon olması kaynaklarının benzer olduğunu göstermektedir. Diagnostik oranlara bakıldığında ise motorlu taşıt emisyonları ve sanayi fabrikalarının fazla olması hava kalitesini önemli derecede etkilemektedir. Özellikle hava kalitesini artırmak amaçlı sanayi fabrikalarının sıkı takibe alınması, katı atık bertaraf çalışmalarının artırılması çözüme yönelik çalışmalara devam edilebilir. Bölgede yoğun olarak çalışan 35 tesisin bacaları 24 saat süreyle izlenmektedir. Ayrıca Türkiye'de Sürekli Baca Gazı İzleme Sistemi Genelgesi ile ilk defa Kocaeli'nde uygulanmaya başlanmıştır. Bu uygulamayla birlikte bölgenin hava kalitesini iyileştirmek amaçlanmıştır ve çalışma başladığı günden itibaren solunan hava kalitesi olumlu yönde etkilenmiştir (ÇDR 2015). Bu gibi hava kalitesini arttırmaya yönelik çalışmaların ve alınan önlemlerin artırılması, ayrıca yasal düzenlemelerin yapılarak sıkı takip edilmesi gerekmektedir.

Yapılan çalışma sonucunda Kocaeli bölgesinin hava kalitesi ağır metaller ve PAH konsantrasyonları açısından belirlenmiş ve olası kaynaklar ortaya çıkarılmıştır. Sanayileşmenin yoğun olduğu Dilovası ve çevresinin en kirli alan olduğu görülmüştür. Bu sorunu aşmak için bundan sonra yapılması planlanan sanayi tesislerinin tek bir alana yoğunlaştırılmaması ve yerleşim yerlerinden uzak alanlara homojen bir şekilde dağılmasının daha olumlu sonuçlar getirebileceği öngörülmektedir.

Sanayi bölgelerinde ve nüfus yoğunluğunun fazla olduğu yerleşim alanlarında yapılan bu tür çalışmalardan elde edilen verilerin, ülkelerin çevre politikalarını belirlenmesinde ve insan sağlığı açısından tehditlerin belirlenerek çözüme yönelik tedbirlerin alınmasında bir başvuru kaynağı olmasının gerekliliği görülmektedir. Bu yüzden benzer çalışmaların desteklenmesi ve belirli periyotlarda tekrarı yapılarak kirleticilerin izlenmesi çevre politikalarının geleceğine ışık tutacaktır.

KAYNAKLAR

- Akyüz M and Çabuk H** (2009) Meteorological Variations of PM_{2.5}/PM₁₀ Concentrations and Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in The Atmospheric Environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1): 13-21.
- Akyüz M and Çabuk H** (2010) Gas-Particle Partitioning and Seasonal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in The Atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of The Total Environment*, 408 (22): 5550-5558.
- Alam A** (2012) Antifungal Activity of *Plagiochasma rupestre* (Forst.) Steph. Extracts. *Researcher* 4(3): 62-63.
- Altuner E M, Canli K and Akata I** (2014) Antimicrobial Screening of *Calliergonella cuspidata*, *Dicranum polysetum* and *Hypnum cupressiforme*. *Journal of Pure and Applied Microbiology*, 8 (1): 539-545.
- Alver E, Demirci A ve Özcimder M** (2012) Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Sağlığa Etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3 (1): 45-52.
- Andersen A, Hovmand M F and Johnsen I B** (1978). Atmospheric Heavy Metal Deposition in the Copenhagen Area. *Environmental Pollution* (1970), 17 (2): 133-151.
- Asakawa Y, Ludwiczuk A and Nagashima F** (2013) *Chemical Constituents of Bryophytes*. In Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, 5: 563-605. Springer Vienna.
- Aslanhan E** (2012) Çevresel Kirliliklerin Takibinde Kullanılacak Yeni Biyomonitör Bitkiler. *Yüksek Lisans Tezi*, Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırşehir, 81 s.
- Avçıl E** (2005) Zonguldak İl Merkezindeki Ağır Metal Birikiminin Biyomonitör Olan Karayosunları Üzerinden araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 72 s.
- Battal D** (2009) Postmortem Rat Serum ve Dokularında Parasetamol Dağılımı ve Stabilitésinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Adli Tıp Anabilim Dalı, 58 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bargagli R, Monaci F, Borghini F, Bravi F and Agnorelli C** (2002) 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*, 116: 279-287.
- Berg T and Steinnes E** (1997) Use Of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) As Biomonitoring of Heavy Metal Deposition: From Relative to Absolute Deposition Values. *Environmental Pollution*, 98: 61-71.
- Berg T, Royset O and Steinnes E** (1995) Moss (*Hylocomium splendens*) Used as Biomonitoring of Atmospheric Trace Element Deposition: Estimation of Uptake Efficiencies. *Atmospheric Environment*, 29 (3): 353-360.
- Bourotte C, Forti M C, Taniguchi S, Bicego M C and Lotufo P A** (2005) A Wintertime Study of PAHs in Fine and Coarse Aerosols in São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39 (21): 3799-3811.
- Caballero-Casero N Çabuk H Martínez-Sagarra G Devesa J A and Rubio S** (2015) Nanostructured Alkyl Carboxylic Acid-Based Restricted Access Solvents: Application to The Combined Microextraction and Cleanup of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mosses. *Analytica Chimica Acta*, 890: 124-133.
- Capozzi F, Di Palma A, Adamo P, Spagnuolo V and Giordano S** (2017) Monitoring Chronic and Acute PAH Atmospheric Pollution Using Transplants of the Moss *Hypnum cupressiforme* and *Robinia pseudacacia* Leaves. *Atmospheric Environment*, 150: 45-54.
- Ceburnis D and Steinnes E** (2000) Conifer Needles As Biomonitoring of Atmospheric Heavy Metal Deposition: Comparison With Mosses and Precipitation, Role of The Conifer. *Atmospheric Environment*, 34: 4265-4271.
- Ceburnis D, Rühling Å and Kviatkus K** (1997). Extended Study of Atmospheric Heavy Metal Deposition in Lithuania Based on Moss Analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 47 (2): 135-152.
- Crum H A** (2001) *The Structural Diversity of Bryophytes*. University of Michigan Herbarium, Ann Arbor, Michigan, USA.
- Cucu-Man S, Mocanu R, Culicov O, Steinnes E and Frontasyeva M** (2004) Atmospheric Deposition of Metals in Romania Studied by Biomonitoring Using The Epiphytic Moss *Hypnum cupressiforme*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84 (11): 845-854.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Çabuk H** (2009) Zonguldak Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Dağılımları, Mevsimsel Değişimleri ve Kaynakları. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 209 s.
- Çabuk H, Kılıç M S and Ören M** (2014) Biomonitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban and Industrial Environments of the Western Black Sea Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186 (3): 1515-1524.
- Çay S** (2014) Ağır Metal İyonlarıyla Kirletilmiş Toprakların Karadeniz Bölgesinde Yetişen Bazı Süs Bitkileri Kullanılarak Temizlenebilirliğinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Samsun, 129 s.
- ÇDR** (2015) Kocaeli İli 2015 Yılı Çevre Durum Raporu. Kocaeli Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, 199 sayfa.
- Dağ A** (2014) *Cephalaria gigantea* (Ledeb.) Bobrov Bitkisinin Fenolik Bileşiklerinin HPLC-UV ile Aydınlatılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 41 s.
- Dallarosa J B, Mônego J G, Teixeira E C, Stefens J L and Wiegand F** (2005) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particles in The Metropolitan Area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39 (9): 1609-1625.
- De Martinis B S, Okamoto R A, Kado N Y, Gundel L A and Carvalho L R** (2002) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in A Bioassay-Fractionated Extract of PM₁₀ Collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36 (2): 307-314.
- Demirbaş A** (2004) Trace Element Concentrations in Ashes from Various Types of Lichen Biomass Species. *Energy Sources*, 26 (5): 499-506.
- Demircioğlu E, Sofuoğlu A and Odabasi M** (2011) Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Izmir, Turkey. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 39 (4): 319-327.
- Doğrul D** (2007) Kocaeli Çevresinde Atmosferik Ağır Metal Çökeliminin Liken ve Karayosunu Analizi Yöntemiyle Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 95 s.
- Doğrul Demiray A, Yolcubal İ, Akyol N H and Çobanoğlu G** (2012) Biomonitoring of Airborne Metals Using The Lichen *Xanthoria parietina* in Kocaeli Province, Turkey. *Ecological Indicators*, 18: 632-643.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Domínguez-González R, Romarís-Hortas V, García-Sartal C, Moreda-Piñeiro A, Del Carmen Barciela-Alonso M and Bermejo-Barrera P** (2010) Evaluation of An In Vitro Method to Estimate Trace Elements Bioavailability in Edible Seaweeds. *Talanta*, 82 (5): 1668-1673.
- Ekerbiçer Ü** (2011) Konya ili Sızma Kasabası Civa Yatakları Çevresindeki Doğal Bitkilerin Toprak Üstü ve Toprak Altı Kısımları İle Yetiştikleri Toprağın Civa ve Diğer Metal Element İçeriklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 105 s.
- Esen F, Cindoruk S S and Tasdemir Y** (2006) Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Site in Turkey. *Environmental Forensics*, 7 (4): 303-312.
- Fang G C, Wu Y S, Chang C N and Ho T T** (2006) Retracted: A Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Concentrations and Source Identifications by Methods of Diagnostic Ratio and Principal Component Analysis at Taichung Chemical Harbor Near Taiwan Strait. *Chemosphere*, 64 (7): 1233-1242.
- Fang G C, Wu Y S, Fu P P C, Yang I L and Chen M H** (2004) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in The Ambient Air of Suburban and Industrial Regions of Central Taiwan. *Chemosphere*, 54 (4): 443-452.
- Fernandez J A and Carballeira A** (2001) A Comparison of Indigenous Mosses And Topsoils For Use in Monitoring Atmospheric Heavy Metal Deposition in Galicia (Northwest Spain). *Environmental Pollution*, 114: 431-441.
- Fernández J A, Ederra A, Núñez E, Martínez-Abaigar J, Infante M, Heras P and Carballeira A** (2002) Biomonitoring of Metal Deposition in Northern Spain by Moss Analysis. *Science of the Total Environment*, 300 (1): 115-127.
- Fernández J A, Rey A and Carballeira A** (2000) An Extended Study of Heavy Metal Deposition in Galicia (NW Spain) Based on Moss Analysis. *Science of the Total Environment*, 254 (1): 31-44.
- Fialkowski W and Newman W A** (1998) A Pilot Study of Heavy Metal Accumulations in A Barnacle from The Salton Sea, Southern California. *Marine Pollution Bulletin*, 36 (2): 138-143.
- Ford J, Landers D, Kugler D, Lasorsa B, Allen-Gil S, Crecelius E and Martinson J** (1995) Inorganic Contaminants in Arctic Alaskan Ecosystems: Long-Range Atmospheric Transport or Local Point Sources. *Science of the Total Environment*, 160: 323-335.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Fuji T** (Ed.) (2015) *Ion/Molecule Attachment Reactions: Mass Spectrometry*. Springer.
- Galuszka A** (2007) A Review of Geochemical Background Concepts and An Example Using Data From Poland. *Environmental Geology*, 52 (5): 861-870.
- Glime J M** (2007) *Ecophysiology of Development: Protonema*. Bryophyte Ecology, 1: 35-46.
- Gradstein S R, Churchill S P and Salazar Allen N** (2001) Guide to the Bryophytes of Tropical America. *Memoirs of the New York Botanical Garden*, 86: 1-577.
- Griffin R D** (2007) *Principles of Air Quality Management*, Second Edition, CRC press, Taylor and Francis Group, USA.
- Güler Ş** (2014) İlaç Analizlerinde Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Uygulamaları. *Bitirme Ödevi*, Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Kayseri, 70 s.
- Halleraker J H, Reimann C, de Caritat P, Finne T E, Kashulina G, Niskavaara H and Bogatyrev I** (1998) Reliability of Moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as a Bioindicator of Atmospheric Chemistry in The Barents Region: Interspecies and Field Duplicate Variability. *Science of the Total Environment*, 218 (2): 123-139.
- Harmens H, Buse A, Büker P, Norris D, Mills G, Williams B and Steinnes E** (2004). Heavy Metal Concentrations in European Mosses: 2000/2001 Survey. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49 (1): 425-436.
- Hazer Y** (2015) *Bryum capillare* Hedw., *Sphagnum palustre* L. ve *Thamnobryum alopecurum* (Hedw.) Gangulee'nin Doku Kültürü Yöntemleriyle Çoğaltılması, Biyolojik Aktivite ve Fenolik İçeriklerinin Tesbiti. *Doktora Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 150 s.
- Herpin U, Berlekamp J, Markert B, Wolterbeek B, Grodzinska K, Siewers U, Lieth H and Weckert V** (1996) The Distribution of Heavy Metals in A Transect of The Three States the Netherlands, Germany and Poland, Determined With The Aid of Moss Monitoring, *The Science of the Total Environment*, 187: 185-198.
- Holoubek Kořínek P, Šeda Z, Schneiderová E, Holoubková I, Pacl A and Čáslavský J** (2000) The use of Mosses And Pine Needles to Detect Persistent Organic Pollutants at Local and Regional Scales. *Environmental Pollution*, 109 (2): 283-292.
- Hong H, Yin H, Wang X and Ye C** (2007) Seasonal Variation of PM₁₀-Bound Pahs in The Atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research*, 85 (3): 429-441.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Iodice P, Adamo P, Capozzi F, Di Palma A, Senatore A, Spagnuolo V and Giordano S** (2016) Air Pollution Monitoring Using Emission Inventories Combined With the Moss Bag Approach. *Science of the Total Environment*, 541: 1410-1419.
- Kang S J, Kim S H, Liu P, Jovel E and Towers G H N** (2007) Antibacterial Activities of Some Mosses Including *Hylocomium splendens* from South Western British Columbia. *Fitoterapia*, 78 (5): 373-376.
- Karaköse A** (2012) Piyasada Bulunan Bebek Gıdalarında Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Yöntemi (YPSK) ile Patulin Tayini. *Yüksek Lisans Tezi*, Hitit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çorum, 75 s.
- Kara U M** (2016) Kocaeli İli Ev Tozu Örneklerinde Kalıcı Organik Kirlenmelerin Seviyeleri ve Maruziyetlerinin Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli, 97 s.
- Kılıç E, Köseoğlu F ve Yılmaz H** (1997) *Enstrümental Analiz İlkeleri*. Bilim Yayıncılık, ISBN: 975-55-041-6, 849 s.
- Kılıç Ö, Dinçer E A ve Erbaş M** (2017) Gıdalarda Polisiklik Aromatik Hidrokarbon Bileşiklerinin Bulunuşu ve Sağlık Üzerine Etkileri. *Gıda*, 42 (2): 127-135.
- Kılıç S M** (2012) Endüstriyel Kaynaklı Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Biyoindikatör Karayosunları İle Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 104 s.
- Koçer F** (2015) Betulaceae Familyası Duyarlı Hastalarda *Alnus orientalis* (Doğu Kızılağacı) Decne. Polenine Karşı Gösterilen IgE Reaktivite Profilinin Belirlenmesi ve Majör Alerjenlerinin Saflaştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 117 s.
- Koz B and Cevik U** (2014) Lead Adsorption Capacity of Some Moss Species Used for Heavy Metal Analysis. *Ecological Indicators*, 36: 491-494.
- Lee C S L, Li X, Zhang G, Peng X and Zhang L** (2005) Biomonitoring of Trace Metals in The Atmosphere Using Moss (*Hypnum plumaeforme*) in the Nanling Mountains and the Pearl River Delta, Southern China. *Atmospheric Environment*, 39 (3): 397-407.
- Markert B A, Breure A M and Zechmeister H G** (2003) Definitions, Strategies and Principles for Bioindication/Biomonitoring of The Environment. *Trace Metals and Other Contaminants in the Environment*, 6: 3-39.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Martin M H and Coughtrey P J** (1982) *Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Land and Air (Pollution Monitoring Series)*. Applied Science Publishers, London. 486 p. DOI: 10. 1007/978-94-009-7352-7.
- Migaszewski Z M, Galuszka A, Crock J G, Lamothe P J and Dolegowska S** (2009) Interspecies and Interregional Comparisons of The Chemistry of Pahs and Trace Elements in Mosses *Hylocomium splendens* (Hedw.) BSG and *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. From Poland and Alaska. *Atmospheric Environment*, 43 (7): 1464-1473.
- Morgan N Y and Smith P D** (2010) *HPLC Detectors*. Corradini, D. (Ed.) Handbook of HPLC. Second Edition, CRC Press. 207-231 p. doi: 10. 1201/EBK1574445541-c7.
- Orliński R** (2002) Multipoint Moss Passive Samplers Assessment of Urban Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Concentrations Profile and Distribution Along Warsaw Main Streets. *Chemosphere*, 48 (2): 181-186.
- Ören M** (2004) Manyas Kus Gölü Çevresi ve Erdek Kapıda Yarımadası Karayosunları (=Musci) Florası. *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 125 s.
- Ören M** (2010) Batı Küre Dağları Briyotif Florası. *Doktora Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 317 s.
- Ötvös E, Kozák I O, Fekete J, Sharma V K and Tuba Z** (2004) Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Science of the Total Environment*, 330 (1): 89-99.
- Ötvös E, Pázmándi T and Tuba Z** (2003) First National Survey of Atmospheric Heavy Metal Deposition in Hungary by The Analysis of Mosses. *Science of the Total Environment*, 309 (1): 151-160.
- Özçelik A D** (2013) Gevne ve Dimçayı Vadileri (Antalya – Konya) Bryofit Florası. *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 211 s.
- Poikolainen J, Kubin E, Piispanen J and Karhu J** (2004) Atmospheric Heavy Metal Deposition in Finland During 1985–2000 Using Mosses As Bioindicators. *Sci. Total Environ.*, 318: 171–185.
- Puckett K J** (1988) Bryophytes and Lichenes as Monitors o Metal Deposition, Lichens, Bryophytes and Air Quality. *Bibliotheca Lichenologica*, 30: 231-267.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Reimann C, Niskavaara H, Kashulina G, Filzmoser P, Boyd R, Volden T, Tomilina O and Bogatyrev I** (2001) Critical Remarks on The Use of Terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for Monitoring of Airborne Pollution, *Environmental Pollution*, 113 (1): 41-57.
- Riley C M, Rosanske T W and Riley S R R** (2013) *Specification of Drug Substances and Products: Development and Validation of Analytical Methods* (Vol. 3). Maryville, MO Elsevier, 379 p.
- Ross H B** (1990) On the use of Mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for Estimating Atmospheric Trace Metal Deposition. *Water, Air and Soil Pollution*, 50 (1): 63-76.
- Ruhling A and Tyler G** (1968) An Ecological Approach to Lead Problem. *Botaniska Notiser*, 121 (3): 321-342.
- Rühling A and Tyler G** (1973) Heavy Metal Deposition in Scandinavia. *Water, Air and Soil Pollution*, 2 (4): 445-455.
- Sawant U J and Karadge B A** (2010) Antimicrobial Activity of Some Bryophytes (Liverworts and a Hornwort) From Kolhapur District, *Pharmacognosy Journal* 2 (16): 29-32.
- Saxena D K and Harinder** (2004) Uses of Bryophytes. *Resonance*, 9 (6): 56-65. doi:10.1007/BF02839221.
- Schofield W B** (2001) *Introduction to Bryology*. The Blackburn Press, Caldwell, USA, ISBN: 973-228-7077, 431 p.
- Sivashgil A** (2007) Gebze Dilovası'nda Partikül Madde Kirliliği; Kirletic Kaynakların Dökümü ve Partikül Madde Kanserojen PAH Analizi. *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 86 s.
- Skoog D A, Holler F J and Nieman T A** (1998) *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing: Philadelphia. 498 p.
- Snyder L R, Kirkland J J and Dolan J W** (2010) *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. John Wiley & Sons, 912 p.
- Song Y F, Wilke B M, Song X Y, Gong P, Zhou Q X and Yang G F** (2006) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Heavy Metals (HMs) as Well as Their Genotoxicity in Soil After Long-Term Wastewater Irrigation. *Chemosphere*, 65 (10): 1859-1868.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Steinnes E** (1995) A Critical Evaluation of The Use of Naturally Growing Moss to Monitor The Deposition of Atmospheric Metals. *Science of the Total Environment*, 160: 243-249.
- Suchara I and Sucharova J** (2004) Current Atmospheric Deposition Loads and Their Trends in the Czech Republic Determined by Mapping the Distribution of Moss Element Contents. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49: 503-519.
- Taylor H** (2000) *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*. 1st Edition Practices and Techniques, Academic Press, 294 p. eBook ISBN: 9780080508597.
- Thomas R** (2013) *Practical Guide to ICP-MS: a Tutorial for Beginners*. CRC Press. Third Edition. p.411.
- Topal T** (2014) Kocaeli Kent Ormanı ve Kocaeli Üniversitesi Umuttepe Kampüs Alanının Kuş Faunası. *Doktora Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 116 s.
- Tuncer M** (2008) *Protein Saflaştırma 1: Kromatografik Teknikler*. Mersin Üniversitesi Yayınları, ISBN: 978-9756-900215, s. 268.
- Uğur A, Özden B, Saç M M, Yener G, Altınbaş Ü, Kurucu Y and Bolca M** (2004) Lichens and Mosses for Correlation Between Trace Elements and ²¹⁰Po in the Areas Near Coal-Fired Power Plant at Yatağan, Turkey. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259: 87-92.
- Uğuz U** (2007) Karabük Demir Çelik İşletmeleri (Kardemir)'in Çevrede Oluşturduğu Ağır Metal Birikiminin Biyomonitör Olan Karayosunları (MOSES) Üzerinden Araştırılması. *Bilim Uzmanlığı Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 71 s.
- Ulutaş K** (2010) Gebze Ortam Havasındaki Partikül Maddenin Ağır Metal İçeriğinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 98 s.
- URL-1**<<http://www.kocaeli.bel.tr/icerik/kocaelisharp8217nin-sosyo-ekonomik-yapisi/320/9813> > , Ziyaret tarihi: 14.03.2017.
- URL-2**<<http://artmer.beun.edu.tr/icerik/7/induktif-eslemeli-plazma-kutle-spektrometresi-icp-ms.html> > , Ziyaret tarihi: 12.04.2017.
- Uyar G, Avcil E, Ören M, Karaca F and Öncel M S** (2009) Determination of Heavy Metal Pollution in Zonguldak (Turkey) by Moss Analysis (*Hypnum cupressiforme*). *Environmental Engineering Science*, 26 (1): 183-194.
- Uyar G, Ören M, Yıldırım Y and Öncel S** (2008) Biomonitoring of Metal Deposition in The Vicinity of Ereğli Steel Plant in Turkey. *Environmental Forensics*, 9 (4): 350-363.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Üstbaş Y, Taşan M ve Geçgel Ü** (2009) Trakya Bölgesinde Üretilen Ayçiçeği Tohumu (*Helianthus annuus* L.) Yağlarında Bakır, Demir, Kadmiyum ve Kurşun İçeriklerinin Belirlenmesi. *Journal of Tekirdağ Agricultural Faculty*, 6 (1): 55-63.
- Viskari E L, Kössi S and Holopainen J K** (2000) Norway Spruce and Spruce Shoot Aphid as Indicators of Traffic Pollution. *Environmental Pollution*, 107 (3): 305-314.
- West B M** (2004) *A Primer for ICP-Mass Spectrometry*, Labmedicine, 35 (12): 745-747.
- Wolterbeek H T, Kuik P, Verburg T G and Thöni L** (1995) Moss Interspecies Comparisons in Trace Element Concentrations. *Environmental Monitoring and Assessment*, 35 (3): 263-286.
- Yarcı C ve Altay V** (2016) Kocaeli ve Çevresindeki Tarım Alanlarının Yabani Ot Florası. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 9(2): 148-171.
- Yücel D** (2010) Sakarya İli Sanayi Bölgesinin Yakın Çevresinde ve Şehir Merkezinde Oluşturduğu Atmosferik Ağır Metal Birikim Seviyelerinin Bir Biyomonitör Karayosunu (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) ve Toprak Örnekleri Üzerinden Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, Zonguldak, 103 s.
- Zechmeister G H, Riss A and Hanus-Illnar A** (2004) Biomonitoring of Atmospheric Heavy Metal Deposition by Mosses in the Vicinity of Industrial Sites. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49 (1): 461-477.
- Zeydan Ö ve Yıldırım Y** (2007) Zonguldak Bölgesinde Çevre Sorunlarının Nedenleri ve Çözüm Önerileri. I. *Karadeniz'de Sanayileşme ve Çevre Sempozyumu*, Trabzon, 329-340.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Malatya'nın Darende ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Darende'de, lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında başladığı Bülent Ecevit Üniversitesi Biyoloji Bölümü'nde bir yıl İngilizce hazırlık okuyup 2014 yılında mezun oldu. 2014 yılından bu yana Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans öğrencisi olarak araştırmalarına devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ:

Adres : Bülent Ecevit Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü,
Zonguldak/Türkiye.

Telefon : (538) 247 72 86

E-posta : glsmince4@gmail.com