

**KARABÜK DEMİR ÇELİK İŞLETMELERİ (KARDEMİR)'İN ÇEVREDE
OLUŞTURDUĞU AĞIR METAL BİRİKİMİNİN BİYOMONİTÖR OLAN
KARAYOSUNLARI (MOSES) ÜZERİNDEN ARAŞTIRILMASI**

Ulaş UĞUZ

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyoloji Anabilim Dalında

Bilim Uzmanlığı Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

ZONGULDAK

Ocak 2007

KABUL:

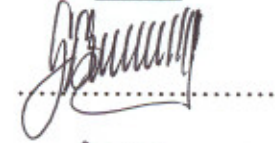
Ulaş UĞUZ tarafından hazırlanan “KARABÜK DEMİR-ÇELİK İŞLETMELERİ (KARDEMİR)’ İN ÇEVREDE OLUŞTURDUĞU AĞIR METAL BİRİKİMİNİN BİYOMONİTÖR OLAN KARAYOSUNLARI (MOSES) ÜZERİNDEN ARAŞTIRILMASI” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalında Bilim Uzmanlığı Tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir. 24/01/2007

Başkan: Yrd. Doç. Dr. Güray UYAR (ZKÜ)

Üye : Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIM (ZKÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKYÜZ (ZKÜ)

İmzası

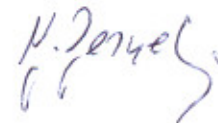


ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2007

Doç. Dr. Mustafa SÖZEN Y.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖZET

Bilim Uzmanlığı Tezi

KARABÜK DEMİR-ÇELİK İŞLETMELERİ (KARDEMİR)' İN ÇEVREDE OLUŞTURDUĞU AĞIR METAL BİRİKİMİNİN BİYOMONİTÖR OLAN KARAYOSUNLARI (MOSESSES) ÜZERİNDEN ARAŞTIRILMASI

Ulaş UĞUZ

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Güray UYAR

Ocak 2007,71 sayfa

Bu çalışma Karabük Demir Çelik İşletmeleri (KARDEMİR)'in çevrede oluşturduğu ağır metal birikimin biyomonitör olan karayosunları (mosses) üzerinden araştırılması amacıyla 2006 yılının 3 aylık periyodunda gerçekleştirilmiştir. KARDEMİR çevresindeki 19 örneklem istasyonuna ıslak ve kuru birikimi ölçmek amacıyla karayosunu çantaları yerleştirilmiştir. Çantalar içerisindeki Hypnum cupressiforme örneklerine yaş yakma metodu uygulanıp, çalışma süresi içerisindeki atmosferik ağır metal birikim değerleri ICP-MS (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi) ile ölçülmüştür. Analiz sonuçlarına göre bölgede birikim gösteren Cr, Co, Cd, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Al ve Fe metallerinin her biri için kirlilik haritaları üzerinden bölgesel kirlilik ve bu kirliliğe KARDEMİR'in etkisi yorumlanmıştır. Birikim değerlerine göre bölgedeki ağır metal konsantrasyonunun büyüklük sıralaması yapıldığında Fe>Al>Mn>Pb>Zn>As>Cu>Ni>Cr>Co>Cd ilişkisi ortaya çıkmaktadır. KARDEMİR'e en yakın istasyonlarda her metal için en büyük değerlerin tespit edilmesi, bölgedeki ağır metal kirlenmesinin en önemli kaynağının

ÖZET (Devam ediyor)

KARDEMİR olduğunu göstermiştir. Ayrıca her metal için ıslak ve kuru birikim miktarları değerlendirilerek Mn ve Zn dışındaki elementlerin ıslak örneklerdeki birikimlerinin kuru örneklerdeki birikimden fazla olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Ağır Metal Birikimi, KARDEMİR, Karayosunu, Biyomonitör, Islak ve Kuru Birikim

Bilim Kodu: 401.03.03

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

AN INVESTIGATION ON HEAVY METAL BIOMONITORING WITH MOSSES IN THE SURROUNDINGS OF KARABÜK IRON-STEEL PLANT (KARDEMİR)

Ulaş UĞUZ

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biology**

**Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Güray UYAR
January 2007, 71 pages**

This study was performed during three months period in 2006 with the purpose of investigation on heavy metal biomonitoring with mosses in the surroundings of Karabük Iron-Steel Plant (KARDEMİR). Moss bags were placed in 19 sample stations around KARDEMİR to measure wet and dry deposition. Wet digestion method was applied to *Hypnum cupressiforme* samples in the bags and then the rate of atmospheric heavy metal during working time was measured by ICP-MS. According to the obtained results, regional pollution based on the pollution maps for each metals, Cr, Co, Cd, As, Cu, Ni, Zn, Pb, Mn, Al and Fe, which show accumulation in the region; and the effect of KARDEMİR on this pollution were evaluated. When heavy metal concentration in the region was put in an order based on their accumulation rate, a relationship such as Fe>Al>Mn>Pb>Zn>As>Cu>Ni>Cr>Co>Cd was found out. Determination of the highest rate of each metals in the stations which were the closest to KARDEMİR demonstrated that KARDEMİR was the most important source of heavy metal pollution in the region. In addition, it was seen that accumulation of metals, except Mn and Zn, in the wet samples

ABSTRACT (Continued)

was higher than it was in dry samples by evaluating the rate of wet and dry deposition for each metals.

Keywords: Heavy Metal Deposition, KARDEMİR, Moss, Biomonitor, Wet and Dry Deposition.

Science Code: 401.03.03

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca her konuda fikir ve yardımlarını benimle paylaşan ve bu çalışmanın yürütülmesi esnasında beni her zaman destekleyen, danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Güray UYAR'a (ZKÜ); tezin arazi çalışmaları ve yazım aşamasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Muhammet ÖREN'e (ZKÜ); çalışmanın istatistiki yorumları sırasında görüşlerinden faydalandığım Arş. Gör. Ferhat MATUR'a (ZKÜ); tez yazım aşamasındaki desteğinden dolayı Arş. Gör. Ersin AKINCI'ya (İYTE); başladığım her çalışmanın sonuçlanmasına kadar aynı heyecanı benimle paylaşan ve bu tez çalışması süresince desteğini her zaman hissettiğim Uzman Biyolog Betül KAYBOLMAZ'a, hayatım boyunca bana verdikleri güçle, her başarımda en büyük paya sahip anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
 BÖLÜM I GİRİŞ	 1
1.1 AĞIR METALİN TANIMI ve KAYNAKLARI	1
1.2. BİYOLOJİK MONİTÖRLER VE ÖZELLİKLERİ	3
1.3. AĞIR METAL BİRİKİM ÇALIŞMALARINDA KARAYOSUNLARININ KULLANIMI	4
1.4 METOT SEÇİMİ	5
1.4.1. Yerel Örnek Kullanma	5
1.4.2. Transplante Örneklemeye ve Karayosunu Çantalarını Kullanma	5
1.4.2.1 Transplante Örneklemeye	5
1.4.2.2. Karayosunu Çantaları	6
1.5. AĞIR METALLERİN BİTKİYE ALINIM MEKANİZMASI	7
1.5.1 Partiküler Tuzak	7
1.5.2 İyon Değişim Mekanizması	7
1.6 KARAYOSUNLARINDAKİ ELEMENT MİKTARINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	8
1.7 AĞIR METALLERİN EKOSİSTEMLER ÜZERİNDEKİ ZARARLARI	9
1.7.1 Kurşun	10
1.7.2 Kadmiyum	11
1.7.3 Nikel	11
1.7.4 Bakır	12

İÇİNDEKİLER (Devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.7.5 Krom	12
1.7.6 Çinko	13
1.7.1 Arsenik	13
1.7.8 Kobalt.....	14
1.7.9 Manganez	15
1.7.10 Alüminyum	15
1.7.11 Demir.....	16
1.8 ÇALIŞMANIN AMACI.....	16
 BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOT	 18
 2.1 ÇALIŞMA ALANI VE ÖRNEKLEME BÖLGELERİNİN BELİRLENMESİ	 18
2.2 KARAYOSUNU ÇANTALARININ HAZIRLANMASI	19
2.3 BİTKİ ÖRNEKLERİNİN AĞIR METAL ANALİZİ İÇİN HAZIRLANMASI	20
2.4 ICP-MS (ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA KÜTLE SPEKTROMETRESİ).....	20
2.4.1 ICP-MS'in Enstrümantal Özellikleri.....	21
2.4.2 ICP-MS'in Genel Anlamda İşleyişi	21
2.4.3 Elementel Analiz Uygulamaları	22
2.5 KİRLİLİK HARİTALARININ ÇIKARILMASI	22
2.5.1 Natural Neighbor Interpolation (Doğal Komşuluk İnterpolasyon Tekniği) ...	23
2.6 İSTATİKSEL ANALİZLERİN YAPILMASI	24
 BÖLÜM 3 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN TANITILMASI	 25
 3.1 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN KONUMU.....	 25
3.2. ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN COĞRAFİK YAPISI	25
3.3 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN JEOLJİSİ.....	26
3.4 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN İKLİMİ.....	26
3.4.1 İklimsel Veriler	26
3.4.2 Biyoiklimsel Sentez	28

İÇİNDEKİLER (Devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4 BULGULAR	30
4.1 ÖRNEK İSTASYONLARIN LİSTESİ	30
4.2 ANALİZİ YAPILAN ELEMENTLERİN BİRİKİM MİKTARLARI	34
BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
5.1 DEMİR BİRİKİMİ	42
5.2 NİKEL BİRİKİMİ	44
5.3 KADMIYUM BİRİKİMİ	45
5.4 ARSENİK BİRİKİMİ	47
5.5 KROM BİRİKİMİ	48
5.6 MANGANEZ BİRİKİMİ	50
5.7 ÇİNKO BİRİKİMİ	51
5.8 ALÜMİNYUM BİRİKİMİ	53
5.9 BAKIR BİRİKİMİ	55
5.10 KURŞUN BİRİKİMİ	56
5.11 KOBALT BİRİKİMİ	58
BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Karabük harita üzerinde gösterilmesi.....	18
2.2 ICP-MS in şematik gösterimi	22
2.3 Thiessen poligonu.....	24
3.1 Karabük ilinin ombro-termik iklim diyagramı.....	27
3.2 Karabük iline ait rüzgar gülü.....	29
4.1 Örneklerin konulduğu istasyonlar.....	31
5.1 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen demir (Fe) kirlilik haritası.....	43
5.2 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen nikel (Ni) kirlilik haritası.....	45
5.3 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kadmium (Cd) kirlilik haritası	46
5.4 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen arsenik (As) kirlilik haritası.....	48
5.5 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen krom (Cr) kirlilik haritası.....	49
5.6 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen manganez (Mn) kirlilik haritası	51
5.7 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen çinko (Zn) kirlilik haritası	52
5.8 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen alüminyum (Al) kirlilik haritası.....	54
5.9 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen bakır (Cu) kirlilik haritası	56
5.10 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kurşun (Pb) kirlilik haritası.....	57
5.11 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kobalt (Co) kirlilik haritası	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
5.12 Ortalama birikim değeri en yüksek olan 4 elementin yüzdelik değerleri.....	59
5.13 Islak ve kuru örneklerin Mn değerleri açısından ilişkisi	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1 Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırması (G: Gerekli, K: Kirletici).....	2
3.2 Karabük meteoroloji istasyonuna ait iklimsel veriler.....	28
4.1 İstasyon bilgileri	32
4.2 Örneklerin konulduğu istasyonlar.	34
4.3 Toplanan örneklerdeki Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe birikim sonuçları.	35
4.3 Toplanan örneklerdeki Mn, Ni, Pb, Zn, As birikim sonuçları.....	36
4.4 Çalışma periyodu süresince örneklerdeki Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe net birikim değerleri.....	38
4.5 Çalışma periyodu süresince örneklerdeki Mn, Ni, Pb, Zn, As net birikim değerleri.	39
4.6 İstasyonların tümünde kuru birikime maruz bırakılan örneklerin maksimum, minimum ve ortalama değerleri.....	40
4.7 İstasyonların tümünde ıslak birikime maruz bırakılan örneklerin maksimum, minimum ve ortalama değerleri.....	40
5.3 Avrupa'nın çeşitli ülkelerindeki ağır metal birikim değerleri.	42
5.2 Islak ve kuru birikim değerlerinin karşılaştırılması (n: örnek sayısı, Ort: ortalama, S.D: Standart sapma).	60
5.3 Korelasyon analiz sonuçları.....	61
5.4 Regresyon analiz sonuçları.....	61
5.5 Ağır metallerin bölgesel ilişkileri	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

a	: Meteoroloji istasyonunun adı
Ag	: Gümüş
Al	: Alüminyum
As	: Arsenik
b	: İstasyonda rasat yapılan zaman aralığı
c	: İstasyonun deniz seviyesinden yüksekliği
Cd	: Kadmiyum
Co	: Kobalt
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
d	: Yıllık ortalama toplam yağış miktarı
e	: Yıllık ortalama sıcaklık
f	: En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalaması
Fe	: Demir
g	: En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalaması
Hg	: Civa
m	: En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalaması
M	: En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalaması
Mn	: Manganez
Mo	: Molibden
Ni	: Nikel
P	: Yıllık yağış miktarı
Pb	: Kurşun
PE	: Yaz yağışı ortalaması
Pt	: Platin
Q	: Yağış-sıcaklık emsali
S	: Kurak devre
Sn	: Kalay

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam ediyor)

Tl	: Talyum
U	: Uranyum
V	: Vanadyum
W	: Tungsten
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkon

KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ATP	: Adenosintrifosfat
DNA	: Deoksiribonükleik asit
E	: East: Doğu
ENE	: East North East: Doğu Kuzey Doğu
ESE	: East South East: Doğu Güney Doğu
GPS	: Global Positioning System: Dünya Çapında Konumlandırma Sistemi
ICP	: Inductively Coupled Plasma: Endüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrophotometer:Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	: Optik emisyon spektrometrisi
IDW	: Inverse Distance Weighting Interpolation: Uzaklıkla Ters Orantılı Ağırlıkta İnterpolasyon
İ.K.S.Y	: İlkbahar-Kış-Sonbahar-Yaz
IÖ	: Islak örnek
KARDEMİR	: Karabük Demir Çelik İşletmeleri
KÖ	: Kuru örnek
MS	: Kütle spektrometresi
n Kr	: Kuru örnek sayısı
n Is	: Islak örnek sayısı
N	: North: Kuzey
NAA	: Nötron aktivasyon analizi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (Devam ediyor)

NE	: North East: Kuzey Doğu
NNE	: North North East: Kuzey Kuzey Doğu
NNW	: North North West: Kuzey Kuzey Batı
NW	: North West: Kuzey Batı
S	: South: Güney
SD	: Standart Deviation: Standart sapma
SE	: South East: Güney Doğu
SSE	: South South East: Güney Güney Doğu
SSW	: South South West: Güney Güney Batı
SW	: South West: Güney Batı
WHO	: World Health Organization: Dünya Sağlık Örgütü
W	: West: Batı
WSW	: West South West: Batı Güney Batı
WNW	: West North West: Batı Kuzey Batı

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 AĞIR METALİN TANIMI ve KAYNAKLARI

Bu yüzyılın ortalarına kadar ağır metallerin büyük kısmı, fosil enerji kaynakları ve yenilenemeyen ham maddeler olarak yer kürenin derinliklerinde bulunmaktaydılar. Endüstriyel, evsel ve taşıt kullanımının gereksinim duyduğu hammadde talebi arttıkça, madenlerin ve fosil yakıtların aşırı kullanımı ile birlikte ağır metallerin dağılımı da artmıştır.

Hava kirlenmesi; endüstriyel gelişmenin bir sonucu olarak hava kalitesinde istenmeyen değişikliklerin oluşmasıdır. Bu değişikliğe, baca dumanlarındaki istenmeyen gazlar, partiküller, radyoaktif maddeler ve ağır metaller gibi birçok kirletici sebep olmaktadır [1].

Ağır metal başlığı altında toplanan ve özgül ağırlıkları 5 g/cm^3 ’ ten daha fazla olan elementler ve onların iyonları, periyodik cetvelin geçiş elementleri olarak tanınan geniş bir gruba aittirler. Bunlardan bazıları tarımda iz elementler veya mikro besin maddeleri olarak tanımlanmaktadır [2]. Ekolojik açıdan metaller arasında önemli olan 19 element dikkati çekmektedir. Çizelge 1.1’ de görülen ağır metaller hayvan ve bitkiler için mikro besin maddesi olabildikleri gibi aynı zamanda toksik maddelerdir. Toksisite kavramı metalden metale değişebildiği gibi organizmadan organizmaya da değişebilmektedir. Ağır metaller, polisiklik aromatik veya halojenik organik bileşikler antropojenik kaynaklardan katı veya gaz formlarında çevreye yayılmaktadırlar ve etkileri her seferinde daha da belirginleşmektedir. Bu çeşit kimyasal maddelerin önemli bir grubu ağır metal dağılımına sebep olurlar ve bütün ekosisteme girerler. Spesifik elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak bitkilerde, hayvanlarda ve insanlarda akut veya kronik rahatsızlıkların oluşumuna öncülük ederler [3].

Çizelge 1.1 Önemli ağır metallerin ekolojik sınıflandırması (G: Gerekli, K: Kirletici) [4].

Element	Özgül Ağırlık g/cm ³	Bitki ve Hayvan için Gereklilik	Kirletici Olup Olmadığı
Ag (gümüş)	10,5	-	K
Cd (kadmiyum)	8,7	-	K
Cr (krom)	7,2	G	K
Co (kobalt)	8,9	G	K
Cu (bakır)	8,9	G	K
Fe (demir)	7,9	G	K
Hg (civa)	13,6	-	K
Mn (manganez)	7,4	G	-
Pb (kurşun)	11,3	-	K
Mo (molibden)	10,2	G	K
Ni (nikel)	8,9	G	K
Pt (platin)	21,5	-	-
Tl (talyum)	11,9	-	K
Sn (kalay)	7,3	-	K
U (uranyum)	19,1	G	K
V (vanadyum)	6,1	G	K
W (tungsten)	19,3	G	K
Zn (çinko)	7,1	G	K
Zr (zirkon)	6,5	-	-

Ağır metallerin ana kaynakları güç istasyonları, evsel ısınma sistemleri, motorlu taşıtlar, enerji, gübre, demir-çelik, şeker, çimento, petrokimya ve metal endüstrileridir. Ayrıca aşırı gübre ve tarım ilacı kullanımı nedeniyle tarım da temel kirletici sektörler arasına katılmıştır. Bu yolla sadece yüzey ve yeraltı suları kirlenmekle kalmamakta, aynı zamanda besinler de kirlilik taşıyıcısı olmaktadır [5].

Sonuç olarak ağır metallerin toprakta ve organizmalarda birikiminin besin zincirinin belirli halkalarında etkileri önceden görülemeyebilir [6].

Günümüzde ağır metallerin sağlık ve çevre sorunlarına yol açtığı ve son 30-40 yıldır insan sağlığı ve çevresel birçok sorunun ağır metallerin etkilerine bağlı olduğu bilinmektedir [7]. Bu yüzden ağır metal birikiminin yakın takibini yapmak gereklidir. Birçok endüstrileşmiş ülkeler bu konuda değişik izleme programlarını takip etmektedirler. Son yıllarda makul fiyatlarla geniş alanlar üzerinde ağır metal kirliliğini belirleyen ve biyolojik sistemlerle bütünleşmiş formların içinde, ağır metal birikimlerini gözlemleyebilecek biyolojik monitörlerle yapılan araştırma metotları bulunmaktadır [6].

1.2. BİYOLOJİK MONİTÖRLER VE ÖZELLİKLERİ

Hava kirliliği havadaki kirleticileri direkt ölçme metoduyla, kirleticilerin yayılımını gösteren bazı yapısal modeller veya biyomonitörler kullanılarak izlenebilmektedir [8].

Direk ölçüm kirleticilerin seviyesi hakkında objektif bilgiler sağlar fakat bunlar pahalıdır ve küçük konsantrasyonları saptamada kontaminasyon riski taşır. Modeller, geniş alanlar hakkında bilgiler sağlar ve gelecekteki hava kalitesi tahminleri hakkında bilgi üretmekte kullanılır. Ancak doğruluğu, modelin yapısında kullanılan verilerin kalitesine bağlıdır. Biyomonitörler hem kirleticilerin miktarları hakkında, hem de biyomonitör canlılar üzerindeki etkileri ve durumları hakkında bilgiler sağlar. Biyomonitör kullanılan metotlar hızlı ve ucuz olmasına karşın, kirleticilerin birikimi ve hava kalitesi hakkında yaklaşık bilgiler sağlamaktadır.

Martin ve Coughtrey (1982) [9] metal birikiminin uygun biyolojik monitörleri için kriterleri şöyle açıklamışlardır:

1. Organizma ölçülebilir miktarda metal birikimi yapabilme yeteneğinde olmalıdır.
2. Organizma veya onun ilgili parçalarının hem miktarsal hem de dağılım olarak örneklenebilir düzeyde olması gerekir.
3. Yıl boyunca sağlanabilmeli ya da çalışmanın bütün periyodu için nispeten toplama kolaylığı olmalıdır.
4. Organizma, farklı seviyelerde birikim veya alım yapabilmeli ve bu seviyeler; ilgili kirleticinin havadaki konsantrasyonu ile depolanan oranları arasında miktarsal olarak birbirini destekler düzeyde olmalıdır.
5. Havadan gelen diğer kontaminasyonlara karşı, organizma bunları alacak kadar büyük ve hedef olmamalıdır.

6. Tekrarlanabilir olması mutlaka gereklidir.
7. Örneklerin toplanması ve analizlerin maliyeti kabul edilebilir düzeyde olmalıdır.

İyi biyomonitörler; kirleticileri havadan aynı yolla ve aynı derecede farklı koşullar altında yapılarında biriktirmektedirler [10, 11]. Kirleticilerin seviyesindeki artışın bir ölçütü olarak risk sınırları belirlenmiş olup, bu amaçla kullanılan organizmanın türleri sık bulunmasının yanında yıl boyunca aynı alandan toplamak için kolay ulaşılabilir de olmalıdır. Bunlar için standart örnekleme ve analiz metotları kullanılmalıdır.

Çalışılan ekosistemin, çalışılan kısımdaki kirleticilerle ilişkisini belirlemek için ekosistemin önceki özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir [12]. Önceki birikim düzeyleri dikkate alınarak, esas kirlenmeye sebep olan faktörler daha kolay belirlenebilmektedir. [11]. Farklı kirleticilerin önceki birikim düzeyleri bitki türleri arasında da değişim göstermektedir. Bu yüzden kirleticileri atmosferden doğrudan bünyelerine değişik mekanizmalarla bol miktarda alabilen karayosunları ve likenler gibi biyomonitör bitkilerin bilhassa dikkate alınması gerekmektedir [13, 14].

1.3. AĞIR METAL BİRİKİM ÇALIŞMALARINDA KARAYOSUNLARININ KULLANIMI

Karayosunları, karasal ekosistemlerdeki ağır metal birikimini saptamada kullanılan önemli biyomonitörlerdendir. Çünkü karayosunları kökleri, iletim demetleri ve kütiküler yapıları olmayan basit yapılı bitkiler olmaları sebebiyle suyu tüm yüzeyleri ile alırlar. Karayosunlarında suyun alınımı, geniş yüzey-hacim oranı ve büyük oranda suyun yapraklar ve gövde arasındaki kılcal yapılarda biriktirebilmesi nedeniyle kolaylaştırılmıştır. Karayosununun yüzeyinde nemli ve kuru birikimle biriktirilen ağır metaller bitkiye bu yolla geçerler. Ayrıca hücre duvarının yüksek katyon değişim kapasitesiyle de karayosunları büyük miktarda ağır metali bünyelerine alabilmektedirler.

Karayosunlarının, yüksek oranda ve kısa zamanda metal biriktirebilme yetenekleri, şehir merkezleri ve endüstriyel alanlarda yaşayabilmeleri ve üremeleri mümkündür. Ayrıca kontrollü koşullarda kültürleri yapılabilir [15]. Bu özelliklerinden dolayı geniş alanlarda metal birikiminin izlenmesinde düzenli olarak kullanılabilirler [13].

1.4 METOT SEÇİMİ

Bryofitlerde ağır metal birikiminin izlenmesinde, yerel türlerin mi yoksa transplante edilmiş türlerin mi kullanılacağı konusu önem taşımaktadır. Çünkü bu husus seçilecek türü direkt olarak etkiler ve bunun bir uzantısı olarak uygulanacak yöntemler de değişmektedir. Bryofitlerde ağır metal birikiminin izlenmesi için iki ana yaklaşım kullanılmaktadır.

1.4.1. Yerel Örnek Kullanma

Araştırma alanında doğal olarak bulunan bitkilerin örneklenmesi yöntemidir. Yerli bryofitler üzerine yapılan araştırmalarda geniş yayımlı pleurokarp karayosunları pratik bakış açısından tercih edilenlerdir. Yerli örnek kullanımında istenilen özellikler şunlardır [15]:

1. İzlemenin yapıldığı alanda çok sayıda bulunma.
2. Geniş coğrafik dağılım.
3. Havadan ve topraktan gelen ağır metaller arasında ayrım.
4. Örneklem kolaylığı.
5. Bitkilerin teşhis sorununun bulunmayışı.

1.4.2. Transplante Örneklem ve Karayosunu Çantalarını Kullanma

1.4.2.1 Transplante Örneklem

Transplantasyon, çalışılacak bitkilerin kirlenmemiş ve kontrollü bölgelerden şüpheli ya da bilinen kirlenmiş alanlara orijinal toprakları ile beraber belli bir süre için standartlaştırılmış koşullarda transfer edildikleri deneysel bir tekniktir. Transplantın etkileri ve diğer etkilere tepkileri, kontrollü bölgedekiler ile karşılaştırıldıktan ve bir zaman cetveli ile ölçüldükten sonra incelenebilir. Kirlenme seviyesi veya kirleticilerin yapısı hakkında doğru bir sonuca, kirlenmeye maruz kalma süresi de dikkate alınarak ulaşılabilir. Transplantları kullanarak havadaki metallerin gözlemlenmesi açısından bakılırsa, kirlenmeye maruz kalma periyodunun başında ve sonunda kirlenmenin dokuya olan etkilerinden ziyade dokulardaki kirlenme seviyeleri ölçülür. Transplante örnek kullanımında istenilen özellikler şunlardır [15]:

1. Yetiştirme ve bakım kolaylığı.
2. Kolay ve bol olarak elde edilebilirlik.
3. Zararlı ve hastalık kontrol probleminin bulunmayışı.
4. Standartlaştırılmış kültür ve maruz bırakma yöntemleri.
5. Genetik tekdüzelik (klonların bulunuşu).

1.4.2.2. Karayosunu Çantaları

1970'lerden bu yana karayosunları, aerosoller ve ıslak birikimdeki elementleri tutmada ve bu şekilde haftalık ve aylık periyotlarda lokal metal yükü hakkında bir dizi bilgi elde etmek için karayosunu çantalarında tutulurlar. Bu teknik karayosunlarından yoksun olan ve kısa dönemli etkilenmelerde çok sayıdaki örneklem bölgesindeki metal element kirliliğinin şiddeti hakkında hızlı ve ucuz tahminler sunabilen, yoğun kirlenmiş bölgelerde kısmen etkilidir. Karayosunu çantaları aynı zamanda doğal yaşayan pasif biyomonitörlerdeki birçok sınırlamanın üstesinden gelmeye yardımcı olur [16].

Karayosunu çantası tekniği başlangıçta karayosunlarını, onların kirlenmemiş habitatlarından toplamayı kapsar. Karayosunu temizlendikten sonra değişik bölgelerindeki elementler süzülür ve son olarak alanda uygun bir süre naylon ağlara bırakılır. Bu ağlar çalışma alanında plastik ip aracılığıyla serbestçe asılır. Standart bir yüksekliğin olması (genellikle 2m), işlek yollardan veya toz kaynaklarından uygun bir uzaklık ve çantaların üzerine sürgün veya yapraklardan damlama olmamasına dikkat edilir [16].

Bu tekniğin temeli karayosunlarının katyon değişim kapasitelerinin yüksek olmasına dayanır. Toplanan örneklerin çantalara konulmasından önceki asit uygulaması karayosunlarındaki metal iyonlarını temizler böylece bağlar proton yüklenir ve yağmur suundaki herhangi bir metal iyonu ile değişim yapabilecek en uygun şekle dönüşür [15].

Karayosunu çantaları kullanılarak metalleri yakalama, kirlenmeye maruz kalma zamanı ile direkt orantılıdır. Bu yöntemde *Sphagnum* sp. en popüler tür olarak bilinmesine karşın, *Hypnum cupressiforme*, *Pleurozium schereberi* ve *Rhytidiadelphus squarrosus*'u içeren birçok karayosunu türü karayosunu çantalarının hazırlanmasında kullanılır [16].

1.5. AĞIR METALLERİN BİTKİYE ALINIM MEKANİZMASI

Karayosunlarının yapısının büyük kısmı metallerden oluşur. Bu metaller hücre içerisine alınmazlar. Partiküler tuzak olarak adlandırılan bir metot ile bitki yüzeyine tutunur ve iyon değişim mekanizması ile hücreler arası boşlukta depo edilir.

1.5.1 Partiküler Tuzak

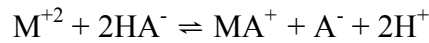
Karayosunu gametofitlerinin yüzeyleri girintili çıkıntılı yani pürüzlüdür. Küçük partikülleri yakalamaya yarayan bu yapıları ve çok sayıdaki küçük yaprakları ile karayosunları, metal içeren toprak ve kül partiküllerinin yakalanması için çok uygun bir ortam oluşturur.

1.5.2 İyon Değişim Mekanizması

Karayosunlarının duvarlarında metal iyonlarının bağlanabileceği iyon değişim bölgeleri bulunur. Bu bölgelerde bağlı metal iyonları vardır. Bu bağlı metal iyonları ile, partiküler tuzak yolu ile tutulan yapıya dahil olmayan iyonlar yer değiştirmektedirler.

Eğer bir karayosunu veya liken metal tuz solüsyonun içinde bulunursa o an iyon değişimi sorunu ortaya çıkar ve metabolik enerji harcamaya gerek duyulmadan bu olay aşağıda anlatıldığı gibi gerçekleşir.

Takip eden iyon değişim dengesinde metal iyonları artırılırken hidrojen iyonları da serbest bırakılır.



Buradaki M^{+2} giren metal iyonlarını, H^{+} serbest bırakılan hidrojen iyonlarını, HA iyon değişim bölgesindeki bağlı eksi yüklü fonksiyonel grubu, MA^{+} fonksiyonel gruba bağlı metal iyonlarını gösterir [17].

1.6 KARAYOSUNLARINDAKİ ELEMENT MİKTARINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Karayosunları nemli iklimlerde gelişen kriptogamlardır. Bazı özelleşmiş hücrelerle (leptoid ve hidroid gibi) gövdesel su iletimini gerçekleştirebilen 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. Bu çeşit bir su iletim sistemi olmayan ve metal iyonlarını tüm yüzeyleriyle alan Ektohidrik karayosunları ise biyomonitör olarak daha çok tercih edilir. Bunlar kirleticilerin izlenmesi için uygun olan birçok özelliğe sahiptirler [18,19]. Örneğin; gerçek kökleri olmadığından, besinleri ıslak ve kuru birikimle alırlar. Diğer başlıca özellikleri yavaş büyüme oranları, gelişmemiş iletim demetleri, yaşam sürelerindeki minimal morfolojik değişiklikler, uzun ömürlülük, geniş dağılım, kolay toplanabilirlik ve yıllık büyüme kısımlarının konsantrasyonunu belirleme imkanıdır.

Hava kirleticileri karayosunlarında sulu çözeltilerde, gaz formunda veya partiküllere bağlanarak depolanır. Kirleticilerin karayosunlarında birikimi bir dizi farklı mekanizmayı içerir. Bunlar partiküllerin tabakaları veya hücre yüzeyindeki tuzaklar, iyon değişim safhasına doğru hücrenin dış duvarlarındaki birleşme ve hücre içine metabolik olarak kontrollü geçiştir [20, 21].

Partiküllerin bağlanması partikülün boyutundan ve karayosununun yüzey yapısından etkilenir. İyon değişimi serbest katyon değişim bölgelerinin sayısı ve yapısından, hücrenin yaşından, büyüme koşullarından, sıcaklıktan, pH'tan, kirleticilerin yapısından ve süzülümünden etkilenen hızlı bir fiziko-kimyasal süreçtir. İyon değişim mekanizmasında anyonlar ve katyonlar hücre duvarındaki fonksiyonel organik guruplara bağlanırlar [22].

Kimyasal bileşimin birikimi, kirletici maddelerin birikimi üzerinde büyük etkiye sahiptir, çünkü karayosunlarının alışı verimliliği onlara özel elementlerle oldukça fazla değişim göstermektedir. [23] En yaygın ağır metallerin alışı verimliliği genellikle şu şekilde sıralanmaktadır; $Pb > Co, Cr > Cu, Cd, Mo, Ni, V > Zn > As$ [19].

Kirletici madde büyük oranda karayosunlarında nemli birikim yoluyla depolanmaktadır. Süzme ve biriktirme üzerinde etkili olan etmenler ise çökelmenin miktarı, sürekliliği ve

yoğunluğudur [23]. Kuru birikim nemli ortamdan kurak iklime doğru gidildikçe yükselmektedir [24, 25].

Karayosunları kirletici maddeleri yüzeyleriyle hücre duvarlarına bağlasalar veya biriktirseler bile elementlerin süzülümü bunlara bağlı olarak önemli derecede fark yaratmaktadır. Alandaki serbest katyon alışverişi için yarış olması alış verimliliği üzerinde etkili olmaktadır. Örneğin deniz tuzlarının ve asidik birikiminin, karayosunları tarafından metallerin absorpsiyonu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Vejetasyon ve toz kirliliğinin alış verimliliği üzerinde bölgesel farklılıklara neden olduğu saptanmıştır [26].

Yapılan çalışmalara göre elementlerin (örneğin; Pb, Cd, Co, Cu) birikimi bakımından en iyi ilişki, karayosunlarında kuru ve nemli birikim değerleri arasında görülmüştür. Nemli birikim sırasında alış verimliliğinin çok yüksek olduğu belirlenmiştir [23, 27].

1.7 AĞIR METALLERİN EKOSİSTEMLER ÜZERİNDEKİ ZARARLARI

Ağır metal kirliliğinin bir bölümünü oluşturan metaller fosil yakıtların yanması, endüstriyel işlemler, metal içerikli ürünlerin yakılması sonucu ortaya çıkar. Kirliliğe sebep olan endüstri türleri enerji, gübre, demir çelik, şeker, çimento, petrokimya, metal endüstrisi olarak sıralanabilir. Tüm bu etkinlikler kimyasal yan ürünler, partiküller ve toz ile hava, toprak ve suları kontamine ederler. Bunun dışında fosil yakıtların güç üretimi için yakılması, motorlu taşıtlarda, endüstriyel işlemlerde kullanımı ve katı atıkların yakma yoluyla yok edilmesi işlemleri de kirleticilere kaynak oluşturmaktadır.

Halk sağlığını geniş çapta olumsuz yönde etkileyen metaller arasında yaygın olarak bulunan Kurşun, Kadmiyum, Nikel, Civa, Bakır, Krom, Vanadyum ve Çinko önem taşımaktadır. Diğer metallerin bir kısmı insan yaşamında hayati role sahiptirler. Önemli bir kısmının konsantrasyonu ise insan sağlığını tehdit edecek boyutta olmadığında toksik etki göstermezler. Belirli limitlerin dışında bulunabilecek her türlü metal, insan sağlığı üzerinde akut yada kronik zararlı etkiler gösterebilir.

1.7.1 Kurşun

Kurşun (Pb^{++}), bütün dünyada doğal kaynaklar içinde çeşitli formlar halinde bulunan ve günümüzde en geniş çaplı ve düzenli olarak açığa çıkan ağır metallerden biridir. Motorlu taşıtların egzoz gazları, maden ocakları, metal işleyen tesisler, endüstriyel faaliyetler, kurşun ile kirlenmiş atık sular, sanayi atıkları ve tarımda gübreleme gibi pek çok etmen toprak ve bitkilerin maruz kaldığı kurşun kirlenmesinin başlıca sebepleridir [28].

Çevreyi kirleten en önemli kurşun kaynağı ise hava ile taşınan kurşundur. Bu hava kaynaklı metal partikülleri taşıtların egzoz gazlarından kaynaklanmaktadır. Atmosferdeki kurşunun %90'nının 1925'den bu yana kurşunlu benzinin kullanımı sonucu oluştuğu bilinmektedir [29].

Pek çok rapor göstermektedir ki kurşun (Pb^{++})'a maruz kalan bitkilerde; tohum çimlenmesinde, kök ve gövde uzamasında azalma, klorofil biyosentezinde inhibisyon, kloroz, fotosentez miktarında azalma birçok enzimde indüksiyon veya inhibisyon, hücre yapısında bozulma, kromozom lezyonları ve bölünme anomalileri, gibi olumsuzluklar görülmektedir [28].

İnsanlar tarafından kurşunun (Pb) alınımı ise büyük ölçüde solunum ve mide yoluyla olmaktadır. Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle birçok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar. Bu metale maruz kalma kan basıncında artmaya, çocuklarda zihinsel gelişim bozukluklarına, kalp-damar, böbrek, kemik ve sinir hastalıklarına, insan gelişiminde gerilemeye, böbrek hasarına ve çeşitli kanserlere sebep olmaktadır.

Kandaki kurşun konsantrasyonunun 0,2 $\mu\text{g/ml}$ limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Bu limit değerin aşılması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0,3-0,8 $\mu\text{g/ml}$ limitlerinde duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 $\mu\text{g/ml}$ limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir. Yüksek dozlarına maruz kalındığında ise ölüm de görülebilmektedir.

Havadaki kurşun konsantrasyonu ile kandaki kurşun konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki vardır. Kurşunun havadaki 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ konsantrasyonu, kanda 0,01-0,02 $\mu\text{g/ml}$ 'lik

konsantrasyonu oluşturduğu tespit edilmiştir. İnsanlarda temel kan kurşun konsantrasyonunun 0,04-0,06 µg/ml, kentsel alanlarda yaşayanlarda ise 0,1 µg/ml olduğu belirlenmiştir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), sağlık üzerine olumsuz etkilerin gözlenmediği 0,1 µg/ml kan kurşun konsantrasyon limitinin aşılması amacı ile; kent havasındaki kurşun konsantrasyonunun 0,5-1 µg/m³ olarak hedeflenmesini önermektedir [29, 30].

1.7.2 Kadmiyum

Kadmiyum diğer metallerin sulfidleriyle birleşerek ortaya çıkan, az bulunan bir elementtir. Genellikle ağız yoluyla alınım, en önemli maruz kalma yoludur. Bitki ve topraklara ulaşan kadmiyumun büyük kısmı kadmiyum içeren toz taneciklerinin havadan çökmesi yolu ile olmaktadır. Kadmiyum partikülleri havada yere veya suya düşmeden uzun mesafeler boyunca taşınabilir. Yoğun trafik akışı gösteren yollar yakınındaki topraklarda toz çökelmeleri ile yılda metrekareye 0,2-1,0 mg kadmiyum ilavesi olduğu ölçülmüştür. Bitkiler üzerinde yapılan araştırmalarda kadmiyum konsantrasyonlarındaki artış ile kök, gövde ve yaprak büyümesinin inhibisyonu arasında pozitif bir korelasyon görülmüştür [31].

Havadaki kadmiyum konsantrasyonu 1 mg/m³ limitini aşması durumunda, solunumdaki akut etkileri gözlemek mümkündür. Yüksek oranda kadmiyum solumak öncelikle akciğerlere zarar verir ve ölüme yol açabilir. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zaman doğrultusunda gözlenir. Dünya Sağlık Örgütü insan sağlığının korunması için havadaki kadmiyum konsantrasyonunun; kırsal alanlarda 1-5 ng/m³, zirai faaliyetlerin bulunmadığı kentsel ve endüstriyel bölgelerde 10-20 ng/m³' ün aşılmasını tavsiye etmektedir [30].

1.7.3 Nikel

Nikel doğada genellikle oksijen veya sülfürle birleşmiş halde bütün topraklarda bulunur ve en yüksek oranda dağılımı volkanik faaliyetlerledir. Nikel bileşikler pratik olarak suda çözünmez. Suda çözünebilir tuzları; klorür, sülfat ve nitrattır. Nikel biyolojik sistemlerde

adenosin trifosfat (ATP), aminoasit, peptit, protein ve deoksiribo nükleik asitle (DNA) kompleks oluştururlar [32].

Nikel, bazı bitkilerin yapraklarında klorozis oluşumuna, kök büyümesinin engellenmesine neden olmaktadır. Biyolojik sistemlerde ATP, aminoasit, peptit, protein ve DNA ile kompleks oluştururlar. Nikel başlıca solunum yoluyla absorbe olur. Gastrointestinal yol ve deri ile absorpsiyonu daha yavaştır. İdrarla atılımı 4-5 günde tamamlanır. Normal maruziyette idrardaki nikel miktarı 30 µg/lt'den azdır [33].

Havadaki nikel bileşiklerinin solunması sonucunda, solunum savunma sistemi ile ilgili olarak; solunum borusu tahribatı, immünolojik değişim, alveolar makrofaj hücre sayısında artış, silia aktivitesi ve immünite baskısında azalma gibi anormal fonksiyonlar meydana gelir. Nikelin insan sağlığındaki en yaygın karşıt etkisi alerjik reaksiyonlardır. Dünya Sağlık rgt nikelin hava ortamında izin verilen sınır konsantrasyon değerini 2,5 µg/m³ olarak belirlemiştir [30].

1.7.4 Bakır

Bakır, bütün hayvan ve bitkilerde doğal olarak bulunur. İnsanın da içinde bulunduğu bütün organizmalar için az miktarı gereklidir. Yüksek oranlarında ise toksik etki gösterir. Karayosunlarında karbonhidrat metabolizmasını ve kloroplastlar içinde gelişen büyük nişasta tanelerini etkilediği gözlemlenmiştir [34]. İnsanlarda ise genellikle bakır tuzlarının, bakırın kendisinden daha zararlı olduğu kabul edilmektedir. Duman ve toz st solunum yollarında, burun, boğaz ve gözlerde rahatsızlıklara yol açmaktadır. Metalik bakırın ısıtılmasından kaynaklanan duman mide ağrılarına, mide bulantısına ve ishale yol açmaktadır. Yüksek miktarda maruz kalma durumunda ise böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına ve sonuçta ölümlere bile yol açmaktadır [35].

1.7.5 Krom

Krom hayvanlarda, bitkilerde, toprakta, kayalarda ve volkanik gazlarda doğal olarak bulunan bir elementtir. Birçok farklı formda bulunur. En çok bulunan formu Cr⁰(esas krom), Cr³ ve Cr⁶'dır. Belirgin bir koku ve tadı yoktur.

Cr^3 doğada bulunur ve beslenme için gereklidir. Cr^0 ve Cr^6 genellikle endüstriler tarafından üretilir. Cr^0 çelik yapımında kullanılır. Havada krom bileşikleri toz partikülleri halinde bulunur. Kromun bitkilerde zehir etkisinin çok olmadığı düşünülmektedir. Fakat insanlarda ülser, cilt bozukluklarına ve kansere neden olabilmektedir. Akut krom zehirlenmeleri genellikle ağız yoluyla olur. Yüksek oranda Cr^6 solumak burunda tahrişlere ve kanamalara, ülser, böbrek ve karaciğer rahatsızlıklarına yol açmaktadır. Cr^3 ve Cr^6 zehirlenmelerinde ise deride değişmeler ve alerjik rahatsızlıklara yol açar [36].

1.7.6 Çinko

Diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında, çinko metali ve bileşikleri daha az zehirlilik etkisi gösterir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süreli solumalarda (maksimum sınırı 5 mg/m^3) “Çinko-Ateşi” olarak adlandırılan rahatsızlık ortaya çıkar ve belirtileri herhangi bir yan etki bırakmadan birkaç gün içerisinde kaybolur. Çinkonun akut zehirlenme belirtileri sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik ve yazmada zorluk çekme gibi belirtiler gözlenir [37]. Bunun yanı sıra çinko insanlar, hayvanlar ve tüm bitki formlarının yaşamı için gerekli olan bir elementtir. Gelişim, yumurta olgunlaşması, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, bağışıklık, yaraların iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi gibi çeşitli metabolik olaylar için gereklidir. Çinko kan harici dokularda ve vücut sıvılarında rastlanan en yaygın metal iyonudur. 70 kg ağırlığında bir insanın kanında 2,3 g çinko bulunmaktadır. Bu miktarın % 64’ü kaslarda ve % 28’i de kemiklerde. En yüksek çinko konsantrasyonları üretken organlarda, özellikle prostat bezlerinde görülmektedir [37, 38].

1.7.1 Arsenik

Arseniğin endüstrideki en yaygın kullanımı yarı iletken teknolojilerinde ve lazer üretimindedir. Bunun yanında antik çağlardan beri bilinen bir kullanım alanı da zehirdir. İnorganik arsenik bileşikleri 60 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda oral yolla vücuda alındığında insanlar için sonuç ölümdür [39, 40].

Madencilik, demir-dışı metallerin ergitilmesi ve fosil yakıtların yanması gibi büyük endüstriyel işlemler arseniğin hava, su ve toprağa yayılarak kirletmesine sebep olmaktadır. Arsenik içeren tarımsal ilaçların kullanılması ve kereste muhafazasında arsenik kullanılması çevre kirliliğine neden olmaktadır. Kırsal bölgelerde havadaki ortalama toplam arsenik konsantrasyonu 0,02 ile 4 ng/m³ arasında değişirken bu miktarlar kentsel bölgelerde 3 ile 200 ng/m³ arasındadır.

Arseniğin kronik olarak artışı kromozom ve genler üzerinde negatif değişimlere neden olmaktadır. Çözünebilen inorganik arsenik bileşikler kuvvetli zehir olduklarından yüksek dozlarda emilimi, sindirim sistemi semptomlarına, kardiyovasküler ve sinir sistemi fonksiyonlarında bozukluklara ve sonuçta ölüme sebebiyet vermektedir. İçme suyundaki arseniğin uzun süreli etkileşimi sonucunda deri, akciğer ve böbrek kanserine yakalanma riski çok yüksek olup aynı zamanda deri görüntüsünde değişimlere neden olmaktadır [40, 42].

1.7.8 Kobalt

Kobalt yeryüzünde 25 mg/ton ortalama ile en az sıklıkla bulunan elementler grubundadır. Stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, en çok süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde kullanılırken, malzemelere manyetiklik özelliği kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla alaşımlarda, yüksek hız çeliklerinde, takım çeliklerinde, elmas takımlarında ve kesici uçlarda alaşım elementi olarak da kullanılır. Bileşikler ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör ve boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır. Ayrıca pil elektrotlarında, her tip manyetik malzemelerde ve kayıt cihazlarında kullanılmaktadır.

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Suda çözünür kobalt bileşikler ağız yolu ile alındığında % 75' i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir ve etki iki ayrı gruba ayrılabilir. Birinci grup; vücudun bazı bölgelerinde meydana gelen kızarıklıklar şeklinde; özellikle sıcak havalarda, ellerde kobalt

temasından kısa süre sonra oluşur. İkinci grup; uzun yıllar kobalt bileşikleriyle temas sonucunda ortaya çıkan egzamadır [37].

Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 µg' dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır . Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri (bakla tohumu, ıspanak, lahana, salata, pancar, incir) de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır [42].

1.7.9 Manganez

Manganez, tahıllar, hububat, çay gibi birçok gıdada bulunan ve yaşamsal faaliyetler için gerekli olan bir iz elementtir. Doğal olarak kayaların birçoğunda bulunur. Ancak bunlar saf mangan olarak değil, oksijen, sülfür ve klor gibi diğer maddelerle bileşik halinde bulunur. Suyu ve toprağa karışımı doğal kaynaklardan, atıkların deşarjıyla ve atmosferik taşınım ile olur. Havaya karışımındaki başlıca yollar ise demir-çelik fabrikaları, maden yatakları, güç santralleri ve yakma fırınlarının tozlarıdır. Manganezin düşük miktarlarına herkes maruz kalabileceği gibi, bu sektörlerde çalışanlar yüksek düzeyde etkilenir.

Manganez genellikle karaciğer, böbrek ve pankreasta birikim gösterir. Kanserojen bir etkisi yoktur. Maruz kalan insanlarda zihinsel ve duygusal rahatsızlıklar ile vücut hareketlerinde yavaşlama görülür. Ayrıca solunum problemlerine de yol açar [39].

1.7.10 Alüminyum

Alüminyum yer kabuğunda en bol bulunan metaldir. Genellikle oksijen, silikon ve florin gibi elementlerle bileşik halinde bulunur. Alüminyum genellikle içecek ve konserve kutularında, tavalarda, çatı kaplama malzemesi olarak ve uçaklarda kullanılır. Genellikle az miktardaki diğer metallerle daha sert ve güçlü alaşımlar oluşturmak amacıyla birleştirilir.

Genellikle bütün gıdalar, hava, su ve toprak bir miktar alüminyum içerir. Alüminyum içerikli gıdaların tüketilmesi, bu maddenin işlendiği sanayi bölgeleri ve madenlerin yakınlarındaki havanın solunması ve alüminyum içerikli kapların kullanılması en sık rastlanan maruz kalma yollarıdır.

Çok büyük miktarlarda maruz kalınmadığı sürece alüminyum çok zararlı değildir. Yüksek oranda alüminyum tozunun solunması durumunda öksürükle gelen ciğer problemlerine yol açar. Yapılan çalışmalarda, alüminyum tozunu ve dumanını yoğun derecede soluyan bazı işçilerin sinir sistemi fonksiyonlarında azalma olduğu tespit edilmiştir. Böbrek sorunu olan bazı insanların vücutlarında alüminyum biriktiğini ve bundan kaynaklanan kemik ve beyin hasarları olduğu tespit edilmiştir [39].

1.7.11 Demir

Demir, alüminyumdan sonra yer kabuğunda en fazla bulunan elementtir. Bitki hayvan ve insanlar tarafından ihtiyaç duyulan bir element olup toprak ve kayalarda bol miktarda bulunur. En fazla kemik iliği, kırmızı kan hücreleri, karaciğer, akciğer ve dalakta birikir. Demirin insan vücudunda gıdalardan enerji üretiminde rolü olduğu gibi, demirsiz kan pigmenti de oluşmaz.

Demirin sağlık açısından toksidite değeri düşük olmasına karşın, fazla demir alınımlı karaciğerlerde tahribe yol açar [39].

1.8 ÇALIŞMANIN AMACI

Atmosferik birikimin ölçülmesinde karayosunlarının kullanılması yönündeki ilgi 1960' ların sonlarına dayanmaktadır. Rühling ve Tyler tarafından yürütülen çalışmalarda İsveç'in güneyinden elde edilen *H. cupressiforme* örneklerinde, aynı ülkenin kuzey batısından elde edilenlerden önemli derecede yüksek konsantrasyonlarda metaller bulunmuştur. Rühling ve Tyler bu farklılığı Avrupa'da geniş endüstri alanlarının bulunmasıyla açıklamıştır [13] ve o yıllardan bu yana karayosunları basit, ucuz ve birçok örnekle çalışılabilmesi gibi avantajları nedeniyle biyoizleme çalışmalarında kullanılmaktadır.

Son yıllarda birçok Avrupa ülkesi karayosunlarıyla izleme tekniklerini kullanarak ağır metal birikimini düzenli aralıklarla izlemektedir [43]. Ayrıca bu kirlilik çalışmaları sadece yoğun nüfuslu kentsel alanlar ve endüstri bölgelerinin civarında değil aynı zamanda bu kirleticilerin ulusal sınırları geçen taşınımı üzerinde de yapılmaktadır [6].

Ülkemizde ise karayosunları, özellikle endüstri ağırlıklı bölgelerde ve işlek yol kenarlarında atmosferik kökenli ağır metallerin birikiminin saptanması ve kirliliğin belirlenmesi çalışmalarında kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ülkemizdeki üç entegre demir çelik tesisinden biri olan Karabük Demir Çelik İşletmeleri (KARDEMİR)'nin yakın ve uzak çevresinde oluşturduğu ağır metal birikiminin biyomonitör olan karayosunları üzerinden ilk kez araştırılması amaçlanmıştır. Aynı zamanda çalışma alanı içerisinde, karayosunu örneklerinin ıslak ve kuru ortamlarda hava kirleticilerini biriktirebilme yeteneklerinin de araştırılması amaçlanmıştır. Merkezi KARDEMİR olan ve Karabük şehir merkezini de içine alan 96 km²'lik bir alanda yapılan çalışmada, birikimin izlenmesinde kullanılan karayosunu çantaları tekniği ile kirlenmenin dönemsel olarak belirlenmesi ve bundan sonraki aktif izleme çalışmaları için bir veri tabanı oluşturulması da hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOT

2.1 ÇALIŞMA ALANI VE ÖRNEKLEME BÖLGELERİNİN BELİRLENMESİ

Çevreye etkisi araştırılan KARDEMİR Türkiye'nin kuzey batısında bulunan Karabük il sınırları içerisindedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Karabük harita üzerinde gösterilmesi.

Karabük il merkezinin batısında bulunan KARDEMİR merkez alınarak, işletmenin çevresinde yer alan 96 km²'lik bir alanda nispeten kuru periyotta 24 örnekleme noktası belirlenmiştir. Bu alanı tamamen inceleyebilmek amacıyla 27-28 Mayıs 2006 ve bundan 3 ay sonra 26-27 Ağustos 2006 tarihlerinde olmak üzere iki arazi çalışması yapılmıştır. Karayosunu çantalarının yerleştirildiği her bir istasyonun koordinatları, GPS (Global Positioning System: Dünya çapında konumlandırma Sistemi) aleti ile tespit edilip

kaydedilmiştir. Ayrıca bu istasyonların KARDEMİR'e olan uzaklıkları da aynı aletle tespit edilerek kaydedilmiştir. Karayosunu çantalarının yerleştirilmesinde örnekleme noktalarının endüstriyel alanlardan ve ana yollardan en az 300 m, ara yollardan ise en az 100 m uzaklıkta olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca karayosunu çantalarının yerleştirildiği noktalar çevrede yaşayan insanların ve doğadaki diğer canlıların zarar vermesini önlemek amacıyla özenli ve çok dikkat çekici olmayan noktalara yerleştirilerek çalışmanın güvenliği sağlanmıştır.

2.2 KARAYOSUNU ÇANTALARININ HAZIRLANMASI

Karayosunu çantalarının hazırlanmasında pleurokarp bir karayosunu türü olan *Hypnum cupressiforme* kullanılmıştır. Zonguldak ili Sofular Mağarası civarından nispeten kirlenmemiş ve hava kirleticileriyle minimal zarara uğramış büyük miktarlarda *H. cupressiforme* örnekleri toplandı. Toplanan örnekler laboratuarda dikkatlice yabancı materyalden temizlendi. Ayrıca çalışmalar sırasında örneklerle direk temasın engellenmesi amacıyla steril eldiven kullanıldı. Laboratuarda hazırlanan örneklerden bir kısmı kontrol grubu için ayrılıp, diğer örnekler plastik torbalar içerisinde, arazideki örnekleme istasyonlarına sevk edildi. Kuru birikimi tespit etmek için, her biri 15 cm çapında ve 8 cm derinliğinde olan ve altları suyun süzülmesini sağlamak amacıyla birkaç noktasından delik olan steril plastik kaplar kullanıldı. Islak birikimin ölçülmesi amacıyla yine aynı ölçülerde, bitki örneklerinin sürekli nemli kalmasını sağlamak için altı delik olmayan steril plastik kaplar kullanıldı. Yaklaşık 5 gram ağırlığındaki yaş veya kısmen kuru *H. cupressiforme* örnekleri her iki kaba naylon ağlar yardımıyla yerleştirilirken, ıslak birikimin ölçüleceği içi su dolu olan kaplarda bitkilerin su ile teması sağlanarak nemliliğin korunması sağlandı. Kapların üzeri gözenek aralığı 2 cm olan naylon ağlarla gevşekçe kaplandı. Örnekleme istasyonlarında yaklaşık 2m yükseklikteki noktalara naylon ağlar yardımıyla asıldı. Her bir istasyona hem ıslak birikimin, hem de kuru birikimin tespit edilmesi amacıyla iki adet karayosunu çantası yerleştirildi. Karayosunu çantalarının yerleştirildiği her bir istasyon numaralandırılarak, bu istasyonların tekrar kolaylıkla bulunabilmesi amacıyla GPS kayıtları ve kısa habitat bilgileri arazi defterine kaydedildi.

2.3 BİTKİ ÖRNEKLERİNİN AĞIR METAL ANALİZİ İÇİN HAZIRLANMASI

Arazideki örnekleme istasyonlarına 27-28 Mayıs 2006 tarihlerinde bırakılan örnekler üç ay süresince havadaki ağır metal kirleticilerinin etkisine maruz bırakılarak, 26-27 Ağustos 2006 tarihlerinde yapılan ikinci arazide bulundukları yerlerden steril bir şekilde toplanarak, plastik torbalar içerisinde laboratuara getirildi. Burada ağır metal analizi için hazırlanan bitki örnekleri öncelikle 24-48 saat 40 °C’de etüvde kurutuldu. Daha sonra bu örneklerin özellikle yeşil kısımları ayıklanıp 1 gram tartılarak 100 ml’lik bir beher içerisine konuldu. Üzerine 10 ml derişik HNO_3 asit ilave edildi ve bir gece bekletildi. Daha sonra çeker ocakta, ısıtma tablası üzerinde, dikkatlice kırmızı NO_2 dumanı bitene kadar ısıtıldı. Soğuyan örnekler üzerine 3 ml %70’lik HClO_4 asit ilave edildi. Kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Ardından, örnekler 0.5 μ gözenekli selüloz filtre kağıtları kullanılarak vakum pompası (KNF N022 AN18) yardımıyla süzöldü. Çözelti 50 ml’lik kahverengi, ağzı kapaklı bir şişeye aktarıldı ve 50 ml’ye tamamlanıncaya kadar deiyonize su ilave edilerek seyreltildi. Aynı zamanda her bir şişe dikkatlice etiketlendi ve çözeltiler ODTÜ Merkezi Laboratuvarında, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresinde (ICP-MS) okutuldu. Okutulan değerler mg/L cinsinden verildi.

2.4 ICP-MS (ENDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA KÜTLE SPEKTROMETRESİ)

Eser element tayinlerinde geleneksel olarak atomik absorpsiyon (AAS) ve ICP-optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) gibi atomik spektrometrik teknikler, X-ışını floresans yöntemi (XRF), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Bu metotlara 80’li yılların ikinci yarısından sonra ICP-kütle spektrometrisi (ICP-MS) eklenmiş ve bu teknikle yapılan çalışmalarda son yıllarda hızlı bir artış kaydedilmiştir. Bilgisayar teknolojisindeki gelişmeler sayesinde kolaylıkla otomasyona gidilmesi, ICP-MS’in sadece araştırma amaçlı kullanılır olmaktan çıkıp rutin analizlerde de kullanılmaya başlanmasını sağlamıştır.

ICP-MS direk, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözeltilerde eser element tayinine uygundur. Düşük tayin sınırı, basit spektra ve izotop oranlarına uygunluk ICP-MS’i cazip yapan özelliklerdir. Birçok element için gözlenebilme sınırı ng/L nin altındadır. Multielement tayin yapabilme özelliği sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, başta metalik elementler olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük

çoğunluğunun çeşitli örneklerdeki nicel ve yarı-nitel tayinlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma aralığı diğer metotlara oranla çok geniştir. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri oluşturabilmektedir ve bu, farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda tayinine imkan sağlar. Tekniğin önemli özeliğinden biriside elementlerin kütle spektrumlarının oldukça basit ve elementel özel nitelik taşımasıdır. Bu özeliğinden dolayı ICP-MS in girişimlerden etkilenmediği düşünölmüştü ama yapılan araştırmalarda böyle olmadığı anlaşılmıştır. İzobarik, moleküler ve matriks kaynaklı girişimlerin bazı analizlerde sonucu etkilediği bilinmektedir. Buna karşın birçok girişimin kaynağının iyice belirlenmiş olması bunların çoğunun önlenmesine veya en azından etkilerin azaltılmasına olanak sağlamıştır.

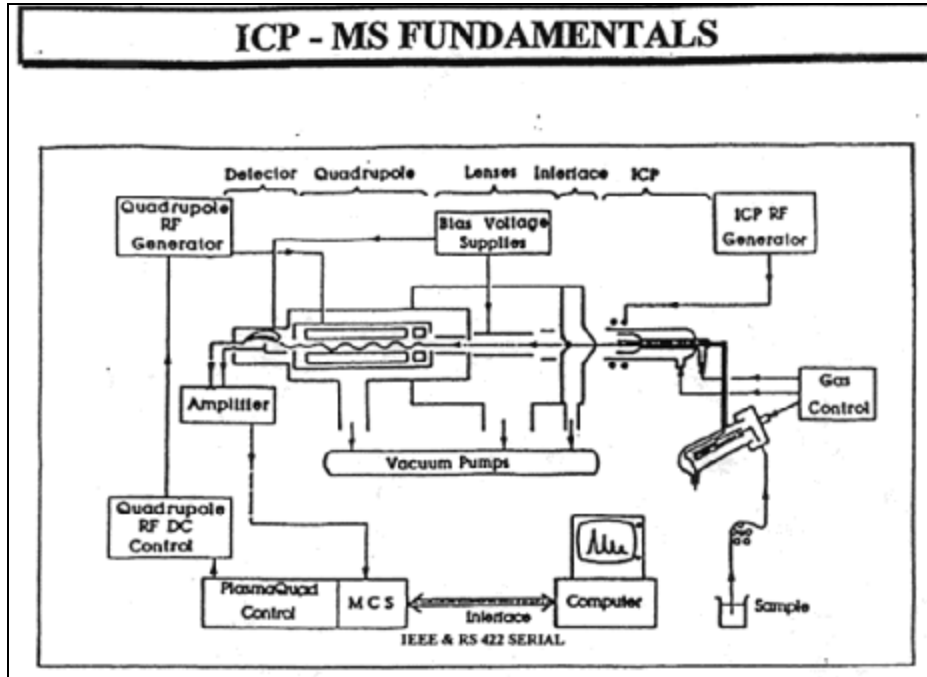
2.4.1 ICP-MS' in Enstrümantal Özellikleri

Bir analitik cihaz olarak ICP-MS iki ünitenin bileşimi olarak düşünölebilir, indüktif olarak eşleştirilmiş plazma (ICP) ve kütle spektrometresi (MS). Analizi yapılan örnekteki elementler ICP de iyonlaştırıldıktan sonra kütle spektroskopisine gönderilirler ve burada kütle/ yük (m/z) oranlarına göre ayrılıp ölçölürler. ICP-MS deki plazma optik emisyon spektrometride kullanılan Ar plazma ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Ar un iyonlaşma enerjisinden (15.76eV) küçük olduğu için elementler plazma içerisinde daha çok (+1) yüke sahip pozitif iyonlara dönüşürler. Bir ICP-MS cihazı temel olarak şu bölümlerden oluşur (i) örnek gönderici sistem (ii) ICP (iii) aktarıcı koniler (interface cones), (iv) iyon lens sistemi, (v) kütle seçici (mass filter), (vi) dedektör (electron multiplier tube) ve (vii) vakum sistemi

2.4.2 ICP-MS' in Genel Anlamda İşleyişi

- Örnek argon buharının içinde taşınır.
- Örneği taşıyan gaz buharı yüksek sıcaklık atmosferik basınç core içine enjekte edilir.
- Örnek dağılır, atomlaşır (uyarılır) ve iyonlaşır.
- Plasmanın merkezi alçak basınç alanı içinde örnekleme ağzına ekstrakte olur.
- Örneğin küçük bir miktarı sıyrıcı konilerin ağzına doğru geçer.
- Pozitif iyonlara ayrılırlar ve iyon lens sisteme doğru taşınır.
- İyonlar, quadropole kütle filtresi ile kütleleri yük oranlarına göre ayrılırlar.
- Bireysel iyonlar iyon sayıcı elektron toplayıcı ile tayin edilir.

- Sayılan iyonlar multi chanel scaler toplanirlar.
- Veriler bilgisayara gider.
- Destekleyici sistemeler: Vakum sistemi, Soğutma suyu sistemi, Güç dağılımı, Cihaz kontrol ağı



Şekil 2.2 ICP-MS in şematik gösterimi

2.4.3 Elementel Analiz Uygulamaları

ICP-MS elementel analiz için türetilmiş olmasına karşın cihazın geliştirilmesinden bu yana çok az oranda elemental analizler için kullanılmıştır. Element tayinleri yazılım programları ile pik yüksekliği yöntemi kullanılarak ard arda çok kısa sürede yapılır. Kalibrasyon verileri bilgisayar hafızasında tutulabilir. Su analizleri, jeolojik standartlarda eser madde tayinleri, kan, idrar, vb analizler yapılmaktadır. Çok düşük düzeylerde analiz yapma imkanı tanınması nedeni ile önemi her geçen gün artmaktadır.

2.5 KİRLİLİK HARİTALARININ ÇIKARILMASI

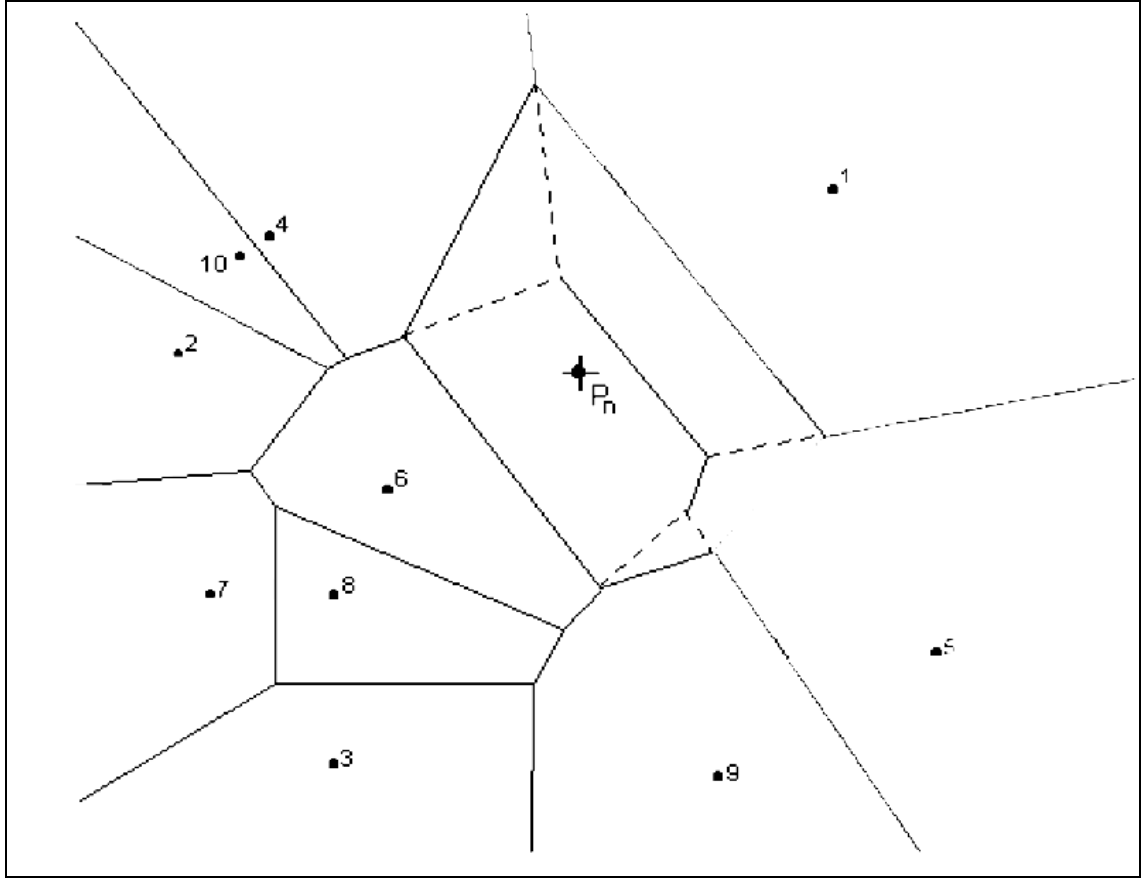
Her bir istasyondaki element birikim değerleri ölçüldü. İstasyonlar arasında kalan alanların birikim değerlerini tahmin etmek ve bu değerlerin bölgesel yoğunlaşmalarını gösterecek sınır çizgileri belirleyebilmek amacıyla, Doğal Komşuluk interpolasyon tekniği kullanıldı..

Tüm element birikim değerlerine, GIS (Coğrafik Bilgi Sistemi) metodu uygulanıp veriler işlenerek Vertical mapper programına aktarıldı. En son MapInfo® Professional 4.1 tabanlı haritalama programı olan Vertical Mapper'a verilerin aktarılması ile kirlilik haritaları oluşturuldu.

2.5.1 Natural Neighbor Interpolation (Doğal Komşuluk İnterpolasyon Tekniği)

İnterpolasyon metodu bilinen inceleme noktaları arasındaki değerlerin tahmin edilmesinde kullanılan matematiksel bir yöntemdir. Çalışmalardan elde edilen veriler üzerinde matematiksel formüller kullanılarak interpolate grid değerleri hesaplanır. GIS modelleme yöntemi bilinen gözlem noktaları arasındaki değerlerin matematiksel olarak hesaplanmasında ve nümerik grid sonuçlarının saklanmasında kullanılır. Bu çalışmada araziden elde edilen verilere GIS modelleme tekniklerini uygulamak amacı ile MapInfo® Professional 4.1 ve Vertical Mapper® Version 1.51 paket programları kullandı. Vertical Mapper, MapInfo üzerinde noktasal nesnelerdeki yükseklik bilgilerini kullanarak grid oluşturan ve bu veriler üzerinde üç boyutlu modelleme ve analiz yapan bir programdır. Vertical Mapper arazi modeli oluşturmak için ölçülmüş yükseklik değerlerini kullanır ve diğer noktaların yüksekliğini hesaplar yani interpolate eder. Vertical Mapper programı ile arazi modeli oluşturmak için noktasal veya XYZ verilerine ihtiyaç vardır. Bu çalışmada verilerin işlenmesi amacıyla Natural Neighbor Interpolation metodu kullanılmıştır.

Ağırlıklı ortalama göre çalışan bu interpolasyon tekniği “Ters Mesafe Ağırlıklı (IDW) interpolasyon tekniğine” çok benzemektedir. Interpole edilecek noktaları araştırırken örneklem noktalarında mesafeye bağlı ağırlıkları kullanır. Bu teknikte ilk olarak Delaunay Üçgenlemesi ile her örneklem noktasının üçgen köşe noktası olduğu bir üçgenleme yapılır. Ardından her bir nokta için minimum sayıda üçgen kenarı olacak şekilde dışbükey alanlar tanımlanır. Her komşu noktanın ağırlığı, “Thiessen/Voronoi Tekniği” ile belirlenen bu alanlarda tayin edilir. Yani Doğal Komşuluk İnterpolasyon Tekniği “Thiessen Poligon Ağı’na dayalı olarak çalışan bir yöntemdir. Thiessen poligon ağı örneklem noktalarından elde edilen delaunay üçgenlemesi üzerine kurulabilir. Thiessen poligon ağında her bir örneklem noktası için tek bir “Thiessen poligonu” vardır. Şekil 2.3’de örneklem noktaları için oluşturulan Thiessen poligonları ile enterpole edilecek herhangi bir Pn noktası için oluşturulan Thiessen poligonu görülmektedir. Burada interpolate edilecek Pn noktasına en yakın 1, 4, 5, 6 ve 8 örneklem noktalarından interpolasyonla değer verilmektedir [44].



Şekil 2.3 Thiessen poligonu.

2.6 İSTATİKSEL ANALİZLERİN YAPILMASI

Elde edilen ICP-MS verilerine, SPSS (version 13) istatistik programı ile korelasyon, regresyon analizi ve Mean-Whitney U test analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir metalin, ıslak ve kuru örneklerdeki ve farklı bölgelerdeki ortalamaları, standart sapmaları hesaplanmıştır.

Korelasyon analizi ile bir bitkideki herhangi bir metal birikiminin diğer bir metal birikimiyle ilişkili olup olmadığı test edilmiştir. Regresyon analizi ile de aynı istasyondaki ıslak ve kuru örneklerin birikimleri arasında bir fark olup olmadığı veya ıslak ve kuru bitkilerin ağır metal biriktirmeleri arasındaki ilişki ve yönü her bir metal için kontrol edilmiştir.

Mean-Whitney U test ile bölgeler arasındaki metal birikimlerinin her bir metale göre ikili karşılaştırması yapılarak, farklılık olup olmadığı test edilmiştir.

BÖLÜM 3

ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN TANITILMASI

3.1 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN KONUMU

Karadeniz Bölgesinin, Batı bölümünde yer alan Karabük ili, 40°57' ve 41°34' kuzey enlemleriyle, 32°04' ve 33°06' doğu boylamları arasında yer alır. Yüzölçümü 4145 km² olup, kuzeyde Bartın (80 km.), kuzeydoğu ve doğuda Kastamonu (120 km.), güneydoğuda Çankırı (195 km.), güneybatıda Bolu (130 km.), batıda Zonguldak (170 km.) illeriyle komşudur. Karabük ili Merkez ilçe, Eflani, Eskipazar, Ovacık, Safranbolu ve Yenice olmak üzere 6 ilçeden oluşmuştur ve il merkezinin rakımı 278 metredir [45].

3.2. ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN COĞRAFİK YAPISI

Karabük ilinde coğrafi yapı engebeli olup büyük düzlükler görülmez ve etrafı yüksek tepelerle çevrili, havza karakteri gösterir. Ortalama, 250-500 m. yüksekliğe sahiptir. Kuzeyde dağlık alanlardan kaynaklanan dereler, şehre doğru taşıdıkları maddelerle alüvyal dolgu oluşturulmuştur. Doğuda Safranbolu'ya doğru yükselti artarak 600 m.yi bulur. Dağlar, Kuzey Anadolu Dağları'nın bir parçası olduğundan kıvrımlı yapıdadır ve 2000 m. yüksekliği geçmezler. İlçelerde en önemli yükseltiler; Merkez ilçede Keltepe (2000 m), Eskipazar'da Hodulca Dağı (1700 m), Eflani'de Tepe Dağ (1043 m), Ovacık'ta Kırac Tepesi (1400 m), Safranbolu'da Sarıçiçek Tepesi (1750 m) ve Yenice'de Keçikıran Tepesi (1400 m) dir. Vadi tabanlarında geniş olmamakla birlikte tarıma müsait araziler bulunmaktadır. Nüfusun büyük bir kısmı vadi tabanlarına yakın alanlarda yoğunlaşmıştır.

Karabük' ün toplam alanının 93.020 hektarını tarım toprakları, 271.403 hektarını ormanlar, kalan kısmını ise mera, yerleşim yeri ve diğer alanlar oluşturmaktadır. Bu verilere göre İl' in % 65,48'i ormanlarla kaplıdır. İlin, en önemli akarsuyu, Filyos ırmağıdır. 288 km uzunluğunda olan bu ırmak Karadeniz'e dökülür.

3.3 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN JEOLJİSİ

Karabük'te III. Jeolojik zamanda oluşan, kalkerli (kireçtaşı) araziler geniş yer kaplar. Kireçtaşları arasına killi ve kumlu tabakalar da bulunmaktadır. IV. Jeolojik zamanda (Kuvaterner), Ovacık çevresindeki traverten alanı oluşmuştur. Vadiler, kuvaternerde akarsuların gelişip, plato yüzeylerini yarmasıyla oluşmuştur. Safranbolu ve Eflani çevresindeki kalkerli arazi, başkalaşım ile zengin mermer yataklarını oluşturmuştur. Eflani'de mermer dışında, çakmak taşı ve kömür yatakları da bulunmaktadır. Ovacık'ta bol miktarda alçı taşı bulunmakta, bazen gnays ve bazaltlara da rastlanmaktadır. Yenice'de dolomit ve kuvarsit, Eflani'de kuvarsit yatakları bulunmaktadır [45].

3.4 ARAŞTIRMA BÖLGESİNİN İKLİMİ

3.4.1 İklimsel Veriler

Araştırma alanının iklimsel özellikleri ile ilgili veriler Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Bu veriler ile araştırma alanı olan Karabük iline ait meteoroloji istasyonundan alınan son 27 yıllık sıcaklık, yağış ve nem değerleri kullanılarak kuraklık indisi, yağış sıcaklık emsali gibi değerler hesaplanmış, ombro-termik diyagram çizilmiş, bu değerlere göre yağış rejimi, biyoiklim tipi gibi özellikler belirlenmiş ve sonuçta biyoiklimsel sentez yapılmıştır.

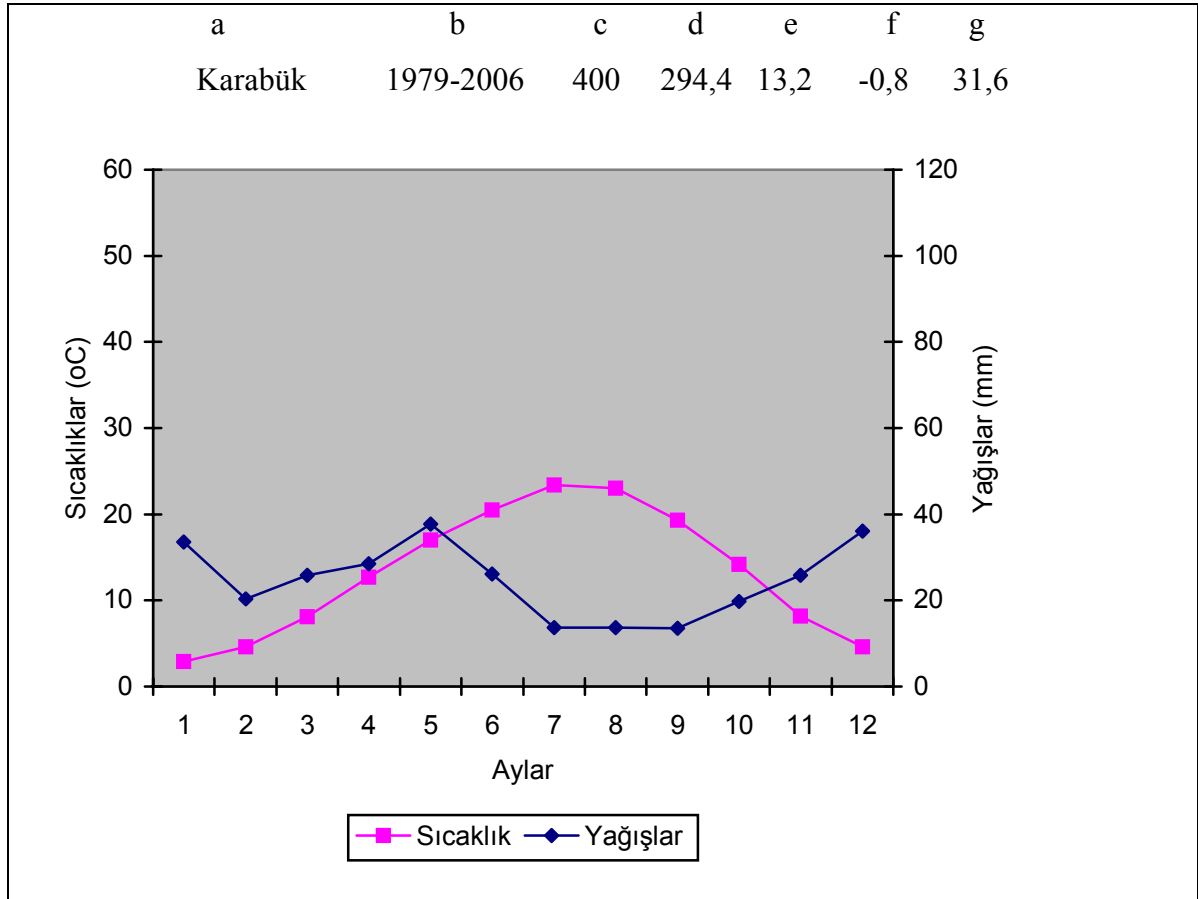
Karabük ili kurak, kışı soğuk Akdeniz ikliminin etkisi altındadır. Yıl içerisinde en fazla yağış ilkbahar (92,0 mm, %31,2) mevsiminde gözlenirken, en düşük yağış ise yaz (53,3 mm, %18,1) mevsimindedir. Yağış rejimi İ.K.S.Y. (İlkbahar-Kış-Sonbahar-Yaz) şeklinde gösterilir. Ortalama toplam yağış miktarlarına bakıldığında Karabük ilinde yıllık yağış miktarının 294,4 mm olduğu görülmektedir. En fazla yağış alan aylar 37,7 mm ile Mayıs ve 36,1 mm ile Aralık, en az yağış alan aylar ise 13,5 mm ile Eylül ve 13,6 mm ile Temmuz ve Ağustos'tur.

Karabük'te kısmen Oseyanik ikliminin özellikleri görülse de, kıyıda içeride kaldığı için, Karadeniz'in nemli havasından yeterince yararlanamamakta ve Akdeniz ikliminin özellikleri daha ağır basmaktadır.

Yıllık ortalama sıcaklık 13,2 °C dolaylarındadır. En yüksek ortalama sıcaklık değeri 23,4 °C ile Temmuz ayında, en düşük ortalama sıcaklık 2,9 °C ile Ocak aylarında görülmektedir. Karabük'te en soğuk ayın minimum sıcaklık ortalaması (m), -0,8 °C ile Ocak ayında gözlenir. En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalaması (M) ise, 31,6 °C ile Temmuz ayında gözlenir.

Karabük'te ortalama yıllık bağıl nem oranı % 66' dır. En düşük bağıl nem oranı % 58 ile Temmuz ayında, en yüksek bağıl nem oranı % 76 ile Aralık ayında gözlenmektedir.

Devlet Meteoroloji Müdürlüğünden alınan Karabük iline ait 27 yıllık sıcaklık ve yağış bilgileri ışığında aşağıdaki ombro-termik diyagram çizilmiştir.



Şekil 3.1 Karabük ilinin ombro-termik iklim diyagramı.

Diyagramdan görüldüğü üzere Karabük'te Mayıs ve Ekim ayları arasında kurak periyot gözlenmektedir. Bu ombro-termik iklim diyagramında a: Meteoroloji istasyonunun adını, b: İstasyonda rasat yapılan zaman aralığını, c: İstasyonun deniz seviyesinden yüksekliğini (m), d: Yıllık ortalama toplam yağış miktarını (mm), e: Yıllık ortalama sıcaklığı (°C), f: En

soğuk ayın minimum sıcaklık ortalamasını (°C) ve g: En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalamasını (°C) ifade etmektedir [46].

3.4.2 Biyoiklimsel Sentez

Çalışma alanının iklimini tanımlayabilmek amacı ile tam rasat yapılan Karabük meteoroloji istasyonlarına ait veriler değerlendirilmiştir. Biyoiklimsel sentezin verildiği Çizelge 3.1’ de; P: Yıllık yağış miktarını, M: En sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalamasını, m: En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalamasını, PE: Yaz yağışı ortalamasını, Q: Yağış-sıcaklık katsayısını ve S: Yaz yağışı ortalamasının, en sıcak ayın maksimum sıcaklık ortalamasına bölünmesi ile bulunan kurak devreyi ifade etmektedir. S değeri: 1,68’dir ve bu değer 5’den küçük olduğu için istasyon Akdeniz ikliminin etkisi altındadır. Bu istasyonda Emberger formülünü uyguladığımızda, yağış-sıcaklık katsayısı (Q) değeri 31,4 çıkmaktadır. En soğuk ayın minimum sıcaklık ortalama (m) değeri ise -0,8 °C dir. Tüm bu değerlerin ışığında Akman’a (1990) [47] göre; Karabük ilinin biyoiklimi katı kurak, kışı soğuk Akdeniz iklimidir. Karabük’te İ.K.S.Y. yağış rejimi görülür ve yağış rejimi tipi, Doğu Akdeniz yağış rejiminin II. tipidir [48].

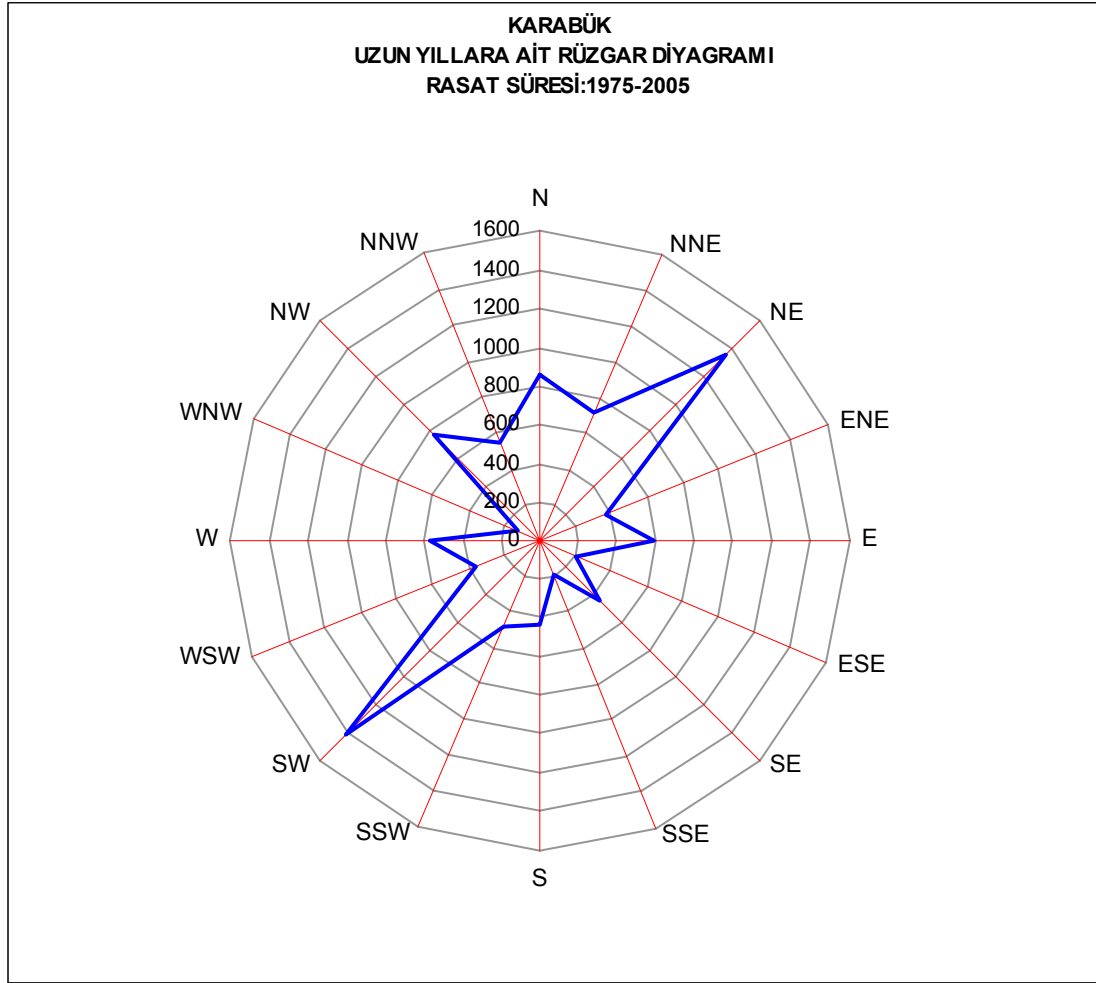
Çizelge 3.1 Karabük meteoroloji istasyonuna ait iklimsel veriler.

İstasyon	Enlem-boylam	Yükseklik (m)	P (mm)	M (C°)	m (C°)	PE	Q	S	Yağış Rejimi	Yağış Rejimi Tipi	Biyoiklim
Karabük	N41° 12’ E32° 38’	400	294,4	31,6	-0,8	53,3	31,4	1,68	İ.K.S.Y.	Doğu Akdeniz II. tipi	Kurak, Kışı soğuk, Akdeniz

Karabük ilinin, rasat süresi 1975-2005 yılları arasında olan uzun yıllara ait rüzgar diyagramı Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu diyagram Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü’nden alınan 30 yıllık rasat sonuçlarını temel alarak, il’deki rüzgar yönlerini ve esma sayılarını vermektedir.

Karabük ilinde esme yönüne göre birincil hakim rüzgar yönünün güney-batı (SW), ikincil hakim rüzgar yönünün ise kuzey-doğu (NE) olduğu görülmektedir. Yine aynı verilerden

yararlanarak esme sayılarına göre (SW) rüzgarların ilk sırada (1400-1600), (NE) rüzgarların ise ikinci sırada (1200-1400) olduğu görülmektedir.



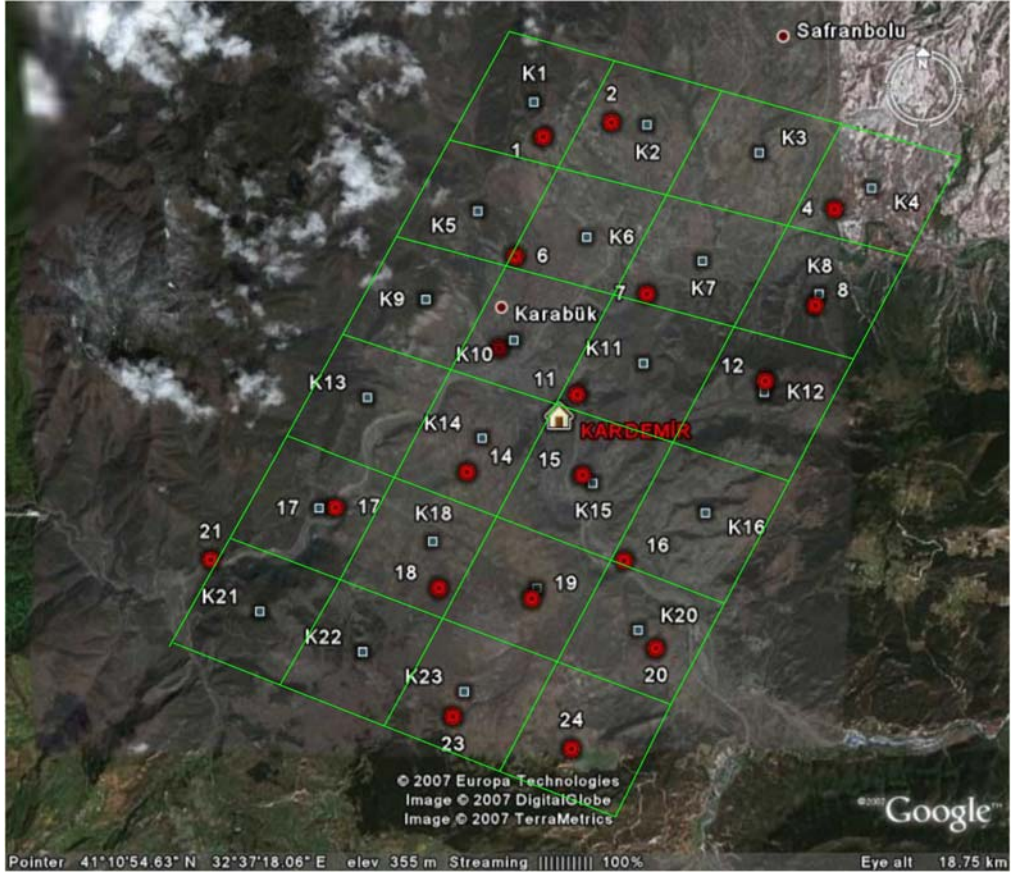
Şekil 3.2 Karabük iline ait rüzgar gülü.

BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1 ÖRNEK İSTASYONLARIN LİSTESİ

Çalışma bölgesinde 27-28 Mayıs 2006 tarihlerinde yapılan ilk arazi çalışmasında, karayosunu çantalarının koyulduğu istasyonlar şekil 4.1’de kırmızı noktalarda gösterilmiştir. 5, 9 ve 22. istasyonlara sarp arazi koşullarından dolayı ulaşım sağlanamamış ve ölçüm yapılamamıştır. Dolayısıyla bu istasyonlar listeden çıkartılmıştır. Çalışma toplam 21 istasyon ile gerçekleştirilmiştir. Her istasyona içinde *Hypnum cupressiforme* türüne ait örneklerin bulunduğu, birisi kuru, diğeri ıslak birikimi ölçmek üzere iki adet karayosunu çantası yerleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Örneklerin konulduğu istasyonlar.

Çizelge 4.1’de KARDEMİR’in baca koordinatları, karayosunu çantalarının koyulduğu istasyonların numaraları, deniz seviyesinden yükseklikleri (rakım), GPS koordinatları, tesise uzaklıkları ve lokaliteleriyle ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

Çizelge 4.1 İstasyon bilgileri

İst. No	GPS Koordinatları	Rakım	Lokalite	Tesise uzaklık
1	N 41° 14' 290" E 32° 37' 879"	520 m	Çam, meşe topluluğu, Kapullu Köyü üstü	6.89 km kuzeyi
2	N 41° 14' 444" E 32° 38' 907"	489 m	Beşbinevler mh.üstü, tarım alanı üstü, çam topluluğu, en üstteki çam	7.21 km kuzeyi
3	N 41° 13' 990" E 32° 40' 776"	435 m	Safranbolu Eski Sanayisi arkası, yüksek gerilim hattı altı, açık arazi çalı üzeri, Fen Lisesi'nin üst tarafı.	7.45 km kuzeydoğusu
4	N 41° 13' 449" E 32° 42' 274"	360 m	Kastamonu yolu, yeni Safranbolu sanayi sitesi karşısı	7.73 km kuzeydoğusu
6	N 41° 12' 951" E 32° 37' 438"	405 m	Dökecek mah. Kapullu yönü çamlık içi	2.62 km güneyi
7	N 41° 12' 562" E 32° 39' 420"	319 m	Açıklık tarla, karaçalı içine kondu T. E: Fakültesi yakını	3.32 km güneybatısı
8	N 41° 12' 348" E 32° 41' 939"	475 m	Karıt Köyü üstü çam ormanı topluluğu açıklık	6.11 km kuzeydoğusu
10	N 41° 11' 919" E 32° 37' 180"	308 m	Bekçi kulübesi arkası Yenişehir 21/19 no'lu çam ağacı	2.88 km kuzeybatısı
11	N 41° 11' 378" E 32° 38' 351"	306 m	Sarı çam fidanlığı içi siperin önü (eski askeri bölge)	1.47 km güneyi
12	N 41° 11' 494" E 32° 41' 173"	591 m	Bostanlı Köyü köprüyü geçince çivi fabrikası yanındaki bakkalın solundan orman yoluna çıkış, tepedeki köye gelmeden	4.42 km doğusu
13	N 41° 11' 231" E 32° 35' 499"	338 m	Yenice yolu Karabük girişinin üst tarafı	3.92 km batısında
14	N 41° 10' 518" E 32° 36' 674"	432 m	Fevzi Çakmak mah. son durak su deposu arkası	2.19 km batısı
15	Şehir çöplüğü girişi		Çam fidanlığı içi	350 m.
16	N 41° 09' 484" E 32° 39' 032"	284 m	Sanayi sitesi yakınları	2.33 km güneydoğusu
17	N 41° 10' 130" E 32° 34' 667"	249 m	Menise Köyü yakınları	5.06 km batısında

Çizelge 4.1 (Devam ediyor)

18	N 41° 09' 213" E 32° 36' 213"	417 m	Belen Köyü mezarlığı	3.82 km güneybatısı
19	N 41° 09' 082" E 32° 37' 623"	463 m	Çerçiler köyü Dayıslar mh.sini geçince	2.93 km güneyi
20	N 41° 08' 493" E 32° 39' 483"	359 m	Karabük organize sanayi yolu yakınları	4.25 km güneydoğusu
21	N 41° 09' 549" E 32° 32' 766"	252 m	Yenice Yolu üstü, tren tüneli üstü, karşısı	7.53 km güneybatısı
23	N 41° 07' 809" E 32° 36' 432"	726 m	Akören köyü yakınları	5.74 km güneybatısı
24	N 41° 07' 456" E 32° 38' 163"	597 m	Zorban Köyünden geçince yakın civarı	5.82 km güneyinde
KARDEMİR KOORDİNATLARI: N 41° 11' 537" - E 32° 37' 469"				

26-27 ağustos 2006 tarihinde yapılan ikinci arazi çalışmasında, karayosunu çantalarının doğadaki canlılar ve insanlardan korunaklı noktalara yerleştirilmesine karşın 3 ve 13. istasyonlardaki örneklerin tahrip edildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle karayosunu örneklerindeki ağır metal birikimi toplam 19 istasyondaki karayosunu örneklerinin incelenmesi sonucu elde edilmiştir.

Bu 19 istasyonun bilgileri çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu istasyonların her birinden kuru, ve ıslak birikimlerin ölçüldüğü iki adet örnek toplanmış olup, sonuçta 38 adet *Hypnum cupressiforme* örneği analize gönderilmiştir.

Çizelge 4.2 Örneklerin konulduğu istasyonlar.

İstasyon numarası	Koordinat	Örnek numaraları	
		Islak birikim	Kuru birikim
1	N 41° 14' 290" E 32° 37' 879"	Islak-1	Kuru-1
2	N 41° 14' 444" E 32° 38' 907"	Islak-2	Kuru-2
4	N 41° 13' 449" E 32° 42' 274"	Islak-4	Kuru-4
6	N 41° 12' 951" E 32° 37' 438"	Islak-6	Kuru-6
7	N 41° 12' 562" E 32° 39' 420"	Islak-7	Kuru-7
8	N 41° 12' 348" E 32° 41' 939"	Islak-8	Kuru-8
10	N 41° 11' 919" E 32° 37' 180"	Islak-10	Kuru-10
11	N 41° 11' 378" E 32° 38' 351"	Islak-11	Kuru-11
12	N 41° 11' 494" E 32° 41' 173"	Islak-12	Kuru-12
14	N 41° 10' 518" E 32° 36' 674"	Islak-14	Kuru-14
15	N 41° 10' 466" E 32° 38' 416"	Islak-15	Kuru-15
16	N 41° 09' 484" E 32° 39' 032"	Islak-16	Kuru-16
17	N 41° 10' 130" E 32° 34' 667"	Islak-17	Kuru-17
18	N 41° 09' 213" E 32° 36' 213"	Islak-18	Kuru-18
19	N 41° 09' 082" E 32° 37' 623"	Islak-19	Kuru-19
20	N 41° 08' 493" E 32° 39' 483"	Islak-20	Kuru-20
21	N 41° 09' 549" E 32° 32' 766"	Islak-21	Kuru-21
23	N 41° 07' 809" E 32° 36' 432"	Islak-23	Kuru-23
24	N 41° 07' 456" E 32° 38' 163"	Islak-24	Kuru-24

4.2 ANALİZİ YAPILAN ELEMENTLERİN BİRİKİM MİKTARLARI

Çalışma bölgesinden toplanan 38 adet *Hypnum cupressiforme* örneğinin ıslak ve kuru birikimdeki element miktarları, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresinde (ICP-MS) cihazında okutulmasıyla elde edilen Kurşun (Pb), Kadmiyum (Cd), Nikel (Ni), Bakır (Cu), Krom (Cr), Çinko (Zn), Arsenik (As), Kobalt (Co), Manganez (Mn), Alüminyum (Al) ve Demir (Fe) değerleri Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4'de verilmiştir. Nispeten temiz bölgeden aldığımız ve örnekleme istasyonlarına sevk ettiğimiz bitkilerde bulunan ilk

element birikim miktarları tablolarda ilk değer olarak gösterilmiştir. Okutulan değerler (mg/ L) biriminde bulunmuştur. Bu değerler ($\mu\text{g/g}$) cinsine çevrilerek verilmiştir.

Çizelge 4.3 Toplanan örneklerdeki Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe birikim sonuçları.

Element Örnek	Al ($\mu\text{g/g}$)	Cd ($\mu\text{g/g}$)	Co ($\mu\text{g/g}$)	Cr ($\mu\text{g/g}$)	Cu ($\mu\text{g/g}$)	Fe ($\mu\text{g/g}$)
Kuru-1	709,5	0,55	0,6	1,45	5,45	1095
Kuru-2	861	0,6	0,85	1,85	5,3	1584,5
Kuru-4	774	0,45	0,45	1,6	4,45	1240,5
Kuru-6	787	0,55	0,6	1,9	6,3	1472,5
Kuru-7	971	0,6	0,8	2,2	7,45	1929
Kuru-8	800	0,7	0,7	1,8	5,95	1835,5
Kuru-10	787,5	0,8	0,85	2,7	13,8	3158
Kuru-11	758	1,15	1,15	3,75	13,35	4342,5
Kuru-12	980,5	0,8	0,85	2,25	7,65	2402
Kuru-14	946,5	0,65	0,75	2,05	6,6	1716
Kuru-15	918,5	0,8	1	2,4	7,55	3128
Kuru-16	856,5	0,8	0,7	3,9	9,15	2273,5
Kuru-17	695	0,65	0,6	1,7	8,4	1513,5
Kuru-18	560	0,5	0,55	1,3	5,25	1346
Kuru-19	875,5	0,65	0,7	1,9	7,25	2011,5
Kuru-20	929,5	0,6	0,8	2,05	7,75	1819
Kuru-21	709,5	0,5	0,55	1,55	7,35	1176
Kuru-23	529	0,45	0,5	1,25	6,2	919
Kuru-24	801	0,4	0,6	1,6	5,4	1408,5
Islak-1	878	0,65	0,8	2,1	7,35	1607,5
Islak-2	905,5	0,65	1,1	2,25	6,85	1623
Islak-4	940	0,65	0,75	2,1	6,15	1578
Islak-6	863	0,6	0,7	2,15	7,15	1876
Islak-7	722,5	0,45	0,45	1,65	6,7	1388
Islak-8	752	0,5	0,55	1,85	6,85	1616,5
Islak-10	746,5	0,65	0,7	2,65	9,8	2284
Islak-11	960,5	0,95	1,2	3,6	10,7	3141
Islak-12	752	0,55	0,7	1,95	7,2	1968,5
Islak-14	842	0,7	0,8	2,25	6,95	1732

Çizelge 4.3 (Devam ediyor)

Islak-15	1134,5	1,05	1,35	3,7	11,55	4249
Islak-16	759,5	0,8	0,65	3,45	8,3	1979
Islak-17	895	0,55	0,65	2	6,1	1601
Islak-18	1015,5	0,55	0,7	2,25	8,9	1756
Islak-19	659,5	0,55	0,7	1,8	6,85	2062
Islak-20	949,5	0,7	0,6	2,3	7,1	1736
Islak-21	692	0,35	0,6	1,7	6,45	1339
Islak-23	814	0,65	1,2	1,9	6,85	1515
Islak-24	947	0,55	0,65	2,3	5,5	1541,5
İlk değer	513	0,5	0,3	1,2	5,25	691,5

Çizelge 4.4 Toplanan örneklerdeki Mn, Ni, Pb, Zn, As birikim sonuçları.

Element	Mn	Ni	Pb	Zn	As
Örnek	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)	(µg/g)
Kuru-1	81,3	3,05	10,25	34,3	8,65
Kuru-2	87,9	3,7	19,65	35,7	9,5
Kuru-4	65,85	2,8	9,1	28,2	8,2
Kuru-6	98,6	3,45	11,85	43,75	5,05
Kuru-7	138,05	4,35	16,1	50,6	8,5
Kuru-8	79,75	4,2	17,1	52,1	5,6
Kuru-10	153,5	8,1	18,7	54,65	7,4
Kuru-11	429,55	7,85	22	91	19,25
Kuru-12	125,8	4,95	19,1	89,75	8,9
Kuru-14	156,45	3,8	17,6	41,2	8,8
Kuru-15	185,25	5,55	18,4	45,1	10,35
Kuru-16	254,45	4,75	19,65	61,6	11,15
Kuru-17	73	3,7	20,55	47,9	3,7
Kuru-18	61,75	3,25	19,15	45,05	7,3
Kuru-19	101,45	4,5	20,95	87,3	5,65
Kuru-20	76,1	4,45	22,9	67,1	6,95
Kuru-21	86,45	4	18,25	56,1	5,6
Kuru-23	69,85	2,85	23,05	55,2	6,9
Kuru-24	51,35	3,55	17,15	35,85	4,15
Islak-1	83,15	3,75	28,7	42,4	6,95

Çizelge 4.4 (Devam ediyor)

Islak-2	96,2	3,85	34,45	43,65	6,05
Islak-4	109,75	3,5	30,6	37,6	7,1
Islak-6	102,6	3,85	34,15	40,5	7,35
Islak-7	111,35	3,35	25,95	42,15	9
Islak-8	59,35	3,45	30,3	38,2	5,5
Islak-10	103,8	5,95	26,8	48,15	6,4
Islak-11	287,45	5,9	36,9	66,75	17,25
Islak-12	85	4,25	34,7	39,7	5,8
Islak-14	107,9	3,55	36,25	43,15	22,05
Islak-15	280,35	7,9	38,4	66	21,3
Islak-16	142,45	3,95	36,5	51,75	9,5
Islak-17	68,7	3,35	30,7	37,05	7,3
Islak-18	67,25	4,25	36,85	49,25	5,15
Islak-19	92,8	4,15	34,75	36,95	8,05
Islak-20	67,95	3,7	32,05	51,7	6,8
Islak-21	78,05	3	30,7	49,65	4,8
Islak-23	89,5	3,75	35,4	36,35	6,9
Islak-24	38,1	3,4	32,45	63,05	4,7
İlk değer	20,65	1,9	5	35,5	2,65

Elde edilen element birikim sonuçlarından, ilk değerleri çıkararak çalışma periyodu süresince örneklerde biriken ağır metal element miktarları elde edilmiştir. Çizelge 4.5’de ve 4.6’da çalışma periyodu süresince örneklerde biriken ağır metal elementlerin net değerleri verilmektedir.

Çizelge 4.5 Çalışma periyodu süresince örneklerdeki Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe net birikim değerleri.

Element Örnek	Al (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)
Kuru-1	196,5	0,05	0,3	0,25	0,2	403,5
Kuru-2	348	0,1	0,55	0,65	0,05	893
Kuru-4	261	0	0,15	0,4	0	549
Kuru-6	274	0,05	0,3	0,7	1,05	781
Kuru-7	458	0,1	0,5	1	2,2	1237,5
Kuru-8	287	0,2	0,4	0,6	0,7	1144
Kuru-10	274,5	0,3	0,55	1,5	8,55	2466,5
Kuru-11	245	0,65	0,85	2,55	8,1	3651
Kuru-12	467,5	0,3	0,55	1,05	2,4	1710,5
Kuru-14	433,5	0,15	0,45	0,85	1,35	1024,5
Kuru-15	405,5	0,3	0,7	1,2	2,3	2436,5
Kuru-16	343,5	0,3	0,4	2,7	3,9	1582
Kuru-17	182	0,15	0,3	0,5	3,15	822
Kuru-18	47	0	0,25	0,1	0	654,5
Kuru-19	362,5	0,15	0,4	0,7	2	1320
Kuru-20	416,5	0,1	0,5	0,85	2,5	1127,5
Kuru-21	196,5	0	0,25	0,35	2,1	484,5
Kuru-23	16	0	0,2	0,05	0,95	227,5
Kuru-24	288	0	0,3	0,4	0,15	717
Islak-1	365	0,15	0,5	0,9	2,1	916
Islak-2	392,5	0,15	0,8	1,05	1,6	931,5
Islak-4	427	0,15	0,45	0,9	0,9	886,5
Islak-6	350	0,1	0,4	0,95	1,9	1184,5
Islak-7	209,5	0	0,15	0,45	1,45	696,5
Islak-8	239	0	0,25	0,65	1,6	925
Islak-10	233,5	0,15	0,4	1,45	4,55	1592,5
Islak-11	447,5	0,45	0,9	2,4	5,45	2449,5
Islak-12	239	0,05	0,4	0,75	1,95	1277
Islak-14	329	0,2	0,5	1,05	1,7	1040,5
Islak-15	621,5	0,55	1,05	2,5	6,3	3557,5
Islak-16	246,5	0,3	0,35	2,25	3,05	1287,5

Çizelge 4.5 (Devam ediyor)

Islak-17	382	0,05	0,35	0,8	0,85	909,5
Islak-18	502,5	0,05	0,4	1,05	3,65	1064,5
Islak-19	146,5	0,05	0,4	0,6	1,6	1370,5
Islak-20	436,5	0,2	0,3	1,1	1,85	1044,5
Islak-21	179	0	0,3	0,5	1,2	647,5
Islak-23	301	0,15	0,9	0,7	1,6	823,5
Islak-24	434	0,05	0,35	1,1	0,25	850

Çizelge 4.6 Çalışma periyodu süresince örneklerdeki Mn, Ni, Pb, Zn, As net birikim değerleri.

Element Örnek	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	As (µg/g)
Kuru-1	60,65	1,15	5,25	0	6
Kuru-2	67,25	1,8	14,65	0,2	6,85
Kuru-4	45,2	0,9	4,1	0	5,55
Kuru-6	77,95	1,55	6,85	8,25	2,4
Kuru-7	117,4	2,45	11,1	15,1	5,85
Kuru-8	59,1	2,3	12,1	16,6	2,95
Kuru-10	132,85	6,2	13,7	19,15	4,75
Kuru-11	408,9	5,95	17	55,5	16,6
Kuru-12	105,15	3,05	14,1	54,25	6,25
Kuru-14	135,8	1,9	12,6	5,7	6,15
Kuru-15	164,6	3,65	13,4	9,6	7,7
Kuru-16	233,8	2,85	14,65	26,1	8,5
Kuru-17	52,35	1,8	15,55	12,4	1,05
Kuru-18	41,1	1,35	14,15	9,55	4,65
Kuru-19	80,8	2,6	15,95	51,8	3
Kuru-20	55,45	2,55	17,9	31,6	4,3
Kuru-21	65,8	2,1	13,25	20,6	2,95
Kuru-23	49,2	0,95	18,05	19,7	4,25
Kuru-24	30,7	1,65	12,15	0,35	1,5
Islak-1	62,5	1,85	23,7	6,9	4,3
Islak-2	75,55	1,95	29,45	8,15	3,4
Islak-4	89,1	1,6	25,6	2,1	4,45
Islak-6	81,95	1,95	29,15	5	4,7

Çizelge 4.6 (Devam ediyor)

Islak-7	90,7	1,45	20,95	6,65	6,35
Islak-8	38,7	1,55	25,3	2,7	2,85
Islak-10	83,15	4,05	21,8	12,65	3,75
Islak-11	266,8	4	31,9	31,25	14,6
Islak-12	64,35	2,35	29,7	4,2	3,15
Islak-14	87,25	1,65	31,25	7,65	19,4
Islak-15	259,7	6	33,4	30,5	18,65
Islak-16	121,8	2,05	31,5	16,25	6,85
Islak-17	48,05	1,45	25,7	1,55	4,65
Islak-18	46,6	2,35	31,85	13,75	2,5
Islak-19	72,15	2,25	29,75	1,45	5,4
Islak-20	47,3	1,8	27,05	16,2	4,15
Islak-21	57,4	1,1	25,7	14,15	2,15
Islak-23	68,85	1,85	30,4	0,85	4,25
Islak-24	17,45	1,5	27,45	27,55	2,05

Yukarıda element birikim değerleri verilen örneklerin, 19 istasyonun tümündeki maksimum, minimum ve ortalama birikim değerleri çizelge 4.7 ve çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.7 İstasyonların tümünde kuru birikime maruz bırakılan örneklerin maksimum, minimum ve ortalama değerleri.

(µg/g)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	As
Ortalama	274,4	0,15	0,41	0,86	2,19	1223	104,4	2,46	12,97	18,76	5,32
Maksimum	467,5	0,65	0,85	2,7	8,55	2467	408,9	6,2	17,9	55,5	16,6
Minimum	16	0	0,2	0,05	0	227,5	30,7	0,9	4,1	0	1,05

Çizelge 4.8 İstasyonların tümünde ıslak birikime maruz bırakılan örneklerin maksimum, minimum ve ortalama değerleri.

(µg/g)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	As
Ortalama	341,1	0,14	0,48	1,11	2,29	1234	88,38	2,25	27,9	11,02	6,18
Maksimum	621,5	0,55	1,05	2,5	6,3	3557,5	266,8	6	31,9	31,25	19,4
Minimum	146,5	0	0,15	0,45	0,25	647,5	38,7	1,1	20,95	0,85	2,15

BÖLÜM 5

BULGULAR VE TARTIŞMA

KARDEMİR'in çevrede oluşturduğu ağır metal birikiminin biyomonitör olan karayosunları üzerinden araştırılması amacıyla, Karabük ilinde daha önceden belirlenen 19 noktaya içerisinde *Hypnum cupressiforme* örnekleri bulunan 38 adet karayosunu çantası yerleştirilmiştir. Bu çantalardan birisi bitkinin ıslakken, diğeri ise kuruyken tutabildikleri çökelimi tespit edebilmek üzere hazırlanmıştır. Örneklerin bölgede kaldıkları üç aylık çalışma periyodunda biriktirdikleri ağır metal (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, As) değerlerinin ıslak ve kuru çökelimdeki değerleri bulgular kısmında çizelgeler halinde verilmiştir. Bölgede çalışılan her bir ağır metal için kirlilik haritaları eldeki verilere Doğal Komşuluk İnterpolasyon Metodu uygulanarak çıkartılmıştır.

Çalışma bölgesinden elde ortalama ıslak ve kuru birikim değerleriyle Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmaların ortalama sonuçları Çizelge 5.1'de topluca verilmiştir. Bu değerler üzerinden çalışma bölgesi üzerindeki ağır metal kirliliği hakkında Avrupa ortalamalarıyla kıyaslanarak yorumlar yapılmıştır.

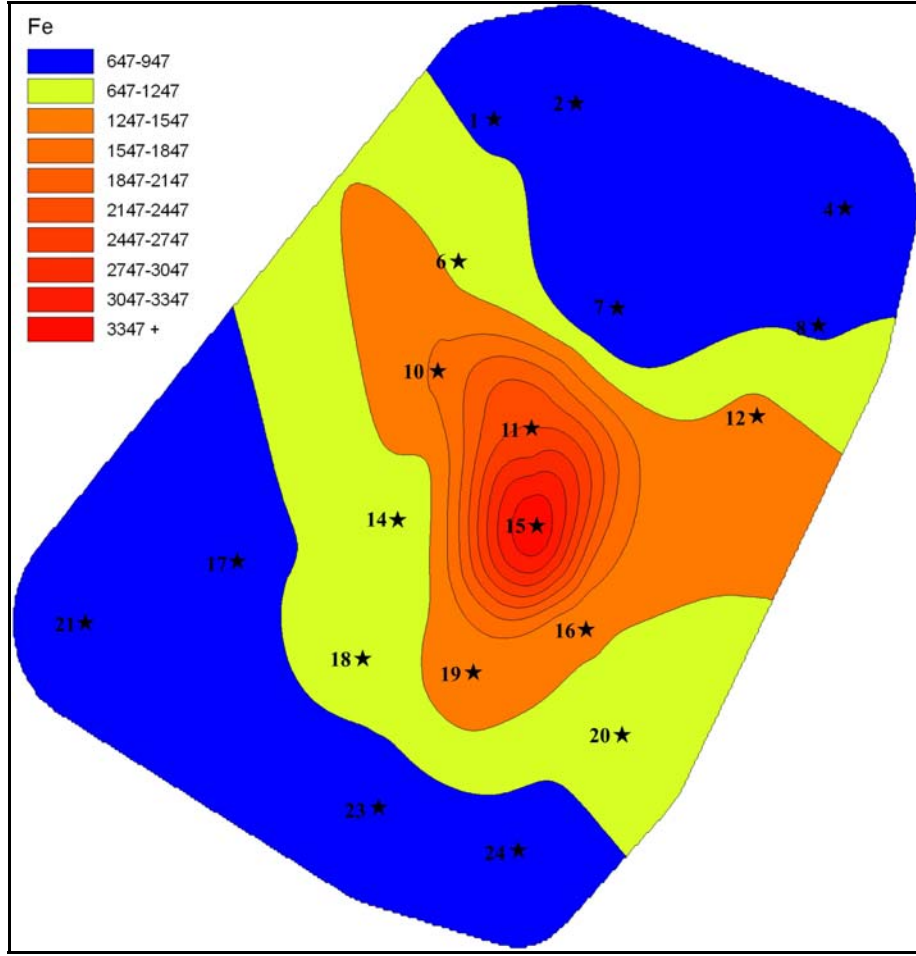
Çizelge 5.1 Avrupa'nın çeşitli ülkelerindeki ağır metal birikim değerleri.

	Al (µg/g)	Cd (µg/g)	Co (µg/g)	Cr (µg/g)	Cu (µg/g)	Fe (µg/g)	Mn (µg/g)	Ni (µg/g)	Pb (µg/g)	Zn (µg/g)	As (µg/g)
Karabük/kuru	274,4	0,15	0,41	0,86	2,19	1223	104,4	2,46	12,9	18,7	5,32
Karabük/ıslak	341,1	0,14	0,48	1,11	2,29	1234	88,38	2,25	27,9	11	6,18
Macaristan	-	0,9	-	2,8	11,8	2070	-	5	19,5	52	-
Finlandiya	-	0,12	-	1,25	3,96	259	-	1,83	3,37	28,8	-
Norveç	-	0,18	0,37	2,6	7	660	310	3,6	8,6	45	0,23
Almanya	305	0,21	-	0,9	7,12	341	-	1,13	4,6	41	0,16
Polonya	-	0,44	-	1,5	7,6	362	-	1,4	13,6	43	-
Çek Cumh.	-	0,31	-	1,38	7,2	399	-	1,9	11	41,8	-
Slovakya	-	0,26	-	2,83	17,1	1100	-	2,3	8,3	47,7	-
Litvanya	-	0,19	-	1,31	5,8	576	-	1,8	11,4	39,2	-
Rusya	-	0,29	-	1,41	5,3	487	-	2	4,4	38,5	-
İsveç	-	0,19	-	0,57	4,5	182	-	1,1	6	39,9	-
Romanya	3290	0,44	0,61	6,2	10,6	2020	180	4,2	14,0	36	0,78

5.1 DEMİR BİRİKİMİ

Demir kirliliğinin ana kaynakları; madenler ve demir çelik endüstrileri ve mineral su kaynaklarıdır. Çalışma bölgesinden üç aylık periyotta ölçülen ortalama demir birikim miktarı 1234 µg/g'dır. Bu birikim değeri Avrupa'daki diğer ülkelerde yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, Macaristan ve Romanya dışındaki tüm ülkelerdeki birikim değerlerinden yüksek olduğu görülmektedir. Avrupa ülkelerindeki demir birikim miktarlarına bakıldığında en yüksek birikimin 2070 µg/g ile Macaristan'da, en düşük birikimin ise 182 µg/g ile İsveç'te olduğu görülmüştür. Macaristan ve Romanya'da ölçülen yüksek birikimlerin başlıca sebebi bu bölgelerdeki demir endüstrisidir [49, 50].

Çalışma bölgesinde görülen yüksek değerler bize Karabük ilinin belirgin bir demir kirliliği altına olduğunu göstermektedir (Şekil 5.1).



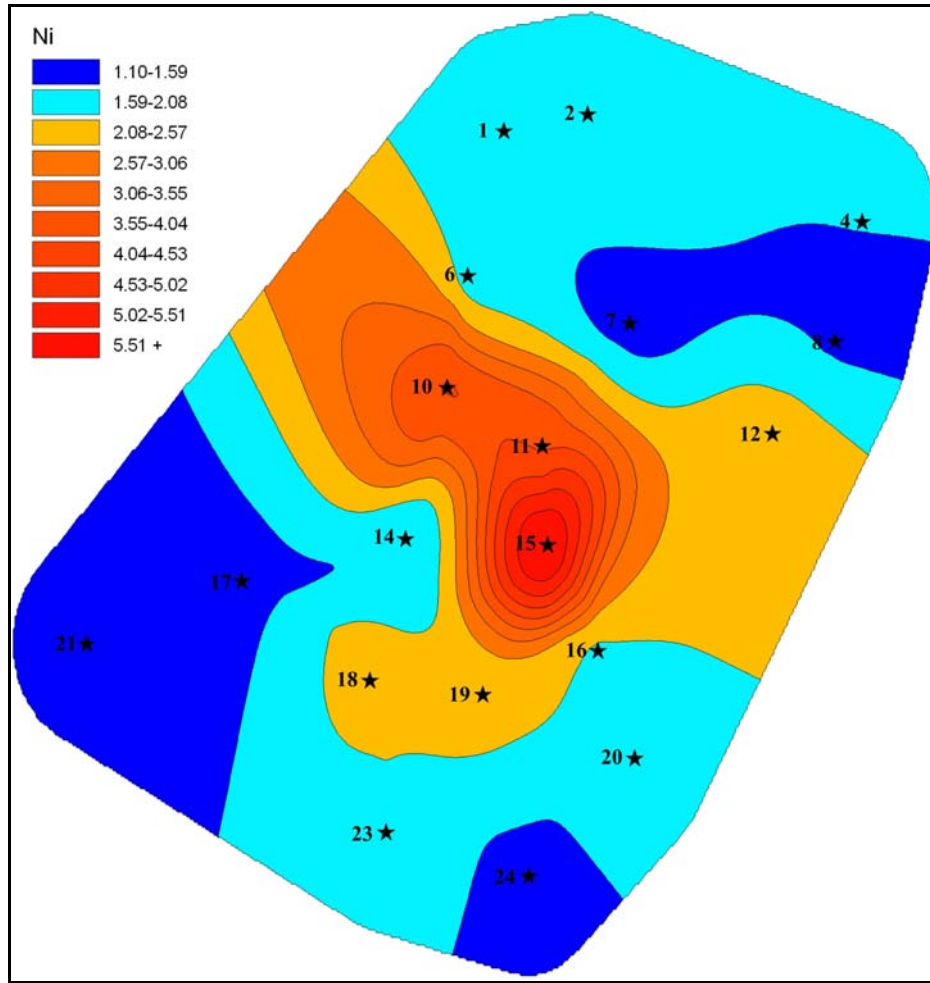
Şekil 5.1 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen demir (Fe) kirlilik haritası

Haritaya bakıldığında en yoğun kirliliğin 3557,5 $\mu\text{g/g}$ ile 15. istasyonda, ikinci olarak 2449,5 $\mu\text{g/g}$ ile 11. istasyonda olduğu görülmektedir. Bu iki istasyonun da KARDEMİR'in yakınında bulunan istasyonlar olması kirliliğin KARDEMİR kaynaklı olduğunu göstermektedir. Kirliliğin şehir merkezi ve KARDEMİR'den uzaklaştıkça belirgin bir şekilde azalması anlamlıdır. Özellikle 21. istasyonda demir birikim değeri (647,5 $\mu\text{g/g}$) bulunan en düşük seviyedir. Fakat bulunan bu düşük değer bile Avrupa ülkelerindeki çalışmalarla kıyasladığında Finlandiya, Almanya, Polonya, Çek Cumhuriyeti, Litvanya, Rusya ve İsveç'teki değerlerden hala yüksek olduğu görülmüştür. Demir çalışma bölgesinde ölçülen tüm metaller içerisinde en yüksek birikimi gösteren metaldir.

5.2 NİKEL BİRİKİMİ

Nikel kirliliğini oluşturan başlıca kaynaklar, kömür yanması, petrokimya, metalürji ve güç istasyonlarından endüstri prosesi sonucu açığa çıkan gazlardır [51]. Çalışma bölgesinde üç aylık periyotta ölçülen ortalama nikel birikimi 2,25 µg/g'dır. Bu değer Avrupa'daki nikel birikim ortalamalarıyla karşılaştırıldığında Romanya, Norveç ve Slovakya dışındaki tüm ülkelerden yüksektir. Avrupa'daki benzer çalışmalarda en yüksek değer 4,2 µg/g ile Romanya'da ölçülürken, en düşük değer 1,1 µg/g ile İsveç'te ölçülmüştür. Romanya'daki yüksek birikim miktarlarında kuzeydeki Baia Mare santrali ve Karadeniz kıyılarındaki petrol rafinerilerinin etkisi olduğu belirtilmiştir [51].

Nikelin bölgesel kirlilik haritası genel olarak incelendiğinde kirlenmenin genellikle KARDEMİR odaklı başladığını ve tesisten uzaklaştıkça kirlilik değerlerinin düştüğünü görmekteyiz (Şekil 5.2). Çalışma bölgesindeki en yüksek nikel birikiminin gözlemlendiği istasyon 6 µg/g ile 15. ve ikinci olarak 4 µg/g ile 11. istasyondur. Bu iki istasyonun KARDEMİR'e yakınlığı bölgedeki nikel kirlenmesinde bu işletmenin etkisini açıkça göstermektedir. Kirliliğin yoğun olduğu üçüncü istasyon ise yerleşim bölgesinin yakınında bulunan 10. istasyondur. Bu istasyondaki yüksek nikel oranları, evsel yakıtların kirlenme üzerindeki etkisini göstermektedir. Yerleşim bölgesinden ve endüstriden kısmen uzakta olan 18, 19 ve 12. istasyonlarda daha düşük değerler gözlenmiştir. Çalışma bölgesindeki en düşük değer 1,1 µg/g ile 21. istasyonda tespit edilmiştir. Bu istasyonun yerleşim alanlarına ve KARDEMİR'e uzak olması bölgedeki nikel kirliliğinin başlıca endüstri ve evsel yakıt kaynaklı olduğunu göstermektedir. Her ne kadar kırsal bölgelerdeki nikel birikimi daha düşük seviyelerde tespit edilmişse de, Avrupa ülkelerinde yapılan benzer çalışmalara oranla bölgede yoğun bir nikel birikiminden söz edebilir.



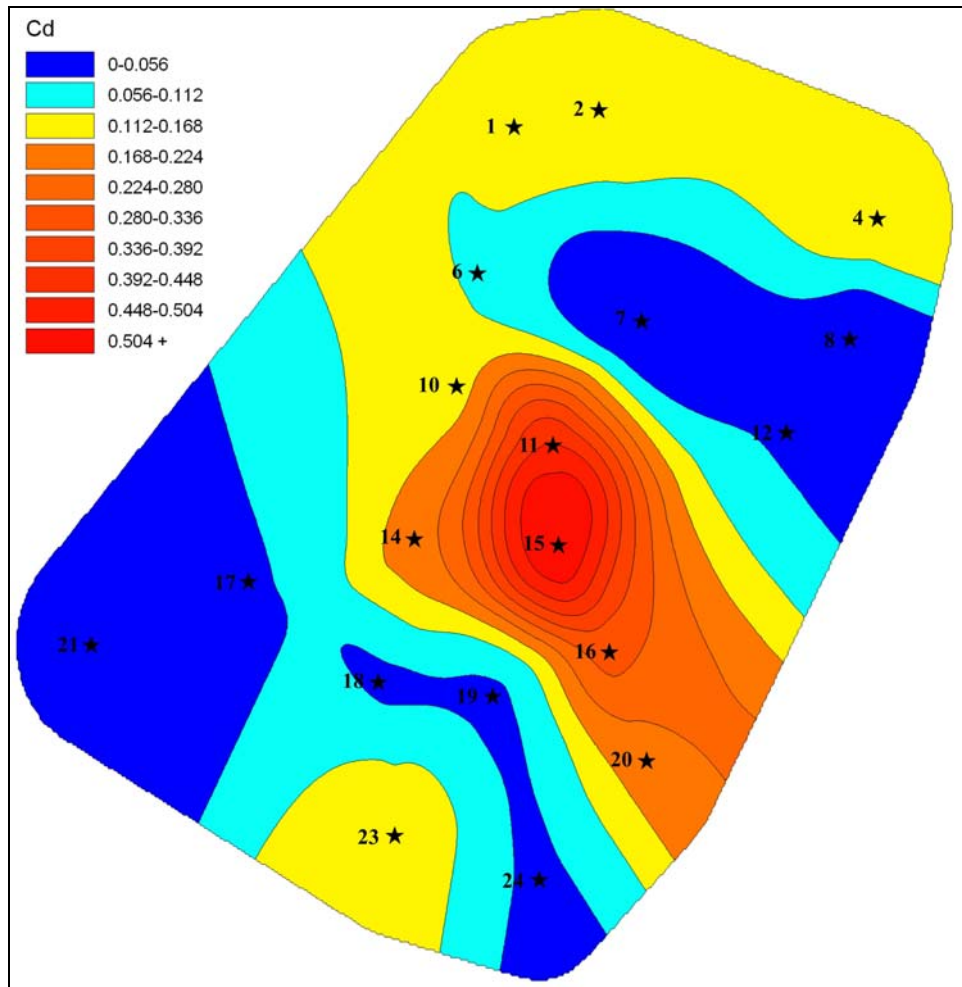
Şekil 5.2 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen nikel (Ni) kirlilik haritası

5.3 KADMIYUM BİRİKİMİ

Kadmiyum kirliliğinin en önemli nedenleri çöplerin yakılması, nikel-kadmiyum piller ve metal üretimidir [51]. Avrupa'daki çalışmalar, 1990 yılında 158 ton/yıl olan toplam kadmiyum emisyonunun % 9,3'ünün doğal kaynaklı, % 20,4'ünün metal endüstrisinden, % 17,9'unun petrol tüketiminden, % 17,5'inin çöplerin yakılmasından, % 15,3'ünün demir-çelik endüstrisinden, %13,4'ünün kömür tüketiminden, % 4,4'ünün çimento üretiminden ve % 1,8'inin de diğer kaynaklı olduğunu göstermektedir [52]. Çalışma bölgesinde üç aylık periyotta ölçülen kadmiyumun ortalama değeri 0,14 µg/g'dır. Avrupa ülkelerinde yapılan benzer çalışmalarda ki değerlerle karşılaştırıldığında, bölgedeki kadmiyum birikiminin Finlandiya dışındaki tüm ülkelerden düşük olduğu görülmektedir. Avrupa'da yapılan çalışmalarda en yüksek kadmiyum kirliliği 0,9 µg/g ile Macaristan'da tespit edilmiştir. Macaristan'daki bu yüksek birikimin metal ve kimya endüstrisinden, petrol rafinerilerinden

ve madenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [49]. Bu metalin en düşük birikim değeri ise 0,12 µg/g ile Finlandiya’da ölçülmüştür.

Bölgeden üç ay periyotta elde edilen kadmiyumun konsantrasyonlarına göre kirlilik dağılım zonları Şekil 5.3’de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kadmiyum (Cd) kirlilik haritası

Haritadan da izlendiği gibi çalışma bölgesinde en yüksek kadmiyum birikimi 0,55 µg/g ile 15. istasyonda gözlenmektedir. İkinci en yüksek oran ise 0,45 µg/g ile 11. istasyonda gözlenmiştir. KARDEMİR’e yakın bu iki istasyonun da ölçülen yüksek Kadmiyum değerleri bölgedeki kadmiyum kirlenmesinde bu işletmenin başlıca ve en önemli kirleticisi olduğunu göstermektedir. Bu iki istasyonu takiben en yüksek oranlar 16. ve 20. istasyonlarda görülmektedir. Bu istasyonlar Karabük küçük ölçekli sanayi bölgeleri yakınlarında olup, bu noktalarda KARDEMİR’e ek olarak küçük sanayi bölgelerinin de

kadmiyum birikimine katkısı olduğunu göstermektedir. 1., 2, 4. ve 23. istasyonlardan elde edilen değerler KARDEMİR'in yalnızca yakın alanları etkilemediğini mevsimsel rüzgarların etkisi ile kirleticilerin hakim rüzgar yönündeki alanlara taşınımının da gerçekleştiğini göstermektedir. Çalışma alanında 7, 8 ve 21. istasyonlarda kadmiyum kirlenmesi tespit edilmemiştir. Bu durum; 21. istasyonun şehirleşme ve endüstri bölgesinden uzak olmasıyla, 7 ve 8. istasyonların ise hakim yükseltilerde bulunmamasıyla açıklanabilir.

Avrupa'da yapılan benzer çalışmalardan elde edilen veriler ışığında, çalışma bölgesinin kadmiyum kirliliği açısından tehlikeli bir noktada bulunmadığı görülmektedir. Bölge çapında genel bir kirlenmeden çok, sanayi siteleri ve KARDEMİR yakınlarında belirginleşen bir kirlilikten söz edilebilir.

5.4 ARSENİK BİRİKİMİ

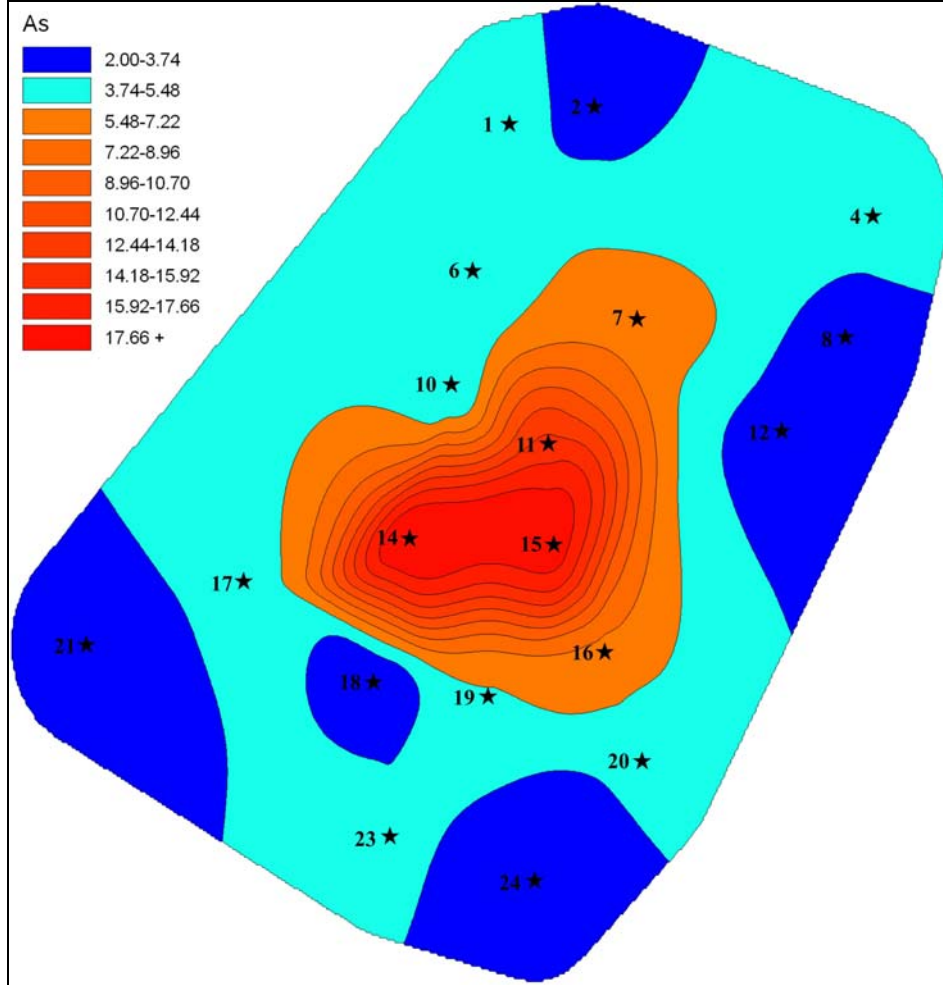
Arsenik kirlenmesinin en önemli kaynağı kömür yanması olarak gösterilmektedir. Bunun dışında lokal maden kaynakları, cam yapımı gibi bazı endüstriyel prosesler, arsenik tabanlı pestisitlerin kullanımı ve çelik üretimi de arsenik kirliliğinin kaynaklarındandır [50, 51].

Çalışma bölgesinde arsenik birikimi ortalama 6,18 µg/g olarak belirlenmiştir. Bu değer Avrupa'da yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların çok üzerinde görülmektedir. Benzer çalışmalarda en yüksek değer 0,78 µg/g ile Romanya'da görülmüştür. Romanya'daki bu birikimin ülkedeki pestisit kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Moldova'nın güneyindeki çelik işletmelerinin yakınında arsenik değerleri oldukça yüksek bulunmuştur [50, 51].

Bölgeden elde edilen üç aylık veriler doğrultusunda çizilen arsenik kirlilik haritası incelendiğinde çalışma bölgesindeki en yoğun arsenik birikimi 19,4 µg/g ile 14. istasyonda gözlenmiştir (Şekil 5.4).

İkinci en yoğun birikim 18,65 µg/g ile 15. istasyondadır. Bu iki istasyonun ve diğer yüksek değerlerin görüldüğü 11. ve 16. istasyonların da KARDEMİR'e olan yakınlıkları bölgedeki arsenik birikiminin bu işletme kaynaklı olduğunu açıkça göstermektedir. Çalışma bölgesindeki en düşük birikim değeri (2,15 µg/g) tesisten en uzak istasyonlardan biri olan

ile 24. istasyonda gözlenmiştir. Bu istasyondaki birikim çalışma bölgesindeki en düşük değer olmasına karşın, Avrupa'daki tüm ülkelerde elde edilen ortalama değerlerin çok üzerindedir.



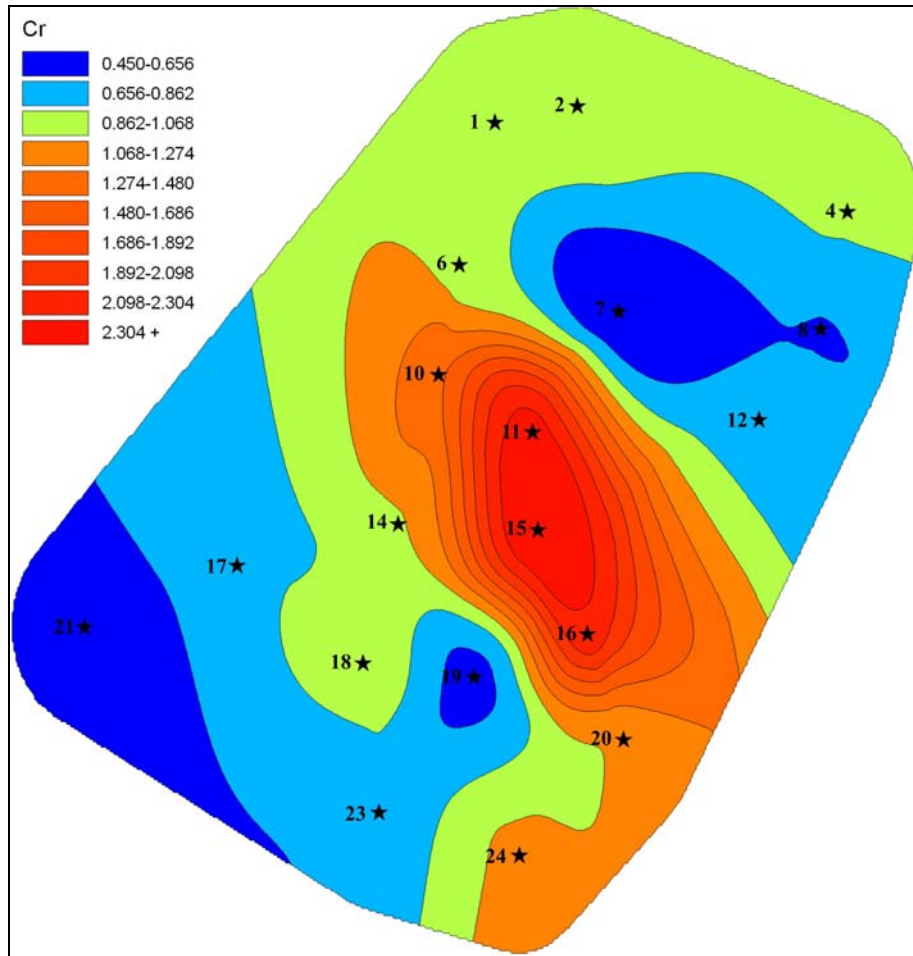
Şekil 5.4 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen arsenik (As) kirlilik haritası

5.5 KROM BİRİKİMİ

Krom kirliliğinin başlıca kaynakları kömür yanması ve metal üretimidir [51]. Çalışma bölgesinde krom birikiminin ortalama değeri 1,11 $\mu\text{g/g}$ olarak belirlenmiştir. Bu değer Avrupa ülkelerinde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında, Almanya ve İsveç dışında kıyas edilen diğer Avrupa ülkelerinde elde edilen ortalama değerlerden düşüktür. Ortalama krom birikim değerinin en yüksek görüldüğü ülke 6,2 $\mu\text{g/g}$ ile Romanya'dır. Romanya'daki bu birikimin ana nedeninin Moldova'nın güney bölgelerinde genişçe yer alan çelik üretim tesisleri olduğu düşünülmektedir [50]. Avrupa'da krom birikimini en

yüksek görüldüğü ikinci ülke Slovakya olmuştur. Bu ülkedeki en yüksek birikim oranları Slovakya- Macaristan ve Slovakya-Polonya sınır bölgelerinde gözlemlenmiştir ve bu değerlerin en önemli nedeninin komşu bölgelerdeki endüstri alanları olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalarda krom kirliliğinin en düşük tespit edildiği ülke 0,57 $\mu\text{g/g}$ ile İsveç'tir.

Çalışma bölgesi için elde edilen veriler doğrultusunda çizilen krom kirlilik haritası Şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen krom (Cr) kirlilik haritası

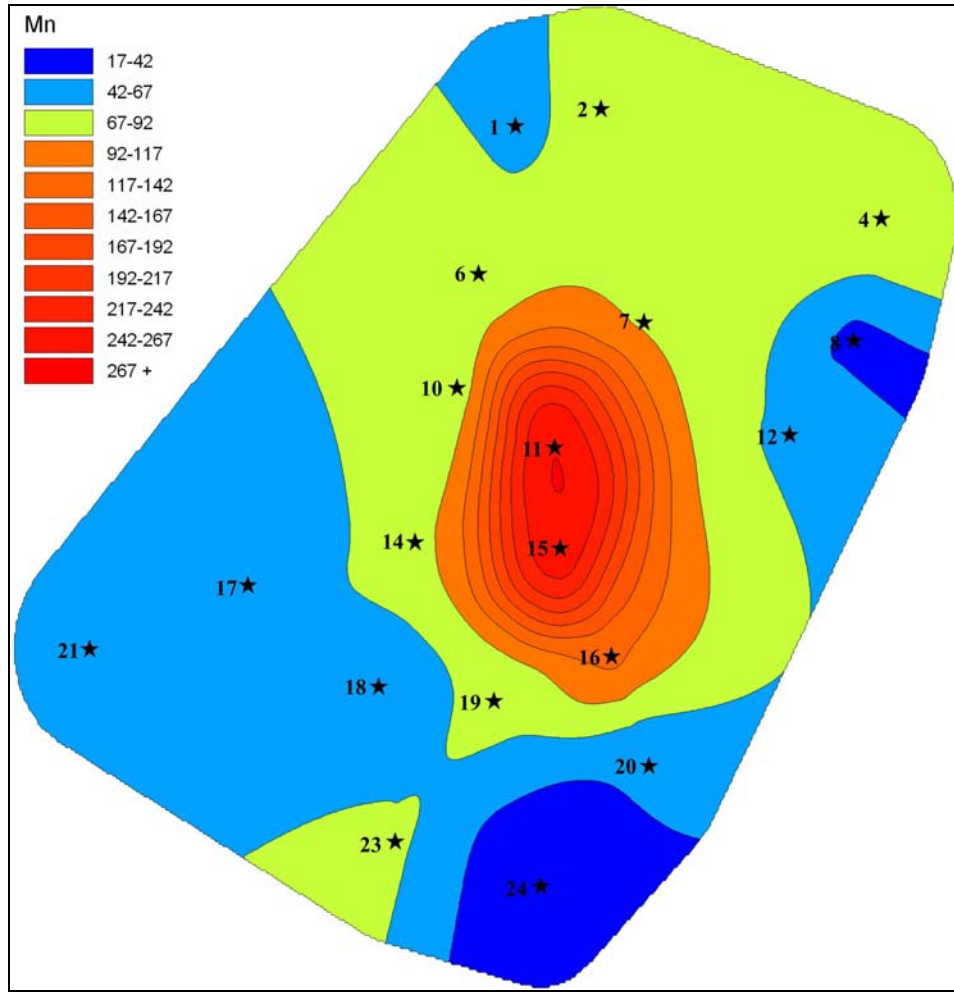
Şekilden de görülebileceği gibi, çalışma bölgesinde en yüksek krom birikim değerleri ile 15. (2,5 $\mu\text{g/g}$) ve 11. (2,4 $\mu\text{g/g}$) istasyonlarda tespit edilmiştir. Üçüncü en yüksek birikimin görüldüğü istasyon ise 16. (2,25 $\mu\text{g/g}$) istasyondur. Bu istasyonların ortak özelliğinin KARDEMİR'e en yakın istasyonlar olması, bölgedeki krom kirliliğinde KARDEMİR'de kullanılan kömür ve metal üretiminin etkisiyle olduğunu göstermektedir. Avrupa'da tespit

edilen kirliliğin çoğunlukla kömür kaynaklı olması, bu konudaki düşüncelerimizi desteklemektedir. Yerleşim bölgelerinin yakınında olan 10. istasyon ve sanayi bölgelerinin yakınındaki 20. ve 24. istasyonlarda gözlemlenen kirlilik bize KARDEMİR'in bu noktalardaki etkisi yanında küçük sanayi kuruluşlarının ve araç kirliliğinin de bölgedeki krom birikiminde katkısı olduğunu göstermektedir. Çalışma bölgesindeki en düşük krom birikim değeri 0,45 µg/g ile 7. istasyonda gözlenmiştir. Bu noktadaki krom birikim değerinin düşük çıkmasını istasyonun çukurda kalmasına bağlayabiliriz. Çalışma bölgesindeki krom kirliliği Avrupa'daki örnekleriyle karşılaştırıldığında çok tehlikeli boyutlarda görünmese de bilhassa bölgede kış aylarında ısınma amaçlı kömür kullanımı ve KARDEMİR'in etkisi ile bu değerlerin kış sezonunda daha da yükselebileceğini düşünüyoruz.

5.6 MANGANEZ BİRİKİMİ

Manganez'in havaya karışımındaki başlıca yollar demir-çelik fabrikaları, maden yatakları, güç santralleri ve yakma fırınlarının tozlarıdır [40]. Çalışma bölgesinde ortalama manganez birikimi 88,38 µg/g olarak tespit edilmiştir. Bu değer Avrupa'da yapılan çalışmalardan çok daha yüksek bir değer olmamasında, Avrupa ülkelerinde manganez ölçümleri konusunda yapılan çalışmaların kısıtlı olması da etkilidir. Yapılan benzer çalışmalarda en yüksek birikim 310 µg/g ile Norveç'te ölçülmüştür. Bu birikimin en önemli nedeninin bölgedeki demir-çelik endüstrisi olduğu düşünülmektedir.

Bölgede bilhassa demir-çelik endüstrisinden kaynaklandığı düşünülen bu metal için elde edilen veriler üzerinden oluşturulan manganez kirlilik haritası (Şekil 5.6) incelendiğinde, bölgedeki en yoğun birikimin KARDEMİR'e en yakın istasyonlar olan 11. ve 15. istasyonlarda olması görüşümüzü destekler niteliktedir.



Şekil 5.6 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen manganez (Mn) kirlilik haritası

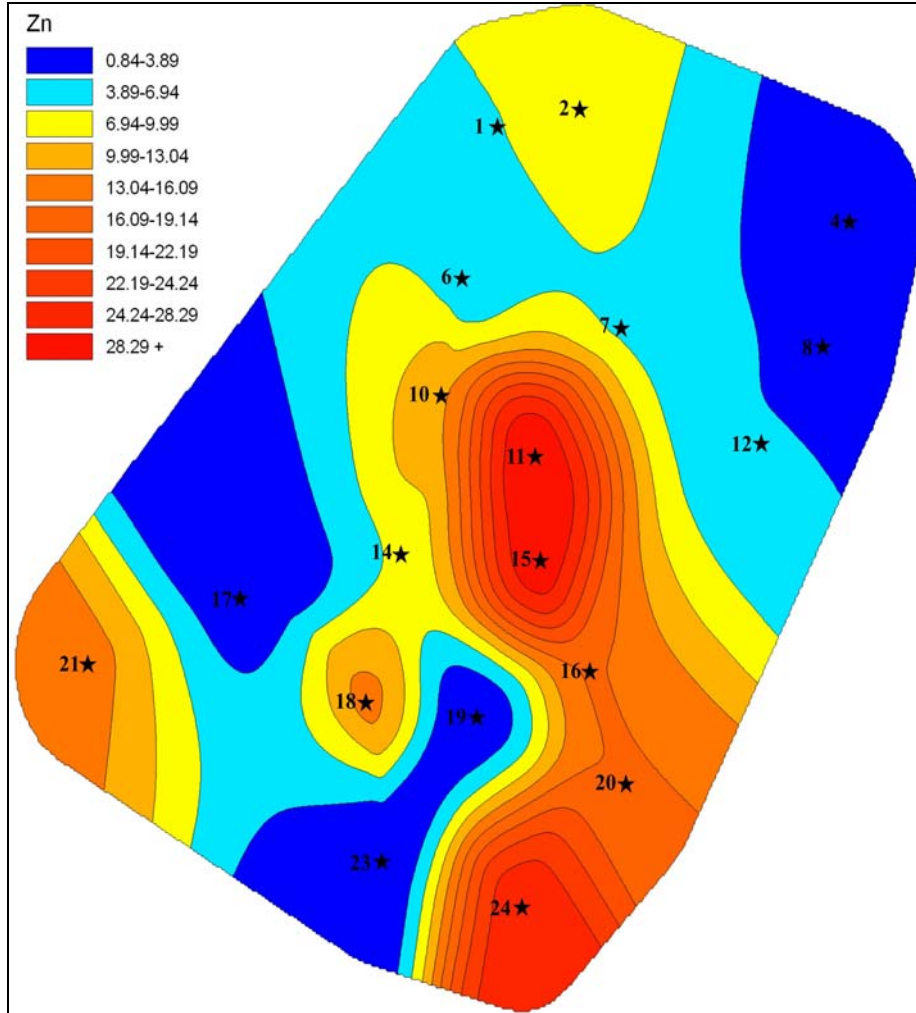
11. istasyonda 266,8 µg/g ve 15. istasyonda 259,7 µg/g ile çalışma alanındaki en yüksek birikim değerleri tespit edilmiştir. Bölgede yoğun manganez kirliliğinin, daha çok tesis çevresindeki lokal bir bölgede olması dikkat çekicidir. Bölgedeki en düşük birikim 38,7 µg/g ile 8. istasyonda olduğu görülmektedir. Bu istasyonun bölgenin topoğrafik yapısı ve tesisten uzak olması sebebiyle kirlenmeden en az etkilenen istasyonlardan birisi olduğunu düşünüyoruz. KARDEMİR'in çevresindeki düzenli bir hatta, birikimin giderek azalması, kirliliğin bu işletme kaynaklı olduğunu açıkça ispatlar niteliktedir.

5.7 ÇİNKO BİRİKİMİ

Çinko kirliliğinin başlıca kaynakları demir, çelik ve diğer metal üretimleri, taşıt kirliliği, çöplerin yakımı ve kömür kullanımı olarak gösterilmektedir [51]. Çalışma bölgesindeki üç aylık periyotta ortalama çinko birikim değeri 11,02 µg/g ile tüm Avrupa ülkelerindeki

değerlerden düşük çıkmıştır. Avrupa’da yapılan benzer çalışmalarda en yüksek çinko birikim değeri 52 $\mu\text{g/g}$ ile Macaristan’da görülmüştür. Macaristan’daki bu yüksek değerlerin metal ve kimya endüstrilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Avrupa ülkelerindeki çinko değerlerinin genellikle 40 $\mu\text{g/g}$ ’dan düşük olduğu fakat endüstri bölgelerinde bu değer 70 $\mu\text{g/g}$ ’dan yüksek olduğu görülmüştür [49]. Avrupa’daki en düşük değer 28,8 $\mu\text{g/g}$ ’la Finlandiya’da ölçülmüştür.

Alandaki Çinko birikimini daha iyi yorumlamak için bölgeden üç aylık periyotta elde edilen çinko değerleriyle çizilen şekil Şekil 5.7’i incelendiğinde çinkonun en yüksek değerinin yine tesise en yakın istasyonlar olan 11. istasyondan (31,25 $\mu\text{g/g}$) ve 15. istasyondan (30,5 $\mu\text{g/g}$) ölçüldüğünü görüyoruz.



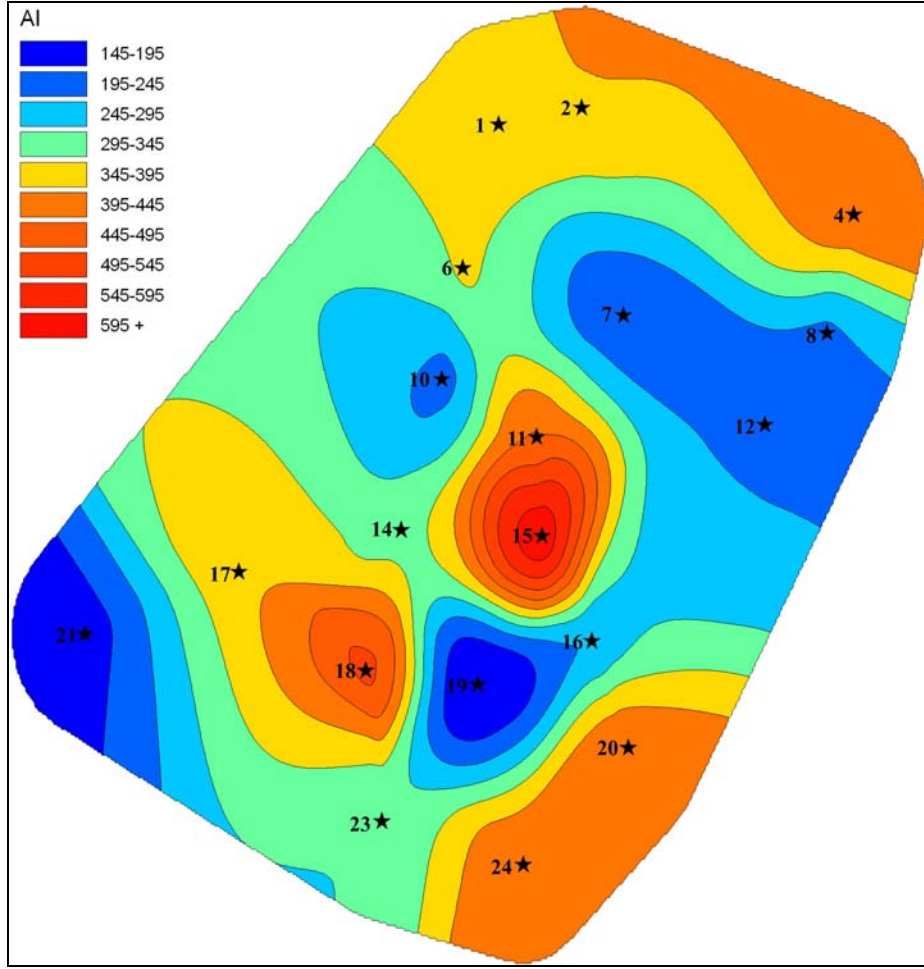
Şekil 5.7 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen çinko (Zn) kirlilik haritası

Bu durum bize yine çinko kirliliği bakımından da bölgedeki en yoğun kirletici kaynağın KARDEMİR olduğunu göstermektedir. Ayrıca 16, 20 ve 24. istasyonlarda gözlenen kirliliğin de bu istasyonlara nispeten yakın olan küçük sanayi kuruluşlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Romanya’da yapılan çalışmalarda çinko kirliliğinin metalürjik etkinlikler dışında, meyve bahçelerinde kullanılan çinko kökenli insektisitlerden de kaynaklandığı gösterilmiştir [50]. Çalışma alanındaki 18. istasyonda tespit edilen lokal çinko birikiminin bu bölgedeki meyve bahçelerinde kullanılan insektisitlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 21. istasyonun da Yenice yolu üzerinde olması buradaki lokal kirlenmenin trafik kökenli olabileceğini düşündürmektedir. Çalışma bölgesindeki çinko kirliliği Avrupa’da yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında bölgedeki çinko kirlenmesinin tehlikeli boyutlarda olmadığı görülmektedir. Fakat kış sezonunda yoğun kömür kullanımı ile bölgedeki çinko seviyelerinin daha da yükselebileceğini düşünüyoruz.

5.8 ALÜMİNYUM BİRİKİMİ

Alüminyum genellikle içecek ve konserve kutularında, tavalarda, çatı kaplama malzemesi olarak ve uçaklarda kullanılır. Esas kaynağı metalürji sektörü ve topraktır [40]. Çalışma bölgesinde üç aylı periyotta ölçülen alüminyum birikim ortalaması 341,1 µg/g’dır. Bu miktar alüminyum kirliliği konusunda çalışma yapan iki ülkedeki değerlerle karşılaştırıldığında Romanya’daki birikimden düşük, Almanya’daki birikimden yüksek bulunmuştur. Almanya’da ortalama birikim 305 µg/g iken bu oran Romanya’da 3290 µg/g olarak ölçülmüştür.

Çalışma bölgesindeki alüminyum kirliliğini harita üzerinde incelediğimizde kirliliğin tek bir kaynaktan değil, lokal bölgelerdeki çeşitli kaynaklardan da oluştuğu görülmüştür (Şekil 5.8).



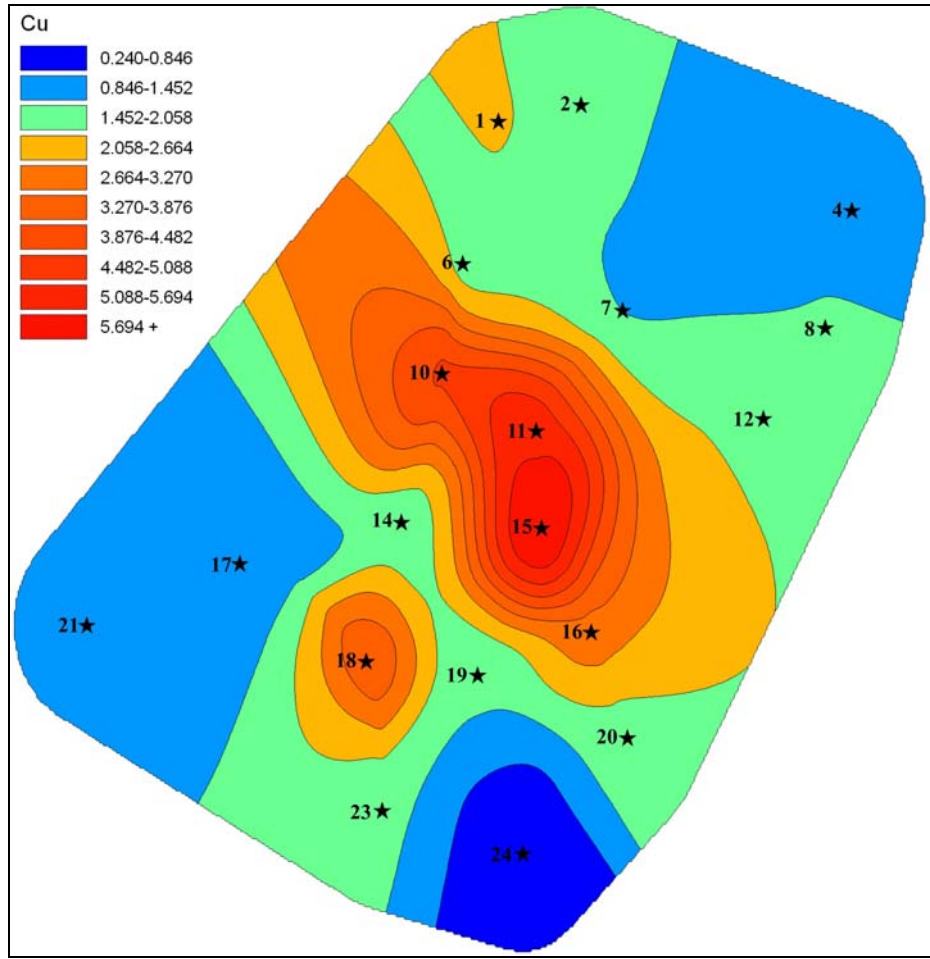
Şekil 5.8 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen alüminyum (Al) kirlilik haritası

Bölgedeki en yüksek alüminyum birikiminin görüldüğü istasyonlar KARDEMİR'e yakın 15. ($621,5 \mu\text{g/g}$) ve 11. ($502,5 \mu\text{g/g}$) istasyonlardır. 18. istasyonda tespit edilen üçüncü yüksek birikim değeri $447,5 \mu\text{g/g}$ 'dir. Bu istasyon meyve bahçeleri yakınında olduğu için kirliliğin tarım ilaçlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. 20 ve 24. istasyonlarda görülen kirlenmenin de bu noktalara yakın küçük ölçekli sanayi sitelerinden ve yoğun toprak tozlarından kaynaklanabileceğini düşünüyoruz. 4. istasyondaki kirlenmenin ise bu istasyonun tarım alanları civarında olması ve yoğun toprak tozu barındırmasından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bölgedeki alüminyum kirlenmesinin genel olarak KARDEMİR ve daha küçük çaplı sanayi kuruluşlarından aynı zamanda tarımsal faaliyetlerden ve toprak kökenli olduğu söylenebilir.

5.9 BAKIR BİRİKİMİ

Çevredeki bakır kirliliğinin en önemli kaynakları; araba mezarlıkları, soğutma suyu deşarjları, bakır içeren pestisitler, su dağıtım boruları, otomobil, kamyon, otobüs ve tır gibi vasıtaların fren balataları, metal kaplama ve işleme endüstrisi, rafineriler, dam, çatı malzemeleri ve maden eritme işlemleridir [53]. Çalışma bölgesinden üç aylık periyotta elde edilen verilere göre ortalama 2,29 µg/g bakır birikimi olduğu gözlenmiştir. Bu birikim değeri Avrupa ülkelerindeki çalışmalarla karşılaştırıldığında tüm ülkelerdeki değerlerden düşük olduğu gözlenmiştir. Ortalama 17,1 µg/g'lık birikimle en yüksek değer Slovakya'da görülürken, diğer en yüksek kirlilik değerleri Macaristan ve Romanya'da tespit edilmiştir. Slovakya bölgesindeki birikimin nedeni bölge ülkelerindeki bakır endüstrileri ve eski madenler iken Macaristan'daki yüksek bakır değerlerinin metal işleyen fabrikalar ve tarımda kullanılan fungusitlerden kaynaklandığı düşünülmektedir [49]. Romanya'da gözlenen yüksek değerler ise şarap üretim bölgelerindeki bağlarda kullanılan bakır içerikli fungusitler, bakterisitler ve gübrelerle ilişkilendirilmektedir [50].

Bölge üzerinden üç aylık verilerle oluşturulan bakır metalinin kirlilik haritasından da görüldüğü gibi en yüksek bakır birikiminin yine KARDEMİR'e yakın 15. (6,3 µg/g) ve 11. (5,45 µg/g) istasyonlarda olduğu görülmektedir (Şekil 5.9). Alandaki diğer yüksek değerlerin 10. ve 18. istasyonlarda olduğunu görüyoruz. 18. istasyonda gözlenen yüksek değerin bu istasyonun yakınındaki tarım arazilerinde kullanılan tarım ilaçlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Yerleşim bölgesi içerisindeki 10. istasyonda belirlenen yüksek değerin ise bir kısım tesisten rüzgarlarla taşınımın yanı sıra bölgedeki yoğun trafiğin etkisi ile de olduğunu düşünüyoruz. Çalışma alanını genel olarak değerlendirdiğimizde, bakır kirliliğinin bölgenin genelinden çok, KARDEMİR ve tarım arazilerinde kullanılan pestisitler ve trafik kaynaklı olduğu söylenebilir. Eldeki veriler Avrupa ülkelerinden elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında bölgenin çok ciddi boyutlarda bir bakır kirlenmesi altında olmadığını söyleyebiliriz.

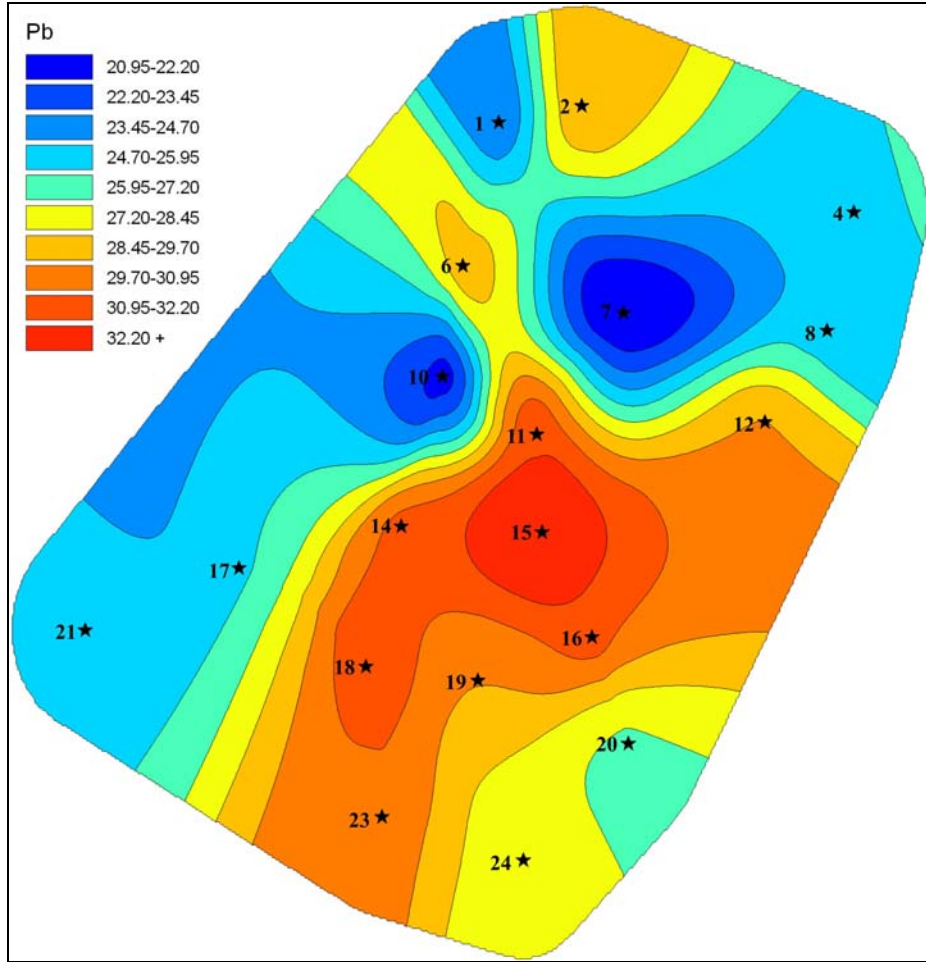


Şekil 5.9 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen bakır (Cu) kirlilik haritası

5.10 KURŞUN BİRİKİMİ

Kurşunlu benzin hala kurşun kirliliğinin en önemli nedeni olarak gösterilmektedir. Metal üretimi, katı atıkların yakılması ve madenler kurşun kirleticilerinin başındadır [51]. Bunlara ek olarak yapılan çalışmalarda kurşunun bitki ve toprak yapısına katılmasında gübre, pestisit ve atık suların da etkili olduğu belirtilmektedir. (30) Çalışma bölgesinden üç aylık birikim periyodunda elde edilen kurşun birikim verilerinde ortalama kurşun miktarının $27,9 \mu\text{g/g}$ olduğu görülmüştür. Bu değer Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında kıyas edilen tüm ülkelerden yüksektir. Avrupa ülkeleri içinde en yüksek kurşun birikimi $19,5 \mu\text{g/g}$ ile Macaristan'da izlenmiştir. Bu ülkede kurşun kirliliğinin en önemli nedeni kurşunlu yakıtların kullanılması ve katı atıkların yakılması gösterilmektedir [49]. İkinci en yüksek değer ise $14,0 \mu\text{g/g}$ ile Romanya'dadır. Romanya'da ise yüksek kurşun birikim değerleri trafik kirliliği ve endüstriyel kirlenmeye bağlanmıştır [50].

Alandan elde edilen üç aylık verilerle oluşturulan bölgenin kurşun kirlilik haritası incelendiğinde; en yoğun kirlenmesinin 33,4 µg/g ile KARDEMİR'e yakın 15. istasyonda olduğu görülmektedir (Şekil 5.10). Daha sonraki kirlilik zonları 18., 19. ve 23. istasyonlar yönüne doğru kaymaktadır. Bu durum, bölgedeki oto sanayi siteleri ve daha küçük ölçekli sanayi kuruluşlarının varlığı ile ilişkilendirilebilir.

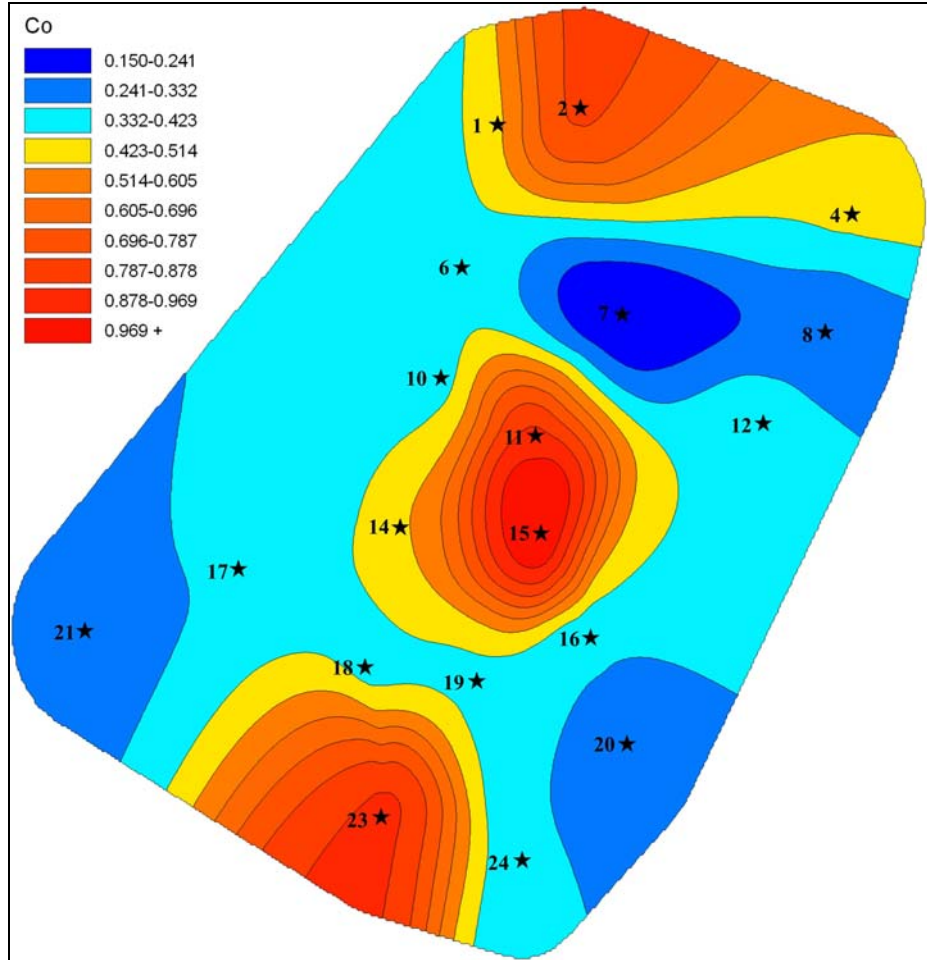


Şekil 5.10 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kurşun (Pb) kirlilik haritası

6. istasyonda ve 2. istasyondaki lokal kirlenmelerin ise tarım ilaçlarından kaynaklanabileceğini düşünmekteyiz. Bölgeye genel olarak baktığımızda kurşun kirlenmesinin ana kaynağının KARDEMİR olduğunu, buna belirli bölgelerde trafik, küçük ölçekli sanayi ve tarımsal amaçlı ilaçlamaların da katıldığını söylenebilir.

5.11 KOBALT BİRİKİMİ

Kobalt metalürji, galvaniz teknolojileri, maden yatağı suları, metal kaplama sektörlerinden ve kömür yanması sonucu açığa çıkan bir ağır metaldir. Çalışma bölgesindeki üç aylık periyotta birikim gösteren kobalt miktarı ortalama 0,48 $\mu\text{g/g}$ 'dır. Bu değer Romanya'da bulunan değerden (0,61) düşük iken Norveç değerinden (0,37 $\mu\text{g/g}$) yüksektir. Alandan üç aylık birikim sonucu oluşan kobalt değerleri ile çizilen kobalt kirlilik haritası Şekil 5.11'de verilmiştir.

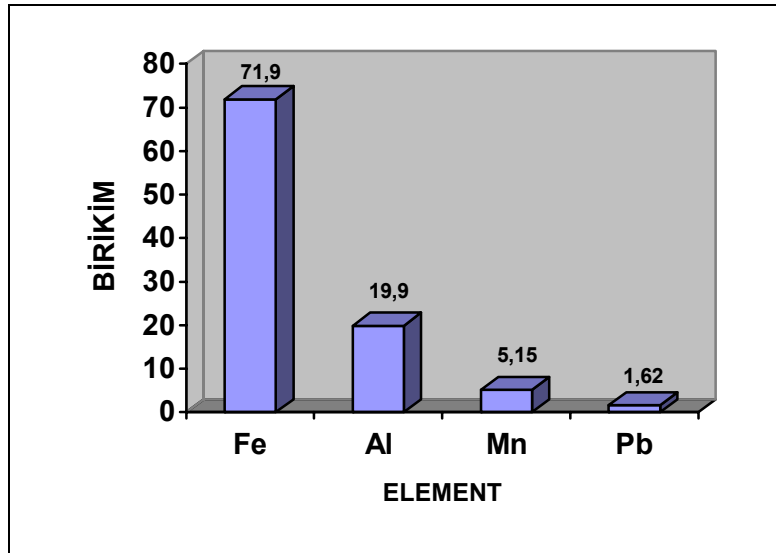


Şekil 5.11 Çalışma bölgesinden elde edilen üç aylık birikim verilerine göre çizilen kobalt (Co) kirlilik haritası

Harita incelendiğinde, kirliliğin en yoğun olduğu istasyonların KARDEMİR'e en yakın olan 15. istasyonda (1,05 $\mu\text{g/g}$) ve 11. istasyonda (0,9 $\mu\text{g/g}$) olduğunu görüyoruz. Ayrıca tesisten uzaklaştıkça nispeten temiz olan bir ara bölgeden sonra 23. ve 2. istasyonda saptanan lokal kirlenmeleri istasyonlara yakın olan tarım alanlarına yapılan ilaçlama veya gübreleme sonucu oluşan kontaminasyonlara bağlıyoruz. Çünkü kobalt tarımda organik-

mineral gübrelerde ve pestisitlerde kullanılan bir elementtir. Çalışma bölgesinde kobalt kirlenmesinin bölgenin tümünde etkili olmadığını tesis civarı ve bazı lokal noktalarda birikimlerin belirginleştiğini görmekteyiz. Kış döneminde bölgede yoğun ısınma amaçlı kömür kullanımı ile birlikte kobalt değerlerinde de artışların olması beklenmektedir.

Çalışma bölgesinde üç aylık periyotta, 19 istasyona biri ıslak biri kuru birikimi ölçmek üzere yerleştirilen toplam 38 karayosunu çantasındaki *Hypnum cupressiforme* rneklerinden ortalama birikim değeri en yüksek olan 4 metalin yüzdelik değerleri grafikte verilmiştir. Toplam birikim miktarının % 98,5'ini Fe, Al, Mn, Pb oluştururken, % 1,5'ini Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Zn ve As oluşturmaktadır.



şekil 5.12 Ortalama birikim değeri en yüksek olan 4 elementin yüzdelik değerleri

Ortalama birikim miktarlarına bakıldığında en yüksek birikimin 1234 $\mu\text{g/g}$ ile demire, en az birikimin ise 0,14 $\mu\text{g/g}$ ile kadmiyuma ait olduğu tespit edilmiştir. Kirlilik yaratan elementlerin miktar olarak büyüklük sıralaması yapıldığında ilişkinin $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{As} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Cd}$ şeklinde olduğu görülmektedir. Çalışma bölgesindeki metal birikimi her bir metal için çıkarılan haritalardan da görüldüğü üzere çoğunlukla KARDEMİR'in yakın çevresindedir. KARDEMİR coğrafik açıdan yüksek tepelerin arasında yer alan çukur bir alandır. Bu yüzden hakim rüzgarların etkisinden korunmaktadır. Bu durum bölgede tesisten kaynaklanan kirleticilerin hakim rüzgarlarla uzak mesafelere taşınımını engeller niteliktedir.

Haritaların çiziminde ıslak örnek değerlerinden yararlanılmıştır. Çizelge 5.2’de ise ıslak ve kuru örneklerin metal birikim sonuçları SPSS (Version 13.0) bilgisayar programında değerlendirilerek istatistiksel bilgiler verilmiştir. Bu bilgiler ışığında Mn ve Zn dışındaki elementlerin hepsinde ıslak örneklerdeki birikimler, kuru örneklerdeki birikimden fazladır.

Çizelge 5.2 Islak ve kuru birikim değerlerinin karşılaştırılması (n: örnek sayısı, Ort: ortalama, S.D: Standart sapma).

	Kuru Örnek					Islak Örnek				
	n _{Kr.}	Ort.	Ortanca	S.D.	Fark	Ort.	Ortanca	S.D.	Fark	n _{Is.}
Al	19	289,61	287	126,45	451,50	341,13	350	122,63	475,00	19
Cd	19	0,15	0,10	0,16	0,65	,15	0,15	0,15	0,55	19
Co	19	0,42	0,40	0,18	0,70	,48	0,40	0,25	0,90	19
Cr	19	0,86	0,70	0,72	2,65	1,11	0,95	0,62	2,05	19
Cu	19	2,19	2,00	2,44	8,55	2,29	1,70	1,61	6,05	19
Fe	19	1222,73	1024,5	851,52	3423,50	1234,5	1040,5	691,03	2910,00	19
Mn	19	104,42	67,25	89,52	378,20	88,39	72,15	65,81	249,35	19
Ni	19	2,46	2,10	1,46	5,30	2,25	1,85	1,19	4,90	19
Zn	19	18,76	15,10	17,98	55,50	11,03	7,65	9,74	30,40	19
As	19	5,32	4,75	3,40	15,55	6,19	4,30	5,28	27,88	19
Pb	19	12,97	13,7	3,89	13,95	27,98	29,15	3,56	12,45	19

Metallerin birbirleriyle olan ilişkileri korelasyon analizi yapılarak çizelge 5.3’de gösterilmiştir. Çizelgede elementlerin birbirleriyle kesiştikleri noktalarda anlamlı ilişkilerin olup olmadığı (*) işaretiyle gösterilmiştir. Metaller arasındaki ilişkinin yüksek bulunduğu ve yanılma olasılığının ($p < 0,01$) olduğu durumlar (**) işareti ile, yanılma olasılığı ($p < 0,05$) olduğu durumlar ise (*) işaretiyle gösterilmiştir.

Çizelge 5.3 Korelasyon analiz sonuçları.

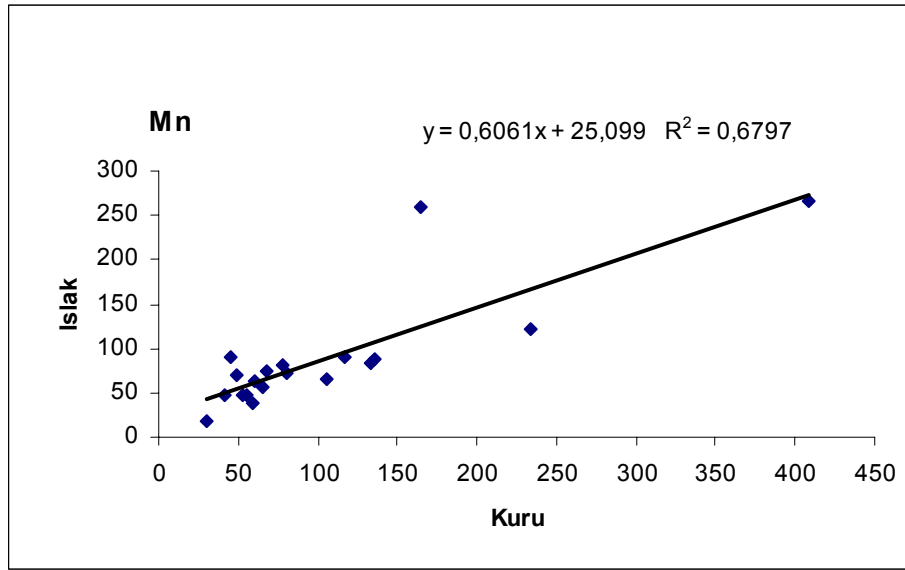
	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	As
Al	1,00										
Cd	0,45**	1,00									
Co	0,55**	0,76**	1,00								
Cr	0,48**	0,85**	0,61**	1,00							
Cu	0,23	0,76**	0,56**	0,76**	1,00						
Fe	0,42**	0,89**	0,73**	0,80**	0,84**	1,00					
Mn	0,26	0,85**	0,65**	0,82**	0,75**	0,86**	1,00				
Ni	0,33*	0,81**	0,67**	0,72**	0,92**	0,94**	0,76**	1,00			
Pb	0,27	0,19	0,36*	0,33*	0,21	0,18	0,06	0,09	1,00		
Zn	0,26	0,59**	0,35*	0,49**	0,55**	0,56**	0,54**	0,56**	-0,01	1,00	
As	0,29	0,71**	0,60**	0,63**	0,48**	0,67**	0,75**	0,53**	0,24	0,31	1,00

Islak ve kuru örneklerde metallerin birikimleri arasındaki ilişki regresyon analizi yapılarak çizelge 5.4’de gösterilmiştir. Regresyon denklemi $I\ddot{O}=K\ddot{O}.a+b$ şeklindedir. Çizelgede metallerin ıslak (IÖ) ve kuru örneklerdeki (KÖ) birikimleri arasındaki anlamlı ilişki ($p < 0,01$)’de (**)’la, ($p < 0,05$)’de (*)’la gösterilmektedir.

Çizelge 5.4 Regresyon analiz sonuçları

El.	Islak örnek /Kuru örnek						
	n	r	a	Güvenilirlik Sınırı (%95)	b	Güvenilirlik Sınırı (%95)	S.D.
Al	19	-0,14	-0,136	-0,627-0,356	380,44	225,82-535,06	17,162
**Fe	19	0,78	0,630	0,368-0,892	464,146	77,46- 850,83	536,442
Pb	19	0,39	0,356	-0,077-0,788	23,365	17,51-29,21	1,382
**Ni	19	0,69	0,851	-0,602-1,695	0,546	0,397-1,304	1,014
**Mn	19	0,82	0,606	0,393-0,819	25,099	-3,856-54,053	54,254
**Cr	19	0,76	0,646	0,363-0,929	0,555	0,240-0,871	0,467
*As	19	0,57	0,877	0,222-1,532	1,516	-2,592-5,624	2,986
**Cd	19	0,63	0,565	0,202-0,929	0,061	-0,019-0,141	0,093
**Cu	19	0,60	0,394	0,125-0,663	1,429	0,558-2,299	0,962
Co	19	0,42	0,580	-0,066-1,226	0,240	-0,05-0 ,531	0,103
Zn	19	0,09	0,048	-0,228-0,324	10,129	3,045-17,214	0,859

Çizelge 5.4’de görüldüğü üzere ıslak ve kuru örneklerden elde edilen sonuçlar arasında en anlamlı ilişki mangan (Mn) metalinde görülmektedir (Şekil 5.13). Fe, Ni, Cr, Cd, Cu ve As değerleri açısından da ilişkiler anlamlı bulunmuştur. Islak ve kuru örneklerdeki Zn metali değerleri arasındaki ilişki çok azken, Al metalinde ise negatif ilişki tespit edilmiştir.



Şekil 5.13 Islak ve kuru örneklerin Mn değerleri açısından ilişkisi

Çalışma bölgesinin tesise yakın 10.,11.,14. ve 15. istasyonlarını birinci bölge, tesisten nispeten uzak sayılabilecek 6.,7.,8.,12.,16.,17.,18.,19. ve 20. istasyonlarını ikinci bölge, tesisten en uzak mesafedeki 1.,2.,4.,21.,23. ve 24. istasyonları üçüncü bölge kabul ederek, çalışılan ağır metallerin bölgeler arasındaki birikim değerlerinin farklılıkları Mann-Whitney U testi ile karşılaştırıldı (Çizelge 5.5). Bu, iki kümeye ilişkin nicel veya yapay nicelikteki verilerin kıyaslanmasında kullanılan, sıra sayılarını esas alan, parametrik olmayan bir test tekniğidir.

Çizelge 5.5 Ağır metallerin bölgesel ilişkileri

Bölgeler		Mn ^{a,b}	Ni ^{a,b,c}	Pb	Zn ^b	As ^{a,b}	Al	Cd ^{a,b}	Co ^{a,b}	Cr ^{a,b}	Cu ^{a,b,c}	Fe ^{a,b,c}
1.	Ort.	192,38	4,18	21,88	21,50	11,45	373,75	0,34	0,68	1,69	4,79	2277,31
	± S.S.	111,77	1,79	9,02	16,90	6,52	130,66	0,19	0,24	0,69	2,81	1013,12
2.	Ort.	79,71	2,09	20,74	16,30	4,42	310,53	0,12	0,37	0,93	1,99	1118,81
	± S.S.	46,08	0,51	8,04	15,63	1,88	123,69	0,10	0,10	0,62	1,02	289,73
3.	Ort.	57,47	1,53	19,15	8,38	3,98	283,71	0,05	0,42	0,60	0,93	694,13
	± S.S.	19,53	0,41	9,20	9,76	1,65	122,24	0,10	0,23	0,33	0,80	232,20

a) 1-2. bölgeler arasında anlamlı fark ($p < 0,05$)

b) 1-3. bölgeler arasında anlamlı fark ($p < 0,05$)

c) 2-3. bölgeler arasında anlamlı fark ($p < 0,05$)

Çizelge 5.5'ten de anlaşılacağı üzere bölgeler arasında anlamlı fark Al ve Pb dışındaki diğer metallerde tespit edilmiştir. Cu, Fe ve Ni değerlerinde belirlenen üç bölge içinde anlamlı farkların olduğu tespit edilmiştir. Mn, As, Cd, Co ve Cr için ise 1.- 2. bölgeler arasında ve 1.-3. bölgeler arasında anlamlı farklar görülürken 2.-3. bölgeler arasında

istatistiksel anlamda fark bulunamamıştır. Zn’de ise sadece 1.-3. bölgeler arasında istatistiksel fark tespit edilebilmiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Karabük bölgesinden üç aylık periyotta *Hypnum cupressiforme* örnekleri üzerinden elde edilen sonuçlara göre, kirlilik yaratan elementlerin miktar olarak büyüklük sıralaması yapıldığında ilişkinin $Fe > Al > Mn > Pb > Zn > As > Cu > Ni > Cr > Co > Cd$ şeklinde olduğu görülmektedir. Çalışılan tüm metaller için alanda en fazla kirlenme KARDEMİR'e yakın birinci bölgeden tespit edilmiştir. Tesisten nispeten uzak ikinci bölgeden yalnızca Mn ve Pb, üçüncü bölgeden ise Zn ve Co için yüksek değerler kaydedilmiştir. Avrupa'da yapılan benzer çalışmalarla sonuçlarımızı karşılaştırdığımızda ise, incelenen metallere As, Pb ve Fe'in çalışma bölgesinde oldukça yüksek değerlerde olduğunu, diğer metallerin ise Avrupa ülkelerindeki seviyelere yakın olduğunu gördük. Çalışmanın yapıldığı yaz mevsiminde evsel yakıt kullanılmadığından, kömür yanması sonucu oluşan kirlleticilerin de KARDEMİR'e bağlı olduğu düşünülmektedir.

Avrupa'da 1975-1995 yılları arasında yapılan ağır metal kirliliği çalışmaları verilerinin 2000-2004 yılları verileri ile kıyaslanması sonucu, ağır metal kirliliğinin Avrupa'da giderek azaldığını görülmektedir [54]. Fakat bu değerlerin doğuya doğru gidildikçe zaman içerisinde yükselme eğiliminde olması [6, 49, 55] ise bize Avrupa'nın artık daha yeni ve temiz teknolojileri tercih ettiğini, eskiyen teknolojilerini de geliştirmekte olan ülkelere ihraç ettikleri gerçeğini doğrular niteliktedir. Bu durumda her şeye rağmen sanayileşmek mi? Yoksa çevreye ve halk sağlığına karşı daha duyarlı bir sanayileşme mi? Sorusuyla karşı karşıya kalınır. Bizce sanayileşme çabaları engellenmeden, daha çevreci ve temiz teknolojileri geliştirme ve ivedilikle uygulamaya sokmalıyız. Aksi takdirde geri dönüşü olmayan çevre ve halk sağlığı sorunları ile karşı karşıya kalınabilir. Ayrıca çalışılan alanlarda bu veriler envanter kabul edilerek, beşer yıllık periyotlarla alandaki atmosferik ağır metal birikim değerlerinin biyomonitör bitkiler olan karayosunları ve likenler üzerinden takibinin yapılmasının gerekliliğine de inanılmaktadır. Bununla birlikte, bundan sonra planlanan ağır sanayi tesislerinin mümkün olduğunca yerleşimden uzak alanlara, endüstri bölgeleri oluşturularak bu bölgelerde yoğunlaştırılmasının daha doğru olacağını

düşünüyoruz. Bu şekilde tesislerin kontrolü daha kolay olabileceği gibi, bazı fabrika atıkları, bazı tesislerde birkaç işlemten geçirilerek hammadde olarak bile kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Öztürk, M.A. ve Seçmen, Ö.** (1996) *Bitki Ekolojisi*, Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, ss. 206-218.
- [2] **Phipps, D.A.** (1981) Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems, in effect of heavy metal pollution on plants, N. W. Lepp (Ed.), Applied Science Publishers, Barking
- [3] **Yılmaz, S. ve Gülsöz, E.** (1996) İzmir ilinde ağır metal kirliliğinin karayosunları ile izlenmesi, *Diploma Tezi*, Ege Üniversitesi Kimya Bölümü, İzmir.
- [4] **Davies, B.E.** (1980) Applied soil trace elements, John Wiley and Sons, NY.
- [5] **Erdem, Ü.** (2000) Çevre Bilimi Sürdürülebilir Dünya, Ege Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Yayınları, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir, ISBN: 975-483-465-2, 498 s.
- [6] **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*, Vol. 187, pp. 185-198.
- [7] **Sliggers CJ, Jager HH.** (1993) Matrix International Working Groups/Task Forces on heavy metals and persistent organic pollutants. The Hague, The Netherlands VROM, Directorate general for Environmental Protection,.
- [8] **Markert, B.A., Breure, A.M. and Zechmeister, H.G.** (2003) Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment, In: Markert BA, Breure AM & Zechmeister HG (eds), Bioindicators and biomonitors. Elsevier, Oxford, pp. 3-39.
- [9] **Martin, M.H. and Coughtrey, P.J.** (1982) Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Applied Science Publishers, London.
- [10] **Wittig, R.** (1993) General aspects of biomonitoring heavy metals by plants. In: Markert B (ed) Plants as biomonitors-Indicators for heavy metals in the terrestrial environment, VHC, Weinheim, pp. 3-27.
- [11] **Conti, M.E. and Cecchetti, G.** (2001) Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. *Environmental Pollution*, Vol. 114, pp. 471-492.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- [12] **Seaward, M.R.D.** (1995) Use and abuse of heavy metal bioassays in environmental monitoring. *The Science of the Total Environment*, Vol. 176, pp. 129-134.
- [13] **Rühling, Å. and Tyler, G.** (1968) An ecological approach to the lead problem. *Botaniska Notiser*, Vol. 122, pp. 248-342.
- [14] **Puckett, K.J.** (1988) Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. In: Nash TH III & Wirth V (eds) *Lichens, bryophytes and air quality*. J. Cramer, Berlin, Stuttgart. *Bibliotheca Lichenologica*, Vol. 30, pp. 321-267.
- [15] **Manning, W.J. and Feder, W.A.** (1980) *Biomonitoring air pollutants with plants*, Applied Science Publishers Ltd., Ripple Road, Barking, Essex, England, ISBN: 0-85334-916-9.
- [16] **Bargagli, R** (1998) Trace elements in terrestrial plants, *An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery*, p.224.
- [17] **Nieboer, E., Richardson, D.H.S. and Tomassini, F.D.** (1978) Mineral uptake and release by lichens: an overview. *Bryologist*, Vol. 81, pp. 226-246.
- [18] **Onianwa, P.C.** (2001) Monitoring atmospheric metal pollution: A review of the use of mosses as indicators. *Environmental Monitoring and Assessment*, Vol. 71, pp. 13-50.
- [19] **Zechmeister, H.G., Grodzińska, K. and Zarek-Łukaszewska, G.** (2003) Bryophytes. In: Markert BA, Breure AM & Zechmeister HG (eds) *Bioindicators and biomonitors*, Elsevier, Oxford, pp. 329-375.
- [20] **Brown, D.H. and Bates, J.W.** (1990) Bryophyte and nutrient cycling. *Botanical Journal of the Linnean Society*, Vol. 104, pp. 129-147.
- [21] **Tyler, G.** (1990) Bryophytes and heavy metals: a literature review. *Botanical Journal of the Linnean Society*, Vol. 104, pp. 231-253.
- [22] **Rao, D.N.** (1984) Response of bryophytes to air pollution. In: Smith AJE (ed) *Bryophyte Ecology*, Chapman and Hall, London, pp. 445-471.
- [23] **Berg, T., Røyset, O. and Steinnes, E.** (1995) Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment*, Vol. 29, pp. 353-360.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- [24] **Berg, T. and Steinnes, E.** (1997) Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environmental Pollution*, Vol. 98, pp. 61-71.
- [25] **Couto, J.A., Fernández, J.A., Aboal, J.R. and Carballeira, A.** (2004) Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition. *The Science of the Total Environment*, Vol. 324, pp. 211-222.
- [26] **Čeburnis, D., Steinnes, E. and Kvietkus, K.** (1999) Estimation of metal uptake efficiencies from precipitation in mosses in Lithuania. *Chemosphere*, Vol. 38, pp. 445-455.
- [27] **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*, Vol. 50, pp. 63-76.
- [28] **Kıran Y. and Şahin, A.** (2005) The Effects Of The Lead On The Seed Germination, Root Growth, And Root Tip Cell Mitotic Divisions Of Lens Culinaris Medik G.Ü. *Fen Bilimleri Dergisi* 18(1): 17 -25 ISSN 1303-9709 G.U. *Journal of Science* 18(1):17-25
- [29] **Çavuşoğlu K. and Çavuşoğlu K.** (2005) *Cupressus sempervirens* L. Ve *Cedrus libani* A. Rich. Yapraklarında Taşıtların Sebep Olduğu Kurşun (Pb) Kirliliğinin Araştırılması, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*.
- [30] **WHO** (2005) World Health Organization, <http://www.who.int/en/>.
- [31] **Kırbağ Zengin, F. ve Munzuroğlu Ö.** (2003) Fasulye Fidelerinin (*Phaseolus vulgaris* L.) Kök, Gövde ve Yaprak Büyümesi Üzerine Kadmiyum(Cd^{++}) ve Civa (Hg^{++})'nın Etkileri. *C.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, Cilt 24(1).
- [32] **Anderson, D.** (2003) Introduction to Heavy Metal Monitoring www.heavymetals.ceh.ac.uk/resources
- [33] **Vural, N.** (2005) *Toksikoloji*, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları No:73, Ankara, 659 s.
- [34] **Simola, L.K.** (1977) Growth and ultrastructure of *Sphagnum fimbriatum* cultured with arsenate, fluoride, mercury and copper ions, *J. Hattori Bot. Lab.*, Vol. 43, pp. 365-377.

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- [35] **Irwin, R.J (1997)** Environmental Contaminants Encyclopedia Copper Entry National Park Service <http://www.nature.nps.gov/hazardssafety/toxic/copper>
- [36] **Sirivarasai, J. and Kaojarern, S.** *Chromium and Its Effect on Health*, Division of Clinical Pharmacology and Toxicology, Department of Medicine, Faculty of Medicine, Ramathibodi Hospital, Mahidol University.
- [37] **Habashi, F. (1997)** *Handbook of Extractive Metallurgy*, WILEY-VCH, Germany, Vol. 2.
- [38] **WHO (1996)** Trace Elements In Human Nutrition and Health, Geneva.
- [39] **ATSDR (Ocak 2006)** Agency for toxic substances and disease registry, <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/>
- [40] **Web Elements (2007)** WebElements™ periodic table www.webelements.com
- [41] **Environmental Protection Agency (2006)** www.epa.gov.
- [42] **CICADS (2006)** Cobalt and Inorganic Cobalt Compounds <http://www.inchem.org>
- [43] **Stamenov, J., Iobchev, M., Vachev, B., Gueleva, E., Frontasyeva, M.V., Pavlov, S.S., Strelkova, L.P., Yurukova, L., Ganeva, A., Mitrikov, M., Antonov, A., Varbanov, Z., Batov, I., Damov, K. and Marinova, E.** Investigation Of Air Pollution In Bulgaria By Moss Biomonitoring Technique Employing Neutron Activation Analysis (Moss Survey 2000-2002)
- [44] **Arslanoğlu, M. ve Özçelik, M. (2005)** Sayısal Arazi Yükseklik Verilerinin İyileştirilmesi, *TMMOB Harita ve Kadastro Mühendisleri Odası 10. Türkiye Harita Bilimsel ve Teknik Kurultayı*, 28 Mart-1 Nisan, Ankara.
- [45] **T.C Karabük Valiliği (2006)** www.karabuk.gov.tr.
- [46] **DMİ (1938-2001)**, Zonguldak meteoroloji istasyonu iklimsel verileri Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü Arşiv, Türkiye
- [47] **Akman, Y. (1990)** İklim ve Biyoiklim. Palme Yayınları. Mühendislik Serisi Vol. 103

KAYNAKLAR (Devam ediyor)

- [48] **Öztürk, M., Pirdal, M. ve Özdemir, F.** (1997) *Bitki Ekolojisi Uygulamaları*, Ege Üniversitesi Fen Fak. Biyoloji Böl. Ege Üniv. Fen Fak. Kitapları Serisi No:157 Ege Üniv. Basımevi Bornova, İzmir.
- [49] **Otvos , E., Pazmandi, T. and Tuba, Z.** (2003) First national survey of atmospheric heavy metal deposition in Hungary by the analysis of mosses. *The Science of the Total Environment*, Vol. 309, pp. 151–160.
- [50] **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*. *Intern. J. Anal. Chem.*, Vol. 84(11), pp. 845-854.
- [51] **Buse, A., Norris, D., Harmens, H., Buker, P., Ashenden, T. and Mills, G.** (2003) Heavy metal in Europe Mosses 2000/2001 Survey. *Centre for Ecology & Hydrology*.pp. 1-46.
- [52] Risk Reduction Monograph No:5. Cadmium: Background and National Experience with Reducing Risk. *Organisation for Economic Cooperation and Development, Paris*.
- [53] **Fialkowski, W. and Newman, W.A.** (1998) Pilot Study of Heavy Metal Accumulations in a Barnacle from the Salton Sea, Southern California. *Mar. Poll. Bull.*, Vol. 36(2). Pp. 138-143.
- [54] **Poikolainen, J., Kubin, E., Piispanen, J. and Karhu, J.** (2004) Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985–2000 using mosses as bioindicators. *The Science of the Total Environment*, Vol. 318, pp. 171–185.
- [55] **Türkan, İ., Henden, E., Çelik, Ü. and Kılıncım, S.** (1995) Comparision of moss and bark samples as biomonitors of heavy metals in a highly industrialised area in İzmir, Turkey, *The Science of the Total Environment*, Vol. 166, pp. 61-67.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Zonguldak'ta doğdu. Orta ve lise öğrenimini TED Zonguldak Koleji'nde tamamladı. Yüksek öğrenimini 1999-2003 yılları arasında Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümünde yaptı. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Bahçelievler Mah. Baklaya Sok. 23/6

67100 Merkez/ZONGULDAK

Tel : 0 542 564 7922

0 372 257 4001

E- posta : ulasoguz6_7@hotmail.com

ulas.uguz@dentas.com.tr