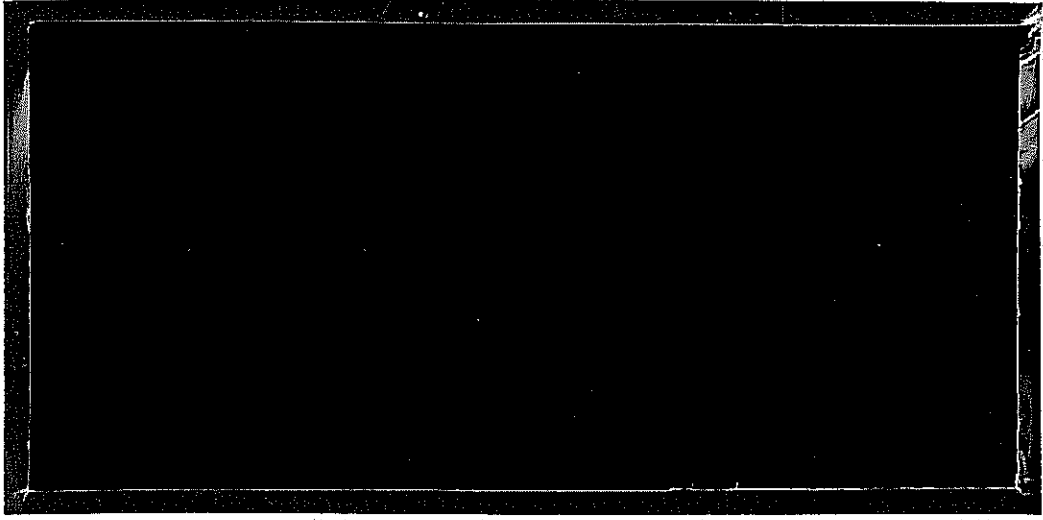




TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve  
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and  
Environmental Researches Grant Group



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

TÜBİTAK ULUSAL  
AKADEMİK  
BİLİMSEL VE TEKNİK  
MERKEZİ

2002-42 ✓

**EGE BÖLGESİ' NDEKİ HAVA KİRLİLİĞİNİN  
BİYOMONİTÖR YÖNTEMİ İLE İZLENMESİ**

YDABÇAG-539 (1977080)

26

**Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve  
Çevre Araştırma Grubu**

Earth Marine Atmospheric Sciences and  
Environmental Researches Grant Group

# EGE BÖLGESİ' NDEKİ HAVA KİRLİLİĞİNİN BİYOMONİTÖR YÖNTEMİ İLE İZLENMESİ

PROJE NO: YDABÇAG-539

DOÇ.DR. NURSEN ÇORUH  
PROF. DR. SEMRA G. TUNCEL  
DR. SERPİL YENİSOY KARAKAŞ

NİSAN 2001  
ANKARA

## ÖNSÖZ

TUBITAK tarafından desteklenen bu projede Ege bölgesindeki hava kirliliği likenler kullanılarak izlenmiş ve kirlilik haritaları çıkarılmıştır. Bölge gridlere ayrılarak 234 liken örneği toplanmış ve 40 element için Nötron Aktivasyon ve ICP-AES yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. Bu proje ile Türkiyede ilk kez olarak bir Biomonitor izleme ağı kurulmuş ve ülkemizin endüstriyel ve aynı zamanda turistik öneme sahip büyük bir bölgesi kirlilik açısından quantitative olarak karakterize edilmiştir. Elde edilen veri seti yukarıda belirtildiği gibi kirlilik haritalarının çıkarılmasında ve bölgeyi etkileyen Aliğa yöresi, İzmir endüstri bölgesi, Soma ve Yatağan termik santrallerinin bölgede gözlenen hava kirliliğine katkıları kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmıştır. Araştırma sonunda elde edilen detaylı bilgiler raporda sunulmuştur.



## ABSTRACT

### BIOMONITORING OF AIR POLLUTION IN AEGEAN REGION

The first biomonitoring network in Turkey was set up in Aegean Region. Lichen *Xanthoria parietina* was chosen as biomonitor organism.

The techniques of INAA and ICP-AES were used to determine 40 elements in 234 lichen samples.

The two lichen species were examined for their accumulation capacities by using ANOVA at 95% confidence level. It was found that the accumulation capacities of two lichen species were different for the elements Ca, Cl, Cu, Pb and Zn.

The concentration results in three lichen species and tree bark were compared with the results of bulk deposition samples in order to obtain a quantitative knowledge. The quantitative relation was obtained for the elements Cr, V, Mn, V and Zn and ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NH}_4^+$  in *Xanthoria parietina*. Other lichen species and tree bark were also suitable for obtaining quantitative information.

Concentrations of elements were comparable with literature data, except for As with a concentration of 4.2 ppm which is a factor of 2-8 higher than other data. Concentration data were used to get the pollution distribution maps of the region for about 19 elements. The pollution effect of Aliğa region, urban industrial areas and power plants (Soma and Yatağan) was seen clearly on the concentration distribution maps and crustal enrichment factor maps. Selenium was the most enriched element with respect to soil in all regions. These results were also supported by the results of factor analysis which result in four major sources namely dirty soil, Aliğa, urban and industry and power plants. Quantitative impact of each source to elemental concentrations at Aegean Region was estimated by using Absolute Factor Score-Multiple Linear Regression (AFS-MLR) method. Most part of the region is under the influence of Aliğa source. The concentrations of Fe, Mn, Sb, Cr, Cu, Pb and Zn were coming mostly from Aliğa region especially from iron steel plants. The

concentrations of elements As, Hg, Sb and Pb are very high around İzmir reflecting the effect of both urbanization and industry. The concentrations of Se and Hg are higher in the power plant region and in industrial areas in İzmir, Kemalpaşa and Manisa.

The modelling results of deposition agreed well with the results of lichens quantitatively around two important pollution sources: Yatağan and Soma power plants.

Keywords: Biomonitoring, atmospheric pollution, lichens, Aegean Region, elements, distribution maps, Factor Analysis, source quantification, AFS-MLR, INAA, ICP-AES

## ÖZET

### EGE BÖLGESİ'NDEKİ HAVA KİRLİLİĞİNİN BİYOMONİTÖR YÖNTEMİ İLE İZLENMESİ

Türkiye' de ilk biyomonitör izleme ağı Ege Bölgesi'nde kurulmuştur. Liken *Xanthoria parietina* biyomonitör organizma olarak seçilmiştir.

234 liken örneğindeki 40 elementi belirlemek için INAA ve ICP-AES teknikleri kullanılmıştır.

İki liken türünün toplama kapasiteleri ANOVA kullanılarak %95 güvenirlilik seviyesinde incelenmiştir. İki liken türünün toplama kapasitelerinde Ca, Cl, Cu, Pb ve Zn elementleri için farklılıklar bulunmuştur.

Üç liken türü ve ağaç kabuğundaki konsantrasyon sonuçları ile toplam çökeltme örneklerindeki sonuçlar kantitatif bilgi elde etmek için karşılaştırılmıştır. *Xanthoria parietina*'daki elementler Cr, V, Mn, Cd, Zn için ve iyonlar  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  için kantitatif bir ilişki elde edilmiştir. Diğer liken türleri ve ağaç kabuğu da kantitatif bilgi elde etmek için uygun olarak bulunmuştur.

Likenlerdeki elementlerin konsantrasyon değerleri, 4.1 ppm konsantrasyonla literatürdeki verilerden 2-8 kat fazla olan As hariç, literatürdeki verilerle karşılaştırılabilir düzeydedirler. Konsantrasyon verileri 19 element için bölgedeki kirlilik dağılım haritalarını elde etmek için kullanılmıştır. Aliğa bölgesinin, şehir-sanayi bölgelerinin ve termik santrallerin (Soma ve Yatağan) etkileri konsantrasyon ve toprağa göre zenginleşme faktörleri haritalarından açıkça görülmektedir. Bütün bölgede toprağa göre en fazla zenginleşen element selenyumdur. Bu sonuçlar dört temel kaynak yani kirli toprak, Aliğa, şehir-sanayi alanları ve termik santraller sonucu veren faktör analizi sonuçları ile de desteklenmiştir. Her kaynağın Ege Bölgesi'ndeki element konsantrasyonlarına kantitatif etkisi Mutlak Faktör Skor-Çok Değişkenli Lineer Regrasyon (MFS-ÇLR) methodu kullanılarak tahmin edilmiştir. Bölgenin büyük bir kısmı Aliğa kaynağı etkisi altındadır. Demir, Mn, Sb, Cr, Cu, Pb

ve Zn elementlerinin konsantrasyonları özellikle Aliğa bölgesinde demir-çelik fabrikalarından gelmektedir. Arsenik, Hg, Sb ve Pb elementlerinin konsantrasyonları şehir ve sanayiye yansıtan İzmir civarında çok yüksektir. Selenyum ve Hg konsantrasyonları ise termik santraller, İzmir, Kemalpaşa ve Manisa'daki sanayi alanlarında yüksektir.

Çökeltme modellemesi ile likenlerdeki sonuçlar iki kaynak bölgesi olan Yatağan ve Soma termik santrallerinde kalitatif olarak uyumludur.

Anahtar Kelimeler: Biyoizleme, atmosfer kirlenmesi, likenler, Ege Bölgesi, elementler, dağılım haritaları, Faktör Analizi, kaynak belirlenmesi, MFS-ÇLR, INAA, ICP-AES



1.6.4.1.2. Model Girdi Dosyalarının Hazırlanması..	33
1.7. Bu Çalışmanın Amaçları .....	36
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI (LİKEN ve YOSUN) .....	37
2.1. Kentsel/Endüstriyelmiş Alanlarda Kirlilik .....	37
2.2. Termik Santraller Etrafındaki Hava Kirliliği .....	40
2.3. Elementlerin Coğrafi Dağılımı .....	41
2.4. Liken Türlerinin Akümülyasyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması	46
2.5. Çökme ve Aerosol Verilerinin Liken ya da Yosun Verileri ile	
Karşılaştırılması .....	48
3. DENEYSEL .....	51
3.1. Örnekleme .....	51
3.1.1. Örnekleme Alanı .....	51
3.1.2. Örnekleme Stratejisi .....	51
3.1.3. Örnek Toplama ve Hazırlanması .....	53
3.1.3.1. Likenler .....	53
3.1.3.2. Transplant Likenler .....	54
3.1.3.3. Çökme Örnekleri .....	54
3.2. Örneklerin İşlenmesi .....	55
3.2.1. Liken Örneklerinin Aletli Nötron Aktivasyon (INAA)	
Analizine Hazırlanması .....	55
3.2.2. Liken Örneklerinin İndüksiyonlu Plazma-Atomik Emisyon	
Spektrometresi (ICP-AES) için Hazırlanması .....	55
3.2.3. Çökme Örneklerinin Analize Hazırlanması .....	56
3.2.4. Transplant Likenlerin İyon Kromatografisi (IC) Analizi ve	
Amonyum Belirlenmesi için Hazırlanması .....	58
3.3. Örneklerin Analizi .....	58
3.3.1. Liken Örneklerindeki Elementlerin INAA ile Belirlenmesi	59
3.3.1.1. Işınlama ve Sayım .....	61
3.3.1.2. Gama-Işın Spektrumlarının Analizi .....	63
3.3.2. Liken ve Çökme Örneklerindeki Elementlerin ICP-AES	
ile Belirlenmesi .....	64
3.3.2.1. Alet Şartlarının Optimizasyonu .....	67
3.3.2.2. ICP-AES Operasyonu .....	68

3.3.2.3. Standart Ekleme Metodu .....	69
3.3.3. Çökeltme Örneklerinin ve Transplant Likenlerin Analizi ..	70
3.3.3.1. ICP-AES Analizi .....	70
3.3.3.2. Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spectrometresi (GFAAS) .....	70
3.3.3.3. İyon Khromotografisi (IC) Analizi.....	72
3.3.3.4. Amonyum Belirlenmesi .....	73
3.4. Kalite Güvence .....	74
3.4.1. Standart Referans Materyallerinin Analizi .....	74
3.4.2. Bazı Elementler için ICP-AES ve INAA Tekniklerinin Karşılaştırılması .....	77
3.4.3. Tayin Sınırları .....	80
4. GELİŞME .....	83
4.1. Biyomonitör Organizmaların Nitel ve Nicel Karşılaştırılması ...	83
4.1.1. Eser Element Hava Kirliliği için Biyomonitör Olan Likenlerin Türlerarası Karşılaştırılması .....	83
4.1.1.1. İki Liken Türünün Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	84
4.1.1.2. İki Liken Türünün İnterkalibrasyonu .....	87
4.1.2. Atmosferik Element Çökelmeleri için Nicel Biyomonitörler Olarak Likenler ve Ağaç Kabukları .....	92
4.1.2.1. Element Seçimi .....	93
4.1.2.2. Yıkanmış ve Yıkanmamış Liken Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması .....	93
4.1.2.3. Xanthoria parietina .....	95
4.1.2.4. Parmelia tiliacea .....	101
4.1.2.5. Parmelia tiliacea ve Evernia prunastri'nin Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	101
4.1.2.6. Ağaç Kabuğu .....	105
4.1.2.7. Üç Türün İyon Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması .....	107
4.2. Verilere Genel Bakış .....	114
4.2.1. Verinin İstatistiksel Özeti .....	114

4.2.2. Verilerin Dağılım Özellikleri .....	127
4.2.3. Diğer Verilerle Karşılaştırma .....	136
4.3. Likenlerdeki Elementlerin Coğrafik Konsantrasyon Dağılımları	146
4.3.1. Element Konsantrasyonlarındaki Yerel Varyasyonlar .....	146
4.3.1.1. Xanthoria parietina Thallisindeki Konsantrasyon Farklarının İncelenmesi .....	146
4.3.1.2. Yerel Varyasyonun Hesaplanması .....	149
4.3.2. Zenginleşme Faktörleri .....	155
4.3.3. Elementlerin Dağılım Haritaları .....	170
4.4. Kaynak Paylaştırması ve Kantitatif Olarak Belirlenmesi .....	201
4.4.1. Faktör Analizi .....	202
4.4.1.1. Tayin Sınırı Altındaki Ölçümlerin Değerlendirilmesi .....	202
4.4.1.2. Faktörlerin Çıkarılması .....	203
4.4.1.3. İki Veri Seti ile Faktör Analizi .....	204
4.4.1.3.1. Bölgenin Kıyı Kesimleri .....	204
4.4.1.3.2. Tüm Bölge .....	207
4.4.1.4. Mutlak Faktör Skor-Çok Değişkenli Lineer Regrasyon (MFS-ÇLR) Analizinin Kullanılması	211
4.5. Dağılım Modellemesi Çalışmaları .....	219
4.5.1. Yatağan Termik Santrali .....	219
4.5.1.1. Konsantrasyon Sonuçları.....	219
4.5.1.2. Model Sonuçlarının Liken Sonuçları ile Karşılaştırılması .....	220
4.5.2. Soma Termik Santrali .....	222
4.5.2.1. Konsantrasyon Sonuçları .....	222
4.5.2.2. Model Sonuçlarının Liken Sonuçları ile Karşılaştırılması .....	222
5. SONUÇLAR .....	227
6. GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER .....	232
REFERANSLAR .....	234



## TABLO LİSTESİ

### TABLO

1.1. İz elementler ve olağan kaynakları .....	6
1.2. Hawskworth ve Rose'un biyolojik skalası .....	13
1.3. Yatağan termik santralının bacalarının genel karakteristikleri .....	33
1.4. Soma termik santralının bacalarının genel karakteristikleri .....	33
1.5. Dağılım modelinde kullanılan partiküllerin karakteristiği .....	35
3.1. Liken örnekleri için Ethos 900 Milestone Mikro Dalga Fırın ile kullanılan çalışma programı.....	56
3.2. Filtreler için Ethos 900 Milestone Mikro Dalga Fırın ile kullanılan çalıştırma programı .....	57
3.3. Tüm örneklerde kullanılan analitik teknikler .....	59
3.4. Yarı ömür ve tarama basamakları ile elementlerin belirlenmesinde kullanılan gama-ışın enerjileri .....	62
3.5. Aletli nötron aktivasyon analiz metodu için ışınlama ve sayım programının özeti .....	63
3.6. ICP-AES çalışma parametreleri .....	67
3.7. ICP-AES ile belirlenen elementlerin en iyi dalga boyları .....	67
3.8. GFAAS tekniği için önerilen parametreler .....	71
3.9. GFAAS ile çökelme örneklerinde eser element belirlenmesi için kullanılan sıcaklık programı .....	71
3.10. İyon Kromatografi (IC) için çalışma parametreleri .....	72
3.11. ICP-AES ile analiz edilmiş standart referans materyallerde bulunan element konsantrasyonları ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) (Örnek numaraları parantez içinde verilmiştir) .....	76
3.12. Çökelme örnekleri için ICP-AES tekniğinin doğruluk değerleri .....	76
3.13. GFAAS kullanarak bu çalışmada bulunan ortalama konsantrasyonların doğrulanmış değerlerle karşılaştırılması .....	77

3.14. Liken örneklerinde INAA tekniği ile belirlenen elementlerin tipik tayin sınırları, standart sapmaları ile birlikte aritmetik ortalamaları, geometrik ortalamaları.....	81
3.15. Detection limits of ICP-AES for lichen samples .....	
4.1. Aynı noktalardan toplanan liken <i>Xanthoria parietina</i> ve <i>Parmelia tiliacea</i> 'nin element konsantrasyonları, standart sapmaları ve P=0,05'de ANOVA sonuçları .....	85
4.2. y ve x sırasıyla <i>Xanthoria p.</i> ve <i>Parmelia t.</i> 'daki element miktarları olmak üzere $y=ax+b$ fonksiyonu için bağıntı katsayısı (r) ve parametreler (a,b) .....	88
4.3. Üç liken için yıkanmamış/yıkanmış konsantrasyon oranları .....	94
4.4. Yıkanmış transplant liken <i>Xanthoria p.</i> ve toplam çökeltme konsantrasyonları .....	95
4.5. <i>Parmelia tiliacea</i> ve <i>Evernia prunastri</i> 'nin toplama kapasitelerinin karşılaştırılması .....	104
4.6. Ağaç kabuğu ve toplam çökeltme konsantrasyonları .....	105
4.7. Liken <i>Xanthoria parietina</i> 'daki iyon ve toplam çökeltme konsantrasyonları .....	108
4.8. İyonlar ve toplam çökeltme örneklerinin çözülebilen kısımlarındaki elementler arasındaki ikili bağıntı katsayıları .....	110
4.9. İyonlar için <i>Parmelia tiliacea</i> ve <i>Evernia prunastri</i> 'nin toplama kapasitelerinin karşılaştırılması .....	111
4.10. Son transplantasyon periyodu çıkartılan <i>Xanthoria parietina</i> 'nın iyonlar için akümülyasyon sonuçları (Çökeltme konsantrasyon birimi: $\text{mg m}^{-2}$ ve liken konsantrasyon birimi: $\text{mg kg}^{-1}$ ) .....	113
4.11. Tüm liken veri setinin istatistiksel özeti ( <i>Xanthoria parietina</i> ) .....	115
4.12. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti .....	121
4.13. Şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti .....	122
4.14. Yarı şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti .....	124
4.15. Endüstriyel bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti .....	125
4.16. Termik santral bölgelerinin liken veri seti istatistiksel özeti .....	126
4.17. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin dağılım sonuçları .....	128

4.18. Yarı şehirleşmiş bölgenin dağılım sonuçları .....	133
4.19. Literatürdeki baseline konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ile liken veri setinin karşılaştırılması .....	137
4.20. Liken veri setinin literatür konsantrasyonları ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) .....	140
4.21. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) .....	143
4.22. Endüstriyel bölge verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) .....	143
4.23. Termik santraller bölgelerinin verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) .....	145
4.24. Aynı noktada toplanan liken <i>Xanthoria parietina</i> 'nın thallus büyüklüğü (<2,5 cm ve >2,5 cm) ve apothecia ve yaprak kısımları arasındaki farkı gösteren $P=0,05$ ANOVA tablosu .....	147
4.25. <i>Xanthoria parietina</i> 'daki element konsantrasyonlarının ortalama ve aralık CV değerleriyle morfolojiye göre, liken thallusunun büyüklüğüne göre ve ağaç türlerine göre yerel varyasyonu; bölgesel varyasyon sadece CV olarak verilmiştir. Parantez içindeki sayılar örnek sayısını göstermektedir .....	150
4.26. Yerel çapta element konsantrasyon aralığına karşı bölgesel çapta element konsantrasyon aralığı .....	152
4.27. <i>Xanthoria parietina</i> 'daki tüm elementler için morfoloji, thallus büyüklüğü ve ağaç türüne göre kirlilik seviyeleri ile yerel varyasyon arasındaki ilişki (CV olarak açıklanmıştır) .....	153
4.28. Aynı alanda farklı ağaç türleri üzerindeki elementlerin aralık ve ortalama CV'leri (parantez içindeki sayılar örnek sayılarını göstermektedir) .....	154
4.29. Kıyı bölgenin varimaks çevirimli faktör yükleri ve olası ilgili kaynak tipleri .....	205
4.30. Tüm bölgenin varimaks çevirimli faktör yükleri ve olası ilgili kaynak tipleri .....	209

- 4.31. Ege Bölgesi'nin kıyı kesiminde, likenlerdeki element konsantrasyonlarına kaynakların ortalama yüzde katkıları ve standart sapmaları. Bütün elementler için ortalama tahmin edilen konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonlara oranları, standart sapmaları ile verilmiştir ..... 213
- 4.32. Tüm bölgede, element konsantrasyonlarına kaynakların ortalama yüzde katkıları ve standart sapmaları. Bütün elementler için ortalama tahmin edilen konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonlara oranları, standart sapmaları ile verilmiştir ..... 216

## ŞEKİL LİSTESİ

### ŞEKİL

1.1. Örnekleme bölgesinin kirletici yüklerine göre alt bölgelere bölünmesi .....	7
1.2. Büyüme modlarına göre likenler .....	10
1.3. Likenlerin yapısı .....	10
1.4. Xanthoria parietina'nın resmi .....	19
1.5. Yatağan termik santralının 3-boyutlu topografyası .....	29
1.6. Soma termik santralının 3-boyutlu topografyası .....	29
1.7. 1998'da YTS'nin rüzgar gülü .....	31
1.8. 1950-1990 yılları arasında YTS'nin rüzgar gülü .....	31
1.9. 1998'da STS'nin rüzgar gülü .....	32
1.10. 1929-1990 yılları arasında STS'nin rüzgar gülü .....	32
3.1. Örnekleme stratejilerinin akış şeması .....	52
3.2. Çökelme örneklerini hazırlama basamaklarının akış şeması .....	57
3.3. NIST 1571 Orchard Leaves için (INAA/O.D.) oranı .....	75
3.4. IAEA 336 liken standardı için (INAA/O.D.) oranı .....	75
3.5. Al, Mn, Fe, Na, V ve Zn ( $p < 0,01$ ) elementlerini INAA ve ICP-AES teknikleri ile karşılaştırmak için dağılım grafikler .....	78
3.6. Cr, Cd, K, Ca, ve Mg ( $p < 0,01$ ) elementlerini INAA ve ICP-AES teknikleri ile karşılaştırmak için dağılım grafikleri .....	79
4.1. Ters Parmelia konsantrasyonlarına ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) <sup>-1</sup> karşı Cu ve Hg için Parmelia/Xanthoria konsantrasyon oranları .....	90
4.2. Ters Parmelia konsantrasyonlarına ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) <sup>-1</sup> karşı Ni ve Pb için Parmelia/Xanthoria konsantrasyon oranları .....	91
4.3. Yıkanmış liken Xantoria parietina ile toplam çökelme konsantrasyonları arasındaki ilişki .....	96
4.4. Yıkanmış liken Xantoria parietina ve toplam çökelme örneklerindeki Al, Fe ve Na'un aylar boyunca değişimi .....	99

4.5. Yıkanmış liken <i>Xantoria parietina</i> ve toplam çökeltme örneklerindeki Zn, V ve Cr'un aylar boyunca değişimi .....	100
4.6. Yıkanmamış (sol taraf) ve yıkanmış (sağ taraf) <i>Parmelia tiliacea</i> Al, Mg, K, Na ve Fe elementleri için toplam çökeltme ile karşılaştırılması .....	102
4.7. Yıkanmamış (sol taraf) ve yıkanmış (sağ taraf) <i>Parmelia tiliacea</i> Mn, Zn, Cr, V ve Cd elementleri için toplam çökeltme ile karşılaştırılması .....	103
4.8. Ağaç kabuğu ve toplam çökeltmedeki konsantrasyonların ilişkisi .....	106
4.9. Liken <i>Xanthoria parietina</i> 'daki iyon konsantrasyonları ile toplam çökeltme arasındaki ilişki .....	109
4.10. Liken <i>Parmelia t.</i> ve <i>Evernia p.</i> 'daki iyonların konsantrasyonları ile toplam çökeltme arasındaki ilişki .....	112
4.11.5 altbölgede Al, Ca, K, Fe, Mg, Na, Mn ve Zn'nun ortalama konsantrasyonları .....	118
4.12.5 altbölgede Cr, V, Cu, Pb, La, As ve Ni'in ortalama konsantrasyonları .....	119
4.13. 5 altbölgede Hg, Se, Sb ve Cd'un ortalama konsantrasyonları .....	120
4.14. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge için toprak kaynaklı elementler olan Al, Ca ve Fe'in frekans dağılım eğrileri .....	130
4.15. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge için insan kaynaklı elementler Cd, Hg ve Zn'nun frekans dağılım eğrileri .....	131
4.16. Yarışehirleşmiş bölge için K'un dağılım eğrisi .....	133
4.17. Yarışehirleşmiş bölge için toprak elementleri Fe, Al ve Ca için frekans dağılım eğrileri .....	134
4.18. Yarışehirleşmiş bölge için insan kaynaklı elementler Pb, Cd ve Zn için frekans dağılım eğrileri .....	135
4.19. Tüm veri setindeki elementler için zenginleşme faktörleri .....	156
4.20. Tüm veri seti için V, Sm, Na ve Sc'un ZF diyagramları .....	158
4.21. Tüm veri seti için Mg, K, In ve Cu'nun ZF diyagramları .....	159
4.22. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin veri seti için elementlerin zenginleşme faktörleri .....	161

4.23. Şehirleşmiş bölge veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri	163
4.24. Yarışehirleşmiş bölge veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri	164
4.25. Endüstriyel alan veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri	165
4.26. Parmelia tiliacea'nın SEM fotoğrafı	166
4.27. Parmelia tiliacea'daki küresel partikül için SEM-EDX spektrumu	166
4.28. Parmelia tiliacea'daki küresel olmayan partikül için SEM-EDX spektrumu	166
4.29. Termik santraller alanı veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri	168
4.30. Tüm bölgenin ve alt bölgelerin zenginleşen elementlerinin medyan ZF değerleri	169
4.31. İzmir şehrinin ilçeleri	171
4.32. As'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	172
4.33. Se'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	174
4.34. Hg'nın konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	176
4.35. Pb'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	177
4.36. Ege Bölgesi'ndeki yollar	179
4.37. Sb'nin konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	180
4.38. Cd'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	182
4.39. Zn'nun konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	183
4.40. Cu'ın konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	185
4.41. Al'un konsantrasyon dağılım haritası	186
4.42. Mn'ın konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	188
4.43. Fe'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	189
4.44. V'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	191
4.45. Cr'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	192
4.46. Ni'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	193
4.47. La'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	195
4.48. Ca'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	196
4.49. Na'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	197
4.50. K'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları	199

4.51. Mg'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları .....	200
4.52. Kıyı bölgesi için Faktör 1 ve Faktör 2'nin faktör skor haritaları ....	206
4.53. Kıyı bölgesi için Faktör 3 ve Faktör 4'ün faktör skor haritaları .....	208
4.54. Tüm bölge için Faktör 1 ve Faktör 2'nin faktör skor haritaları .....	210
4.55. Tüm bölge için Faktör 3 ve Faktör 4'ün faktör skor haritaları .....	212
4.56. Kıyı bölgede kaynakların element konsantrasyonlarına ortalama yüzde katkıları .....	215
4.57. Kıyı bölgede kaynakların element konsantrasyonlarına ortalama yüzde katkıları .....	218
4.58. Yatağan termik santrali etrafında toplanan örneklerde Al, Cr, Fe, As, Ni ve Sb'nin konsantrasyon eğilimleri .....	220
4.59. Yatağan termik santralinin dağılım modeli sonuçları (yıldızlar örnekleme noktalarını gösterir) .....	221
4.60. Yatağan termik santrali etrafındaki örneklerde As, Hg ve Cr konsantrasyonlarının dağılımı .....	223
4.61. Soma termik santrali etrafında toplanan örneklerde Al, V, Mn, Cr, Fe, As, Ni, Cu, La ve Sb'nin konsantrasyon eğilimleri .....	224
4.62. Soma termik santralinin dağılım modeli sonuçları (yıldızlar örnekleme noktalarını gösterir) .....	225
4.63. Soma termik santrali etrafındaki örneklerde As, Fe ve Mn konsantrasyonlarının dağılımı .....	226



## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

#### 1.1. Hava Kirliliği ve Biyoizleme

Atmosferdeki partiküllerin sağlık üzerindeki etkisine ilgi, bu kirliliğin solunum yolu hastalıkları ve ölüme neden olan etkisinin kanıtlanması nedeniyle son 10 yıl içinde artmıştır (Monacci ve diğerleri, 2000). Çoğu şehirde ve endüstriyel alanlarda yüksek gider ve teknik zorluklar nedeniyle, hava kaynaklı metaller, kirlilik izleme programlarında kullanılan tam ve yarı otomatik ölçüm aletleriyle devamlı izlenmemektedir. Bu büyük bir dezavantajdır. Çünkü, gelişmiş ve endüstriyel ortamlardaki küçük partikül ve hava kaynaklı metallerin en büyük kaynakları olan araç trafiği ve endüstriyel emisyonlar son yıllarda çok büyük ölçüde artmıştır.

Otomatik ölçüm aletlerinden eser elementler hakkında elde edilen bilgiyi tamamlamak için, son zamanlarda bitkiler, ağaç kabukları, iğneler ve diğer pasif organizmalara biyomonitor organizma olarak ilgi artmaktadır. Biyoizleme, genel olarak, biyosferin belli bir kesiminden bilgi edinmek için bir organizmanın özelliklerinin kullanılmasıdır. Bitki ya da hayvan kullanılarak yapılan biyoizleme programlarında bilgi genellikle ya izlenen organizmanın metabolizmasındaki değişikliklerden (cins içeriği veya zenginlik, ekolojik performans, morfoloji) ya da izlenen dokudaki bazı özel maddelerin konsantrasyonlarındaki değişiminden edinilmektedir (Sloof, 1993). Bu çalışmada ikinci yaklaşım kullanılmaktadır.

Bu güvenilir, hassas ve çok pahalı olmayan metot, tehlikeli eser elementlere karşı sağlık ve çevre korunması konusunda otoriteleri tatmin etmektedir. Biyoizleme, örnekleme noktalarının yoğun kullanılması şartıyla, kirlenmiş ortamlardaki hava kaynaklı metal yoğunluğu haritalarında çok etkilidir.

İndikatör bitkiler üzerine yazılmış en eski yazılı rapor 400 yıl önce hazırlanmıştır. Ancak, “biyoindikatör” teriminin biyolojik literatürde kullanılmaya başlanması 1960’ların sonunda olmuştur. Yine de öncesinde az miktarda yayın bulunmaktadır. Bilinen en eski yayın Clement’e (1920) aittir.

Çoğu yazarlar “biyoindikatör” ve “biyoizleme” terimlerini eşanlamlı olarak kullanmaktadır (Markert,1993). Aralarındaki tek fark, indikatör anlık ve aktif görünürken, izlemenin sürekli ve pasif olmasıdır (İndikatör bir şey yapar, izleme bir şey yapmaya yarar. Buna günlük hayattan şöyle bir örnek verilebilir; biyoindikasyon ile biyoizleme arasındaki fark, fotoğraf ve film arasındaki farkla aynıdır). Her ne kadar fiziksel ve kimyasal izleme yoluyla sağlanan veri çevredeki değişiklikleri yorumlamada gerekli olsa da, ideal biyoizleme metodu direk izleme tekniğiyle karşılaştırıldığında birçok avantajlara sahiptir (Kucera,1994; Sloof, 1993).

- izlenen organizmadaki kirleticilerin yoğunluğu, izlenen sistemdekinden genellikle daha yüksektir. Bu da çevrenin çoğu kesiminde görülen düşük seviyelerin zor olan doğru örnekleme ve analizini kolaylaştırmaktadır.
- biyolojik monitör olarak kullanılan organizmanın örnekleme direkt örnekleme prosedürüne göre daha kolaydır ve pahalı örnekleme ekipmanlarının uzun süreli kullanımına gerek yoktur.
- çoğu organizmalar belli zaman diliminde örneğin; belirli bir maddenin o organizmadaki yarı ömrüne bağlı olarak dış etkileri yansıtmaktadır. Bu da, izlenen seviye zamanla hızla değiştiğinde önemlidir.
- kirleticilerin organizmadaki konsantrasyonları, bu kirleticilerin biyoulaşılabilirliği hakkında fikir verebilirler. Bu bilgi çevrenin belli kesiminde net konsantrasyonlar kadar ilgili olabilirler.
- biyolojik monitörler çevrede devamlı olarak bulunur ve devamlı izleme yaparlar.

Biriktirici biyomonitörlerden beklenen bazı özellikler vardır (Pacyna ve Otter, 1989; Markert, 1993; Kucera, 1994).

- ilgilenen bölgede bol bulunması
- uygun biriktirme hızı
- biriken maddeye karşı çok hassas reaksiyonu olmaması
- toksinleri tolere edebilmesi
- ulaşılabilirlik ve uygulanabilirlikte mevsimsel farklar olmaması
- birikme kapasitesinde mevsimsel farklar olmaması
- birikim ve ekosistemdeki madde miktarı arasında bağlantı olması
- bölgesel koşullara bağlı olmayan birikim olması
- belirli bir zaman süresinde atmosfere maruz bırakıldığında, ortalama element konsantrasyonuna sahip olması

- atmosfer dışındaki kaynaklardan az ya da hiç etki olmaması, böylece düşük background konsantrasyonları
- izlenen maddenin kaybedilmemesi
- örneklemenin ve örnek hazırlamanın kolay olması
- rutin analitik tekniklerle belirlenebilecek konsantrasyon seviyelerinde element birikimi sağlanması
- uzman olmayan kişiler bile arazide biyomonitör organizmayı kolaylıkla tanıyabilmeli. Benzer görünüme sahip olan diğer türlerle karıştırılmayacak şekilde, morfolojik karakterlerle ayrılmış olan türler daha başarılı sonuç verecektir.

Bazı türler toplayıcı, hatta hipertoplayıcı olduğu halde, diğerleri hiç birikim yapmazlar. Çevrede bulunan düşük konsantrasyondaki ağır metaller için hipertoplayıcılar en iyi toplayıcılardır. Yüksek derecede kirlenmiş alanlarda, akümülyasyon hızı düşük olan türler daha iyi ayıracıdır. İdeal akümüle eden, biyomonitör türü, iç konsantrasyonuyla çevre konsantrasyonunu tamamen yansıtan türdür.

Ağır metaller genellikle kirletici olarak tek başına değil, diğer zararlı maddelerle, özellikle SO<sub>2</sub> ile beraber bulunurlar. Bu yüzden ağır metaller için ideal akümülatörler özellikle SO<sub>2</sub> gibi toksinleri tolere edebilen bir yapıda olmalıdır.

## **1.2. Kaynaklar ve Eser Elementlerin Atmosferde Taşınması**

Atmosferdeki partiküller, 500 µm'den molekül ebatlarına (0,005 µm) kadar değişebilen büyüklükleriyle, çok sayıda madde ve nesnelere oluşmuştur ve su ya da katı maddecikler içerirler. Partiküllerin % 80-90'ı inorganik maddeler, geri kalanı ise organik bileşikler ve biyolojik atıklardır. Partikül madde daha doğru bir tanım olduğu halde, genelde sadece partikül olarak adlandırılmaktadır. Aerosol terimi kolloid büyüklüğündeki partikül madde anlamında kullanılır.

Atmosferdeki partiküllerin en önemli özelliklerinden biri, partikül büyüklüğüdür. Çekirdek oluşturma çapı 0,08 µm'den küçük olan ve yanma kaynaklarından direk olarak yayılan ya da gazlardan oluşan ikincil aerosollardan oluşmaktadır. Kirlenmiş alanlarda, çekirdek oluşturma partiküllerinin ömrü bir saatten daha kısadır, çünkü bu partiküller daha büyük partiküllerle çökerler ya da bulut ya da sis

damlalarının taneciklerini oluştururlar. Akümülyasyon aralığı, çapı 0,08 ile 2 mm arasında olan partiküllerden oluşmaktadır. Bu partiküller yanma sonucu yayılan küçük partiküllerin çökmesiyle, uçucu maddelerin yoğunlaşmasıyla, ve toz parçalarının birleşmesiyle oluşmaktadır. ekirdekleşme ve akümülyasyon aralığı küçük partikülleri veya PM<sub>2,5</sub>' luk kısmı içerir. 2.5 µm'den büyük partiküller kaba partiküller olarak adlandırılırlar. Bu partiküller ezilme sonucunda oluşurlar ve jeolojik kaynaklı maddeler baskın olarak görülür. Polenler, sporlar, öğütölmüş atıklar ve yapraklar da bu kısma dahildir. Birleşmiş Milletler sağlık standartlarınca bu partiküller için üst limit 10 µm olarak belirlenmiştir. apı 10 µm'den küçük olan partiküllerin kütleli konsantrasyonları PM<sub>10</sub> olarak adlandırılmaktadır. Büyük partiküllerin oranı yerçekimi tarafından sınırlandırılmıştır çünkü 30 µm'den büyük partiküller atmosferde emit edildikleri noktaya çok yakın bir noktada bulunmaktadırlar (Finlayson-Pitts ve Pitts, 1986). Kirleticiler iki ana sınıfa ayrılır: birincil ve ikincil kirleticiler. Birincil kirleticiler kaynaklarından direk olarak atmosfere yayılırlar (örneğin sülfürdioksitler, karbonmonoksit, partiköl maddeler, Pb, hidrokarbonlar ve azotoksitler). Bu tip kirleticiler atmosferde kimyasal tepkimeye girerler ve ikincil kirleticiler olarak adlandırılan yeni bileşikleri oluştururlar (örneğin ozon, sülfürik asit, nitrik asit, organik kirleticiler).

Eser elementler birinci kategoriye girerler ve atmosfere doğal ya da insan yapımı kaynaklardan yayılırlar. Rüzgarın taşıdığı tozlar, okyanuslar üzerinde patlayan hava kabarcıkları, orman yangınları, yanardağlar ve biyojenik kaynaklardan yayılan sert maddeler atmosferdeki partiküllerin ana kaynaklarıdır. Yerkabuğuna ait tozlar genellikle büyük boyutlarda (>0,2 µm çapında) bulunurlar ve silikon, alüminyum, demir, sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi elementlerden oluşurlar (Finlayson-Pitts ve Pitts,1986). Kurak ve yarıkurak alanlar toprak kaynaklı maddelerin sürekli kaynaklarıdır. Partiküller okyanusların üzerinde baloncukların patlamasıyla oluşurlar ve bunların bazıları karanın iç kesimlerine kadar taşınır. Bunlar da büyük ebatlarda partiküllerdir. % 50'den fazlası 3 µm'den büyük çapa sahiptir. Kimyasal yapılarında deniz suyunda bulunan elementler (klor, sodyum, sülfat, magnezyum, potasyum ve kalsiyum), virüsler ve bakteriler gibi organik materyaller vardır. Biyolojik partiküllerin yayılması bitki ve ağaçlarla olmaktadır. Bunun yanında organik uçucu maddeler, örneğin terpenler, havada tepkimeye girerek küçük partiküller oluştururlar.

Volkan patlamaları 0,01 ile 66 µm arasında değişen büyüklük ve yaklaşık  $6 \times 10^6$  ton yayılmaya sahip partiküller oluştururlar. Yangınlar da çoğu solunum yoluna girebilecek büyüklükte yaklaşık 0,1 ile 1 µm aralığında belirgin partiküllerin oluşumuna sebep olurlar. Elementel karbon ve organikler bu grubun çoğunluğunu oluştururlar, ayrıca bazı mineraller de bulunmaktadır.

İnsan yapımı kaynaklar atmosfere hem partikül hem de gaz maddeler yayarlar. Bunlar içinde benzindeki kurşun gibi katkı maddeleriyle birlikte fosil yakıtlarının yakılması, metallerin arıtılmasında madenlerin ısıtılması, atıkların yakılması, çimento yapımı için toprak kökenli maddelerin işlenmesi, kimyasalların üretimi, tarımsal kullanım ve bunlar gibi endüstriyel ve sosyal aktiviteler vardır.

Kömür, linyit ve kahverengi kömür yakan elektrik santralleri, endüstriyel, ticari ve özel konutlarda yakıt tüketimi yapanlar hava kaynaklı Hg, Mo, Se ve As, Cr, Mn, Sb, Tl'nin belirgin kaynaklarıdır. Yine aynı amaçla petrol yakılması V, Ni için en önemli kaynağı oluşturmaktadır ve Sn'ye önemli bir katkı sağlamaktadır. Demir dışındaki metal endüstrisi Pb (benzin tüketimiyle birlikte), As, Cd, Cu, Zn oluşumunda en önemli parçayı oluşturmaktadır. Krom ve mangan başlıca demir ve çelik endüstrisinden gelmektedir (Nriagu ve Pacyna,1988). Atmosferik partiküllerin kaynakları ve bunların elementel göstergeleri 1997 yılında Ölmez ve diğerleri tarafından tablolaştırılmıştır ve Tablo1.1'de verilmiştir. Zr, Mo, In, Zn, Cl, As, Au, Cd, Hg, Br, Sb ve Se gibi elementler çoğunlukla uçucudurlar ve atmosferde antropojenik aktivitelerden dolayı yüksek seviyelerde bulunurlar.

Partiküllerin eser ve temel element konsantrasyonları havadaki partiküllerin kaynaklarını belirlemede işaret (iz) olarak kullanılmaktadır (Hopke ve diğerleri, 1976; Thurston ve Spengler, 1985). Etkilenen alan bölgeselden globale kadar değişmektedir. Emisyon kaynaklarının tipine ve özelliklerine bağlı olarak, gazların çoğunun ve elementlerin bazılarının atmosferde kalma süreleri yıllarca sürmektedir. Bu elementlerin partikül formları atmosferde daha kısa süreli kalmaktadır ancak bunlar Tablo1.1'de de listelendiği gibi pek çok endüstriyel işlemden belirleyici olarak kullanılmaktadır.

Tablo 1.1. İz elementler ve olağan kaynakları (Ölmez ve diğerleri, 1997).

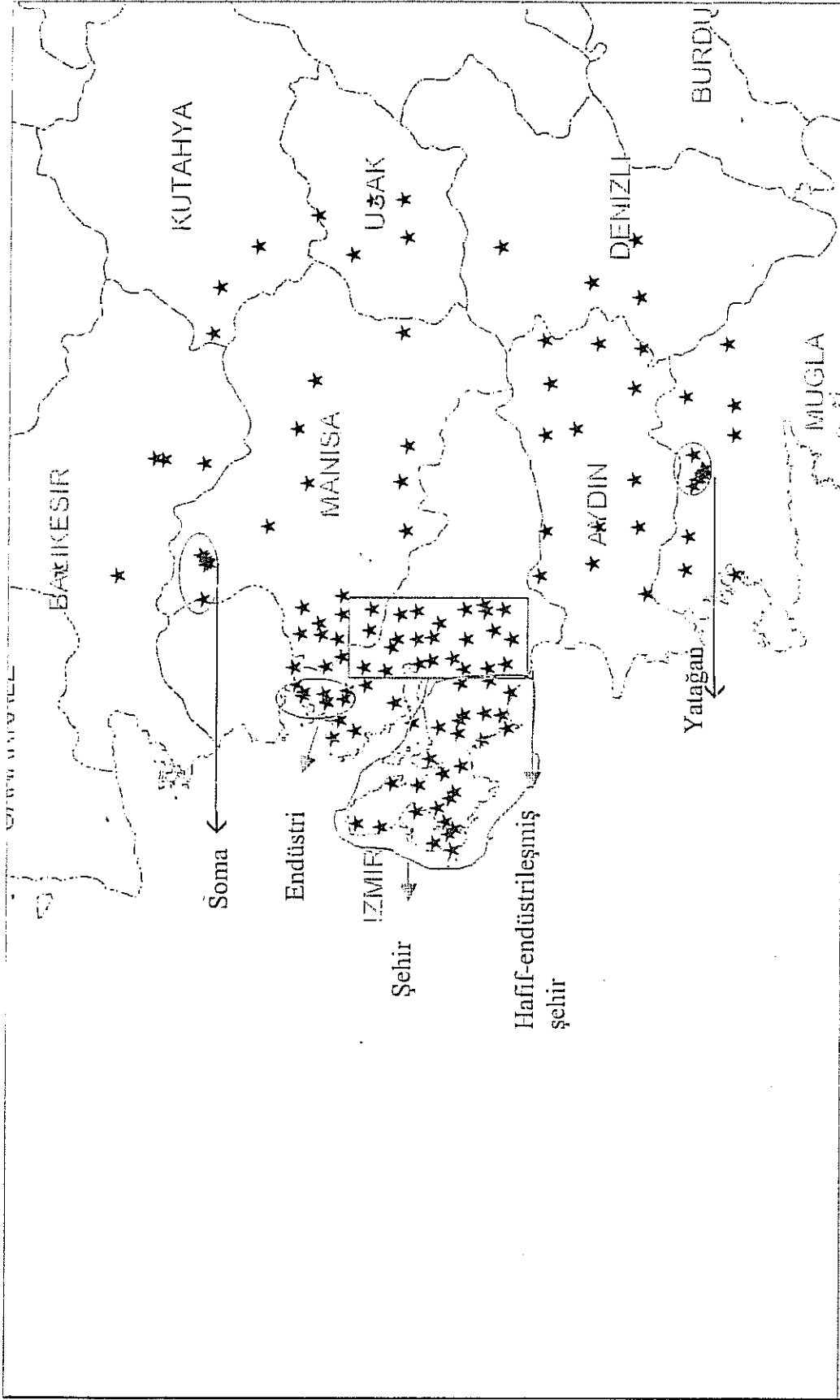
Kaynak	Elementler
Toprak kaynakları	Al, Sc, Mn, Fe, REE, Th, U
Deniz aerosolleri	Na, Cl
Kömür yanması	As, Se, Hg
Petrol yanması	V, Ni, La, La/Sm
Rafineriler	REE
Motorlu araçlar	Pb, Br, Zn, Sb
Odun yanması	K
Çöp yanması	Na, K, Cl, In, Hg
Klor-alkali fabrikalar	Cl, Hg
Kıymetli ve diğer metal çalışmaları	Co, Zn, Au
Alüminyum fabrikası	Al, Mg
Endüstriyel şehir alanları	V, Zn, As, Se, Br, Sb
Demir/çelik çalışmaları	Fe, Mn, Cr, Zn, Se, Mo, Sb
Bölgesel taşınım	Küçük kütle, As, Se, Hg
Zn, Cd, Pb maden arıtımı	In, Zn, Cd, Sb, Pb
Ni, Cu maden arıtımı	Ni, Cu, Hg, As, As/S

REE: az bulunan toprak elementleri; örneğin La, Ce, Sm vb.

Dünyanın jeolojik gelişimi süresince kimyasallar atmosfer aracılığıyla kıtadan kıtaya, ve kıtadan okyanusa taşınmıştır. Bu uzun süreli atmosferik taşınma, çeşitli eser madde ve elementin en önemli global taşınma şekli olarak kabul edilmiştir. Uzak bölgelerde bulunan antropojenik eser maddeler bu taşıma şeklini ispat etmektedir. Antropojenik kaynaklardan yayılan eser elementler ilgi konusudur çünkü bu elementler yayılırken toprak kökenli elementlerden daha iyi aerosollerde yoğunlaşmışlardır. Bu anormal derecede zenginleşmiş eser elementler uzak bölgelere submikrometre (çapı 0,01 ile 0,1  $\mu\text{m}$  arasında değişen partiküller) aerosoller üzerinde taşınmaktadır. Böyle bir eser element aerosol ile zenginleşip troposfer ve stratosfere karıştıktan sonra, ayrılma olasılığı düşer ve önemli uzaklıklara taşınabilirler.

### 1.3. Örnekleme Alanına Genel Bakış

Türkiye'nin Ege Bölgesi hem nüfus hem de endüstriyelleşme açısından kozmopolitan bir yapıya sahiptir. Bu yüzden farklı kirlilik tip ve özelliklerine sahip altbölgelerde hava kirliliği çalışmak için çok uygun bir bölgedir. Bölgedeki hava kirliliğini detaylarıyla inceleyebilmek için, elementlerin konsantrasyon aralıkları yorumlanarak bölge 5 alt bölüme ayrılmıştır. Altbölgeler Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Ornekleme bölgesinin kirletici yüklerine göre alt bölgelerine bölünmesi

Birinci bölge hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge olarak adlandırılmıştır çünkü bu bölge özellikle İzmir çevresinde yüksek derecede şehirleşmiştir ve aynı zamanda çeşitli endüstrileri içermektedir. Bu endüstriyel bölge şehir merkezinin doğusunda, şehir merkezi ile Kemalpaşa arasındaki koridorda yoğunlaşmıştır. Ayrıca Menemen ve Çiğli'de Organize Sanayi Bölgeleri de bulunmaktadır. Şehir merkezi ve şehir merkezinin kuzeydoğusunda bulunan Manisa Organize Sanayi Bölgesi de bu alan içerisine alınmıştır.

İkinci bölge şehirleşmiş alan olarak adlandırılmıştır. Bu bölgede daha önce nüfus yoğun olmadığı halde, tatil yerlerinin artması nedeniyle nüfus da artmıştır. Bu yüzden şu anda şehirleşmiş bölge olarak adlandırılmaktadır.

Üçüncü alan tamamen endüstriyelleşmiş bir alan olduğu için endüstriyel alan olarak adlandırılmıştır. Bu alan Bozköydeki pek çok fabrikayı (İzmir Demir- Çelik, Akdemir Demir- Çelik, Çukurova Çelik, Ege Metal ve Demir- Çelik, Ege Gübre ve diğer küçük fabrikalar) ve Aliğa'daki rafineriyi (Aliğa Rafinerisi) kapsamaktadır. Bu alan için 5 küçük grit (500 km<sup>2</sup>) kullanılmıştır. Bu yüzden de bölge yerine alan olarak adlandırılmıştır.

Dördüncü bölge iki elektrik santralini kapsadığından elektrik santralleri bölgesi olarak adlandırılmıştır. Bu santrallerin biri Soma (Manisa), diğeri de Yatağan (Muğla)'da bulunmaktadır. İkisi de kömür kullanan elektrik santralidir ve emisyonlarının kompozisyonları çok benzerdir. Bu yüzden iki santral birarada incelenecektir.

Bölgenin geri kalan kısmı yarı şehirleşmiş bölge olarak adlandırılmıştır. Bölgede nüfus az olduğu için şehirleşmiş bölge olarak adlandırılmamıştır. Ancak içerisinde küçük şehir ve kasabalar bulunduğundan kırsal kesim olarak da adlandırılmamıştır. Ayrıca Manisa ve Uşak'ta tekstil fabrikaları, Manisa'da metal ve gıda fabrikalarıyla ev aletleri ve Kütahya'da da seramik fabrikaları bulunmaktadır.



## 1.4.Likenler

### 1.4.1.Likenlerin Morfolojisi, Yapısı ve Üremesi

Liken ağaç yosunu için kullanılan Yunanca bir kelimedir (<http://www.teaching.safs.bangor.ac.uk/>,1999). Likenler, mantar ve yeşil alg yada cynobacteria (photobiont) ile ikili yaşam (symbiotic) süren bir organizmadır. Likenin mantar kısmı çoğunlukla alg kısmı olmadan gelişme yeteneğine sahip değildir. Buna karşılık algler, tek yaşayan cins yada türlere aittir (Tyler, 1989). Alg, mantar tarafından alınan ve gıda olarak kullanılan özel bir karbonhidrat sentezler ve atar. Cynobacteria azotu havadan gaz olarak alıp, biyolojik olarak kullanılabilir bileşiklere dönüştürmektedir. Böylece likenler, cynobacteria ile toprak verimliliğinde en büyük katkıyı yapmaktadır (<http://www.lichen.com/>, 1999). Mantar ise algi korur, örneğin kuraklıktan. Alg, morfoloji ve meyvelemeyi kontrol eden baskın olan kısımdır.

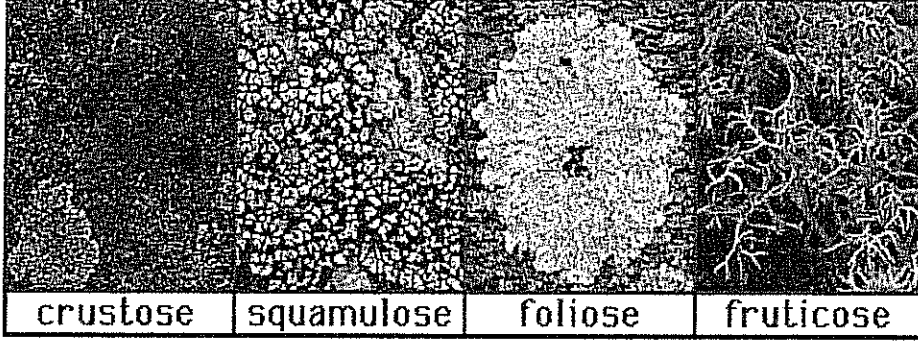
Liken türlerinin isimleri iki kelime ile verilmiştir. Birinci kelime büyük harfle başlar ve cinsi belirtir. İkinci kelime ise küçük harfle başlar ve alt türü belirtir.

Likenin gövdesi yeşil algler ya da mavi-yeşil cynobacteria ile sarılmış mantar liflerinden oluşur. Likenin bitkisel kısmı thalli olarak adlandırılır.

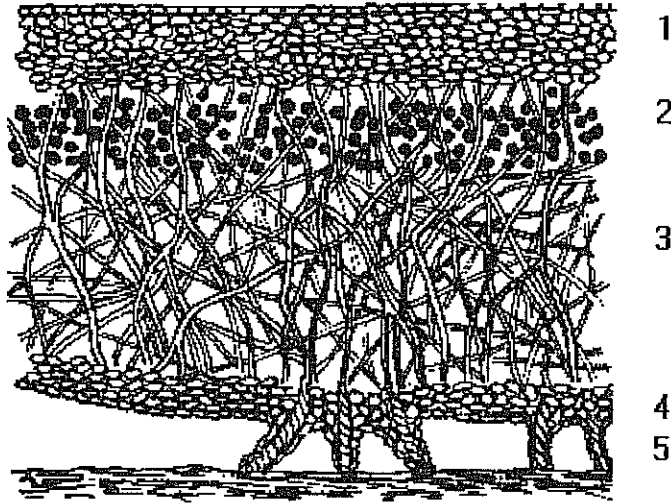
Liken toplulukları, sübstratlarına göre sınıflandırılabilir: ağaç kabuğu, tahta, kaya, toprak, humus gibi. Bu toplulukların dış görünüşleri tüm dünyada yaklaşık aynı olduğu halde, türlerin içerikleri farklıdır (Hale, 1967).

Likenlerin büyüme şekilleri crustose (kabuk şeklinde), foliose (yaprak şeklinde), fruticose (çalı şeklinde, sap şeklinde ya da saç görünümünde) ve oluşturdukları ara görünümler, squamulose (çakıtaşı gibi), Şekil 1.2'de gösterilmiştir. Bryophytes gibi likenler de epigeic (toprakta büyüyen), epilithic (kaya üzerinde yetişen), epiphytic (yüksek bitkilerde özellikle ağaçlarda büyüyen) olabilirler. Likenler mantar kısımlarına göre sınıflandırılırlar.

Temel büyüme şekillerindeki farklılıklara rağmen, bütün likenler benzer iç morfolojiye sahiptirler. Likenlerin gövdeleri fungal parçalarının filamanlarından oluşur ve bu filamanların yoğunluğu Şekil 1.3'de görüldüğü gibi liken içindeki katmanlarını oluşturur. (1) dış yüzey, çevre ile etkileşir, filamanlar birbirlerine sıkıca



Şekil 1.2. Büyüme modlarına göre likenler (<http://www.ucmp.berkeley.edu/>,1999)



Şekil 1.3. Likenlerin yapısı (<http://bionet.informatik.uni-oldenburg.de/>, 2000)

bağlanarak korteks oluştururlar. Bu yoğun korteks diğer organizmaları likenlerden uzak tutar ve algleri etkileyebilecek olan güneş ışığının yoğunluğunu düşürür. (2) alg hücreleri korteksin hemen altındaki, fungal hücrelerin çok yoğun olmadığı katmana yayılmışlardır. Bu dağılım bitki yapraklarında fotosentez hücrelerinin hava sirkülasyonunu sağlamak için seyrek olarak dağılmasına benzemektedir. (3) algal

katmanın altında fungal filamanların örerek oluşturduğu medulla bulunur. (4) foliose likenlerinde medullanın altında ikinci bir korteks bulunur. (5) kök benzeri yapılar (rhizines), crustose ve squamulose likenlerde, medulla likenin bağlı olduğu sübstrat ile direk etkileşim içindedir. Fruticose likenlerde , medulladan sonra başka bir algal katman daha vardır. Bu katmandan sonra ikinci korteks gelir ve burada kök benzeri yapılar (rhizines) yoktur. Bu çok katmanlı yapı likenlerin yaşam sürelerini uzatmaktadır (<http://bionet.informatik.uni-oldenburg.de/>, 1999; <http://www.ucmp.berkeley.edu/>, 1999).

Likenlerin üremeleri farklı yollarla olmaktadır. Bazıları parçalanarak yeniden koloniler oluştururlar. Diğerleri, az miktarda alg hücreleri ve hypae bağından oluşan soredium (genellikle son segmanın kenarında bulunan toz benzeri alanlar) salgırlar. Örneğin, bu şekilde üreme Parmelia cinslerinde görülür. Diğer bir üreme şeklinde, mantar fincan ya da tabak şeklindeki yapısından (apothecia) sporlar bırakır. Bu sporlar filizlenir ve ayrı yaşayan bir alg hücreleri bularak yeni bir liken oluştururlar. Likenler ve yosunlar arasındaki fark, likenlerin mantarlar gibi tabak yapıdaki apothecia'ları üretebilmeleridir (<http://bionet.informatik.uni-oldenburg.de/>, 1999; <http://teaching.safs.bangor.ac.uk/>, 1999). Bu şekilde üreme özellikle Xanthoria cinslerinde görülmektedir.

#### **1.4.2.Liken Kimyası ve Metabolizması**

Liken kimyası organik bileşiklerin en eski alanlarından biridir ve hala doğal ürün kimyasının gelişen dallarından biridir (Huneck,1991). Liken kimyası pek çok farklı organik bileşikten oluştuğu için çok çekicidir (asetojenler, menalonat gruplar, aminoasit türevleri ve karbonhidratlar). Liken asitleri etkili kileyt bileşiklerdir (Ahmadjian, 1966).

Likenler birçok ikincil bileşik oluşturur ve dışarı atarlar (solunum ve fotosentez gibi birincil metabolizmada yer almayan bileşikler). Bu bileşiklerin pek çoğu biyolojik dünyada tektir, fenolikler (orkinol), organik asitler (okzalik asit) gibi. Toksinler ve antibiyotik bileşikler (örneğin fenolik bileşikler), thallus içinde yaşayan diğer mikropları durdurur ve yosun oluşumunu engellerler (sübstrat üzerinde çabucak yer alabilen). Hidrofobik bileşikler su kaybını önler ve su taşmasının durdururlar (hava boşluklarını korurlar). Metal kileyt bileşikler (örneğin organik bileşikler) kayaları çözerek gıda elde ederler. Renkli pigmentler ışık koruyucusu görevindedirler. Koyu

renkli pigmentler ısı emilimini artırmaktadırlar (<http://teaching.safs.bangor.ac.uk/>, 1999).

#### **1.4.3.Ekoloji ve Likenlerin Çevreye Adaptasyonu**

Likenler dünyadaki pek çok ekosistemdeki bitki örtüsünün önemli parçasını oluştururlar. Bu bitki 13500 türü kapsamaktadır. Likenler çok düşük sıcaklıklarda dahi yaşayabilmektedirler. Sıvı oksijende (-183 °C) 18 saat bırakılan donmuş örnekler, çözündükten sonra solunuma devam etmişlerdir. Likenler ayrıca yüksek sıcaklığa ve uzun süreli kuraklığa dayanabilmektedirler. Üst sıcaklık limiti 101 °C'ye ulaşmaktadır. Likenlerin dayanma noktaları nemli olduklarında 40-50 °C'ye düşer. Kuru likenler çok yüksek ısıya dayanabilmektedirler, sıcak yaz günlerinde güneş ışığına maruz bırakılmış liken thalli 50-70 °C sıcaklığa ulaşabilmektedir. En dayanıklı liken formu, hava ile kurutulmuş ortamda, 1 yıldan daha uzun süre farkedilebilen bir zarar görmeden yaşamıştır (Ahmadjian, 1966).

#### **1.4.4.Büyüme Hızı ve Uzun Yaşam**

Dayanıklılık ve yaşlanmazlıkları üzerine olan raporlara rağmen, tabiki likenlerde azami bir tallus ebadı ve sınırlı bir yaşam zamanına sahiptir. Yaşam süreleri ortalama olarak 30- 50 yıl olarak görülmektedir fakat bazı türler için 80 yıla kadar uzayabilmektedir, hatta kuzey kutbu alplerinde 1000-3000 yıla kadar uzayabilir. Ortalama büyüme hızı, uzaklık olarak ölçüldüğünde, fruticose likenleri için yılda 4,1 mm olarak tahmin edilmektedir. Bu türe ve türün yaşadığı yere göre 2-11 mm arasında değişmektedir. Crustose ve foliose likenler için yıllık radyal değerleri 1 mm ve 2 mm'dir. Bu radyal büyüme hızı 0,01-0,27 arasında değişmektedir. Büyüme hızları genellikle crustose'dan fruticose'a artmaktadır. Bu büyüme hızı *Xanthoria parietina* için 2,5 mm'dir (Hale, 1967). Aylık toplam yağış miktarı, likenlerin aylık büyümesi ile pozitif korelasyon veren en önemli değişkendir (Armstrong, 1993). Bunlara ek olarak, sonuçlar azami büyüme periyotlarının her mevsimde olabileceğini ve bu periyotlar azami güneşışığı alınan periyotlara rastlarsa da rastlamasa da toplam yağış miktarı dağılımına bağlı olduğuna dair hipotezi desteklemektedir.

### 1.4.5 Likenler ve Hava Kirliliği

Pek çok bilimadamı, likenleri hava kirliliğinin biyoindikatörü olarak S içerikleri için incelemektedir. Bu fotosentezi bozmaktadır. Düşük pH, yüksek SO<sub>2</sub> ve nem liken için öldürücüdür. Çam kabuğu doğal bir asittir ve bu yüzden az miktarda SO<sub>2</sub> dengeyi bozabilir ve likeni öldürür. Karaağaç kabuğu ise alkalindir ve asiditeyi tamponlar. Bu yüzden karaağaç üzerindeki likenler, asit yağmuru altında daha uzun yaşarlar (<http://teaching.safs.bangor.ac.uk/>, 1999).

Likenlerin biyoindikatör olarak kullanıldığı yollar yeniden gözden geçirilmektedir, çünkü liken türlerinin dağılımı endüstriyelmiş dünyada kirlilik iklimlerinin değişimiyle değişmektedir (Richardson, 1993). Geçen yüzyılın ikinci yarısının son kısmında ve bu yüzyılın ilk yarısında yüksek sülfür dioksit ve duman seviyeleri nisbeten büyük ve endüstriyelmiş şehirlerin etrafındaki limitli alanları etkilemiştir. İngiltere'deki (ve Avrupa'daki bazı diğer alanlarda) SO<sub>2</sub> emisyonlarının son yıllarda azalmasını takiben, çoğu liken türleri daha önceleri kayboldukları alanlarda tekrar yayılmaya başlamışlardır (Rose and Hawsksworth, 1981).

Bu şehirlerdeki liken florasını inceleyerek ve bazı türlerin dağılımının kış aylarında ölçülmüş SO<sub>2</sub> ortalaması ile ilişki kurarak, SO<sub>2</sub> az ya da çok aynı olduğunda ya da iklim ve topografi gibi faktörlerden etkilenmeyen antropojenik faktörlerle artan bir konsantrasyona sahip olduğunda, türlerin değişimi ve SO<sub>2</sub> arasında negatif bir ilişki tanımlanmıştır (Seaward, 1976). SO<sub>2</sub>'nin farklı alanlardaki atmosferik konsantrasyonlarının değerlendirilmesi için Hawskworth ve Rose'un (1970) biyolojik ölçeği kullanılmaktadır. Tablo 1.2' de de görüldüğü gibi, bu ölçek bazı epiphytic liken türlerinin varlığı ile bu kirleticilerin atmosferde iyi belirlenmiş konsantrasyon aralıklarını ilişkilendiren 7 bölge tanımlamaktadır.

Tablo 1.2. Hawskworth ve Rose'un biyolojik skalası

Konsantrasyon SO <sub>2</sub> µg m <sup>-3</sup>	İndeksleme türleri
>170	Desmococcuc sp.(subspecies)
100-170	Physcia adscendens, Lepraria incana
70-100	Xanthoria parietina, Hypogymnia physodes
50-70	Physcia stellaris, Evernia pruinastri
40-50	Flavoparmelia caperata, Pseudevernia furfuracea
30-40	Ramalina fraxinea, usnea sp.
<30	Lobaria pulmonaria, Anaptychia ciliaris (apothecia ile)

Zengin flora yüksek hava kalitesini göstermektedir. Likenlerin bulunmaması ise düşük hava kalitesinin göstergesidir. Bu durum sadece niteldir. Fakat, aynı kirlilik eğimi üzerinde ikiden fazla örnekleme alanı karşılaştırıldığında, likenlerin varlığı ya da yokluğunun değilde, liken sayısında hava kalitesindeki artışa paralel bir artış olduğu görülmüştür. Aynı şey sadece bir liken türü kullanılarak hatta belirli bir türün klorofil miktarı, verimliliği ya da büyüme hızı ölçülerek de yapılabilir. Bu yüzden söyleyebiliriz ki, sosyolojik (toplam liken topluluğu), nüfus (bazı türlerin sıklığı), fizyolojik (büyüme hızı) ya da biyokimyasal (klorofil miktarı) seviyelerde olsak da kesin miktar belirleme yapılabilir.

Yüksek baca emisyonları politikası sınırötesi kirliliğe götürmüş ve asit yağmurlarının farkına varılmasının artmasını sağlamıştır. Kirliliğe çok hassas olan eski orman alanları, özellikle, photobiont olarak cyanobacteria içerenler, asit yağmurlarından etkilenmektedir. İki yıllık asidifikasyondan sonra *C. stellaris*'in büyümesi üzerinde belirgin bir etki görülmemiştir fakat pH 3,5'un altında thallusun renginin değiştiği açıktır (Lechowicz, 1987). Çökeltide sülfat iyonlarına göre nitrat daha zengin olduğunda, asitlenmenin zararlı etkileri azot zenginleşirmesi ile dengelenmektedir. Diğer laboratuvar ve açık alan çalışmaları yukarıda bahsedilen SO<sub>2</sub> ve asit yağmurlarıyla ilgili gözlemleri desteklemektedir. (Türk ve Wirth, 1975; Hutchinson ve diğerleri, 1986; Gilbert, 1986; Lechowicz, 1987; Balaguer ve Manrique, 1991).

Bryophyte (yosun) ve likenlerin beklenen fizyolojik ihtiyaçtan daha yüksek seviyede metal toplama yeteneklerinden ve ne likenler ne de yosunlar gelişmiş kök yapısına sahip olmadıklarından, hava kaynaklı mineral gıdalar, beslenme için yüzeylerinde biriktirmektedir. Biyolojik özellikleri nedeniyle likenler, özellikle liken thallisinde emilmiş farklı ağır metaller hakkında bilgi sağlamak için biyomonitör organizma olarak kullanılmaktadır. Bu ağır metallerin liken thallisi üzerindeki yerleşimleri ya da açık arazide kontamine olmuş havaya maruz kalan likenlerin fizyolojik işlemleri üzerindeki etkilerine dair daha az bilgi edinilmiştir. Likenlerin üst tabakaları, stomataları ve fonksiyonel kökleri yoktur. Sonuç olarak, likenlerin gıda alma mekanizmaları, suyu kısa sürede emme ve kaybetme özellikleri gelişmiştir; nemli olduklarında metabolik olarak aktiftirler. Alınan su içerisinde çözülmüş kirletici maddeler bulunduğunda, bazı hassas liken türleri zehirlenebilirler ve bu da toprak, kaya ya da ağaç gövdesi gibi belli bir yerde yaşayan liken türlerinde değişikliğe sebep olmaktadır. Bu özellik likenlerin sadece hava kirliliği için değil aynı zamanda doğal

sularda çözülmüş metaller için de biyomonitör olarak kullanılmasını sağlamaktadır (Beck ve Ramelow, 1990). Belirli bir tür bol olarak görüldüğünde, atmosferik saflığın göstergesi olarak liken sayısının (Oksanen ve diğerleri, 1990; Oksanen ve diğerleri, 1991; Wolseley ve Aguirre- Hudson, 1991; Galloway, 1992; Printsos ve diğerleri, 1993; Brakenhielm ve Qinghong, 1995; Loppi, 1996) ve çalışma bölgesindeki her türün dağılımının hesaplanması mümkündür (Seaward, 1987; Showman, 1988; Türe, 1990). Likenlerin ölmek üzere olduğu bölgelerde, likenler analiz edildiğinde yüksek seviyelerde atmosferik kirleticiler bulunmuştur. Farklı uzaklıklardan toplanmış örnekler analizlenerek, likenlerin metaller, ametaller, radyonükleotidler, organik maddeler, klorlu hidrokarbonları içeren geniş kapsamlı atmosferik kirleticiler için değerli biyoidikatörler oldukları gösterilmiştir. Detaylı literatür araştırması Bölüm 2.1' de verilmiştir.

#### **1.4.6.Ekonomik Kullanımı ve Uygulamaları**

Likenler insanlar tarafından büyük ölçüde gıda maddesi olarak kullanılmamaktadır. Thalli, yenebilir olduğu halde, genellikle tatsızdır ve özellikle fumarprotosetrarik asit gibi tahriş edici asitler içermektedir, bu asitler sodada kaynatılarak çıkarılmalıdır. Besin değerleri ise tahıllarla karşılaştırılabilecek değerdedir. Kıtık dönemlerinde, kuzey ve subarktik bölgelerde yaşayan insanlar, unla karıştırarak ve jelatini çıkarmak için kaynatarak ek karbonhidrat kaynağı olarak likenlere başvurmuşlardır. Japonya'da Iwatake olarak adlandırılan foliose kaya türü, salatalarda ya da yağda kızartılarak tüketilir ve lezzetli bir yemek olarak bilinir (Hale, 1967). Likenler kuzey kutbu bölgesinde hayvanlar için önemli bir besin kaynağıdır. Libya çöllerindeki koyunların aynı zamanda sümüklüböcek ve salyangozlar için de önemli bir besin kaynağı olan subfoliose liken türünü otladıkları bilinmektedir.

Likenlerin halk arasında ilaç olarak kullanılması modern zamanlara kadar sürmüştür. 1944 yılında Kuzey Amerika'nın doğusunda 52 türden çıkarılan çeşitli bakterilerin üremesine engel olan özler bulunmuştur. 1954 yılına kadar ulaşılabilen tüm liken türleri ve içerdikleri maddeler test edilmiştir. En değerli liken maddesi geniş spektrumlu antibiyotik olan sarı pigmentli usnik asittir. Şu anda Avrupa'da kullanılan bu medikal madde, harici yanıklarda ve yüzeysel yaralarda penisilinden daha etkilidir. Liken maddeleri ayrıca bitki patalojisinde antibiyotik olarak da araştırılmaktadır. Örneğin sodyum usnat, domates pamukcuğuna karşı çok etkilidir. Portakal renkli

Xanthoria parietina, ortaçağda sarılığa çare olarak kullanılmıştır (<http://www.open.ac.uk/>. 1999).

Kömür katran boyalarının bulunmasından önce, likenler boyamaddesi olarak ekonomik açıdan büyük öneme sahiptiler. Eski Yunan tarafından da kullanılmışlardır ve Akdeniz ülkelerinde de özellikle değerli mor boya için önemli bir kaynak olarak kullanılmışlardır. Kimya laboratuvarlarında asit-baz ayırıcı olarak kullanılan amfoterik boya litmus, deposite içeren likenlerden çıkarılmaktadır. Çeşitli öz yağlar ve deposite türevleri Evernia, Parmelia ve Ramalina türlerinden elde edilmektedir. Bazıları hoş kokulara sahiptir ve sabunları kokulandırmakta ve iyi parfümlerde esans olarak kullanılmaktadır. Likenlerin jeolojik araştırmalarda indikatör olarak kullanışlı olduğu bulunmuştur. Parlak limon yeşili Cetratis'in oluşumu, özellikle C. tilesii, mermer ve kireçtaşı birikimleriyle bağlantılıdır. Kolorada'da saxicolous (taşlarda yaşayan) likenlerin spektrografik analizleri thallide bu elementlerin zengin olduğu maden yataklarının keşfini sağlayabilecek yüksek konsantrasyonda nadir elementleri içerdiğini göstermiştir.

Likenler, hatta geleneksel jeolojik metotlarla zor ya da imkansız olan benzer yapı ve mineraller içeren kayaların haritalanması sırasında, jeokimyasal indikatörler olarak kullanılmaktadır (Boyle ve diğerleri, 1987).

### **1.5.Niye Likenler? (Avantajları ve Dezavantajları)**

Likenlerin hava kirliliğine olan hassasiyetleri, 1859 yılında güney Lancashire'dan beri kabul edilmiş olsa da, etkili kayıt yapan ölçü aletlerinin olmayışı nedeniyle bu alandaki kritik çalışmaları 1958'e kadar ertelemiştir (Ferry ve diğerleri, 1973). Hatta ortaçağda, kirlenmemiş sayılabilecek küçük kasabaların bile liken florası üzerinde etkisi vardır. Arka bahçelerde ve şehir duvarları içinde oluşturulan ağaçlık alanlarda büyüyen ağaçlarda, Buellia, Physcia ve Xanthoria gibi nitrophilous (azotlu madde açısından zengin habitatla sınırlandırılmış) likenlere sahiptir. Aksine, bugün de görüldüğü gibi, şehir dışındaki ağaçlık alanlarda nitrophobous (azotlu madde açısından zengin habitatla sınırlandırılmamış) likenler daha baskındır (Ferry ve diğerleri, 1973). Yapay gübrelerin yayılmasından sonra gelişen Xanthorian topluluğu, özel bir hava kirliliğinin belirleyicisi olarak kabul edilebilirler (Ferry ve diğerleri, 1973).

Likenler, yosunlar, ağaç kabukları ve çam iğneleri gibi pek çok monitör materyal hava eser element tayininde kullanılmaktadır. (Sloof, 1993; Sloof and Wolterbeek,



1991b; Seward, 1995). Çeşitli biyomonitör materyaller için yukarıda sıralanan kriterlerin değerlendirilmesi, likenlerin ve yosunların en uygun monitörler olduğunu göstermektedir. Kullanılan tüm biyomonitörlerde, eser elementlerin alınma ve tutulma mekanizması hala tam olarak anlaşılammıştır. Çim, ağaç dalları, ağaç halkaları ve eğreltiotları için toprak yada ağaç gövdesi gibi, atmosferik kaynaklar dışındaki kaynaklar da dikkate alınmalıdır. Çam iğneleri tarafından hapsedilmiş maddeler toprak ile aynı içeriğe sahiptir ve mumlu iğneleri analiz öncesi yıkamak eser elementlerin % 80'inin kaybına sebep olmaktadır. Pürüzlü kabuklarda, düzgün yüzeyli kabuklardan daha fazla birikim oluşmaktadır. Karşılaştırma yapılan yerlerde, likenlerin ve yosunların yüksek bitkilerden daha fazla metal konsantrasyonuna sahip oldukları görülmüştür. Bu özellik, çökeltme alanlarının daha kesin tanımlanmasına, eser elementlerin kolay analizine ve yüksek kirlilik seviyelerinin daha önceden yansımaya izin vermektedir. Yüksek bitkilere göre çeşitli kirleticilere daha hassas olmaları sıralanan fizyolojik ve morfolojik farklar nedeniyledir:

- üst kabuğun olmaması kirleticilerin thalliye daha kolay ulaşımını sağlar
- ağaçlarda yetişen corticolous likenler, havayı ve gıdayı direk olarak havadan alırlar
- likenler çeşitli maddeleri ayırmadan toplarlar
- emilen madde boşaltım olmadığı için toplanır
- likenlerin ve yosunların morfolojileri mevsimlerle değişmediği için tüm sene birikim olur
- uzun yaşam süreleri, atmosferik birikimin uzun süreli göstergeleri olarak kullanılmalarını sağlar

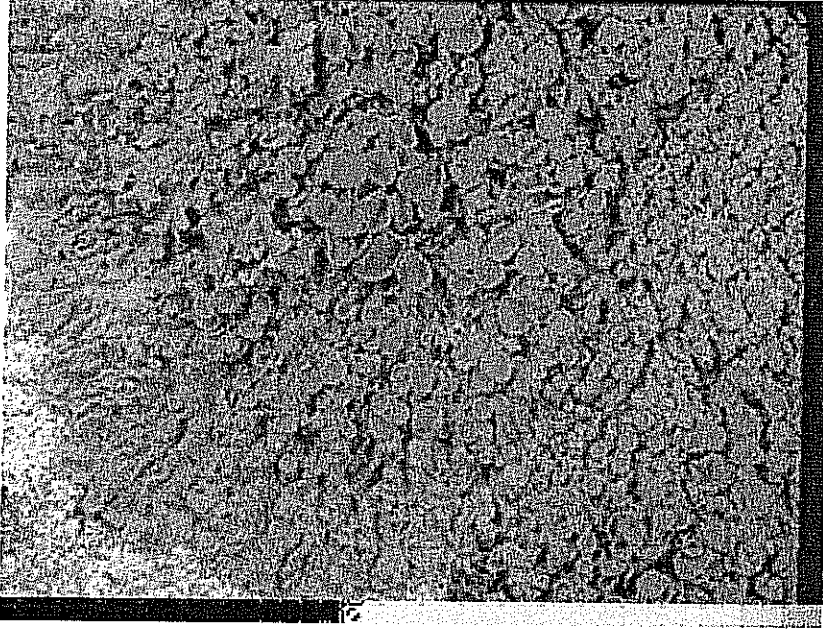
Likenler, özellikle epiphytic olanlar, yüksek seviyede SO<sub>2</sub> bulunan bölgelerde hava kalitesinin iyi göstergeleri olarak bilinmektedir. Literatürde likenlerin hava kirliliğine karşı olası tepkileri; klorofil bozulması (Zambrano ve Nash, 2000; Canas ve diğerleri, 1997), fotosentez ve solunumda değişiklikler (Arb ve diğerleri, 1990), nitrojen yerleşimindeki değişiklikler (Gunther, 1988), membran sızıntısı (Pearson, 1985; Alebic-Juretic ve Arko-Piyevac. 1989; Nash III ve Gries, 1995), zehirli maddelerin birikimi ve spektral yansımada değişmeler (Gary ve diğerleri, 1997), liken örtüsü ve morfolojisi (Perkins ve Millar, 1987a; Perkins ve Millar, 1992), topluluk yapısı ve üretim (<http://www.colostate.edu/>, 1999) olarak verilmektedir.

Yaklaşık 70 liken türü, elemental kirliliğin uygun indikatörleri olarak belirlenmiştir (Kucera, 1994). Bunlar içerisinde, *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. ve *Parmelia Sulcata* Avrupa’da en sık kullanılan biyomonitör türlerdir. *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. Kuzey Avrupa’da ve dağlık bölgelerde yaygındır. Bu tür en dayanıklı olan türlerden biridir, düşük nem seviyelerine uzun süre dayanabilir, bu liken *rhinizinae* içermez ve bu da süstrattan emilen metal miktarının önemsiz miktarda olmasını sağlamaktadır, yüksek yüzey/ağırlık oranına sahiptir. Bunun yanında, bu tür asidik ağaç kabuğunda büyüdüğünden likenden metal kaybı olasılığı bulunduğundan dolayı monitör amacına daha az uygundur ve bu tür sub-Akdeniz alanlarında daha azdır. Sub-Akdeniz’ de ise Avrupa ovalarında olduğu gibi, *Parmelia* türü daha sık görülür ve incelenir. Ayrıca likenler, süstrattan da element olarak karışıma sebep olurlar (Prussia ve Killingbeck, 1991), ancak likenler özellikle yoğun nüfusun olduğu bölgelerde ve endüstriyelmiş bölgelerde yosunlardan daha çok bulunurlar. Bunun yanında, süstrat/toprak etkileşimi faktör analiz tekniği kullanılarak görülebilir. Likene yapışan toprak ya da kumu temizlemek de tartışılan bir konudur. Likenlerin hava kirliliği için monitör organizma olarak kullanılmasında başka bir problem de hava kirliliğinden kaynaklanmayan besin ve kirleticileri de taşıyan sap akışıdır. Bu problem, likenleri transplant koloniler (doğal süstratlarında plaka üzerine yerleştirilmiş) formunda kullanan, küçük ölçülerdeki çalışmalarla aşılabilir. Buna ek olarak transfer edilmiş likenler, likenlerin yetişmediği bölgelerde de kullanılabilir. *Parmelia* (*hypogymnia*) *physodes* bu amaç için kullanılır. Ayrıca *Parmelia sulcata*, *P. caperata*, *P. cortea*, *P. furfuracea*, *Xanthoria parietina*, *Evernia prunastri* bu amaç için kullanılabilir. Transplant likenler kirlilik seviyesini kısa sürede belirlerler (4-15 hafta).

Türkiye’deki endüstriyelmiş ve nüfusun yoğun olduğu bölgelerde, ağaçlarda yetişen (epiphytic) dayanıklı liken türleri yosunlara göre daha yaygındır. Epiphytic likenlerde süstratın element konsantrasyonu üzerindeki etkisi, epigeic (toprakta yetişen) ve epilithic (kayalarda yetişen) likenlerden daha azdır.

Bu çalışmada biyomonitör organizma olarak, Ege Bölgesi’nde yaygın olarak bulunan tek foliose liken türü olan *Xanthoria parietina* seçilmiştir. Kolayca tanınan bu tür Şekil 1.4’de gösterilmiştir. Parietnik asit, *Xanthoria parietina* tarafından üretilen ve sarı rengi veren antraquinon, metallere bağlanan fonksiyonel grupları içerir. Bu liken türü, metal kirliliğe maruz kaldığında sarıdan yeşil renge döner. Bu da metal-parietnik asit kompleksinin oluşumuyla yorumlanabilir (Sarret ve diğerleri, 1998). Bu liken türü,

Eskişehir'deki en kirli alana yakın olan türlerden biridir (Türe, 1990). *Xanthoria parietina* deniz seviyesinden 1250 m yüksekte bulunmaktadır. Bu da, bu çalışma için yeterli aralıktadır. (Davies and Notcutt, 1988). Bu likenin tek dezavantajı, kabuktan ayırma zorluğudur.



Şekil 1.4. *Xanthoria parietina*'nın resmi (<http://www.lichen.com/>, 2000)

## 1.6. Materyaller ve Metodlar

### 1.6.1. Kullanılan Analitik Teknikler

Bu çalışmada çeşitli analiz teknikleri kullanılmıştır. Analitik teknik seçilirken, hassasiyet, doğruluk ve kesinlik gibi analitik teknikle elde edilen faktörler ve aletin ulaşılabilirliği dikkate alınmıştır. Bu kriterler gözönüne alınarak, liken ve toplam çökeltme örneklerindeki eser element tayini için INAA (Aletli Nötron Aktivasyon Analizi), ICP-AES (İndüksiyonlu Plasma-Atomik Emisyon Spektrometresi), GFAAS (Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi) teknikleri, transplant liken ve toplam çökeltme örneklerindeki temel anyonların tayini için de iyon kromatografisi (IC) yöntemleri kullanılmıştır. Analitik metotların teknik ve deneysel ayrıntıları deneysel kısımda verilecektir.

### 1.6.2. Haritalar

Elementlerin dağılım haritaları için MAPInfo 4.1 programı kullanılmıştır. Enterpolasyon yöntemi, bilinmeyen değerleri, düzenli ya da düzensiz aralıklarla ölçerek bilinen komşu değerlerin yardımı ile tahmin etme yöntemidir. Enterpolasyon için çeşitli matematiksel yöntemler kullanılmıştır. Bazıları komşu değerlerin ortalaması ya da ağırlığın uzaklıkla orantılı olduğu yerlerde ağırlıklı ortalama alınmasıdır. Bu çalışmada, triangulation with smoothing method kullanılmıştır. Haritalarda, yüzey kabartmalarını göstermek üzere, aynı yükseklikteki noktaların birleştirilmesiyle oluşturulan kontürlar kullanılmıştır.

Elektrik santrallerinin topografik özelliklerini üç boyutlu olarak göstermek için SURFER 6.04 harita programı kullanılmıştır. Kriging metodu uygulanmıştır. Bu uzaysal ve zamansal verilerin yorumlanması için kullanılan bir regresyon metodudur. Eşçizgiler, Kriging nokta tahmini yöntemi kullanılarak hem düzgün dağılımlı örnekleme noktalarından hem de düzensiz dağılımlı örnekleme noktalarından hesaplanabilmektedir (Einax ve diğerleri, 1997).

### 1.6.3. Reseptör Modellemesi

Reseptör orijinli modeller kirliliğin olası kaynaklarını tanımlamak için kaynakların element içeriklerini çözmek ve her kaynağın toplam kirlilik seviyesine katkısını bulmak için kullanılmaktadır. Liken çalışmalarında, zenginleşme faktörü (Wiersma ve diğerleri, 1992; Calvelo ve diğerleri, 1997; Varrica ve diğerleri, 2000), elementler arası bağıntılar (Fucks ve Garthy, 1983; Loppi ve Bargagli, 1996), faktör analizi gibi çok değişkenli istatistikî yaklaşımlar (Schaug ve diğerleri, 1990; Sloof ve Th. Wolterbeek, 1991b; Kuik ve Th. Wolterbeek, 1994; Sloof, 1995b; Jeran ve diğerleri, 1996; Freitas ve diğerleri, 1997; Bennet ve Wetmore, 1999) verileri etkileyen kirlilik kaynakları hakkında bilgi edinmek için en çok uygulananlardandır. Zenginleşme faktörü hesaplamaları ve elementler arası bağıntılar eser element veri setinin karakteristiği hakkında fikir edinmek için uygulanan ilk basamaklardır. Kaynakların sayısı ve içerikleri hakkında önceden bilgi sahibi olunmadığı durumlarda, faktör analizi olası kirlilik kaynakları hakkında gerekli bilgiyi edinmek için en uygun seçenektir. İlk yayınlarında, Sloof ve Wolterbeek (1991b) *Parmelia sulcata* örneğinde ölçülen element konsantrasyonlarına ait geniş bir veri setinin analizinde hedef

dönüşümlü faktör analizinin uygulanmasını rapor etmişlerdir. Genellikle, likenlerdeki eser element konsantrasyonlarının bu elementlerin yaş ve kuru çökeltme örneklerindeki konsantrasyonları yansıttığı kabul edilmektedir. Bu nedenle, hava kirliliği çalışmalarında kullanılan yaygın istatistik metotlarının liken örneklerine de uygulanabilmektedir (Kuik ve diğerleri, 1993).

### 1.6.3.1. Zenginleşme Faktörleri

Zenginleşme faktörleri (ZF veya EF), likenlerin doğal ve antropojenik bileşenleri hakkında nitel bilgi sağlamaktadır. Kompleks veri setlerini daha iyi anlayabilmek için bütün elementler için ZF aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Pucket ve Finegan, 1980). Bir elementin zenginleşme faktörü, test element konsantrasyonunun örnekteki referans element konsantrasyonuna oranının aynı oranın referans materyal için olan orana bölünmesiyle bulunmaktadır.

$$ZF=(C_x/C_R)_{liken}/(C_x/C_R)_{referans}$$

$C_x$ , ilgilenilen elementin örnekteki, referanstaki konsantrasyonu,  $C_R$ , referans elementin örnekteki ve referans materyaldeki konsantrasyonu

Alüminyum ve sodyum toprak kaynaklı ve denizsuyu kaynaklı zenginleşme faktör hesaplamalarında referans element olarak sıkça kullanılmaktadır. Toprak kaynaklı zenginleşme faktörü hesaplamalarında referans materyal toprak kaynaklı materyallerde bolca bulunan, uçucu olmayan Al, Fe gibi litofil elementlerden olmalıdır. Bu elementler toprak kaynaklı materyaller dışında başka kaynaklarda bulunmamalı ve uygulanabilen analitik tekniklerle tam olarak hesaplanabilmelidir. Alüminyum bütün bu kriterleri karşıladığı halde, Ti, Fe ve Sc gibi diğer elementler de toprak kaynaklı zenginleşme faktörü hesaplamalarında kullanılmaktadır. Element ve alüminyum için toprak konsantrasyonları standart jeokimyasal referans tablolarından elde edilmiştir (Taylor, 1972).

Eğer elementin tek kaynağı toprak ise, bu element için zenginleşme faktörü 1 olmalıdır. Ancak, yer kabuğu bileşimindeki doğal değişimlerden dolayı ekstra kaynakların etkisini göstermek için zenginleşme faktörü 10'u geçmelidir. Zenginleşme faktörü 10 ile 100 arasında olan elementler kısmen zenginleşmiş elementler olarak adlandırılırlar. Bu elementler toprak olmayan kaynaklara da sahiptirler ama gözlenen

konsantrasyonun belirgin bir kısmı topraktan gelmektedir. Zenginleşme faktörü 100 büyük olan elementler, yüksek derecede zenginleşmiş elementler olarak adlandırılırlar ve yer kabuğu dışında başka katkıda bulunan kaynaklara sahiptirler.

### 1.6.3.2. Faktör Analizi

Çok değişkenli istatistik metotları, kirliliğin olası kaynaklarını tanımlamak ve bu kaynakların element bileşimlerinin her kaynağın toplam kirliliğe olan katkılarıyla birlikte belirlemek için çevre kirliliği çalışmalarında sıkça uygulanmaktadır.

Faktör analizinin ana amaçları 1) deneysel verileri yeterli derecede tanımlamak için gerekli olan faktör sayısını belirlemek ve 2) faktör yükünün matriksini belirlemek.

Eğer element konsantrasyon veri seti toplam  $n$  element için  $N$  gözlem ile belirlenmiş ise,  $j$ 'nci elementin ( $j=1\dots n$ )  $i$ 'nci örnekleme noktasındaki ( $i=1\dots N$ ) konsantrasyonu  $x_{ji}$  ile gösterilmektedir. Veri seti standardize edilmiş değişkenlere  $z_{ji}$  şu formül ile çevrilir

$$z_{ji} = (x_{ji} - \bar{x}_j) / \sigma_j$$

$x_j$ ,  $j$  elementinin aritmetik ortalaması ve  $\sigma_j$ , standart sapmasıdır.

Her örnekteki tüm elementleri konsantrasyonları normalize edilmiştir. Bu normalleştirme her elemente ortalama konsantrasyonundan bağımsız olarak eşit ağırlık sağlamaktadır. Bu normalleştirilmiş konsantrasyonla,  $z_{ji}$  sıfır aritmetik ortalamaya ve 1 varyansa sahiptir.

Her bir örnekleme alanına özel olan tek katkı ve değişkenler arasındaki bağıntıyı gösteren  $m \leq n$  ile  $z_{ji}$  ortak faktörlerin toplamı olarak kabul edilir

$$z_{ij} = \left( \sum_{k=1}^m a_{jk} f_{ki} \right) + d_j u_{ji}$$

$n \times m$  A matriksini oluşturan  $a_{jk}$  katsayıları faktör yükü olarak bilinmektedir. Element  $j$ 'nin factor  $k$  ile olan bağıntısını gösterir ve bu nedenle factor  $k$ 'nın göreceli element kompozisyonunun göstergesidir.  $m \times N$  matriks  $F$ 'i oluşturan  $f_{ki}$  bileşenleri factor  $k$ 'nın örnek  $i$ 'ye olan katkısının sembolize etmektedir.  $d_j u_{ji}$  çarpımı, örnek  $i$ 'deki element  $j$ 'nin

örnek  $i$ 'ye olan katkısının sembolize etmektedir.  $d_{ju_i}$  çarpımı, örnek  $i$ 'deki element  $j$ 'nin artık hatasını göstermektedir. Element  $j$ 'nin toplam varyansı factor model tarafından izah edilebilen kısımlara ayrılabilir ve açıklanamayan kısım eşsizlik  $d_j^2$  olarak verilmiştir. Bu açıklanamayan varyans yerel ölçüde gözlenen varyanslarda yansır (tek örnekleme alanında çok ölçüm). Bu nedenle eşsizlik yerel varyans olarak da ifade edilir.  $u_{ji}$  katsayıları örnek  $i$ 'nin element  $j$ 'nin eşsizliğine katkısını göstermektedir (Kuik ve diğerleri, 1993).

Faktör analizinde faktör sayısı  $m$ , eigen değer kesimi ile belirlenir. Kesim değeri azalırken  $m$  artar. Faktör analizinin en kötü dezavantajlarından biri  $m$  değerini etkileyen kesim değerinin seçimidir. Bu kesim değerinin seçiminde uygulanan yaygın bir metot yoktur ve küçük eigendeğerlerin bir kısmının atılması gerekmektedir. Genellikle, 1'den büyük eigendeğerlerden oluşan eigenvektörler gürültüden daha çok sinyal olduğundan model içerisinde tutulmalıdır. Eigendeğerler 0,5' ten küçük olan eigenvektörler modelden çıkarılmalıdır. Eigen değerleri 0,5 ile 1 arasında olan eigenvektörler modelde kalacak kadar önemlidirler. Faktörler tarafından açıklanan toplam varians da faktör sayısının azaltılmasında önemlidir. Toplam variansın % 70'i faktörler tarafından açıklanmalıdır. Faktör analizinin çevrilmeyen bileşenlerini yorumlanabilir değildir çünkü onlar bütün veri setini açıklamaya çalışır. Eğer birkaç element büyük yüke, diğerleri de sıfıra yakın değerdeki yüklere sahip olursa o zaman bileşenlerin fiziksel yorumu kolaydır. Yorumları kolaylaştırmak için faktor analizinin değişik dönüşümleri kullanılmaktadır. Ençok kullanılanlarından biri Varimaks çevirmedir (varyasyonu maksimize etmek) (Schaug ve diğerleri, 1990). Bu ideal yapının kısa açıklaması orta değerdeki faktör yüklerini sıfıra yakın minimize etmektir. Çevirmeden sonra faktörlerin eigen değerleri azalan sıraya konur (Einax ve diğerleri, 1997). Kominalite, element varyansının bir kısmını verir. Yüksek kominalite, bu elementin varyansının büyük bir kısmının faktör çözümü ile açıklanabildiğini anlamına gelir. Elementin düşük kominalitesi ya özel bir varyansı ya da yüksek raslantısal hatayı verir. Her faktörde bir elementin faktör yüklerinin karelerinin toplamı, bu elementin kominalitesine eşittir. Bütün elementlerin kominalitelerinin toplamı, faktörlerin eigen değerlerinin toplamına eşittir. Bir faktörün, faktör yüklerinin karelerinin toplamı o faktörün eigen değerini verir.

Faktör skorları, örnekleme alanı da etkili olan kendi kirlilik kaynaklarıyla bağlantılıdır (yüksek faktör skorları çalışma alanındaki kirlilik kaynakları ile yüksek

kirlilik etkisini göstermektedir). Her faktör kendi yüzde varyansına sahiptir ve bu da faktörün gücünü göstermektedir. Her faktörün yüzde varyanslarının toplamları seçilen faktör sayısı ile açıklanan toplam varyansı verir.

Tanımlandığı gibi çok değişkenli analiz çok sayıda gözlem gerektirir. Eğer çok az sayıda örnek varsa, çok değişkenli analiz modeli güvenilir değildir. Tecrübelerle dayanılarak bu değerin en az 30 ve tercihen 60 olması gerekmektedir (Güllü, 1996) ya da bazı bilimadamlarının iddialarına göre güvenilir sonuçlar için bu rakam 100 ya da daha çok olmalıdır (Henry ve diğerleri, 1984).

#### **1.6.3.2.1.Faktör Analizi-Mutlak Faktör Skor (FA-MFS) Metodu**

Faktör Analizi-Mutlak Faktör Skor (FA-MFS) Metodu uygun olmayan kaynak kategorileri için partikül karakteristiklerinin tahminini sağlayan bir metottur. Bu yaklaşım Thurston ve Spengler (1985) tarafından geliştirilmiştir. Onların çalışmalarında, iki yıllık bir periyotta Watertown-Massachusetts'te toplanan kaba ve küçük element konsantrasyon verileri için Principle Component Analysis (PCA) uygulanmıştır. Bu PCA sonuçlarına göre, izleme alanını etkileyen kaba ve küçük partiküller tanımlanmıştır. Tanımlanmış her kaynağın partikül kütle katkısı PCA-mutlak principle component skor (APCS) tekniği ile tahmin edilmektedir. Tanımlanmış kaynakların tahmini kütle katkılarını çıkarmak için bu APCS'lerin regrasyonları ile bu teknik APCS'in her örnek için hesaplanmasına dayanmaktadır. PCA yerine faktör analizi (FA) Tuncel ve diğerleri (1985) tarafından kullanılmıştır. FA ile kominalitelerin tahmini ile analitik proseslerdeki hatalar ya da özel varyanslar genel faktör analiz çözümünden ayrılabilir. Bu durum faktör analiz uygulamasının PCA'ya göre avantajını göstermektedir. PCA'da verinin toplam variansı incelendiğinden, genel faktörlerden özel faktörleri ayırmak zordur (Einax ve diğerleri, 1997). Element konsantrasyonu-mutlak faktör skorlarına çok değişkenli lineer regrasyon uygulayarak, Tuncel ve diğerleri (1985) Shenandoah Vadisindeki bölgesel sülfat bileşiklerine karar vermişlerdir.

Bu metotta, Varimax Faktör Analizi uygulandıktan sonra factor skorları ( $f_{ki}$ ) hesaplanmıştır.

Mutlak sıfır faktör skor (FS) bütün konsantrasyonların sıfır olduğu ekstra bir örnekleme yerini veri setine koyarak hesaplanır. Bu mutlak sıfır konsantrasyonları için z-skoru türeterek elde edilmektedir.



$$(z_0)_i = \frac{0 - \bar{x}_j}{\sigma_i} = -\frac{\bar{x}_j}{\sigma_i}$$

Bundan sonra her bileşke için, m çevrilen mutlak sıfır skorları,  $F_0$  hesaplamak için:

$$F_{om} = \sum_{i=1}^n A_{mi} (z_0)_i$$

Faktör skorların her bileşke için mutlak sıfırdaki bu tahminleri, sonra her örnekleme alanında her bileşke için mutlak faktör skorları (AFS) tahmin etmek için kullanılmaktadır.

$$[AFS]_{mxj} = [F]_{mxj} - [F_0]_{mxj}$$

Burda  $[F_0]$ 'nin j kolonlarının hepsi aynıdır ve yukarıdaki eşitlikle ekstra örnekleme alanı eklenerek bulunan değere eşittir.  $[AFS]$  nin hesaplanması, eğer normalize edilmemiş veriyi kullanarak yürütülen orijinal skora yapılmış olsaydı elde edilecek olan gerçek değeri verdiği bir kanıttır.

Her elementin konsantrasyonu ile her örnekleme alanında elde edilen her faktörün AFS değerlerinin regrasyonu yapılır. Analiz sonuçları, aşağıdaki formülle AFS'yi her örnekleme alanındaki her elementin kaynak katkılarına ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) çeviren katsayıların tahminlerini verir.

$$M_{ik} = \zeta_{io} + \sum_{j=1}^m \zeta_{ij} AFS_{ijk}$$

Burda  $M_{ik}$  örnekleme alanı k'daki i elementinin konsantrasyonu;  $AFS_{ijk}$  örnek k'nın faktör j için element i'nin AFS değerini;  $\zeta_{ij}$  faktör j ve element i'nin elde edilen katsayısı ve  $\zeta_{io}$ , FA ile açıklanamayan kaynakların katkısını verir.  $\zeta_{ij} AFS_{ijk}$  değeri örnek k'daki element i'nin konsantrasyonuna faktör j'nin katkısını verir.

#### 1.6.4. Elektrik Santralleri

Türkiyedeki en önemli enerji kaynakları linyit ve hidrolojidir. Bu nedenle, en büyük çaptaki kömür-yakan elektrik santrallerinin (18'de 13) çoğu düşük kalorili, yüksek kül değerine sahip (yaklaşık %30) yerel linyit kullanmaktadır (Hamzaoğlu, 1998). Elektrik üretimi için kömür kullanılması önemli çevresel sorunlarla sonuçlanmıştır çünkü alçak bacalardan yayılan  $SO_x$ ,  $NO_x$  ve asılı partikül maddeler santrallere yakın yerlerde yüksek seviyede kirleticilerle, yerel hava kirliliği sorunlarıyla ve tehlikeli derecede yüksek  $SO_2$  seviyeleriyle sonuçlanmıştır. Sonra santraller şehir dışında kurulmuştur. Yerel asit kirliliği problemlerini önlemek için baca yükseklikleri 600 m'ye kadar artırılmıştır.

Yüksek kül içeren linyit kullanımı (Türk santrallerinde kullanılan tipik kömür) çevre üzerinde potansiyel etkilere sahiptir. Örneğin, baca emisyonları alıcıların (toprak, yeryüzü suları, bitki örtüsü) asitlenmesine sebep olmaktadır. Öte yandan, çöplüklerde biriktirilen küller toprak ve sular için zehirli olan Se, As, Pb, Zn ve Ni gibi ağır metalleri açığa çıkarabilir. Hamzaoğlu'nun (1998) çalışmasında, Cd, Zn, Pb, Cr ve Ni elementlerinin dağılım konsantrasyonlarından, kaynaktan 5-6 km uzaklıktaki bölgenin ve küllerin atıldığı bölgenin etkilendiğine karar verilmiştir. Bacaların ayrı kullanılması ve küllerin atıldığı bölgenin modellenmesi, Endüstriyel Kaynak Kısa Kompleks Kısa Dönem (ISCST) modeli ile yapılmıştır, bacalar hem yer seviyesi konsantrasyonlarında (GLC) hem de asılı partikül maddelerin çökme değerlerinde daha çok etkiye sahiptir. Elektrik santralleriyle ilgili biyoizleme çalışmaları Kısım 2.2'de verilmektedir.

##### 1.6.4.1. Dağılım Modellemesi

Dağılım modelleri havadaki emisyon kaynaklarının çevresel etkilerinin tahmininde yaygın olarak kullanılmaktadır (Henry ve diğerleri, 1984). Bu modellerin uygulamaları kolay olduğu için ve kullanılan aletler ucuz olduğu için araştırmacılar tarafından tercih edilmektedir.

Dağılım modellerinde kullanılan veriler sürekli olduğu için modeller sıklıkla kullanılabilir. Modellerin uygulama alanları örneklemede kullanılan alanla karşılaştırıldığında daha büyüktür. Bunlara ek olarak, modelden elde edilen çıktı düzenleme (regulatory) işlemlerinde de kullanılabilir.

Dağılım modellerinden elde edilen sonuçlar kesin olsa da, dayandıkları kaynak emisyon envanterleri değildir (Gordon, 1988). Modeller tarafından belirlenen toz

partiküllerinin çökmesi güvenilir değildir çünkü büyüklük dağılımı çökmede ana faktörlerden biridir ve sadece örnekleme ile bilinebilir. Modellerden elde edilen sonuçların güvenilirliği girilen verilerin doğruluğuna bağlıdır. Örneğin, çalışma alanı içerisinde meteoroloji istasyonu bulmak genellikle mümkün olmamaktadır ve meteorolojik veriler çalışma alanından 20-30 km uzaklıktan alınmaktadır. Bu verilerin çalışma alanını temsil etmesi şüphelidir. Çoğu parametrenin gerçek değerleri bilinmediği halde, model içinde kullanılmaktadır (Hamzaoğlu, 1998). Bu nedenle, dağılım modellerinin sonuçları örnekleme alanındaki likenlerin element konsantrasyonlarının değerleri ile kalitatif olarak karşılaştırılabilir. Bu çalışmada kullanılan dağılım modeli USEPA tarafından geliştirilen ve hava kalitesi çalışmalarında sıkça kullanılan Endüstriyel Kaynak Kompleks-Kısa Dönem (ISCST) bilgisayar programıdır. ISCST modelinin genel kavramı sabit durumlu, düz çizgili Gaussian formülü ile benzerdir. Model, baca ve kaçak emisyonları gibi kirlilik kaynakları için çeşitli dağılım algoritmalarını birleştirmektedir. Modelin detayları, ISCST el kitabında verilmektedir (EPA, 1992a).

Modelde kullanılan dört giriş seti;

1. Meteorolojik veriler
2. Kaynak verileri
3. Alıcı verileri
4. Kontrol verileri

1. Meteorolojik veriler: Bu veri seti saatlik rüzgar hızı ve yönü, açık hava sıcaklığı, Pasquill kararlılık sınıfı, karışım yüksekliği, rüzgar profili, potansiyel dikey sıcaklık eğilimi (isteğe bağlı) değerlerini içermektedir (EPA, 1992b). Ana meteorolojik parametreler tercihen çalışma alanındaki meteoroloji istasyonlarından elde edilmektedir, Pasquill kararlılık sınıfı, karışım yüksekliği gibi ikincil parametreler önişlemciler ile hesaplanmaktadır.

2. Kaynak verileri: çökme ve konsantrasyon 200' den fazla kirlilik kaynağından değerlendirilebilir. Sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), asılı partikül maddeler (SPM) ve karbon monoksit (CO)'i içeren çeşitli kirleticiler modellenilebilir. Model, nokta, hacim ve alan kaynakları olarak kategorize edilen çoklu kaynaklarla başa çıkabilmelidir. Bu farklı kaynak tipleri aşağıda açıklanmıştır;

Baca ve izole edilmiş menfezler nokta kaynaklar olarak adlandırılır. Nokta kaynak algoritmaları için olan girdiler nokta emisyon hızını, çıkışın yerden yüksekliğini, baca gazı çıkış hızını, baca gazı çıkış sıcaklığını ve baca içi çapını içermektedir.

Bina çatı monitörleri, çoklu menfezler ve taşıyıcı çatlakları gibi çeşitli endüstriyel kaynaklar hacim kaynakları olarak sınıflandırılmıştır ve bu algoritma için gerekli olan veriler hacim kaynaklarıdır ve gerekli olan girdiler hacim emisyon hızı, çıkışın yerden yüksekliği (hacimin ortasından), başlangıç yatay ve dikey dağılım parametreleri ( $\sigma_y$  ve  $\sigma_z$  değerleri) dir.

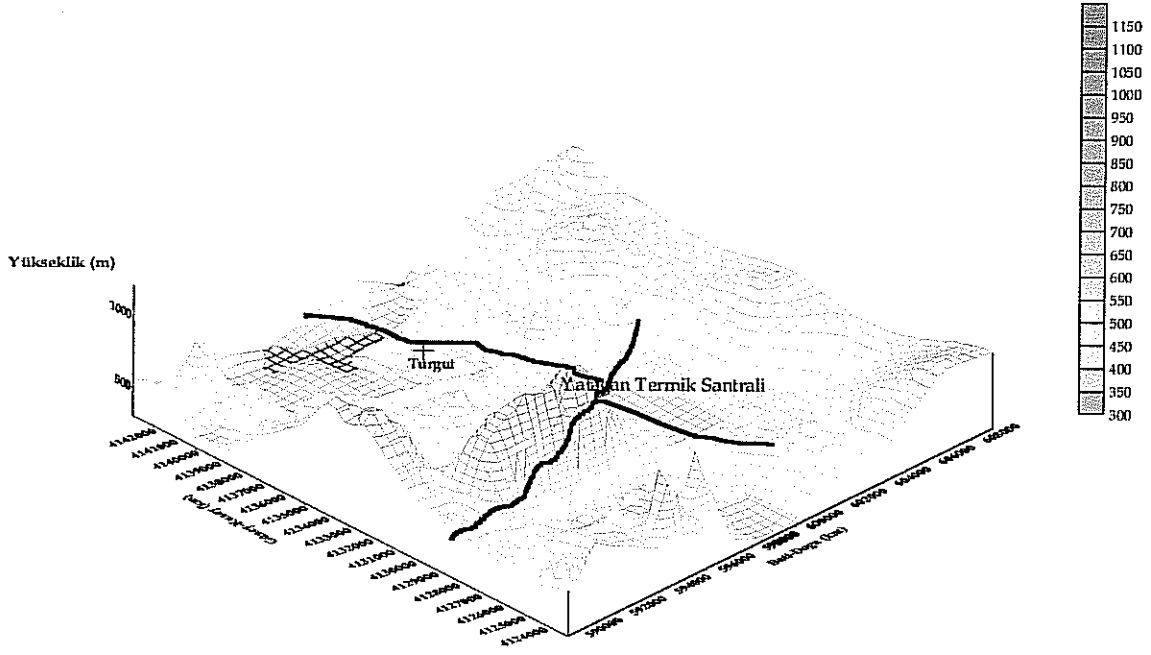
Depo yığınları, kül çöplükleri, koyalar, zehirli gaz çıkışı olan alanlar, alan kaynaklarıdır. Bu kategori için veriler alan emisyon hızı, çıkış yüksekliği ve kare kaynak alanın kenar uzunluğudur. ISCST sadece kenarları kuzey-güney ve doğu-batı şeklinde oluşan kare alanları kabul etmektedir. Kare şekle sahip olamayan bir alanı modellemek için alan küçük kare altalanlara bölünmelidir (EPA, 1992b).

3. Alıcı verileri: ISCST modeli yer seviyesindeki konsantrasyonu ve grit sistemin köşelerindeki çökme değerlerini hesaplamaktadır. Koordinatlar ve çalışma alanındaki grit köşelerinin yüksekliği alıcı noktalardır.
4. Kontrol verileri: Program kontrol parametreleri kullanıcı tarafından 30 farklı seçenek içinden seçilebilir. GLC (yer seviyesi konsantrasyonu) ya da çökme hızı tahmini, alıcı yerler dışında belirli noktaların tanımlanması ve farklı zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerlerinin hesaplanması kontrol parametrelerinden bazılarıdır.

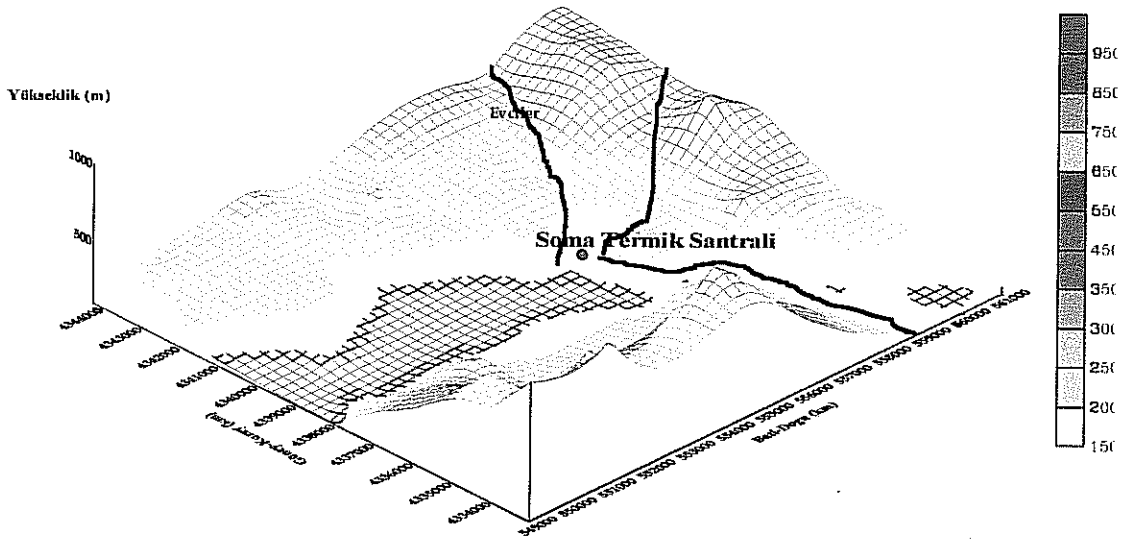
#### **1.6.4.1.1. Elektrik Santrallerinin Topografisi ve Meteorolojisi**

ISCST için seçilen çalışma alanı, ortada santral olan ve orta noktadan her yönde 10 km uzaklıkta kenarları olan bir kare olarak tanımlanmıştır. Yatağan santralının üç boyutlu topografik haritası Şekil 1.5'de verilmiştir. Alanın topografisi genelde sarptır ancak bazı düz bölgeler de bulunmaktadır. YTS'nin doğu ve batı taraflarında çok yüksek alanlar vardır. Şekilde kesintisiz koyu çizgiler yolları göstermektedir. Örnekler YTS ve Turgut kasabası arasından alınmıştır.

Soma santralının (STS) üç boyutlu haritası Şekil 1.6'da verilmiştir. Yatağan ile karşılaştırıldığında daha düz bir alandır. Yine de, güneybatı ve kuzeydoğu yönlerinde



Şekil 1.5. Yatağan termik santralinin 3-boyutlu topografyası



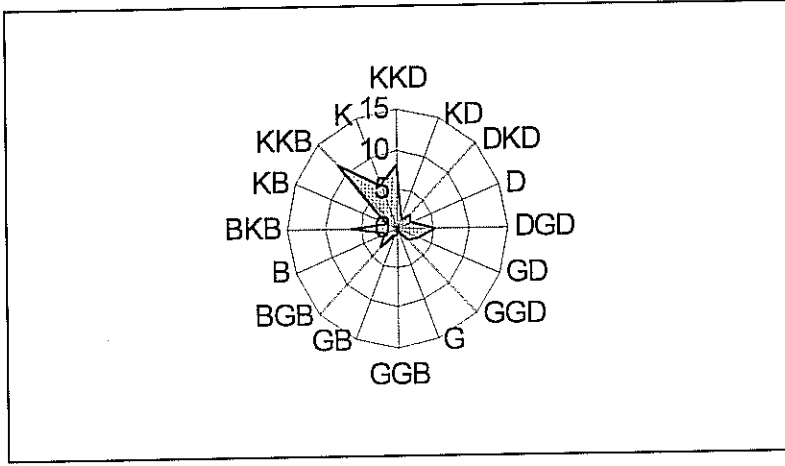
Şekil 1.6. Soma termik santralinin 3-boyutlu topografyası

yüksek alanlar bulunmaktadır. Güneydoğu yönünde SPP'ye yakın en yüksek yer bulunmaktadır. Şekildeki kesintisiz koyu çizgiler yolları göstermektedir ve örnekler SPP ile Evciler arasından toplanmıştır.

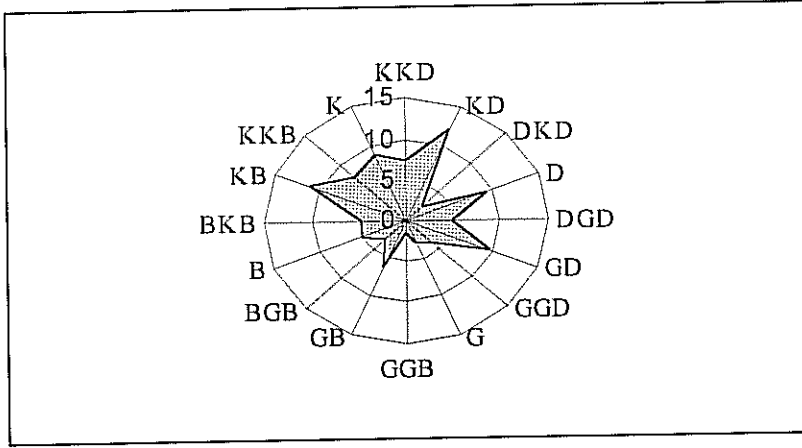
Kaynaklardan yayılan kirleticinin dağılımı meteorolojik şartlardan etkilenmektedir. Bu nedenle, modelleme çalışmalarında meteorolojik verilerin güvenilirliği çok büyük öneme sahiptir. Yatağan bölgesinde yakın tek bir meteoroloji istasyonu vardır; Yatağan meteoroloji istasyonu. Bu istasyon santralin güney-güneydoğusunda yaklaşık 19 km uzaklıktadır. İstasyon ve santral arasında bazı topografik engeller olsa da bu istasyonun bölgesel meteorolojiyi yansıttığı kabul edilmektedir. Yükseklikleri birbirlerine çok yakındır: YTS 337 m, meteoroloji istasyonu 365 m'dedir. STS'ne en yakın istasyon santralin 35 km güneydoğusunda Akhisar'dadır. STS rakımı 150 m ve istasyonun ki ise 93 m'dir.

Rüzgar güllerini oluşturmak için 1998'deki saatlik veri kaydedilmiştir. Yatağan meteoroloji istasyonu için rüzgar gülü Şekil 1.7'de verilmiştir. Rüzgar gülünün dayandığı uzun dönem ortalama veriler (1950-1990) Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Şekillerden de görülebildiği gibi aynı istasyonun uzun dönem ortalamaları ile karşılaştırıldığında, 1998 verileri kuzey yönlerinin güney yönlerine, baskınlığını göstererek bölge için tipik sonuçları verdiği göstermiştir. 23 yıllık gözlem sonucu bölgede görülen en yüksek sıcaklığın 42 °C ve en düşük sıcaklığın da -8,6 °C olduğu görülmüştür. Hem 1998 verilerine göre hem de uzun dönem verilerine göre bölgede gözlenen yıllık ortalama rüzgar hızı 1,8 m s<sup>-1</sup>'dir. 1998 verilerine göre, bölgede zamanın % 43'ünde sakın hava şartlarının olduğu görülmüştür. Bu durum, bölgede kirleticilerin iyi dağılmamış olabileceğini göstermektedir.

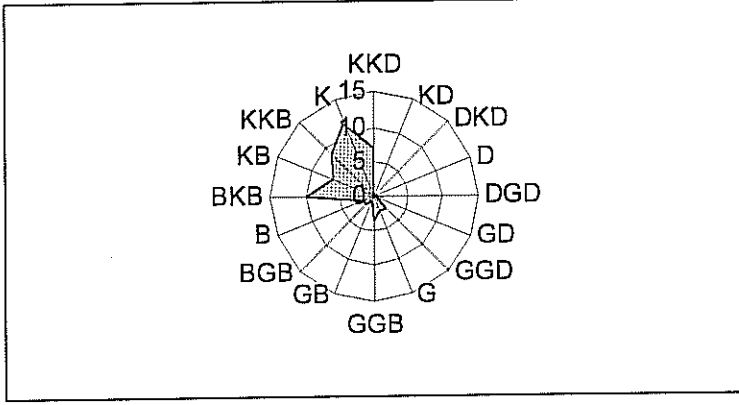
Akhisar meteoroloji istasyonunun saatlik 1998 verilerinin rüzgar gülü Şekil 1.9'da, uzun dönem rüzgar gülü Şekil 1.10'da verilmiştir. Bu istasyon için de kuzey yönlerinin baskınlığı görülmektedir. 54 yıllık gözlemlerde görülen en yüksek ve düşük sıcaklıklar 44,6 ve -13,6 °C'dir. Bölgede gözlenen yıllık ortalama rüzgar hızı uzun dönem kayıtlarına göre 2,3 m s<sup>-1</sup> ve 1998 yılına göre 2,2 m s<sup>-1</sup>'dir. 1998 verilerinde durgun hava şartları % 42 görülmüştür. Bu durum, bölgede kirleticilerin iyi dağılmamış olabileceğini göstermektedir.



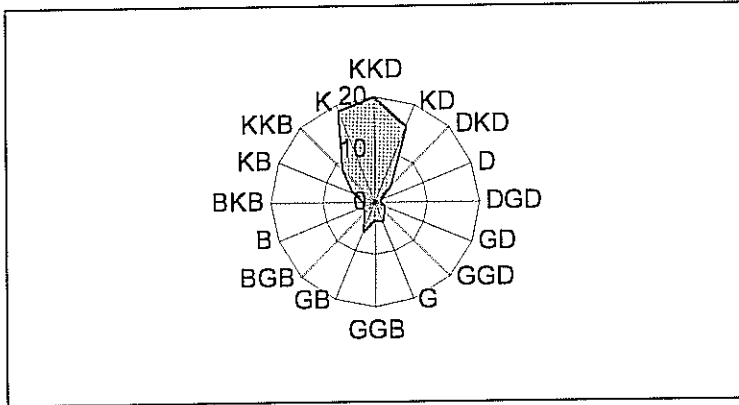
Şekil 1.7. 1998'da YTS'nin rüzgar gülü



Şekil 1.8. 1950-1990 yılları arasında YTS'nin rüzgar gülü



Şekil 1.9. 1998'da STS'nin rüzgar gülü



Şekil 1.10. 1929-1990 yılları arasında STS'nin rüzgar gülü



#### 1.6.4.1.2. Model Girdi Dosyalarının Hazırlanması

Meteorolojik veriler: Yatağan meteoroloji istasyonu için Devlet Meteoroloji İşleri Müdürlüğünden alınan verilerden girdi dosyaları hazırlanmıştır. Ancak Soma Santrali için en yakın istasyon Akhisardır. İstasyonların rakım ve koordinatları da gerekmektedir. Temel meteorolojik set, saatlik rüzgar hızı ve yönü, açık hava sıcaklığı, basınç, 1998 yılındaki bulutluluk ve kar parametrelerinden oluşmaktadır. Bu dosyalar, ISCST programında kullanılmak üzere özel programlar kullanılarak uygun formlara çevrilmiştir. Saatlik karışım yüksekliği varyasyonları ve Pasquill kararlılık sınıfı REG-308 meteorolojik önışlemcisi kullanılarak hesaplanmıştır.

Kaynak verileri:ISCST2 için gerekli kaynak parametreleri yer, yükseklik, kaynağın çapı ve kirletici emisyon hızı, çıkış hızı, gazın çıkış sıcaklığı ve her baca için baca yükseklikleridir. Yatağan ve Soma santrallerinin baca çıkış kaynaklarının genel karakteristikleri Tablo 1.3 ve Tablo 1.4'te verilmiştir. Her birimde % 99.2

Tablo 1.3. Yatağan termik santralının bacalarının genel karakteristikleri\*

Parametre	Ünite 1	Ünite 2	Ünite 3
Kapasite (MW)	210	210	210
Çalışmaya başlaması	1982	1983	1984
Kömür kullanımı (ton gün <sup>-1</sup> )	6000	6000	6000
Baca çıkışı SPM emisyonu (g s <sup>-1</sup> )	244	244	244
Baca çıkış sıcaklığı (°C)	160	160	160
Baca çıkış hızı (m s <sup>-1</sup> )	16	16	16
Baca iç çapı (m)	6.4	6.4	6.4
Baca yüksekliği (m)	130	130	130
Verimlilik (%)	64.6	64.6	64.6

\* (TEAŞ, 1999); (Yatağan Termal Merkez Yürütme Müdürlüğü (YTŞİ), 2000)

Tablo 1.4. Soma termik santralının bacalarının genel karakteristikleri\*

Parametre	Soma (1-2)	Soma(3-4)	Soma (5-6)	Soma (7-8)
Kapasite (MW)	165 x 2	165 x 2	165 x 2	22.5 x 2
Çalışmaya başlaması	1981	1985	1993	1953
Kömür kullanımı (ton gün <sup>-1</sup> )	6000	6000	6000	6000
Baca çıkışı SPM emisyonu (g s <sup>-1</sup> )	1263	370	23.2	266
Baca çıkış sıcaklığı (°C)	178	150	133	148
Baca çıkış hızı (m s <sup>-1</sup> )	16.6	16.4	17.2	23
Baca iç çapı (m)	6.15	6.15	7.10	3.60
Baca yüksekliği (m)	150	150	275	52
Verimlilik (%)	71.6	71.6	71.6	110.3

\* (TEAŞ, 1999); (Soma Elektrik Üretimi ve Satış Genel Müdürlüğü (SEAŞ), 2000); (Müezzinoğlu, 1999).

verimlilikte bir ya da fazla elektrostatik çökeltici bulunmaktadır (TEAŞ (Türkiye Elektrik Anonim Şirketi), 1999).

Alıcı verileri: Alanın topografisi santral alanını merkez alanarak 20 × 20 km kareler oluşturularak belirlenmiştir. Bölgenin rakımı Türkiye Harita Genel Müdürlüğü'nden elde edilen 1/250000 ölçekli haritalardan okunarak bilgisayaragirilmiştir. Rakım bilgileri koordinatlar ile birlikte girilmiştir. Grit köşelerinin koordinat ve yükseklikleri alıcı verilerini oluşturmaktadır. Grit verileri oluşturmak için Surfer programı kullanılmıştır. Bu basamakta, koordinatlar maksimum 9 alana bölünmüştür. Bu alanlara göre alıcı noktalar çizilmiştir.

Partiküllerin büyüklük dağılımı çok gerekli bir parametredir çünkü çökme hızı ve yüzey yansımaları partiküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Doğru büyüklük dağılımını sağlamak için bölgede toplanan kül örneklerine elek analizi uygulanmalıdır. Bu veriler TÇMB için Tokyay ve Erdoğan (1998) tarafından çalışılan Türkiye'deki santrallerden yayılan uçuşan kül analizinden alınmıştır. Lazer partikül dağılım tekniği ile belirlenen partikül çaplarının belli aralıklarındaki kütle oranları bulunmuştur. Böylece kütle-ortalama çap aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$D=[0.25 \times (d_1^3 + d_1^2 \times d_2 + d_1 \times d_2^2 + d_2^3)]^{1/3}$$

$d_1$ : partikül büyüklüğü alt sınırı

$d_2$ : partikül büyüklüğü üst sınırı (EPA, 1992a)

Çökme hızı kütle-ortalama çapın fonksiyonudur. 0.0 çökme hızı materyalin çökmediği anlamındadır (baca dumanı merkez çizgisi materyalin bir kısmı yere ulaştığında bile yere paralel kalmaktadır). Yoğunluğu 1 g cm<sup>-3</sup> ve çapı 80 µm'den küçük olan partiküller için çökme hızı aşağıdaki formül ile hesaplanabilmektedir.

$$v_s = \frac{2 \rho g r^2}{9 \mu}$$

$V_s$ : çökme hızı (cm s<sup>-1</sup>)

$\rho$ : partikül yoğunluğu (g cm<sup>-3</sup>)

$g$ : yerçekimi ivmesi (~980.6 cm s<sup>-2</sup>)

r: partikül yarıçapı (cm) ya da kütle ortalama çapı

$\mu$ : havanın mutlak viskozitesi ( $\sim 1.83 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (EPA, 1992a)

Hesaplanan hızlara göre yansıma katsayıları kullanıcı elkitabından bulunmuştur (EPA, 1992a). Yansıma katsayısı çökme hızı ile yeryüzü pürüzlülüğünün fonksiyonudur. 0.0 yansıma katsayısı bu çökme kategorisindeki baca dumanı materyalin yere ulaştığında tamamen ayrıldığını ve 1.0 de hiç çökme olmadan tüm baca dumanı materyalin yerden yansıdığını gösterir (EPA, 1992b). Yatağan santrali ve Soma (1-4) birimleri, Soma (5-6) birimleri ve Soma (7-8) birimleri için hesaplanmış değerler Tablo 1.5' te verilmiştir.

Tablo 1.5. Dağılım modelinde kullanılan partiküllerin karakteristiği

Partikül büyüklüğü ( $\mu\text{m}$ )	Kütle ortalama çapı ( $\mu\text{m}$ )	Kütle kesiri	Çökme hızı ( $\text{m s}^{-1}$ )	Yansıma katsayısı
Yatağan				
0-30	18.9	0.35	0.0085	0.81
30-60	46.6	0.20	0.0517	0.61
60-80	70.5	0.10	0.118	0.45
80-120	101.3	0.35	0.244	0.15
Soma (1-4)				
0-10	6.3	0.50	0.00094	0.90
10-30	21.5	0.28	0.011	0.78
30-60	46.6	0.12	0.0517	0.61
60-110	87.4	0.10	0.182	0.28
Soma (5-6)				
0-10	6.3	0.34	0.00094	0.90
10-30	21.5	0.29	0.011	0.78
30-60	46.6	0.17	0.0517	0.61
60-110	87.4	0.20	0.182	0.28
Soma (7-8)				
0-10	6.3	0.40	0.00094	0.90
10-30	21.5	0.27	0.011	0.78
30-60	46.6	0.11	0.0517	0.61
60-110	87.4	0.22	0.182	0.28

## 1.7. Bu Çalışmanın Amaçları

Bu çalışmanın amaçları şu şekilde özetlenebilir:

1. Liken örnekleme ile Türkiye'nin batısındaki (çoğunlukla Ege Bölgesi) ilk biyoizleme ağını kurmak. Bir çok Avrupa ülkesi 1970'den bu yana yosun yada liken kullanarak biyoizleme ağlarını kurmaktadır. Bu bölge, çeşitli kirlilik kaynaklarının incelenmesine olanak verdiği için seçilmiştir. Likenler bu çalışma için uygun organizma olarak seçilmiştir. Çünkü bu bölgede likenler yosunlara göre daha çok bulunmaktadır. *Xanthoria parietina* bu çalışma ve gelecek çalışmalar için yaygınlık derecesi, yükseklik, meteorolojik şartlar ve dayanıklılık limitleri düşünüldüğünde, en uygun organizma olarak tesbit edilmiştir.
2. Gelecek çalışmalarda kullanılacak, birbirinin yerine geçebilecek liken türlerini araştırmak üzere, iki liken türünün karşılaştırılması. Diğer bir yaygın liken türü *Parmelia tiliacea* da *Xanthoria parietina* ile aynı noktalarda toplanmıştır. Sonuçlar dağılım grafikleri, ANOVA ve eşli test ile yorumlanacaktır.
3. Likenlerden nicel bir bilgi edinmek üzere, liken ve toplam çökeltme örneklerinin sonuçlarının karşılaştırılması. Üç liken türü (*Xanthoria parietina*, *Parmelia tiliacea*, *Evernia prunastri*) ve ağaç kabuğu element ve iyonların birikim kapasiteleri açısından karşılaştırılacaktır.
4. Yerel varyasyonu çalışmak
5. Önemli kirlilik kaynaklarını ve etkilerini göstermek. Bu amaçla, çeşitli elementler için dağılım haritaları hazırlanacaktır. Bu haritalar, kirlilik kaynaklarının yerlerini ve etkiledikleri bölgeleri görmek için çok yararlıdır.
6. Bölgeyi etkileyen ana kaynak kategorilerinin nitel ve nicel olarak tanımlanması. Bu amaçla zenginleşme faktörü, faktör analizi, mutlak faktör skor çok değişkenli lineer regresyon gibi çeşitli istatistik programları kullanılacaktır.
7. Liken ve model sonuçlarını karşılaştırmak. Yatağan ve Soma elektrik santralleri bölgesinde dağılım modeli uygulanacaktır. Model sonuçları santraller civarında toplanan likenlerdeki element konsantrasyonları ile karşılaştırılacaktır.

## BÖLÜM 2

### LİTERATÜR ARAŞTIRMASI (LİKEN VE YOSUN)

#### 2.1. Kentsel/ Endüstriyelmiş Alanlarda Kirlilik

Literatürde, kömür yakan termik santraller, çelik üretimi yapılan yerler ve diğer endüstriyel ve kentsel merkezler gibi bilinen kirlilik kaynakları etrafında hava kalitesini ölçmek için liken ve yosunların kullanıldığı pek çok çalışma vardır.

Fructicose liken türü olan *Ramalina duriaei* Jatta, İsrail'deki kırsal ve kentsel bölgelerde hava kalitesini incelemek için kullanılmıştır (Fuchs ve Garty, 1983). Hadera'ya taşınmış olan *Ramalina d.*'de 1 yıl sonunda yüksek miktarda kükürt bulunmuştur. Sahil alanlarında belirgin miktarda klor ve brom bulunmuştur. Klor denizden kaynaklanırken, brom muhtemelen sahil boyunca uzanan otoyollardaki araçlar tarafından kullanılan bromlu benzinden kaynaklanmaktadır. Ca, P, K, Br, Cl, S, Ti, Li, ve Sr ve daha önce aynı biyolojik madde üzerinde ölçülmüş olan on ekstra element; Zn, Ni, Cu, Cr, Pb ve Cd için bir grup istatistiki analiz yapılmıştır. Element seviyeleri aynı olan yerler kümelenebilir. Bu kümeleme termik santrallerin işlemesinden önceki veriye dayanmıştır ve bu veri daha sonra termik santrallerden çıkan kirleticilerin etkilerini saptama da baseline (kirlenmemiş seviye) olarak kullanılabilir.

Orta İskoçya'da hava kirliliği ile uğraşan salgın hastalıklarla ilgili bir proje için, şehirdeki çelik fabrikasından yayılan metal kirliliği izlenmiştir (Yule ve Lloyd, 1984). Diğer çalışmalarda gibi, *Hypnum*, atmosferdeki en az 9 elementi toplayarak yararlı olduğunu kanıtlamıştır. Armadale'deki bazı değerler, örneğin Fe, İngiltere- Consett'teki çelik fabrikası etrafında yapılan benzer bir çalışmada elde edilen değerlerden daha düşük bulunmuştur. Ancak diğer değerler, örneğin Cu, daha yüksek konsantrasyonlar sergilemiştir. Ölçülen tüm metaller (trafik rotasını izleyen Pb hariç), şehirden Armadale'deki çelik dökümhanesine doğru artan bir konsantrasyon göstermiştir. Bu bölgede yapılan başka bir çalışma, taşınmış yosun paketlerinin, liken *Hypogymnia physodes* atmosfere maruz kalabilecekleri uygun süreyi bulmayı amaçlamış ve ana izleme araştırması için 2 ay seçilmiştir (Gailey ve Lloyd, 1986a).

İki liken türü, Danimarka'daki çelikişlerinin yapıldığı 12 istasyona transplant olarak taşınmıştır (Pilegaard, 1979). Likenler 7 ay kirliliğe maruz bırakılmıştır. Aynı zamanda toplam yağış toplanmıştır. Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V ve Zn konsantrasyonları hesaplanmıştır. Biriken metal miktarı, atmosferden gelen ile bağlantılanmıştır. Transplant likenlerdeki metal miktarı, toplam yağış, çelik işlenen yerlere uzaklık arttıkça, düşen bir güç grafiği göstermiştir. Çelik fabrikalarındaki eski, yağ yakan, açık ağızlı fırınlar kapatılmış, çelik elektrik kullanan fırınlarda üretilmeye başlanmıştır. Bu yüzden, kirliliğin azalıp azalmadığını görmek için 1977'de yapılan çalışmanın aynısı 1982 yılında tekrarlanmıştır (Vestergaard ve diğerleri, 1986). Teorik olarak yeni elektrik kullanan fırınlar havada asılı duran partikülleri daha çok tuttukları halde, birde hava filtreleri ile kirlilik engellenmiştir. Daha önceden filtreler kullanılmamaktaydı. Sonuçlar göstermiştir ki, çelik fabrikalarından ağır metal kirliliği şiddetli ve çelik fabrikalarından uzaklaştıkça azalan bir grafik vermiştir. Yine de, çelik fabrikalarına yaklaşıldıkça ağır metal birikiminde azalma gözlenmiştir, bu da şu sonucu göstermiştir ki, konumdaki değişiklik emisyonda da değişikliğe sebep olmaktadır. Toplam çökeltmede en yüksek birikimin ölçüldüğü örnekleme istasyonlarında, ilgili liken konsantrasyonları partikül ebat dağılımındaki değişimi göstererek daha düşük çıkmıştır. Her istasyonda likenlerdeki metal konsantrasyonu ile ölçülen toplam çökeltme arasında direk bir orantı bulunmuştur.

Kuzey İtalya'daki Po ovasındaki endüstriyel alanda, atmosferik Pb kirliliğinin yosun nematofauna üzerindeki etkisi incelenmiştir. Pb'den etkilenmiş yosun örnekleri, 8 istasyondan bir yıl süreyle aylık olarak toplanmıştır. Nematode topluluğunun, Pb kirliliğinden etkilendiği ispatlanmıştır (Zullini ve Peretti, 1986).

Thompson (1987) ve Mueller ve diğerleri (1987)'nin Louisiana'da yaptıkları çalışmada, endüstriyel/şehirleşmiş bölgeden uzaklaştıkça metal konsantrasyonunda azalma görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda, likenlerde bulunan Th, Cs, Se, Hg, Cr, Ir, Ce, Sc, Rb, Fe, Zn, Co, Ta, Eu, K ve Sb elementlerinin en yüksek konsantrasyonları endüstriyel/şehirleşmiş bölgeden 10,8 km yarıçapında bir alan içinde bulunmuştur. V, Mn ve Al metallerinin konsantrasyonlarının endüstriyelleşmiş bölgeden uzaklaştıkça katlı olarak azaldığı görülmüştür. Bölgedeki ana endüstriler Al fabrikası, iki rafineri, plastik üretimiyle uğraşan beş kimyasal fabrikadır.

Bu çalışmada İskoç çam ağaçlarındaki ve Güney Finlandiya'daki petrol rafinerisindeki ve kuzey Finlandiya'daki çelik fabrikalarından toplanan liken

Hypogymnia physodes'daki toplam S konsantrasyonu kullanılmıştır (Manninen ve diğerleri, 1991). İğne ve likenlerdeki toplam S konsantrasyonu Güney Finlandiya'daki uzun mesafe S taşınmasının etkisiyle, rafineri yakınlarında daha yüksektir. İki endüstriyel fabrika 1985 yılında yaklaşık olarak eşit SO<sub>2</sub> emisyonuna sahiptir.

Yeni alüminyum fabrikalarının daha önceden kirlenmemiş corticolous liken topluluğuna etkisi Perkins ve Millar'ın Büyük Britanya'da yaptıkları bir çalışmada incelenmiştir (1987a). Yaralanma semptomları yüzeyde % azalmaya sebep olan chlorosis, kızıllaşma, necrosis ve thallusun ağaç kabuğuna bağlanmasının zayıflamasını içermektedir. 1970' deki emisyonlardan önce likenler 19 µg F<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> (kuru madde) içermektedir. Fabrikadan aşağı 4 km uzaklıkta, örneklerin yıllık olarak izlendiği Ramalina türünün 100 µg F<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> (kuru madde) den yüksek miktarlara ulaştığı yerde, bazı türlerin yüzey örtüsünün % 75'den fazlasını kaybettiği ciddi yaralar oluşmuştur. Uzaklık arttıkça yaralanma ve F<sup>-</sup> konsantrasyonu düşmüştür.

S, N ve yedi metalin like konsantrasyonları Maryland ve Virginia'daki üç izleme istasyonunda ölçülmüştür (Lawrey, 1993). Cd, Cr, Ni, Zn ve Pb konsantrasyonları sürekli olarak Plummers Adasında (Maryland) en yüksek değerde bulunurken, Stony Man Dağlarında (Virginia) en düşük değerde bulunmuştur. Diğer dört elementin (N, S, Al, Cu) konsantrasyonu iki yerde de devamlı olarak yüksek değerde çıkmıştır. Bu üç istasyondaki son 1988 ve 1992'deki çalışmalar, Al dışındaki dokuz elementin konsantrasyonundaki düşüşü göstermiştir ki bu da sınırlı fakat umut verici iyileşmiş hava kalitesinin habercisidir.

Orta İtalya'da epiphitic likenlerin hem indikatör hem de monitör olarak kullanıldığı uzun süreli çalışmanın (1978 ve 1993) sonuçları sunulmuştur (Loppi ve Dominicis, 1996). Bu çalışmanın sonuçları göstermiştir ki, çalışılan bölgedeki hava kalitesi 15 yıl boyunca değişmeden kalmıştır. Ancak, Montieri hava kirliliğine sebep olan önemli bir yerel kaynağın olmadığı bir yerdedir ve uzun mesafe atmosferik taşıma ile gelen kirleticilere açık değildir. Tek olumsuz nokta Çernobil kazasından sonra ikiye katlanan ancak yine de düşük olan Cs-137'dir.

İtalya'da dağlık bölgeden toplanmış olan Evernia prunastri örnekleri, atmosferik kirliliği ölçmek için kentsel ve yüksek seviyede endüstriyelmiş alana bırakılmıştır (Caniglia ve diğerleri, 1994). Cr, Mn, Ni, Cu, Zn ve Pb miktarları EDXRF kullanılarak ölçülmüştür. Bütün bölgelerde zamanla orantılı olarak artan metal konsantrasyonu

bulunmuştur, fakat en yüksek miktarlar çelik fabrikalarına yakın yerlerdeki thallide bulunmuştur.

## 2.2. Termik Santraller Etrafındaki Hava Kirliliği

Likenler ve transplant likenler, kömür yakan termik santrallerdeki kirliliği incelemek için de yaygın olarak kullanılırlar. En eski yayınlardan birinde, Washington D. C.-ABD'deki termik santral yakınındaki kirliliği belirlemek için, iki farklı liken türü örnekleri incelenmiştir (Ölmez ve diğerleri, 1985). Partiküllerden oluşmuş elementlerin atmosferik konsantrasyonları ile likenlerdeki içerikleri arasındaki ilişki zenginleşme faktörleri hesaplanarak bulunmuştur. Yağmur ya da süzme ile değil de çapma ya da kuru çökeltme yoluyla birikime sahip olan likenler tercihen büyük partikülleri daha çok toplamıştır. Termik santralden 1,6 ila 20 km uzaklığa kadar değişik uzaklıklarda toplanan likenlerdeki konsantrasyonlar arasında belirgin bir fark görülmemiştir. Bu da baca dumanının yere çarpması etkisinin havadaki partikül konsantrasyonlarıyla karşılaştırıldığında az olduğunu göstermiştir.

Liken *Ramalia duriaei* İsrail'deki 22 biyoizleme sitesine 1 yıl (1981-1982) boyunca transplant edilmiştir (Garty, 1987). Nikel, Cr, Cu, Zn, Pb, Mn ve Fe miktarları yıl sonunda ölçülmüştür. Bazı metallerin miktarlarındaki artış 1981- 1982 periyodunda incelenmiştir. Kurşun, Ni ve Cr, çalışma alanındaki toplam motorlu taşıt sayısındaki artışı yansıtmıştır. İkinci periyotta, likenlerdeki Zn düşüşü de tarımda ekin spreylelerinde kullanılan ve Zn içeren besleyicilerin azalışını yansıtmaktadır. 1981- 1982 döneminde likenlerde görülen Cr ve Ni miktarındaki artış, taşıt kirliliğinin yanı sıra kömür yakan elektrik santralının 250 m'lik bacalarının emisyonunu göstermektedir. Aynı alanda yapılan ikinci çalışmada, çevrenin etkisi altındaki likenlerdeki Ni, Cr, Cu ve Zn miktarları bir yıl süreyle incelenmiştir (Garty ve Fuchs, 1982). Likenlerdeki metal miktarları, çalışma alanına santralin yapımından sonra transplant edilen likenlerdeki metal miktarlarıyla karşılaştırılmıştır. Sonuçlar şunu göstermiştir ki, 1983-1984 döneminde transplant liken thallisinde bulunan Cr konsantrasyonu, aynı alanda Şubat, 1979-Mart, 1980 dönemindeki konsantrasyonlardan (santralin çalışmaya başlamasından önceki) daha yüksektir. Bu sonuç muhtemelen santralin çalışmaya başlamasıyla direk olarak ilgilidir.

Portekiz termik santralının yakınlarında toplanan epifitik liken hava kirliliğindeki ağır metalleri incelemek üzere monitör organizma olarak kullanılmıştır



(Freitas, 1994). 1991-1992 yıllarında metal içeriğindeki değişim çalışılmıştır. Ağır metaller Ag, As, Br, Co, Cr, Fe, Hg, Sb, Se ve Zn bulunmuştur. 1991 ve 1992'de bulunan konsantrasyonlar, Co ve Fe (~5%/ay) ve Cr ve Sb (~7%/ay) deki birikim oluşumunu göstermiştir. Düşük akümülyasyon Ag, Se ve Zn (~2%/ay) için görülmüştür ve As, Br ve Hg için de hiç bir değişim gözlenmiştir. Gözlenen metal akümülyasyonunun kül ve kömür atıklarından oluştuğuna karar verilmiştir.

Doğu Kanada'daki petrol yakan üç santral yakınında vanadyum konsantrasyonu incelenmiştir (Juichang ve diğerleri, 1995). Vanadyum, ham petroldeki en belirgin metaldir. Ham petrolün rafine edilmesi sırasında, neredeyse tüm vanadyum artık petrol olarak adlandırılan ağır yağ kısmında kalmaktadır. Bu artık petrol öncelikle endüstriyel amaçlarla özellikle de petrol kullanan santrallerde, ayrıca merkezi ısıtma ve gemi ısıtmak için yararlanılan endüstriyel buhar yapımında kullanılır. Santralden uzaklaştıkça, likenlerdeki ve ağaç yapraklarındaki vanadyum miktarlarında azalma görülmüştür. Liken dokularındaki vanadyum miktarı ağaçlardakinden daha yüksek bulunmuştur. Şüphesiz likenler, petrol kullanılan santral yakınındaki vanadyum konsantrasyonlarını belirlemek için daha uygundur.

Kuzey İtalya'da ki petrol yakan santral yakınında toplanan yosun *Hypnum cupressiforme* Hedv. örneklerindeki 12 eser elementin seviyeleri ölçülmüştür ve toprak örnekleri alınmıştır (Genoni ve diğerleri, 2000). Yosundaki metal biyoakümülyasyonu birikim gidişatını anlamak ve santralden yayılan potansiyel zehirli maddeleri belirlemek için toprak ile düzeltme yapıldıktan sonra hesaplanmıştır. Petrol içinde bulunan Vanadyum ve Ni, bacaların yakınında en yüksek konsantrasyonu göstermiştir. Bu elementlerin ortalama konsantrasyonları önceki konsantrasyonlarının 5,5 (V) ve 3,3 (Ni) katı olarak bulunmuştur. Diğer elementler çalışılan alandaki tarımsal ve endüstriyel aktivitelere bağlı olarak, biyoakümülyasyon değerlerinde sınırlı değişimler göstermişlerdir.

### **2.3. Elementlerin Coğrafi Dağılımı**

Likenler ve yosunlar, noktasal ve alansal emisyon kaynakları etrafındaki yerel birikimi izlemek üzere kullanılmaya başlanmıştır, ancak kullanımları dünya üzerinde çeşitli yerlerde bölgesel birikimi tanımlamak üzere yayılmıştır.

Transplant liken *Hypogymnia physodes* İskoçya'da küçük endüstriyel bir kasaba olan Armadale'deki yüksek yoğunluk altında, atmosferden hava kaynaklı metalleri

toplamak için kullanılmıştır (Gailey ve diğerleri, 1985). Çeşitli metaller için yapılan haritalarda, şehrin çelik fabrikasından uzaklaştıkça azalan bir eğilim göstermiştir. Armadale'nin kuzeyinde bir bölgede, dışta kalan ikinci bölgeden daha yüksek değerler bulunmuştur. Şehrin bu kısmında bir grup akciğer hastasına rastlanmıştır. Çelik fabrikasından uzak olduğu için bu bölgede bu kadar yüksek değerler beklenmemiştir ancak yapılan rüzgar tüneli deneyleri göstermiştir ki Armadale'nin topografisi fabrikadan kirliliğin akışına neden olmaktadır.

Kanada'daki çeşitli alanlar karşılaştırıldığında, S ve Pb doğu Kanada'daki likenlerde kuzeybatı bölgelerdekine göre konsantrasyonu yüksek çıkan iki elementtir (Zakshek ve diğerleri, 1986). Örnekleme alanı 127 × 127 km gritlere bölünmüştür. Doğu Kanada'dan toplanan likenlerdeki S ve Pb konsantrasyonlarının uzaysal dağılımı belirlenmiştir. Likenlerde S konsantrasyonundaki bölgesel eğilim açıkça orta ve kuzey-orta Ontario'da en yüksek, Newfoundland da yeni kurulan yerleşim yerlerinde ise en düşük olarak bulunmuştur. S konsantrasyonu kadar olmasa da Pb için bölgesel eğilim de açıkça görülmüştür. Likenlerdeki S konsantrasyonu ölçülen yaş sülfat çökmesi ile ilişkilidir.

Norveç'te atmosferdeki eser elementler için yapılan ulusal araştırmada 512 yosun örneğindeki 26 elemente ait bilgi varimax rotasyon yöntemi kullanılarak incelenmiştir (Schaug ve diğerleri, 1990). Toplam varyasyonun % 78,4'ünü açıklayan 10 faktör tanımlanmıştır. Üç baskın ana bileşen kirlenmiş aerosollerin güney Norveç'e uzun mesafe atmosferik taşınması (Pb, Sb, As, V, Cd, Se, Zn, Cr, Mo, Ag ve Th), toprak parçaları (Sc, Al, Na, Fe ve Sm) ve zenginleşmiş deniz aerosollerinin (I, Br ve Se) etkisini göstermiştir. Bunun yanında, yerel ve bölgesel kirliliği gösteren bileşenler, toprak partiküllerindeki özel jeolojik bileşenler ve yosunlardaki özel emme mekanizmasını etkileyen faktörler tanımlanmıştır ve dağılım haritaları olarak gösterilmiştir.

ABD'de, Baton Rouge, Louisiana'daki 30 istasyondan liken örnekleri toplanmıştır ve Al, Cu, Fe, Zn ve Pb konsantrasyonları için analiz edilmiştir (Walther ve diğerleri, 1990a). Verilerin univariate (tek değişkenli) analizi yapıldığında metal konsantrasyonları ve örnekleme istasyonları arasında belirgin bir fark görülmüştür. İstasyonlar kensel ve endüstriyel şeklinde iki gruba ayrıldığında, istasyonlardaki metal konsantrasyonlarına ait veriye discriminant (ayrım) analizi yapıldığında % 90 başarılı

olmuştur. Türlerdeki metal konsantrasyonları arasında belirgin bir fark görülmemiştir. İki liken türündeki metal konsantrasyonları kullanılarak, endüstriyel bölgenin hava kaynaklı metallere olan etkisini gösteren, metal dağılımına karşı çalışma alanını veren kontürlar ve üç boyutlu grafikler çizilmiştir.

Güneydoğu Louisiana'da bulunan iki liken türü hava kirliliği monitörü olarak incelenmiştir (Walther ve diğerleri, 1990b). Metal konsantrasyonu verileri kontürları çizmek ve üç boyutlu grafikleri çizmek için kullanılmıştır. Bu grafikler, son zamanlardaki düşük metal konsantrasyonları ve dağılım şekillerindeki değişiklikleri yansıtarak hava kaynaklı metal seviyelerinde güçlü bir değişim olduğunu göstermiştir. Endüstriyel bölgenin etkisi azalırken, metal seviyelerine karşı coğrafyayı gösteren üç boyutlu grafik düzleşmiştir ve daha düşük emisyonlu kaynaklar daha belirgin olmuştur. Bu durum Zn için görülmüştür, endüstriyel emisyon düşerken, belediyeye ait çöp imha kazanının etkisi daha açık olarak görülmüştür.

5 yılda iki kez yapılan ve 10 km × 10 km gritlere dayanan, Hollanda ulusal biyoizleme çalışmasında epifitik likenler örneklenmiştir (Sloof ve Wolterbeek, 1991a; Sloof ve Wolterbeek, 1991b). Örnekler INAA ile analiz edilmiştir. Liken verileri coğrafik konsantrasyon dağılımı şeklinde sunulmuştur. Bu veriler muhtemel kirlilik kaynaklarının yerleri hakkında bilgi vermektedir. Coğrafik liken veri setlerinin karşılaştırması, konsantrasyon desenlerinin (coğrafik) zamanla değişimini göstermiştir. Bütün elementler için konsantrasyonlar 1982-1983' den 1986-1987'ye artmıştır. Konsantrasyon verilerinin faktör analiz yöntemi ile yorumlanması çeşitli kirlilik bileşenlerinin içeriklerini vermiştir. Bu da ilgili kaynakların tanımlanmasını kolaylaştırmaktadır.

1992'de, Slovenya'da ulusal bazda epiphitic liken türü olan *Hypogymnia physodes* kullanılarak izleme çalışması başlatılmıştır. Temel amaç, elementlerin atmosferdeki seviyelerini tespit etmek için likenlerin INAA metodu kullanılarak incelenmesi ve belirgin kirlilik kaynaklarının tanınmasıdır (Jeran ve diğerleri, 1996). Liken örnekleri 16 × 16 km gritlerle toplanmıştır. Likenlerdeki konsantrasyon desenlerinin 9 faktörden etkilendiği görülmüştür. Bütün faktörlerin katılımıyla oluşan coğrafik desen kontur haritalat5 şeklinde gösterilmiştir.

Norveç'te yosun *Hylocomium splendens*'in biyomonitör olarak kullanıldığı ulusal çalışmada toplanan 26 elemente ait veriler bu tekniğin çok elementli çalışmalar

için uygunluğunu araştırmak için kullanılmıştır (Steinnes ve diğerleri, 1992). Örnekler 50 × 50 km alanlarda toplanmıştır. Bazı elementler yosunda birden fazla nedenle birikmektedir. Bu yüzden yosunun biyomonitör olarak kullanılabilmesi kirleticinin seviyesine bağlıdır. Bu Zn için özel bir durumdur çünkü yosun nerede yetişirse yetişsin büyük bitkilerle karışmış haldedir. Diğer elementler için biyomonitör olarak uygunluğu yosundaki toprak kontaminasyonuna bağlıdır. Bu durumlarda Al ya da Sc gibi toprak elementlere yararlı bilgiler sağlarlar. Dağılım haritaları ve istatistiki analizlere göre şu kirlilik kaynak kategorileri belirgindir: Avrupanın diğer bölgelerinden kirleticilerin uzun mesafe taşınması. Norveç sınırlarının hemen dışındaki ya da içerideki yerel kirlilik kaynakları. Doğal sirkülasyon, deniz çevresinden gelen taşınma. Büyük bitkilerin topraktan kökler yoluyla alması, sonra da ölü yada yaşayan bitki dokularından çıkarak yosunlara geçme. Mineral partikülleri genelde yerel topraktan rüzgarın taşıdığı tozlardır. Bahsedilen çalışmadan yedi yıl sonra, farklı yılların verilerini karşılaştırmak üzere yine Norveç'te ikinci bir çalışma yapılmıştır (Steinnes ve diğerleri, 1994). Norveç'teki 500 yerden 1985 yılında toplanan yosun örneklerindeki konsantrasyonları kullanılarak bulunan 16 eser elementin atmosfereik birikimleri 1977'de yapılan benzer bir çalışmanın verileri ile karşılaştırılmıştır. V, Zn, As, Se, Cd, Sb ve Pb birikimleri de Avrupa'nı diğer kesimlerinden gelen uzunmenzilli taşımadan etkilenmektedir fakat genel düşüş 1977 ile 1985 te Pb için belirgindir. Cr, Fe, Co, Ni ve Cu desenleri Norveç içindeki ve Rusya/Norveç sınırına yakın olan Kola peninsula'daki nokta kaynaklarının katkısıyla belirlenmiştir. Al ve Sc toprağın katkısını gösterdiği halde, Br, I ve bir dereceye kadar Se için olan yosun verileri deniz çevresinin etkisini yansıtmaktadır.

Almanya'da tüm ülkedeki metal kirliliğini belirlemek için yosun örneklerini kullanılmayı ilk deneyen Markert'dir (1996). Örnekler 593 yerden toplanmıştır ve ICP-AES ve AAS ile As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V ve Zn için analiz edilmiştir. Çoğu durumda, değerlerdeki yerel artışlara ek olarak bilinen ağır metal kaynak emisyonlarından etkilenen yerleri bulmak ve bunları kontür haritalar olarak göstermek mümkündür. Yosun izleme programı Ruhr, Saarland ve Baden-Württemberg'in bazı bölgelerini ve doğu Almanya'nın geniş kısmı gibi çok endüstriyelmiş ve kentsel belirlemiştir. Birçok elementin düşük seviyelerine Aşağı Saksonya ve Bavyera'nın geniş kısmında rastlanmıştır. Sonuçlar, bu bölgelerdeki kirlilik dağılımını yansıtmıştır.

Bunu yanında, trafiğin etkisi (örneğin Pb), yosundaki konsantrasyon ile beklenen bağlantıyı kesin olarak sağlanamamıştır.

1993 yılında Temmuz ve Ağustos aylarında Portekiz’de Atlantik kıyılarında 10 × 10 km ve iç kesimlerde 50 × 50 km gritler kullanılarak, 228 yerde zeytin ağacı kabuklarından liken (*Parmelia sulcata* Taylor) toplandığı bir çalışma yapılmıştır (Freitas ve diğerleri, 1999). Örnekler, INAA ve PIXE ile analiz edilmiştir. Kirlilik haritaları hazırlanırken yapay olarak eklenen son noktaları engellemek için  $1/r^3$  ekstensiyon kuralı uygulanarak tüm ülke için As, Cr, Hg, Ni, Pb, S, Sb, Se ve V gibi kirleticilerin konsantrasyon verileri gözlenmiştir. Bazı kirlilik kaynakları tanımlanmıştır: 1) Lisboa-Setubal’daki petrole çalışan termik santraller (V, Ni) 2) Porto ve Sine’deki kömür ile çalışan termik santral (S, Se) 3) kuzey kesimdeki ve Lisboa-Setubal’daki trafik (Pb) 4) Porto’nun güneyindeki kimyasal sanayi (Hg, As) 5) toprağın etkisi (Cr, Sb). Bazı bölgelerde arsenik ve krom sonuçları ve birkaç noktada da Hg, Ni ve Pb değerleri bitkiler için kabul edilebilir değerin çok üzerinde çıkmıştır.

İtalya’da Livorno İlinde (Tuscany) liken (*Xanthoria parietina*) hava kaynaklı metallerin nicel olarak belirlenmesi ve hava kalitesi için çalışılmıştır (Scerbo ve diğerleri, 1999). Çalışma alanındaki olası kirlilik kaynakları şu elementlere bakılmıştır: As, Cd, Cr, Ni, Pb, V, Zn ve Hg. Az sayıda liken türü, sıklıkla gelişmesi engellenmiş türler ve metal analizleri, bölgedeki yaygın atmosferik kirliliği göstermiştir. Sonuçlar çok derin insan etkisini göstermiştir. En yüksek seviyede kirlenme Hg, Cd, Pb ve V için bulunmuştur. Biyolojik belirtiler ile likendeki konsantrasyonlar arasında iyi bir uyum görülmüştür. İnsan aktivitelerinin etkisi özellikle çelik fabrikalarından, kimyasal üreten fabrikalardan, enerji üretimi için yapılan yakma işleminden ve taşıt emisyonlarından dolaydır. Hava kirliliğine ek olarak iklim, kayalık kıyılar, ozon gibi doğal nedenler de likeni etkilemektedir. Kuzey İtalya’daki Orta Gölü alanı ile karşılaştırıldığında, Livorno ilinin eser elementlerle daha çok kirlendiği görülmüştür.

Kuzey İtalya’da bulunan dağlık bölgedeki ağır metal birikimi için 1995-1996 yıllarında bir araştırma yapılmıştır (Gerdol ve diğerleri, 2000). Yosun örnekleri yoğun bir ağ üzerinde toplanmış (yaklaşık 3.2 örnekleme yeri/1000 km<sup>2</sup>) ve yosun dokularındaki metal konsantrasyonu verileri istatistiksel olarak topraktaki kuru element birikimi ve element konsantrasyonu gibi çevresel ve iklimsel faktörler ile ilişkilendirilmiştir. Yosunlardaki metal konsantrasyonu için üç ana coğrafik model

tanımlanabilir: 1) topraktan gelen ve demir üretimiyle ilgili antropojenik emisyonlarla oluşan Fe, Ni ve Cr Kuzeybatı İtalya'da yoğunlaşmış durumdadır; 2) tipik çok kaynaklı elementler, Cu ve Zn küçük değişikliklerle tüm alanda yüksek yoğunluk ve yerel kaynakları yansıtan küçük artışlar göstermiştir; 3) Cd ve Pb, uzun mesafe taşınmayı yansıtmıştır ve en yüksek değerleri en yüksek çökelmeyle birlikte özellikle Doğu Alpler'de göstermiştir.

Epifitik liken *Xanthoria parietina*'daki 13 elementin konsantrasyonu Veneto'daki 200 istasyonda ölçülmüştür (kuzeydoğu İtalya) (Nimis ve diğerleri, 2000). Her element için coğrafik desen ve bilinen eski değerlerden sapmayı gösteren ikişer harita hazırlanmıştır. Sonuçlar, İtalyan background değerlerine yakın konsantrasyonlar ile elementlerin birleşik dağılımını ve background değerlerden sapmayı gösteren haritalar ile özetlenmiştir. Sonuçlar yüksek risk içeren yerlerde aletli araştırma yapma fırsatını vermiştir.

#### **2.4. Liken Türlerinin Akümülyasyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması**

Birçok yazar farklı liken türlerindeki metal konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Fakat açıktır ki, aynı bölgedeki farklı liken türlerindeki metal konsantrasyonları belirgin şekilde değişebilmektedir. Nicel bir bilgiye sahip olmadan bir çalışmada alternatif liken türü kullanılmamaktadır. Bu büyük bir şanssızlık çünkü eğer araştırma bir tür üzerine yapılıyorsa her bölgede bu türü bulmak çok zordur.

En eski çalışmalardan birisi, 9 alternatif yosun ve liken türü içeren hava kirliliği araştırması için türlerden birindeki konsantrasyona bağlı bir metodu tanımlamıştır (Folkson, 1979). İsveç'teki bir pirinç fabrikasının yakınında bulunan kozalaklı ağaçların bulunduğu bölgeden 57 yerden liken ve yosun örnekleri alınarak Fe, Cu, Zn, Pb, Ni ve Cd konsantrasyonları ölçülmüştür. Konsantrasyonlar türler arasında açıkça farklıdır. Yosunlar likenlerden daha yüksek değerler göstermişlerdir. Bir çalışmada türler arasında bir kalibrasyon yapmadan farklı monitör türlerinin kullanılması tavsiye edilmez. Farklı türlerdeki konsantrasyonlar için kalibrasyon faktörleri her tür için bulunan ortalama konsantrasyondan hesaplanabilmektedir. Bu faktörlerin yardımıyla, belli bir bölgede bulunmayan bir türdeki konsantrasyonlar, örnekleme yapılan diğer bir türdeki konsantrasyon değerleri kullanılarak tahmin edilebilir. Belirlenmiş kalibrasyon faktörlerinin başka bölgelerde yapılan araştırmalara uygun olup olmadığı daha önce

tartışılmıştır. Bu faktörlerin uygulanamadığı yerlerde ilgilenilen indikatör organizma için yerel kalibrasyon faktörleri anlatılan metod kullanılarak hesaplanabilmektedir.

İsviçre’de yetişen yedi liken türündeki Ni, Cr, Zn, Pb, Cu, Fe ve Mn miktarları belirlenmiştir (Garty ve Ammann, 1987). Liken türleri, *Hypogymnia physodes*, *Pseudevernia furfuracea*, *Cladonia rangiferina*, *Cetraria islandica*, *Parmelia sulcata*, *Usnea* türleri ve *Letharia vulpina*. Yerlerarası, elementlerarası ve türlerarası karşılaştırma yapıldığında, İsveç likenlerinde bazı metallerin konsantrasyonunun liken isole ya da kırsal kesimde yetişmiş bile olsa çok yüksek olduğuna karar verilmiştir. Sanayiden ve yoğun trafikten uzak yerlerde yetişen *Pseudevernia furfuracea*’da yüksek miktarlarda Cr, Ni, Cu ve Fe bulunmuştur. Aynı durum *Parmelia sulcata* için de geçerlidir. Genelde, İsviçre’de toplanan likenlerde Fe, Zn ve Pb’nin diğer metallere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. İsviçre likenlerindeki Pb miktarı özellikle yoğun trafiğin olduğu yollara ve turistik yerlere yakın alanlardan toplanan materyallerde daha yüksek görülmüştür. *P. sulcata* aynı şehirde iki farklı yerde toplanan thallide farklı Pb konsantrasyonu göstermiştir. *P. furfuracea* ve *Hypogymnia physodes* arasında Ni akümülyasyonu eğiliminde farklılık görülmüştür. Ayrıca, *P. sulcata*, *P. furfuracea* ve *H. physodes* arasında da Mn akümülyasyonunda farklılık görülmüştür. Çalışılan likendeki metaller için elde edilen varyasyon katsayısının madde alımı karşılaştırmaları için kullanılması önerilmiştir. Bu parametre, thallusta bulunan belirli metalin Zn örneğinde olduğu gibi çok küçük partiküllerde mi yoksa büyük partiküllerde mi olduğunu açığa çıkarmak için kullanılabilir. Çalışılan liken türlerinin çoğunda Cr, Ni ve Cu için bulunan yüksek varyasyon katsayıları liken thallusunda hapsedilmiş metal içeren büyük partiküllere bağlanmıştır.

Aşağıdaki çalışmanın amacı, iki farklı tallus ile tanımlanmış epifitik liken türlerinin kısa dönem akümülyasyon kapasitelerini karşılaştırmaktır (Garty ve diğerleri, 1996). *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. ve *Usnea hirta* (L.) Weber em. Mot. türleri hem az ve yavaş trafiğin olduğu caddelerin yakınına hem de Oulu, Kuzey Finlandiya otoyolun yakınındaki yerlere 45 dakikalık sürelerle transplant edilmiştir. Transplantasyondan önce ve sonra 11 element analiz edilmiştir. İki liken türünün K ve Mn için benzer akümülyasyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Bu elementlerin yüksek birincil konsantrasyonları *H. physodes*’in thallusunda olduğu halde, *Hypogymnia physodes* Na, Fe ve Cu için *U. hirta*’dan daha yüksek akümülyasyon kapasitesi gösterirken, daha hassas olan *U. hirta* Mg için daha yüksek akümülyasyon

kapasitesi göstermektedir. Sonuçlar, taşınan organizmada *H. physodes* thallusunda K, Fe, Mg, Zn, Mn, Pb ve Cu ve U. Hirta'da Mg, Zn, Pb, Cu ve Cd konsantrasyonlarının az yoğunlukta ve yavaş trafiğin olduğu caddelerde, otoyola yakın yerlerden daha yüksek konsantrasyona sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, trafik ışıklarında yavaşlayan araçların yüksek aşınma hızlarıyla ve şehrin iç kesimlerinde grup halindeki trafiğin daha az havalanmaya sebep olmasıyla açıklanabilmektedir.

12 saxicolous (kayada yaşayan) liken türü Keewatin- Kanada'nın güney orta bölgesinin uzak yerlerinden toplanmıştır (Chiaranzelli ve diğerleri, 1997) ve As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V ve Zn analiz edilmiştir. Bu metallerin konsantrasyonları 28 yıl önce NTW'de ve kuzey Quebec, Alaska, Grönland ve kuzey Finlandiya'da bulunan sonuçlarla karşılaştırılabilir değerdedir. Likenlerdeki ağır metal konsantrasyonları 7 yakın substratın konsantrasyonları ile karşılaştırılmıştır. Bağlanılan madde likenlerdeki metal konsantrasyonu için belirgin bir kaynak değildir çünkü: 1) liken ve bağlanılan madde arasındaki bağlantı genellikle zayıf; 2) ölçülebilir konsantrasyona sahip olmayan bir maddeye bağlanan likendeki metal konsantrasyonu ile zenginleştirilmiş bir madde üzerinde yetişen likendeki konsantrasyon ayırtedilemez. *C. stellaris* için hazırlanan türler arası kalibrasyon oranları crustose- foliose- fruticose şeklinde düşmektedir. Bu da crustose türünün verimli akümülatör ve ağır metal tutucu olduğunu göstermektedir.

Rieti şehrindeki (orta İtalya) çevre kalitesini biyomonitör organizma olarak makroliken kullanarak incelemeyi amaçlayan bir çalışma yapılmıştır (Owczarek ve diğerleri, 1999). Atmosferdeki SO<sub>2</sub> miktarı da Hawsworth ve Rose'nin biyolojik ölçüsü kullanılarak verilmiştir. Kasaba merkezinden dağlık alana kadar yapılan epifitik likenlerin dağılım analizi foliose ve fruticose likenlerinin biyomonitör olarak verimliliğini ve crustose'un kirleticilere karşı daha az hassas olduğunu kanıtlamıştır.

## **2.5. Çökeltme ve Aerosol Verilerinin Liken ya da Yosun Verileri ile Karşılaştırılması**

Liken, yosun ya da orman kalıntıları, alaçam ve çam iğneleri gibi diğer biyomonitörlerin kullanılması organizmadaki madde konsantrasyonunun atmosferik birikimle bağlantılı olduğunun kabul edilmesine dayanır. Ancak, biyoindikatör kullanılması doğal sorunlarından biri biyoindikatörler birikimin, mutlak değerini ya da mevsimsel değişimleri vermemektedirler.



Yosun *Hylocomium splendens* (Hs) ve *Pleurozium schreberi* (Ps)'deki metal konsantrasyonları, İsveç'te 8 yerdeki yaş çökeltme ile karşılaştırılmıştır (Ross, 1990). Cd, Mn, Zn ve Cr konsantrasyonları iki yosun türünde birbirine yakın ancak Cu, Fe, Pb, Ni ve V seviyeleri Hs'de Ps'den % 14- 24 daha yüksektir. Yaş çökeltme karşılaştırması göstermiştir ki yosunlardaki konsantrasyonlar çökeltme adsorpsiyonu dışındaki faktörlerden de etkilenmektedir. Yaş çökeltmedeki Mn, Cr ve Ni ile yosun konsantrasyonları arasında bir bağlantı kurulamamıştır.

Tüm Hollanda'ya yayılmış 8 istasyonda *Parmelia sulcata* Taylor ve emdirilmiş elbise (bez parçası) biyolojik olmayan monitör olarak 12 aya varan sürelerle atmosfere maruz bırakılmıştır (Sloof, 1995a). Aynı istasyonlarda bulk (yaş ve kuru) çökeltme aylık olarak toplanmıştır. 12 aylık süre sonunda likendeki konsantrasyonlarla toplam çökeltme arasındaki kantitatif lineer ilişki kobalt, skandiyum ve çinko için akümülyasyon faktörlerini vermiştir. Likenler toplam çökeltmeyi yansıtmıştır. Liken ve rag için kobalt, skandiyum ve çinkonun akümülyasyon faktörlerinin oranları birbirine yakındır. Bu da muhtemelen partikül hapsedilmesi, adsorpsiyon/ desorpsiyon, ve/veya, iyon değişimi gibi pasif olan madde alış mekanizması hakkında bilgi vermektedir.

Kuru hava periyodunda, düşük hacimli filtreli aerosol örnekleyicisi ve *Sphagnum auriculatum* transplant çantaları Oporto kenti-Portekiz atmosferine iki aylık süre ile (1994) maruz bırakılmıştır (Vasconcelos ve Tavares, 1998). Yosundaki (haftalık) ve filtrelerdeki (günlük) örneklerde Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn seviyeleri atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bütün ağır metaller için yosundaki madde miktarı atmosferik aerosollerdeki metal konsantrasyonu ile önemli ölçüde ilişkili bulunmuştur. Sonuçlar göstermiştir ki biyoizlemenin ilk basamağında aynı örnekleme noktasında mekanik izleme ile kalibrasyon yapıldığında *S. auriculatum* transplant çantaları farklı ağır metallerin kentsel kesimdeki konsantrasyonları hakkında kantitatif bir tahmin yapılabilmektedir. Oporto atmosferinde bulunan ortalama aerosol metal kirlilik değerleri başka ülkelerde kentsel bölgelerde bulunan değerlere yakındır. Ortalama metal konsantrasyonlarının sırası şöyledir: Fe ( $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) > Zn > Pb > Cu > Cr > Mn > Ni ( $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ ). Aerosol Pb seviyeleri farklı örnekleme noktalarında 1991 ve 1997 yılları arasında değişik periyotlarla izlenmiştir. Ortalama Pb seviyeleri  $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  den küçük ve Ocak 1996'ya kadar her örnekleme noktasında yaklaşık olarak sabittir. Kurşunsuz

### 3.1.3.2. Transplant Likenler

Transplantasyon, yerel bitki örtüsünde uygun biyoizleyici organizma bulunmadığında ve transplantları kullanmak daha avantajlı olduğunda (süstrat ya da maruz kalma koşulları daha iyiye) kullanılabilir. Bu çalışmada transplant likenler, likenlerden nicel bir bilgi elde etmek için kullanılmıştır. Çünkü Ege Üniversitesi Yerleşkesi içerisinde doğal hiç bir liken türü bulunmamaktadır. Yerli liken türleri *Xanthoria parietina* (sarı renkli foliose liken), *Parmelia tiliacea* (gri renkli foliose liken) ve *Evernia prunastri* (L.) Ach. (gri renkli foliose liken) temiz alan olarak kabul edilen Yamanlar Dağları'ndan toplanmıştır, ancak daha sonra görülmüştür ki bu doğru değildir. Üç liken türünden küçük parçalar süstratları ile birlikte alınarak birbiri üzerine gelmesi engellenerek transplant çantalara (1 mm × 1 mm ağırlı naylon filtre kullanılarak hazırlanmıştır) konmuştur. Dokuz transplant çanta hazırlanıp, yerden 1-2 m yükseklikteki ağaç dallarına asılmıştır. Transplant likenler 12 Aralık 1997-11 Kasım 1998 tarihleri arasında hava kirliliğine maruz bırakılmıştır. İlk transplantler 18 Mart 1998'de, ikinciler 18 Haziran 1998'de ve sonuncular da 11 Kasım 1998'de çantalardan çıkarılmıştır.

### 3.1.3.3. Çökme Örnekleri

Transplant likenlerin toplama kapasitelerini karşılaştırmak için, transplant likenlerden 200 m uzaklıkta haftalık olarak çökme örnekleri toplanmıştır. Örnekleyici tahta bloklara tutturulmuş beyaz plastik huniden (17,5 cm çap) oluşmaktadır. Huni 1 L hacimli polietilen şişeye bağlanmıştır. Örnekleyici, Ege Üniversitesi Yerleşkesi içerisindeki Biyoloji Bölümü'nün bahçesinde yerden 1 metre yüksekliğe kurulmuştur. Bir hafta sonunda şişede biriken çökme (kuru ve yaş çökme) örnekleri huniyi yaklaşık olarak 100 ml deiyonize su ile yıkayarak alınmıştır. Arazi kör değer örnekleri her ay 100 ml deiyonize su ile yıkayarak toplanmıştır. Hacim, kontaminasyonu engellemek için kalibreli şişeler kullanılarak ölçülmüştür ve pH ölçümü örnekleme alanında yapılmıştır.

## **3.2.Örneklerin İşlenmesi**

### **3.2.1.Liken Örneklerinin Aletli Nötron Aktivasyon (INAA) Analizine Hazırlanması**

Örneklerin aletli nötron aktivasyon (INAA) analizi Massachusetts Institute of Technology (MIT)-ABD reaktör laboratuvarında yapılmıştır. Örnekler laminar akışlı temiz ortamda tekrar açılmıştır. Liken örneklerinin konacağı polietilen çantalar seyreltik nitrik asit ile yıkandıktan sonra deiyonize sudan geçirilmiştir ve HEPA filtresinden geçirilmiş hava ile temiz tezgah üzerinde kurutulmuştur. Liken örnekleri asitle yıkanmış polietilen küçük poşetlerde tartılıp, ısı ile kapatılmıştır. Bu poşet başka bir polietilen poşete konup, ısı ile kapatılıp, üzerine örnek tanıma numarası yazılmıştır. Işınlamadan sonra, sayım için dıştaki polietilen poşet çıkarılıp içteki küçük poşet radyoaktif olmayan temiz bir poşet içine yerleştirilmiştir. Standart referans maddeleri NBS SRM 1633: uçuşan kömür külü, NBS SRM 1571: Meyve bahçesi yaprakları, IAEA 336: likendeki eser elementler ve NIST 8408: sedimanda civa; analiz için doğruluğunu kontrol etmek için rutin olarak kullanılmıştır. Civa için NIST 8408: sedimanda civa ve diğer elementler için NBS SRM 1633: uçuşan kömür külü standart referans maddesi olarak kullanılmıştır. SRM miktarı 0,01 mg yakınlıkla tartılmıştır. Civa dışındaki SRM'lerin tartım ve kapatma işlemleri liken örneklerindeki gibi yapılmıştır. Civa standardı, civa kaybını önlemek için önceden temizlenmiş polietilen kaplar içerisinde temiz kuartz tüp içine yerleştirilmiştir. Işınlamadan sonra, kuartz tüp kırılıp, civa standardı önceden temizlenmiş polietilen poşet içerisine yerleştirilmiştir. Tüm SRM standartları, 4 dedektör ile ölçülmek için, 4 örnek setinin de içine katılmıştır.

### **3.2.2.Liken Örneklerinin İndüksiyonlu Plazma-Atomik Emisyon Spektrometresi ( ICP-AES) için Hazırlanması**

Liken örnekleri yaklaşık 200 g olarak tartılıp, 125 ml hacimli TFM (tetraflomethaksil-Hoechst) çözme kaplarına konmuştur. Politetrafloretilen kaynaklı TFM bir çok avantaja sahiptir: yüksek hacim, sıkı yüzey, yüksek izole etme gücü ve yüksek çalışma sıcaklıkları (330-350°C). Bu kapların 5 tanesi liken için kullanılırken bir tanesi asit kör değer için kullanılmıştır. 8 ml % 65 HNO<sub>3</sub> (merck ekstra saf) + 2 ml % 35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (merck ekstra saf) + 0,5 ml % 38-40 HF (merck ekstra saf) karışımı liken

benzindeki Pb konsantrasyonunun azalmasına bağlı olarak bu tarihten sonra bu değer % 50 azalmıştır.

Hava partiküllerinin ölçülmesi pahalı örnekleme aletleri gerektirdiğinden gelişmiş laboratuvarlarla sınırlıdır (Rossbach ve diğerleri, 1999). Ek olarak, toplanan madde miktarı bir örnekleme başına tek belirlemeye yeterlidir ve çok boyutlu karakterizasyonun yapılmasına imkan yoktur. Bunun yanında, hava kütlelerindeki değişimler filtre örnekleme sonuçları üzerinde etkilidir. Biyoindikatörlerin birleştirilme özelliği ile dünya çapında ulaşılabilirliğini birleştirilmesi ve hava kirliliğinin global olarak izlenmesi için önşart olan hava partiküllerinin özel matriks karakteristikleri tartışılmıştır. Kentsel toz örnekleme için yeni bir yaklaşım olarak Almanya'daki büyük otellerin hava temizleyicileri içine yerleştirilen yüksek hacimli süzme aletleri denenmiştir. İlk deneme belli sayıdaki otellerden hava partiküllerini 3-4 ay süresince farklı büyük şehirlerdeki 3 aylık ortalama konsantrasyonu yansıtan yüksek hacimli hava temizleme aletlerinde kullanılmış filtrelerin birbirini izleyen vakumlu temizleme aletleriyle toplamak için yapılmıştır. Bu yaklaşımın geliştirilmesi ve global izleme için uygulanması beklenmektedir. Likenlerde bulunan K/S, Zn/P, nadir toprak elementleri arasında yüksek derecede pozitif ilişki ve Hg ile Cu arasında da belirgin negatif ilişki görölmüştür.

Barcelona civarında trafik ve endüstriyel aktivitelere maruz kalan Montseni'deki iki ormanda *Parmelia caperata* su ekstraktlarında, toplam çökelmede, arazide yapraklarının yıkandığı suda ve yapraklardan gelen sularda V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg ve Pb metallerinin konsantrasyonları belirlenmiştir (Rodrigo ve diğerleri, 1999). Likendeki Zn, Cu, V ve Cd konsantrasyonları kirleticilere daha çok maruz kalan bölgede daha yüksektir. Bu bölgede sürekli olarak bu metallerin kuru çökmesi daha yüksektir. Likende Pb ve Cu konsantrasyonu ortalama bir değerde ve çökme ölçümleri çok düşük olduğu halde, likendeki eser metallerin bolluğu çökme değerleriyle benzerdir. Bu liken hücre duvarında madde alışverişinin olduğu bölgelerde Pb ve Cu'nun eğiliminin fazla olduğunu ve emisyonun bugünden daha fazla olduğu son 12-18 yılda likenlerin Pb akümüle ettikleri gerçeğini göstermektedir. *Parmelia caperata*'nın kolay örnekleme, geniş dağılımı, kolay tanınması ile birlikte ağır metalleri biriktirebilmesi, tanımlanan liken öz prosedürünün genel bir coğrafik seviyedeki ağır metallerin atmosferik birikimi tanımlaması için kullanılabilmesini sağlamıştır.

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL

#### 3.1.Örnekleme

##### 3.1.1.Örnekleme Alanı

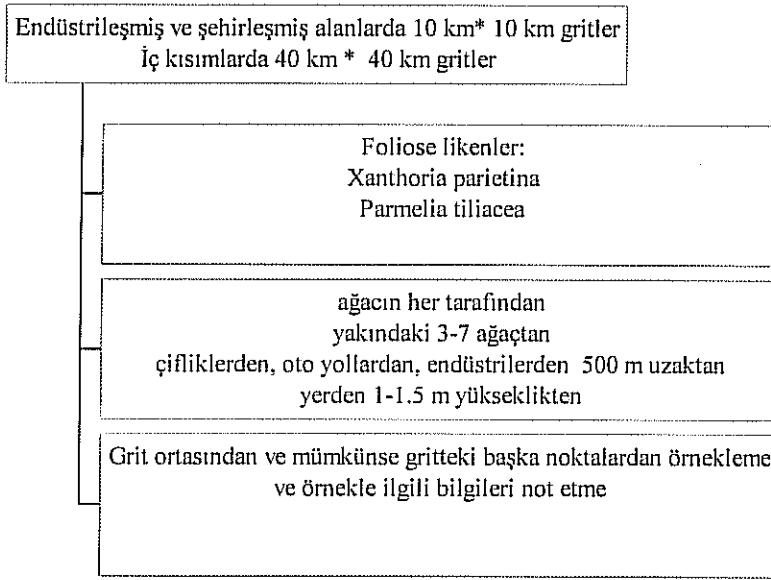
Örnekleme alanı Ege Bölgesi olarak seçilmiştir. Toplam örnekleme alanı 51800 km<sup>2</sup>'dir. Örnekleme bölgesi Şekil 1.1' de gösterilmiştir.

##### 3.1.2.Örnekleme Stratejisi

Örneklemeye başlamadan önce örnekleme stratejisinin belirlenmesi çok önemlidir. Örnekleme stratejisi, topografya, endüstri ve kentselleşme düşünülerek belirlenmelidir. Şekil 3.1'deki akış şeması, bu çalışmada kullanılan örnekleme stratejisini göstermektedir.

Ege Bölgesi, 10 km × 10 km ve 40 km × 40 km'lik gridlere bölünmüştür, bunun için 1:250000 ölçekli haritalar kullanılmıştır. Bölgenin kıyı kesimleri iç kısımlara göre daha gelişmiş ve endüstriyelmiştir. Bu yüzden İzmir çevresi için 10 km × 10 km, geri kalan kısım için ise 40 km × 40 km'lik gridler seçilmiştir. Ayrıca, Soma ve Yatağan termik santralleri etrafında örnekleme yaklaşık 1 km aralıklarla yapılmıştır. Örnekleme noktaları Şekil 1.1'de verilmiştir.

En uygun liken türünü seçmek, örnekleme stratejisini belirlemek, daha sonra başka bölgelerde yapılacak çalışmalar için en önemli basamaktır. Seçilen liken türü bölgede yaygın olmalı, kirliliğe dayanıklı olmalı, arazide kolayca tanınabilmeli ve üzerinde yaşadığı sübstrattan kolayca ayrılabilmelidir. Ege Üniversitesi'ndeki liken uzmanlarına danıştıktan ve alan çalışması yapıldıktan sonra, *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr. en uygun liken türü olarak seçilmiştir. Bu liken bir dezavantaj dışında



Şekil 3.1.Örnekleme stratejilerinin akış şeması

yukarıda bahsedilen tüm gereklere karşılık gelmektedir. Bir foliose (yaprağımsı) liken olduğu halde, çoğu yerde küçük yapraklara sahiptir (kirlilik yüzünden) ve bu sebeple naylon cımbız ile ağaç kabukları üzerinden yeterince örnek toplamak pek kolay değildir. Bu yüzden de, liken thallusunu, thallusa zarar vermeden ağaç kabuğunu çelik bıçakla keserek örnekleme yapmak zorunda kalınmıştır. Bu da laboratuvarında thallus ve ağaç kabuğunu ayırmak gibi bir sorun daha getirmiştir. Likeni ağaç kabuğundan deiyonize su ile ıslatmadan ayırmak mümkün değildir. Seçilen diğer liken türü ise *Parmelia tiliacea* (Hoffm) Ach.'dir. Bu tür her gritte bulunmadığından ancak toplama kapasitelerini karşılaştırmak için bulunan her noktada örnekleme yapılmıştır. Çünkü *Parmelia tiliacea* büyük yapraklara sahip bir foliose likendir. Bazı gritlerde hiç örnek toplanamamıştır; çünkü bu gritlerde üzerinde liken bulunamamıştır ya da hiç ağaç bulunamamıştır. Buna ek olarak, bazı gritlerde, tam orta noktada örnekleme yapılamamıştır; çünkü yüksek dağlar yüzünden ya da ulaşım için herhangi bir yol bulunamadığından bu noktaya ulaşamamıştır.

Örnekleme süreleri Temmuz 1997 ve Kasım 1998- Ocak 1999 boyunca, 234 örnek toplanmıştır. Farklı ebatlardaki liken thallileri mümkün ise yerden 1-2 m yükseklikte (bazı durumlarda liken örnekleri dallarda ya da gövdede bulunmadığından, ağaçların alt kısımlarından toplanmıştır) ve baskın rüzgar yönlerinin etkisini azaltmak için ağacın her tarafından ve yeterli örnek toplamak için yakındaki 3-7 ağaçtan da örnekleme yapılmıştır. Gritler içerisinde örnekleme uygun olan pek çok noktadan

yapılmıştır. Örnekler, anayollardan, çiftliklerden, köylerden ve sanayiden en az 300-500 m uzakta toplanmıştır. Örnekler, ağaçtan sübstrat ile birlikte çelik bıçak yardımıyla ayrılmıştır. Örnek tanımlandıktan (kordinatlar, rakım, yön, ağaç türü, tarih vb.) sonra polietilen poşetler içerisine konup, etiketlenmiş ve klips ile kapatılmıştır. Aynı ağaçtan ya da yakın ağaçlardan alınan örnekler, bu noktayı temsil eden tek bir örnek olması için birleştirilmiştir. Örnekleme, örneğin alınması ve hazırlanması sırasında polietilen eldivenler kullanılmıştır.

### **3.1.3. Örnek Toplanması ve Hazırlanması**

#### **3.1.3.1. Likenler**

Örnek hazırlama ve analiz sırasında kullanılan su, iyonlar için iki kartuşu, organikler için üçüncüsü ve partiküller için de dördüncüsü olan Barnstead nanopure ultrapure deiyonize su sistemi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan deiyonize su 18,3 MΩ dirence sahiptir.

Daha önce de bahsedildiği gibi, özellikle liken *Xanthoria p.*'nin hazırlanma aşaması, likeni ağaç kabuğundan ıslatmadan ayırmak mümkün olmadığı için çok zor bir iştir. Liken thallusu ağaç kabuğundan ayırmak için örnekler önce deiyonize su ile yıkanmıştır. Liken thallusu ağaç kabuğu ile birlikte içinde deiyonize su olan beherde bekletilmiştir ve 30 saniye karıştırılmıştır. İstenmeyen maddeler ve toprak parçalarının çökmesi için 30 saniyelik çalkalamadan sonra, liken thallusları naylon cımbız ile sübtrattan ayrılabilmiştir. Aslında yıkama, metalleri kaybetmeden toprak parçalarından kurtulmak için gereklidir. Ölü dokular ve istenmeyen maddeler (yapışmış kabuk, yosunlar, diğer liken türleri, toprak parçaları vb) ayıklanmıştır. Ayırma işleminden sonra, likenler katlanmış filtre kağıtları içine konup, oda sıcaklığında temiz cam kutu içerisinde bir gün süreyle kurutulmuştur. Kurutulmuş örnekler etiketlenmiş polietilen poşetlerde saklanmıştır.

örneklerini çözmek için uygun bulunmuştur. Botanik maddeler farklı toprak ve mineral karışımları içerdiklerinden ve çözümleri zor olduğundan hidroflorik asit kullanılmıştır. Kaplar rotor üzerine yerleştirildikten sonra rotor da mikrodalga içine konulmuştur. Bu amaç için Ethos 900 Milestone Mikrodalga Çözme Fırını kullanılmıştır. Çözme için kullanılan optimize edilmiş program Tablo 3.1’de gösterilmiştir. Program 5 dakikalık havalandırma süresi ile birlikte 25 dakikada tamamlanmaktadır. Kaplar içinde oluşan yüksek basınç ve sıcaklıktan dolayı havalandırma gereklidir. Bu yüzden rotoru açmadan önce soğuması beklenmelidir. Çeşme suyu altında 15 dakika daha soğutulduktan sonra çözme kapları çeker ocak altında gerilim anahtarı ile açılmıştır. Örnekler polietilen şişeler içinde 50 ml’ye seyreltilmiştir. Tüm kaplar ve polietilen şişeler kullanımdan en az 1 saat önce % 30 (v/v) HNO<sub>3</sub> içinde bekletilmiştir.

Tablo 3.1. Liken örnekleri için Ethos 900 Milestone Mikro Dalga Fırın ile kullanılan çalıştırma programı

Basamak	Zaman (dakika)	Güç (Watts)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	5	600

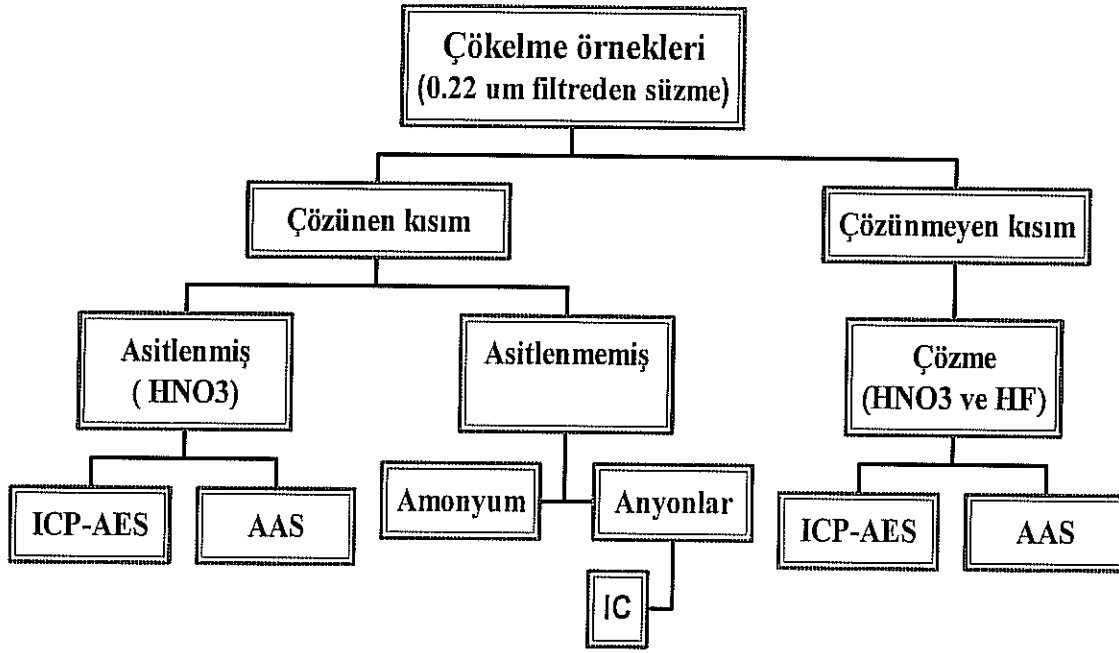
(Havalandırma zamanı: 5 dakika)

### 3.2.3.Çökeltme Örneklerinin Analize Hazırlanması

Çökeltme örneklerinin hacim ve pH’ları taşıma yada bekleme süresinde bir kayıp olup olmadığını anlamak üzere tekrar ölçülmüştür. Tüm örnek hazırlama işlemleri ODTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü’nde bulunan partikülleri ayırmak için kullanılan 5 yüksek verimli hava filtresi (HEPA) ile temizlenen temiz odada yapılmıştır. Düşük iyonik güce sahip örneklerde pH ölçümü, atmosferik çökelmeler tamponlanmamış olduğundan, toplanan verilerin güvenilirliğine gölge düşürebilecek problemlere sahiptir ve ölçülmesi çok uzun zaman almaktadır. Bu yüzden WTW SenTix 97 T düşük iyonik güç elektrodu kullanılmıştır.

Örnek hazırlama basamakları Şekil 3.2’te verilmiştir. Örnekler 0,22 µm selüloz asetat filtre ve polietilen filtreleme sistemi kullanılarak süzülmüştür. Çözünebilen kısım iki parçaya ayrılmıştır. Biri İyon Kromatografisi (IC) analizi için kullanılırken diğeri





Şekil 3.2. Çökeltme örneklerini hazırlama basamaklarının akış şeması

amonyum belirlemesi için kullanılmıştır. Başka bir kısım ICP-AES ve Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) için 1-2 damla saf HNO<sub>3</sub> ile asitlenmiştir. Örnekler analize kadar 4°C'de buzdolabında saklanmıştır. Tüm örnek işleme basamaklarında teflon kaplı cimbızlar ve polietilen eldivenler kullanılmıştır. Filtre üzerindeki çözünmeyen kısım ise çözme işlemine kadar 4°C'de saklanmıştır.

Çözünmeyen kısım (selülozasetat filtre) 6 ml HNO<sub>3</sub> + 2 ml HF'den oluşan asit karışımı ve mikrodalga katoloğunda önerilen Tablo 3.2' de verilen program kullanılarak çözülmüştür. Bütün solüsyonlar polietilen şişeler ile 25 ml'ye seyreltilmiştir. Örneklerle birlikte 6 boş filtre de çözülmüştür.

Tablo 3.2. Filtreler için Ethos 900 Milestone Mikro Dalga Fırın ile kullanılan çalıştırma programı

Basamak	Zaman (dakika)	Güç(Watts)
1	5	250
2	5	400
3	5	500
4	5	350

(Havalandırma zamanı: 5 dakika)

### 3.2.4. Transplant Likenlerin İyon Kromatografi (IC) Analizi ve Amonyum Belirlenmesi için Hazırlanması

Yıkanmış liken örnekleri deiyonize su ile ekstrakt edilmiştir. Özellikle *Xanthoria p.* için, çok küçük bir miktar (~20 mg) örnek ağaç kabuğundan nemlendirilmeden ayrılabilmiştir. Transplant likenlerin toplam miktarının az olması ayrı bir kısıtlamadır. Çalışılan alandaki kuşlar muhtemelen transplantları yuva yapmak için taşımışlardır. Bu yüzden transplantasyonun son periyodunda *Parmelia t.* ve *Evernia p.* örneklerinden hiç kalmamıştır ve *Xanthoria p.* den de çok az bir miktar kalmıştır. Yine de, 20 mg örnek iyi ve doğru sonuçlar için yeterli bulunmuştur. Örneklerdeki iyonlar, 50 ml'lik beherler içinde 5 ml deiyonize su ile ekstrakt edilmiştir. 5 saatlik denemeden sonra, beherlerin ultrasonik karıştırıcı ile çalkalanmasına karar verilmiştir ve 0,22 µm selüloz asetat filtre kağıdı kullanılarak süzümüştür. Süzülen kısım,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  iyonları için iyon kromatografisi ile ve  $NH_4^+$  iyonu için kolorimetre ile analiz edilmiştir.

### 3.3. Örneklerin Analizi

Analitik tekniğin seçimi sırasında, hassasiyet, doğruluk, tekrarlanabilirlik ve seçilen aletin ulaşılabilirliği gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Bu açıdan INAA, ICP-AES, GFAAS teknikleri liken ve toplam çökeltme örneklerindeki eser element ölçümleri için uygun görülmüştür ve transplant likenlerdeki temel anyonların belirlenmesi için IC seçilmiştir. Tüm örneklerin analizi için kullanılan analitik teknikler Tablo 3.3'te özetlenmiştir.

Tablo 3.3. Tüm örneklerde kullanılan analitik teknikler

Ölçülen Parametreler	Analitik Teknik
Na, Mg, Al, Ca, Cl, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Mo, Cd, In, Sb, Ba, Cs, Rb, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Ta, Sr, Yb, Lu, Hf, Au, Th, U ve Hg (154 liken örneğinde)	Aletli Nötron Aktivasyon Analizi (INAA)
Al, Mg, Fe, Mn, Na, K, Ca, V, Cr, Zn, Cd, Pb, Ni, La ve Cu (80 liken örneğinde) Pb, Cu ve Ni (daha önce INAA ile analiz edilmiş örneklerde)	(Leeman Lab) Direk Okumalı Çift Görüşlü İndüksiyonlu Plasma Atomik Emisyon Spectrometre (ICP-AES)
Al, Mg, Fe, Zn, Mn, Na, K ve Ca (çökeltme örneklerinde)	(Leeman Lab) Direk Okumalı Çift Görüşlü İndüksiyonlu Plasma Atomik Emisyon Spectrometre (ICP-AES)
Cr, Cd ve V (çökeltme örneklerinde)	(Perkin Elmer 1100B) HGA 700 Atomizasyon Ünitesi ile Eşlenmiş Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS)
Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ve SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (çökeltme ve transplant liken örnekleri için)	İyon Kromatografisi (Varian 2010 (Vydac kolon ve Jasco 875 UV/VIS detektör)
H <sup>+</sup> (çökeltme ve transplant liken örnekleri için)	WTW SenTix 97 T, Consort dijital pH metre ile birleştirilmiş düşük iyonik güçlü elektrot
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (çökeltme ve transplant liken örnekleri için)	UNICAM 8625 UV-VIS spektrometresi (Nessler Metodu)

### 3.3.1. Liken Örneklerindeki Elementlerin INAA ile Belirlenmesi

Çeşitli çevre örneklerindeki 50 elementin konsantrasyonlarının ölçülmesi için yüksek hassasiyette nükleer analiz metodları geliştirilmiştir. 60'lı yılların ortalarında yüksek çözünürlü Ge(Li)  $\gamma$ -ışınli dedektörün kullanılmaya başlamasıyla INAA, çevre örneklerinin analizinde kullanılan analitik teknikler içerisinde en yaygın olanlardan biri haline gelmiştir.

Nötron aktivasyon analizi, örnekte tanımlanan ve kantitatif olarak belirlenen elementlerden oluşan radyonükleotidlerin oluşumunu kullanmaktadır. Analiz edilecek

örnekler nükleer reaktör içerisinde termal nötronlara maruz bırakılmıştır. Nükleer reaksiyonların sonucu olarak, (n,  $\gamma$ ) reaksiyonları, bu nötronlar ve elementlerin sabit izotopları arasında, radyonükleotidler oluşmaktadır. Radyonükleotidlerin bozulması sonucu yayılan radyasyon  $\gamma$ -ışın dedektörü ile ölçülmektedir (Güllü, 1996). Bir elementte oluşturulan nükleotidlerin sayısı örnekteki toplam atom sayısı ile direk olarak orantılıdır. Yayılan radyasyon her elementin karakteristik özelliğidir ve bu yüzden elementlerin tek tek tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi için kullanılır (Markert, 1993). Bozunması düzeltilmiş aktivite şu formülden hesaplanabilir;

$$A_o = \frac{A \cdot \lambda \cdot e^{-\lambda t_1}}{1 - e^{-\lambda(t_2 - t_1)}}$$

$A_o$ :ışınlama sonundaki bozunması düzeltilmiş sayım oranı, A:ölçülen aktivite,  $t_1$ : reaktörün çıkışından sayımın başlangıcına kadar geçen süre,  $t_2$ :reaktörün çıkışından sayımın sonuna kadar geçen süre,  $\lambda$ :üretilen radyoizotopların bozunma sabiti ( $\lambda=0.693/t_{1/2}$ ,  $t_{1/2}$  : yarı ömür) (Anderson ve Aras, 1987).

Her örnekteki element konsantrasyonları, örneklerdeki izotopların aktivitelerinin, örneklerle birlikte ışınlanmış standart materyallerinin izotop aktiviteleri karşılaştırılarak belirlenmiştir. Örneklerdeki bilinmeyen element konsantrasyonları şu formül kullanılarak hesaplanabilir;

$$m_x = m_s \frac{A_x}{A_s}$$

$m_x$ : örnekteki element kütlesi,  $m_s$ : standarttaki element kütlesi,  $A_x$ : bozunması düzeltilmiş örneğin aktivitesi,  $A_s$ : bozunması düzeltilmiş standartın aktivitesi

$\gamma$ -ışınlarının oluşturduğu grafiklerin tepe noktalarının tanımlanması ve alanlarının hesaplanması için yeterli gelişmiş bilgisayar programları mevcuttur. Bu programlar başlıca istatistiki olarak belirgin olan piklerin araştırılmasından, çözünmemiş piklerin ayrılmasından ve kompleks spektrumda bulunan izotopların net sayım oranlarının hesaplanmasından oluşur. Elde edilen  $\gamma$ -ışınları bilgisayar programları ile her enerji seviyesi için incelenir ve örneklerle birlikte ışınlanmış standartlarla karşılaştırılır.

INAA tekniği liken analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü INAA multielement kapasitesine, yüksek hassasiyete sahiptir, tamlık ve doğruluk açısından güvenlidir, mikroörneklerin analizi ve farklı aralıklarda tekrarlanma imkanına sahiptir. Bu sebeple INAA bitki örneklerinin analizinde güvenilir bir araçtır (Ölmez ve diğerleri, 1985; Thompson ve diğerleri, 1987; Bruin, 1990; Sloof ve Wolterbeek, 1991a; Steinnes ve diğerleri, 1992; Steinnes ve diğerleri, 1994; Freitas, 1994; Sloof, 1995b; Guevara ve diğerleri, 1995; Juichang ve diğerleri, 1995; Jeran ve diğerleri, 1996; Chung ve diğerleri, 1997; Oliveira ve diğerleri, 1997; Chiarenzelli ve diğerleri, 1997; Calvelo ve diğerleri, 1997; Freitas ve Nobre, 1997; Saiki ve diğerleri, 1997; Freitas ve diğerleri, 1997; Rossbach ve diğerleri, 1999; Freitas ve diğerleri, 1999; Varrica ve diğerleri, 2000). Likenlerdeki eser elementlerin belirlenmesini geliştirmek ve kontrol etmek için Avrupa Topluluğu Komisyonu (BRC programı) bir program oluşturmuştur. Pek çok laboratuvar bu programa iştirak etmiştir ve INAA liken standart referans materyallerindeki 17 elementin belirlenmesinde tercih edilen ve en çok kullanılan teknik olarak belirlenmiştir (Quevaulviller ve diğerleri, 1993).

### 3.3.1.1. Işınlama ve Sayım

Örnekler Massachusetts Teknoloji Enstitüsünde (MIT), ABD, pnömatik sistemi kullanan, nötron akısı  $8 \times 10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> olan 4,9 MW MITR-II araştırma reaktörü ile işınlanmıştır. Pnömatik tüp imkanı, INAA için çok önemli olan örnek transfer zamanını 3-4 saniyeye indirmektedir. Özellikle kısa ömürlü izotoplar için işınlama zamanı sadece 1 dakika olduğundan, bozulma zamanı, Al gibi kısa ömürlü elementler için, reaktör ve sayım sistemi arasındaki zaman uzun olduğunda belirleyicidir.

30-80 mg altörnekler, yaklaşık 10 mg standartlar (NBS SRM 1633, NBS SRM 1571, IAEA 336) ve 4-5 mg civa standardı (NIST 8408) asitte yıkanmış polietilen poşetlere konmuştur ve tavşan olarak adlandırılan önceden asitte yıkanmış pnömatik tüp örnek taşıyıcısında işınlanmıştır. Analiz öncesinde, sayım ve hesaplama için gerekli dosyalar bilgisayar yazılımı şeklinde hazırlanmıştır. Zoller ve Gordon (1970) tarafından geliştirilen ve Ölmez (1989) tarafından değiştirilen INAA prosedürü, liken örneklerinde bulunan yaklaşık 40 eser ve temel elementin konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmıştır. Bu elementler; Na, Mg, Al, Ca, Cl, Dy, K, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Mo, Cd, In, Sb, Ba, Cs, Rb, La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Ta, Sr, Yb, Lu, Hf, Au,

Th, U ve Hg'dir. Element konsantrasyonlarının hesaplanması için kullanılan  $\gamma$ -ışın enerjileri Tablo 3.4'te verilmiştir.

Tablo 3.4. Yarı ömür ve tarama basamakları ile elementlerin belirlenmesinde kullanılan gama-ışın enerjileri

Elem.	Yarı-ömür	Enerji (keV)	Tarama basamağı	Elem.	Yarı-ömür	Enerji (keV)	Tarama basamağı
Al	2,25 dak.	1780	Kısa 1	Br	1,47 gün	554.3	Uzun
Mg	9,45 dak.	843	Kısa 1	Rb	0,05 yıl	1076.6	Uzun
Ti	5,76 dak.	320.1	Kısa 1	Mo	2,75 yıl	140.5	Uzun
V	3,76 dak.	1434	Kısa 1	Cd	2,23 gün	336.3	Uzun
Ba	1,39 saat	165.9	Kısa 2	Sb	2,70 gün	564.1	Uzun
Sr	0,29 saat	388.4	Kısa 2	Cs	2,07 yıl	795.8	Uzun
Dy	2,3 saat	94.7	Kısa 2	Nd	11 gün	91	Uzun
In	0,90 saat	417	Kısa 2	La	1,48 gün	1596	Uzun
Na	14,96 saat	1368.5	Kısa 2	Ce	0,09 yıl	145.4	Uzun
Cl	0,62 saat	1642.3	Kısa 2	Sm	1,93 gün	103.2	Uzun
K	0,52 gün	1524.7	Kısa 2	Eu	3,5 yıl	1407.9	Uzun
Mn	0,58 saat	846.6	Kısa 2	Tb	0,19 yıl	879.4	Uzun
Ca	4,54 gün	1297	Uzun	Yb	4,19 gün	396.3	Uzun
Sc	0,23 yıl	889.3	Uzun	Lu	0,02 yıl	208.4	Uzun
Cr	0,08 yıl	320	Uzun	Hf	0,12 yıl	482.2	Uzun
Fe	0,12 yıl	1099.2	Uzun	Ta	0,31 yıl	1221.5	Uzun
Co	5,27 yıl	1332.5	Uzun	Au	2,79 gün	411.8	Uzun
Zn	0,67 yıl	1115.5	Uzun	Th	0,07 yıl	311.9	Uzun
As	1,09 gün	559.5	Uzun	U	2,36 gün	106.4	Uzun
Se	0,33 yıl	264.5	Uzun	Hg	2,67 gün	77.0	Uzun

INAA'daki ışınlama, soğutma ve sayım prosedürleri Tablo 3.5'te verilmiştir. Kısa ömürlü izotoplar için, 10 örnek ve üç standart ışınlama tavşanına konur. Aynı sayıda örnek ve standarttan oluşan dört tavşan hazırlanır. Bir dakika ışınlanırlar. Işınlama sonunda tavşan, reaktörden örnek işleme alanına taşınır. Tavşan kurşun bir örtünün arkasında açılır ve ışınlanmış örneği taşıyan polietilen poşet yenisi ile değiştirilir. Örnekler bozulmadan dört yüksek saflıkta germanyum dedektör kullanılarak 7 dakika sayılır (Al, Mg, Ti ve V). Bu kısa sayımın sonunda (Kısa-1), yarı ömrü 17 dakika (Sr) ile 15 saat (Na) arasında olan izotopların  $\gamma$ -ışın aktivitelerini ölçmek için örnekler 20 dakikalığına tekrar sayılır. Uzun ışınlama için hazırlanan tavşan, reaktöre yerleştirilir ve aynı nötron akısı ile 6 saat ışınlanır. Işınlama sonunda tavşanlar 3 gün bozulmaya bırakılır ve yarı ömrü 40 saat (La) ile 13,2 yıl (Eu) arasında olan izotopların

aktivitelerini bulmak için 6-10 saat sayılırlar. Standarttaki Hg konsantrasyonu (107 ppm) çok yüksek olduğu için sadece Hg 20 dakika sayılır.

Tablo 3.5. Aletli nötron aktivasyon analiz metodu için ışınlama ve sayım programı

Işınlama şartları	Soğutma periyodu	Sayım periyodu	Yarı-ömür aralığı	Belirlenen elementler
1 dakika		7 dakika 20 dakika	2-9 dakika 17 dakika- 15 s	Al, V, Mg, Ti Ba, Sr, In, Dy, Na, Cl, K, Mn
6 saat	3 hafta 3 gün	6-10 saat	40 saat-13.2 yıl	Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Br, Rb, Mo, Cd, Sb, Cs, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Nd Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th, U, Hg

### 3.3.1.2. Gama- Işın Spektrumlarının Analizi

Kısa ve uzun ışınlama sonunda elde edilen spektrumlar her izotopun  $\gamma$ - pikleri için bilgisayar programları 31000 WAX VMS 200 kullanılarak analiz edilmiştir.

Örneklerin spektrumları toplanmadan önce, dedektör izotopların bilinen  $\gamma$ - piklerini kullanarak kalibre edilmiştir. Enerji kalibrasyonu için  $^{22}\text{Na}$  (511 ve 1274,4 keV),  $^{60}\text{Co}$  (1173,2 ve 1332,5 keV) ve  $^{137}\text{Cs}$  (661,6 keV) kullanılmıştır. Örneği tanımlayan tüm parametreler (örnek adı, ışınlama zamanı, sayım zamanı, ağırlık vb) girilmiş ve spektrum ile birlikte kaydedilmiştir.

Bilgisayar programları pik şekil parametreleri kullanmaktadır. Pik şekil fonksiyonları, gaussian merkezinden ve gaussian kısma düzgünce bağlanan eksponensiyal (üstü rakamlarla ifade edilen) üst ve alt kuyruklardan oluşmaktadır. Grafiğin pik uygunluğu aralıkları otomatik ve elle kullanılan program tarafından yapılmaktadır.

Program her nükleotidin adını, proton ve nötron sayılarını, yarı ömrünü, gama çizgilerinin sayılarını, enerji ve dallanma oranlarını içeren bir kütüphane kullanmaktadır. Program tarafından saptanan kütüphanede çok sayıda izotop bulunduğundan, uzun spektrumların analizi için ayrı ayrı belirlenmiş kütüphaneler hazırlanmıştır.

Nükleotidlerin tanıma prosedürü, spektrumdaki her pikin enerjisi ile gama kütüphanesindeki nükleotidlerin gama çizgilerinin enerjilerini karşılaştırarak

başlamaktadır. Eğer enerjiler nükleotidin gama çizgisi ile uyuşursa, bu nükleotidin varolduğu muhtemeldir ve diğer pikler kontrol edilmektedir.

### **3.3.2.Liken ve Çökeltme Örneklerindeki Elementlerin ICP-AES ile Belirlenmesi**

İndüksiyonla eşlenmiş plazma akışlı (uyarma kaynağı) atomik emisyon spektrometresi, iyice dağılmış formda (aerosol) verilen örneğin optik emisyonlarının ölçülmesine dayanmaktadır.

En çok uygulanan plazma başlığı, içerisinde argon akışı olan üç ortak eksenli kuartz tüpten oluşmaktadır. Bu tüpün üst kısmını radyo frekans jeneratörü ile güçlendirilmiş su ile soğutan indüksiyon bobini çevrelemektedir. Bobine RF gücü (genellikle 700-1500 watt) uygulandığında alternatif akım bobin üzerinde ileri geri hareket eder ya da jeneratörün frekansına bağlı olarak osilasyon hareketi yapar. Bobindeki akımın bu RF titreşimi torçun üst kısmında RF elektrik ve manyetik alanlarının oluşmasına sebep olmaktadır. Torçun içine doğru girerken bazı elektronların argon atomlarından kopmasına sebep olan bir kıvılcım uygulanmaktadır. Bu elektronlar manyetik alanda tutulur ve ivmelendirilir. Bobin yardımıyla bu elektronlara enerji verilir, bu indüksiyon olarak bililmektedir. Bu yüksek enerji elektronları diğer argon atomlarıyla çarpışarak daha fazla elektronun kopmasına sebep olmaktadır. Argonun çarpışmayla iyonlaşması gazı, argon atomları, elektronlar ve argon iyonlarından oluşan indüksiyonlu bağlama plazması olarak bilinen plazmaya dönüşmesine kadar sürmektedir. ICP akımı çok kuvvetli, parlak, beyaz, gözyaşı damlası şeklinde bir akımdır. Çoğu örnek sıvı olarak gelir ve ICP'ye girmek üzere iyi bir örnek damlacıkları bulutu oluşturmak için aerosol halinde püskürtülür. Aerosol örneği nebulizer argon akışı ile plazmanın merkezine taşınır. ICP akımının fonksiyonları çok fazladır. Yüksek sıcaklıktaki plazmanın ilk fonksiyonu çözücüü uzaklaştırmak veya aerosolü mikroskobik tuz partikülleri halinde bırakarak çözücüü ayırmaktır. Bundan sonraki basamak tuz moleküllerini tek tek gaz moleküllerine (buharlaştırma) ayırmak ve daha sonra da atomlaştırmaktır (atomizasyon). Örnek aerosol sıvıdan ayrıldıktan, buharlaştırıldıktan ve atomize edildikten sonra plazma uyarma ve iyonlaştırma fonksiyonlarını kullanır. ICP'nin uyarma ve iyonlaştırma mekanizmaları tam olarak anlaşılammış olsada, bu atomların enerjili atomlarla çarpışması sonucu ortaya çıktığı düşünülmektedir. ICP'nin diğer emisyon kaynaklarına göre sahip olduğu başlıca analitik avantajı, ICP'nin buharlaştırma, atomize etme, uyarma ve iyonize edebilme



yeteneğinden ve farklı örneklerdeki geniş çapta elementi tekrar tekrar analiz edebilmesinden kaynaklanmaktadır (Boss ve Fredeen, 1997).

ICP'nin diğer alev ve fırınlara olan en önemli üstünlüğü plazmadaki yüksek sıcaklıktır (5000-10000K). Plazmadaki yüksek sıcaklık sadece atomların değil iyonların da enerji çizgilerini veren karmaşık emisyon spektrumunun oluşmasından da sorumludur. Bu da analiz için avantaj oluşturmaktadır. Elementin belirli bir dalga boyunda fiziksel girişim (çizgi kesişimi) oluştuğunda, girişimin olmadığı bir analize yetecek başka bir hassas dalga boyu bulunabilir. Yüksek plazma sıcaklığı sayesinde, ICP-AES matris etkisinden bağımsızdır. Atomik absorpsiyon spektrometresiyle karşılaştırıldığında radyasyon yoğunluğu konsantrasyonla doğru orantılı olduğundan, kalibrasyon ilişkileri 10 un 1-2 katları şeklindedir. Yine de örnek hazırlama basamağı toplam analitik prosedürde hızı belirleyen basamaktır. Tayin sınırı  $ng\ mL^{-1}$  seviyesindedir.

ICP-AES'nin popülaritesini artıran başka bir avantajı da çok elementli yeteneğidir. Bu özellik benzer plazma şartları altında çok sayıda örnek tipinin analiz edilmesini sağladığından metot geliştirme işini kolaylaştırmaktadır.

ICP-AES eser metal analizinde baskın bir teknik olmuştur. Birçok element için tayin sınırı seviyesi, geniş dinamik aralığı ve kimyasal girişimlerden bağımsız olması ICP'nin pek çok örnek türüne başarılı olarak uygulanmasını sağlamaktadır. Diğer teknikler bu özelliklerden bazılarını sahiptir, ancak hiçbiri hepsine sahip değildir. ICP-AES atomizasyon seviyesinin yüksek olması nedeniyle pek çok laboratuvar rutin analizlerde kullanılmaktadır ve likenlerdeki elementler için de çok uygun bir metottur (Frenzel ve diğerleri, 1990; Kauppi ve Halonen, 1992; Loppi ve Dominicis, 1996; Loppi ve Bargagli, 1996; Markert ve diğerleri, 1996; Bennet ve Wetmore, 1997; Monaci ve diğerleri, 2000). Ayrıca bu teknik INAA için tamamlayıcı olarak kullanılmaktadır (Oliveira ve diğerleri, 1997).

Bu çalışmada Hildebrand grit nebulizer (püskürtücü) ve Dual-view (çift görüşlü) torç takılmış Leeman Labs Direk Okumalı Echelle (DRE) Spektrometresi kullanılmıştır. Çift görüşlü torç konfigürasyonların görünüşünde çok yönlülük sağlar; radyal görüş kompleks matrisler için ve aksiyal görüş yüksek hassasiyet içindir.

Leeman Labs DRE dizaynı hareketli dedektör kullanması nedeniyle tektir. Bu dizayn iki önemli yarar sağlamaktadır. Birincisi; echelle ızgara yüksek çözünümlü spektrometrenin laboratuvar bankosuna sığmasını sağlamıştır. İkincisi; direk okuma

sırasında sabit optikler maksimum kalıcılığı sağlamaktadır, hareketli dedektör ile her belirleme için pik araştırması gerekmez, böylece analiz zamanında belirgin bir azalma olur.

Echelle ızgarada yüksek çözünmeye ulaşmak için yüksek oluk yoğunluğu yerine ışık açısı arttırılmıştır. Izgara kısa kenarının kullanılması dışında normal ışık düzlemli ızgaraya benzemektedir. Echelle ızgara ışık açısını  $45^\circ$  den yüksek açılarla kullanmak için ayarlanmıştır. Bu yolla Echelle ızgara kullanan spektrometre büyük odak uzaklığı kullanmadan yüksek dağılıma ulaşmaktadır ve çok küçük ızgara delikleri kullanılmadan yüksek çözünüme ulaşmaktadır. Sıralar (orders) birbirinden ayrılmalıdır. Bu durum yardımcı dağıtma elementleri kullanılarak sağlanmaktadır; genellikle prizma ya da düşük dağılım ızgaraları çünkü bunlar dalga boylarını Echelle içine, doğru açılarla dağıtmaktadır ve böylece sıraları iyice ayırmaktadır (Borman, 1982). Hildebrand nebulizer (püskürtücü) örneği metal ızgaraya göndererek çalışmaktadır. Gaz ızgaradan yüksek hızla geçer ve örnek solüsyon küçük damalacıklara ayrılır. Solüsyon yüksek çözünmüş katılar içerdiğinde tuz çökmesi görülmesine rağmen, bu püskürtücüler daha küçük damlacıklar oluşturduklarından pnömatik olanlardan daha yüksek transfer yeteneğine sahiptirler. Fotomultiplier tüp (PMT), dedektör olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda yapılan analizlerde birden fazla dedektöre ihtiyaç vardır. Bu durum tüm spektral aralığı aynı anda kapsayan yük birleşmiş alet dedektörü (CCD) ile karşılaştırıldığında bir dezavantajdır (Brenner ve Zander, 2000). Sıra segmanları, 3 veya 4 analitik dalgaboyunu, spektral girişim olmadan yüksek dinamik aralığında ve yüksek analitik hassasiyetle belirler. PMT ile karşılaştırıldığında, CCD dedektör kuantum veriminde ve düşük karanlık akım sağlamada da gelişmiştir (Ebdon ve diğerleri, 1998).

### 3.3.2.1. Alet Şartlarının Optimizasyonu

Sinyal/kör değer oranına göre, element için en uygun dalga boyu ( $\lambda$ ) seçilmiştir. Bu parametreler Tablo 3.6'da verilmiştir. Bu parametreler ve analiz sonuçlarına göre elementler için beklenen en iyi dalga boyları Tablo 3.7'de verilmiştir.

Her örneğin üç tekrarına dayandırılmış standart sapmalar alete default olarak girilmiştir. Temizleme zamanı 30 saniye ve örnek alma zamanı 40 saniyedir ve örnek alma zamanı örneğin örnek çekme filtresinin ucundan girmesinden, pompa düzeni, sprey çemberinden geçip plazmaya ulaşip, dengeye geldiği zamana kadar geçen süredir.

Tablo 3.6. ICP-AES çalıştırma parametreleri

Parametreler	Değer
RF gücü	1.1 kW
Soğutucu	18 LPM
Yardımcı gaz	0.3 LPM
Nebulizer basıncı	45 psi
Pompa hızı	1.4 mL min <sup>-1</sup>

Tablo 3.7. ICP-AES ile belirlenen elementlerin en iyi dalga boyları

Element	En iyi dalgaboyu (nm)
Al (I)	308.215
Ca (II)	393.366
Mg (II)	279.553
Na (I)	589.592
K (I)	766.490
Fe (I)	259.940
Mn (II)	257.610
Zn (I)	213.856
Cr (II)	205.552
Cu (I)	324.754
Pb (II)	220.353
Ni (II)	216.555
V (II)	292.402
Cd (II)	214.438
La (II)	333.749

I: atomik dalgaboyu; II: iyonik dalgaboyu

### 3.3.2.2.ICP-AES Operasyonu

ICP-AES operasyonuna hazırlama çeşitli basamakları içermektedir. Metal konsantrasyonu analiz için potansiyel tehlike olduğu için tüm bankolar temizlenmiş, tüm plastik kaplar ve cam kaplar % 30 (v/v) HNO<sub>3</sub> içine batırılmış ve deiyonize su ile defalarca yıkanmıştır. Alet en az 25-30 dakika ısıtılmış, öncelikle Hg lambası ile peak optik yapılmıştır. Bu işlem optiklerin fiziksel hareketlerini ve spektrofotometrenin veri kazanım parçalarının kontrolü için özel olarak dizayn edilmiştir. Prizma, ızgara ve aynaların spektrometre içerisindeki düzenleri spektrometre içinde dağıtılmış dalga boylarının pozisyonlarının değişmesine sebep olabilecek sıcaklık ve nem oranındaki değişikliklere açıktır. Bu değişiklikleri telafi etmek için DRE'nin optikleri ICP kaynağından gelen ışığı sıcaklık ve çevresel etkilere değişen optik başlangıç noktasını ayarlayan Hg emisyon çizgisi (286,73 nm) ile bloke ederek otomatik olarak tekrar düzenlemektedir. Diğer tüm dalga boyları bu Hg dalga boyuna göre ayarlanır. Peak optiğin iki versiyonu vardır; tam ve hızlı. Tam peak optik hem aperture plate (delik düzlemi) hem de PMT'yi hareket ettirir ve yaklaşık 90 saniye sürer. Hızlı peak optik delik düzleminde ufak ayarlamalar yapar ve yaklaşık 40 saniye sürer. Normal olarak hızlı peak optik her 20 dakikada bir, tam peak optik ise 120 dakikada bir otomatik olarak yapılır. Kullanıcı analiz süresince istediği her an peak optik yapabilmektedir.

Daha sonra peak kaynağı kimyasal girişimi olmayan Mn (II) (257,610), Ni (II) (231,604) ve Fe (II) (259,940) elementlerinden biri seçilerek yapılmaktadır. Genellikle sulu matrikslerle yapılan çalışmalarda, Mn (II) peaking dalgaboyu olarak önerilmektedir. Bu çizgi çoklu element analizlerdeki tüm elementler için çok iyi sonuçlar veren gözlem yüksekliği sağlamaktadır. Su ile hazırlanmış matrisler için kullanılacak diğer bir dalga boyu Ni (II)'dir. Kerosene gibi organik çözücüler kullanıldığında en iyi seçenek Fe (II)'dir. Kaynak peak solüsyonları için konsantrasyonlar yaklaşık olarak Mn (II) için 10 mg L<sup>-1</sup>, Fe (II) ve Ni (II) için 20 mg L<sup>-1</sup> olmalıdır (Leeman Labs el kitabı, 1996). Analit emisyonlarını görmek için plazmadaki en iyi alanı araştırırken mangan (Leeman Labs) solüsyonu kullanılmaktadır. 10 mg L<sup>-1</sup> Mn solüsyonunun intensitesi alet çalıştırılırken yeni bir kalibrasyon grafiğinin hazırlanmasının gerekli olup olmadığı konusunda fikir vermektedir. Tüm bunlardan sonra, eğer kalibrasyon grafiği daha önce çizilmiş ise kalibrasyon grafiğinin doğruluğu tekrar kontrol edilmelidir. Eğer hiçbir problem yok ise örnekler okunmaya başlanır. Diğer türlü yeni kalibrasyon grafiği hazırlanmalıdır.

ICP-AES ile çalışırken en önemli noktalardan biri de tarama (scanning) modunu tam olarak kullanmaktır. Tüm solüsyonların scan edilmesi (matriks, standart ekleme solüsyonları, standart referans materyaller, kör değer, su) örneklerin okunmasına geçilmeden önce çok yararlı olabilir;

- 1) intensite (sinyal/kör değer oranı), girişim, pik şekline göre en uygun dalga boyunun seçilmesi
- 2) rastgele seçilmiş örneklerdeki element konsantrasyon aralığını görmek. Bu standart ekleme kalibrasyon grafiği hazırlanırken standart ekleme konusunda fikir vermektedir. Ayrıca konsantrasyon aralığı hem standart ekleme hem de sulu kalibrasyon grafikleri hazırlanmasında kullanılır.
- 3) özellikle eldeki matrikse uyan standart referans materyal bulunmadığı zamanlarda standart referans matriks ile analit matrikslerini karşılaştırmak. Tarama sonunda SRM'i seyreltmenin gerekli olup olmadığına karar verilebilir, özellikle sulu kalibrasyon grafikleri ile çalışırken SRM'nin intensitesini kalibrasyon grafiğinin dinamik aralığı içine düşürmeye ve SRM'nin ve örneğin background değerlerini uyuşturmaya karar verilebilir.

Aletin sıralı modu her analiz için kullanılmaktadır. Izgarayı hareket ettirmek yerine dedektörü difraksiyon ızgarasından görülen ışığın istenilen dalgaboyunu odak düzleminde gerekli pozisyona getirmek mümkündür. Echelle ızgara özellikle bu şekilde konfigürasyonu ile yüksek çözünümlü X-Y görünüm deseni içinde ışığın dalga boyu kadar sırasına göre de düzenlenmesi için uygundur. Echelle ızgaradan gelen dalgaboylarını doğrulukla tanımlamak için kullanılan çıkış delikli düzlem ile, detektör istenilen dalgaboyunu edinmek için hızla ve tam olarak sırasıyla yerini alır.

### **3.3.2.3. Standart Ekleme Metodu**

Bazı örnekler için, örnek solüsyona yeterince benzeyen standartlar hazırlamak zor olmaktadır. Bu durum örnekler matriks materyalleri yüksek ve değişik konsantrasyona sahip olduklarında ya da örnekler çok miktarda katı içerdiğinde görülmektedir. Bu durumlarda standart ekleme metodu spektrum dışı girişimleri önlemek için kullanılmaktadır. Standart ekleme metodu background attenuation interferansını düzeltmek için kullanılamaz. Matriksin emisyon sinyali üzerindeki etkisi nedeniyle, atomizasyon sırasında eklenen analitin, örnekteki analit ile aynı şekilde davranıp davranmadığı araştırılmalıdır.

Standart ekleme metodu tüm kalibrasyonlar için kullanılır. Orchard yaprakları ve liken standardı kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında matriks olarak denenmiştir ve liken standardı, standart referans madde sonuçları ve INAA ile yapılan analiz sonuçları kontrol edilerek en iyi matriks olarak seçilmiştir. Standart referans maddesi 1:2 oranında deiyonize su ile seyreltilmiş ve matriksi elementin yüksek hacimlerde eklenmesiyle değiştirmemek için matriks olarak kullanılmıştır. Eklemeler için 1000 mg L<sup>-1</sup> (Aldridge) ya da 100 mg L<sup>-1</sup> (Leeman Labs) standart solüsyonlar kullanılmıştır.

INAA verilerinden elde edilen konsantrasyon aralıklarına göre düşük (Mn, Zn, La, Cr, Ni, Cu, Pb, Cd ve V) ve yüksek (Al, Fe, Mg, Na, Ca ve K) konsantrasyon elementleri için iki farklı kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Ca dışındaki tüm elementler için aksiyal görüş kullanılmıştır. Aksiyal sistem kolay iyonize olabilen elementlerde zorlanır çünkü dedektör fotonlarla doyar ve 10 mg L<sup>-1</sup> Ca solüsyonundan yüksek konsantrasyon değerleri için artık aynı intensite değerini vermeye başlar. Bu nedenle, kalibrasyon grafiklerinin yüksek Ca konsantrasyonlarında dinamik aralığı küçülten radyal görüş kullanılmıştır ve ayrıca aksiyal görüş’de Ca tüm dalga boyları için tüm örnek solüsyonların seyreltilmesi gerekmektedir.

### **3.3.3.Çökeltme Örneklerinin ve Transplant Likenlerin Analizi**

#### **3.3.3.1.ICP-AES Analizi**

Liken örnekleri için optimize edilen ICP-AES şartları çökeltme örnekleri için de uygundur ve bu yüzden çökeltme örneklerinin çözülün ve çözülmeyen kısımlarında elementlerin (Al, Ca, Ba, Mg, Na, K, Fe, Zn ve Mn) belirlenmesi için kullanılmıştır. Sulu kalibrasyon grafikleri iki kısımdaki konsantrasyonu belirlemek için hazırlanmıştır. Analizin doğruluğunu ölçmek için GSP-1 (Jeolojik Araştırma), GSP-2 (Jeolojik Araştırma, Granodiorite, Silver Plume Kolorado, GSP-1 için gerekli materyalin de sağlandığı bölge) ve STM-1 (Jeolojik Araştırma, Syenite) standart referans materyaller olarak kullanılmıştır.

#### **3.3.3.2.Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GFAAS)**

GFAAS güvenilirliği, hassaslığı, düşük tayin sınırı (ng mL<sup>-1</sup> seviyesi) ve düşük maliyeti nedeniyle uzun süredir çevresel ve biyolojik örneklerdeki eser metallerin rutin analizi için tercih edilmektedir (Al-Momani ve diğerleri, 1995; Udas ve diğerleri, 2000;

Bettinelli ve diğeri, 2000). Bu nedenle, GFAAS eser element (Cr, Cd ve V) tayini için bir seçenektir. Bu çalışmada, bu üç elementin konsantrasyonlarının belirlenmesi için HGA 700 elektrotermal atomizer içeren Perkin Elmer 1100B model grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Bu elementlerin konsantrasyonları ICP-AES'in tayin sınırının altında olduğu için ICP-AES ile ölçülememiştir.

Taşıyıcı gaz olarak argon ve özel olmayan background absorpsiyonu düzeltmek için de deteryum lambası kullanılmıştır. Atomizasyon basamağında argon sifıra düşürülürken kurutma, kül haline getirme ve temizleme basamaklarında 300 mL min<sup>-1</sup> hızında geçirilmiştir. Alettaki ayarlamalar ve sıcaklık programları her element için Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'da listelenmiştir. Örneğin enjekte edilmesinden sonra Cr gibi yansıtıcı ve karbür oluşturan elementler grafit tüpte hafıza etkileri göstermiştir. Cr konsantrasyonu yüksek olduğunda, grafit tüpün soğuk kısımlarında birikmiş ve sonraki enjeksiyonları etkilemiştir. Sıcaklık programının tamamlanmasından sonra kullanılan ek 6 saniyelik temizleme basamağı bu sorunu çözmüştür.

Tablo 3.8. GFAAS tekniği için önerilen parametreler

Element	Cd	Cr	V
Grafit tüp tipi	Kaplanmamış	Pyro- kaplı	Pyro- kaplı
$\lambda$ , nm	228.7	357.8	318.4
Slit genişliği, nm	0.7	0.7	0.7
Enjeksiyon hacmi, $\mu$ L	30	30	40
Lamba akımı, mA	3	16	20

Tablo 3.9. GFAAS ile çökeltme örneklerinde eser element belirlemesi için kullanılan sıcaklık programı

Element	Basamak Türü	Kurutma 1	Kurutma 2	Küllenme	Atomlaşma	Temizleme Basamak 1	Temizleme Basamak 2
Cd	Fırın Sıc., °C	90	130	700	1600	2000	
	Rampa süresi, s	5	10	10	0	2	
	Tutma zamanı, s	15	10	25	0	5	
Cr	Fırın Sıc., °C	90	130	1600	2500	2550	2650
	Rampa süresi, s	5	10	15	0	2	2
	Tutma zamanı, s	15	20	20	5	5	4
V	Fırın Sıc., °C	90	130	1200	2650	2650	
	Rampa süresi, s	5	10	10	0	2	
	Tutma zamanı, s	15	15	25	7	5	

### 3.3.3.3. İyon Kromatografisi (IC) Analizi

Çökeltme örneklerinin başlıca bileşenlerinden olan suda çözünebilen anyonlar ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$ ) iyon kromatografisi ile ölçülmektedir. Bu yöntem, endüstriyel su matrisleri, gıda maddeleri, yağmur, kar, aerosol gibi iyonik analizi de içeren çeşitli alanlardaki, ultra az seviyede bulunan anyon ve katyonların belirlenmesinde kullanılan çok yönlü, seçici ve hassas bir metottur (Mosko, 1984; Frankenbenger ve diğerleri, 1990; Pereira, 1992; Karakaş ve Tuncel, 1997). IC'nin popüleritesinin artmasındaki ana sebep çevre örneklerinde kullanım kolaylığıdır.

Çökeltme örneklerinin çözülmesi ve trasplant likenlerin su ekstraktları  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  için VYDAC 302 IC anyon değişim kolonu ve JASCO UV/VIS 875 dedektörü ile desteklenmiş Varian Model 2010 IC ile analiz edilmiştir. IC sistemi kişisel bilgisayara bağlanmıştır. PEAK 2 bilgisayar programı veri toplamada kullanılmıştır. İyon Kromatografisi operasyon şartları Tablo 3.10'da verilmiştir. Kolon kaplama materyali 20  $\mu\text{m}$  saf küresel silikadır. Verimliliği ve toplam performansı nedeniyle silika-temelli iyon değişim kolonu polimer-temelli kolonlara tercih edilmiştir. Tüm solüsyonlar bakterileri uzaklaştırmak için 0,2  $\mu\text{m}$  selüloz asetat filtre kağıdı ile süzülmüştür. Kolon iki ya da daha fazla gün kullanılmadığında kolonun ömrünü azaltan bakteriyel üremeyi engellemek için kolon asetonitril (%30 (v/v)) içinde bırakılmıştır.

Tablo 3.10. İyon Kromatografisi (IC) için çalışma parametreleri

Eluent (hareketli faz)	1.0 mM fitalik asit
Anyon değişim kolonu	302 IC
Örnek enjeksiyon hacmi	100 $\mu\text{L}$
pH (hareketli faz)	4.93-4.95
Hareketli faz akış hızı	3.0 mL dakika <sup>-1</sup>

Kullanılan hareketli faz doymuş sodyumtetraborat solüsyonu eklenerek pH'ı 4,93 ve 4,95 arasında tamponlanan 1.0 mM fitalik asittir. Hareketli fazı hazırlamak için 0.3326 gram fitalik asit yeterli miktarda su içerisinde çözülmüş ve 2 litreye seyreltilmiştir. Hareketli faz, fazın akışının kararlılığını bozabilecek çözünmüş havayı çıkarmak için yaklaşık 15 dakika degaz edilmiştir. Kalibrasyon grafikleri,  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ),  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{NaNO}_3$ ) ve  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) den oluşmuş 1,3,5,10,15 mg L<sup>-1</sup> standart sulu solüsyonlar (çoklstandart) kullanılarak hazırlanmıştır. Bütün kimyasallar Merck'ten alınmıştır ve ekstra saftır.



Temel anyonların analizi için 100 µL sıvı enjekte edilmiş ve iyon değişim kolonuna pompalanmıştır. Kullanılan eluent UV aralığında (254 nm) absorbe eden fitalik asittir. Bu nedenle, background konsantrasyonlarındaki azalma tek tek anyonların yıkanması sırasında gözlenmektedir. Bu metod indirek UV metodu olarak adlandırılır. Analiz sırasında, öncelikle bilgisayar ekranında kromatogram görülür, enjeksiyondan 10 dakika sonra Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> pikleri elde edilmiştir. Anyonların konsantrasyonları piklerin tanımlanmasından sonra programa yüklenen kalibrasyona göre hesaplanır.

Bu anyonlar için elde edilen konsantrasyonlar benzetilmiş yağmur suyu SRM NIST 2694a-I ile onaylanmıştır. Ayrıca kalibrasyon grafikleri sulu standart solüsyonlar ile kontrol edilmiştir.

#### 3.3.3.4. Amonyum Belirlenmesi

Çökeltme örneklerinin çözünen kısmı ve transplant likenlerin su ekstraktları örneğe direkt olarak Nessler bileşiği eklenerek analiz edilmiştir, konsantrasyonlar lineer kalibrasyon grafiğini aştığında, uygun seyreltme katsayıları kullanılmıştır. Örneklerdeki amonyum iyonları UNICAM 8625 UV-VIS spektrometresi kullanılarak tayin edilmiştir. Direk Nesslerizasyon metodu kullanılmıştır (ASTM, 1979). Tüm kimyasallar Merck(ekstra saf) dir. Bu metotta civaiyodit (K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>)'nun alkalin solüsyonu olan Nessler bileşiği, intensitesi orjinal NH<sub>3</sub> ile doğru orantılı olan sarımsı-kahverengi kolloid dağılımı oluşturmak için NH<sub>3</sub> ile birleşmektedir. Nesslerizasyon sırasında şu reaksiyon oluşmaktadır.



1 mL Nessler bileşiği ve bulanık tüpleri engellemek için 0,5 mL sodyum potasyum tartarat solüsyonu 10 mL örnek solüsyonuna eklenmiştir. Renkli solüsyonun absorbansı 20 dakika beklendikten sonra 425 nm'de 1 cm'lik cam küvetle ölçülmüştür. Amonyum standart stok solüsyonu katı amonyum sülfat 100°C'de 1 saat kurutulduktan sonra hazırlanmıştır.

### 3.4.Kalite Güvence

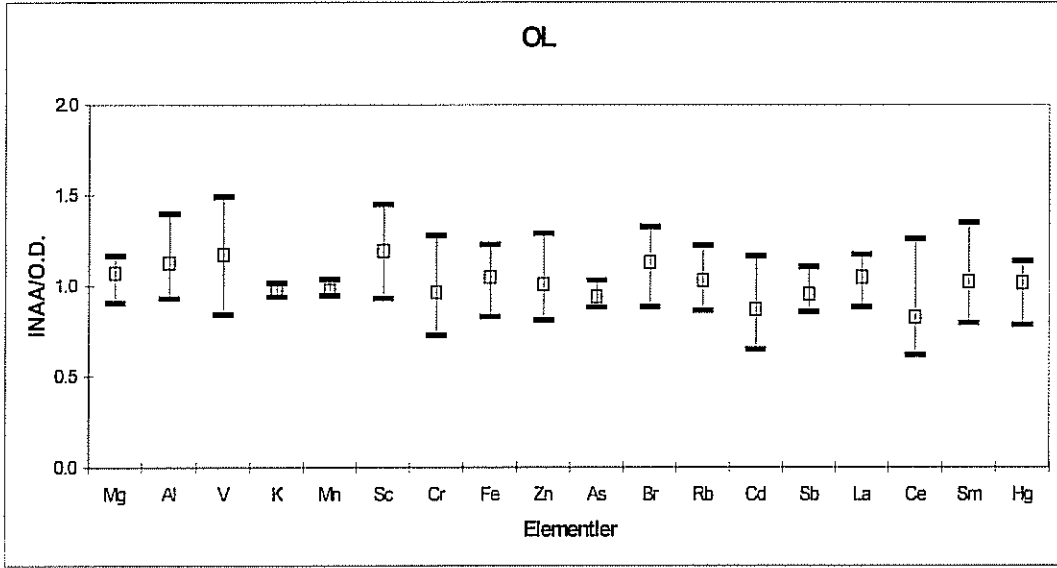
#### 3.4.1.Standart Referans Materyallerinin Analizi

Kalite güvence için IAEA liken 336 ve NIST 1571 orchard leaves standart referans materyalleri INAA ile analiz edilmiştir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4 orchard leaves ve liken standartları için oranları (INAA / onaylanmış değer (O.D.) ya da INAA / bilgi değeri, IAEA 336 liken referans standart materyali) göstermektedir. Ortalama INAA /O.D. değerlerinin tüm elementler için 0,8–1,2 aralığında olduğu gözlenmektedir. Ortalama değerler dışında, grafiklerde minimum ve maksimum değerlerde görülebilmektedir. Bu değerler de 0,7 ve 1,3 arasında değişen mantıklı değerlerdir. Bu aralıklar 10 farklı deneyden elde edilmiştir.

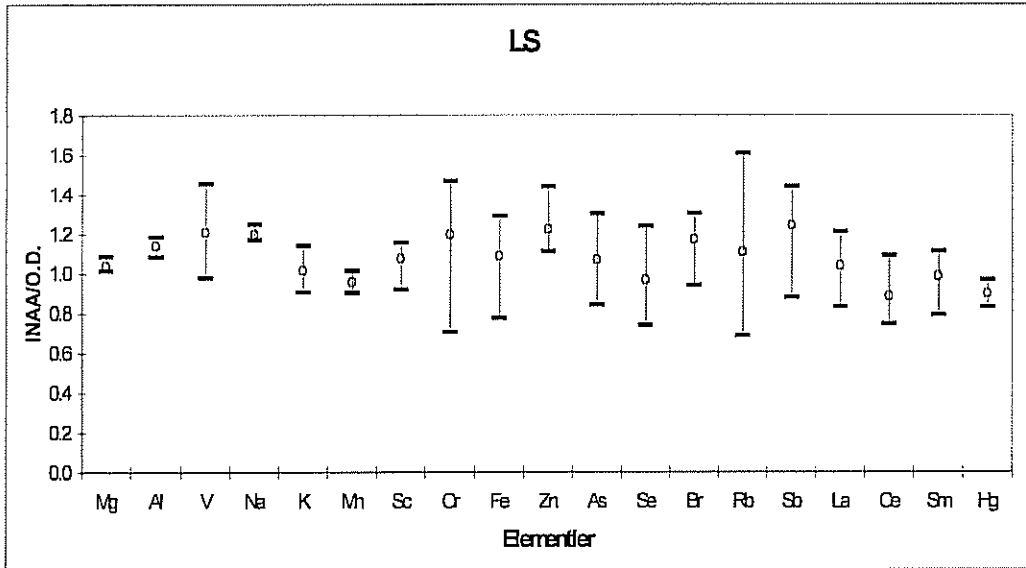
ICP-AES analizlerinin doğruluk kontrolü aynı SRM'ler kullanılarak yapılmıştır. Doğruluk kontrolü deneye başlamadan önce cihazı her açıta yapılmaktadır ve intensiteler yaklaşık her 30 örnekte bir kontrol edilerek tekrarlanmaktadır. Konsantrasyonları hesaplamak için standart ekleme metodu kullanılmıştır. Tekniğin doğruluk değerleri Tablo 3.11'de verilmiştir. Genel olarak, sonuçlar liken 336 standardından çok NIST 1571 Orchard leaves (Na dışında) ile uyum içerisindedir. Bazen bazı elementlerin SRM konsantrasyonlarını ICP-AES ile görmek mümkün olmamaktadır. Fakat gerçek örneklerin bağımsız analitik tekniklerle (ICP-AES, INAA gibi) analizinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, bölüm 3.4.5'te de bahsedileceği gibi iyi bağlantılar elde edilmektedir çünkü çoğu örnekteki element konsantrasyonu SRM'dekinden yüksektir.

Çökeltme örnekleri ICP-AES ile analiz edilmiştir. Doğruluk değerleri Tablo 3.12'da verilmiştir. Sonuçlar onaylanmış değerlerin  $\pm\%10$ 'u içerisinde olduğunda örneklerin analizi kabul edilmiştir.

Konsantrasyonları hesaplamak için kalibrasyon grafikleri kullanılmıştır. Standart referans materyalleri (GSP-1 (U.S. Jeolojik Araştırma, GSP-2 (U.S. Jeolojik Araştırma, Granodiorite, silver Plume Kolorado, GSP-1 materyali ile aynı yer) ve STM-1 (U.S. Jeolojik Araştırma, Syenite)) matriksi sulu matrikse benzetmek için 10 kez seyreltilmiştir. Standart Referans Materyalleri GSP-1 genellikle daha iyi sonuçlar vermektedir.



Şekil 3.3. NIST 1571 Orchard Leaves için (INAA/O.D.) oranı



Şekil 3.4. IAEA 336 liken standardı için (INAA/O.D.) oranı

Tablo 3.11. ICP-AES ile analiz edilmiş standart referans materyallerde bulunan element konsantrasyonları (mg kg<sup>-1</sup>) (Örnek numaraları parantez içinde verilmiştir)

Element	Bulunan $\pm$ std sapma	IAEA 336 $\pm$ std Sapma	Bulunan $\pm$ std sapma	NIST 1571 $\pm$ std Sapma
Al	650 $\pm$ 60 (13)	680 $\pm$ 110	350 $\pm$ 70 (10)	320 $\pm$ 110
Mg*	780 $\pm$ 30 (9)	610	6090 $\pm$ 480 (12)	6000 $\pm$ 400
Na	265 $\pm$ 21 (8)	320 $\pm$ 40	140 $\pm$ 23 (9)	82 $\pm$ 6
K	1410 $\pm$ 64 (9)	1840 $\pm$ 200	12810 $\pm$ 770 (12)	14800 $\pm$ 500
Fe	410 $\pm$ 50 (9)	430 $\pm$ 50	265 $\pm$ 28 (10)	280 $\pm$ 20
Ca*	2640 $\pm$ 34 (3)	2600	15380 $\pm$ 245 (2)	20400 $\pm$ 700
Cd*	0.159 $\pm$ 0.074 (2)	0.117 $\pm$ 0.017	0.180 $\pm$ 0.072 (10)	0.162 $\pm$ 0.029
V*	1.47 $\pm$ 0.17 (2)	1.47 $\pm$ 0.22	0.590 $\pm$ 0.10 (2)	0.510 $\pm$ 0.11
Cr*	1.03 $\pm$ 0.24 (7)	1.06 $\pm$ 0.17	2.7 $\pm$ 0.3 (6)	2.6 $\pm$ 0.6
Ni	1.52 $\pm$ 0.56 (8)		1.1 $\pm$ 0.45 (10)	1.5 $\pm$ 0.4
Cu	3.1 $\pm$ 0.6 (9)	3.6 $\pm$ 0.5	11.8 $\pm$ 0.2 (14)	11.8 $\pm$ 0.6
Pb*	4.9 $\pm$ 1.04 (5)	4.9 $\pm$ 0.6	43 $\pm$ 4.6 (10)	44 $\pm$ 2.0
Mn	59 $\pm$ 6.1 (7)	63 $\pm$ 7.0	86 $\pm$ 3.8 (9)	86 $\pm$ 3.0
Zn	23.8 $\pm$ 2.01 (8)	30.4 $\pm$ 3.4	22 $\pm$ 7.9 (14)	25 $\pm$ 2.0

\* IAEA 336 SRM içindeki elementlerin bilgi değerleri

Tablo 3.12. Çökeltme örnekleri için ICP-AES tekniğinin doğruluk değerleri

Element	STM-1		GSP-1		GSP-2	
	Bulunan değer	Doğrulan değer	Bulunan değer	Doğrulan değer	Bulunan değer	Doğrulan değer
Al (%)	10.5	9.74 $\pm$ 0.12	8.3	8.2	6.22	7.88 $\pm$ 0.11
Ca (%)	0.66	0.77 $\pm$ 0.043	1.39	1.46	1.2	1.5 $\pm$ 0.04
Fe (%)	3.2	3.6 $\pm$ 0.07	3.2	3.01	3.08	3.43 $\pm$ 0.11
K (%)	3.2	3.5 $\pm$ 0.06	4.58	4.57	3.95	4.48 $\pm$ 0.12
Mg (%)	0.059	0.060 $\pm$ 0.012	0.660	0.596	0.51	0.58 $\pm$ 0.02
Na (%)	5.82	6.63 $\pm$ 0.15	1.95	2.08		
Zn ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> )	237	235 $\pm$ 22	106	103	110	120 $\pm$ 10
Mn ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> )	1770	1700 $\pm$ 120	322	310		

ICP-AES'in tayin sınırları üç elementi belirlemek için yeterli olmadığından, bu üç element AAS ile analiz edilmiştir. Çökeltme örnekleri için AAS'deki doğruluk kontrolü için 3 SRM kullanılmıştır; NIST 1646 Estuarine Sedimen, NIST 2704 Buffalo River ve GSP-1 U.S. Jeolojik Araştırma. Elementlerin bulunan konsantrasyonları Tablo 3.17'deki onaylanmış değerler ile karşılaştırılmıştır. Bulunan değerler onaylanmış değerlere çok yakındır.

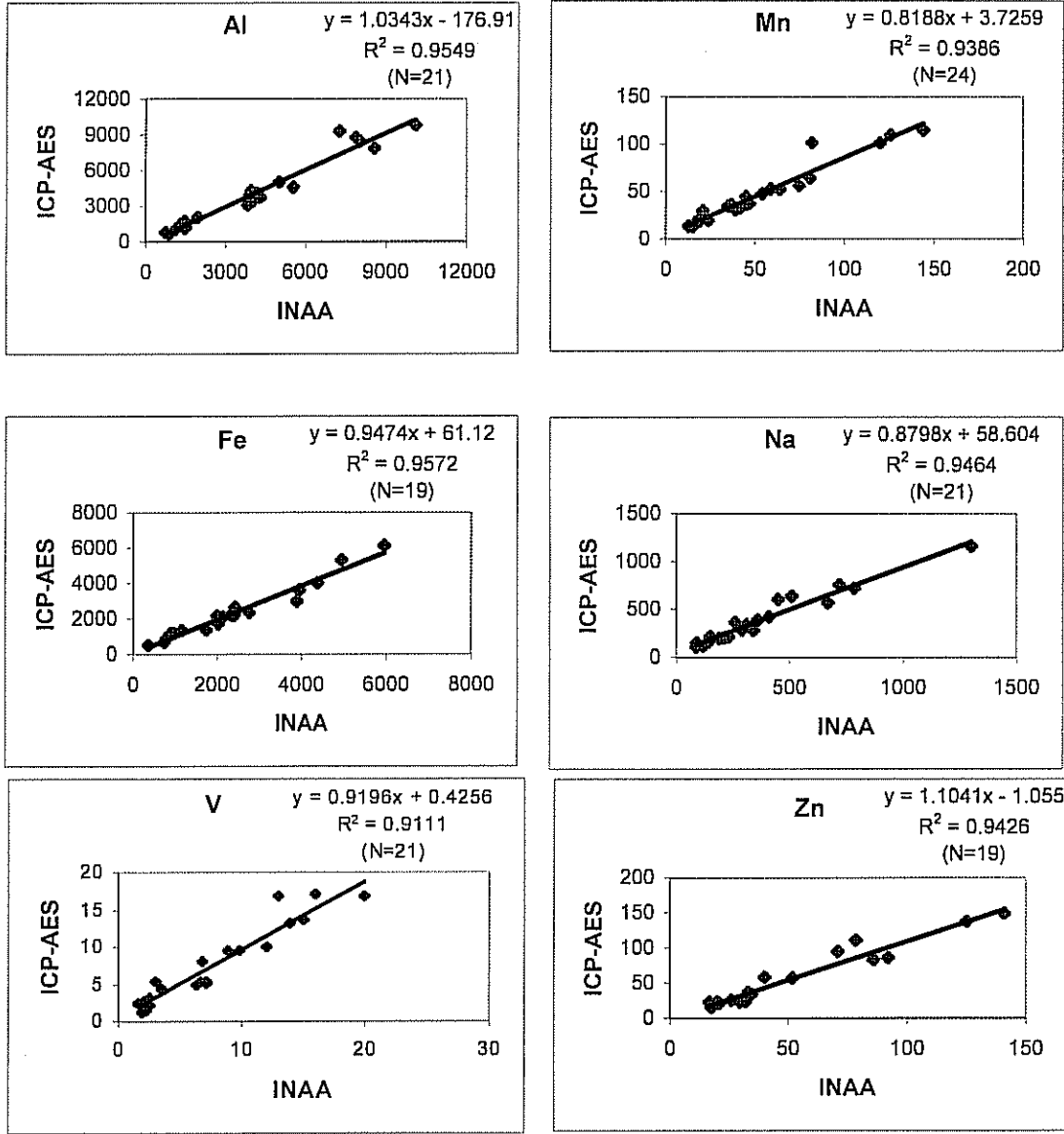
İyon kromatografide doğruluk kontrolü için SRM NIST simulated rain water 2694a-I kullanılmıştır.  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  için doğruluk değerleri % 6,7, %14 ve % 4,5 olarak bulunmuştur.

Tablo 3.13. GFAAS kullanarak bu çalışmada bulunan ortalama konsantrasyonların doğrulanan değerlerle karşılaştırılması

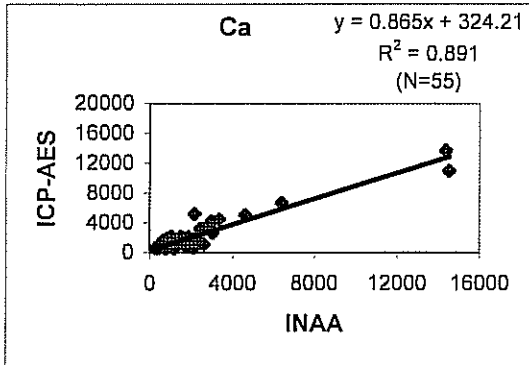
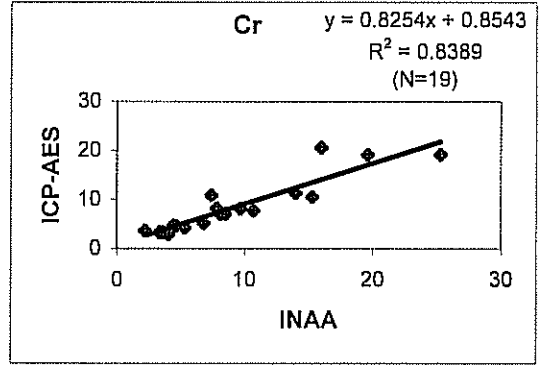
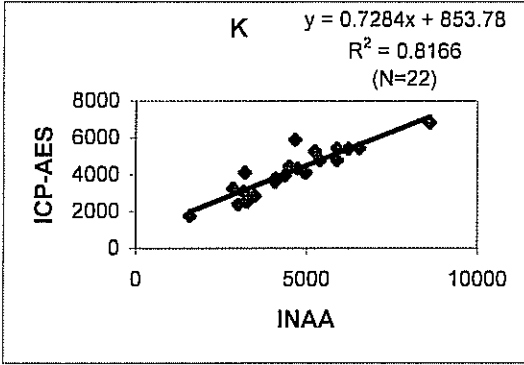
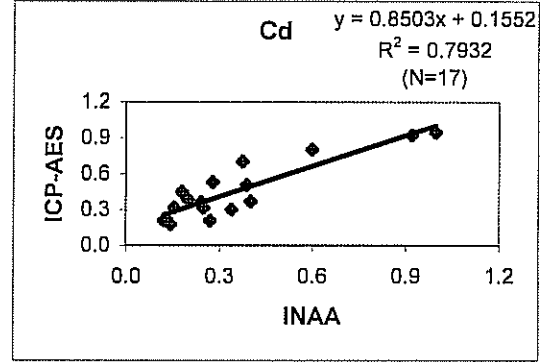
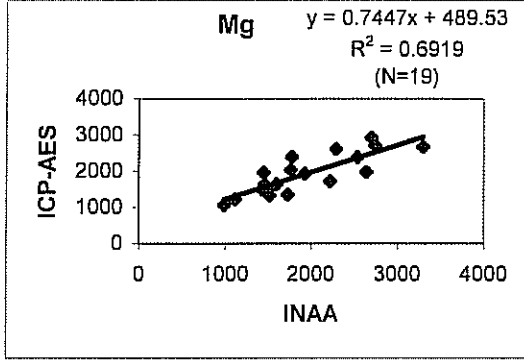
Parametre $\mu g g^{-1}$	Bulunan değer $\pm$ std sapma			Doğrulan değer		
	GSP-1	2704	1646	GSP-1	2704	1646
Cr	13.4 $\pm$ 0.85	129 $\pm$ 1.5	73 $\pm$ 2.3	13.0	135	76
V	50 $\pm$ 1.9	97 $\pm$ 3.6	98 $\pm$ 4.1	53	95	94
Pb		159 $\pm$ 0.42	29 $\pm$ 1.9		161	28.2

### 3.4.2. Bazı Elementler İçin ICP-AES ve INAA Tekniklerinin Karşılaştırılması

Daha önce de bahsedildiği gibi, yaygın elementler (Al, Ca, Mg, Fe, K, Na, Mn, Zn, Cd, V ve Cr) liken örneklerinde INAA ve ICP-AES teknikleri ile ölçülmüştür. Sonuçlar dağılım grafikleri şeklinde verilmiştir. Karşılaştırılan örnek sayısı (N), denklem ve  $R^2$  değerleri grafiklerde gösterilmiştir. İki teknikte de elde edilen Al, V, Mn, Na, Fe ve Zn konsantrasyonları Şekil 3.5'te gösterildiği gibi yüksek uygunluk göstermektedir.  $R^2$  değerleri 0,9111 (V) ve 0,9572 (Fe) aralığında değişmektedir. Geri kalan elementler de Şekil 3.6'da da gösterildiği gibi iki teknikte de uygunluk göstermişlerdir.  $R^2$  değerleri, 0,6919 (Mg) ve 0,891 (Ca) aralığında değişmektedir ve 0,7'den yüksek  $R^2$  değeri kabul edilebilir en alt değer olarak belirlenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki iki teknik bu elementler için liken analizinde iyi doğruluk değerleri verebilen karşılaştırılabilir tekniklerdir.



Şekil 3.5. Al, Mn, Fe, Na, V ve Zn ( $p < 0,01$ ) elementlerini INAA ve ICP-AES teknikleri ile karşılaştırmak için dağılım grafikleri



Şekil 3.6. Cr, Cd, K, Ca ve Mg ( $p < 0,01$ ) elementlerini INAA ve ICP-AES teknikleri ile karşılaştırmak için dağılım grafikleri

### 3.4.3. Tayin Sınırları

INAA tekniğinde, tayin sınırı nötron akı intensitesi, gama ışın spektrumu backgroundu, içerik, örnek geometrisi ve deneysel parametreler gibi çeşitli faktörlerle kontrol edilmektedir. Bu nedenle INAA tekniğinde tayin sınırı her örnek için tektir ve diğer elementlerin varlığı ve araştırılan elemente göre belirlenmektedir. Eğer bir elementin konsantrasyonu çok yüksek ise, spektrumda çok yüksek background seviyelerine ulaşır (bir elementin kompton piki, düşük konsantrasyonlu başka bir elementin piki ile çakışır) ve çok düşük sinyal/gürültü oranı verir. Bu durumda da, diğer elementler için tayin sınırı bu örnekteki gerçek değerinden daha yüksek olarak bulunur. INAA'daki tayin sınırı değerleri örnekten gerçek okumalara dayanmaktadır ve örnekte bulunan diğer elementlerden kaynaklanan matriks etkisini de kapsamaktadır. Tayin sınırı değerlerinin hesaplamaları Jaclevic ve Walter (1977) tarafından verilen denklem ile yapılmaktadır.

$$C = 3.29 \frac{\left(\frac{R_b}{t}\right)^{1/2}}{S}$$

C: tayin sınırı

$R_b$ : background değeri

t: C belirlenmesi için kullanılan spektrum sayma zamanı, saniye

S: hassasiyet, (sayım/s) /  $\mu\text{g}$

INAA tekniği ile belirlenen hesaplanmış tayin değerleri, aritmetik ve geometrik ortalama, tüm veri setinin standart sapması Tablo 3.14'de verilmiştir. Ba, Cd, In, Mo, Se, Sr, Ta ve Tb dışındaki elementlerin tayin sınırları bu elementlerin ortalama değerleri ile karşılaştırıldığında çok düşüktür.

ICP-AES analizinde, tayin sınırı asit kör çözeltilisinin 10 tekrar analizinin standart sapmasından 3 kat fazla sinyal veren konsantrasyon olarak tanımlanmıştır.

Tayin sınırı değeri şu formüle göre hesaplanmaktadır;

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m}$$

$\bar{S}_{bl}$  ortalama kör değer sinyali,  $S_m$  kör değer ayırt edilebilen en küçük analitik sinyali,  $S_m = \bar{S}_{bl} + k s_{bl}$  ( $s_{bl}$ ; kör değerinin standart sapması), m kalibrasyon grafiğinin eğimi ve  $k = 3$ . Tablo 3.15, ICP-AES için tayin sınırlarını vermektedir.



Tablo 3.14. Liken örneklerinde INAA tekniği ile belirlenen elementlerin tipik tayin sınırları, standart sapmaları ile birlikte aritmetik ortalamaları, geometrik ortalamaları

Elements	Tayin Sınırı ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Aritmetik Ortalama (Std. sapma) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Geometrik Ortalama (Std. sapma) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Al	4.6	2650 (3150)	1950 (1.06)
As	0.0098	4.1 (2.2)	3.6 (1.05)
Au	0.17*	1.97 (2.28)*	1.31 (1.10)*
Ba	22	37 (57)	25 (1.09)
Br	0.027	6.5 (4.9)	5.4 (1.07)
Ca	460	1940 (1960)	1450 (1.06)
Cd	0.20	0.30 (0.38)	0.19 (1.08)
Ce	0.17	2.2 (2.2)	1.6 (1.09)
Cl	9.0	300 (260)	240 (1.06)
Co	0.083	0.96 (1.18)	0.71 (1.08)
Cr	0.46	5.1 (5.9)	3.4 (1.08)
Cs	0.10	1.1 (2.05)	0.49 (1.13)
Dy	0.057	0.30 (0.35)	0.19 (1.12)
Eu	0.022	0.067 (0.076)	0.048 (1.10)
Fe	49	1650 (1810)	1250 (1.06)
Hf	0.047	0.24 (0.34)	0.14 (1.12)
Hg	0.019	0.12 (0.23)	0.069 (1.08)
In	0.036	0.015 (0.012)	0.010 (1.18)
K	330	3490 (2320)	2620 (1.07)
La	0.0031	1.71 (1.80)	1.27 (1.06)
Lu	0.0028	0.018 (0.021)	0.013 (1.09)
Mg	86	1610 (710)	1490 (1.03)
Mn	0.13	36 (37)	28 (1.06)
Mo	0.29	0.36 (0.44)	0.25 (1.10)
Na	4.6	285 (435)	200 (1.07)
Nd	0.53	1.5 (1.7)	1.1 (1.09)
Rb	1.9	11.7 (12.7)	9.2 (1.07)
Sb	0.0069	0.30 (0.39)	0.21 (1.07)
Sc	0.0049	0.54 (0.74)	0.39 (1.08)
Se	0.36	0.37 (0.29)	0.27 (1.07)
Sm	0.81*	0.23 (0.28)	0.16 (1.08)
Sr	21	25 (29)	18 (1.10)
Ta	0.12	0.21 (0.27)	0.13 (1.17)
Tb	0.044	0.038 (0.042)	0.027 (1.10)
Th	0.044	1.20 (1.56)	0.73 (1.11)
Ti	21	183 (260)	130 (1.09)
U	0.022	0.16 (0.12)	0.12 (1.11)
V	0.23	4.4 (6.3)	3.0 (1.07)
Yb	0.0083	0.10 (0.12)	0.072 (1.10)
Zn	3.1	37 (43)	26 (1.06)

\*  $\text{ng g}^{-1}$

Tablo 3.15. ICP-AES'te tayin sınırları

Elementler	Tayin Sınırı (ng mL <sup>-1</sup> )
Al	18
Mg	1.0
Na	30
K	5.0
Mn	0.14
Ca	21
Fe	9.0
Cu	1.4
Zn	0.76
Pb	7.9
Ni	2.3
Cr	1.6
V	0.94
Cd	0.22

## BÖLÜM 4

### GELİŞME

#### 4.1.Biyomonitör Organizmaların Nitel ve Nicel Karşılaştırması

##### 4.1.1.Eser Element Hava Kirliliği için Biyomonitör Olan Likenlerin Türlerarası Karşılaştırılması

Hava kirliliği için likenlerin biyomonitör olarak kullanılması, bu tür kirliliğin büyüklüğünün önceden tahmini, kirlilik yerini belirlenmesi ve tanımlanması, alandaki kirleticilerin kapsamlı olarak haritalanması metotları için yollar önermektedir.

Pek çok araştırma örnekleme alanında bulunan tek bir monitör organizma üzerine yapılmaktadır. Biyoizleme çalışmalarında türün seçimi büyük öneme sahiptir; türlerin tolerans seviyeleri kullanılabilir türlerin sayısını sınırlamaktadır. Likenlerin yüksek element konsantrasyonlarına toleransı tür ve elemente göre değişmektedir. Türden türe değişen toplama özelliği üzerine bilgi sadece çok az tür için ulaşılabilmektedir, eğer monitör tür seçilen örnekleme alanında bulunmuyorsa, bir liken türünün diğeriyle değiştirilmesi mümkün değildir. Bu yüzden türler arası kalibrasyon, çalışılan monitör türün bulunmadığı örnekleme alanlarının dahil edilmesini sağlamaktadır.

Kısım 3.1.2'de de bahsedildiği gibi, Ege Bölgesi'nde en çok rastlanan tür *Xanthoria parietina* ve *Parmelia tiliacea*'dir. Üretilen verinin detaylarının tartışılmasından önce, yukarıda bahsedilen aynı örnekleme noktalarından toplanan türlerin akümülyasyon kapasiteleri de düşünülerek karşılaştırılmaları verilmiştir. Literatürden alınan *Xanthoria p.*'nin kirliliğe olan toleransı Tablo 1.2'de verilmiştir ve Bölüm 2'de tartışıldığı gibi pek çok çalışmada kullanılmaktadır. Elementler tek başlarına bulunmak yerine diğer zararlı maddelerle, özellikle SO<sub>2</sub>, birleşerek bulduklarından, ideal akümülyatörlerin toksinlere karşı dayanıklı olması gerekmektedir, özellikle SO<sub>2</sub> toleransı olmalıdır (Markert, 1993). *Parmelia* cinsinin türlerinden biri olan *Parmelia tiliacea* diğer çalışmalarda sık sık kullanılmaktadır. Bu türde kirliliği izlemek için iyi bir

akümülatördür. İlk amaç, Xanthoria p.'nin toplama kapasitesi (tolerans seviyesi)'nin yeterli olup olmadığını ya da iyi akümülatör olarak bilinen diğer türlerde karşılaştırılabilir seviyelerde olup olmadığını araştırmaktır. Diğer amaçlar ise, liken türlerinin değiştirilebilirliğinin araştırılması ve gelecek çalışmalar için kalibrasyon faktörlerinin belirlenme metotlarının araştırılmasıdır.

#### **4.1.1.1.İki Liken Türünün Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması**

İki liken türü Xanthoria p. ve Parmelia t.'nin birçok element alma verimliliklerindeki farkı görmek, bu liken türünün toplama kapasitelerinin karşılaştırılması için ilk basamaktır. Bu karşılaştırma ANOVA (varyans analizi) istatistiki analizi ile Statgraphics Plus program paketi kullanılarak yapılmıştır (Statgraphics el kitabı 3.1, 1997). ANOVA'yı uygulamak için aşağıdakiler gerekmektedir (Berenson ve diğerleri, 1983).

- 1) bağımsızlık
- 2) normalite
- 3) varyansların homojen olması

Herhangi bir grupta gözlenen bir değer diğer bir gruptaki ya da ayrı gruptaki başka bir değere hiçbir etkisi olmaması için bağımsız örnek gruplarındaki öznelerin rastgele ve bağımsız olarak çekildiği kabul edilmelidir. Bağımsızlık varsayımları atlanamaz. İkinci varsayım olarak; örnek sayısı çok küçük olduğunda normalite muhakemesi yapmak çok zordur. Ancak, eğer bu varsayımın bozulduğuna dair iyi sebepler varsa en iyi strateji verileri normalize etmek için uygun değişimler yapmaktır (karekökü alma, logaritmaya çevirme, tersini alma vb). Kısım 4.2.1'de tartışıldığı gibi verilerin logaritmik olarak dağıldığı bilindiğinden logaritmik değişim tercih edilmiş ve uygulanmıştır (Wiersma ve diğerleri, 1992). Çevirmeden sonra, üçüncü varsayım da gerçekleştirilmiştir. İki liken türüne ait varyasyonların bazıları Tablo 4.1'de de verildiği gibi birbirine pek yakın olmadığından, logaritmik değişimle birbirlerine yakınlaştırılmışlardır.

Tablo 4.1. Aynı noktalardan toplanan liken *Xanthoria parietina* ve *Parmelia tiliacea*'nın element konsantrasyonları, standart sapmaları ve P=0,05'de ANOVA sonuçları

Element (birim)	Örnek sayısı	F oranı	P değeri	Önem derecesi	<i>Xanthoria</i> <i>parietina</i> Ort.± S.sapma	<i>Parmelia tiliacea</i> Ort. ± S.sapma
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.47	0.49	NS	2940 ± 2490	3510 ± 2330
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	13	1.37	0.25	NS	3.8 ± 1.8	4.7 ± 2.0
Au (ng $\text{g}^{-1}$ )	9	0.08	0.78	NS	1.5 ± 1.0	1.6 ± 0.85
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	0.02	0.89	NS	52 ± 68	49 ± 32
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	3.20	0.93	NS	6.8 ± 7.9	17 ± 16
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	13.9	0.00070	S	2420 ± 2570	5420 ± 2095
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15	0.35	0.56	NS	0.22 ± 0.15	0.25 ± 0.14
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.16	0.29	NS	2.2 ± 2.7	3.7 ± 3.4
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	124	0.00	S	250 ± 120	960 ± 150
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.29	0.17	NS	0.74 ± 0.60	1.06 ± 0.59
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.06	0.81	NS	4.9 ± 5.8	5.3 ± 4.0
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.01	0.93	NS	0.99 ± 0.95	1.0 ± 0.87
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	12	9.68	0.005	S	4.8 ± 1.6	7.1 ± 2.0
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	2.78	0.12	NS	0.24 ± 0.28	0.53 ± 0.41
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	0.09	0.76	NS	0.07 ± 0.07	0.08 ± 0.06
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.30	0.58	NS	1800 ± 1540	2060 ± 1270
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.37	0.55	NS	0.21 ± 0.20	0.27 ± 0.25
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	13	3.55	0.072	NS	0.20 ± 0.24	0.078 ± 0.049
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2	4.12	0.18	NS	0.030 ± 0.014	0.056 ± 0.011
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	1.94	0.17	NS	2890 ± 1450	3610 ± 1560
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	2.18	0.15	NS	2.0 ± 1.5	2.7 ± 1.4
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.69	0.21	NS	0.018 ± 0.018	0.041 ± 0.505
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.08	0.78	NS	1480 ± 600	1540 ± 550
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.05	0.83	NS	48 ± 80	43 ± 32
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	7	0.81	0.38	NS	0.43 ± 0.55	0.85 ± 1.10
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	16	0.02	0.89	NS	360 ± 330	380 ± 310
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	3.16	0.095	NS	1.2 ± 1.3	2.6 ± 2.1
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	12	1.35	0.26	NS	3.2 ± 1.3	4.2 ± 2.7
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	12	8.01	0.0097	S	4.4 ± 2.5	10 ± 6.7
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.13	0.72	NS	15 ± 8.6	17 ± 15
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	13	0.31	0.58	NS	0.26 ± 0.20	0.30 ± 0.22
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.41	0.53	NS	0.53 ± 0.64	0.72 ± 0.62
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	11	1.03	0.32	NS	0.31 ± 0.17	0.41 ± 0.28
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	2.21	0.16	NS	0.21 ± 0.24	0.42 ± 0.35
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4	0.06	0.81	NS	0.33 ± 0.44	0.41 ± 0.49
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5	0.06	0.82	NS	0.054 ± 0.063	0.065 ± 0.078
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.45	0.24	NS	0.67 ± 0.68	1.16 ± 1.02
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	0.13	0.72	NS	200 ± 220	240 ± 200
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	3.22	0.08	NS	4.4 ± 4.6	7.0 ± 3.9
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.55	0.23	NS	0.096 ± 0.12	0.23 ± 0.30
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	5.50	0.025	S	34 ± 33	63 ± 40

Örnek sayısı, olasılık seviyesi  $P=0,05$ 'te analiz sonuçları, ortalama değerler ve standart sapmalar Tablo 4.1' de verilmiştir. F, gruplar arası varyans tahmininin (iki liken türü arasındaki varyans), grup içindeki varyansa (tek bir liken türündeki varyans) oranını göstermektedir. Liken türlerinin ortalamalarını karşılaştırmak için, bu oran iki-yönlü dağılımlı F-testinin tablo değerleri ile karşılaştırılmaktadır. ANOVA analizinin sonuçlarını yorumlamanın diğer bir yolu da ANOVA analizinin verilerinden biri olan P-değerini kullanmaktır. Son yıllarda artan bir kabul kazanan hipotez sınamalarına olan yaklaşım ile, P-değeri kullanılmaktadır. P-değerinin kullanılması geleneksel prosedürlerdeki kritik değer tablolarının kullanılmasını gerektirmez (Berenson ve diğerleri, 1983). Eğer F-testindeki P-değeri  $0,05$ 'e eşit veya büyük ise, bu durumda % 95 güvenilirlik seviyesinde iki liken türü ortalamaları arasında belirgin bir fark yoktur ve bu durum tabloda NS olarak belirtilmiştir. Eğer F-testindeki P-değeri  $0,05$ 'ten küçük ise, bu durumda % 95 güvenilirlik seviyesinde iki liken türü ortalamaları arasında belirgin bir fark vardır ve tabloda S olarak gösterilmiştir. ANOVA analizi dışında, eşli t-test de bu amaca uygun bir istatistikî araçtır ve bu test de bu verilere uygulanmıştır ve ANOVA analizi ile aynı sonuçları vermiştir.

Tabloda da görüldüğü gibi, iki liken türü ANOVA sonuçlarına göre Ca, Cl, Cu, Pb ve Zn elementleri için farklı toplama kapasitelerine sahiptirler. Geri kalan elementler için benzer toplama kapasiteleri göstermişlerdir. Baryum, Hg ve Mn dışındaki elementler için, *Parmelia tiliacea*'da elementlerin ortalama konsantrasyonları *Xanthoria p.*'dan yüksek çıkmıştır. Liken özelliklerindeki morfolojik farklar yüzünden *Parmelia tiliacea*'nın akümülyasyon kapasitesi daha yüksektir (Sloof, 1993) ve ayrıca değiştirme kapasitesi ve ligand miktarı gibi kimyasal özelliklerde önem taşımaktadır (Folkeson, 1979).

Literatürde de iki liken türünün toplama kapasitesini karşılaştıran çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birinde ABD'de toplanmış *Parmelia praesorediose* ve *Ramalina stenopara* karşılaştırılmaktadır ve ANOVA sonuçları Th, Sc, Fe ve Zn için türler arasında belirgin bir fark göstermiştir (Thompson ve diğerleri, 1987). Seryum, Hg, Cr, Ir, Cs, Rb, Co, Eu, K ve Sb fark göstermemiştir. İspanya'da yapılan diğer bir çalışmada ise yosun örnekleri *Scleropodium purum* ve *Hypnum cupressiforme* karşılaştırılmıştır (Fernandez ve Carballeira, 2000). İki yosun türündeki As, Co, Cu, Hg ve Zn konsantrasyonlarındaki fark çok önemli değildir. Ancak, ANOVA test ile Al, Ni, Pb ve Fe konsantrasyonlarında belirgin farklar görülmüştür. Berg ve Steinnes (1997)

yaptıkları çalışmada, t- test sonuçlarına göre iki yosun türü Li, Be, Mg, Ca, Zn, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Tb, Hf, Te ve U konsantrasyonlarında fark görmemiştir. İki yosun türünde Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Nb, Mo, Sb, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu, W, Tl, Pb, Th, V, Mn, Rb ve Cd elementleri için belirgin farklar göstermiştir.

#### 4.1.1.2. İki Liken Türünün İnterkalibrasyonu

Yukarıda da bahsedildiği gibi bu test ancak gelecek çalışmalarda yaygın liken türü ulaşılabilir olmadığında çok yararlı olacaktır çünkü bu çalışmada yaygın liken türü her gritte bulunabilmiştir. İnterkalibrasyon faktörlerini belirlemenin yolu, yüksek r (bağıntı katsayısı) değerli  $y=ax+b$  şeklinde bir denklem oluşturmaktır. Bağıntının değeri ANOVA tablosu kullanılarak test edilmiştir. Tablo 4.2'de istatistiki olarak önemli olan değer S, olmayan ise NS ile gösterilmiştir. Her element için denklem parametrelerinin değerleri de Tablo 4.2'de verilmiştir. Tablodan iki türün Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Nd, Rb, Sb ve Ti elementleri için bağıntılı olduğu görülmüştür.

$y=ax+b$  denklemi bu elementler için özellikle geniş çaplı araştırmalarda çok önemlidir (Berg ve Steinnes, 1997). Ancak, Al, As, Au, Ca, Cd, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Hf, Hg, La, Lu, Na, Ni, Pb, Sc, Se, Sm, Ta, Tb, Th, V, Yb ve Zn için belirgin bağıntılar bulunamamıştır. Bağıntı katsayıları veri setindeki büyük varyasyonlar nedeniyle çok düşüktür ve muhtemelen türler konsantrasyonların tüm aralığında doyma etkisi gösterdiğinden lineer olarak bağlantılı değildir. Eğer Xanthoria' daki konsantrasyon doyma seviyesine ulaşırsa Parmelia'daki ters konsantrasyonların fonksiyonu olarak Xanthoria/Parmelia konsantrasyon oranı orijine giden düz çizgi olmalıdır (Sloof, 1993). Örneğin, Sloof'un çalışmasında (1993) Br, Cu, Cd, Cr, Fe, La, Sb, Se ve W için Parmelia'nın Lecanora'ya oranı Lecanora'nın tersi ile orantılıdır ve kesişim noktaları yaklaşık olarak sıfırdır. Bu Parmelia'nın doyma seviyesine geldiğini desteklemektedir. Bu çalışmada da, Hg, Ni, Cu ve Pb doyma etkisi göstermiştir. Bu da, bu elementler için türlerarası kalibrasyonun uygun olmadığını göstermektedir.

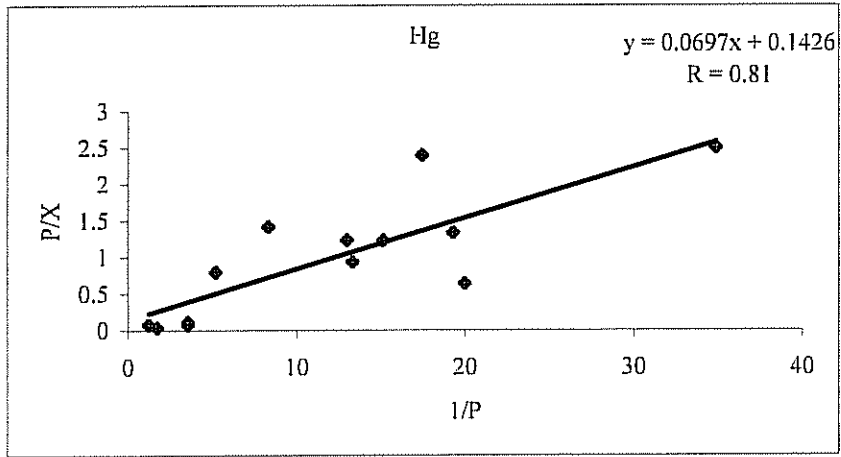
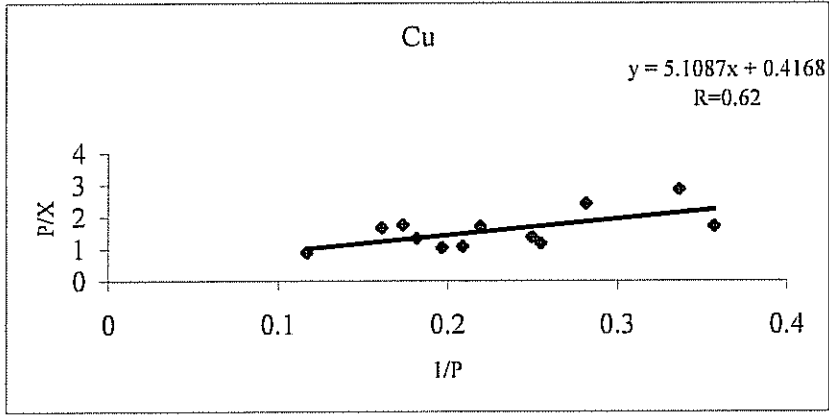
Tablo 4.2. y ve x sırasıyla Xanthoria p. ve Parmelia t.'daki element miktarları olmak üzere  $y=ax+b$  fonksiyonu için bağıntı katsayısı (r) ve parametreler (a,b)

Element	Örnek sayısı	r	a	b	Önem derecesi	Güvenilirlik seviyesi	Xanth./Parm. $\pm$ S. sapma
Al	17	0.38	0.41	1520	NS	% 90 ya da yüksek	1.00 $\pm$ 0.76
As	13	0.44	0.41	1.9	NS	% 90 ya da yüksek	0.86 $\pm$ 0.40
Au	9	0.18	0.22	1.1	NS	% 90 ya da yüksek	1.05 $\pm$ 0.58
Ba	8	0.83	1.79	-35	S	% 90 ya da yüksek	0.98 $\pm$ 0.53
Br	9	0.99	0.49	-1.7	S	% 99	0.35 $\pm$ 0.10
Ca	17	0.15	0.19	1380	NS	%90 ya da yüksek	0.47 $\pm$ 0.46
Cd	15	0.29	0.30	0.14	NS	%90 ya da yüksek	1.02 $\pm$ 0.82
Ce	9	0.16	0.13	1.7	NS	%90 ya da yüksek	0.70 $\pm$ 0.74
Cl	9	0.34	0.27	-7.4	NS	%90 ya da yüksek	0.26 $\pm$ 0.11
Co	9	0.63	0.63	0.075	S	%90	0.75 $\pm$ 0.44
Cr	17	0.70	1.00	-0.47	S	%90 ya da yüksek	1.03 $\pm$ 0.71
Cs	9	0.65	0.72	0.25	S	%90	1.08 $\pm$ 0.65
Cu	12	0.34	0.27	2.9	NS	%90 ya da yüksek	0.70 $\pm$ 0.23
Dy	8	0.34	0.23	0.12	NS	%90 ya da yüksek	0.48 $\pm$ 0.53
Eu	8	-0.14	-0.16	0.084	NS	%90 ya da yüksek	1.22 $\pm$ 1.04
Fe	17	0.51	0.62	520	S	%95	0.99 $\pm$ 0.74
Hf	9	0.54	0.44	0.086	NS	%90 ya da yüksek	0.95 $\pm$ 0.63
Hg	13	-0.33	-1.6	0.33	NS	%90 ya da yüksek	5.26 $\pm$ 7.88
K	17	0.72	0.67	460	S	%90 ya da yüksek	0.85 $\pm$ 0.28
La	17	0.25	0.27	1.3	NS	%90 ya da yüksek	0.79 $\pm$ 0.48
Lu	9	0.19	0.066	0.015	NS	%90 ya da yüksek	0.64 $\pm$ 0.60
Mg	17	0.70	0.76	310	S	%99	1.01 $\pm$ 0.33
Mn	17	0.45	1.14	-1.3	S	%90 ya da yüksek	1.02 $\pm$ 0.91
Mo	7	0.82	0.40	0.084	S	%95	0.67 $\pm$ 0.50
Na	16	0.23	0.25	270	NS	%90 ya da yüksek	1.24 $\pm$ 0.83
Nd	9	0.65	0.40	0.12	S	%90	0.48 $\pm$ 0.28
Ni	12	-0.026	-0.012	3.3	NS	%90 ya da yüksek	1.04 $\pm$ 0.58
Pb	12	0.34	0.13	3.1	NS	%90 ya da yüksek	0.56 $\pm$ 0.38
Rb	9	0.64	0.38	8.7	S	%90	1.00 $\pm$ 0.35
Sb	13	0.48	0.44	0.13	S	%90	0.99 $\pm$ 0.71
Sc	9	0.44	0.46	0.20	NS	%90 ya da yüksek	0.84 $\pm$ 0.57
Se	11	0.25	0.16	0.25	NS	%90 ya da yüksek	1.04 $\pm$ 0.99
Sm	9	0.19	0.13	0.16	NS	%90 ya da yüksek	0.60 $\pm$ 0.61
Ta	4	-0.20	-0.18	0.4	NS	%90 ya da yüksek	1.61 $\pm$ 1.58
Tb	5	0.08	-0.065	0.050	NS	%90 ya da yüksek	1.16 $\pm$ 1.22
Th	9	0.058	0.039	0.63	NS	%90 ya da yüksek	0.90 $\pm$ 0.80
Ti	8	0.73	0.79	12	S	%95	0.85 $\pm$ 0.35
V	17	0.35	0.42	1.4	NS	%90 ya da yüksek	0.69 $\pm$ 0.55
Yb	9	0.22	0.087	0.076	NS	%90 ya da yüksek	0.63 $\pm$ 0.68
Zn	17	0.40	0.33	13	NS	%90 ya da yüksek	0.56 $\pm$ 0.46

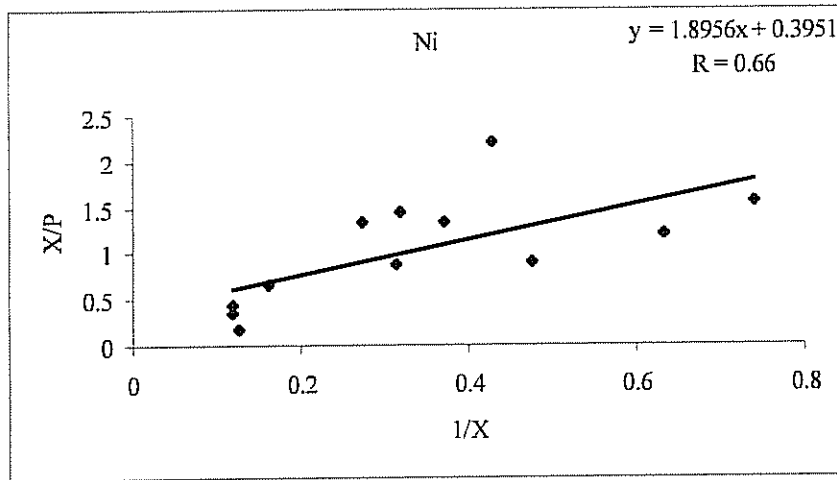
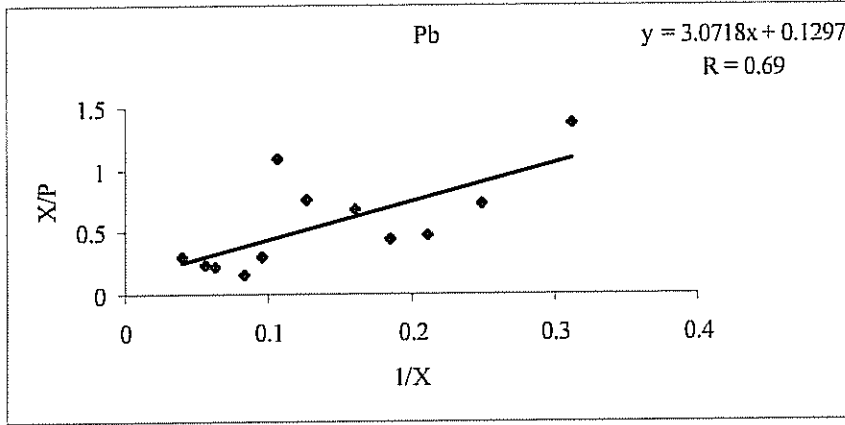


Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü gibi Hg ve Cu için, Xanthoria p. doyma etkisi, Ni ve Pb’de Parmelia tilicea’da doyma etkisi göstermiştir.

Farklı yosun ve liken türleri için interkalibrasyon çalışmaları Folkeson (1979), Boileau ve diğerleri (1982) ve Sloof (1993) tarafından rapor edilmiştir. İlk iki çalışma türlerarası bağıntının önem seviyesini vermemiştir. Verilen kalibrasyon faktörleri türlerarası element konsantrasyonlarının oranı olarak hesaplanmıştır. Folkeson (1979) 4 yosun türü için 0,35 ile 3,2 arasında değişen oranları ve Hylocomium splendens ve Pleurozium schreberi’deki Fe, Cu, Zn, Pb, Ni ve Cd miktarlarına karşılık dört liken türünü rapor etmiştir. Boileau ve diğerleri (1982) üç liken türü ve dört yosun türüne karşılık, Cladonia rangiferina için Fe, Ni, Pb, Ti ve U miktarları için 0,76 ile 3,43 arasında oranlar hesaplamıştır. Sloof (1993)’un çalışmasında elde edilen oranlar As, Cr, Co, Cu, Fe, La, Se, V, W ve Zn’yu de içererek 0,50 (Sb)’den 1,41 (Cd)’ye kadar değişmektedir. Folkeson yaklaşık % 5 standart sapma hesaplamıştır. Veriler muhtemel benzer konsantrasyon değerlerinden oluşmuş setten elde edilmiştir. Boileau ve diğerleri (1982) % 5-30 arasında değişen standart sapmalar bulmuşlardır. Sloof (1993) % 32-80 arasında değişen oranlar sunmuştur. Elementlerin Xanthoria/Parmelia oranları Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu çalışmadaki veriler % 33 (Mg, K, Cu) ile % 150 (Hg) arasında değişen en yüksek varyasyonu göstermiştir. Birim değer civarındaki ortalama oranlar Boileau’ya (1982) göre benzer toplama özellikleri ve tam değiştirilebilirlik göstermektedir. Ancak bizim sonuçlarımız ve Sloof’un (1993) sonuçları göstermiştir ki oranların analizi sadece türler arası bir yorum yapıp yapılamayacağını göstermelidir. Konsantrasyon oranları artan ya da azalan konsantrasyonlarla değişeceğinden ortalama ya da hatta birim oranlar asıl konsantrasyon ilişki değerleri (a,b) ya da oranlardaki eğilimler incelenmeden kullanılamaz. Çeşitli liken türlerinde element toplama özellikleri arasındaki farklar hakkında bilgi edinmek için laboratuvar ve alan deneyleri ile ileri çalışmalar yapılmalıdır.



Şekil 4.1. Ters Parmelia konsantrasyonlarına  $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$  karşı Cu ve Hg için Parmelia/Xanthoria konsantrasyon oranları



Şekil 4.2. Ters Xanthoria konsantrasyonlarına  $(\text{mg kg}^{-1})^{-1}$  karşı Ni ve Pb için Xanthoria/ Parmelia konsantrasyon oranları

Xanthoria ve Parmelia'nın farklı element seviyeleri ile diğer araştırma alanlarında Al, As, Mn, Sb, Sc, Zn, Au, Ca, Cd, Ce, Cl, Cu, Dy, Eu, Hg, La, Lu, Na, Ni, Pb, Se, Sm, Ta, Tb, Th ve Yb için belirgin bir şekilde bağıntılı olabileceği unutulmamalıdır. Bu nedenle, farkı biyoizleme çalışmalarında, ayrı kalibrasyon parametreleri kullanılmalıdır. Uzak alanlardaki biyoizleme çalışmalarında, doyma etkisinin getirdiği problemler olmayabilir.

#### **4.1.2. Atmosferik Element Çökelmeleri için Nicel Biyomonitörler Olarak Likenler ve Ağaç Kabukları**

Bu kısımda, biyomonitör olarak likenlerin nicel tarafı tartışılmıştır. Elementel yorumların detaylarına girmeden önce likenlerin nitelde olduğu gibi nicel biyomonitörler olarak kullanılıp kullanılmayacağını bilmek gerekmektedir. Bu nedenle Bölüm 3.1.3.2'de açıklanan transplant likenler kullanılmaktadır. Örnekleme noktalarından toplanan transplant likenlerdeki element konsantrasyonları Bölüm 3.1.3.3'te anlatılan toplam çökeltme örneklerindeki element konsantrasyonları ile karşılaştırılmıştır.

Bu güne kadar atmosferik çökeltmenin kimyasal ölçümlerle biyoizleme metotlarının nicel olarak karşılaştırılması hakkında çok az yayın vardır. Pilegaard (1979) transplant likenlerde toplanmış Cr, Cu, Fe, Pb ve Zn miktarlarının Danimarka çelik fabrikaları yakınından alınan toplam çökeltme örneklerindeki konsantrasyonlar ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Ancak, Vestergaard ve diğerleri (1986) Pilegaard ile aynı tür ve metotları kullanarak transplant likenlerin toplama miktarlarının toplam çökeltme örneklerindekiyle doğru orantılı olmadığını bulmuştur. Kansanen ve Venetvaara (1991) Finlandiya'daki demir-krom ve çelik fabrikaları yakınlarında kar örneklerindeki çökeltme ve yosunlardaki metal konsantrasyonları arasında log-log lineer bir bağıntı bulmuştur. Berg ve Steinnes (1997) yosun verilerini Mg, Se, Sb, V, Mo, Tl, As, Cd ve Pb için çökeltme hızlarına çeviren  $r^2 > 0,50$  olan regresyon eşitlikleri bulmuşlardır. Sloof (1993), likenlerin Co, Sc ve Zn elementleri için toplam çökeltme ile hava partikül maddeleriyle olduğundan daha belirgin bir ilişki verdiğini bulmuştur.

Elementler liken yüzeyinde kuru partiküller ya da yağ çökeltmedeki asılı ya da çözünmüş materyaller olarak birikirler. Elementler, partikül tutma ya da iyon değişimi, pasif ve aktif hücre içi alışması gibi fizikokimyasal işlemlerle tutulmaktadır (Niober ve diğerleri, 1978; Tyler, 1989). Ancak, likenleri toplama kapasitelerini etkileyen mikroiklim, pH, yağmur miktarı, kirleticilerin kimyasal formları, tolerans, metal yükü,

yaş, büyüme hızı gibi faktörler de vardır (Sloof, 1993). Bu yüzden, arazide bu parametreleri tanımlamak kolay değildir.

Değişen alan şartlarında likenlerdeki element konsantrasyonları ve atmosferik çökeltme arasındaki basit nitel ilişkiyi araştırmak için, transplant likenlerle birlikte toplam çökeltme örnekleri de toplanmıştır ve sonraki kısımlarda tartışılmıştır.

#### **4.1.2.1.Element Seçimi**

Nicel biyomonitörler olarak likenler Mg, K, Na, Fe, Mn, Zn, Cr, V ve Cd'dan oluşan 10 element için yorumlanmıştır. Element seçimini kullanılan teknik ve örnek miktarı ile sınırlandırmaktadır. Aslında, transplant likenlerin miktarı bu çalışmada en önemli dezavantajdır. Son periyot en önemli periyot olduğu halde, hiç *Parmelia tiliacea* ve *Evernia prunastri* toplanamamıştır ve sadece INAA ile analiz edilebilecek miktarda *Xanthoria parietina* elde edilmiştir. Son örnekte element seçimi INAA ile belirlenebilecek elementlerle sınırlanmıştır (Cu, Pb, Ni dahil edilememiştir). Ek olarak, çökeltme örnekleri ICP-AES ve AAS ile analiz edilmiştir. Bu da, ICP-AES'nin INAA'ya göre yüksek olan tayin sınırları, As, Sb, Se ve Hg gibi önemli kirlilik kaynaklı elementlerin belirlenmesini engellemiştir.

#### **4.1.2.2.Yıkanmış ve Yıkanmamış Liken Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması**

Likenlerin atmosferik çökeltme ile nicel karşılaştırıldığı çalışmalarda örnek hazırlaması dikkatle yapılmalıdır. Örneğin, literatürde likenlerin analiz öncesinde yıkanması ya da yıkanmaması konusunda bir tartışma vardır. Bu çalışmanın amacına göre değişmektedir. Ancak, yıkandığında örnekte ne kadar azalma olduğunu önceden bilmemiz gereklidir. Bu çalışmada liken örnekleri yıkanmıştır çünkü;

1. likeni ağaç kabuğundan ayırmak için. Liken yıkanmadığında ağaç kabuğundan ayırmak çok çok zor olmaktadır.
2. bazı örnekleme noktalarında, ağacın yüksek kısımlarında liken bulunmadığı için likenler alt kısımlardan toplanmak zorunda kalınmıştır. Bu nedenle, toprağın katkısı baskındır ve bu katkı azaltılmalıdır.

Yıkama işlemi, metalleri likenden koparmadan toprak partiküllerini temizlemeye yetecek sürede olmalıdır (Yule ve Lloyd, 1984; Gough ve diğerleri, 1988a).

Yıkama işlemi ile ne kadar element kaybı olduğunu anlamak amacıyla, yıkanmamış likenlerin yıkanmış likenlere oranı Tablo 4.3'te verilmiştir. Mn, Zn, Cr, V

ve Cd için konsantrasyon oranları 1'e çok yakındır, bu da bu elementlerin yıkama işleminden etkilenmediğini göstermektedir. Çoğunlukla toprak kaynaklı elementler yıkama işleminden etkilenmektedir.

Tablo 4.3. Üç liken için yıkanmamış/yıkanmış konsantrasyon oranları

Element	Yıkanmamış/yıkanmış ( <i>Xanthoria parietina</i> ) örnek sayısı=3	Yıkanmamış/yıkanmış ( <i>Parmelia tiliacea</i> ) örnek sayısı =3	Yıkanmamış/yıkanmış ( <i>Evernia prunastri</i> ) örnek sayısı =2
Al	8.0 ± 4.9	11 ± 7.5	4.9 ± 0.31
Mg	8.6 ± 3.6	5.3 ± 1.8	4.9 ± 0.30
K	9.2 ± 2.6	4.4 ± 2.4	4.2 ± 0.79
Na	7.3 ± 5.5	14 ± 15	3.6 ± 0.66
Fe	7.4 ± 4.3	6.7 ± 4.3	4.2 ± 0.45
Mn	1.0 ± 0.64	1.9 ± 2.0	0.76 ± 0.13
Zn	1.0 ± 0.31	0.96 ± 0.35	0.86 ± 0.07
Cr	0.95 ± 0.60	0.91 ± 0.60	0.64 ± 0.26
V	1.0 ± 0.12	0.97 ± 0.48	0.77 ± 0.18
Cd	1.2 ± 0.65	1.3 ± 1.7	

Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Rope ve Pearson (1990) tarafından yapılan çalışmada likenler 20 dakika süreyle yıkanmışlardır ve Ca konsantrasyonunda yıkanmış ve yıkanmamış arasında bir fark görülürken sadece nikel yıkanmış örneklerde belirgin derecede azalmıştır. Diğerleri (Al, Ba, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Sr, Ti ve V) için belirgin bir fark görülmemiştir. Saiki ve diğerleri (1997) 32 element içinde Al, K, Na, Se ve Ti elementlerinin yıkama işleminden etkilendiğini gözlemiştir. Başka bir çalışmada, Ca ve K konsantrasyonlarının yıkama ile genellikle azaldığı söylenmektedir (Richardson ve diğerleri, 1995). Kurşun ve kükürt gibi hücre elemanlarına sıkıca tutunan elementlerin konsantrasyonlarının yıkama işlemi ile genelde çok az değişmektedir (Richardson ve diğerleri, 1995; Hale ve Lawrey, 1985).

Bu çalışmada, yıkama işlemi *Evernia p.*'deki toprak kaynaklı elementleri daha az etkilemektedir. Önceki çalışmalar göstermiştir ki yıkama işlemi *Xanthoria p.*' de azalmalara sebep olabilirken *Evernia p.*'deki konsantrasyonlar üzerinde daha az etkilidir (Caniglia ve diğerleri, 1994).

#### 4.1.2.3. Xanthoria parietina

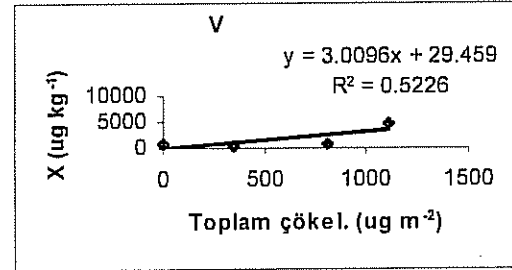
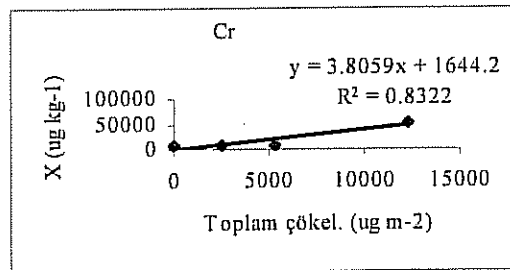
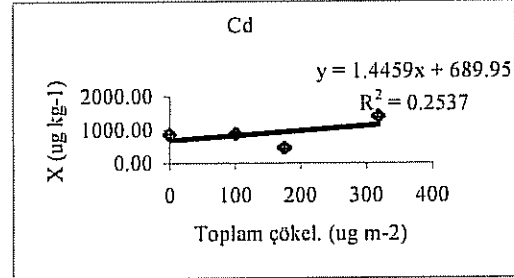
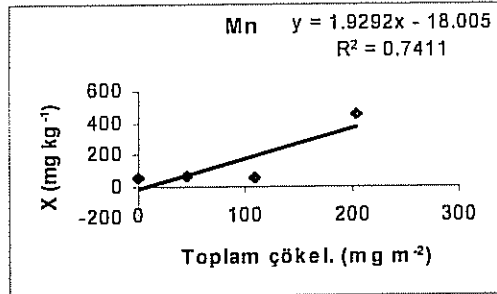
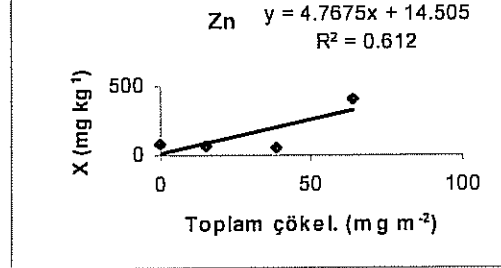
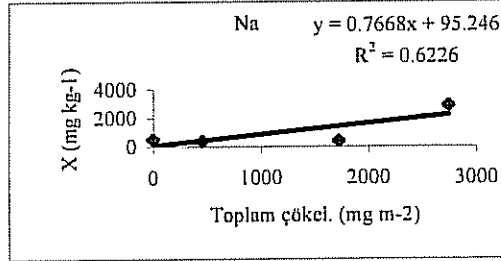
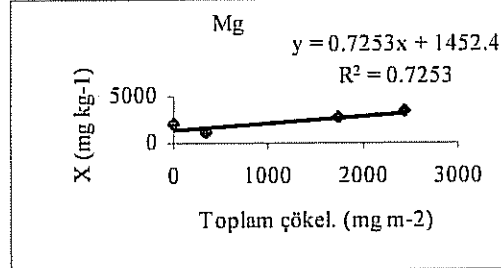
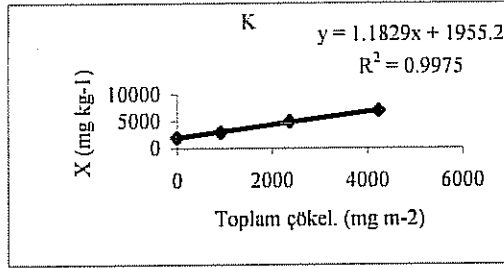
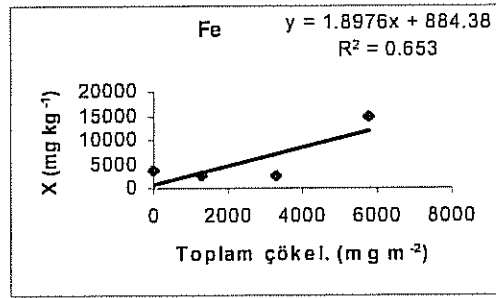
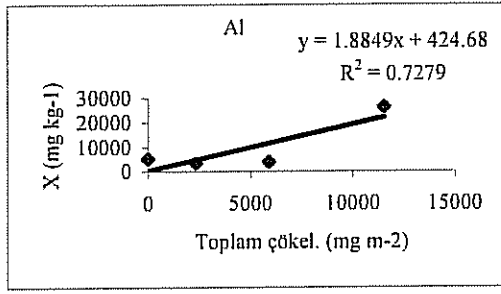
Transplant likenlerler, çökeltme örnekleyicisinden 200 m uzaklıktaki ağaç dallarına asılan 9 transplant çantadan birleştirilmiştir. Transplant liken örneklerinin ve toplam çökeltme örneklerinin analiz sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir. Bir elementin çökeltme konsantrasyonu, elementin toplam çökeltme örneğindeki konsantrasyonu huninin alanına bölünüp ve toplam çökeltme örneğinin hacmiyle çarpılmasıyla bulunmaktadır.

Yıkanmış Xanthoria parietina liken örnekleri için, toplam çökeltmenin liken konsantrasyonlarına karşı dağılım grafikleri Şekil 4.3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi, likenlerin yüksek başlangıç konsantrasyonları yorum yapmayı zorlaştırmaktadır. Bu durumla diğer bilim adamları da karşılaşmışlardır (Sloof, 1993; Sloof, 1995a).11 aylık liken konsantrasyonları artan toplam çökeltme ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 4.4. Yıkanmış transplant liken Xanthoria p. ve toplam çökeltme konsantrasyonları

Element	Havada maruz kalma zamanı							
	0 ay		3 ay		6 ay		11 ay	
	Liken	Çök.	Liken	Çök.	Liken	Çök.	Liken	Çök.
Al	5230	0	3420	2320	3970	5920	26330	11520
Mg	2030	0	1030	340	2700	1740	3320	2430
K	1980	0	2930	920	4910	2380	6910	4230
Na	2030	0	1030	450	2700	1720	3320	2740
Fe	3550	0	2490	1320	2550	3270	14630	5780
Mn	56	0	58	46	54	110	452	200
Zn	82	0	73	16	56	39	410	64
Cr	9600	0	10000	2520	9600	5320	54000	12290
Cd	870	0	890	100	460	175	1400	320
V	870	0	520	350	770	810	4780	1105

Cr, Cd ve V için çökeltme konsantrasyonu birimi :  $\mu\text{g m}^{-2}$  ve liken konsantrasyonu birimi:  $\mu\text{g kg}^{-1}$  diğerleri için sırasıyla  $\text{mg m}^{-2}$  ve  $\text{mg kg}^{-1}$ .



Şekil 4.3. Yıkanmış liken *Xanthoria parietina* ile toplam çökeltme konsantrasyonları arasındaki ilişki



Nicel ilişki aşağıdaki formül ile tanımlanmıştır.

$$L_x = b + mD_x$$

$L_x$ ; element x'in likendeki konsantrasyonu ( $\text{mg kg}^{-1}$  ya da  $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), b; kesişme noktası (~başlama konsantrasyonu), m; denklemin eğimi (toplama faktörü,  $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ),  $D_x$ ; element x'in artan toplam çökmesi ( $\text{mg m}^{-2}$  ya da  $\mu\text{g m}^{-2}$ ). Potasyum ve Cr dışındaki tüm elementler için liken ve çökme konsantrasyonları arasındaki bağıntılar % 90 ve daha yüksek güvenilirlik seviyesinde istatistiki olarak belirgin değildir. Bu beklenmektedir, çünkü örnek sayısı azdır ve noktalar regrasyon çizgisi üzerinde değildir. Ancak, denklemlerin  $R^2$  değerleri liken konsantrasyonları ve çökme değerleri arasında, Tablo 4.4'te de görülebilen yüksek başlangıç değerlerine rağmen Cd dışında güçlü ve orta derecede pozitif ilişki göstermektedir. En yüksek akümüülasyon faktörü Zn daha sonra Cr ve V için elde edilmiştir. En düşük değerler ise Mg ve Na için elde edilmiştir.

Nicel bir ilişki en çok yıkamadan etkilenmeyen elementler için geçerlidir; çünkü liken örnekleri yıkanmıştır fakat toplam çökme örnekleri hala toprak katkısını içermektedir. Potasyum dışındaki tüm elementlerin 3 aylık bekleme süreleri sonundaki konsantrasyonları Şekil 4.3'te gösterildiği gibi başlangıç konsantrasyonundan daha düşüktür. Bu duruma şunlar neden olabilir:

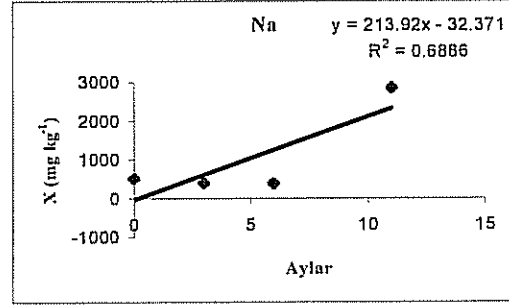
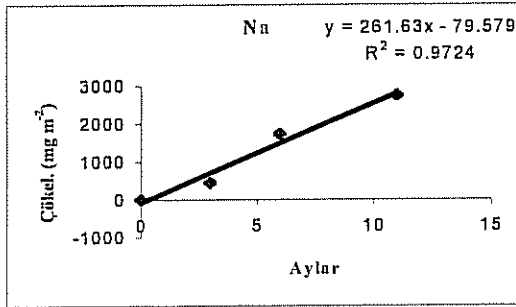
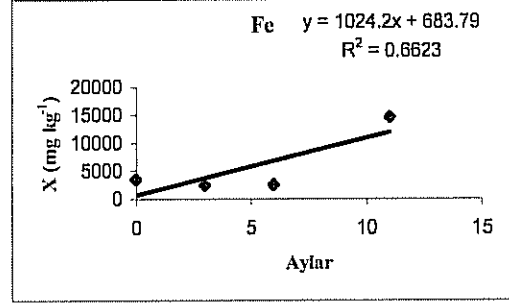
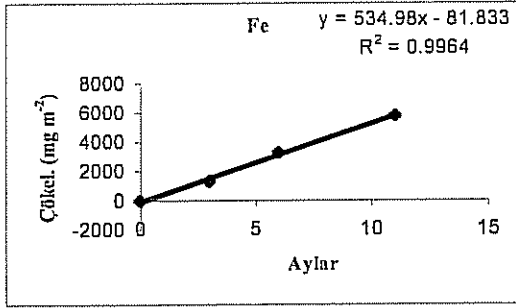
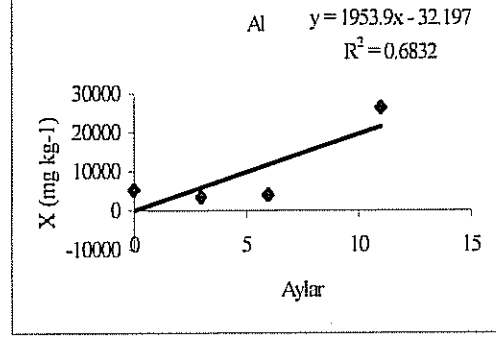
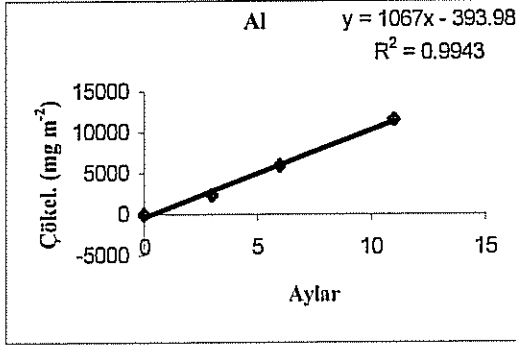
- 1) Kısa toplama süresi. Toplama süreleri çalışılan yerin kirlilik yüküne göre farklılık göstermektedir. Örneğin, Pilegaard (1979)'ın çalışmasında, çelik fabrikaları yakınında likenlerdeki metal konsantrasyonu ve atmosferdeki likenlerin metaller arasında denge kurulması için en az 7 ay önerilmiştir. Sloof (1993) ve Garty (1987) likenlerde başlangıç konsantrasyonu ile hava kirliliğine maruz kalan likenlerin konsantrasyonlarını ayırmak için en az 1 yıllık bekleme süresinin gerekli olduğunu göstermişlerdir. Yosun transplantları için endüstriyel bir şehirde 2 aylık sürenin yeterli olacağı belirlenmiştir (Gailey ve Lloyd, 1986a; Gailey ve Lloyd, 1986b).
- 2) Deneyin başlamasını (Aralık ayı) izleyen ağır yağmur sezonu 21-22 Ocak, 2-5-6 Şubat, 10-11 Mart 1998 tarihlerindeki toplam 220,6 mm ağır yağmurlar muhtemelen liken thallisindeki metalleri çıkarmıştır. Potasyum, Ca ve Mg (makrobesinler) elementlerinin (Wiersma ve diğerleri, 1992) ve diğer elementlerin (Boonpgrub ve Nash III, 1990) ayrıldığı da gözlenmiştir. Makrobesin elementler ölü ya da canlı bitkilerden ayrılarak likenlere transfer olmaktadır (Berg ve diğerleri, 1995). Potasyum bu eğilimi göstermemiştir çünkü K hücre duvarlarındaki geçirgen

bariyerlerin normal olarak içerdığı serbest difüzyon formunda hücre içlerine yerleşmiştir (Buck ve Brown, 1979; Markert, 1993; Tyler, 1989; Tarhanen ve diğerleri, 1996; Branquinho ve diğerleri, 1999). Magnezyum ve Ca'un da bir bölümü sitoplazmada yer almaktadır (Boonpgrub ve Nash III, 1990; Branquinho ve diğerleri, 1999). Genellikle hücre içine yerleşen elementleri kaybetmek zordur. Kalsiyumun bitki ve hayvan hücrelerinin hücre zarlarını dengelediği bilinmektedir (Nieboer ve diğerleri, 1979). Eğer hücre içi  $Ca^{2+}$  bitmiş ise, zar dengesinin ve bütünlüğünün azaldığını gösteren  $K^+$  kaybı da beklenmektedir (Boileau ve diğerleri, 1985).

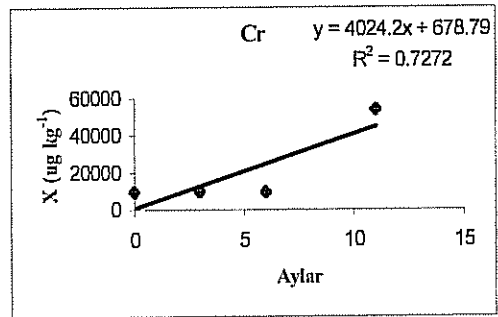
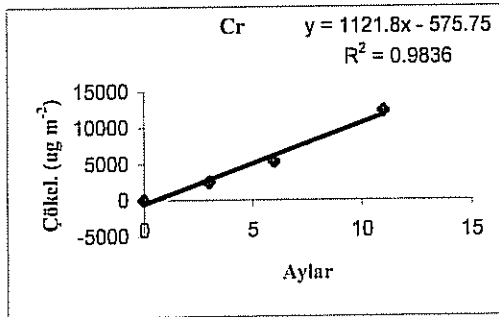
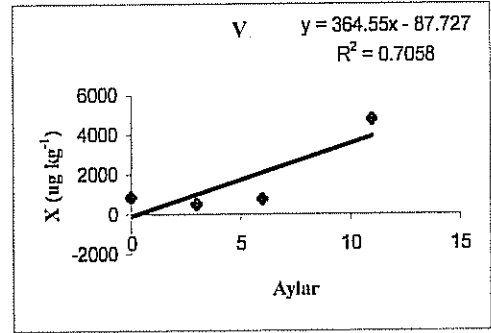
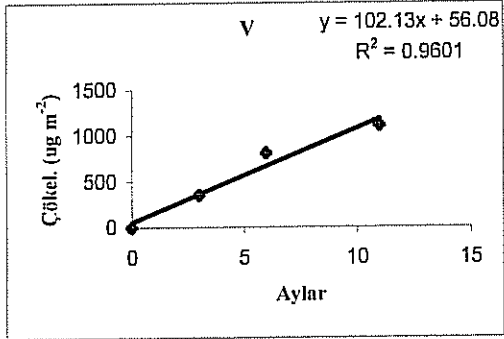
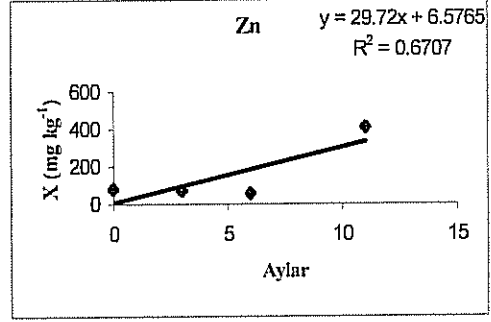
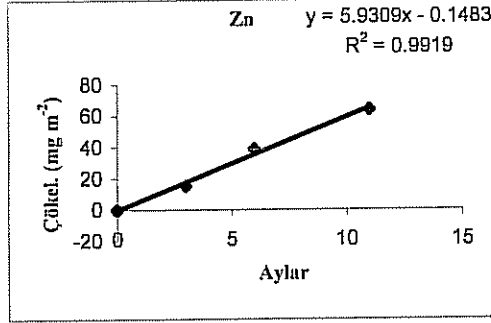
Genellikle 6 aylık liken örneğindeki konsantrasyonlar K ve Mg dışındaki tüm elementler için azalmış ya da çok az artmıştır. Bu davranış başka çalışmalarda da görülmüştür (Sloof ve diğerleri, 1993). Bu zaman diliminde de ağır yağmurlar görülmüştür, en yoğun olduğu zamanlar toplam 179,4 mm ile 17, 19 Mayıs 1998'dir.

Üçüncü periyotta yağışsız günler baskındır ve tüm elementler için liken akümüasyonu artmıştır (yağmur miktarı 119,7 mm). Yağışsız periyot transplant likenlerdeki yüksek başlangıç konsantrasyonlarının sebeplerinden biri de olabilir. Bu likenler dağlık bölgeden (Yamanlar) toplanmıştır ve az kirlenmiş olmaları beklenmiştir. Ancak birincisi Yamanlar dağı İzmir'den gelen kirliliğe açıktır ve ikinci faktör likenler yüksek toplama yaptıkları kuru yaz günlerinde toplanmıştır (Temmuz, 1997). Son periyotta tüm elementlerin akümüasyonu artmıştır. Bu bekleme zamanının uzun olmasından ve yaz aylarında kuru çökkelmenin baskın olmasındandır ve bu durum element alışımın, Boonpragrob ve diğerleri (1989) çalışmasında görüldüğü gibi çoğunlukla kuru çökkelmeden olmasını yansıtmaktadır.

Alüminyum, Fe, Na, Zn, V ve Cr elementlerinin konsantrasyonlarının Xanthoria p.'deki ve toplam çökkelme örneklerindeki değişimleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te ayrı ayrı verilmiştir. Bu elementlerin likenlerde ve artan toplam çökkelme örneklerindeki akümüasyonları, denklemlerin eğiminden çıkarılabilir. Liken birikiminin aylara göre olan grafiğinin eğiminin, artan toplam çökkelmenin aylara göre olan grafiğinin eğimine oranı bu element için yukarıda bahsedilen formülden elde edilen toplama faktörü ile aynıdır. Örneğin, Al için Şekil 4.4'ten 1953,9'un 1067'ye bölünmesiyle bulunan oran 1,83'ü vermektedir. Bu değer Şekil 4.3'te verilen değere yani 1,88'e çok yakındır. Bu likenlerin toplama kapasitesinin gösterilmesinin bir başka yoludur.



Şekil 4.4. Yıkılmış liken *Xanthoria parietina* ve toplam çökme örneklerindeki Al, Fe ve Na'un aylar boyunca değişimi



Şekil 4.5. Yıkanmış liken *Xanthoria parietina* ve toplam çökeltme örneklerindeki Zn, V ve Cr'un aylar boyunca değişimi

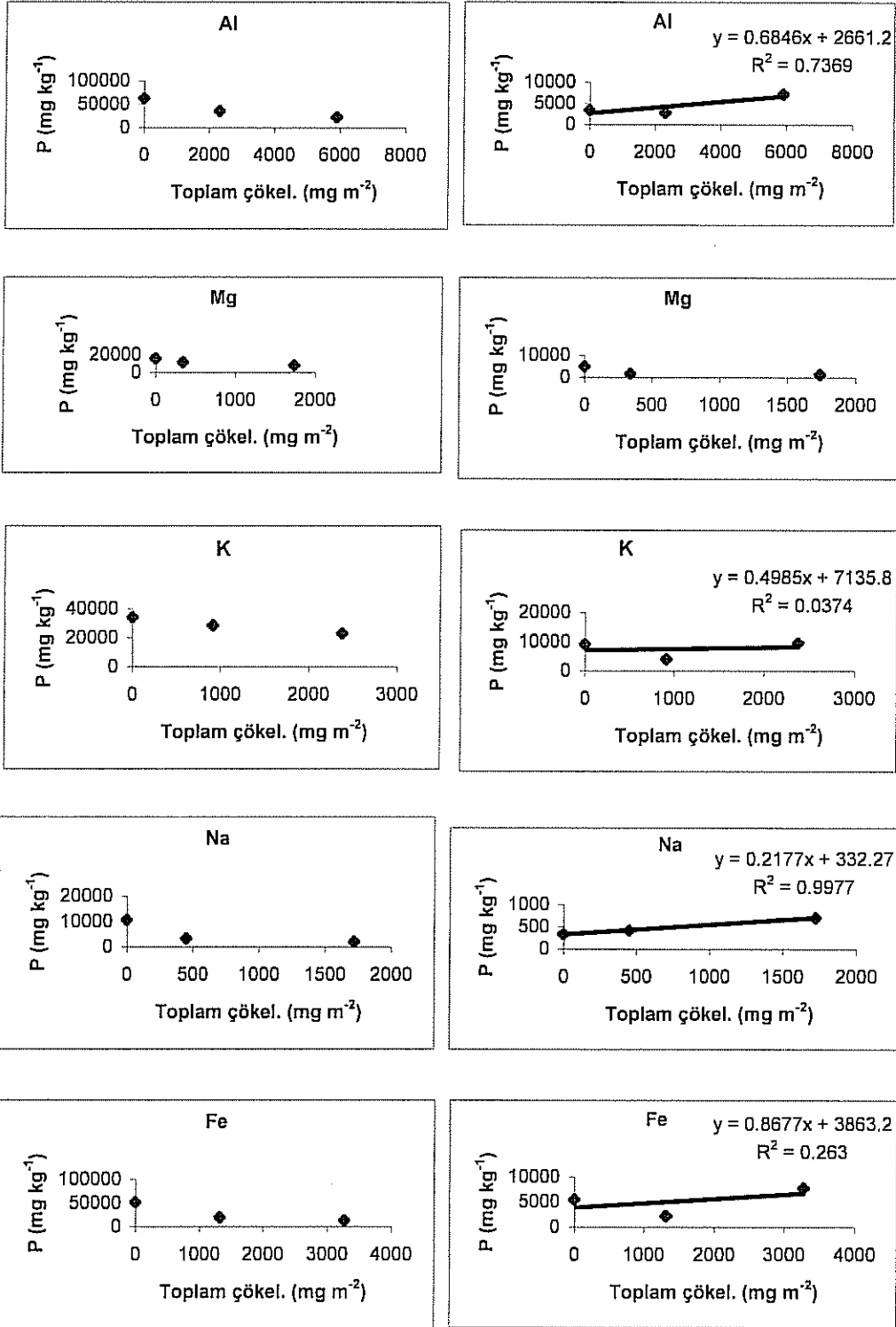
#### 4.1.2.4.Parmelia tiliacea

Son transplant *Parmelia t.* örneği kayıp olsa da, diğer transplantedelerde yıkanmış ve yıkanmamış olarak analiz etmeye yetecek kadar örnek kalmıştır. Yıkanmış ve yıkanmamış verileri toplam çökeltme ile karşılaştırmak için Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilen dağılım grafikleri hazırlanmıştır. Bu iki grafiği karşılaştırılmasıyla görülebilir ki, toprak katkısı 6 aylık örnek konsantrasyonundaki değişimleri örtmüştür. Bu da şu anlama gelmektedir; yıkanmış liken örnekleri son örnek için K ve Mg dışında, konsantrasyonlarda artış göstermişlerdir.

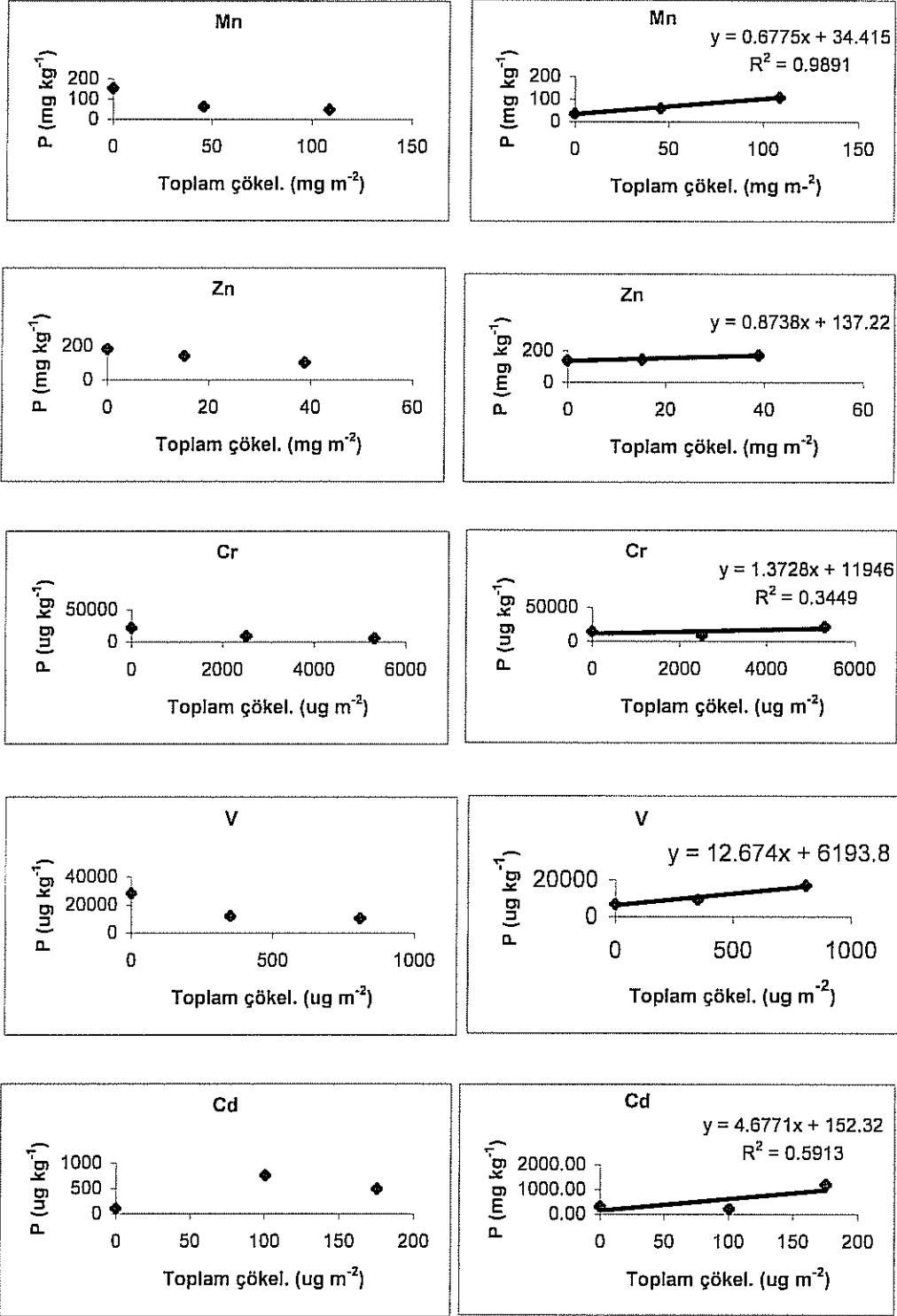
#### 4.1.2.5.Parmelia tiliacea ve Evernia prunastri’nin Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Sadece *Parmelia t.* ve *Evernia p.*’nin toplama kapasitelerini karşılaştırmak uygun olacaktır çünkü son transplant örnekleri yoktur ve eğer transplant *Xanthoria p.*’nin ilk üç örneği transplant *Parmelia t.* ve *Evernia p.* örnekleri ile karşılaştırılırsa, Şekil 4.3’te gösterildiği gibi K ve Mg dışında tüm elementler için *Xanthoria p.*’nin ilk üç örneğinin toplam çökelmeye göre çizilen grafiklerinde iyi eğimler görülmemiştir.

İki likenin toplama kapasiteleri karşılaştırılırken, yukarıda bahsedildiği gibi son periyot yoktur ve yıkanmış transplant likenler kullanılmıştır. Yukarıda bahsedilen formülün parametreleri Tablo 4.5’te verilmiştir. Formüldeki kesim noktası başlangıç konsantrasyonlarını verir ve *m* likenlerin toplama kapasitelerini veren eğimi göstermektedir. Bağıntılar *Parmelia t.*’de Mn, V ve Na dışında ve *Evernia p.*’de Mn dışında bütün elementlerde % 90 güvenirlilik seviyesinde beklenildiği gibi istatistiksel olarak önemli çıkmamıştır.  $R^2$  değerleri K için her iki türde ve Na ve Cd için *Evernia p.*’de dışında yüksek ya da orta değerlerde çıkmıştır.



Şekil 4.6. Yıkanmamış (sol taraf) ve yıkanmış (sağ taraf) *Parmelia tiliacea* Al, Mg, K, Na ve Fe elementleri için toplam çökeltme ile karşılaştırılması



Şekil 4.7. Yıkınmamış (sol taraf) ve yıkınmış (sağ taraf) *Parmelia tiliacea* Mn, Zn, Cr, V ve Cd elementleri için toplam çökeltme ile karşılaştırılması

Tablo 4.5. *Parmelia tiliacea* ve *Evernia prunastri*'nin toplama kapasitelerinin karşılaştırması

Element	<i>Parmelia tiliacea</i>				<i>Evernia prunastri</i>			
	R <sup>2</sup>	m	b	Başlama Kons. (liken)	R <sup>2</sup>	m	b	Başlama Kons (liken)
Al	0.74	0.68	2661	3510	0.93	0.11	130	1590
Mg					0.62	0.56	1100	1460
K	0.037	0.49	7136	9270	0.078	0.15	2545	2970
Na	0.99	0.22	332	340	0.0061	0.0023	278	300
Fe	0.26	0.87	3863	5500	0.89	0.72	1080	1370
Mn	0.99	0.68	34.4	37	0.98	0.093	35.5	36
Zn	0.94	0.87	137	140				
Cr	0.34	1.37	11950	15000	0.74	0.54	5620	6140
V	0.96	12.7	6194	6900	0.81	2.3	5110	5400
Cd	0.59	4.6	152	320	0.22	1.5	250	370

Cr, Cd ve V için, liken konsantrasyonu birimi :  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , diğerleri için  $\text{mg kg}^{-1}$

Bu denklemler liken ve toplam çökeltme konsantrasyonlarının verilen aralıklarında *Parmelia t.*'de Mn, Zn, Cr, V ve Cd için, *Evernia p.*'de Mn, Cr ve V için nicel amaçlar için kullanılabilir olacaktır.

İki liken türünü toplam çökeltmedeki toplama kapasitelerine göre karşılaştırabiliriz. *Parmelia t.* tüm elementler için yüksek toplama kapasitesi göstermiştir. İki liken türü için de V toplama kapasitesi en yüksek, Na en düşük olan elementtir. *Parmelia t.*'deki V ve Cd toplama kapasiteleri, kısa süreli bekleme zamanına rağmen *Xanthoria p.*'ninkinden daha yüksek çıkmıştır. *Parmelia t.*'nin toplama kapasitesi kısım 4.1.1.1.'de bahsedildiği gibi çoğu element için *Xanthoria p.*'nin toplama kapasitesinden yüksektir.

Caniglia ve diğerleri (1994) tarafından yapılan çalışmada, *Evernia p.*'nin atmosferik kirliliği izlemede kullanılabilir kapasiteye sahip olduğu saptanmıştır, çünkü hem uzun hem de kısa periyotta iyi bir yaşam statüsü ile, doyma noktasına ulaşmadan hassas tepki vermektedir. Aslında *Evernia p.* istisnai bir türdür çünkü fructicose likenlerin hava kirliliğini en az tolere edebilen likenler olduğu bilinmektedir. Fakat *Evernia p.* bazı dezavantajlara sahiptir; sadece çok yükseklerde (>600m) ve az kirlenmiş alanlarda bulunabilmektedir. Türler arasındaki konsantrasyon değişimlerinin bazıları çevresel etkiyle açıklanabilmektedir. Türler arasında bulunan büyük doğal farklar ve morfolojik farklar hala çok büyük önem taşımaktadır. Değişirme kapasitesi ve ligant miktarı gibi kimyasal özellikler de çok önemlidir (Folkeson. 1979). *Parmelia t.*'nin



toplama kapasitesi morfolojisinden çok etkilenmektedir çünkü o bir foliose (yaprağımsı) likendir buna karşın Evernia p. fructicose (çalımsı) likendir. Bu durum, bu konuda çalışan diğer araştırmacılarca da desteklenmektedir (Calvelo ve diğerleri, 1997).

#### 4.1.2.6. Ağaç Kabuğu

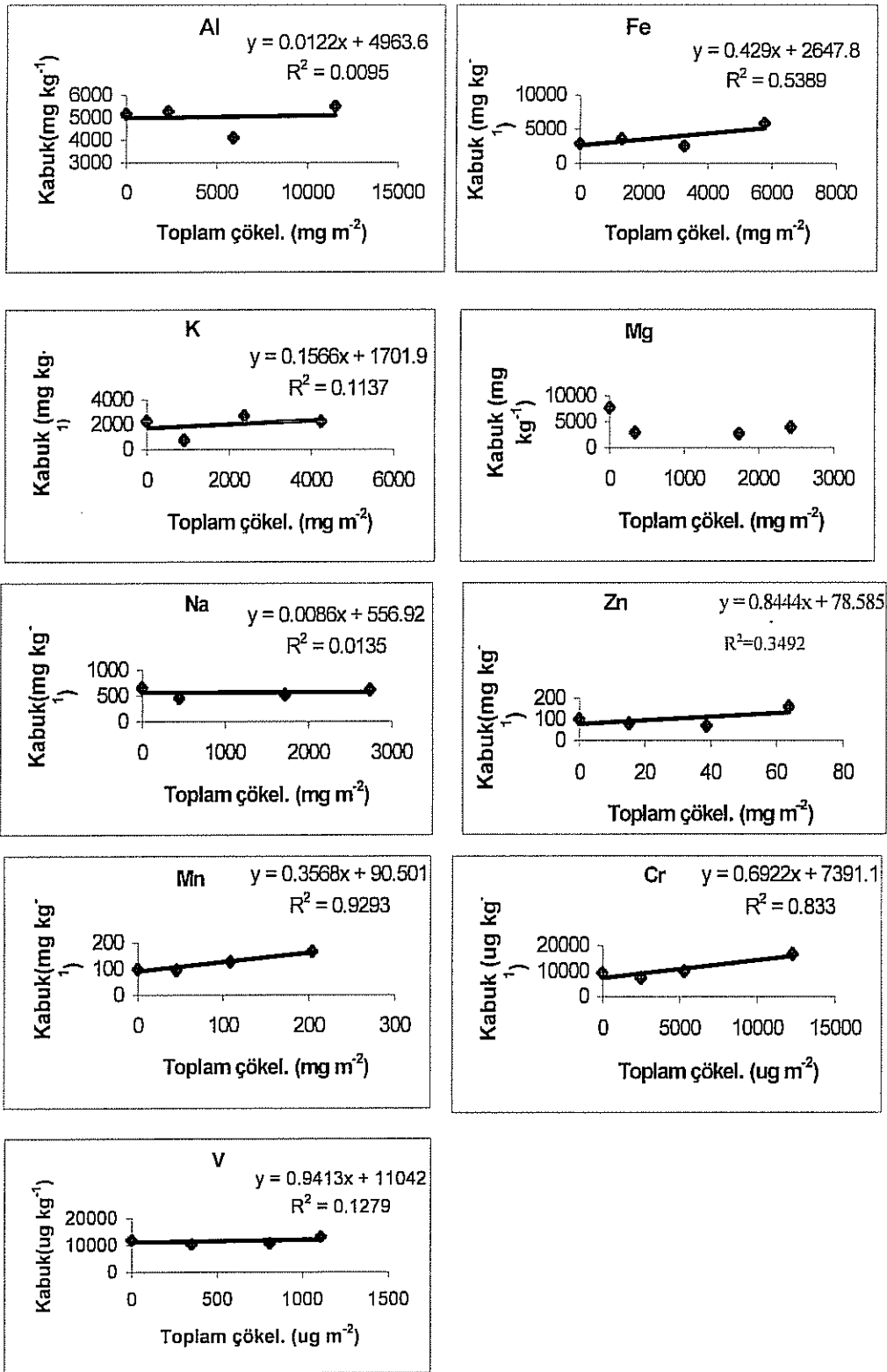
Transplant Xanthoria parietina sübratı olan çıplak ağaç kabuğunun dış kısmı (ahlat) diğer likenlerle aynı bekleme periyodundan sonra, liken dışındaki farklı biyomonitör organizmaların toplama kapasitelerini görmek için analiz edilmiştir. Kabukların bekleme zamanları ve çökeltme değerlerinin sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir. Likenlerdeki gibi başlangıç konsantrasyonları çok yüksektir.

Tablo 4.6. Ağaç kabuğu ve toplam çökeltme konsantrasyonları

Element	Maruz kalma zamanı							
	0 ay		3 ay		6 ay		11 ay	
	Kabuk	Çök.	Kabuk	Çök.	Kabuk	Çök.	Kabuk	Çök.
Al	5180	0	5285	2320	4110	5920	5520	11520
Mg	7770	0	3030	340	2750	1740	3990	2430
K	2290	0	745	920	2700	2380	2250	4230
Na	660	0	460	450	530	1720	620	2740
Fe	2950	0	3650	1320	2580	3270	5860	5780
Mn	100	0	96	46	127	110	170	200
Zn	100	0	82	16	70	39	160	64
Cr	9300	0	7500	2520	10000	5320	16700	12290
V	12000	0	10400	350	10700	810	13200	1105

Cr ve V için çökeltme konsantrasyonu birimi:  $\mu\text{g m}^{-2}$  ve liken konsantrasyonu birimi :  $\mu\text{g kg}^{-1}$  değerleri için sırasıyla  $\text{mg m}^{-2}$  ve  $\text{mg kg}^{-1}$

Ağaç kabuğu ve toplam çökeltme arasındaki ilişkiyi veren dağılım grafikleri Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Bağlıntılar, Al, Mg, K, Na, Fe, Zn ve V elementleri için % 90 ve daha yüksek güvenilirlik seviyelerinde istatistiki olarak belirgin değildir.  $R^2$  değerleri Al, K, Na, V ve Mg için düşüktür. Ağaç kabukları Parmelia t. ve Evernia p. ile karşılaştırıldığında uzun periyotlara maruz bırakıldığı halde toplama faktörleri daha düşüktür. En yüksek toplama faktörü V için, en düşük olanı da Na için bulunmuştur ve Parmelia t.'deki gibi Mg ve toplam çökeltme arasında negatif bir ilişki bulunmuştur. Eğrilerin kesişme noktaları başlangıç konsantrasyonlarına çok yakındır. Bu denklemler Fe, Zn, Mn ve Cr elementleri için nicel amaçlarla kullanılabilir çünkü ağaç kabuklarına yıkama işlemi uygulanmamıştır.



Şekil 4.8. Ağaç kabuğu ve toplam çökeltmedeki konsantrasyonların ilişkisi

#### 4.1.2.7. Üç Türün İyon Toplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Biyozileme hakkında olan çalışmalar çoğunlukla element çökmesine dayanmaktadır. Flor haricinde, anyonların ve amonyum iyonlarının atmosferik çökmesi nadiren çalışılmıştır ve sonuç olarak asidik çökme ile ilgili az bir bilgi likenoloji araştırmalarından ulaşılabılır durumdadır (Boonpragob ve diğerleri, 1989). Nitrat ve  $SO_4^{2-}$  gibi anyonlar, yaygın hava kirleticileri  $SO_2$  ve  $NO_x$  oksidasyonu sonucu oluşan ana iyonlardır. Çıkarılabilen anyonların birikimlerini çalışmak likenoloji literatüründe likenlerin toplam çökmeden anyon alma yetenekleri üzerine önemli bilgiler sağlamaktadır. Literatürde, Boonpragob ve diğerleri (1989) tarafından Kaliforniya'daki kuraklık periyodu süresince bir liken türünün (*Ramalina menziesii*) iyonlar için çalışıldığı sadece bir çalışma vardır. Katyonların aksine, anyon alımı aktif enerjiye bağlıdır (Richardson ve diğerleri, 1984). Ek olarak, katyonların aksine, anyon alımı daha yavaştır ve doyma, saatler sonra, çoğu katyondan daha düşük konsantrasyonlarda olmaktadır (Boileau ve diğerleri, 1985).

Yeterli yıkama ile, tüm hücre dışına bağlı iyonları ayırmak önemlidir. Boonpragob ve diğerleri (1989), çalışmalarında, Kaliforniya'nın güney bölgelerinde 200 mg'lık örnekler toplamışlar ve her örneği 20 ml deiyonize su içerisine koyarak yıkamış ve steril pipet ile 30 saniye karıştırmışlardır. Bu prosedür, hücre duvarlarının değişim alanlarında bulunan iyonların ana kısmını değil de yüzeyde birikmiş iyonları ya da haricen hücreler arasında tutulmuş iyonları uzaklaştırmaktadır. Bizim 1,5 saatlik ultrasonik su banyosunda çalkalayarak ayırma zamanımız hücre duvarlarında tutulan iyonların büyük bir kısmını çıkarmak için daha iyidir. 5 saat de denenmiştir ama çalkalama zamanı 1,5 saatten 5 saate artırıldığında anyon konsantrasyonlarında belirgin bir artış olmamıştır.

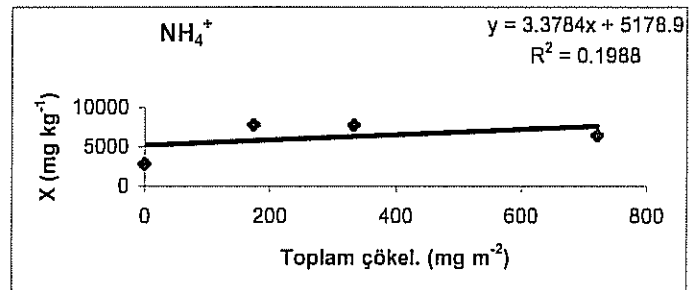
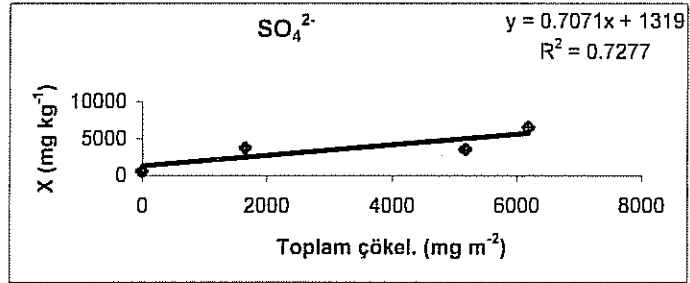
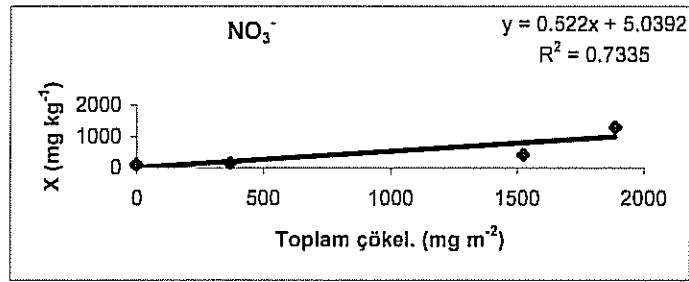
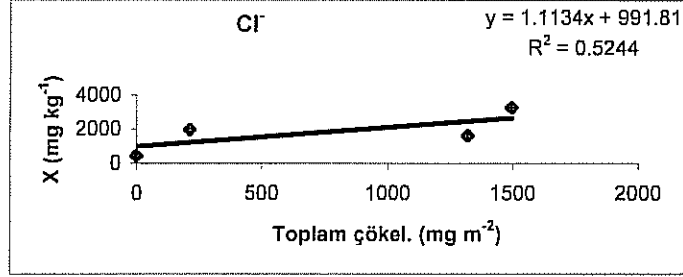
Liken *Xanthoria parietina*'daki  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NH_4^+$  iyonlarının transplantasyon periyodu süresindeki konsantrasyonlarının artan toplam çökelmeye karşı değişimi Şekil 4.9'da gösterilmiştir ve transplant liken örneklerinin ve artan toplam çökme analizlerinin sonuçları Tablo 4.7'de verilmiştir. Bağıntılar % 90 ya da daha yüksek güvenilirlik seviyelerinde istatistiksel olarak önemli değilse de, başlangıç konsantrasyonları likenlerdeki element çökmesindeki gibi yüksek değildir. Denklemlerin  $R^2$  değerleri  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  ve  $SO_4^{2-}$  için oldukça iyidir fakat  $NH_4^+$  için değildir. Denklemlerin kesme noktaları *Xanthoria parietina*'daki elementsel çökmede olduğu gibi başlangıç noktalarına yakın değildir. En yüksek toplama faktörleri  $NH_4^+$  ve

sonra  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  için bulunmuştur. Klor,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$ 'in toplam çökelmeleri ikinci transplantasyon periyodunda (18 Mart-17 Haziran 1998) diğer periyotlardan yüksek olduğu halde, iyonların liken tarafından alınması azalmıştır. Bu durum yine muhtemelen bu periyottaki fazla yağın yağmurlar nedeniyledir (Boonpragob ve diğerleri, 1989). Buna karşın son periyot süresince toplam çökeltme ikinciden daha düşüktür, liken alımı çok yüksektir. Bu gözlem V, Na ve Mg elementleri için görülmüştür. Kuru çökeltme yaz aylarında baskındır ve bu durum Boonpragob ve diğerlerinin (1989) çalışmalarındaki gibi çoğunlukla kuru çökeltmeden olan alımı yansıtmaktadır. Biriken iyonların ana kaynakları, yanmadan ve endüstriyel işlemlerden oluşan aerosoller, deniz aerosollerini, toprak partiküllerini ve likenin kendisini içermektedir.

Tablo 4.7. Liken *Xanthoria parietina*'daki iyon ve toplam çökeltme konsantrasyonları

Element	Maruz kalma zamanı							
	0 ay		3 ay		6 ay		11 ay	
	Liken	Çök.	Liken	Çök	Liken	Çök	Liken	Çök
$\text{Cl}^-$	445	0	1980	213	1630	1320	3285	1500
$\text{NO}_3^-$	110	0	160	370	430	1525	1300	1900
$\text{SO}_4^{2-}$	615	0	3760	1650	3580	5180	6525	6190
$\text{NH}_4^+$	2840	0	7815	170	7760	330	6455	720

Çökeltme konsantrasyon birimi :  $\text{mg m}^{-2}$  ve liken konsantrasyon birimi:  $\text{mg kg}^{-1}$



Şekil 4.9. Liken *Xanthoria parietina*'daki iyon konsantrasyonları ile toplam çökelme arasındaki ilişki

İyonların kimyasal formları incelendiğinde, likenlerde sülfat ve nitrat iyonlarının asit formunda olmadığı görülmüştür. Bu iyonlar ya nötralize olmuştur ya da deniz tuzu partikülleriyle ilişkilidir. Liken ekstraktlarının ortalama pH'ları 7,46 olduğu halde, doğal likenin pH'ı 4,6 civarındadır (Richardson, 1984). Çökelme örneklerinin de topraktan gelen  $\text{CaCO}_3$ 'ün muhtemel nötralizasyonu ile ortalama pH'ı 7,23'tür. Bu gözlem çökelme örneklerindeki Ca ve  $\text{SO}_4^{2-}$  arasındaki bağıntılara bakarak onaylanmıştır. Sülfat ve Ca ( $r=0,38$ ;  $n=48$ ;  $p<0,01$ ),  $\text{NO}_3^-$  ve Ca ( $r=0,46$ ;  $n=45$ ;  $p<0,01$ ) arasındaki bağıntılar Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8. İyonlar ve toplam çökelme örneklerinin çözünebilen kısımlarındaki elementler arasındaki ikili bağıntı katsayıları

	Ca	Mg	Na	Na (deniz)	K	Cl <sup>-</sup>	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$
Ca	1									
Mg	0.79	1								
Na	0.51	0.70	1							
Na (deniz)	0.33	0.34	0.15	1						
K	0.55	0.77	0.98	0.081	1					
Cl <sup>-</sup>	0.23	0.32	-0.013	0.86	-0.014	1				
$\text{NO}_3^-$	0.46	0.34	0.19	0.54	0.21	0.43	1			
$\text{SO}_4^{2-}$	0.38	0.26	0.044	0.65	0.063	0.63	0.43	1		
$\text{NH}_4^+$	0.016	-0.027	-0.007	-0.21	0.0031	-0.13	0.046	-0.014	1	
$\text{H}^+$	-0.056	0.29	0.032	0.058	0.10	0.35	0.14	0.094	-0.10	1

Nispeten iyi bağıntı katsayıları  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$ 'ın çoğunlukla Ca bileşiği formunda olduğunu göstermektedir veya deniz orijinlidirler. Ancak, Ca diğer toprak elementleri Na, Mg ve K ile de yüksek oranda ilişkilidir; Na-Ca ( $r=0,51$ ;  $n=49$ ;  $p<0,01$ ), Mg-Ca ( $r=0,79$ ;  $n=49$ ;  $p<0,01$ ), K-Ca ( $r=0,55$ ;  $n=49$ ;  $p<0,01$ ). Amonyum iyonunun, toplam çökelme örneklerinin çözünen kısmında incelenen diğer iyonların hiçbiri ile iyi korelasyonları bulunmamaktadır. Bu asidik anyonlar, onların da denizden geldiğini gösteren  $\text{Cl}^-$  ile iyi bağıntılar vermektedir [ $\text{Cl}^-$ - $\text{NO}_3^-$  ( $r=0,43$ ;  $n=44$ ;  $p<0,01$ );  $\text{Cl}^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r=0,63$ ;  $n=63$ ;  $p<0,01$ )]. Sodyum, Cl ve Mg da deniz tuzu aerosollerinden gelmektedirler. Çünkü Cl-deniz tuzundan gelen Na ( $r=0,86$ ;  $n=28$ ;  $p<0,01$ ), Cl-Mg ( $r=0,32$ ;  $n=47$ ;  $p<0,01$ ) arasındaki bağıntı katsayıları yüksektir. Deniz tuzu Na konsantrasyonları, Ca deniz tuzu partiküllerinden geliyor olsa da çünkü kalsiyum Cl ile bağıntı vermektedir ( $r=0,23$ ;  $n=47$ ;  $p<0,01$ ) toprak için referans element olarak alınarak

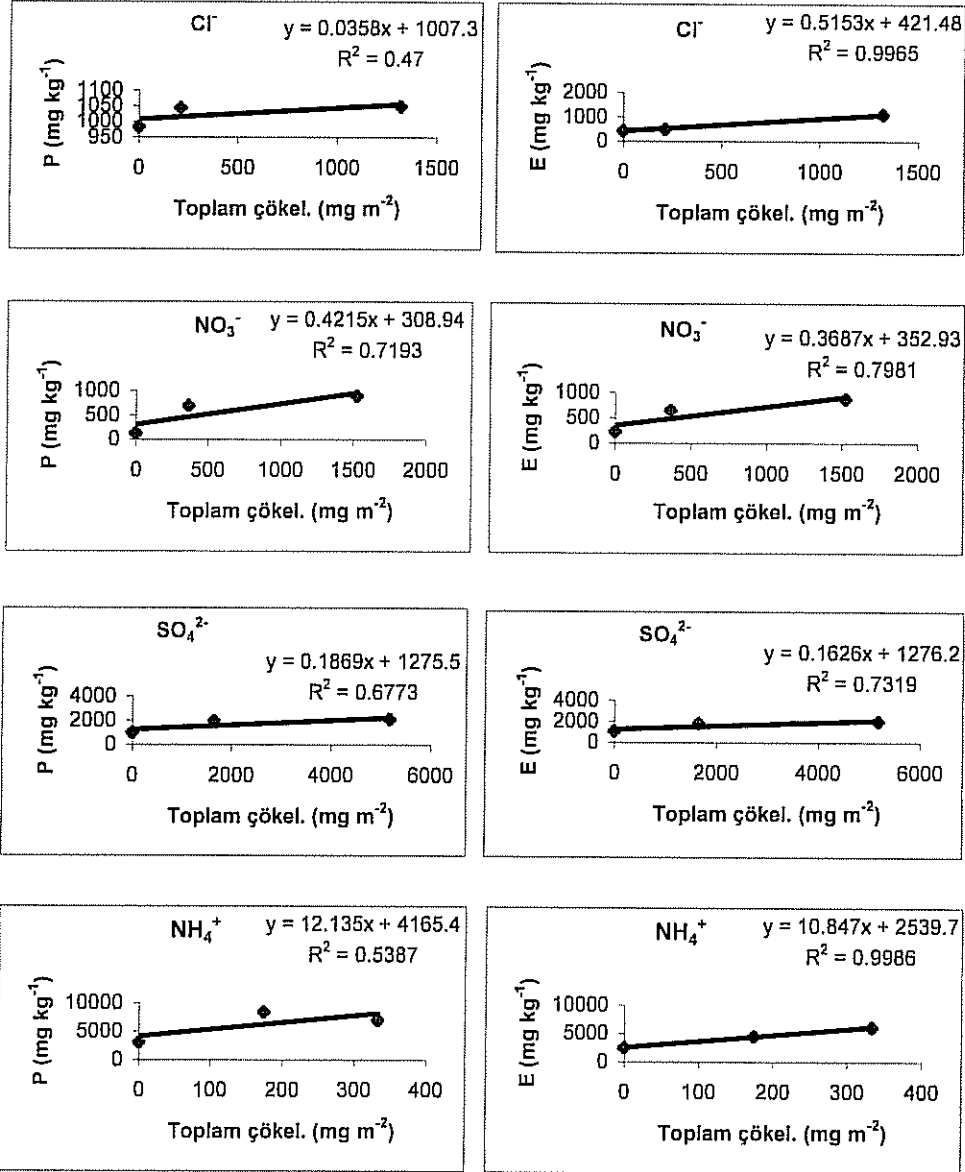
hesaplanmıştır. Son periyot hariç, transplantasyon periyodu süresince likenler *Parmelia tiliacea* ve *Evernia prunastri*'deki  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NH}_4^+$  iyonlarını konsantrasyonlarına karşı artan toplam çökeltme grafiği iki likenin toplama kapasitelerini karşılaştırmak için Şekil 4.10'da gösterildiği gibi çizilmiştir. Yukarıda sözü edilen eşitliğin parametreleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Kesme noktası denklemden elde edilen başlangıç konsantrasyonunu vermektedir ve m de denklemin liken türlerinin toplama kapasitesi olan eğimi göstermektedir.

Tablo 4.9. İyonlar için *Parmelia tiliacea* ve *Evernia prunastri*'nin toplama kapasitelerinin karşılaştırması

Element	<i>Parmelia tiliacea</i>				<i>Evernia prunastri</i>			
	$R^2$	m	B	Başlangıç konst. (liken)	$R^2$	m	b	Başlangıç konst. (liken)
$\text{Cl}^-$	0.47	0.036	1007	983	0.99	0.51	421	441
$\text{NO}_3^-$	0.72	0.42	309	133	0.80	0.37	352	229
$\text{SO}_4^{2-}$	0.68	0.19	1276	1013	0.73	0.16	1276	1076
$\text{NH}_4^+$	0.54	12	4165	3133	0.99	11	2540	2503

Çökeltme konsantrasyon birimi:  $\text{mg m}^{-2}$  ve liken konsantrasyon birimi:  $\text{mg kg}^{-1}$

Başlangıç konsantrasyonları likenlerdeki element çökeltmesindeki gibi yüksek değildir. Ancak, bağıntılar % 90 ve daha yüksek güvenilirlik seviyelerinde *Parmelia t.*'deki tüm iyonlar ve *Evernia p.*'deki  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  için istatistiksel olarak önemli değildir. Denklemlerin  $R^2$  değerleri  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları ve  $\text{NH}_4^+$  iyonu için *Xanthoria p.*'nin tersine iyidir. Ancak elde edilen denklemleri *Xanthoria p.*'den de son periyotta elde edilen verileri atarak karşılaştırmak daha iyi olacaktır. Bu nedenle, üç liken türünün toplama kapasitelerini nicel olarak karşılaştırmak için, *Xanthoria p.* için yeni bir tablo oluşturulmuştur ve Tablo 4.10'da verilmiştir. Bu tablodan en yüksek toplama faktörünün yine  $\text{NH}_4$  için elde edildiği sonra  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NO}_3^-$  'ın geldiği görülmüştür. Fakat  $R^2$  değerleri ve  $\text{Cl}^-$  iyonu için toplama faktörü azalmıştır ve  $\text{NH}_4^+$ 'nın liken *Xanthoria p.*'deki toplama değeri Şekil 4.9'la karşılaştırıldığında artmıştır. Liken *Xanthoria p.*'deki  $\text{NH}_4^+$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonlarının toplama faktörleri, diğer liken türlerinden daha yüksektir fakat  $\text{NO}_3^-$  iyonunun toplama faktörü diğerlerinden düşüktür.



Şekil 4.10. Liken *Parmelia t.* ve *Evernia p.*'daki iyonların konsantrasyonları ile toplam çökelme arasındaki ilişki



Klor iyonu için toplama faktörleri *Xanthoria parietina* ve *Evernia p.*'da karşılaştırılabilir değerdedir ancak *Parmelia t.* bu iyon için en düşük toplama faktörüne sahiptir. *Evernia p.* ve *Parmelia t.*'nin toplama kapasiteleri karşılaştırıldığında, *Evernia p.*  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{NH}_4^+$  iyonları için daha düşük toplama kapasitelerine ancak  $\text{Cl}^-$  iyonu için daha yüksek değere sahiptir. Tablodan görüldüğü gibi *Evernia p.* için en yüksek toplama faktörleri yine  $\text{NH}_4^+$  için ve sonra  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  için bulunmuştur. *Parmelia t.* için en yüksek toplama faktörü  $\text{NH}_4^+$  için fakat sonra  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ve  $\text{Cl}^-$  için bulunmuştur.

Sonuç olarak *Xanthoria p.*'nin toplama kapasiteleri  $\text{NH}_4^+$  iyonu dışındaki iyonlar için diğer türler içerisinde en yüksektir. Kantitatif amaçlar için *Xanthoria p.*'deki  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  için elde edilen denklemler kullanılabilir. Amonyum için Tablo 4.10'daki ve diğer türler için Tablo 4.9'daki denklemler, iki liken için verilen konsantrasyon aralıkları ve toplam çökeltme örnekleri için kullanılabilir.

Tablo 4.10. Son transplantasyon periyodu çıkartılan *Xanthoria parietina*'nın iyonlar için akümülyasyon sonuçları (Çökeltme konsantrasyon birimi:  $\text{mg m}^{-2}$  ve liken konsantrasyon birimi:  $\text{mg kg}^{-1}$ )

Element	Xanthoria parietina			Başlangıç konst. (likens)
	$R^2$	m	b	
$\text{Cl}^-$	0.19	0.50	1096	445
$\text{NO}_3^-$	0.99	0.22	95	110
$\text{SO}_4^{2-}$	0.51	0.47	1571	615
$\text{NH}_4^+$	0.76	15	3608	2840

## 4.2. Verilere Genel Bakış

### 4.2.1. Verinin İstatistiksel Özeti

Türkiye'nin Ege Bölgesi'nden toplanan 234 liken örneğindeki elementlerin konsantrasyonları analiz edilmiştir. Ancak, tezin bu kısmında sadece yaygın türden elde edilen verilerin yorumlanması için 145 *Xanthoria parietina* liken örneğinin konsantrasyonları sunulmuştur. Veriler ayrıca literatürde de bir liken türü kullanılarak verilmiştir, bazen önceki kısımlarda da tartışıldığı gibi element konsantrasyonları farklı liken türlerinde değişebilmektedir. Verilerin diğer kısmı bu tezin alanı içerisindeki farklı amaçlar için kullanılmıştır. Örneklerin seksen tanesi INAA tekniği ile ve 65 tanesi de ICP-AES tekniği ile analiz edilmiştir.

Tüm liken veri (*Xanthoria parietina*) setinden elde edilen element konsantrasyonlarının istatistiksel özeti, örnek sayısı, standart sapma ile ilişkilendirilmiş aritmetik ve geometrik ortalama, aralık ve medyan Tablo 4.11'de verilmiştir.

En yüksek aritmetik ve geometrik ortalama değerleri liken örneklerindeki potasyuma aittir. Potasyumun önemli bir kısmı liken metabolizmasından gelmektedir çünkü potasyum fosfor ile birlikte likenler için önemli bir gıda elementidir (Wiersma ve diğerleri, 1992; Bennett ve Wetmore, 1997; Rahn ve Huang, 1999). Aritmetik ve geometrik ortalamalar düşünüldüğünde alüminyum ikinci gelmektedir. Beş en yüksek konsantrasyonlu elementin azalan aritmetik ortalama sıralaması şöyledir: K>Al>Ca>Fe>Mg. Beş en düşük konsantrasyonlu elementin artan aritmetik ortalama sırası şöyledir: In>Lu>Tb>Eu>Yb.

Standart sapmalar elementlerin çoğu için beklenildiği gibi yüksektir. Çünkü çalışma alanı şehirleşmiş, endüstriyel, termik santral alanları ve yarı şehirleşmiş alanlar gibi farklı hava gruplarını içermektedir. Ek olarak, bölgenin coğrafik ve meteorolojik yapısında geniş varyasyonlar vardır. Literatürdeki liken çalışmalarında veri seti genellikle normal dağılımlı kabul edilerek, aritmetik ortalama ve standart sapma ile tanımlanır. Ancak, birçok parametreden (farklı kaynaklar, kaynak güçleri, meteorolojik şartlar ve coğrafik farklar) etkilenen veri seti lognormal dağılım eğilimindedir. Lognormal dağılımlı veri seti geometrik ortalama ve standart sapma

Tablo 4.11. Tüm liken veri setinin istatistiksel özeti (Xanthoria parietina)

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapma)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	2650 (3150)	1950 (1.06)	390-330000	1830
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	120	4.1 (2.2)	3.6 (1.05)	0.5-10.4	3.4
Au ( $\text{ng g}^{-1}$ )	80	1.97 (2.28)	1.31 (1.10)	0.25-15	1.13
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	75	37 (57)	25 (1.09)	6-430	22
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	6.5 (4.9)	5.4 (1.07)	1.7-33	5.7
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	144	1940 (1960)	1450 (1.06)	400-13720	1260
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	125	0.30 (0.38)	0.19 (1.08)	0.018-2.3	0.19
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	2.2 (2.2)	1.6 (1.09)	0.4-16	1.4
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	300 (260)	240 (1.06)	44-1920	230
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	0.96 (1.18)	0.71 (1.08)	0.17-9.4	0.68
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	5.1 (5.9)	3.4 (1.08)	0.52-50	3.6
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	77	1.1 (2.05)	0.49 (1.13)	0.079-16	0.46
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	121	5.9 (4.3)	5.07 (1.05)	1.2-30	5.08
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	66	0.30 (0.35)	0.19 (1.12)	0.03-2.1	0.18
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	72	0.067 (0.076)	0.048 (1.10)	0.008-0.58	0.052
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	1650 (1810)	1250 (1.06)	270-18930	1170
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	78	0.24 (0.34)	0.14 (1.12)	0.007-2.6	0.13
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	117	0.12 (0.23)	0.069 (1.08)	0.0035-1.81	0.066
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	39	0.015 (0.012)	0.010 (1.18)	0.001-0.045	0.011
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	3490 (2320)	2620 (1.07)	220-13930	3490
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	140	1.71 (1.80)	1.27 (1.06)	0.19-18	1.21
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	0.018 (0.021)	0.013 (1.09)	0.002-0.15	0.011
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	1610 (710)	1490 (1.03)	440-6330	1520
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	36 (37)	28 (1.06)	8.8-350	25
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	72	0.36 (0.44)	0.25 (1.10)	0.039-3.4	0.25
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	139	285 (435)	200 (1.07)	25-4790	180
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	77	1.5 (1.7)	1.1 (1.09)	0.15-14	1.2
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	121	3.9 (4.6)	2.8 (1.08)	0.12-37	3.0
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	120	8.8 (20)	4.3 (1.10)	0.28-170	4.2
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	11.7 (12.7)	9.2 (1.07)	2.3-110	9.2
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	121	0.30 (0.39)	0.21 (1.07)	0.031-3.5	0.18
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	0.54 (0.74)	0.39 (1.08)	0.09-6.3	0.34
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	112	0.37 (0.29)	0.27 (1.07)	0.04-1.4	0.28
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	0.23 (0.28)	0.16 (1.08)	0.032-2.1	0.14
Sr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	25 (29)	18 (1.10)	4.4-170	16
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	44	0.21 (0.27)	0.13 (1.17)	0.006-1.4	0.13
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	70	0.038 (0.042)	0.027 (1.10)	0.004-0.25	0.025
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	80	1.20 (1.56)	0.73 (1.11)	0.08-8.8	0.65
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	79	183 (260)	130 (1.09)	29-2140	114
U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	44	0.16 (0.12)	0.12 (1.11)	0.031-0.52	0.13
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	145	4.4 (6.3)	3.0 (1.07)	0.28-67	2.8
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	79	0.10 (0.12)	0.072 (1.10)	0.011-0.91	0.063
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	145	37 (43)	26 (1.06)	6.4-423	26

ile daha iyi tanımlanabilir. Geometrik ortalama ve standart sapmalar Tablo 4.11'de sunulmuştur ve aritmetik ortalama ve standart sapma da aritmetik ortalamadan daha sık kullanıldığı literatürle karşılaştırmayı kolaylaştırmak için eklenmiştir.

Geometrik ortalama şöyle tanımlanır:

$$\bar{x}_g = \exp \left[ \frac{\sum_{i=1}^N \ln x_i}{N} \right]$$

Denklemden,  $x_i$ , element konsantrasyonu ve N, örnek sayısıdır.

Birimsiz geometrik standart sapma ( $\sigma_g$ ) her element için verilerin geometrik ortalama etrafındaki dağılımını göstermektedir. Geometrik standart sapma kimyasal bileşenleri etkileyen tahmini işlemlerin farklı seviyelerini yansıtır. Logaritmik olasılık çiziminde eğimi gösteren geometrik standart sapma şu formül kullanılarak hesaplanır (Güllü, 1996).

$$\sigma_g = \exp \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (\ln x_i - \ln \bar{x}_g)^2}{N-1} \right]^{1/2}$$

$\bar{x}_g$  ve  $\sigma_g$ ; geometrik ortalama ve standart sapma, N; örnek sayısı

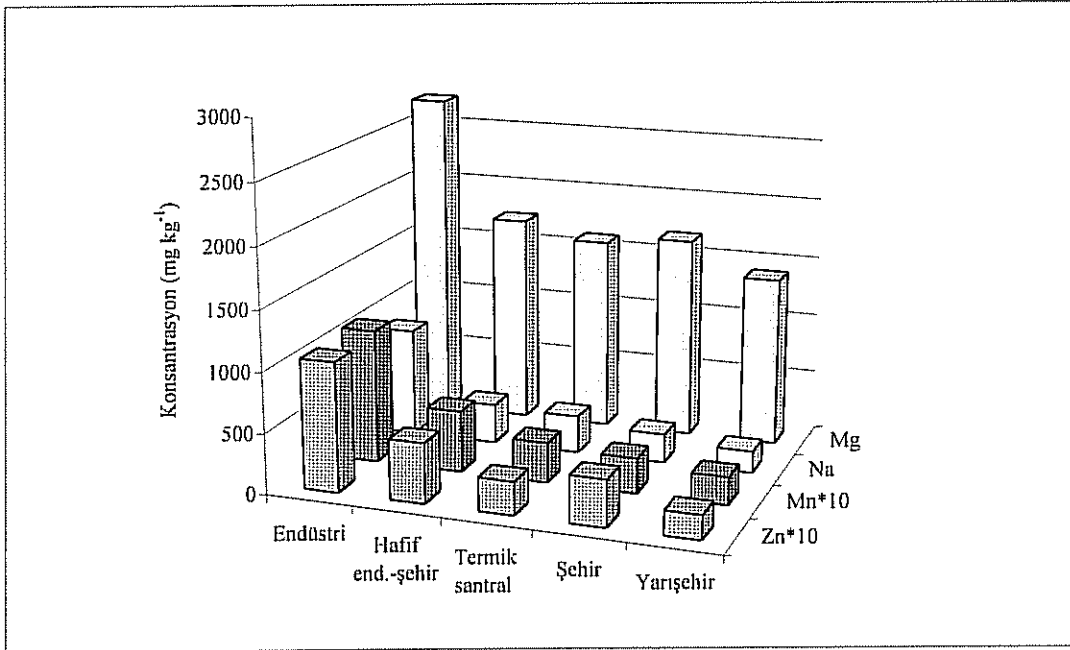
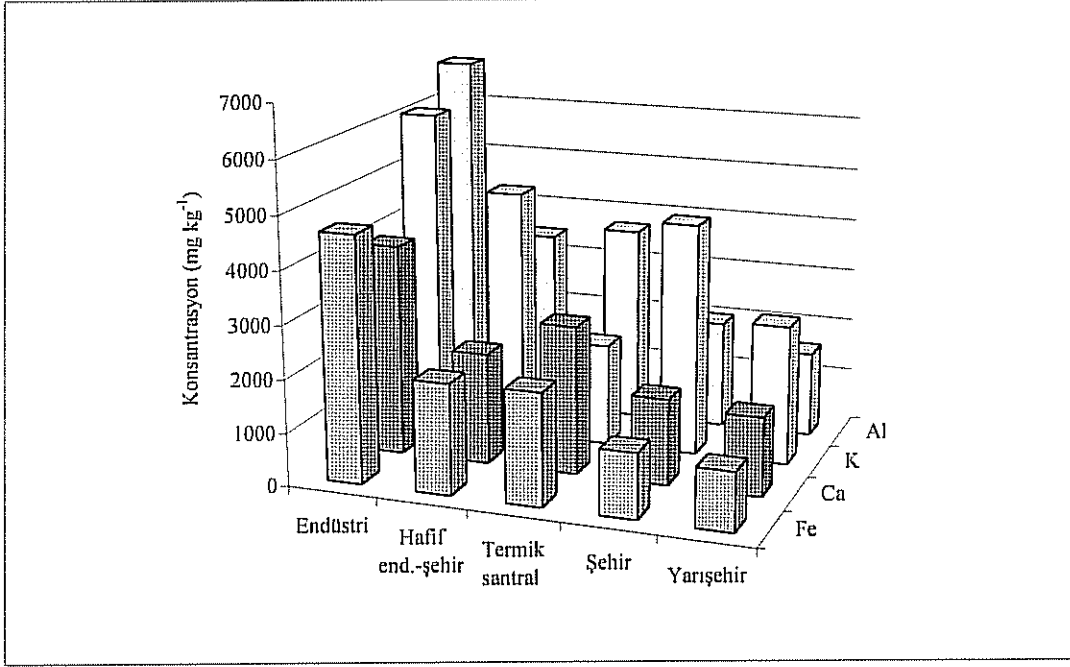
Eğer aritmetik ortalama, geometrik ortalama ve medyan değerleri birbirine yakın ise veriler normal dağılımlıdır. Eğer aritmetik ortalama geometrik ortalamadan farklı ise veriler genellikle lognormal dağılımlıdır. Burada, geometrik ortalama ve medyan değerleri birbirine yakındır. Tablodan da görülebildiği gibi, aritmetik ve geometrik ortalama konsantrasyonları arasında farklar vardır. Elementlerin geometrik ortalama ve medyan değerleri diğer kirlilikten türemiş elementlerden farklı davranan K dışında benzerdirler. Yukarıda bahsedildiği gibi K likenlerdeki iki ana gıda elementinden biridir.

Verileri daha detaylı ve anlamlı yolla araştırmak için, örnekleme alanını Şekil 1.1’de gösterildiği gibi çeşitli alt alanlara bölmeliyiz, çünkü elementlerin kirlilik kaynakları ve yükleri çok farklı gidişatlar göstermektedir.

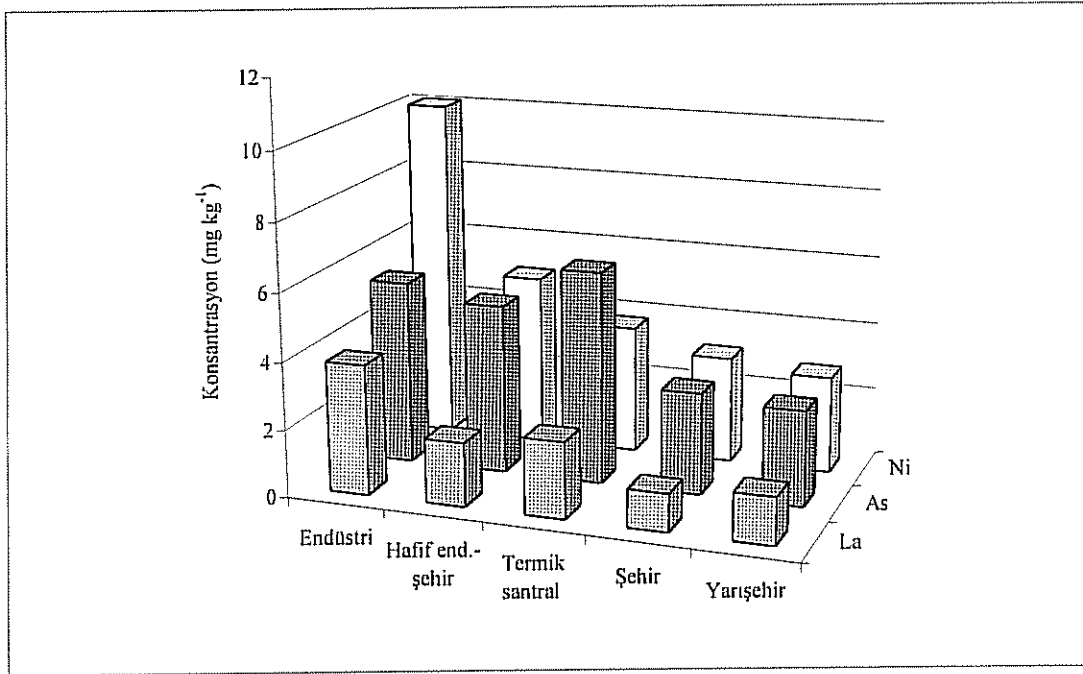
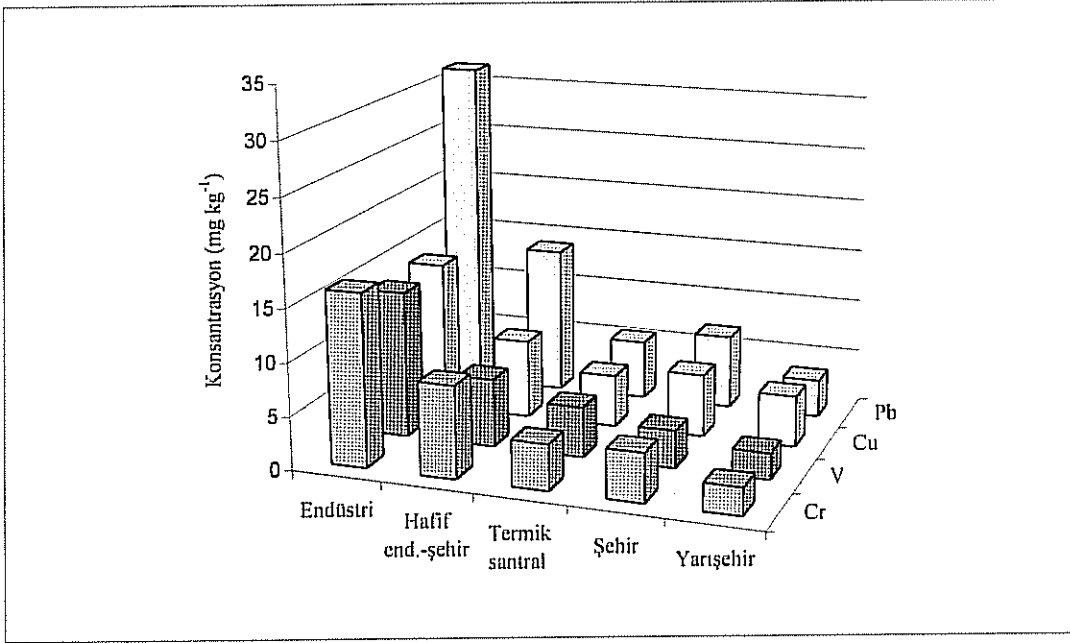
Bölüm 1.3’te bahsedildiği gibi alan beş alt alana bölünmüştür.1) Endüstriyel bölge, demir-çelik fabrikalarını, Aliağa Rafinerisini ve diğer endüstrileri içerir 2) Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge, İzmir şehir merkezini ve küçük çaplı endüstrileri kapsar 3) Termik santral bölgesi, iki önemli kömür yakan termik santral; Yatağan ve Soma’yı kapsar çünkü benzer kirlilik yükü göstermektedirler; 4) Şehirleşmiş bölge İzmir’in kıyı alanlarını kapsar; 5) Yarı şehirleşmiş bölge, genellikle çoğu element için en az kirlilik yüküne sahiptir ve bölgenin geri kalan kısmını kapsar. Beş farklı bölgedeki yaygın elementlerin ortalama konsantrasyonlarının farkı Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te gösterilmiştir. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin istatistiksel özeti, tüm veri setine benzer yolla Tablo 4.12’de verilmiştir. Şekil 4.13’te görüldüğu gibi, bu alandaki en yüksek ortalama konsantrasyon Se içindir. Arseniğin ortalama konsantrasyonu da çok yüksektir ve endüstriyel ve santral bölgesinden çok farklı değildir. Bu, aşırı şehirleşmiş bölgenin kömürle olan evsel ısınması nedeniyle. Likenlerdeki en yüksek aritmetik ve geometrik ortalama değerleri yine K’a aittir. Beş en yüksek konsantrasyonlu elementin azalan aritmetik ortalama sıralaması şu şekildedir:  $K > Al > Fe > Ca > Mg$ . Düşük konsantrasyonlu ilk beş elementin artan aritmetik ortalaması:  $In < Lu < Tb < Eu < Hg$ . Bu eğilim tüm veri setinden çok farklı değildir.

Standart sapmalar genellikle Cd, Cl, Co, Cs, Hg, Pb ve Sb dışındaki elementlerde ortalama değerlerden yüksek değildir. Bu, birden çok kaynağın bu elementlerin konsantrasyonuna olan etkisini göstermektedir. Aritmetik ortalama değerleri geometrik ortalamadan beklendiği gibi farklıdır. Geometrik ortalama ve elementlerin medyan değerleri benzerdir. Bu lognormal dağılımlı veri setinde de gözlenen tipik bir tavidir.

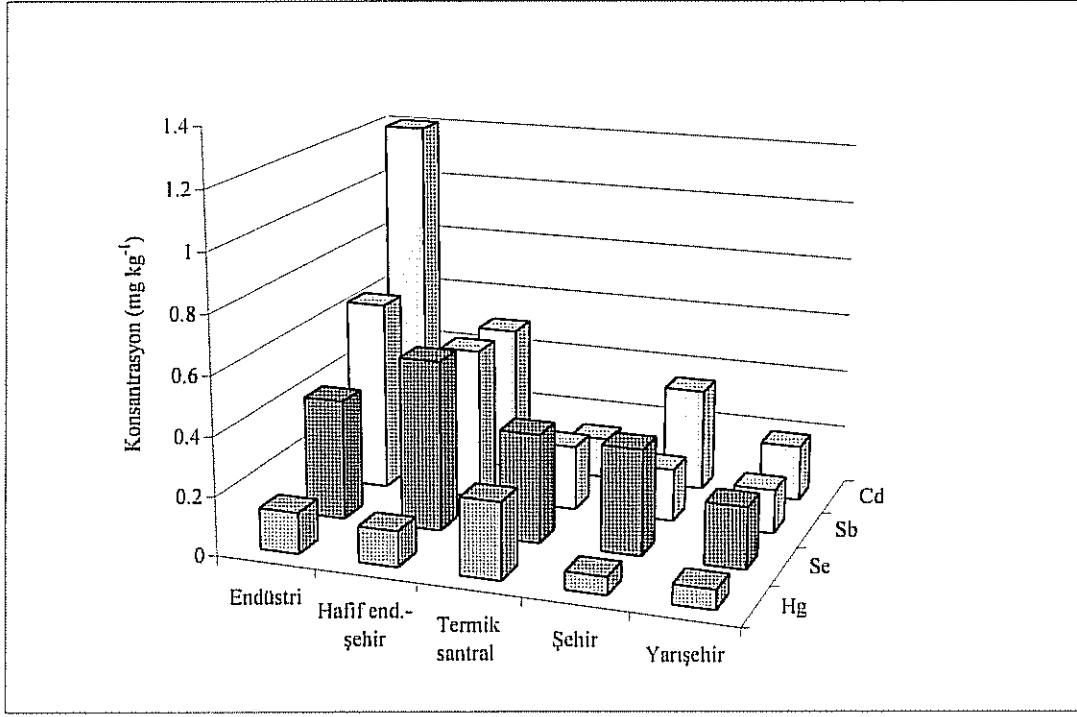
Şehirleşmiş bölgenin istatistiksel özeti Tablo 4.13’te verilmiştir ve Şekil 4.12’de de görülebildiği gibi, Pb santral bölgelerinden de yüksek ortalama göstermektedir. Bu durum yaz aylarında kıyı bölgeye olan ağır trafik akışından olmaktadır. Azalan aritmetik ortalama aşağıdaki gibi çok değişmemiştir:



Şekil 4.11. 5 altbölgede Al, Ca, K, Fe, Mg, Na, Mn ve Zn'nun ortalama konsantrasyonları



Şekil 4.12. 5 altbölgede Cr, V, Cu, Pb, La, As ve Ni'in ortalama konsantrasyonları



Şekil 4.13. 5 altbölgede Hg, Se, Sb ve Cd'un ortalama konsantrasyonları



Tablo 4.12. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapma)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	3440 (2420)	2730 (1.13)	630-8060	2420
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	5.1 (2.4)	4.6 (1.09)	1.5-10.4	4.4
Au ( $\text{ng g}^{-1}$ )	32	2.9 (2.9)	2.0 (1.16)	0.57-15	1.7
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	31	40 (33)	30 (1.16)	8.2-150	34
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	5.4 (2.9)	4.7 (1.10)	1.7-13	4.9
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	2060 (2040)	1450 (1.16)	400-10680	1210
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22	0.49 (0.55)	0.35 (1.17)	0.12-2.3	0.33
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	2.5 (1.7)	1.98 (1.13)	0.5-8.7	2.1
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	350 (385)	240 (1.15)	44-1920	235
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	1.29 (1.57)	0.95 (1.14)	0.22-9.4	0.88
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	8.4 (6.1)	6.5 (1.14)	1.07-28	6.8
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	31	1.14 (1.48)	0.62 (1.22)	0.12-7.1	0.52
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22	7.46 (3.70)	6.77 (1.10)	3.1-17	6.45
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	29	0.39 (0.33)	0.27 (1.18)	0.05-1.2	0.29
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	29	0.063 (0.037)	0.050 (1.15)	0.008-0.14	0.06
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	2070 (1300)	1700 (1.12)	400-4950	1780
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	0.31 (0.27)	0.21 (1.18)	0.032-1.22	0.24
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	0.12 (0.22)	0.076 (1.13)	0.028-1.35	0.075
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	14	0.018 (0.014)	0.010 (1.18)	0.001-0.045	0.018
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	4600 (2720)	3890 (1.11)	680-13930	3490
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	1.89 (1.32)	1.49 (1.13)	0.45-5.3	1.3
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	0.023 (0.016)	0.018 (1.14)	0.004-0.067	0.017
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	1720 (587.4)	1620 (1.06)	930-2930	1540
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	50 (35)	40 (1.13)	13.0-157	41
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	30	0.45 (0.63)	0.30 (1.17)	0.059-3.4	0.26
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	327 (204)	270 (1.12)	78-785	271
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	30	1.34 (1.01)	1.00 (1.16)	0.27-3.9	1.0
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22	4.9 (5.9)	2.95 (1.27)	0.12-24	3.2
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	21	21.5 (41.0)	8.8 (1.3)	1.6-172	7.6
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	10.8 (6.7)	9.1 (1.1)	3.3-33.4	8.3
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	0.54 (0.62)	0.37 (1.16)	0.086-3.5	0.4
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	0.60 (0.40)	0.48 (1.13)	0.12-1.7	0.42
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	27	0.57 (0.36)	0.46 (1.15)	0.12-1.4	0.44
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	0.28 (0.20)	0.21 (1.15)	0.056-0.93	0.19
Sr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	10	28.2 (15.3)	24.7 (1.20)	11.0-56.0	24
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	21	0.23 (0.21)	0.16 (1.20)	0.034-0.98	0.20
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	26	0.041 (0.038)	0.032 (1.14)	0.012-0.21	0.036
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	32	0.89 (0.59)	0.70 (1.15)	0.13-2.4	0.66
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	31	219 (159)	175 (1.13)	52-700	160
U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	0.18 (0.13)	0.15 (1.16)	0.052-0.51	0.12
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	6.3 (4.6)	4.7 (1.2)	0.55-16	4.8
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	31	0.13 (0.09)	0.099 (1.16)	0.016-0.35	0.091
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	33	50 (28)	44 (1.09)	19-148	42

Tablo 4.13. Şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapma)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	2035 (1050)	1830 (1.09)	880-4880	1550
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	3.0 (0.94)	2.85 (1.07)	1.5-5.0	3.1
Au ( $\text{ng g}^{-1}$ )	25	0.95 (0.69)	0.80 (1.11)	0.31-3.6	0.72
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22	19 (12)	16 (1.13)	6.0-61	17
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	8.1 (3.1)	7.6 (1.08)	2.8-15	7.3
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1620 (1280)	1300 (1.14)	575-5630	1130
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	20	0.35 (0.28)	0.24 (1.24)	0.026-1.2	0.32
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1.6 (1.04)	1.39 (1.12)	0.67-4.3	1.17
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	280 (146)	240 (1.12)	50-590	225
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.65 (0.27)	0.58 (1.09)	0.47-0.71	0.58
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	4.6 (2.1)	4.2 (1.09)	2.2-9.8	4.0
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	23	0.40 (0.38)	0.30 (1.17)	0.08-1.8	0.28
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15	5.9 (1.6)	5.7 (1.08)	3.5-8.6	5.7
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.17 (0.12)	0.14 (1.17)	0.05-0.53	0.14
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	20	0.045 (0.033)	0.038 (1.14)	0.015-0.16	0.04
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1220 (565)	1125(1.08)	550-2900	985
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	24	0.13 (0.085)	0.10 (1.16)	0.022-0.31	0.11
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.058 (0.022)	0.054 (1.08)	0.028-0.1	0.054
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	11	0.0089 (0.0057)	0.0066 (1.35)	0.0013-0.018	0.0084
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	4390 (960)	4300 (1.04)	3000-6500	4370
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1.12 (0.57)	1.01 (1.09)	0.59-2.77	0.90
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.012 (0.0063)	0.011 (1.09)	0.0057-0.026	0.010
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1680 (500)	1610 (1.06)	900-2740	1580
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	29 (11)	27 (1.08)	13-51	25
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	20	0.32 (0.26)	0.25 (1.17)	0.072-1.2	0.30
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	240 (130)	210 (1.11)	90-670	190
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1.70 (1.01)	1.42 (1.13)	0.37-3.9	1.5
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15	3.1 (1.8)	2.53 (1.22)	0.39-6.3	3.2
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15	7.0 (4.4)	5.6 (1.22)	1.7-15	7.6
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	8.1 (4.9)	6.9 (1.13)	2.3-24	8.1
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.18 (0.075)	0.17 (1.09)	0.073-0.37	0.17
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.38 (0.18)	0.34 (1.09)	0.19-0.87	0.29
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.36 (0.17)	0.33 (1.10)	0.12-0.87	0.35
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.16 (0.084)	0.14 (1.10)	0.077-0.40	0.11
Sr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	10	16 (8.7)	14 (1.20)	6.2-30	12
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	12	0.27 (0.40)	0.13 (1.43)	0.026-1.4	0.10
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	22	0.028 (0.023)	0.021 (1.17)	0.006-0.11	0.022
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	1.31 (1.80)	0.72 (1.23)	0.18-7.0	0.61
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	110 (57)	97 (1.10)	44-250	90
U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	14	0.13 (0.063)	0.11 (1.19)	0.032-0.25	0.14
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	3.5 (2.1)	3.1 (1.11)	1.2-9.5	2.7
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	0.070 (0.040)	0.062 (1.11)	0.023-0.17	0.056
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	25	38 (21)	34 (1.11)	15-110	33

K>Al>Mg>Ca>Fe. İlk 5 düşük konsantrasyonlu elementin artan aritmetik ortalaması hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge ile aynıdır: In<Lu<Tb<Eu<Hg.

Standart sapmalar, ortalama değerden yüksek değildir. Çoğu elementin aritmetik ortalaması, geometrik ortalama ve medyan değerleri benzerdir. Bu sonuç beklenen bir sonuçtur çünkü bölge çok farklı kaynaklardan etkilenmektedir.

Yarı şehirleşmiş bölgenin istatistiksel özeti Tablo 4.14'te verilmiştir. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te görüldüğü gibi konsantrasyonlar genelde en düşük olanlardır. İlk 5 yüksek konsantrasyonun azalan aritmetik ortalama sırası şöyledir: K>Al>Ca>Mg>Fe. İlk 5 düşük konsantrasyonun artan aritmetik sıralaması ise şöyledir: Hg<Sb<Cd<Se<V. Bu alanda, analiz edilmeyen elementler düşünülmediğinde, eğilim yukarıda bahsedilen veri setlerinden çok farklı değildir.

Standart sapmalar da ortalama değerlerden yüksek değildir. Bu alan, beş alan içerisinde en geniş alana sahip olduğu halde, aritmetik ve geometrik ortalamalar arasında çok fazla fark yoktur. Alan yüksek kirlilik yükünün etkisi altında değilmiş gibi görünmektedir.

Endüstriyel bölgenin istatistiksel özeti Tablo 4.15'te verilmiştir. Örnek sayısı tüm istatistikleri vermek için istatistiksel olarak yeterli değildir. Geometrik ortalama, standart sapma ve ortalama değerler diğer tablolarla aynı düzeni vermek için eklenmiştir. Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'ten görülebildiği gibi Se ve Hg dışında konsantrasyonlar genellikle en yüksek olanlardır. İlk beş yüksek konsantrasyonun azalan aritmetik ortalamaları şöyledir: Al>K>Fe>Ca>Mg. Alüminyumun ortalaması en yüksektir çünkü demir, çelik fabrikalarının alanın kirlilik yüküne etkisi çok fazladır. İlk beş düşük konsantrasyonlu elementlerin artan aritmetik ortalama sırası şöyledir: In<Lu<Tb<Hg<Eu. Bu eğilim yukarıda bahsedilen veri setlerinden farklı değildir.

Standart sapmalar genellikle ortalama değerlerin üzerindedir. Demir-çelik fabrikalarına yakın örnek genellikle ortalamayı yükseltmektedir. Aynı zamanda bu örnek Al, Ca, Cs, Fe, Hf, La, Na, Nd, Rb, Sc, Th, Ti ve V elementleri için standart sapmaları da çok artırmaktadır çünkü demir-çelik fabrikalarının yakınından alınan örnekteki konsantrasyonlar, tüm elementlerin konsantrasyonlarının çok yüksek olduğu Aliğa Rafinerisine yakın yerlerden alınan örnek konsantrasyonlarından 3-4 kat daha yüksektir.

Tablo 4.14. Yarı şehirleşmiş bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapma)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	1600 (1010)	1340 (1.03)	390-5410	1390
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	37	2.82 (1.52)	2.47 (1.02)	0.53-8.3	2.5
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	1480 (1090)	1250 (1.03)	470-5730	1100
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	57	0.19 (0.16)	0.14 (1.04)	0.018-0.68	0.15
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	2.6 (2.2)	1.96 (1.04)	0.52-14	1.8
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	58	4.8 (3.7)	4.1 (1.03)	1.2-29	4.0
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	1100 (770)	900 (1.03)	270-3700	900
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	37	0.066 (0.048)	0.051 (1.04)	0.0035-0.28	0.051
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	2630 (1950)	1800 (1.05)	220-9130	2500
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	57	1.39 (0.98)	1.09 (1.04)	0.19-4.93	1.15
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	1410 (580)	1300 (1.02)	435-3070	1350
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	23 (12)	20 (1.02)	8.8-67	19
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	55	180 (170)	130 (1.04)	25-1030	130
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	58	2.8 (1.8)	2.3 (1.04)	0.30-8.2	2.5
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	58	3.5 (2.5)	2.6 (1.04)	0.28-11	2.8
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	38	0.14 (0.08)	0.12 (1.02)	0.03-0.4	0.13
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	35	0.21 (0.19)	0.16 (1.03)	0.04-0.91	0.14
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	2.5 (1.6)	2.0 (1.04)	0.28-7.1	2.2
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	61	20 (14)	16 (1.03)	6.4-62	14

Tablo 4.15. Endüstriyel bölgenin liken veri seti istatistiksel özeti

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapmaTD)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	6840 (10300)	3385 (1.61)	1180-33000	1830
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	5.44 (2.87)	4.80 (1.24)	2.7-9.6	4.2
Au (ng $\text{g}^{-1}$ )	9	2.50 (3.53)	1.47 (1.31)	0.36-11.7	1.22
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	92 (140)	43 (1.66)	18-430	27
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	11 (11)	8.0 (1.43)	3.5-33	6.4
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	3985 (4820)	2380 (1.55)	860-13720	1807
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	1.21 (0.88)	0.88 (1.52)	0.24-2.31	1.19
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	4.4 (5.1)	2.8 (1.51)	1.1-16	1.6
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	310 (130)	285 (1.14)	110-530	305
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.52 (1.82)	1.10 (1.48)	0.42-5.55	1.10
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	16 (15)	11 (1.53)	3.6-50	15
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	2.42 (5.10)	0.85 (1.84)	0.17-16	0.78
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	14 (9.1)	12 (1.36)	6.2-30	12
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6	0.70 (0.74)	0.44 (1.76)	0.097-2.1	0.46
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.14 (0.17)	0.085 (1.54)	0.019-0.58	0.068
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	4630 (5610)	3050 (1.52)	1230-18930	2880
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.53 (0.80)	0.27 (1.67)	0.069-2.59	0.14
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.14 (0.087)	0.12 (1.24)	0.058-0.33	0.12
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	7	0.022 (0.016)	0.015 (1.67)	0.0016-0.04	0.018
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	6130 (2810)	5700 (1.17)	3600-12900	5540
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	3.87 (5.59)	1.99 (1.60)	0.67-18	1.22
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.037 (0.048)	0.020 (1.58)	0.007-0.16	0.014
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	2740 (1580)	2420 (1.25)	1380-6330	2170
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	110 (100)	83 (1.44)	34-350	78
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	0.36 (0.22)	0.31 (1.33)	0.15-0.83	0.31
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	900 (1500)	410 (1.62)	144-4790	230
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	2.91 (4.34)	1.36 (1.60)	0.17-14	1.69
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	10 (12)	6.1 (1.67)	2.2-37	3.9
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	32 (28)	20 (1.54)	5.3-79	25
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	27 (32)	19 (1.39)	10.6-110	17
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.65 (0.46)	0.50 (1.40)	0.15-1.56	0.71
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	1.33 (1.96)	0.66 (1.59)	0.20-6.26	0.43
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.41 (0.35)	0.32 (1.37)	0.16-1.18	0.24
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.49 (0.66)	0.26 (1.58)	0.089-2.13	0.15
Sr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5	51 (68)	27 (2.18)	6.5-170	24
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5	0.20 (0.20)	0.14 (1.66)	0.049-0.55	0.14
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.076 (0.081)	0.050 (1.47)	0.021-0.25	0.04
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	2.04 (2.68)	1.09 (1.52)	0.24-8.80	1.20
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8	450 (720)	180 (1.79)	31-2140	130
U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6	0.20 (0.19)	0.14 (1.85)	0.049-0.52	0.11
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	14 (21)	7.4 (1.61)	2.1-67	4.7
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	0.22 (0.29)	0.11 (1.63)	0.034-0.91	0.07
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9	170 (150)	125 (1.24)	34-425	110

Son altbölgenin istatistiksel özeti termik santral alanı içindir ve Tablo 4.16'da verilmiştir. En yüksek konsantrasyonlu 5 elementin sırası:Al<Ca<Fe<K<Mg şeklinde değişmektedir. Ana gıda elementi K ve Cd'nin en düşük değerleri bu alandadır. Diğer bir önemli gözlem de en yüksek Hg konsantrasyonunun bu bölgede görülmesidir. Civa likenler için en zehirli kimyasal element olarak düşünülebilir (Tyler, 1989) ve buna ek olarak bu alanda likenlerde çok yüksek seviyelerde S ve diğer metaller bulunmalıdır. Düşük K konsantrasyonları bu zehirli elementlerin varlığının bir aynasıdır çünkü potasyumun gaz hava kirliliğine ve özellikle Pb, Cu, Ag ve Hg gibi metal kirliliğine maruz kalındığında hücrelerden sızdığı bilinmektedir (Puckett, 1976; Nieboer ve diğerleri, 1978; Nieboer ve diğerleri, 1979). Likenlerin bu davranışları Bennett ve Wetmore tarafından da ispatlanmıştır. Kadmiyum konsantrasyonundaki azalmaya sebep de Hg'nın likenlerin fungal hücre duvarlarındaki değişim noktalarında Cd ile yer değiştirmesi olabilir.

Tablo 4.16. Termik santral bölgelerinin liken veri seti istatistiksel özeti

Element (birim)	Örnek sayısı	Aritmetik Ortalama (S. sapma)	Geometrik Ortalama (S. sapma)	Aralık	Medyan
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	3720 (1900)	3240 (1.48)	1040-8270	3750
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	16	6.5 (1.3)	5.9 (1.05)	4.84-9.8	6.2
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	2785 (1790)	2380 (1.14)	1025-7920	2260
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	0.14 (0.12)	0.11 (1.18)	0.032-0.58	0.12
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	4.3 (2.2)	3.6 (1.16)	0.89-9.6	4.1
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	4.9 (1.7)	4.6 (1.11)	1.3-7.6	4.8
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	2110 (1000)	1865 (1.14)	510-4400	2340
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	13	0.26 (0.29)	0.12 (1.56)	0.0063-0.81	0.17
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	1920 (1100)	1630 (1.16)	630-4100	1620
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	2.25 (1.26)	1.79 (1.22)	0.24-4.88	2.25
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	1610 (500)	1545 (1.07)	900-2960	1610
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	33 (17)	29 (1.13)	13-80	31
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	310 (220)	250 (1.16)	99-855	220
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	3.8 (2.0)	3.7 (1.12)	1.5-7.4	4.04
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	5.6 (5.6)	4.3 (1.17)	1.53-26	4.2
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.22 (0.10)	0.20 (1.13)	0.08-0.43	0.24
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	17	0.37 (0.29)	0.29 (1.20)	0.12-1.1	0.24
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	4.7 (2.9)	3.85 (1.19)	0.54-12	4.2
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	18	27 (24)	22 (1.15)	10-110	22

#### 4.2.2 Verilerin Dağılım Özellikleri

Likenlerdeki konsantrasyonları etkileyen kaynaklar ve tahmini prosesler hakkında bilgi içeren kirleticilerin frekans dağılımları, bileşenler ve örnekleme alanları arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları araştırmak için çok kullanışlıdır. Verilerin bu özelliklerini araştırmak için kirlilik yüküne göre iki uç nokta seçilmiştir; en yüksek ve en düşük kirlilik yükü. Bu testler endüstriyel bölgeye uygulanamamaktadır çünkü bu bölgeden sınırlı sayıda örnek toplanmıştır. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge ve yarı şehirleşmiş bölge, verilerin dağılımının kirlilik kaynakları hakkında ne söyleyeceğini görmek için araştırılmıştır.

Simetrik normal dağılım için, aritmetik ortalama ve medyan değerleri aynıdır. Fakat bu hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgede belirlenen elementler için geçerli değildir. Tüm elementler Tablo 4.17'de verildiği gibi statgraph programından elde edilen normalite (standart skewness (eğrilik) ve standart kurtosis'i içermektedir) testine göre lognormal dağılım göstermektedir. Bu testte, elementlerin konsantrasyonlarının normal dağılımlı olup olmadığı test edilmektedir. Skewness, verilerin simetrisinin ya da şeklinin ölçülmesidir. Standart skewness değeri  $-2,0$  ile  $+2,0$  aralığı dışında ise veriler normal dağılımdan belirgin olarak sapmaktadır. Sıfır skewness verilerin simetrik dağılımını göstermektedir. Skewness'in pozitif değeri eğrinin üst kuyruğunun bu çalışmada görüldüğü gibi alt kuyruktan uzun olduğunu, negatif değer de alt kuyruğun uzun olduğunu göstermektedir. Kurtosis veri dağılımının normal dağılıma göre ne kadar düz ya da dik olduğunun ölçüsüdür. Standart kurtosis (z) değeri  $-2,0$  ile  $+2,0$  aralığının dışında ise, veri normal dağılımdan önemli derecede sapmaktadır. Normal dağılımda kurtosis skoru sıfırdır. z sıfırdan küçük olduğunda eğri küçük kuyruklarla düzdür. z skoru sıfırdan büyük olduğunda, eğri merkezde çok diktir ve daha uzun kuyruklara sahiptir (Statgraphics for windows 3.1 elkitabı, 1997).

Kolmogorav-Simirnov (K-S DN) istatistiği verilerin lognormal dağılımına uygunluğunu test etmek için kullanılmaktadır. K-S testi, sadece merkez değerini değil değişkenin tüm dağılımını içerir ve deneysel dağılım fonksiyonu ile hipotez edilen dağılımı karşılaştırır. Lognormal dağılım durumunda, hipotez dağılım ile

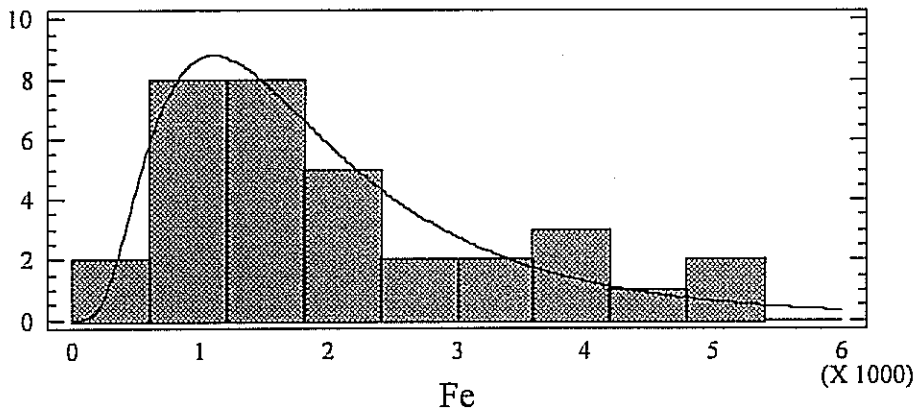
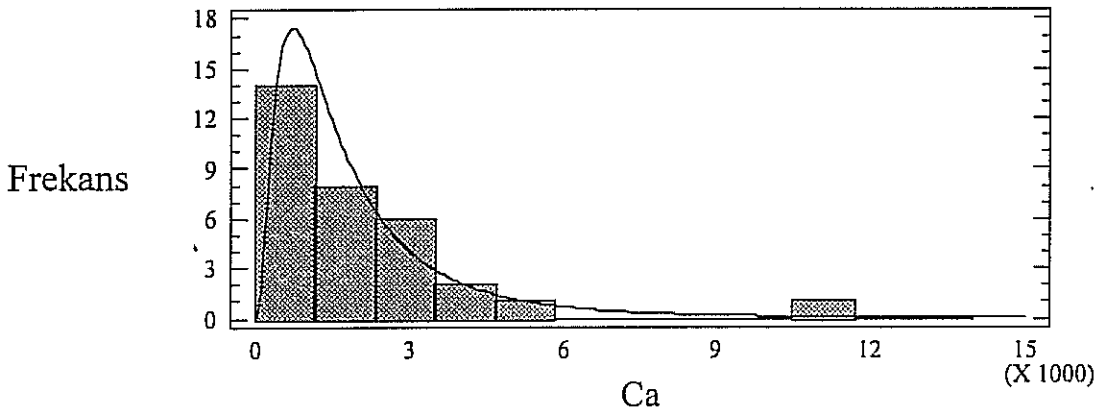
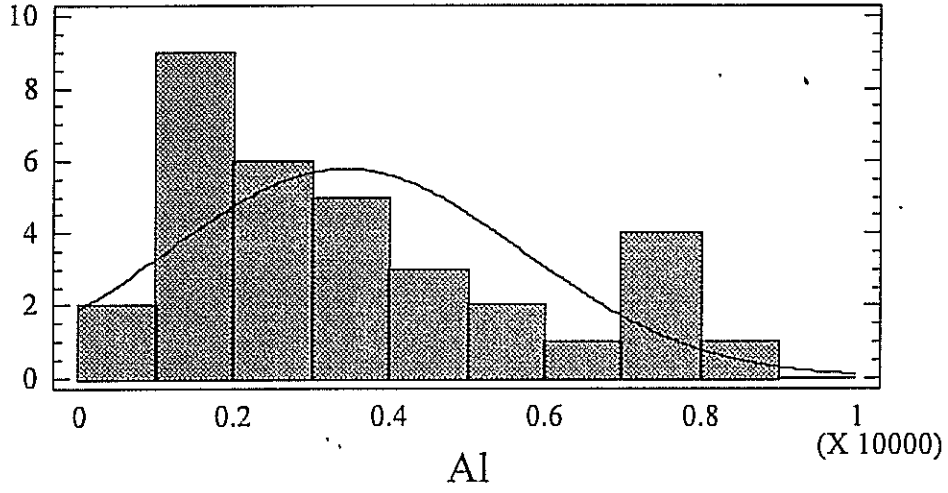
Tablo 4.17. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin dağılım sonuçları

Element (birim)	Std. Skewness	Std. Kurtosis	K-S DN	Dağılım tipi
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.78	-0.70	0.12	Lognormal
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.04	-1.03	0.11	Lognormal
Au ( $\text{ng g}^{-1}$ )	6.3	11	0.13	Lognormal
Ba ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.9	3.6	0.09	Lognormal
Br ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.7	1.0	0.11	Lognormal
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6.2	11	0.12	Lognormal
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.1	6.3	0.20	Lognormal
Ce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.9	5.2	0.13	Lognormal
Cl ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6.9	11	0.09	Lognormal
Co ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	10.9	28.6	0.13	Lognormal
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.1	2.2	0.07	Lognormal
Cs ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.8	9	0.13	Lognormal
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.1	2.1	0.12	Lognormal
Dy ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.5	0.7	0.10	Lognormal
Eu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.98	-0.78	0.15	Lognormal
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.0	-0.40	0.071	Lognormal
Hf ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.3	2.9	0.10	Lognormal
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	13	36.4	0.21	Lognormal
In ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0.69	-0.50	0.20	Lognormal
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.6	4.2	0.12	Lognormal
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.2	-0.22	0.10	Lognormal
Lu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.1	-0.11	0.13	Lognormal
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.2	-1.03	0.12	Lognormal
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.8	1.4	0.14	Lognormal
Mo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8.9	20	0.12	Lognormal
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.1	-0.20	0.10	Lognormal
Nd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.03	-0.14	0.14	Lognormal
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.7	5.6	0.15	Lognormal
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.8	9.2	0.20	Lognormal
Rb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.4	3.2	0.095	Lognormal
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8.4	19	0.091	Lognormal
Sc ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.2	0.11	0.11	Lognormal
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.6	-0.20	0.12	Lognormal
Sm ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.9	1.9	0.10	Lognormal
Sr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.1	-0.14	0.12	Lognormal
Ta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.6	6.9	0.11	Lognormal
Tb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	7.4	16	0.11	Lognormal
Th ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.0	0.20	0.11	Lognormal
Ti ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.5	2.4	0.10	Lognormal
U ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.1	2.2	0.14	Lognormal
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.9	-0.60	0.12	Lognormal
Yb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.6	-0.71	0.11	Lognormal
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.0	3.8	0.13	Lognormal

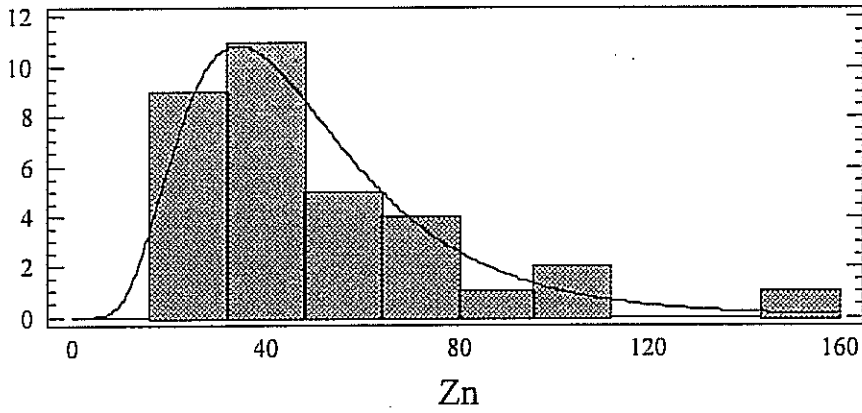
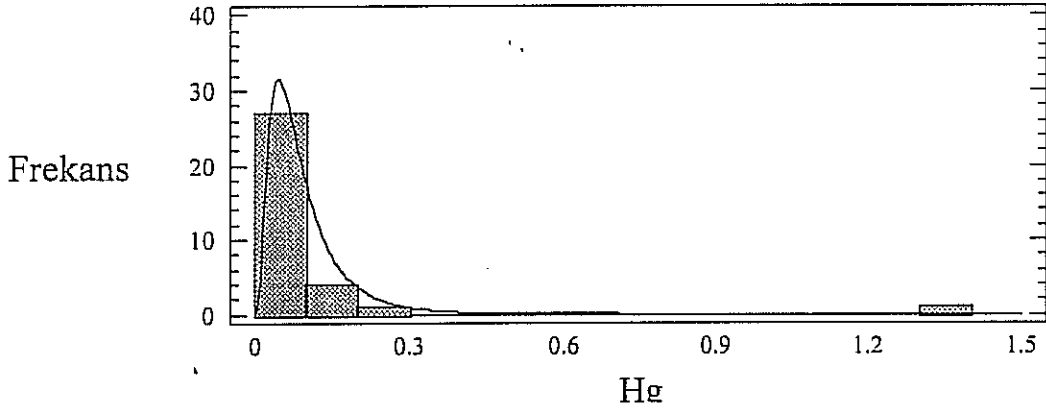
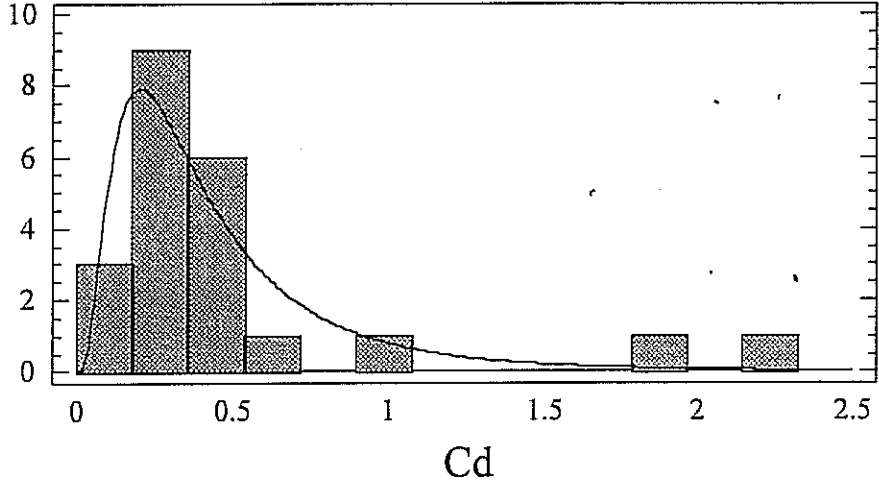


veriler arasındaki maksimum mutlak uzaklık iki toplam dağılım fonksiyonunun uyumunu test etmek için hesaplanmaktadır. Kolmogorov-Smirnov istatistiği için önem seviyesi Tablo 4.17’de verilmiştir. DN değerleri seçilen lognormal dağılımın dağılım fonksiyonu seçildiğinde statgraph programından hesaplanmıştır. Sıfır ile 1 arasında değişmektedir ve DN hipotez ve gerçek dağılım arasındaki en yüksek mutlak farktır. K-S-DN değeri % 95 güvenilirlik seviyesinde standart kritik değer tablosundan okunan kritik değer ile karşılaştırılmıştır (<http://phoenix.sam.clarkson.edu>, 2000). Hesaplanan tüm DN değerleri kritik değerlerden düşüktür, bu nedenle tüm elementler lognormal dağılım göstermektedirler. Toprak kaynaklı elementler Al, Ca ve Fe’in dağılım örnekleri Şekil 4.14’te gösterilmiştir. Standart skewness ve std. kurtosis sonuçları histogramlarla çok iyi uyuşmaktadır. Alüminyum 2’den küçük std kurtosise sahiptir. Normal dağılımdan çok önemli sapma yoktur fakat dağılım uyum sonuçlarına göre normal dağılımlı da değildir. Std. kurtosis değerine göre negatif değere sahiptir ve bu da eğrinin kısa kuyruklarla düz olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum Ca’un dağılımı ile karşılaştırıldığında daha iyi görülmektedir. Demirin frekans histogramı Al’unki ile benzerdir. Kalsiyum diğer elementlerden farklı histogram göstermektedir, bu durum Ca’un likenler için makrobesin olmasından kaynaklanmaktadır (Wiersma ve diğerleri, 1992; Bennett ve Wetmore, 1997).

Antropojenik elementler Cd, Hg ve Zn’nun frekans histogramları Şekil 4.15’te gösterilmiştir. Civanın dağılımı Cd ve Zn’dan farklıdır, bu durum std. skewness ve kurtosis değerleriyle desteklenmektedir, iki element de kısa kuyruklara sahiptir. Bu sonuç Hg konsantrasyonuna Cd ve Zn’ya katkıda bulunandan daha çok kaynağın olmasıyla yorumlanabilir.



Şekil 4.14. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge için toprak kaynaklı elementler olan Al, Ca ve Fe'in frekans dağılım eğrileri



Şekil 4.15. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge için insan kaynaklı elementler Cd, Hg ve Zn'nun frekans dağılım eğrileri

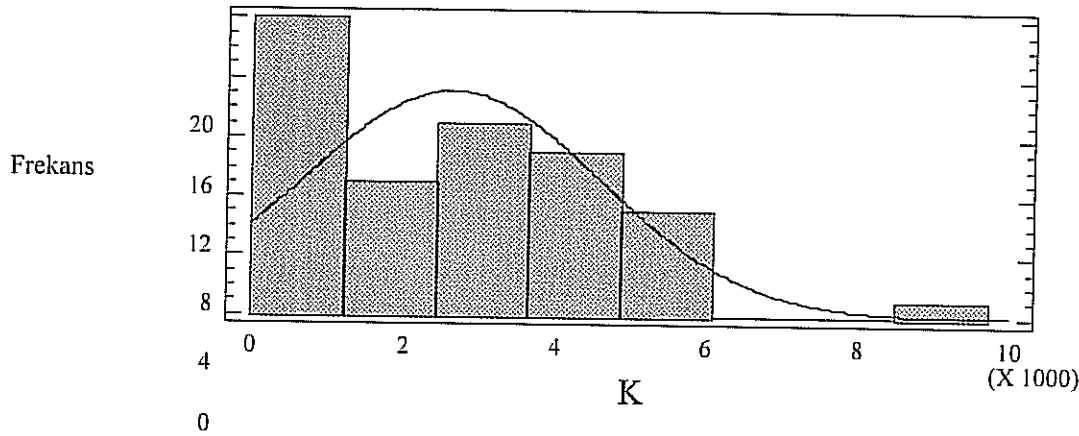
Yarışehirleşmiş bölge için istatistiksel özet Tablo 4.18'de verilmiştir. Bu tabloya alfa değeri için ekstra bir kolon eklenmiştir. Eğer örnek sayısı 40'ı geçerse, gözlenen DN değerinin önem seviyesi alfa değeri ile gösterilir (dağılım lognormaldir diyen null hipotezin tersi). Yaklaşık olarak şu formülle verilmektedir.

$$Alfa = \left[ \sqrt{N} + 0.12 + \frac{0.11}{\sqrt{N}} \right] . DN$$

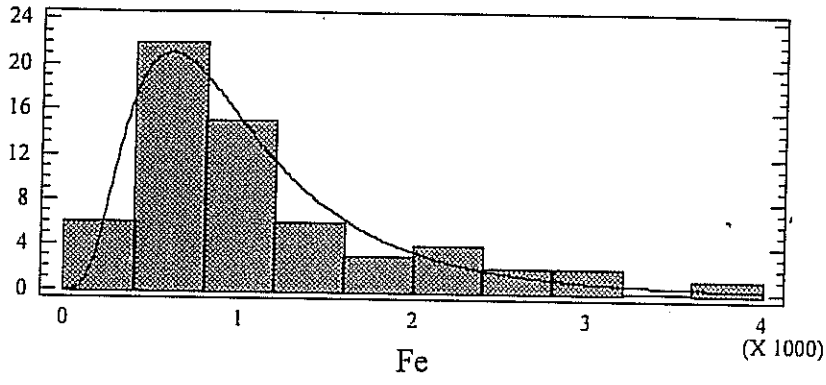
Bu nedenle alfanın kritik değeri % 95 güvenilirlik seviyesinde 1,36 olmalıdır. Sonuçlar Tablo 4.18'de verilmiştir. Tablo 4.18'e göre K-S DN dağılım uyum testinden sonra K elementinin lognormal dağılım göstermediği bulunmuştur. K'nın alfa değeri 1,36'dan yüksektir, bu da verilerin hipotez dağılımına (lognormal dağılım) uymadığını göstermektedir. Bu elementin dağılımına uyması beklenen çok fazla dağılım fonksiyonları vardır. Bu dağılım fonksiyonlarını K'a uyguladığımızda, sadece weibull dağılımı bu elemente uyum sağlayabilmektedir. Yukarıda anlatıldığı gibi K likenler için besin elementtir ve konsantrasyonları bir yerden diğerine çok değişmemektedir. Potasyumun frekans histogramı ve dağılım grafiği Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Toprak kaynaklı elementler Al, Ca ve Fe'nin dağılımı Şekil 4.17'de verilmiştir. Antropojenik elementler Cd, Pb ve Zn'nin dağılımları ise Şekil 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.18. Yarı şehirleşmiş bölgenin dağılım sonuçları

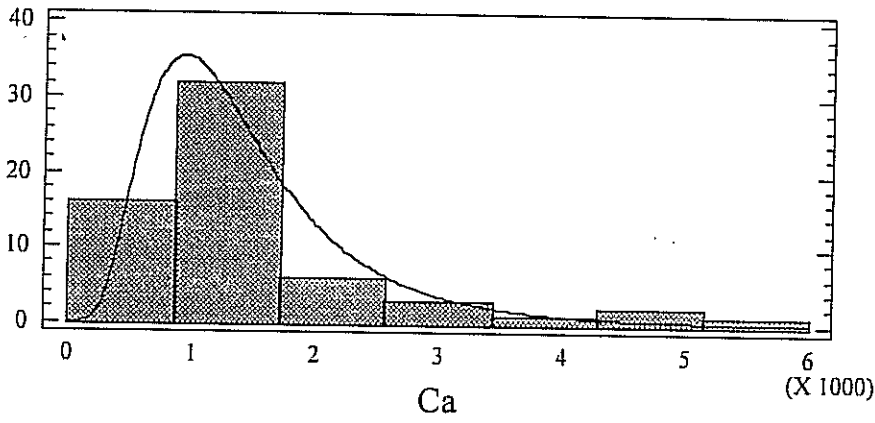
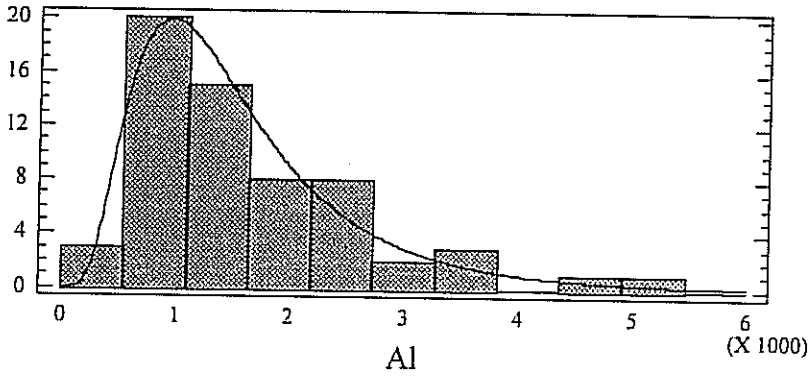
Element (birim)	Std. Skewness	Std. Kurtosis	K-S DN	Alfa	Dağılım tipi
Al ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.0	4.80	0.07	0.58	Lognormal
As ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.1	4.9	0.10		Lognormal
Ca ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	7.8	9.6	0.14	1.11	Lognormal
Cd ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.4	2.4	0.07	0.52	Lognormal
Cr ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	8.9	18	0.07	0.58	Lognormal
Cu ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	15	49	0.06	0.46	Lognormal
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.8	3.1	0.09	0.71	Lognormal
Hg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	6.5	13	0.22		Lognormal
K ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.1	0.51	0.18	1.44	Weibull
La ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.0	5.2	0.10	0.78	Lognormal
Mg ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1.8	-0.07	0.10	0.84	Lognormal
Mn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.3	4.5	0.09	0.72	Lognormal
Na ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	9.1	18	0.07	0.55	Lognormal
Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.4	1.3	0.07	0.53	Lognormal
Pb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.5	1.4	0.08	0.62	Lognormal
Sb ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	2.6	1.4	0.09		Lognormal
Se ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5.1	6.2	0.12		Lognormal
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3.8	1.7	0.09	0.74	Lognormal
Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4.8	2.2	0.15	1.23	Lognormal



Şekil 4.16. Yarışehirleşmiş bölge için K'un dağılım eğrisi

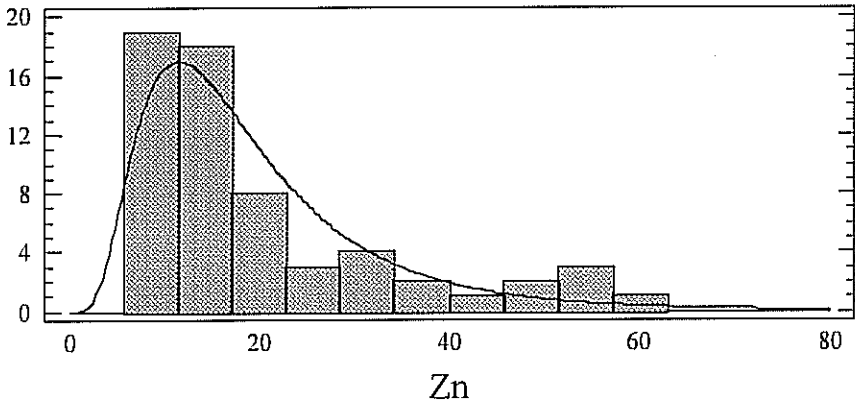
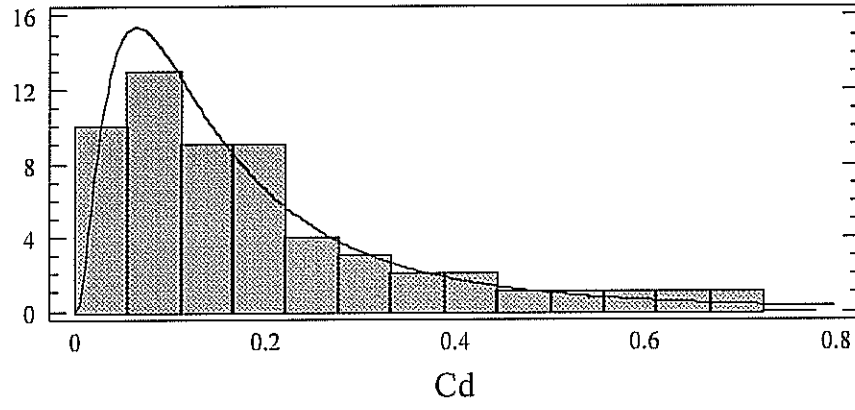
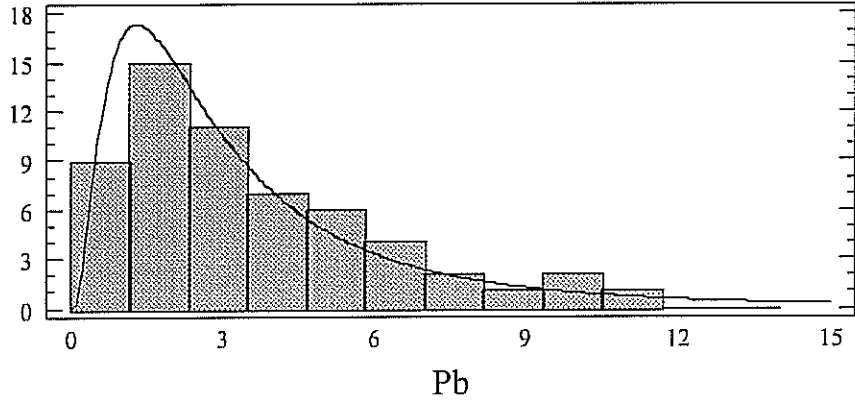


Frekans



Şekil 4.17. Yarışehirleşmiş bölge için toprak elementleri Fe, Al ve Ca için frekans dağılım eğrileri

Frekans



Şekil 4.18. Yarışehirleşmiş bölge için insan kaynaklı elementler Pb, Cd ve Zn için frekans dağılım eğrileri

**4.2.3. Diğer Verilerle Karşılaştırma**

Üretilen liken verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması çevre araştırmalarında kullanılan gözden geçirme yollarından biridir. Çalışılan alanlar kırsal alanlar ve karışık alanlardan (kırsal+şehirci+endüstriyel) oluşmaktadır. Kırsal alanlar yerel kaynaklardan oldukça uzakta, şehirci ve endüstriyel alanlar yerel antropojenik emisyonların direkt etkisi altındadır. Bu nedenle, çalışılan alanlardaki kirliliğin yayılımı hakkında ön bilgiye sahip olmak için, sonuçlar literatürdeki veriler ile karşılaştırılmıştır. Farklı liken türleri kullanılsa bile, bölgesel çapta benzer kirlilik kaynaklarından ya da kirlilik seviyelerinden etkilenen hava parçalarından elde edilen veriler yaklaşık aynı ortalama konsantrasyonları vermektedir.

Gözlenen element konsantrasyonları kirlilik seviyesinin düşük (base line) konsantrasyonlardan nasıl saptığını kabaca anlamak için kırsal alanlarda bulunanlar ile karşılaştırılmış ve Tablo 4.19'da listelenmiştir. Liken çalışmalarını literatüründe kırsal alanlar ve ulusal parklarda gözlenen konsantrasyonlar, düşük (base line) konsantrasyonlar olarak adlandırılmaktadır. Liken çalışmalarını farklı türler, habitatlar (nem oranı ve hava akımlarına maruz kalmaması, bitti örtüsünden akan sular ve diğer çevresel faktörlerin etkilememektedir), büyüme formları (ağaç, kaya ya da toprak üzerinde), örnek hazırlama metodları (yıkamış ya da yıkamamış; tüm thallus analizi ya da değil) ve örnek miktarını içermektedir. Bu nedenle sonuçlar bunlara göre yorumlanmalıdır. Verileri literatür değerleri ile karşılaştırırken, bu parametrelerin bazıları büyüme formu (ağaçta), örnek hazırlama (yıkamış ve tüm thallus) ve örnek miktarı sabit tutulmuştur. Ne yazık ki örneklerin analizinde kullanılan farklı teknikler nedeniyle, tüm ölçülen elementlerin konsantrasyonlarını kırsal bölgelerde ölçülenlerle karşılaştırılması göstermiştir ki, Al, As, Ce, Fe, La, Sc ve Ti konsantrasyonları base line konsantrasyonlarından yüksektir. Arsenik dışında, tüm elementler toprak kaynaklıdır. Arsenik bölgedeki yoğun kömür kullanımından kaynaklanmaktadır. Bu elementlerin konsantrasyonları base line konsantrasyonlarından 10 kat büyüklüklere ulaşmaktadır. Ancak, Cr ve Cu konsantrasyonları genellikle base line konsantrasyonlarından daha yüksektir. Manganez konsantrasyonunun base line konsantrasyonlarından daha düşük



Tablo 4.19.Literatürdeki baseline konsantrasyonları ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) ile liken veri setinin karşılaştırılması

Elementler	Geom. Ort. <sup>1</sup>	Geom. Ort. <sup>1*</sup>	Aritm. Ort. <sup>2</sup>	Aritm. Ort. <sup>2*</sup>	Aritm. Ort. <sup>3</sup>	Aritm. Ort. <sup>4</sup>	Aralık <sup>5</sup>	Bu çalışma Aritm. Ort. (S. sapma)	Bu çalışma Geom. Ort. (S. sapma)
Al	1100 (1.18)	260 (1.49)	143	267	480		150-2200	2650 (3150)	1950 (1.06)
As			0.49	0.69			0.20-3.55	4.1 (2.2)	3.6 (1.05)
Ba	24 (1.67)	16 (1.61)					7.9-59.7	37 (57)	25 (1.09)
Ca	3800 (1.65)	3300 (1.38)	1585	3730	3340	4600		1940 (1960)	1450 (1.06)
Cd			0.23	0.36	0.70	0.7	0.05-0.70	0.30 (0.38)	0.19 (1.08)
Ce	0.55 (1.42)	0.22 (1.43)						2.2 (2.2)	1.6 (1.09)
Cr	4.9 (1.50)	1.0 (1.72)	0.59		2.1		1.25-6.26	5.1 (5.9)	3.4 (1.08)
Cu	3.7 (1.59)	2.6 (1.75)	2.09	1.74	7.3	4.5	3.75-12.3	5.9 (4.3)	5.4 (1.05)
Fe	850 (1.42)	170 (1.52)	168	230	540		492-1037	1650 (1810)	1250 (1.06)
Hg			0.14	0.11			0.05-0.55	0.12 (0.23)	0.069 (1.08)
K	1800 (1.39)		3180	2860	2750	9500		3490 (2320)	2620 (1.07)
La	0.37 (1.50)	0.11 (1.78)						1.71 (1.80)	1.27 (1.06)
Mg	1300 (1.44)	1600 (1.21)	440	690	400	1400		1610 (710)	1490 (1.03)
Mn	89 (1.63)	97 (1.72)	51	93	131		10.9-87.4	36 (37)	28 (1.06)
Mo							0.21-0.89	0.36 (0.44)	0.25 (1.10)
Na	320 (1.40)	300 (1.29)	36	31				285 (435)	200 (1.07)

Table 4.9'un Devamı

Elementler	Geom. Ort. <sup>1</sup> (S. sapma)	Geom. Ort. <sup>1*</sup> (S. sapma)	Aritm. Ort. <sup>2</sup>	Arith. Ort. <sup>2*</sup>	Arith. Ort. <sup>3</sup>	Arith. Ort. <sup>4</sup>	Aralık <sup>5</sup>	Bu çalışma Arith. Ort. (S. sapma)	Bu çalışma Geom. Ort. (S. sapma)
Ni	11 (1.51)	6.0 (1.40)	0.94	1.00	2.6			3.9 (4.6)	2.8 (1.08)
Pb		7.5 (1.25)	2.7	3.1	18	0.25	2.1-52.6	8.8 (20)	4.3 (1.10)
Sb							0.05-0.70	0.30 (0.39)	0.21 (1.07)
Sc		0.26 (1.37)						0.54 (0.74)	0.39 (1.08)
Sr	28 (1.50)	18 (1.53)					12.3-57.4	25 (26)	19 (1.1)
Ti	16 (1.20)	51 (1.47)	12	16.5	25.9		29.7-117.8	183 (260)	130 (1.09)
V	4.4 (1.48)	2.5 (1.45)	0.29	0.44			0.74-5.76	4.4 (6.3)	3.0 (1.07)
Zn	95 (1.58)	25 (1.43)	24	27	86	50	22.2-55.4	37 (43)	26 (1.06)

<sup>1</sup> Gough ve diğerleri, 1988b (Redwood Ulusal Parkı, Kaliforniya (Hypogymnia enteromorpha))

<sup>1\*</sup> Gough ve diğerleri, 1988b (Redwood Ulusal Parkı, Kaliforniya (Usnea spp.))

<sup>2</sup> Bennett ve Wetmore, 1999 (Yellowstone Ulusal Parkı, Wyoming (Bryoria fremontii))

<sup>2\*</sup> Bennett ve Wetmore, 1999 (Yellowstone Ulusal Parkı, Wyoming (Letharia vulpina))

<sup>3</sup> Kubin, 1990 (Finlandiya'nın kırsal kesimleri (Hypogymnia physodes))

<sup>4</sup> Wiersma ve diğerleri, 1992 (Torres del Paine Ulusal Parkı, Güney Şili (Nephroma antarcticum))

<sup>5</sup> Bargagli ve diğerleri, 1987; Nimis ve diğerleri, 1993; Loppi ve diğerleri, 1994; Loppi ve Bargagli, 1996 (İtalya'nın kirlenmemiş

alanları (Parmelia caperata))

olması ise şaşırtıcıdır. Kadmiyum, Hg, Ni, Pb ve Zn gibi antropojenik elementleri de içeren diğer elementlerin konsantrasyonları baseline konsantrasyonuna yakındır. Ancak, V ve Ni'in aritmetik ortalamaları Gough ve diğerlerinin (1988b) Kaliforniya'daki çalışmaları dışında diğer çalışmalardan daha yüksektir. Kaliforniya'nın background alanlarının konsantrasyonları özellikle V düşünüldüğünde yüksek olabilir. Benzer sonuçlar ağır petrol yakılması nedeniyle Washington D.C. eyaletinde Ölmez ve diğerleri (1985) tarafından da bulunmuştur. Bu karşılaştırmadan görülebilir ki, bu antropojenik elementler düşünüldüğünde bölge kirlenmiş değildir.

Bizim verilerimizi Tablo 4.20'deki ulusal bazda araştırma olarak literatür verileri ile karşılaştırdığımızda, referans 3'ün, Hollanda Ulusal Araştırması, konsantrasyonları diğer çalışmalardan da bizim çalışmamızdan da yüksektir. Bunun sebebi ülkedeki yüksek kirlilik yüküdür (element konsantrasyon çizimleri Belçika ve Batı Almanya sınırı boyunca As, Cd, Cr, Cs, Fe, Ni, Pb, Sb, Se, V ve Zn için yüksek konsantrasyon grupları göstermiştir ve Br, Cs, La, N, Se ve V için muhtemel Hollanda ulusal kirlilik kaynakları ülkenin kuzey kesiminde bulunmaktadır (Sloof, 1993)). Buna ek olarak, ortalama değerleri vermek yerine geometrik ortalamayı vermek daha iyidir çünkü bu çalışmadaki uç değerler ortalamayı yükseltmektedir. Bu nedenle gelecek sayfalarda literatür verilerini tartışırken Hollanda çalışmasını çıkararak diğer çalışmalarla karşılaştırmak daha uygun olacaktır. Portekiz'deki bir çalışmadan da aynı sonuçlar çıkarılmıştır. Bu çalışmada Hollanda'daki likenlerin element içerikleri, yosunlardakinden daha büyük, Portekiz'deki likenlerin element içeriğinin yosunlarınkine yakın olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, kendi değerlerini Hollanda'daki değerlerle karşılaştırırken ülkelerinin özellikle iç kesimlerin daha temiz olduğunu bulmuşlardır (Freitas ve diğerleri, 1999).

Alüminyum, As, Cl, Cs, Th ve U'un ortalama değerleri, bizim çalışmamızda diğer çalışmalardan daha yüksektir. Arsenik, Th ve U'nun yüksek konsantrasyonları enerji kaynağı olarak ya da ev ısıtılmasında yaygın olarak kullanılan linyitle yakın ilişkilidir (Eğilli, 1999). Ancak, Pb ve Mn'in ortalama değerleri diğer çalışmaların ortalama değerlerine göre daha düşüktür.

Tablo 4.20. Liken veri setinin literatür konsantrasyonları ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Element	Aritm. Ort. <sup>1</sup> (S. sapma)	Aritm. Ort. <sup>2</sup>	Aritm. Ortalama <sup>3</sup>	Aritm. Ort. <sup>4</sup> (S. sapma)	Bu çalışma Arith. Ort. (S. sapma)
Al				945 (802)	2650 (3150)
As	1.24 (0.50)	2.19	5.7	0.52 (0.55)	4.1 (2.2)
Ba	28.3 (26.7)				37 (57)
Br	14.5 (5.52)		56	6.5 (4.6)	6.5 (4.9)
Cd	1.05 (0.65)		2.8	0.30 (0.29)	0.30 (0.38)
Ce	2.57 (1.28)				2.6 (2.7)
Cl				188 (118)	300 (260)
Cr	5.78 (3.84)	5.77	26	2.8 (6.5)	5.1 (5.9)
Cs			0.8	0.19 (0.21)	1.1 (2.0)
Cu				7.5 (7.9)	5.9 (4.3)
Fe	1253 (665)		5800	687 (649)	1650 (1810)
Hf	0.17 (0.10)				0.24 (0.34)
Hg	0.11 (0.15)	0.32	0.5		0.12 (0.23)
K	4094 (1208)				3490 (2320)
La	1.16 (0.57)		6.2	0.72 (1.15)	1.71 (1.80)
Mn				310 (321)	36 (37)
Mo	0.72 (1.01)				0.36 (0.44)
Na	181 (99.3)			346 (377)	285 (435)
Ni		3.92	16	2.6 (5.7)	3.9 (4.6)
Pb		18.4	147	26 (29)	8.8 (20)
Rb	14.4 (9.38)			11.3 (7.8)	11.7 (12.7)
Sb	0.35 (0.38)	0.36	3.3	0.30 (0.32)	0.30 (0.39)
Se	0.27 (0.12)	0.43	1.8	0.47 (0.36)	0.37 (0.29)
Sc	0.37 (0.21)			0.18 (0.17)	0.54 (0.39)
Sm	0.19 (0.09)			0.098 (0.111)	0.23 (0.28)
Sr	22.2 (14.5)				25 (29)
Tb	0.027 (0.014)				0.038 (0.042)
Th	0.29 (0.15)			0.12 (0.19)	1.20 (1.56)
U	0.12 (0.06)				0.22 (0.29)
V		14.5	32	3.61 (3.91)	4.4 (6.3)
Zn	90.2 (24.4)		210	41 (26)	37 (43)

<sup>1</sup> Jeran ve diğerleri, 1996 (Ulusal izleme araştırması, Slovenya (*Hypogymnia physodes*))

<sup>2</sup> Freitas ve diğerleri, 1999 (Ulusal izleme araştırması, Portekiz (*Parmelia sulcata*))

<sup>3</sup> Sloof ve Wolterbeek, 1991a (Ulusal izleme araştırması, Hollanda (*Parmelia sulcata*))

<sup>4</sup> Steinnes ve diğerleri, 1992 (Ulusal izleme araştırması, Norveç (*yosun Hylocomium splendens*))

Slovenya’da yapılan çalışmadaki Br (yaklaşık 2 kat), Cd (yaklaşık 3,5 kat), Mo (2 kat) ve Zn (yaklaşık 2 kat) değerleri bizimkilerden yüksektir. Slovak verilerinde Br deniz kontaminasyonunu göstermektedir. Kadmiyum ve Zn metal üreten fabrikalardan ya da çelik fabrikalarından gelmektedir. Fakat, As (yaklaşık 3,5 kat), Na (yaklaşık 1,5 kat), U (2 kat) ve Th (4 kat) bizim verilerimizden düşüktür.

Portekiz’lilerin çalışmasında, V (3 kat), Pb (2 kat), Hg (yaklaşık 3 kat)’nın ortalama değerleri bizim değerlerimizden daha yüksektir fakat As’in ortalama değerini bizim değerimizden yaklaşık 2 kat daha düşüktür. Makalede, V/Ni oranının yaklaşık 4 ile petrol yanması emisyonu tahmini için beklenen oran olan 3’ten büyük olduğu belirtilmektedir (Freitas ve diğerleri, 1999). Likenlerin V alımının Ni’ye göre tercih edildiği ya da iki petrol yakan elektrik santrali nedeniyle V’nin zenginleştiği kabul edilmektedir. Arsenik Portekiz’in tek bölgesinde kömürden kaynaklanabilir fakat genelde ülkenin kuzeydoğusunda toplanan likenlerde akümüle ettiği görülmüştür, bu da toprağın ana kayalarının etkisinden kaynaklanmalıdır. Bizim çalışmadaki V/Ni oranı 1,5’tur çünkü bölgede petrol kullanımı yaygın değildir.

Tablo 4.20’deki son çalışma Norveç’te yapılmıştır. Yosunlarla yapılan ulusal araştırmayı karşılaştırdık çünkü elementlerin çoğu için ortalama liken ve yosun örneklerinde fark bulunamamıştır (Freitas ve diğerleri, 1999). Alüminyum, As, Cl, Cr, Cs, Fe, La, Ni, Sc, Sm, Tb ve Th’un ortalama değerleri 1,5 ile 9 kat arasında değişen faktörlerde bizim değerlerimizden daha düşüktür. Fakat, Mn (9 kat) ve Pb’un (yaklaşık 3 kat) ortalama değerleri bizimkilerden daha yüksektir. Norveç’te kaynakların ana sınıflandırması şöyledir (parantez içindeki elementler tartışılan grupta ikinci derecede önemlidir)

Uzun mesafe taşımının katkısı: V, (Co), (Cu), (Zn), As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb.

Yerel kaynakların katkısı: Cr, Ni, Cu

Denizin katkısı: (Na), Cl, Se, Br, I

Yerel toprak tozuyla ilişkili: As, Al, Sc, (V), (Cr), Fe, Co, La, Sm, Th

Yüksek bitkiler aracılığıyla topraktan transfer: Mn, Zn, Rb, Cs

Literatürde tüm altbölgeleri karşılaştıracak yeterli veri bulunamamıştır. Bu altbölgelerle ilgili pek çok çalışma olmasına rağmen ortalama ve standart sapmaları ile tablo formatında veri sağlanamamaktadır. Bu nedenle, sadece 3 altbölge karşılaştırılmıştır.

Bunların ilki, hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgedir. Verilerin karşılaştırması Tablo 4.21'de verilmiştir. Diğer çalışma, Garty ve diğerleri (1996) tarafından Finlandiya'daki Oulu kentinde farklı iki liken türü *Hypogynmia physodes* ve *Usnea hirta* kullanılarak yapılmıştır. Bizim çalışmamızda, Fe ve Mg'un ortalama konsantrasyonları diğer çalışmadan daha yükseksen, Na, Zn, Ni ve Cd konsantrasyonları Garty ve diğerleri (1996)'nin çalışmasından daha düşüktür. Örneklem bölgesimiz çok geniş olduğu için standart sapmalar daha yüksek çıkmıştır. Ancak diğer çalışmada, örnekleri tek bir yerden fakat farklı pekçok noktadan toplanmıştır.

Karşılaştırılan ikinci bölge endüstriyel bölgedir. Karşılaştırma değerleri Tablo 4.22'de verilmiştir. İlk çalışma metal işleme, petrokimyasal ve ağır şehir trafiğine sahip Baton Rouge'de liken türü *Ramalina stenospora* kullanılarak yapılmıştır (Walther ve diğerleri, 1990). Bizim çalışmamızdaki Fe değeri daha yüksektir. Ancak, Walther ve diğerlerinin çalışmasında Pb ve Cu'nun ortalama değerleri bizim çalışmamızdan daha yüksektir. Beklendiği gibi demir, demir-çelik fabrikalarından yüksek miktarda yayılmaktadır. Kurşun (kurşunlu bezin), Zn (yağ ve araba lastikleri) ve Cu (yağ) konsantrasyonları Baton Rouge'deki metal işlemenin dışında ağır trafikle artmıştır. Endüstriyel koridordaki bir istasyonda en yüksek konsantrasyonlar Fe, Zn, Pb ve Cu için sırasıyla 10105  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 421  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 342  $\mu\text{g g}^{-1}$  ve 53 olarak verilmiştir. Bizim en yüksek değerlerimiz sırasıyla Fe, Zn, Pb ve Cu için 18930  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 163  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 53  $\mu\text{g g}^{-1}$ , 30  $\mu\text{g g}^{-1}$ 'dir. Bu değerlerden anlaşılacağı gibi, endüstriyel kaynaklara en yakın nokta olması nedeniyle bizim çalışmada Fe daha yüksek konsantrasyona sahiptir.

İkinci çalışma İskoçya'da Armadale'de çelik fabrikası yakınında *Hypogymnia physodes* liken türü kullanılarak yapılmıştır (Gailey ve diğerleri, 1985). Kurşun ve Cu dışındaki tüm elementlerin ortalama konsantrasyonları Armadale'de örneklerini yıkamadıkları halde sadece bir çelik fabrikası olduğu için (bu çalışmada iki önemli demir-çelik fabrikası, metal fabrikaları ve bir rafineri vardır) bizim çalışmamızda daha yüksektir.

Üçüncü çalışma, Caniglia ve diğerleri (1994) tarafından İtalya'da çelik fabrikaları etrafında *Evernia prunastri* kullanılarak yapılmıştır. Demir ve nikel

Tablo 4.21. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Element	Ort. $\pm$ S. sapma (N) <sup>*1</sup>	Ort. $\pm$ S. sapma (N) <sup>*2</sup>	Bu çalışma Ort. $\pm$ S. sapma (N)
K	4115 $\pm$ 180 (12)	3790 $\pm$ 150 (7)	4600 $\pm$ 2720 (33)
Ca	2170 $\pm$ 580 (11)	1320 $\pm$ 350 (7)	2060 $\pm$ 2040 (32)
Fe	1890 $\pm$ 260 (11)	490 $\pm$ 50 (7)	2070 $\pm$ 1300 (33)
Mg	815 $\pm$ 80 (12)	610 $\pm$ 70 (7)	1720 $\pm$ 590 (33)
Na	780 $\pm$ 310 (12)	600 $\pm$ 250 (7)	330 $\pm$ 200 (33)
Zn	150 $\pm$ 70 (10)	105 $\pm$ 50 (6)	50 $\pm$ 28 (33)
Mn	80 $\pm$ 8 (11)	55 $\pm$ 5 (7)	50 $\pm$ 35 (33)
Pb	21 $\pm$ 2.7 (10)	27 $\pm$ 10 (3)	22 $\pm$ 41 (21)
Cu	14 $\pm$ 1.8 (11)	8.4 $\pm$ 1.1 (7)	7.5 $\pm$ 3.7 (22)
Ni	9.8 $\pm$ 3.9 (9)	12 $\pm$ 3.6 (5)	4.9 $\pm$ 5.9 (22)
Cd	1.8 $\pm$ 0.9 (11)	5.2 $\pm$ 2.9 (5)	0.49 $\pm$ 0.55 (22)

N örnek sayısını göstermektedir

\* Garty ve diğerleri, 1996 (kağıt hamuru imalathanesi ve kimyasal fabrikasıyla Finlandiya'nın Oulu şehri)

\*1: Hypogymnia physodes

\*2: Usnea hirta

Tablo 4.22. Endüstriyel bölge verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Element	Ort. $\pm$ S. sapma (N) <sup>*1</sup>	Ortalama (N) <sup>*2</sup>	Ortalama $\pm$ S. sapma <sup>3</sup> (N)	Bu çalışma Ortalama $\pm$ S. sapma (N)
Fe	1971 $\pm$ 2330	975 (47)	4450 $\pm$ 350 (5)	4630 $\pm$ 5610 (9)
Zn	164 $\pm$ 87	80 (47)	1230 $\pm$ 70 (5)	170 $\pm$ 150 (9)
Mn		58 (47)	340 $\pm$ 30 (5)	110 $\pm$ 100 (9)
Pb	99 $\pm$ 105	29 (47)	480 $\pm$ 80 (5)	32 $\pm$ 28 (8)
Cu	24 $\pm$ 13	13 (47)	40 $\pm$ 3.2 (5)	14 $\pm$ 9.1 (8)
Ni		5.1 (47)	11 $\pm$ 1.3 (5)	10 $\pm$ 12 (8)
Cr		10.8(47)	41 $\pm$ 6.9 (5)	16 $\pm$ 15 (9)

N örnek sayısını göstermektedir

<sup>1</sup> Walther ve diğerleri, 1990 (Metal ve petrokimya işlemleri gibi ağır endüstri ve şehir trafiği ile Baton Rouge), Ramalina stenospora.

<sup>2</sup> Gailey ve diğerleri, 1985 (Çelik dökümhanesinin bulunduğu İskoçya'da Armadale kasabası), Hypogymnia physodes

<sup>3</sup> Caniglia ve diğerleri, 1994 (Çelik işletmelerinin olduğu İtalya'nın Padua şehri), Evernia prunastri

dışındaki tüm elementler için ortalama konsantrasyonlar bizim çalışmamızdan yüksek çıkmıştır. Örnekler fabrikanın önünden toplanmıştır (0,3 km). Biz en yakın örneği 0,5 km uzaklıktan topladık fakat bunlar *Xanthoria p.*'nin üzerinde yaşayamadığı çam ağaçlarında (asidik kabuk) yaşayan *Parmelia tiliacea*'dır (Brooks ve Hawes, 1985). *Parmelia t.*'deki Fe ( $28880 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Zn, ( $2770 \mu\text{g g}^{-1}$ ), Mn ( $940 \mu\text{g g}^{-1}$ ), ve Cr( $181 \mu\text{g g}^{-1}$ ) konsantrasyonları diğer çalışmadakilerden Fe için 6,5, Zn için 2,2, Mn için 2,8, Cr için 4,4 katıdır (Caniglia ve diğerleri, 1994). En yakın *Xanthoria p.* örnekleri fabrikaların bacadan çıkan dumanlarının bu bölgeye ulaşmalarını engelleyen tepeden 100 m uzaklıkta toplanmıştır. İki *Xanthoria p.* türünün ortalama konsantrasyonları bizim çalışma alanımızda bu noktada Fe için  $2945 \mu\text{g g}^{-1}$ , Zn için  $422,5 \mu\text{g g}^{-1}$ , Mn için  $118 \mu\text{g g}^{-1}$ , Pb için  $65,3 \mu\text{g g}^{-1}$ , Cu için  $18,8 \mu\text{g g}^{-1}$ , Ni için  $4,8 \mu\text{g g}^{-1}$  ve Cr için  $16 \mu\text{g g}^{-1}$ 'dir. Fabrikalara en yakın yerlerdeki *Xanthoria p.*'deki bu konsantrasyonları karşılaştırdığımızda, Fe için ortalama konsantrasyon 1,5 kat, Pb için 7 kat, ve diğer elementler Zn, Mn, Pb, Cu, Ni ve Cr için 2-3 kat bizim konsantrasyonlarımızdan daha yüksektir.

Elektrik santralleri bölgesi literatürde ulaşılabilen çalışmalarla karşılaştırılacak üçüncü altbölgedir. İlk çalışma Ölmez (1985) tarafından Washington D.C. yakınlarındaki Dickerson kömür yakan santral yakınında iki liken türü *Parmelia caperata* ve *Parmelia rudecta* kullanılarak yapılmıştır. Örnekler fabrikadan 20 km uzaklıktan toplanmıştır. İki liken türü için ortalama konsantrasyonlar Tablo 4.23'te verilmiştir. Alüminyum, Fe ve Na'un ortalama konsantrasyonlarının bizim çalışmamızda daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak, Ca, Cd, K, Mn, Se, V ve Zn'nun ortalama konsantrasyonlarının bizim çalışmamızda daha düşük olduğu görülmüştür. Arsenik, Cr, La ve Sb elementlerinin ortalama konsantrasyonları iki çalışmada da karşılaştırılabilir durumdadır. As/Se oranı her örnek için hesaplanmıştır ve Dickerson elektrik santrali yakınlarında yaklaşık 4,0'a eşit bulunmuştur. Soma santrali için ortalama oran  $48 \pm 12$ 'ye eşittir ve Yatağan santrali için  $13 \pm 7,1$ 'e eşittir. İki santral arasındaki fark düşük Se konsantrasyonundan gelmektedir çünkü As çok değişmemektedir. Yatağan santrali için Se miktarı ortalamada Soma'dakinden yaklaşık 5 kat yüksektir. Ancak, bizim santrallerimiz için bulunan oran Dickerson için bulunandan çok yüksektir. Çünkü Türk linyitlerinde As miktarı daha yüksektir



Tablo 4.23. Termik santraller bölgelerinin verilerinin literatür değerleri ile karşılaştırılması ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Element	Ort. $\pm$ S. sapma * <sup>1</sup> (N)	Ort. $\pm$ S. sapma * <sup>2</sup> (N)	Ort. $\pm$ S. sapma <sup>3</sup> (N)	Bu çalışma Ort. $\pm$ S. sapma (N)
Al	1630 $\pm$ 910 (5)	2100 $\pm$ 1150 (6)		3720 $\pm$ 1900 (18)
As	3.9 $\pm$ 1.0 (5)	5.0 $\pm$ 2.0 (6)		6.2 $\pm$ 1.7 (17)
Ca	32000 $\pm$ 21000 (5)	17000 $\pm$ 12000 (6)		2785 $\pm$ 1790 (18)
Cd	1.2 $\pm$ 0.2 (5)			0.14 $\pm$ 0.12 (18)
Cr	3.8 $\pm$ 1.2(5)	4.6 $\pm$ 1.5 (6)	9.4 $\pm$ 6.5 (125)	4.3 $\pm$ 2.2 (18)
Cu			13.4 $\pm$ 7.1 (125)	4.9 $\pm$ 1.7 (18)
Fe	1400 $\pm$ 600 (5)	1620 $\pm$ 780 (6)		2110 $\pm$ 1000 (18)
K	4020 $\pm$ 980 (5)	3300 $\pm$ 500 (6)		1920 $\pm$ 1100 (18)
La	2.4 $\pm$ 0.8 (5)	2.8 $\pm$ 1.7 (6)		2.25 $\pm$ 1.26 (17)
Mn	240 $\pm$ 100 (5)	230 $\pm$ 100 (6)		33 $\pm$ 17 (18)
Na	130 $\pm$ 60 (5)	145 $\pm$ 30 (6)		310 $\pm$ 220 (18)
Ni			36 $\pm$ 21 (125)	3.8 $\pm$ 2.0 (18)
Pb			120 $\pm$ 73 (125)	5.6 $\pm$ 5.6 (18)
Sb	0.35 $\pm$ 0.14 (5)	0.38 $\pm$ 0.12 (6)		0.22 $\pm$ 0.10 (17)
Se	1.1 $\pm$ 0.8 (5)	1.1 $\pm$ 0.5 (6)		0.37 $\pm$ 0.29 (17)
V	8.5 $\pm$ 2.6 (5)	6.8 $\pm$ 2.1 (6)		4.7 $\pm$ 2.9 (18)
Zn	64 $\pm$ 8 (5)	68 $\pm$ 24 (6)	57 $\pm$ 30 (125)	27 $\pm$ 24 (18)

N örnek sayısını göstermektedir

\* Ölmez ve diğerleri, 1985 (Kömür yakan termik santral, Washington D. C.)

\*<sup>1</sup>: *Parmelia caperata*

\*<sup>2</sup>: *Parmelia rudecta*

<sup>3</sup> Garty, 1987 (Kömür yakan termik santral, İsrail), *Ramalina duriaei*

(Eğilli, 1999). Çok miktarda V içeren artık petrol yakılmasından dolayı bütün Doğu Amerika'da olduğu gibi Dickerson background örneklerinde de V'un zenginleştiği bilinmektedir. İkinci çalışma, İsrail'de Maor David kömür yakan santral yakınında, fabrikadan 25 km uzaklıkta *Ramalina duriaei* liken türü kullanılarak yapılmıştır. Krom, Cu, Ni, Pb ve Zn elementlerinin hepsinin ortalama konsantrasyonları Garty (1987)'nin çalışmasında bizimkinden daha yüksektir. Garty çalışmasında kullanılan kömürün Güney Afrika'dan geldiğini yazmıştır. Bu kömür yüksek miktarda Cr içermektedir. Garty'nin (1987) çalışmasında liken örneklerinden elde edilen ortalama Pb/Zn oranı 2,11'dir. Fakat bizim çalışmamızda 0,25 olarak bulunmuştur ve Soma santraline en yakın noktada bile oran 1,15'tir. Bu karşılaştırmadan görülebileceği gibi, As düşünülmediğinde termik santral alanları burada tartışılan diğer çalışmalardaki alanlar kadar kirli değildir.

### **4.3.Likenlerdeki Elementlerin Coğrafik Konsantrasyon Dağılımları**

Bu çalışmanın birinci amacı epiphytic (ağaçta yetişen) likenleri, hava kirliliğinin coğrafik değişimlerini incelemek için çalışmaktır. Kirlilik haritaları önemli kirlilik kaynaklarının yerlerini ve etki alanlarını göstermek için elementlerin konsantrasyonları kullanılarak hazırlanmıştır. Ana çalışmaya başlamadan önce, bu liken ile toplanan element konsantrasyonlarının duyarlılık derecelerini belgelemek için metodolojik çalışma yapılmıştır. Bölüm 4.1’de, farklı liken türleri ve ağaç kabuklarını, toplama kapasiteleri gözönüne alınarak tartışılmıştır. *Xanthoria parietina*’nın elementlerin toplama kapasiteleri nedeniyle en uygun liken türü olduğuna karar verilmiştir. Örnekleme süresince, birbirine yakın 3 ya da 7 ağaçtan yaklaşık aynı miktarda liken toplamaya çalışılmıştır. Örnek hazırlama süresince, *Xanthoria p.* ağaç kabuğundan hem apothecia hem de yapraklı kısmı ile ayrılmıştır. Konsantrasyonun coğrafik dağılımını tartışmadan önce, miktar ve morfoloji farklarının çok büyük değişikliklere sebep olmadığından emin olmalıyız. Böyle bir test yapmadan, konsantrasyon verilerinden üretilen sonuçlar çok anlamlı olmayacaktır. Ayrıca element konsantrasyonlarının yerel varyasyonlarının bölgesel çapta konsantrasyon değişimini etkileyecek kadar büyük olmadığından emin olmalıyız. Bu nedenle, aynı çalışma alanındaki *Xanthoria p.*’daki element konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu varyasyonlar yerel varyasyonlar olarak adlandırılmıştır.

#### **4.3.1.Element Konsantrasyonlarındaki Yerel Varyasyonlar**

##### **4.3.1.1.Xanthoria parietina Thallisindeki Konsantrasyon Farklarının İncelenmesi**

Liken thallisi içinde ya da aralarında element konsantrasyonlarının duyarlılık seviyesini belirlemek için, liken thallusunun morfolojik olarak farklı olan parçalarının ya da liken thallusunun farklı büyüklüklerinin, toplama kapasitelerinin de farklı olup olmadığı araştırılmalıdır.

*Xanthoria parietina* belirgin morfolojik yapıya sahiptir. Liken thalluslarının bazılarında, liken thallusunun yapraksı kısmı baskındır, bazı liken thalluslarında ise apothecia kısmı baskındır. Bazı liken thallilerinde ikisi de eşit dağıtılmıştır. Bir liken thallusunun morfolojik olarak farklı olan parçalarında toplama farkı olup olmadığı Statgraphics Plus program paketi (Statgraphics El kitabı 3.1, 1997)’deki ANOVA (varyans analizi) istatistiksel analizi kullanılarak test edilmiştir. Analizin  $P=0,05$  olasılık

seviyesindeki sonuçları Tablo 4.24'te verilmiştir. F oranı grup tahminleri arasındaki oranın ( liken thallusunun iki farklı parçası arasındaki varyans) grup içine ( liken thallusunun tek tek parçalarının varyansı) oranıdır. Bu oran ( liken thallusunun iki parçasının ortalamasını karşılaştırmak için) iki kuyruklu dağılımlı F testinin tablo

Tablo 4.24. Aynı noktada toplanan liken *Xanthoria parietina*'nın thallus büyüklüğü (<2,5 cm ve >2,5 cm) ve apothecia ve yaprak kısımları arasındaki farkı gösteren P=0,05 ANOVA tablosu

Element	Apothecia kısmına karşı yaprak kısmı				Thallus büyüklüğü			
	Örnek sayısı	F oranı	P değeri	Önem derecesi	Örnek sayısı	F oranı	P değeri	Önem derecesi
Al	5	0.01	0.93	NS	7	1.17	0.30	NS
As	5	2.46	0.15	NS	7	0.29	0.59	NS
Au	4	0.53	0.48	NS	7	0.02	0.89	NS
Ba	4	0.00003	0.99	NS	5	1.42	0.26	NS
Br	5	0.34	0.57	NS	7	2.86	0.12	NS
Cd	3	0.05	0.83	NS	4	0.61	0.46	NS
Ce	5	0.69	0.43	NS	7	0.13	0.73	NS
Cl	4	0.79	0.40	NS	7	0.83	0.38	NS
Co	5	0.46	0.51	NS	7	0.0029	0.95	NS
Cr	4	0.42	0.53	NS	7	0.02	0.89	NS
Cs	4	1.09	0.33	NS	7	0.46	0.51	NS
Eu					7	0.19	0.67	NS
Fe	4	0.06	0.82	NS	7	0.73	0.41	NS
Hf	5	0.19	0.67	NS	7	0.01	0.91	NS
Hg	5	1.60	0.24	NS	6	0.79	0.39	NS
K	5	0.75	0.41	NS	7	0.15	0.70	NS
La	5	0.07	0.79	NS	7	0.28	0.60	NS
Lu	5	0.47	0.51	NS	7	0.08	0.77	NS
Mg	5	1.40	0.27	NS	7	0.09	0.77	NS
Mn	5	1.84	0.21	NS	7	0.16	0.69	NS
Na	5	0.34	0.57	NS	7	0.43	0.52	NS
Nd	5	0.20	0.67	NS	7	3.77	0.076	NS
Rb	4	0.73	0.42	NS	7	0.06	0.81	NS
Sb	5	1.26	0.29	NS	7	0.01	0.94	NS
Sc	4	0.06	0.82	NS	7	0.74	0.40	NS
Se	5	0.05	0.82	NS	7	0.69	0.43	NS
Sm	4	0.01	0.91	NS	7	0.43	0.52	NS
Th	5	1.46	0.26	NS	7	0.53	0.48	NS
Ti	4	0.003	0.95	NS	7	0.01	0.94	NS
V	5	0.47	0.51	NS	7	0.70	0.42	NS
Yb	5	0.12	0.74	NS	7	0.13	0.73	NS
Zn	4	0.10	0.76	NS	7	0.07	0.80	NS

değerleri ile karşılaştırılabilir. Anova analizinin sonuçlarını yorumlamanın başka bir yolu da ANOVA analizinin çıktılarından biri olan P-değerini kullanmaktır. Eğer F-testteki P-değeri 0,05'ten büyük ya da eşit ise, % 95 güvenilirlik seviyesinde iki liken parçasının ortalamaları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark yoktur ve bu durum tabloda NS olarak gösterilmiştir. Eğer F-testinin P-değeri 0,05'ten küçük ise, % 95 güvenilirlik seviyesinde likenin iki kısmının ortalaması arasında istatistiksel olarak önemli bir fark vardır, fakat bu çalışmada tüm elementler için % 95 güvenilirlik seviyesinde istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı görülmüştür.

Diğer araştırma başlığımız ebat yani liken thallusunun yaşıdır (Armstrong, 1974). İki parçaya ayırmadan tüm thallus olarak toplanan liken türleri bu amaç için seçilmiştir. Bu örnekleri inceledikten sonra, bunların tüm thalluslarının çapları düşünülerek iki gruba ayrılabilceği görülmüştür. Tüm thallus çapı 2,5 cm'den küçük olanlar (1 cm-2,5 cm) ve tüm thallus çapı 2,5 cm'den büyük olanlar (2,5 cm-4 cm) ayrı ayrı analiz edilmiştir. Toplanan örneklerin çoğu, thalli çapı 2,5 cm'den büyük olanlar grubuna girmektedir. ANOVA analizinin sonuçları Tablo 4.24'te verilmiştir. Tablodan, aynı noktadan toplanan iki farklı ebattaki likenlerin toplama kapasitesi arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı görülmektedir. Benzer bir çalışma Armstrong (1997) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, kaya yüzeyinde büyüyen *Xanthoparmelia conspersa* ve *Parmelia glabrotula* spp *fuliginosa*'daki thallus ebadı ve iyon seviyeleri (Mn, Cu, Zn, Mg ve Ca) arasındaki ilişki çalışılmıştır. 5 farklı thalli sınıfından 5 tekrar örneği toplanmıştır; çapı 1 cm'den az, 1,1-2 cm, 2,1-3 cm, 3,1-4 cm, ve 4 cm'den büyük. Kalsiyum, Cu ve Zn seviyeleri çapı 1'in altından 4'ün üzerine kadar değişen thallilerde benzer bulunmuştur. Ancak, Mn seviyesi iki türde de thallus ebadı ile azalırken, Mg seviyesi *X. conspersa* için thallus ebadı ile artmıştır. İyon seviyeleri *X. conspersa* thalli için marjinal segmentlerde ve büyük çapların merkezlerinde (4 cm'nin üzeri) ve küçük çaplarda (2 cm'nin altı) benzerdir.

Başka bir çalışmada (Gailey ve Lloyd, 1986b), fruticose liken *Hypogymnia physodes* 0,2 ile 1,4 cm çap arasında değişen thallus ebad aralığında, Fe, Mn, Zn, Pb, Cu ve Cr elementleri için toplama kapasitesinde fark olup olmadığını bulmak için test edilmiştir. Genellikle, thallusun her ebadı için ortalama konsantrasyonun thallusun boyu ile artmaktadır, bu eğilim Fe, Mn ve Cr dışındaki tüm metaller için sürekli. En düşük varyasyon katsayısı 0,8 cm ile 1,2 cm arasındaki thallidedir. Kurşun, Mn, Zn, ve Cr için en yüksek katsayılar en küçük thallus ebadı içindir, ikinci küçük ebad Fe için en yüksek

katsayıya ve sonra da Mn, Zn ve Pb'ye aittir. 1,2 cm thallus ebadı üzerindeki tüm metaller için katsayılar artmıştır. Sonuç olarak, 0,8-1,2 cm aralığındaki thallus ebadı bu liken türü ile çalışmaları yürütmek için en uygun aralıktır.

#### 4.3.1.2. Yerel Varyasyonun Hesaplanması

Yerel varyasyonun sübat, yaş, büyüklük ve liken örneklerinin morfolojisi ve liken numunelerindeki bireysel varyasyonlardan oluştuğu düşünülmektedir (Sloof, 1993). Xanthoria p.'daki element konsantrasyonunun yerel varyasyonu Xanthoria p.'nın farklı morfolojisi, liken thallusunun büyüklüğü ve sübat varyasyonu (zeytin ağacı) düşünülerek varyasyon katsayısı hesaplanarak belirlenmiştir.

Yerel varyasyonu araştırmak için, apothecia ve yaprak kısmının ortalama varyasyon katsayısı (CV) ve CV aralıkları Tablo 4.25'te verilmiştir. Genelde, ortalama CV 0,4-40 aralığındadır. Çok az yüksek değer Cr (49) ve Hf (50) için gözlenmiştir. En düşük varyasyon aralığı Zn (7,6-15) için ve en yüksek varyasyon aralığı Hf (2,8-50) için bulunmuştur. Tüm elementler düşünüldüğünde ortalama yerel CV 15'tir.

Ortalama CV ve liken thallisi için büyüklük aralığı (<2,5 cm ve >2,5 cm çaplı) Tablo 4.25'te verilmiştir. Genellikle ortalama CV 0,0-40 aralığındadır. Yüksek değerler Eu (44) ve Se (45) için elde edilmiştir ve bu değerler aletsel belirsizlikleri içermektedir. En küçük varyasyon aralığı Ba (11-16) için gözlenmiştir. En yüksek varyasyon aralığı Se (1,5-45) için elde edilmiştir. Tüm elementler düşünüldüğünde ortalama yerel CV 12'dir.

Likenlerin toplandığı en yaygın ağaç türü zeytin ağacıdır, çünkü Ege Bölgesi'nde zeytin üretimi çok yaygındır. Aynı örnekleme noktasındaki farklı zeytin ağaçlarından toplanan liken örnekleri sübat etkisini araştırmak için ayrı ayrı analiz edilmiştir. Ortalama CV ve zeytin ağaçlarının CV aralığı Tablo 4.25'te verilmiştir. Ortalama CV 0,0-40 arasında değişmektedir. Yüksek değerler Eu (46), Hf (42), Hg (57) ve Nd (42) için gözlenmiştir. En küçük varyasyon aralığı Ti (8,4-13)'da gözlenmiştir. En yüksek varyasyon aralıkları Hg (11-57) ve Eu (0,0-46) için elde edilmiştir. Tüm elementler için ortalama yerel CV 15'tir.

Brom, K, Se ve Mg gibi bazı elementler için, yerel ölçekli varyasyonlar Tablo 4.25'te görüldüğü gibi bölgesel ölçekteki ile aynı büyüklüktedir. Element konsantrasyonlarındaki yerel varyasyonların bölgesel ölçekteki varyasyonla karşılaştırıldığında kabul edilip edilemeyeceğini belirlemek için, konsantrasyon

Tablo 4.25. Xanthoria parietina'daki element konsantrasyonlarının ortalama ve aralık CV değerleriyle morfolojiye göre, liken thallusunun büyüklüğüne göre ve ağaç türlerine göre yerel varyasyonu; bölgesel varyasyon sadece CV olarak verilmiştir. Parantez içindeki sayılar örnek sayısını göstermektedir.

Element	Morfoloji		Büyüklik		Ağaç türü		Bölgesel CV
	Ortalama CV	Aralık	Ortalama CV	Aralık	Ortalama CV	Aralık	
Al	13 (5)	1.5-32	12 (7)	7.6-16	11 (4)	0.9-20	118 (145)
As	11 (5)	3.2-14	6.1 (7)	0.9-15	4.9 (4)	0.0-7.7	54 (120)
Au	23 (5)	12-33	13 (7)	1.3-29	13 (3)	3.0-19	115 (80)
Ba	23 (4)	15-41	13 (5)	11-16	14 (4)	10-22	150 (75)
Br	14 (5)	3.0-35	11 (7)	1.0-23	14 (4)	0.0-40	75 (80)
Cd	15 (3)	0.9-36	13 (4)	5.4-25	6.4 (2)	1.9-11	128 (125)
Ca	1.4 (1)		8.9 (7)	2.5-21	24 (3)	22-28	100 (144)
Ce	13 (5)	2.7-37	8.6 (7)	1.2-20	20 (3)	0.0-35	103 (80)
Cl	10 (4)	0.0-18	10 (7)	1.2-17	10 (3)	2.4-17	87 (80)
Co	17 (5)	2.4-40	13 (7)	1.4-40	29 (4)	9.4-38	123 (80)
Cr	22 (4)	6.7-49	8.1 (7)	1.3-15	9.4 (4)	5.8-16	115 (145)
Cs	17 (4)	0.0-27	16 (7)	4.7-24	24 (4)	8.0-32	204 (77)
Eu			21 (7)	8.7-44	20 (2)	0.0-46	114 (72)
Fe	12 (4)	1.7-31	9.5 (7)	2.2-18	11 (4)	2.7-24	109 (145)
Hf	27 (5)	2.8-50	13 (7)	2.1-21	21 (4)	5.2-42	144 (78)
Hg	11 (5)	3.3-16	15 (6)	2.5-28	32 (4)	11-57	158 (116)
K	8.3 (5)	2.4-18	4.3 (7)	0.5-12	13 (4)	3.6-35	66 (145)
La	10 (5)	0.4-31	11 (7)	3.1-17	16 (4)	2.9-34	105 (140)
Lu	17 (4)	5.5-30	13 (7)	4.7-23	14 (3)	0.0-34	113 (80)
Mg	12 (5)	2.9-26	7.2 (7)	1.1-15	14 (3)	7.0-28	44 (145)
Mn	13 (5)	3.5-30	7.2 (7)	0.0-13	7.9 (4)	2.4-11	104 (145)
Na	12 (5)	3.3-34	9.1 (7)	1.3-17	7.3 (4)	0.7-13	152 (139)
Nd	9.9 (5)	0.7-20	15 (7)	5.9-33	23 (3)	7.4-42	113 (77)
Rb	7.1 (4)	0.8-22	6.5 (7)	0.0-13	14 (3)	2.5-32	108 (80)
Sb	8.0 (5)	3.5-11	7.2 (7)	0.9-14	9.7 (3)	0.0-21	131(121)
Sc	13 (4)	1.2-30	10 (7)	5.2-16	14 (4)	0.8-28	136 (80)
Se	18 (5)	7.2-24	18 (7)	1.5-45			79 (112)
Sm	15 (4)	4.8-34	11 (7)	4.0-18	12 (4)	1.8-33	119 (80)
Th	28 (5)	1.1-41	19 (7)	3.7-36	26 (3)	24-27	130 (80)
Ti	17 (4)	6.5-32	12 (7)	0.0-26	11 (3)	8.3-13	141 (79)
V	15 (5)	4.2-29	8.7 (7)	0.6-14	14 (4)	4.1-24	141 (145)
Yb	15 (5)	3.1-32	13 (7)	2.4-23	19 (4)	15-29	115 (79)
Zn	11 (4)	7.6-15	9.3 (7)	2.5-18	5.0 (4)	0.8-15	116 (145)
Pb					1.6 (1)		223 (120)
Ni					2.1 (1)		118 (121)
Cu					2.5 (1)		73 (121)

aralıkları bilgisi gereklidir. Bu amaçla, yerel ölçekteki en büyük veri aralığı (spread) ve bölgesel ölçekli veri aralığı ile Tablo 4.26'da karşılaştırılmıştır. Element konsantrasyonları yerel varyasyonları bölgesel çapta konsantrasyon değişimleri etkilemeye yetecek kadar geniş değildir çünkü yerel ölçekteki element

konsantrasyonlarının aralığı, bölgesel ölçekteki element konsantrasyonlarından çoğu 10 kat olmak üzere ya da en azından 4 kat (As, K, Mg ve Se) azdır.

Bu yerel varyasyon örnekleri hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge, endüstriyel bölge, şehirleşmiş bölge ve yarışehirleşmiş bölge gibi farklı kirlilik yüküne sahip örnekleme alanlarından toplanmıştır. Örnekleme alanındaki kirlilik yükünün etkisi olup olmadığını araştırmak için, her örnekleme alanında CV, morfoloji, liken thallusunun büyüklüğü ve ağaç türüne göre Tablo 4.27'de verilmiştir. Tablodan, farklı bölgelerdeki yerel varyasyonun (aralık ya da sadece CV değeri olarak) benzer aralık ya da değerlere sahip olduğu görülmektedir.

Şuna karar verilebilir ki, yerel varyasyon morfoloji, liken thallusunun büyüklüğü, ağaç türü, örnekleme bölgesindeki element kirlilik seviyesine önemli olarak bağlı değildir. Bu sonuca Sloof'un (1993) çalışmasında da sadece ağaç türleri düşünülerek ulaşılmıştır. Tüm elementler düşünüldüğünde ortalama yerel varyasyon % 15'tir. Bu değer Sloof'un çalışmasında % 25 olarak bulunmuştur. Jeran ve diğerleri (1996) çalışmasında, % ortalama göreceli standart hata, kabul edilebilir sınırlar olan % 30-35 içerisinde (Gailey ve diğerleri, 1985).

Rasmussen'e (1978) göre değişik ağaçlardaki elementlerin kabuk konsantrasyonları farklılık gösterir fakat bu farklılıkları ağaç kabuklarına göre gruplamak mümkün değildir. Rasmussen ve Johnson (1976) iki farklı ağaç türünde yetişmiş epiphytic yosundaki element konsantrasyonlarında fark bulmuşlardır. Bizim çalışmamızda, Tablo 4.28'de verildiği gibi, yüksek CV (>40) değerleri Al, Ba, Ca, Ce, Cl, Cs, Eu, Hf, Hg, La, Lu, Nd, Rb, Sc, Sm, Th, Ti, V ve Yb için ve yüksek ortalama CV değerleri Cs, Hf, Nd ve Yb için elde edilmiştir. Toprak kaynaklı elementler için, yüksek değerlerin sebebi yıkama prosedürü olabilir. Ba, Eu, Hf, Lu, Nd, Th, Ti ve Tb gibi elementler için, varyasyon katsayısı INAA tekniğinde aletsel belirsizlikleri içerebilir. Fakat ortalama olarak, iki farklı ağaç türünde yaşayan likenler düşünüldüğünde elementlerin çoğu fark göstermemektedir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü eser elementlerin çoğu için kabuktan likene alım olmaz fakat kadmiyum ve çinko için bu alımın olacağı Bruin ve Hackenitz (1986) tarafından iddia edilmiştir. Ancak, bizim durumumuzda, Zn ve Cd için ortalama CV'ler en düşük olanların arasındadır.

Tablo 4.26. Yerel çapta element konsantrasyon aralığına karşı bölgesel çapta element konsantrasyon aralığı

	Morfoloji	Büyükük	Ağaç türü	Bölgesel
Element	Aralık	Aralık	Aralık	Aralık
Al	995	1400	1350	32610
As	1.9	1.4	0.30	9.9
Au	1.8	1.9	0.31	15
Ba	14	14	18	420
Br	3.2	3.4	2.9	30
Cd	0.11	0.13	0.080	2.30
Ca		710	1230	13320
Ce	1.2	2.3	1.90	16
Cl	160	120	130	1880
Co	0.40	0.8	0.63	9.2
Cr	5.7	3.7	2.1	49
Cs	0.27	0.72	0.80	16
Eu		0.034	0.029	0.57
Fe	630	780	1130	18660
Hf	0.12	0.29	0.22	2.6
Hg	0.051	0.95	0.19	1.8
K	3400	2200	2380	13710
La	0.57	1.1	1.8	18
Lu	0.010	0.0090	0.025	0.15
Mg	1290	700	880	5890
Mn	35	12	6.0	340
Na	140	130	70	4765
Nd	0.26	1.2	2.3	14
Rb	3.8	2.9	14	110
Sb	0.11	0.19	0.26	3.5
Sc	0.18	0.29	0.43	6.2
Se	0.39	0.24		1.4
Sm	0.085	0.20	0.26	2.1
Th	0.83	0.83	1.1	8.7
Ti	150	80	32	2110
V	3.6	2.3	2.9	67
Yb	0.030	0.080	0.12	0.90
Zn	34	55	6.0	417
Pb			0.27	170
Ni			0.10	37
Cu			0.20	29



Tablo 4.27. Xanthoria parietina'daki tüm elementler için morfoloji, thallus büyüklüğü ve ağaç türüne göre kirlilik seviyeleri ile yerel varyasyon arasındaki ilişki (CV olarak açıklanmıştır)

Element	Morfoloji			Büyüklük			Ağaç türü	
	Hafif endüst. şehir.	Şehir.	Yarışehir.	Hafif endüst. şehir.	Endüst.	Şehir.	Hafif endüst. şehir.	Şehir.
Al	7.9-32	7.2	1.5	7.6-16	12-13	16	0.9-20	9.0
As	3.2-14	13	10	0.9-9.2	4.3-15	7.3	0.0-7.7	7.0
Au	12-33	15	31	3.1-27	1.3-29	18	3.0-19	
Ba	15-40	20	15	11-16	12-13		10-22	14
Br	6.2-35	3.0	13	1.0-13	9.0-23	16	0.0-40	16
Cd	36	0.9	9.0	5.4-25	9.9		11	1.9
Ca		1.4		3.0-9.5	2.5-13	21	22-23	28
Ce	2.7-37	9.2	6.4	1.2-20	7.9-11	9.0	0.0-35	26
Cl	6.1-17	18	0.0	1.2-17	9.0-14	10	2.4-17	
Co	2.4-19	6.4	40	1.4-24	5.7-8.8	40	9.4-38	34
Cr	6.7-49		6.8	3.3-12	1.3-15	8.4	5.8-16	8.8
Cs	7.9-27	0.0		14-24	13	4.7	8.0-28	32
Eu				9.3-28	8.7-44	26	0.0-14	46
Fe	3.6-31	1.7		4.1-14	2.2-11	18	2.7-24	3.1
Hf	20-50	2.8	16	5.7-21	2.1-20	8.0	12-42	5.2
Hg	3.3-16	12	12	14-28	2.9-27	2.5	11-36	57
K	2.4-18	3.2	10	3.2-4.4	0.5-12	1.4	3.6-6.6	35
La	5.6-31	0.4	6.4	3.1-17	12	13	2.9-34	16
Lu	11-30	5.5		4.7-14	19-23	12	0.0-34	16
Mg	9.1-26	2.9	4.4	1.1-15	3.7-12	4.2	7.0-28	
Mn	3.5-30	8.1	6.8	4.0-13	0.0-6.7	10	7.9-11	2.4
Na	6.9-34	7.3	3.3	3.9-17	1.3-11	10	0.7-13	3.3
Nd	0.7-16	8.6	20	5.9-21	6.5-26	33	7.4-42	
Rb	2.1-22	0.8		0.0-13	3.9-11	8.2	2.5-6.1	32
Sb	10-11	7.1	3.5	2.5-14	0.9-4.7	3.7	0.0-21	3.0
Sc	8.7-30	1.2		5.2-16	9.8-11	14	0.8-28	16
Se	7.2	12	24	1.5-45	14-26			
Sm	8.5-34		4.8	4.0-18	11-13	14	1.8-33	8.2
Th	21-40	1.1	37	3.7-21	12-36	30	26-27	24
Ti	7.1-23	6.5	32	5.9-26	0.0-19	13	8.3-13	
V	12-30	5.1	4.2	0.6-14	7.6-13	14	4.1-24	13
Yb	7.2-32	3.1	8.8	2.4-19	12-23	8.0	15-29	14
Zn	7.6-14	15		2.5-18	5.5-17	3.4	1.3-15	0.8

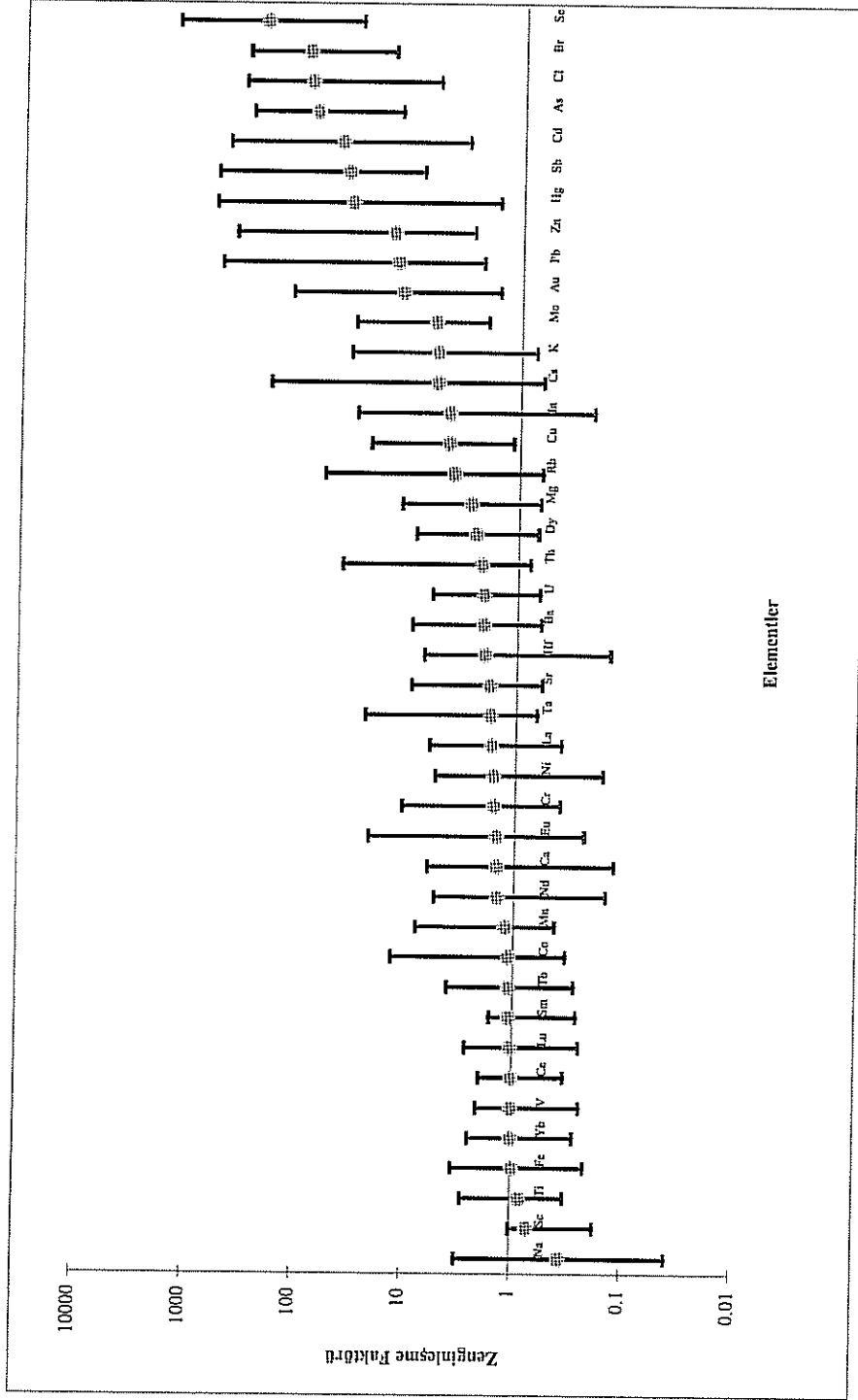
Tablo 4.28. Aynı alanında farklı ağaç türleri üzerindeki elementlerin aralık ve ortalama CV'leri (parantez içindeki sayılar örnek sayılarını göstermektedir)

Element	CV aralığı	Ortalama CV
Al	20-54	36 (4)
As	10-34	23 (4)
Au	14-36	25 (4)
Ba	3.4-47	27 (3)
Br	26-40	31(3)
Cd	16-21	19 (2)
Ca	14-76	40 (4)
Ce	4.2-44	23 (4)
Cl	0.0-47	24 (4)
Co	26-42	32 (4)
Cr	19-35	23 (4)
Cs	2.2-78	42 (3)
Eu	13-51	38 (3)
Fe	24-44	31 (4)
Hf	4.0-85	52 (3)
Hg	1.8-47	28 (4)
K	0.2-25	16 (4)
La	16-48	32 (4)
Lu	26-53	39 (4)
Mg	6.7-20	15 (4)
Mn	9.4-28	23 (4)
Na	24-40	33 (4)
Nd	4.2-73	45 (4)
Rb	8.0-50	25 (4)
Sb	1.3-34	21 (4)
Sc	18-49	32 (4)
Sm	21-45	32 (4)
Th	10-43	23 (3)
Ti	6.1-88	47 (4)
V	10-68	37 (4)
Yb	24-60	40 (4)
Zn	0.0-26	15 (4)
Pb	30	30 (1)
Ni	8.3	8.3 (1)
Cu	2.6-12	7.1 (2)

### 4.3.2. Zenginleşme Faktörleri

Hesaplamaların detayları kısım 1.7.3.2.'de verilmiştir. Zenginleşme faktörleri insan yapımı kaynaklar hakkında fikir sahibi olmak için kullanılmaktadır. 10'dan yüksek zenginleştirme faktörü insan-yapımı kaynakların etkisi olarak düşünülebilir. Zenginleştirme faktörünün 1 olması, yeryüzü kabuğunun verilen elemente tek katılımcı olduğu anlamındadır.

Bu çalışmadaki toprak kaynaklı zenginleşme faktörleri değerleri Taylor tarafından, yerkabuğundaki elementlerin ortalama bolluğu için sağlanan verilere dayandırılmıştır (Taylor, 1972). Liken örneklerindeki elementlerin hesaplanan toprak kaynaklı zenginleşme faktörleri tüm veri için aralıkları ve medyan değerleri ile birlikte Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Bu şekildeki elementler, artan antropojenik içeriği gösteren artan medyan zenginleşme faktörlerine göre düzenlenmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, atmosferdeki ana kaynakları yerkabuğu olan Na, Sc, Ti, Fe, Yb, V, Ce, Lu, Sm, Tb, Co, Mn, Nd, Ca, Eu, Cr, Ni, La, Ta, Sr, Hf, Ba, U, Th, Dy, Mg, Rb, Cu, In, Cs, K ve Mo gibi elementler Ege Bölgesi'nde zengin değildirler. Bu elementlerin toprak kaynaklı zenginleştirme faktörleri 10'dan küçüktür. Sodyum, Sc ve Ti'un zenginleşme faktör değerleri Al'a göre azalma göstermişlerdir. Bu durum muhtemelen örneklenen likendeki toprağın materyali ile Taylor'un (1972) toprak kompozisyonu tablosu arasındaki farklar nedeniyledir. Liken örneklerindeki bu elementlerin azalmasını Varrica (2000) çalışmasında gözlemlemiştir ve Na azalmasını da Ölmez ve diğerleri (1985) çalışmalarında gözlemlemiştir. Skandiyumun azalması Doğu Akdeniz atmosferinden (Güllü, 1996) ve Batı Karadeniz atmosferinden (Karakaş, 1999) toplanan aerosol örneklerinde de sık sık gözlenmiştir. Sodyum, V, Co, Ca, Cr, Ni, Mg, Cu, In, K ve Mo elementlerinin, Na için deniz; Ca, Mg ve K için deniz ve liken metabolizması; diğerleri için antropojenik gibi başka kaynakları olsa da, bu elementler zenginleşmemiş grup içindedirler. Örneğin, V'un atık petrol yakımından yayıldığı bilinmektedir. Ancak, bu element yerkabuğunda yüksek bolluğa sahip olduğundan ve toprak katkısı likenlerde çok görüldüğünden, V için zenginleşme faktörü 10'dan küçüktür. Toprak katkısı diğer antropojenik elementler Cr, Ni, Cu, In ve Mo için de yüksektir. Zenginleşmemiş elementlerin çoğu çok geniş zenginleşme faktörü aralığına sahiptir. Zenginleşme faktörü değerlerinin geniş aralığı havadaki konsantrasyonlarına katkıda bulunan toprağın yanında ek kaynaklar olduğunu göstermektedir. Tantalum ve In gibi elementlerin geniş aralıkları analizdeki belirsizlikler nedeniyle olabilir, fakat diğer

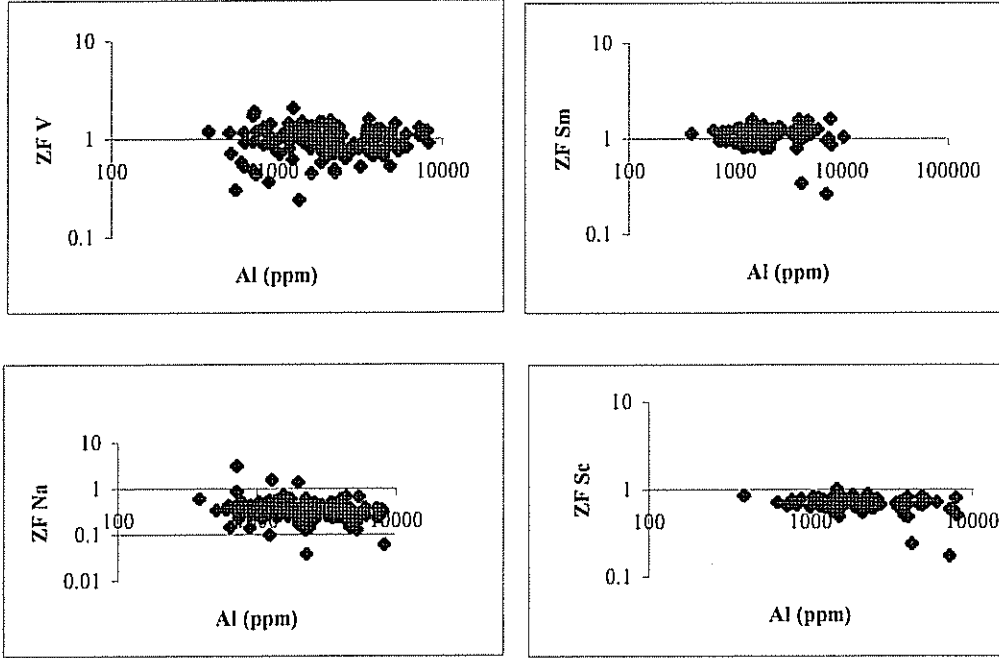


Şekil 4.19. Tüm veri setindeki elementler için zenginleşme faktörleri

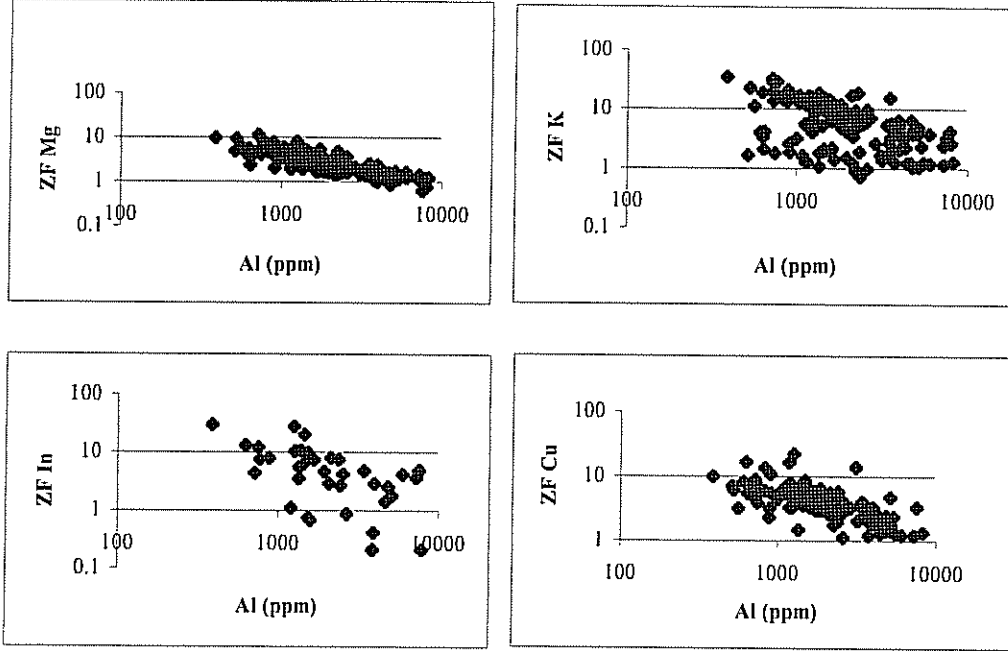
elementler başlıca birden çok kaynaktan etkilenmektedir. Zenginleşmemiş elementlerin (zenginleşme faktörü  $< 10$ ) doğal ve diğer kaynaklarını ayırmak için elementlerin toprak kaynaklı zenginleşme faktörlerine karşılık Al konsantrasyonlarını veren log-log grafikleri hazırlanmıştır. Toprak kaynaklı elementlerin, zenginleşme faktörleri Al konsantrasyonundaki (zenginleştirme faktörü hesaplamalarında normalize elementi olarak kullanılır) değişimlerle değiştiğinde, diyagramda yatay bir çizgi vermektedir. Hem toprak kaynaklı element hem de Al konsantrasyonlarındaki değişimler atmosferdeki toprak kaynaklı partiküllerin artan ya da azalan yüküyle benzer olarak değiştiğinden, toprak kaynaklı zenginleşme faktörü aynı kalır. İki saf toprak kaynaklı element Sc ve Sm'nin zenginleşme faktörleri V ve Na ile birlikte Şekil 4.20'de verilmiştir. Antropojenik kaynaklı olduğu bilinen V ve denizin referans elementi olan Na tamamen yer kabuğundan gelmektedir. Stronzyum, Fe, Yb, Ce, Lu, Ti, Cr, Mo, Ni, Co, V, Ba, Th, Ta, Hf, La, Dy, Tb ve Co gibi elementler, zenginleşme faktörleri diyagramlarında aynı eğilimleri göstermişlerdir.

Diğer taraftan, toprak kaynaklı olmayan elementlerin zenginleşme faktörleri liken örneklerindeki Al konsantrasyonundan bağımsızdır. Bu tür elementlerin zenginleşme faktörleri (EF veya ZF) değerleri artan Al konsantrasyonları ile azalmaktadır ve bu zenginleşme faktörü diyagramında negatif ilişkili bir doğru ile sonuçlanmaktadır. Bu, elementlerin düşük Al konsantrasyonlarında toprak kaynaklı olmayan elementler gibi davrandığı anlamındadır, fakat yüksek Al konsantrasyonlarında saf toprak kaynaklı elementler gibi davranmaktadırlar (Güllü, 1996). Şekil 4.21'den görülebileceği gibi, Mg, K, In ve Cu elementlerinin ZF diyagramları yukarıda bahsedilen elementlerden farklı eğilimler göstermektedir. Bu nedenle, açıktır ki, bu elementler bazı örnekleme alanlarında yer kabuğu dışında başka ek kaynaklara sahiptirler. Sonuç olarak, bu elementlerin bazı örneklerdeki zenginleşmeleri toprak kaynaklı olmayan kaynakların varlığındandır. Neodyum, Eu, Mn, Rb ve Ca elementlerinin ZF'leri artan Al konsantrasyonu ile benzer negatif bir eğilim göstermektedirler. Verilerin daha detaylı araştırması 5 altbölge için zenginleşme faktörü değerlerinin hesaplanmasıyla yapılacaktır.

Orta derecede zenginleşmiş olarak adlandırılan ikinci gruba giren 7 element vardır; Au, Pb, Zn, Hg, Sb, Cd ve As. Bu elementler ek kaynakları ya da analitik belirsizlikleri gösteren geniş aralıklara sahiptirler. Altının antropojenik kaynağı



Şekil 4.20. Tüm veri seti için V, Sm, Na ve Sc'un ZF diyagramları



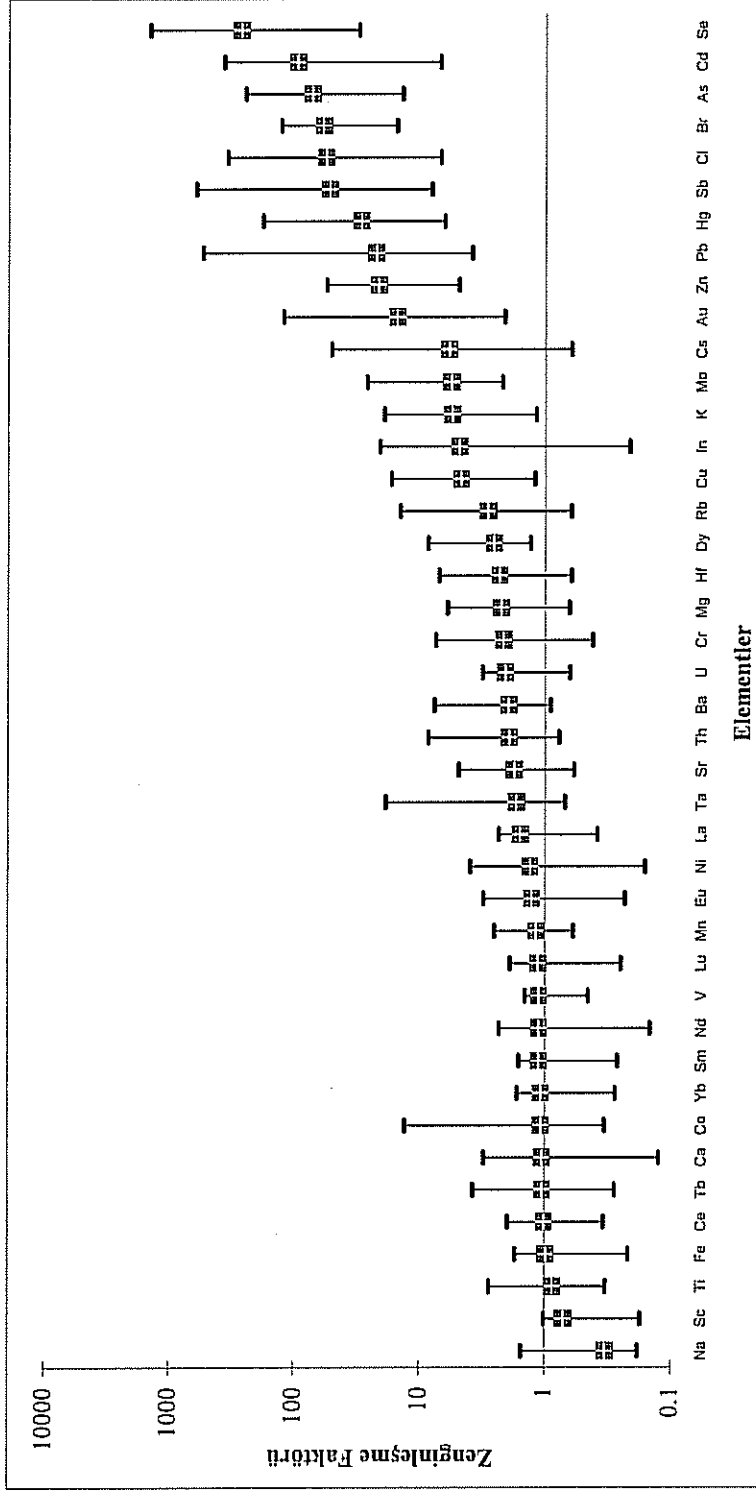
Şekil 4.21. Tüm veri seti için Mg, K, In ve Cu 'ın ZF diyagramları

genellikle değerli metal fabrikalarıdır. Elementlerin geri kalan kısmı, kısım 4.4'te tartışıldığı gibi, farklı endüstriyel işlemlere atfedilmiştir.

Yüksek derecede zenginleşmiş elementler Cl, Br ve Se'dir. Bu elementler uçucu elementlerdir ve antropojenik aktiviteleri nedeniyle atmosferde yüksek konsantrasyon seviyelerinde bulunurlar. Etki alanları bölgeselden globale değişmektedir. Selenyum en zengin elementtir ve onu Br ve Cl izler, ikisinin de medyan değerleri birbirine çok yakındır. Bu eğilim Se için oldukça yaygındır ve Güney Kutbu gibi çok uzak alanlarda bile gözlenmektedir (Meanhaut ve diğerleri, 1979; Tuncel ve diğerleri, 1989). Bu yüksek zenginleşmiş elementler atmosfere küçük partiküller ya da gazlar olarak yayılırlar. Gaz olanlar atmosferdeki reaktifliklerine göre birkaç aydan yıllara kadar uzayabilen havada kalma zamanına sahiptirler. Yüksek derecede zenginleşmiş elementlerin partikül formlarının atmosferde kalma süreleri gazlardan daha kısadır ve çeşitli endüstriyel işlemlerin önemli işaretleridirler. Selenyumun bilinen kaynakları, fosil yakıtlarının yakılması ve endüstriyel aktivitelerdir. Havadaki selenyum genellikle yaşlı partiküllerle ilişkilidir ve uzun mesafe taşınmayı göstermektedir. Geleneksel olarak havadaki Br'un ana kaynağı kurşunlu benzin kullanan motorlu araçlar olarak düşünülür. Ancak, kurşunlu benzin kullanımı azaldıkça bu kaynak daha önemsiz olmaktadır (Ölmez ve diğerleri, 1997). Huang ve diğerleri (1994), emisyon hızları Br etilenbromit formunda antikocking bileşikler olarak kullandığındaki kadar belirgin olmasa da, araçlardaki Br emisyonunun muhtemelen motor yağlarına katkı maddesi olarak eklenen bromobenzen kullanımı nedeniyle olduğunu yazmışlardır. Brom ve Cl'un çok çeşitli endüstriyel kullanımı vardır. Organik sentezlerde kullanılırlar ve oksidasyon, beyazlatma bileşiklerinin ve çözücülerinin parçasıdırlar. Buna ek olarak ikisine de etki eden başka bir kaynak daha vardır, bu kaynak atmosferdeki Cl konsantrasyonuna denizdeki Br konsantrasyonundan daha çok katkıda bulunan denizdir. Ancak, sodyumun ZF değerleri Na'un topraktan geldiğini gösterdiği için denizin Cl ve Br konsantrasyonuna katkı olasılığı azalmaktadır.

Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge veri seti için, zenginleşme faktörü medyan değerleri aralıkları ile birlikte Şekil 4.22'de verilmiştir. Zenginleşmemiş elementler değişmemiştir ama sıraları değişmiştir. Zenginleşmemiş elementler içerisinde, Mg, Mn, Mo, In, Eu, Th, Kirlilik, Ca, Cs, Cu, Cr, Co, Ni ve Rb ZF diyagramlarından anlaşıldığı üzere başka kaynaklara sahiptirler. Altın, Zn, Pb ve Hg orta derecede zenginleşmiş elementlerdir. Sb, Cl, Br, As, Cd ve Se yüksek zenginleşmiş elementlerdir. Bu





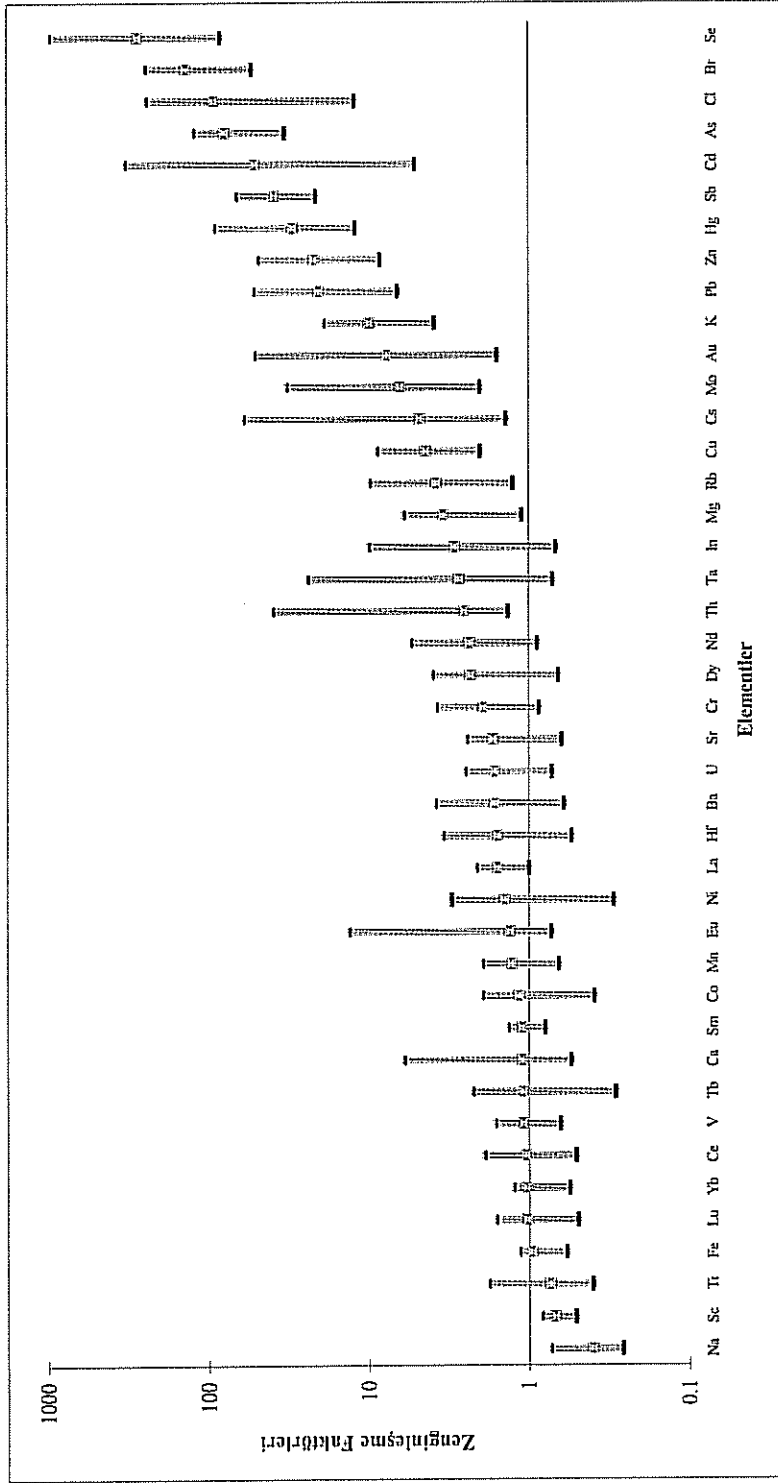
Şekil 4.22. Hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgenin veri seti için elementlerin zenginleşme faktörleri

elementlerin zenginleşmeleri şehirleşmiş, endüstriyel ve kırsal alanlardan kaynaklanmış veri setlerinde daima görülmektedir.

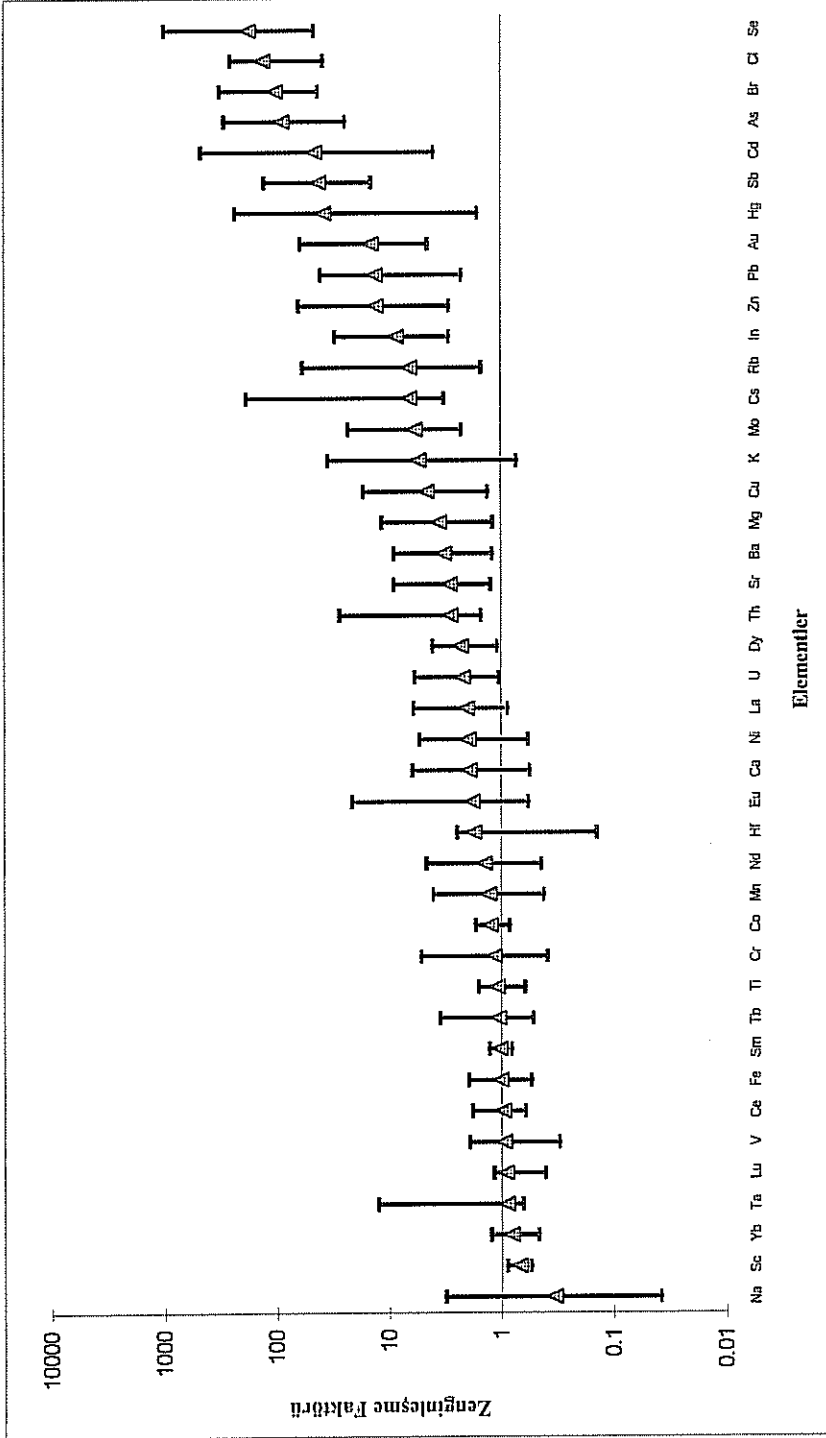
Şehirleşmiş bölge için zenginleştirme faktörü medyan değerleri aralıkları ile birlikte Şekil 4.23'te verilmiştir. Altın zenginleşmemiş gruba girmektedir. Fakat, ZF diyagramı göstermiştir ki Au sadece topraktan gelmemektedir. Toprakтан başka kaynağı olan elementler Mg, In, Mn, K, Ca, Cr, Co, Rb, Mo, Ni ve Cu'dur. Zenginleşmiş elementler tüm veri setindeki elementler gibi davranmışlardır. Bu bölge hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge kadar çok kirlenmemiştir.

Yarışehirleşmiş bölgeye ait diğer veri seti Şekil 4.24'te gösterilmiştir. Elementlerin ZF değerleri tüm veri setindeki elementlerin ZF değerleri ile benzer eğilimler göstermişlerdir. ZF log-log bağıntı grafikleri Mg, In, Mn, K, Rb, Mo, Cu ve Cs elementlerinin toprak dışında kaynakları olduğunu göstermiştir.

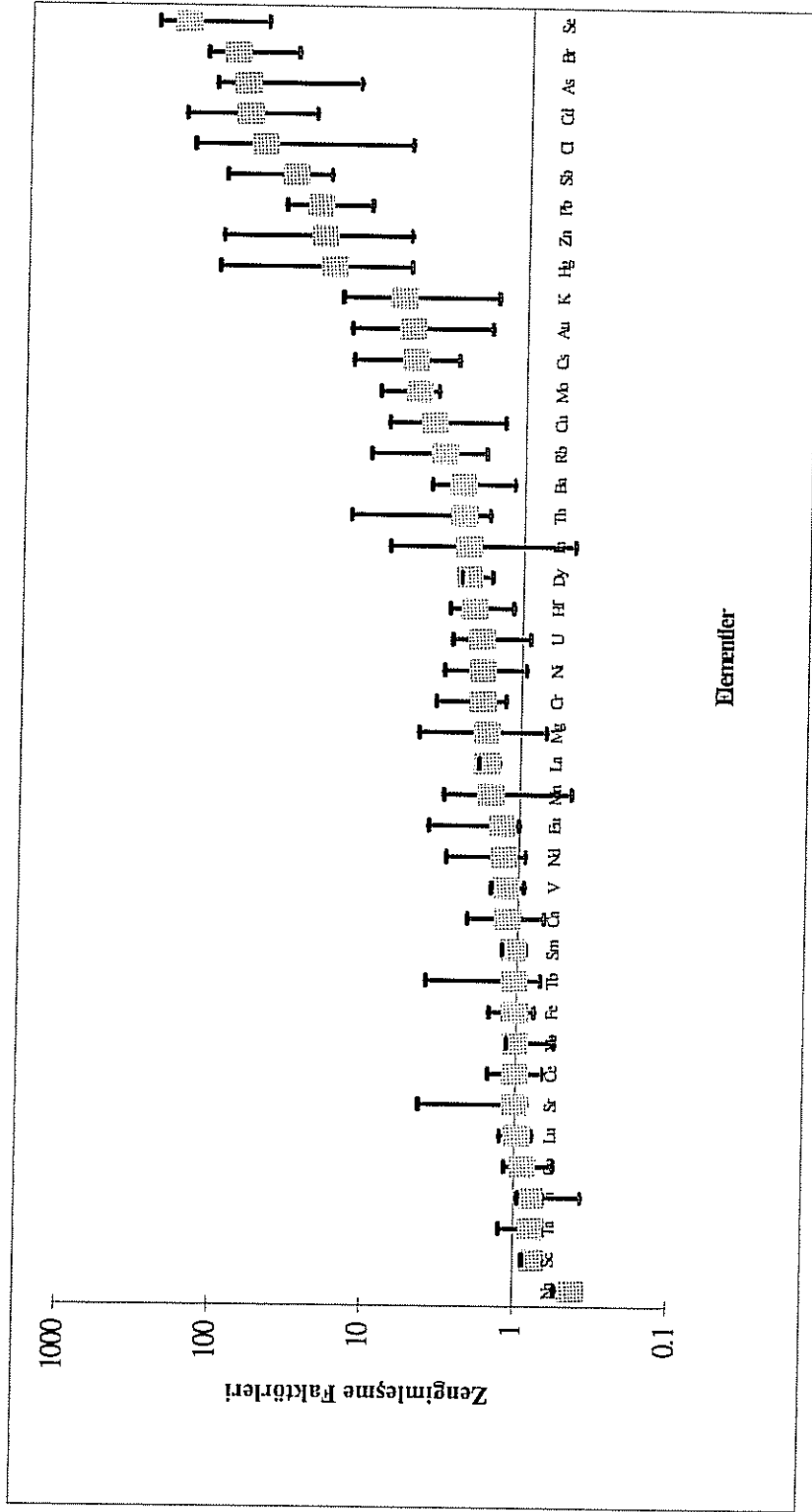
Endüstriyel alan veri setinin zenginleştirme faktörü grafiği Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Altın zenginleşmemiş gruptadır. ZF diyagramları açıkça göstermiştir ki, örnek sayısı çok kısıtlı olduğu halde (9) Fe, Mn, Mg, K, Rb, Cu, Au, Th ve Cr toprak dışında başka kaynaklara da sahiptir. Demir, Mn, Cu, Au ve Cr elementleri metal ve demir-çelik fabrikalarının belirtileri olarak bilinmektedir. İki *Parmelia t.* örneği rüzgar yönünde rüzgarın bacadan çıkan dumanları taşıdığı ve *Xanthoria p.*'in bulunmadığı yerde İzmir demir-çelik fabrikasının 500 m uzağından alınmıştır. Özellikle Fe (yaklaşık 5 kat), Mn (yaklaşık 6 kat), Cr (yaklaşık 9 kat), Mo (yaklaşık 4 kat), Zn (yaklaşık 16 kat), Cd (yaklaşık 4 kat), Sb (yaklaşık 9 kat) ve Hg (yaklaşık 5 kat) elementleri bu iki örnekte *Xanthoria p.* örneklerinden daha çok zenginleşmiştir. *Parmelia t.* örneğinin Scanning Electron Microscope (SEM) (Topcon ABT 150model) fotoğrafı Şekil 4.26'da verilmiştir. Fotoğrafın sağ tarafındaki tek küre EDX (Enerji Yayıncı X-ışınları) spektrumunu elde etmek için seçilmiştir. 1 µm çapta ve küre olduğu için antropojenik bir kaynaktan atıldığı bilinmektedir. Bu spektrum Şekil 4.27'de gösterilmiştir. Antropojenik partikül ile toprak kaynaklı partikülün bileşimini karşılaştırmak için, küresel olmayan ve büyük partikül (toprak kaynaklı) spektrumu Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Şekillerden de görülebildiği gibi antropojenik partikülün bileşimi toprak kaynaklıdan çok farklıdır. Alüminyum, Si, Ca, K ve Ti gibi toprak kaynaklı elementlerin konsantrasyonları büyük partikülde antropojenik kaynaklı elementlerden daha yüksektir. Küresel partiküldeki Mn, Zn, Cu ve Cr gibi demir-çelik fabrikasından



Şekil 4.23. Şehirleşmiş bölge veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri



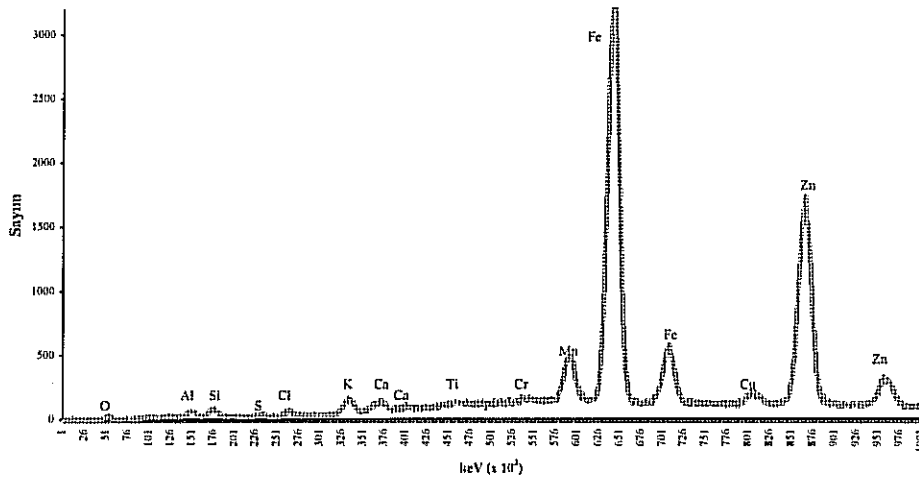
Şekil 4.24. Yarışehirleşmiş bölge veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri



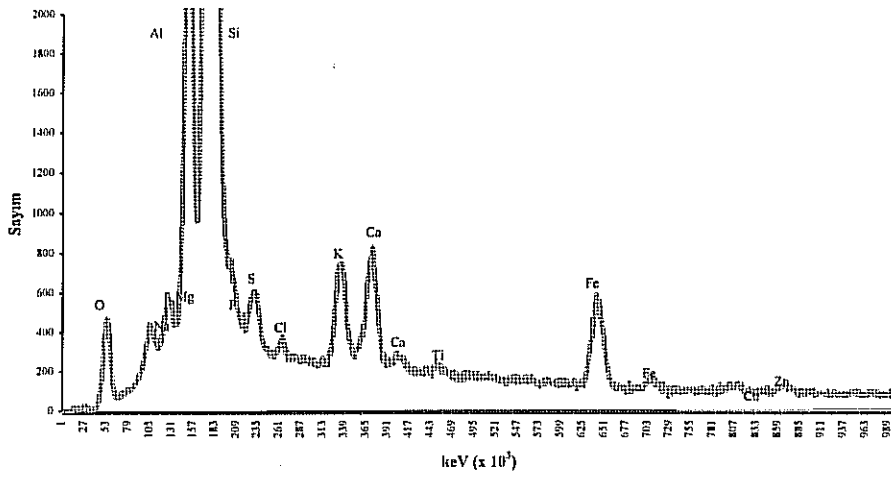
Şekil 4.25. Endüstriyel alan veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri



Şekil 4.26. Parmelia tiliacea'nın TEM fotoğrafı



Şekil 4.27. Parmelia tiliacea'daki küresel partikül için SEM-EDX spektrumu

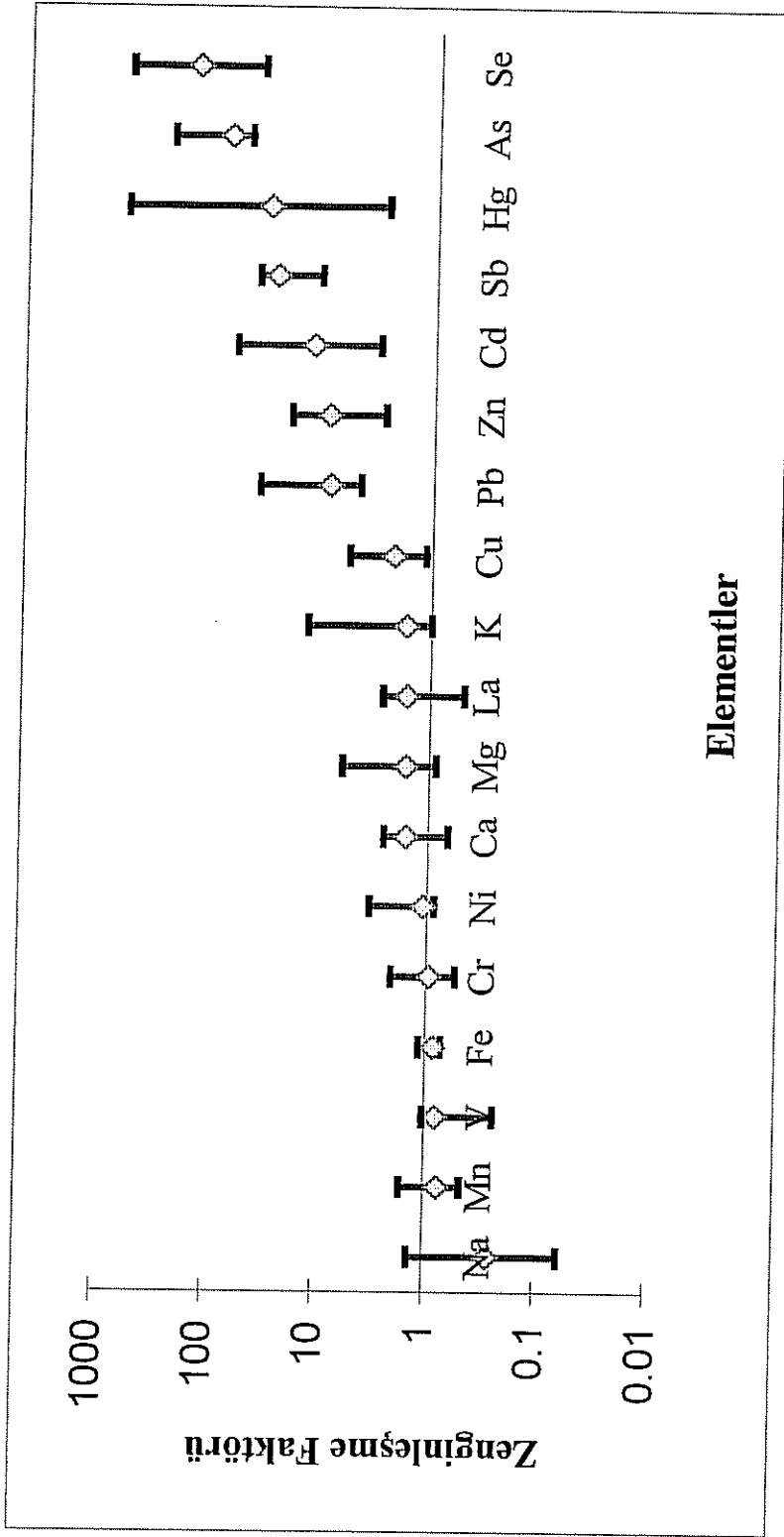


Şekil 4.28. Parmelia tiliacea'daki küresel olmayan partikül için SEM-EDX spektrumu

çok miktarlarda yayılan elementlerin yanında Fe'in çok yüksek konsantrasyonları, bu partikülün demir-çelik fabrikalarından atıldığını göstermektedir. Fakat, Mn ve Fe'nin ZF değerleri bir civarındadır, bu da toprağın yüksek katılımı nedeniyledir. Orta derecede zenginleşmiş grup Hg, Zn, Pb, Cl, Cd, As ve Br'u içermektedir. Tek çok fazla zenginleşmiş element Se'dur.

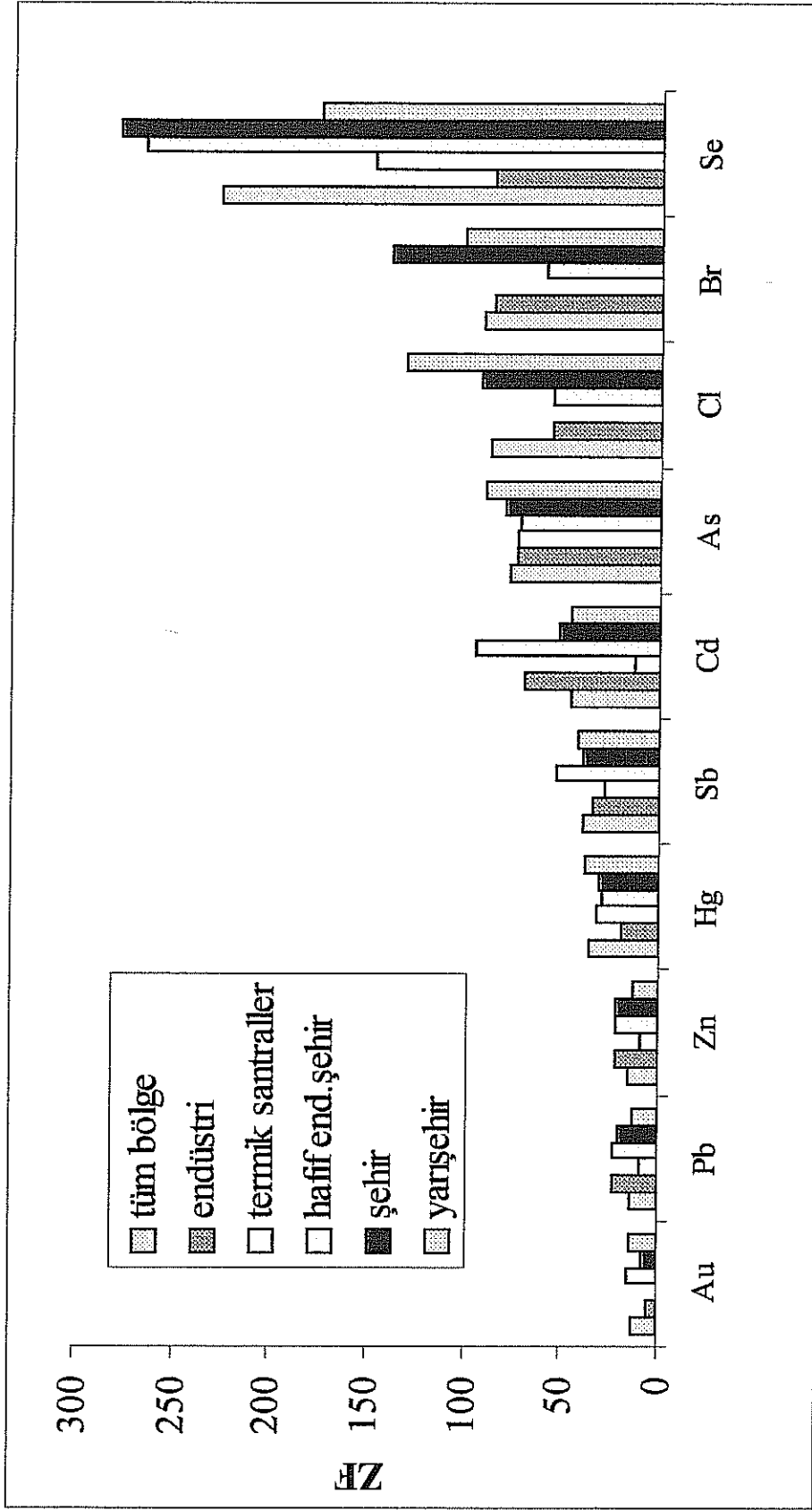
Elementlerin zenginleşme faktörünün hesaplandığı son bölge termik santral bölgesidir. Zenginleşme faktörü grafikleri medyan değerleri ve aralıkları ile birlikte Şekil 4.29'ta gösterilmiştir. Sodyum, Mn, V, Fe, Cr, Ni, Ca, Mg, La, K, Cu, Pb, Zn elementleri zenginleşmemiştir. Ancak, ZF diyagramları Mg, Mn, K, Ca, Na, Zn, Ni ve Cu için başka kaynaklar olduğunu göstermiştir. Kurşunun sadece topraktan geldiği görülmektedir, bu şaşırtıcıdır çünkü kömür yakan termik santrallerden yüksek derecede yayılmaktadır. Fakat Soma santraline yaklaşık 1 km uzaklıktaki en yakın örneğin, Pb için ZF değeri 10'dan büyüktür. Yatağan santrali için 1., 8. ve 10. km'lerdeki örneklerin Pb için ZF değerleri 10'dan büyüktür.

Tüm veri setindeki ve alt bölgelerdeki zenginleşmiş elementlerin medyan ZF değerlerinin bölgesel olarak karşılaştırması Şekil 4.30'da verilmiştir. Altının ZF değerleri bölgeden bölgeye çok değişmemektedir. Kurşun, Zn, Sb ve Cd'nin ZF değerleri santral bölgesinde en düşüktür. Kurşun ve Zn için, ikinci en düşük ZF değerleri yarışehirleşmiş bölge içindir ve bu iki element diğer bölgeler için yakın değerler vermiştir. Civanın medyan ZF değeri endüstriyel alanda en düşüktür ve ZF değerleri bölgeden bölgeye çok değişmemektedir. Antimoni ve Cd en yüksek ortalama ZF değerlerine hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgede sahiptir. Kadmiyum için ikinci en yüksek değer endüstriyel alandadır. Bu iki element diğer bölgeler için karşılaştırılabilir değerlere sahiptir. Arsenik tüm bölgeler için yakın ZF değerlerine sahiptir, en yüksek değer yarışehirleşmiş alan içindir. Klor, en yüksek ZF değerine yarışehirleşmiş bölgede, ikinci en yüksek değere de şehirleşmiş bölgede sahiptir. Diğer iki bölge Cl için aynı ZF değerlerine sahiptir. Brom en yüksek değere şehirleşmiş bölgede sahiptir, daha sonra yarışehirleşmiş bölge, endüstriyel alan ve hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge gelmektedir. Selenyum azalan ZF değerlerine şu sırayla sahiptir; şehirleşmiş bölge, hafif endüstriyel şehirleşmiş bölge, yarışehirleşmiş bölge, termik santral bölgesi ve endüstriyel alan.



Şekil 4.29. Termik santraller alanı veri setindeki elementlerin zenginleşme faktörleri





Şekil 4.30. Tüm bölgenin ve alt bölgelerin zenginleşen elementlerinin medyan ZF değerleri

### 4.3.3 Elementlerin Dağılım Haritaları

Bu kısımda seçilen elementlerin verileri, konsantrasyon ve zenginleşme faktörünün (EF) kontür haritaları şeklinde sunulmuştur. Daha önce açıklandığı gibi, toprak, elementel konsantrasyonun çoğuna katkıda bulunmaktadır. Bu nedenle, sadece konsantrasyonlara bakmak insan kaynaklı kirleticiler için yanıltıcı olabilmektedir. Bu nedenle konsantrasyon ve zenginleşme faktörü (EF) kontürleri birlikte verilmiştir. Eğer bir bölge konsantrasyon ve zenginleşme faktörü değerlerinde yüksek seviyelere sahip ise, bu durum bölgede toprağa ek olarak insan yapımı kaynakların olduğu anlamına gelmektedir. Eğer sadece konsantrasyon seviyeleri yüksek ise bu söz konusu elementin topraktan geldiğini göstermektedir. Bu kısımda sunulan elementler As, Se, Hg, Cd, Zn, Pb, Cu, Al, Fe, Cr, Ni, Mn, V, La, Ca, Na, K ve Mg'dur. Yazıdaki yorumların daha kolay anlaşılabilmesi için İzmir'in ilçeleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

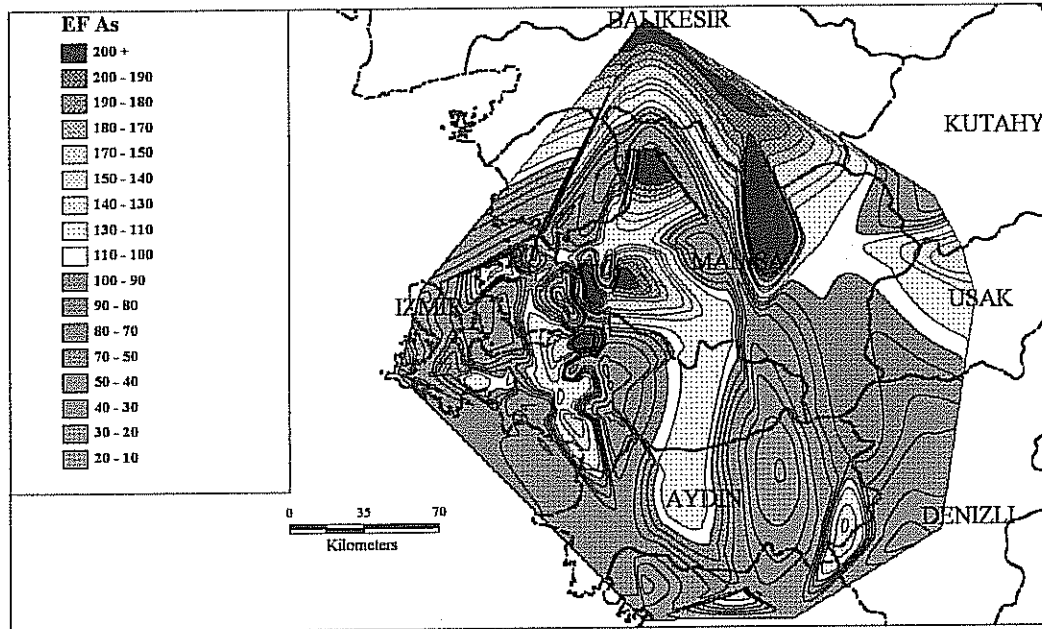
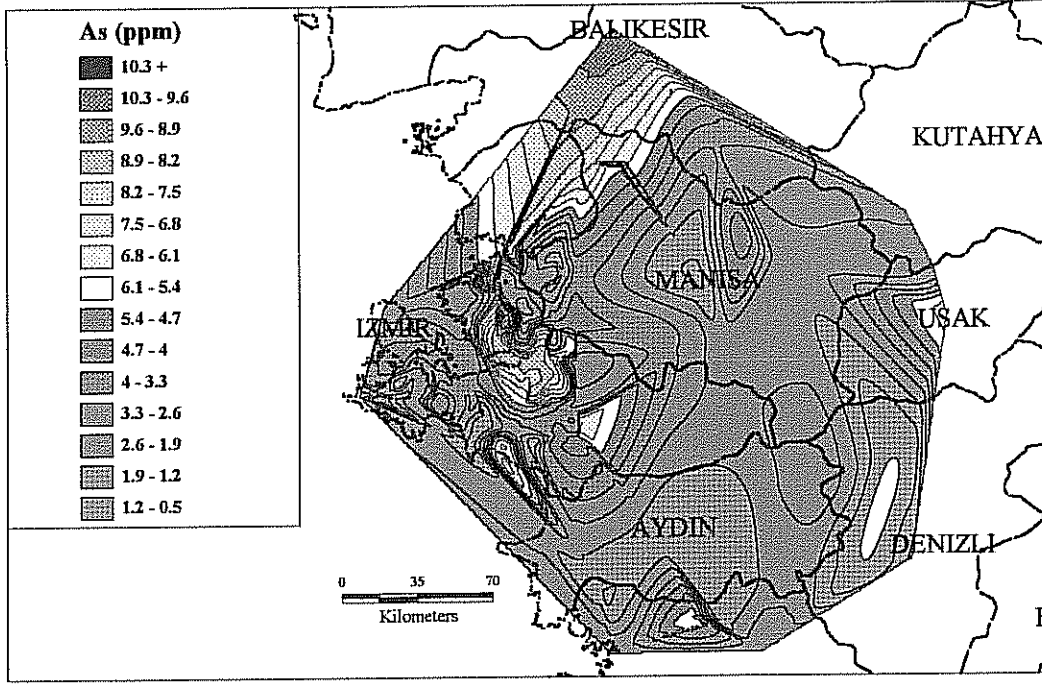
#### *Şekil 4.32:As için konsantrasyon ve EF haritaları*

Atmosferik As'e en büyük katkının kömür yakımından geldiği çok iyi bilinmektedir, fakat boya ve elektrik parça sanayisi de çok önemlidir. Ayrıca, demirsiz alaşımların yapımında kurşun ve bakıra eklenmektedir. Bakır arsenit,  $Cu(AsO_2)_2$  böcek ve mantar öldürücü olarak etkilidir (Markert, 1992).

En yüksek As seviyeleri İzmir şehir merkezi, Menemen, Çiğli (Karşıyaka), Kemalpaşa, Torbalı, Aliğa civarı, Balıkesir çevresi, Soma ve Yatağan termik santralleri bölgesi ve Uşak'ta bulunmuştur. Arsenik konsantrasyonları yüksek nüfus ve endüstriyellemenin olduğu yerlerde yüksektir. Arseniğin yüksek konsantrasyonları zenginleşme faktörü ile aynı yerlerde dir. İzmir merkezi, Kemalpaşa ve Torbalı'da çok sayıda farklı endüstri vardır. Organize sanayi bölgeleri Menemen ve Çiğli'de bulunmaktadır. Aliğa sahip olduğu demir-çelik fabrikası, metal işleri ve rafineri gibi ağır endüstrisi ile çok iyi bilinen bir kirlilik kaynağıdır. Bilindiği gibi As özellikle Türk kömüründe bulunan bir iz elementtir. Şehir merkezlerinde ev ısınması için kullanılan kömür miktarları şöyledir: Aydın: 6000 ton/yıl; Denizli: 50000 ton/yıl; İzmir: 480000 ton/yıl; Manisa: 60000 ton/yıl; Muğla: 20000 ton/yıl; Uşak: 45000 ton/yıl (Müezzinoğlu ve diğerleri, 2000). Balıkesir Ege Bölgesi'nde bulunmadığından ilişkili veri bulunamamıştır. Görüldüğü gibi, İzmir şehir merkezinde tüketilen kömür diğer yerlerin en az 8 katı kadar yüksektir. Yüksek As konsantrasyonları Menderes'te de bulunmuştur



Şekil 4.31. İzmir şehrinin ilçeleri



Şekil 4.32. As'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

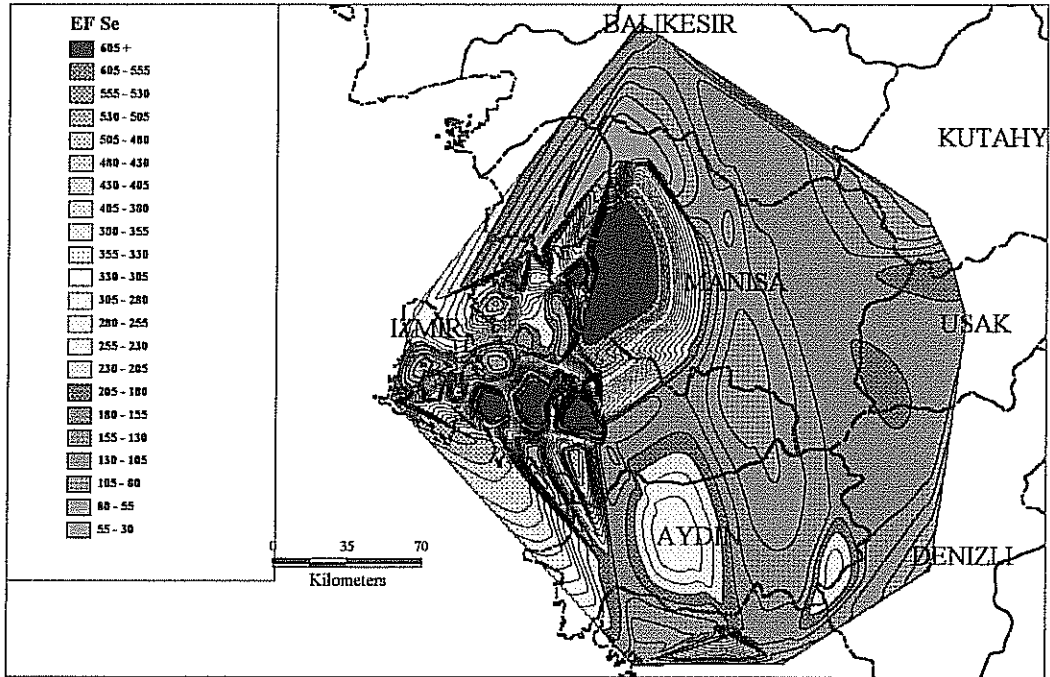
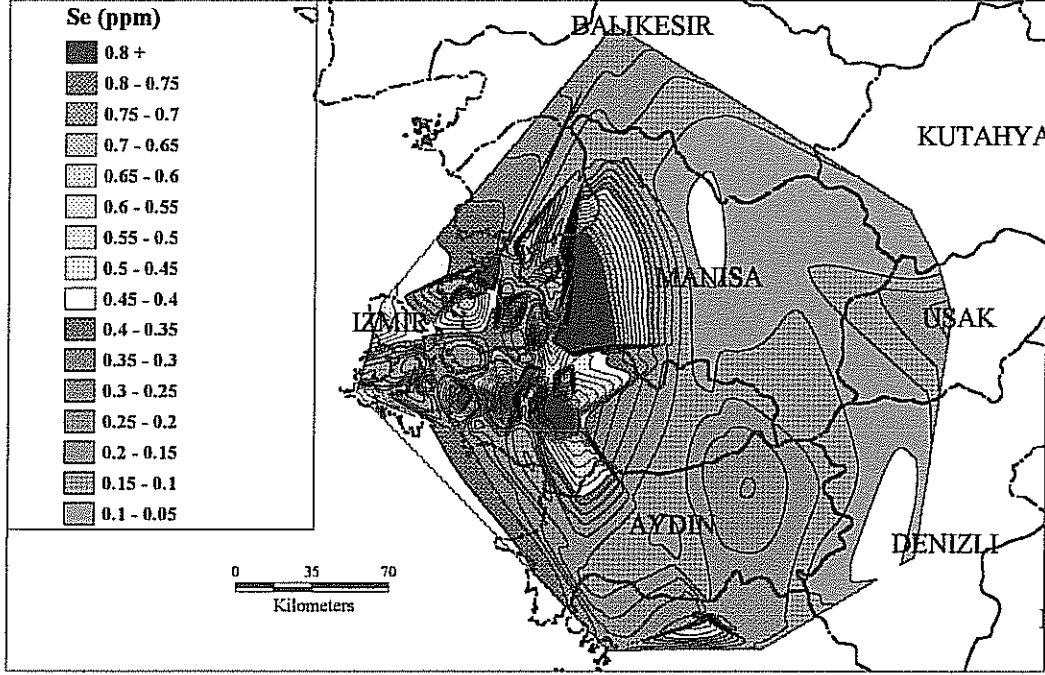
ama bu alanda kirlilik kaynağı bulunmamaktadır. Manisa’da metal ve gıda fabrikaları, ev eşyası fabrikaları bulunmaktadır. Uşak’ta büyük tekstil endüstrisi, organize sanayi ve diğer küçük endüstriler vardır. Muğla’nın örnekleme yapılan yerlerinde Yatağan dışında kirlilik kaynağı bulunmamaktadır. Denizli’de pek çok tekstil ve tekstil için üretilen boya sanayisi vardır. Aydın’da maden işleme fabrikaları, dokuma boyaması, tavuk çiftliği, pek çok yağ üretimi ve zeytin yağı fabrikaları ve seramik ana maddesi üretim yerleri bulunmaktadır.

Aydın, Denizli, Uşak ve Manisa gibi, konsantrasyonların çok yüksek olmadığı halde, zenginleşmenin önemli derecede (200-300 gibi) olduğu yerler de vardır. Aydın’da en düşük konsantrasyon, gözlenen en yüksek konsantrasyonun 10 kat altında olan 1,2 ppm değerindedir. Ancak zenginleşme faktörü hala 130 civarındadır. Aynı gözlem Denizli için de yapılmıştır. Daha sonraki kısımlarda da farklı elementler için benzer sonuçlar bulunmaktadır. Bu durum genellikle farklı toprak bileşiminden ve çok güçlü olmayan ama önemli zenginleşmeye sebep olan noktasal kaynaklardan dolayıdır. Örneğin, Denizli, Manisa ve Aydın’da, termik santraller, İzmir çevresi ve Manisa şehir merkezinde bulunan ağır endüstriler kadar güçlü olmayan pek çok endüstri vardır.

#### ***Şekil 4.33: Se için konsantrasyon ve EF haritaları***

Atmosferik Se’ya en büyük katkı kömür yakımından gelmektedir. Cam ve yarı-iletgen endüstrisi de Se atmaktadır (Markert, 1992).

Yüksek seviyelerde Se miktarı İzmir ve Manisa’nın endüstriyel alanlarında ve termik santral alanlarında bulunmuştur. Konsantrasyon dağılım şekilleri Uşak, Denizli, Aydın, termik santral alanları ve İzmir’in çoğu yerinde As ile benzerlik göstermektedir çünkü Se çoğunlukla kömürden ve diğer endüstrilerden (İzmir’deki cam sanayi) gelmektedir. Selenyum bölgedeki bazı alanlarda çok fazla zenginleşmiştir (EF>100). EF dağılım şekilleri konsantrasyon dağılım şekilleri ile çok benzerdir. Bu da tüm kaynakların Se için de önemli katılımcılar olduğu anlamındadır.



Şekil 4.33. Se'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

#### ***Şekil 4.34: Hg için konsantrasyon ve EF haritaları***

Civa dünyada en az bulunan elementtir. Kömür Hg kaynağıdır fakat sayısız sektörde Hg yaygın olarak kullanılmaktadır: kimya endüstrisi, klor-alkali fabrikaları, çelik yapımı, boya, kağıt üretimi, elektrik parçalarının ve mantar zehirlerinin üretimi (Scerbo ve diğerleri, 1999).

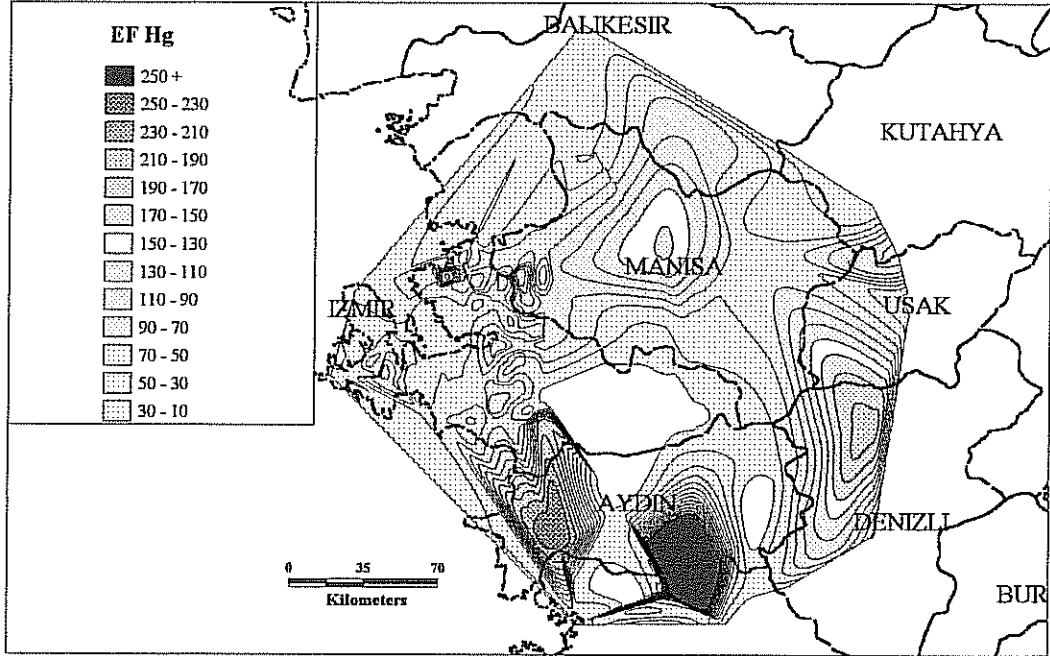
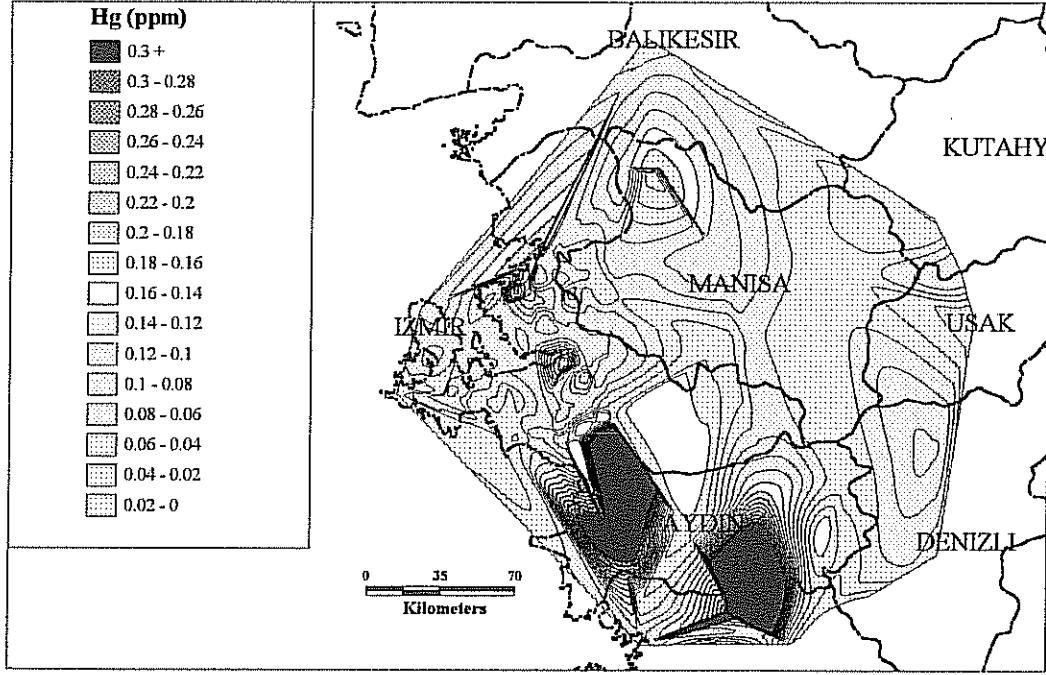
En yüksek Hg konsantrasyonları Yatağan termik santrali çevresinde kömür nedeniyle ve Aydın'da kumaş boyama fabrikası nedeniyle görülmüştür. Aydın'da ağır endüstriler yoktur, kumaş boyama fabrikası (Müezzinoğlu ve diğerleri, 2000) önemli seviyelerde kirletici yayan nokta kaynaktır. Yüksek konsantrasyonlar yüksek miktarlarda partikül ve gaz yayan kimya endüstrisi, boya endüstrisi nedeniyle İzmir'de, Aliğa bölgesinde (Müezzinoğlu ve diğerleri, 2000) ve Soma termik santralinde görülmüştür.

Civa bölgenin her kısmında zenginleşme göstermiştir ve EF dağılımı yukarıda bahsedilen alanlarla aynıdır fakat Soma termik santrali ve İzmir şehir merkezi yüksek noktalar olarak görülmemektedir bu durum, şu anlama gelmektedir; bu noktalar önemli katılımcılar değildir. Ek olarak, konsantrasyonlar çok yüksek olmasa da Manisa'nın organize sanayi kısmında ve ortasında, Denizli'de ve Uşak'ta zenginleşme vardır. Arseniğin de yüksek EF değerleri verdiği Manisa'nın orta bölgesinde, kömür yakımını önemli bir kaynaktır. Denizli ve Uşak'ta yüksek EF değerleri tekstil ve tekstil için üretilen boya fabrikalarıyla ilişkilidir.

#### ***Şekil 4.35: Pb için konsantrasyon ve EF haritaları***

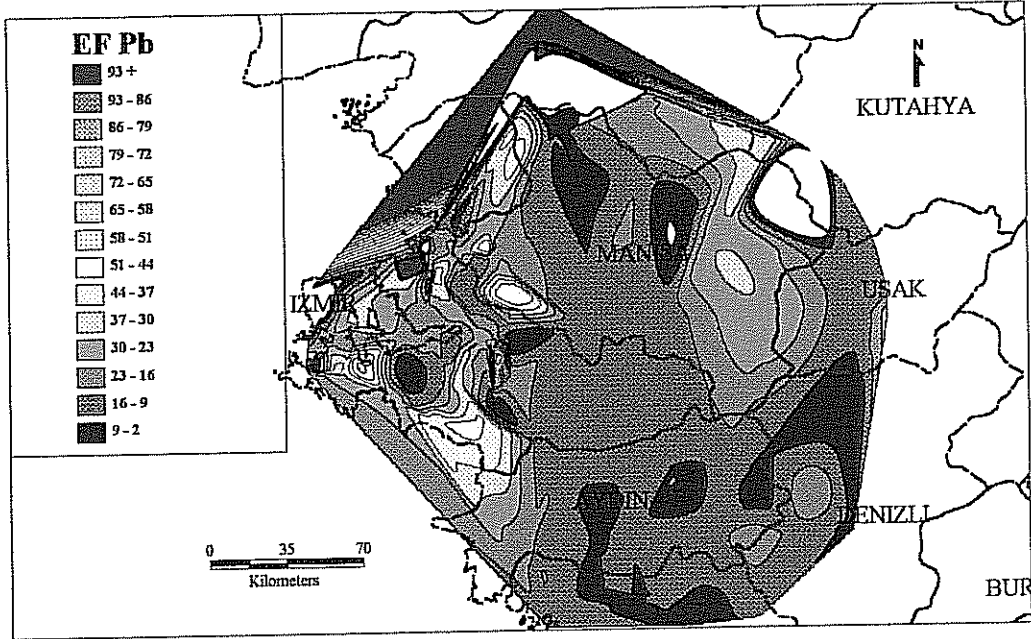
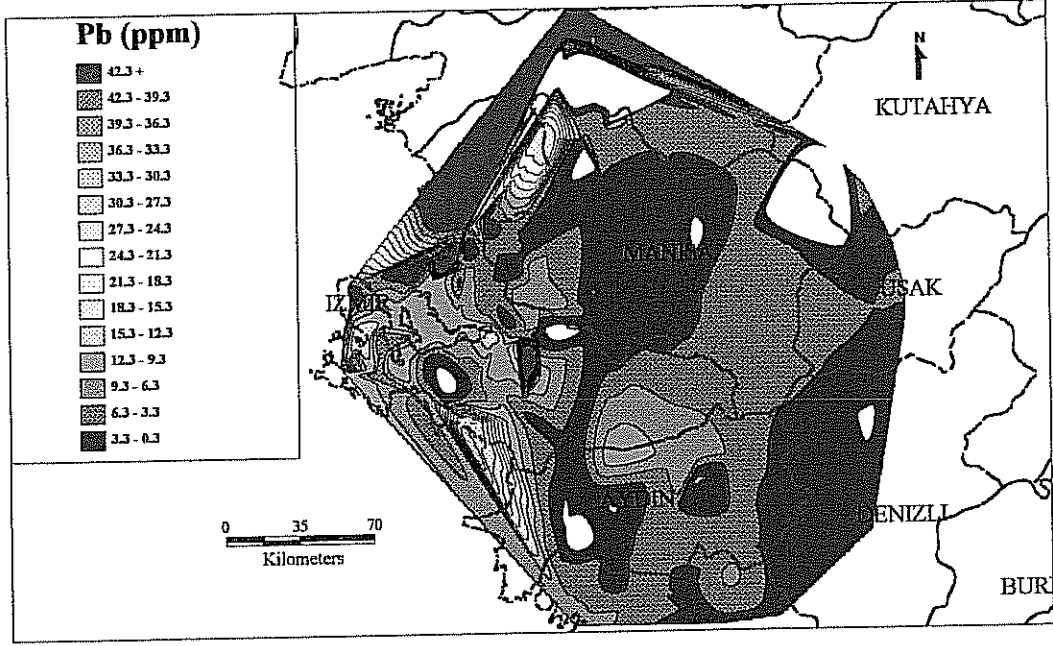
Uzun yıllar taşıt emisyonları Pb'un ana kaynağı olarak bilinmiştir ancak kömür yakımı ve petrol bu zehirli elementin ana kaynakları olarak kalırken kurşunsuz benzinin artan kullanımı nedeniyle benzinin atmosferik Pb'a olan etkisi azalmaktadır. Dünyadaki bu eğilim ülkemizde bulunmamaktadır, çünkü pek çok eski araç hala trafiktir.

Konsantrasyon ve EF dağılım haritaları gözlemlendiğinde, yüksek seviyeler İzmir merkezinde, Menderes'te, Aliğa'da, Karaburun'da ve Balıkesir'de toplanmıştır. Aliğa dışındaki alanlarda yüksek konsantrasyonun nedeni trafiktir. Konsantrasyonun düşük olduğu başka zenginleşmiş bölgeler de vardır. Bu alanlar Seferihisar, Urla, Menderes, Balıkesir ve Manisa arasında, Aydın ve İzmir arasında, Uşak ve Manisa arasında, Uşak'ta ve Denizli'de bulunmaktadır.



Şekil 4.34. Hg'nun konsantrasyon ve EF dağılım haritaları





Şekil 4.35. Pb'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

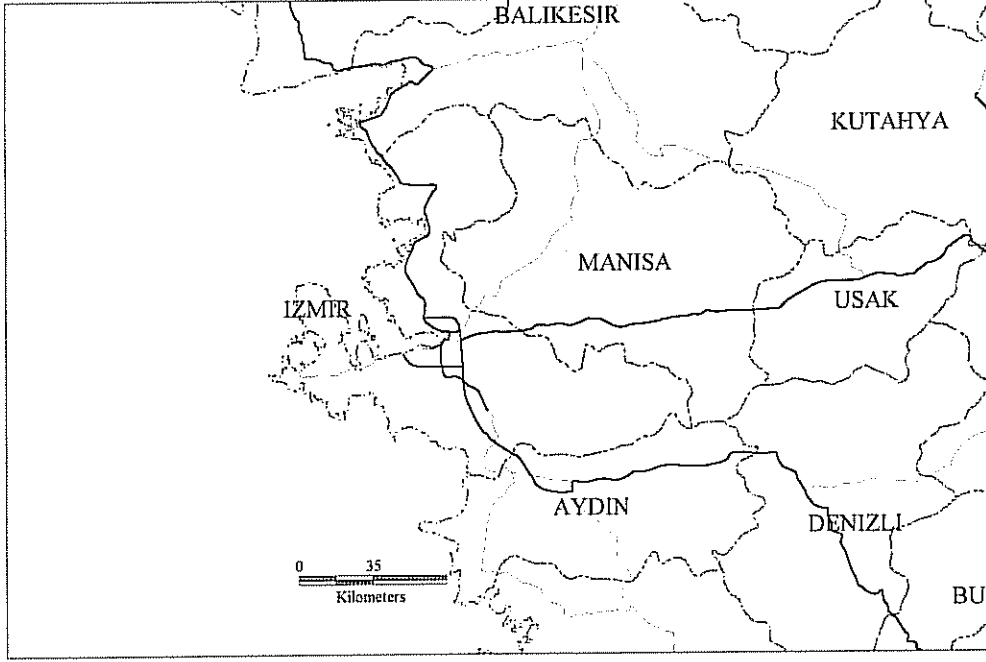
Ana ve ikincil yollar Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Kurşun bu yollara yakın olan Aydın ve İzmir arasındaki, Manisa ve Uşak arasındaki, Manisa ve Balıkesir arasındaki yollarda zenginleşmiştir. Denizli'deki zenginleşme endüstriden kaynaklanmaktadır.

Seferihisar, Urla ve Menderes'teki yüksek Pb EF değerleri trafikten kaynaklanmaktadır. İzmir'deki ve İzmir ile Aydın arasındaki kasabalar en popüler tatil yerleridir. Bölgenin nüfusu yaz aylarında 100 kat artmaktadır. Bu nedenle Pb zenginleşmesinin olması olağandışı değildir.

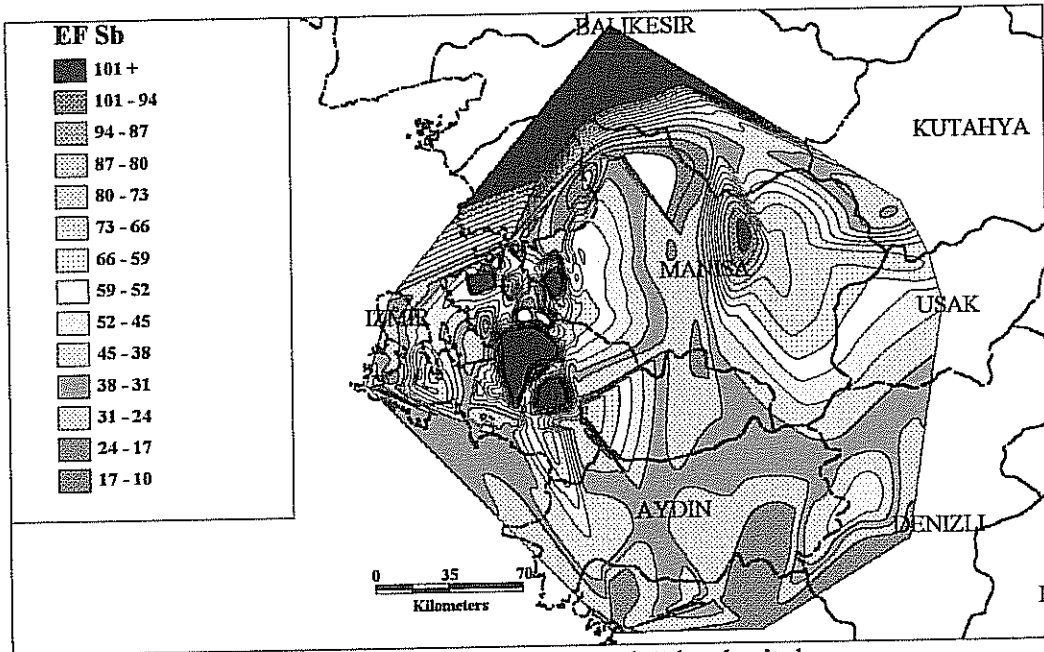
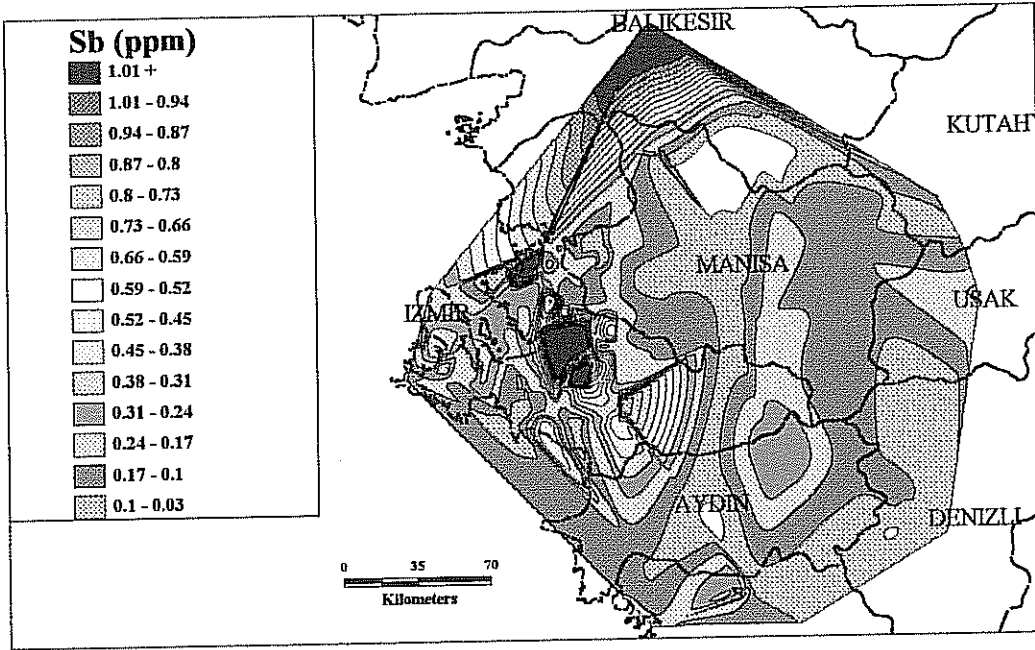
#### ***Şekil 4.37: Sb için konsantrasyon ve EF haritaları***

Antimoni yarı-iletken endüstrisinde, lastik katkı maddelerinde, pigmentlerde ve boyalarda kullanılmaktadır. Kömür yanması sonucu atılmaktadır (Markert, 1992).

Antimoni en yüksek konsantrasyon ve yüksek EF değerlerine İzmir şehir merkezinde, Kemalpaşa, Torbalı, Menemen, Balıkesir ve Aliağa'da sahiptir. Ek olarak, yüksek seviyeler termik santral alanlarında, Menderes ve Karaburun'da görülmektedir. Bu nedenle, beklenildiği gibi hem endüstriyelmiş hem de şehirleşmiş alanlarda bulunmuştur. Menderes ve Urla'da Pb ile benzer dağılım şekilleri göstermiştir ve bu nedenle trafik emisyonundan gelmektedir. En yüksek EF değerleri Sb'nin düşük konsantrasyona sahip olduğu yerlerde görülmüştür. Bu alanlar As'de olduğu gibi Manisa ve Uşak'tadır ve kömür yakımındandır. Denizli'de Sb'nin zenginleşmiş alanları As ve Se ile aynı kontür dağılımlarını vermiştir. Bu Sb emisyonlarının kömür yakılmasından olduğunu göstermektedir. Manisa ve Uşak arasında orta derecede zenginleşmiş geniş bir alan vardır ve Pb'un EF dağılım grafiğinde de görülmektedir. Bu otomobil emisyonları ile ilgili olabilir. Antimoninin yüksek zenginleşmesi Yatağan termik santrali çevresinde kömür yakını nedeniyle görülmektedir.



Şekil 4.36. Ege Bölgesi'ndeki yollar



Şekil 4.37. Sb'nin konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

#### ***Şekil 4.38: Cd için konsantrasyon ve EF haritaları***

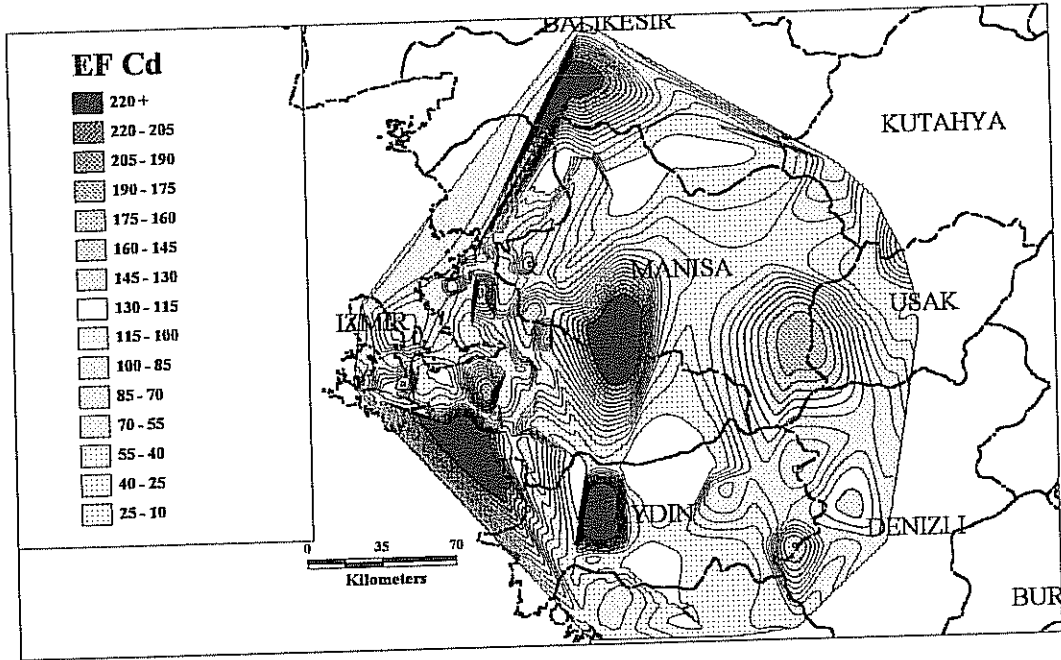
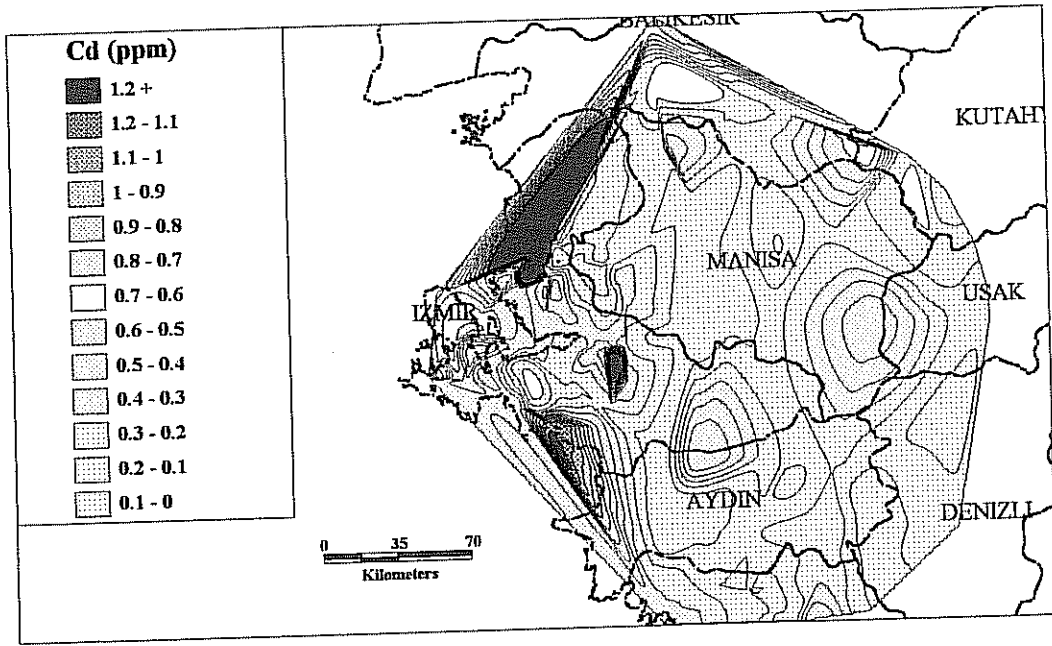
Kadmiyum, Zn ve Pb endüstrilerinin yan ürünüdür ve ayrıca gübrelerden, kömür yakımından ve şehir atıklarından gelmektedir (Scerbo ve diğerleri, 1999). Ayrıca plastik sabitleyicisi olarak kullanılmaktadır (Markert, 1992).

Yüksek kadmiyum seviyeleri hem endüstriyelmiş hem şehirleşmiş olan İzmir şehir merkezinde (kömür yakımı, şehir atıkları), Balıkesir (şehir), Aliğa alanında bulunmuştur (çeşitli endüstriler). Fakat, EF haritasında şehir merkezine yakın olan alanda hiç bir yüksek noktaya rastlanmamıştır, bu da Cd için etkili bir kaynak olmadığını göstermektedir. Yüksek kadmiyum konsantrasyonlarına Menderes bölgesinde de rastlanmıştır ancak bölgede yukarıda bahsedilen bilinen kaynaklar bulunmamaktadır. Kadmiyumun düşük seviyeleri Menemen, Menderes, Aydın, Denizli, Manisa ve Uşak arasında görüldüğü halde, yüksek zenginleşmeler bu yerlerde görülmüştür. Menemen, Manisa, Aydın, Denizli ve Uşak'ta pek çok endüstri bulunmaktadır. Bu sonuçlar Cd'un kömür ile çok bağlantılı olmadığını ama endüstri ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Uşak ve Manisa arasında ve Balıkesir'de taşıt emisyonu nedeniyle Pb ile benzer dağılımlar göstermişlerdir. Kadmiyum dış lastik ve benzin yanmasından yayılmaktadır.

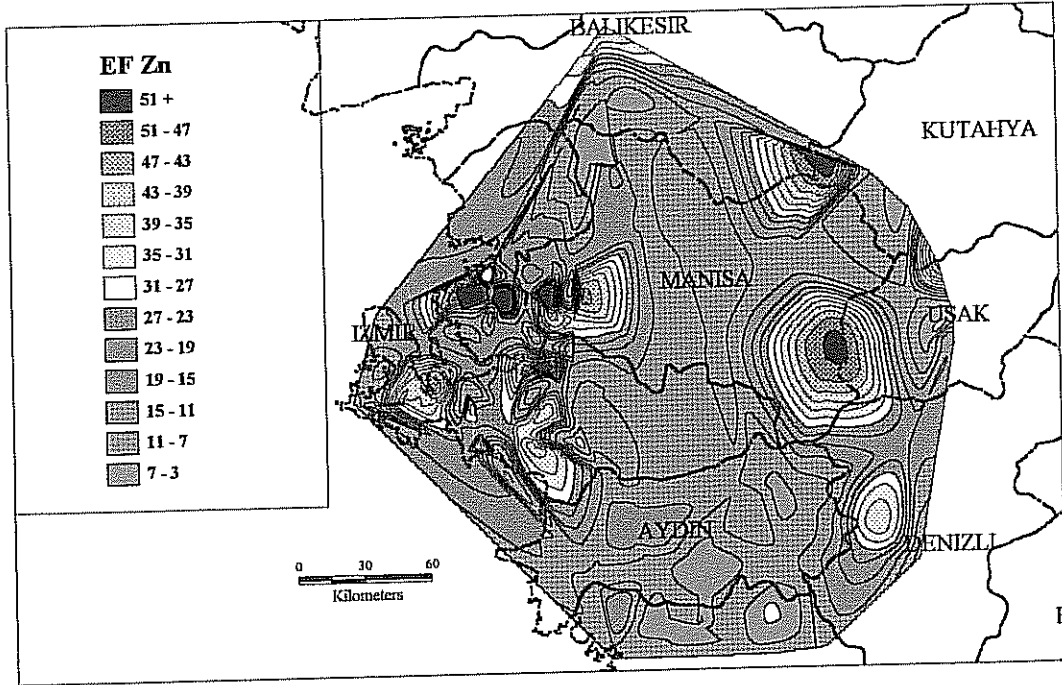
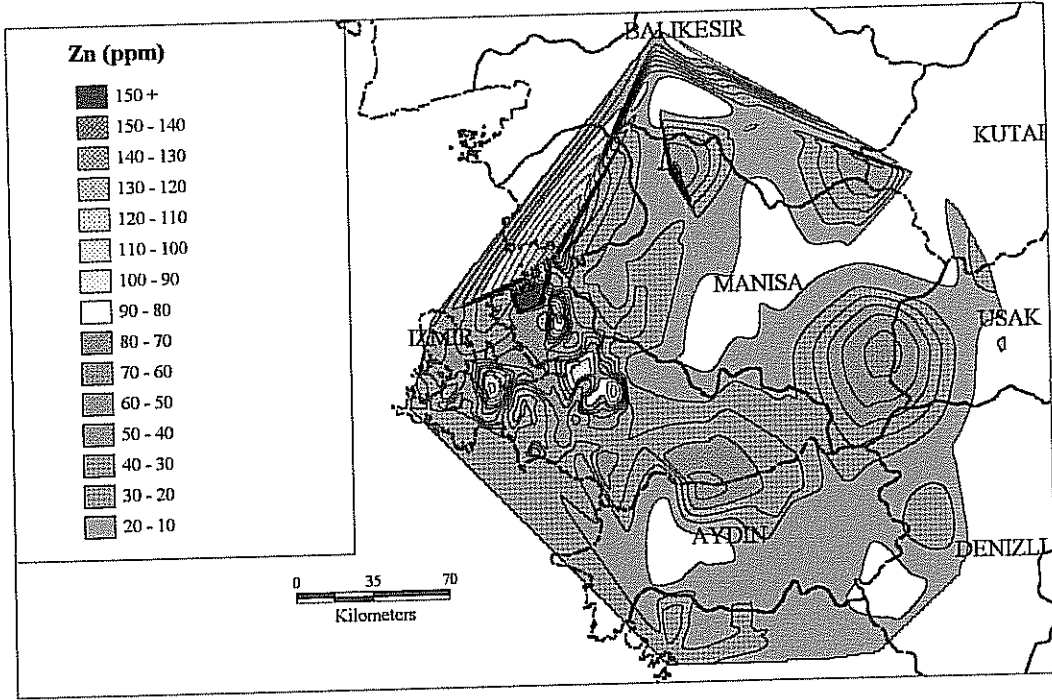
#### ***Şekil 4.39: Zn için konsantrasyon ve EF haritaları***

Çinko doğada her yerde bulunabilir ve en ilgili antropojenik emisyon kaynakları çöp yanması, trafik, böcek öldürücüler ve gübreler, lastik endüstrisi, korozyon koruyucu olarak demir ve çelik üretimi ve kömür yakımıdır (Scerbo ve diğerleri, 1999).

Yüksek seviyelerde çinko Aliğa alanında, İzmir şehir merkezinde, Menemen organize sanayi bölgesinde, Balıkesir ve Urla'da bulunmuştur. Balıkesir ve Urla için trafik, Pb konsantrasyon dağılımında da görüldüğü gibi kaynak olabilmektedir. Çinko konsantrasyonların da yüksek olduğu yerlerde yüksek zenginleşme faktörleri göstermiştir. Torbalı, Menderes ve Seferihisar, Manisa şehir merkezi, Manisa organize sanayi bölgesi, Uşak, Denizli'de; Manisa ve Uşak, Kütahya ve Balıkesir, Uşak ve Kütahya arasındaki alanlarda konsantrasyon düşük olduğu halde, Zn yüksek EF değerlerine sahiptir. Bu alanlarda endüstrilerden başka, trafik kaynak olabilmektedir. Torbalı, Manisa, Uşak ve Denizli'deki yüksek değerler endüstri ile ilgilidir. Diğer alanlarda araç emisyonu ile ilişkili olabilir çünkü Pb benzer dağılımlar göstermektedir.



Şekil 4.38. Cd'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.39. Zn'nun konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

#### ***Şekil 4.40: Cu için konsantrasyon ve EF haritaları***

Bakır genellikle elektrik mühendisliğinde kullanılır. Ayrıca, alaşımlar, su kanalları, çatı kaplama malzemesi, ev eşyaları ve madeni para için kullanılmaktadır. Mantar, bakteri, alg ve yumuşakça öldürücüsü olarak da kullanılmaktadır (Markert, 1992).

En yüksek konsantrasyonlar şehir merkezinde ve İzmir'in tüm ana endüstriyel bölgelerinde (elektrik endüstrisi) ve Manisa'da (elektrik ve eveşyası malzemeleri) bulunmuştur. Ayrıca, Karaburun, Urla, Seferihisar ve Menderes'te çok yüksek Cu konsantrasyonları bulunmuştur. Balıkesir, Uşak, Aydın şehirleri ve termik santral alanları da yüksek Cu konsantrasyonuna sahiptirler.

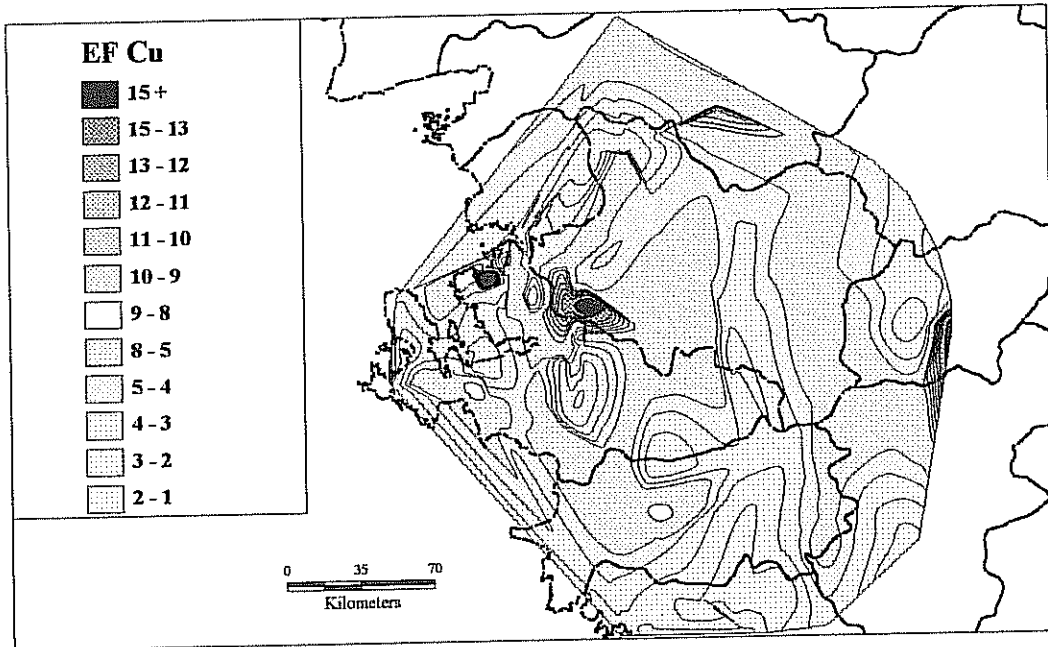
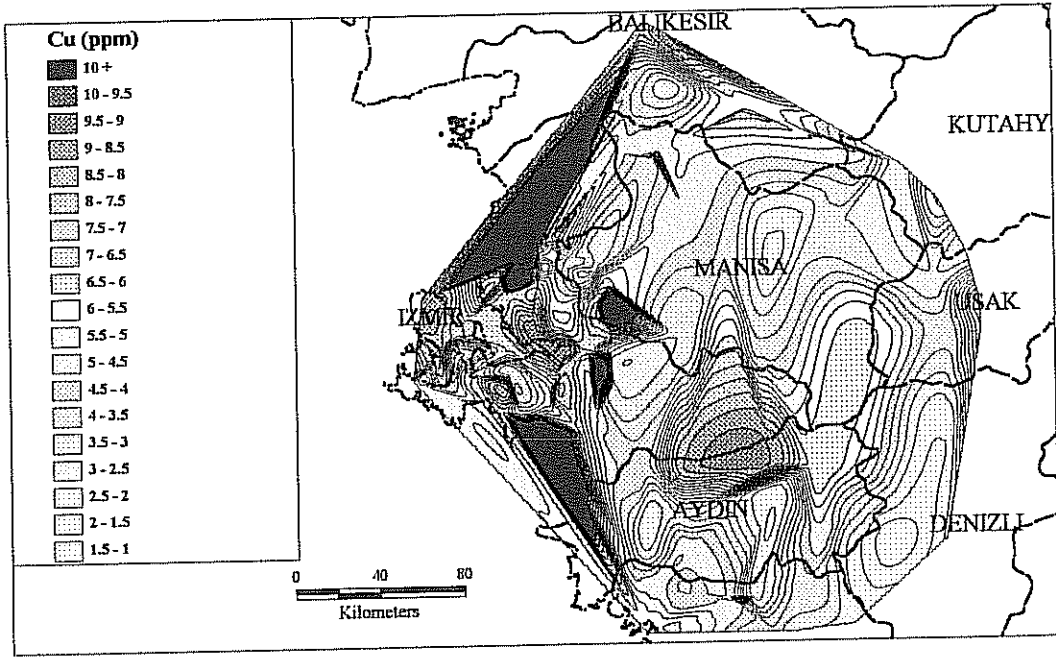
Bakır sadece Kemalpaşa ve Manisa organize sanayi bölgesi, Aliğa civarı, Uşak ve Balıkesir'de zenginleşme göstermiştir. Bu durum, bu alanların katılımının Cu için önemli olduğunu anlatmaktadır. Balıkesir alanı dışında, Cu bahsedilen alanlarda endüstri ile ilgilidir. Bakır ve As muhtemelen tarım alanlarında böcek ve mantar öldürücü olarak kullanılmaları nedeniyle Balıkesir bölgesinde benzerlikler göstermişlerdir.

#### ***Şekil 4.41: Al için konsantrasyon haritası***

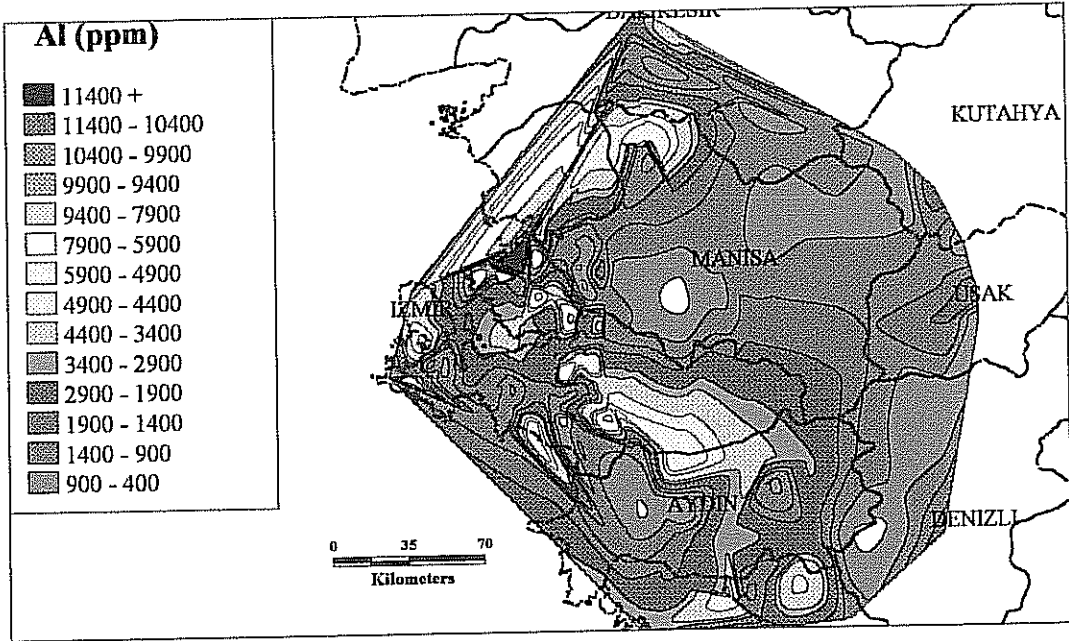
Alüminyum endüstride çok fazla kullanılmamaktadır. Sadece metal levha üretiminde, kablo ve alaşımlarda kullanılmaktadır. Alüminyum tuzları atık fabrikalarında çöktürme için kullanılmaktadır (Markert, 1992).

Likenlerdeki Al'un bölgesel dağılımında, Al konsantrasyonlarının İzmir'in endüstriyel alanlarında özellikle Aliğa alanında ve termik santral alanlarında yüksek olduğu görülmektedir. Bu, Al konsantrasyonunun sadece topraktaki litolojik farklardan değil de aynı zamanda kirlilikten de değiştiğini göstermektedir.





Şekil 4.40. Cu'nun konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.41. Al'un konsantrasyon dağılım haritası

#### **Şekil 4.42: Mn için konsantrasyon ve EF haritaları**

Mangan çelik üretiminde ve ayrıca alaşımlarda ve pillerde kullanılmaktadır (Markert, 1992).

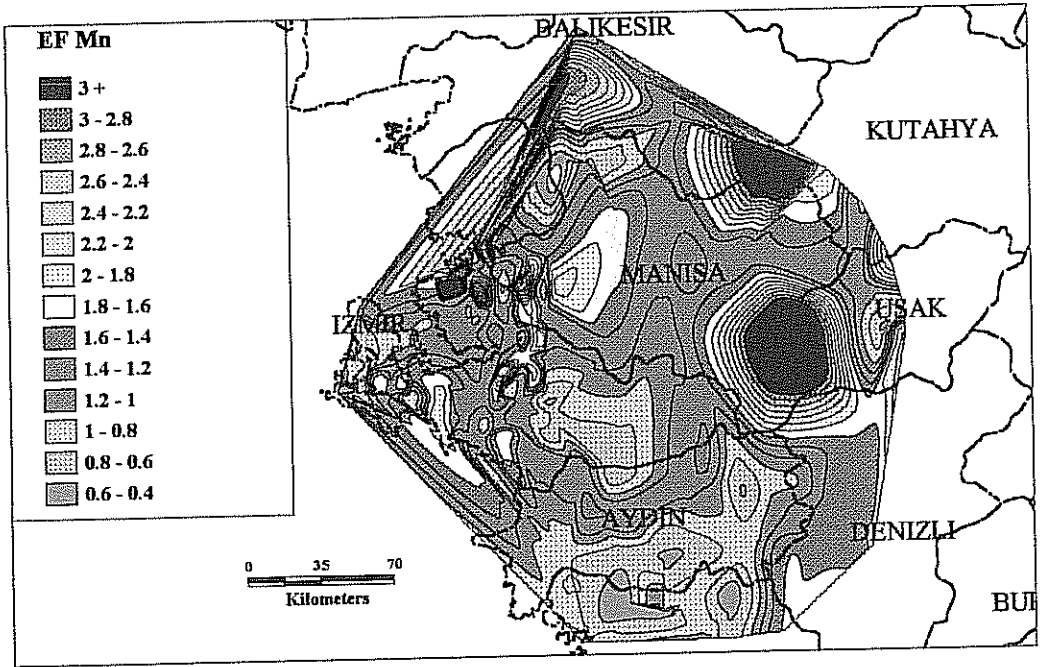
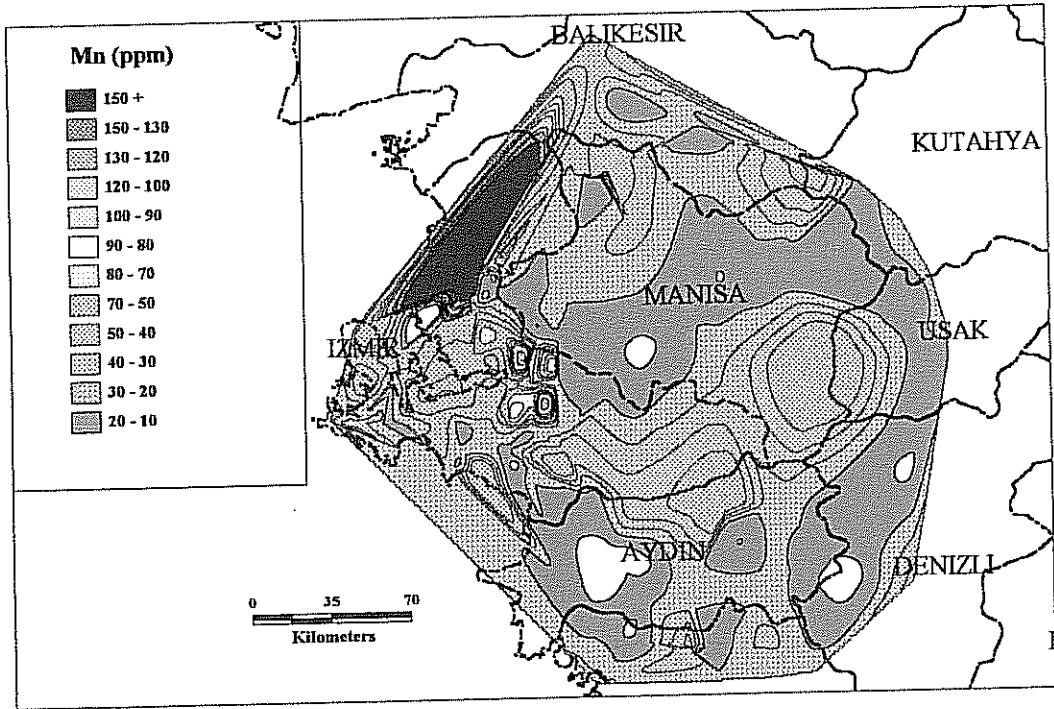
En yüksek Mn değerleri beklenildiği gibi demir-çelik fabrikası nedeniyle Aliğa bölgesinde bulunmuştur. Mangan konsantrasyonları İzmir şehir merkezinde, Manisa organize sanayi bölgesinde ve Torbalı'da da yüksektir. Bu yüksek konsantrasyonlar antropojenik katkıyı gösteren yüksek zenginleşme ile birlikte. Ancak, konsantrasyon kontürlerinin ortalama olduğu fakat zenginleşmelerin diğer alanlara göre yüksek olduğu alanlar da vardır çünkü EF değerleri göstermektedir ki Mn tüm bölgede yer kabuğuna göre zenginleşmemiştir.

Mangan, İzmir ve Manisa şehir merkezlerine yakın yerlerde, Aliğa'da, Manisa organize sanayi bölgesinde ve Menemen'de nispeten zenginleşmiştir. Manisa ve Uşak, Kütahya ve Balıkesir, Uşak ve Kütahya şehirleri arasındaki geniş alanlarda ve Balıkesir'de Zn ile aynı dağılım şeklini, Uşak ve Manisa arası ve Balıkesir'de Cd ile aynı eğilimi veren daha yüksek EF değerleri bulunmuştur. Bu alanların hepsinde Balıkesir dışında Pb ortalama EF değerleri göstermiştir. Bu alanlarda taşı emisyonlarının katkısı olasıdır çünkü Mangan fren ile bırakılabilmektedir (Monaci ve diğerleri, 2000).

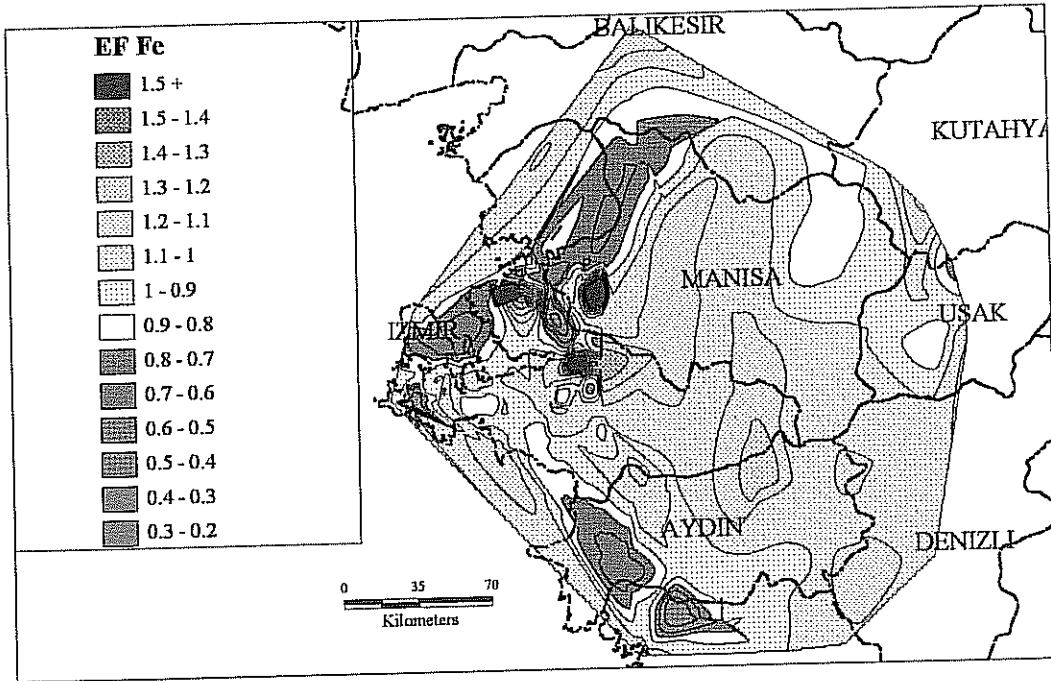
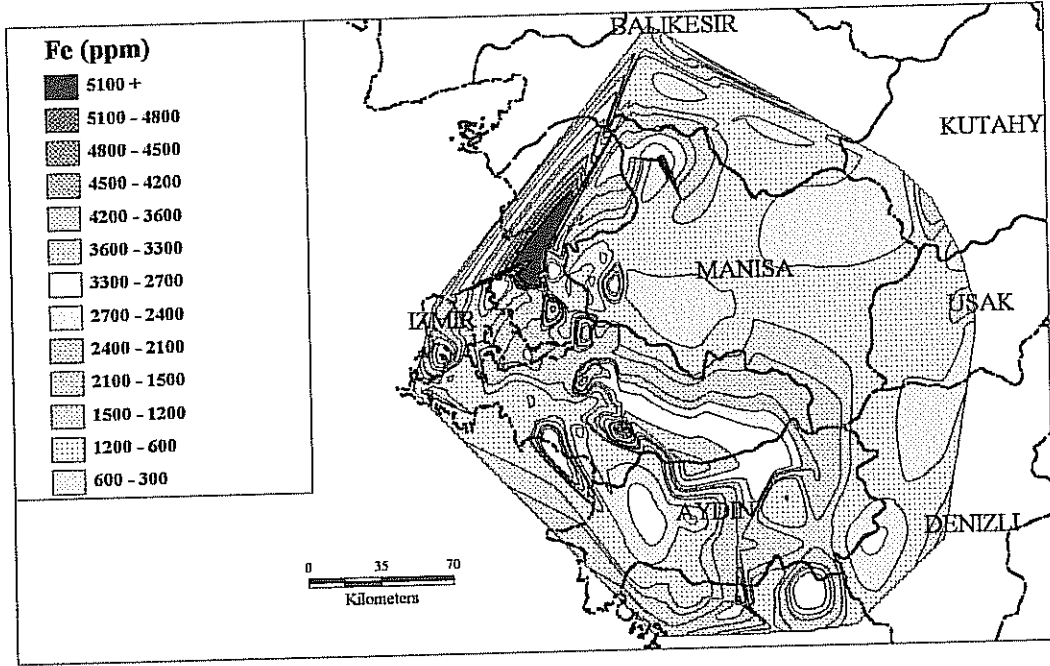
#### **Şekil 4.43: Fe için konsantrasyon ve EF haritaları**

Demir inşaat maddesi olarak kullanılmaktadır. Demir, demir ile ilişkili fabrikalardan ve kömür gibi fosil yakıtlarının yakılmasından yayılmaktadır (Fernandez ve diğerleri, 2000).

Bu elementin topraktan geldiği düşünülmektedir çünkü dağılım haritası desenleri Al'un dağılım haritası deseni ile uyumaktadır. Ancak, emisyon faktör hesaplamalarına göre Çukurova demir-çelik fabrikası Aliğa'daki askıda katı madde (AKM) yayılımının % 83,6'sından ve İzmir şehrinde % 66'sından sorumludur (Müezzinoğlu, 2000). Bu nedenle Aliğa alanında demir, demir-çelik fabrikalarından gelmektedir. EF dağılım haritaları bu yorumu desteklemektedir çünkü Aliğa Fe'in yer kabuğuna göre yüksek zenginleşmeler gösterdiği ana bölgedir. Diğer zenginleşmiş alanlar kömür yakımından ve endüstriyel aktiviteler nedeniyle Manisa organize sanayi bölgesi ve İzmir şehir merkezindedir. Bu üç alan Fe için önemli katılımcılardır.



Şekil 4.42. Mn'nin konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.43. Fe'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

#### ***Şekil 4.44: V için konsantrasyon ve EF haritaları***

Vanadyum doğada kurşunla birlikte gaz petrol ve kömürün parçası olarak bulunmaktadır. Bu element başlıca kimyasal ve seramik endüstrilerinde ve nikel-vanadyum çelik üretiminde kullanılmaktadır (Markert, 1992).

Bu elementin dağılım haritası tüm bölgede önemsiz seviyede kontaminasyon olduğunu göstermektedir çünkü Al ile aynı dağılımı vermektedir. Vanadyum tüm bölgede zenginleşmemiştir. Ancak, Aliğa alanında İzmir ve Manisa'da petrol ve kömür yakımından; Manisa ve Uşak'ın doğu bölgesinde ise farklı toprak yapısı nedeniyle nispeten yüksek EF değerleri bulunmuştur.

#### ***Şekil 4.45: Cr için konsantrasyon ve EF haritaları***

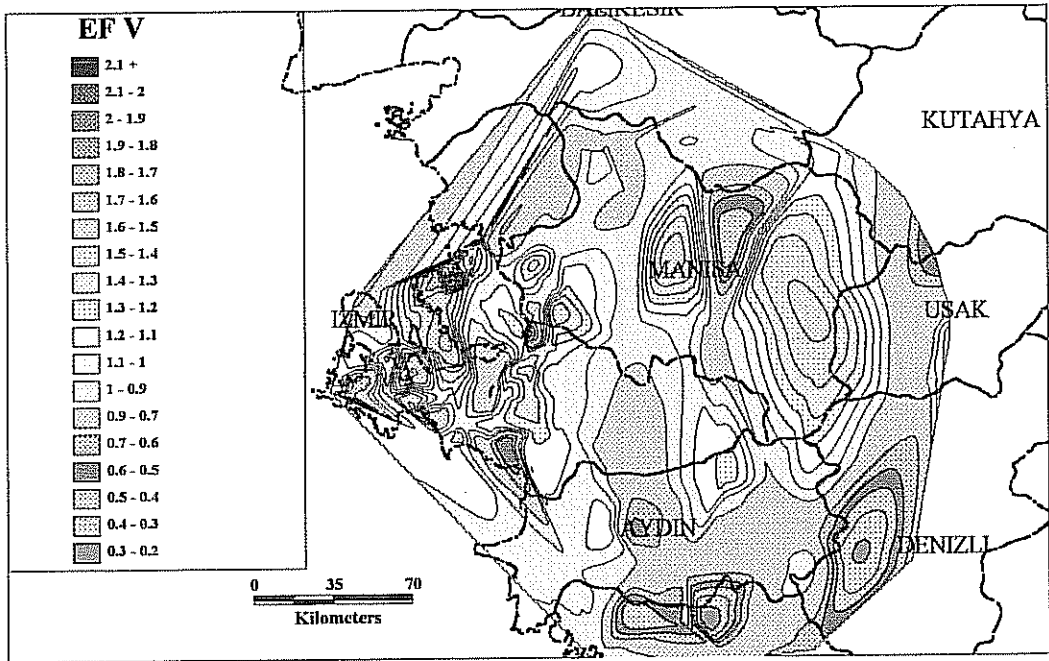
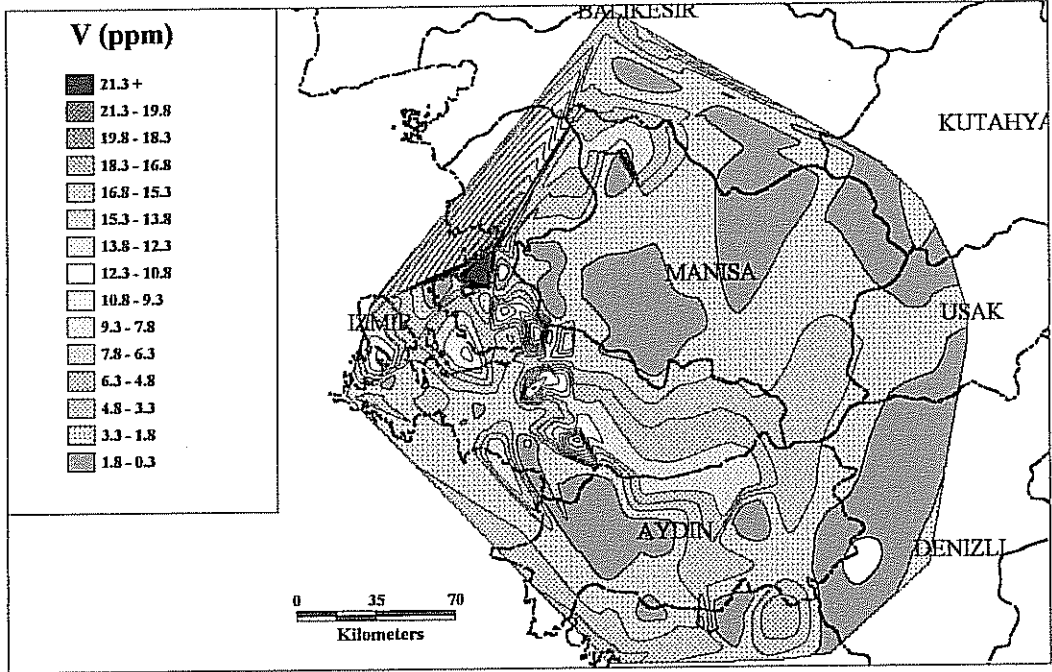
Krom, krom levha yapımında, çelik ve kağıt imalathanelerinde, boyalarda ve boyama fabrikalarında geniş çapta kullanılmaktadır (Scerbo ve diğerleri, 1999).

Aliğa beklendiği gibi en yüksek Cr seviyesine sahiptir çünkü Cr çelik fabrikalarının iz elementlerinden biridir. Ayrıca, İzmir şehir merkezi, Menemen, Kemalpaşa, Torbalı ve Menderes'te de yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Krom sadece Aliğa alanında ve İzmir şehrine yakın yerlerde zenginleşerek, bu alanların Cr konsantrasyonuna katkıda bulunan önemli kaynaklar olduğunu göstermiştir. Konsantrasyon seviyeleri ve EF değerleri, Cr'un, rüzgarla gelen katı partiküllerin liken thallisine çökmesinden dolayı genellikle topraktan geldiğini önermektedir.

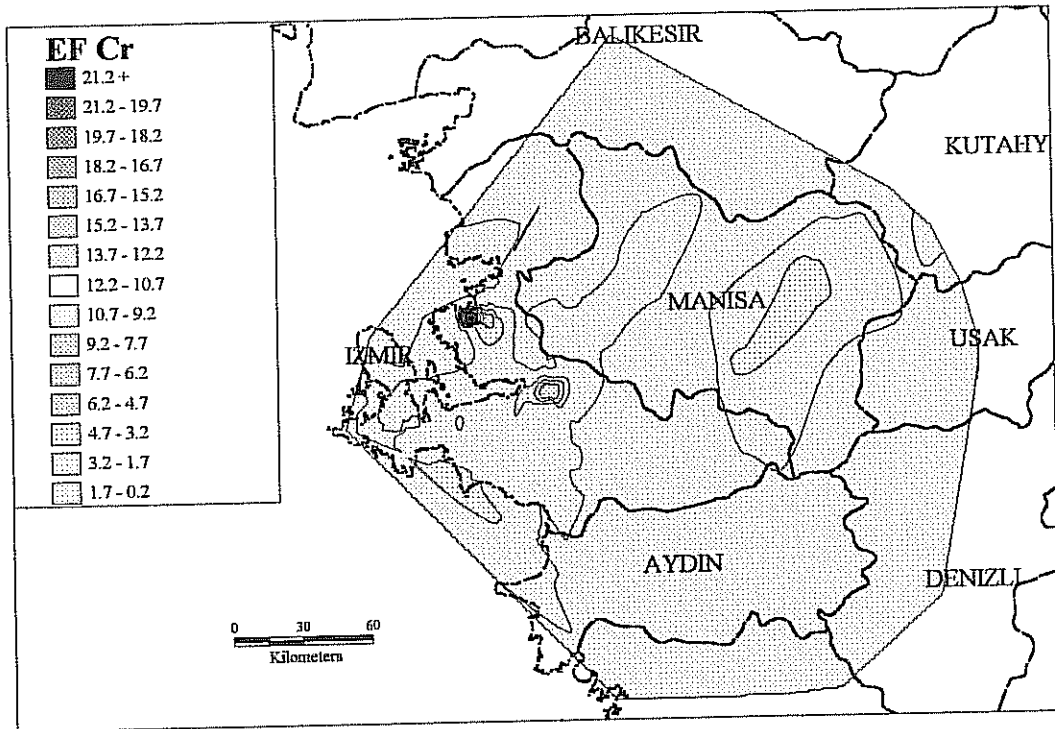
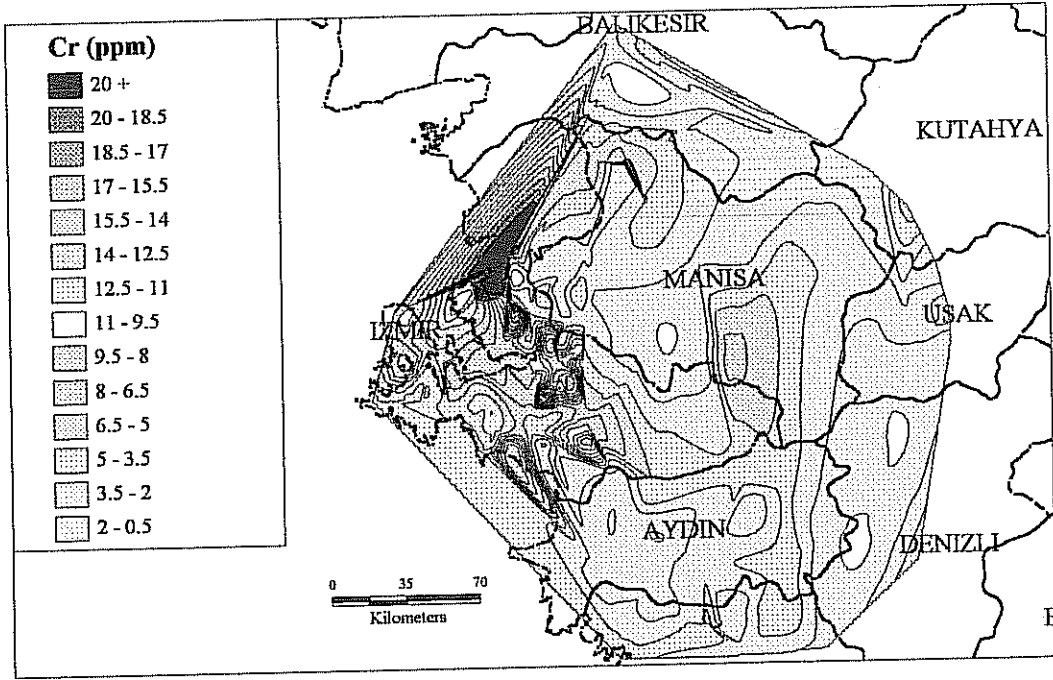
#### ***Şekil 4.46: Ni için konsantrasyon ve EF haritaları***

Nikel doğada her yerde bulunabilir ancak atmosferdeki seviyesi kömür, petrol, gaz ve çöp yakma emisyonları tarafından artırılmaktadır (Scerbo ve diğerleri, 1999).

Nikelin konsantrasyon dağılımları Cr'un yüksek konsantrasyonlara sahip olduğu Menemen ve Kemalpaşa dışında Cr ile benzerlikler göstermektedir. Nikel tüm alanda yer kabuğuna göre zenginleşmemiştir. Bazı yerlerde V ile bağıntılı dağılımları Aliğa bölgesindeki gibi petrolün yerel kullanımından ve topraktan gelen katılımı göstermektedir. Nikele katkıda bulunan en önemli kaynak Aliğa alanıdır.

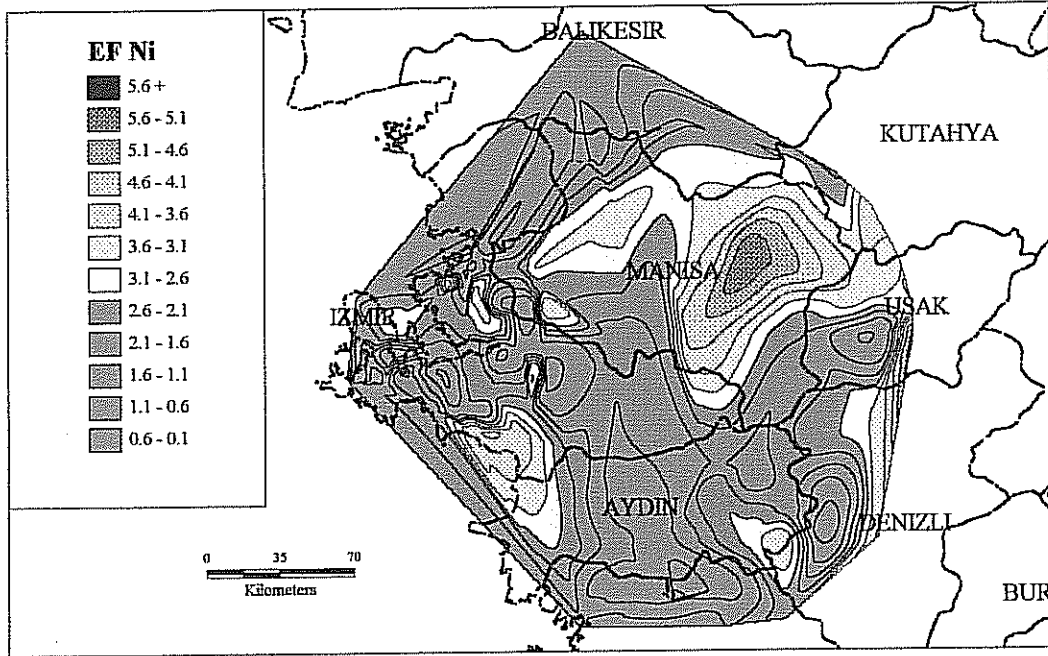
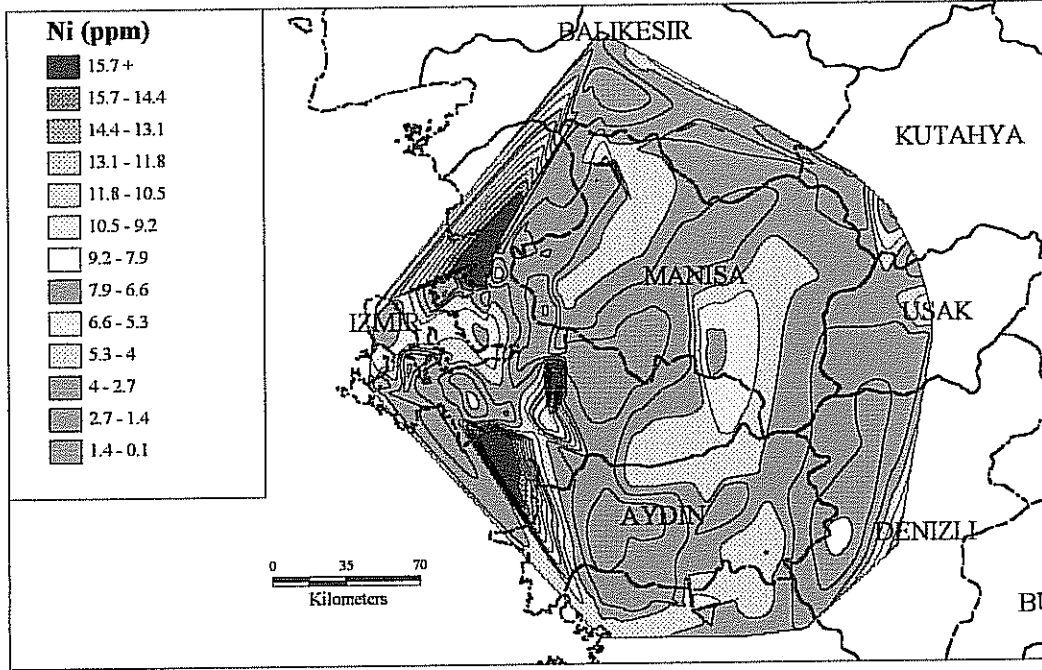


Şekil 4.44. V'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.45. Cr'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları





Şekil 4.46. Ni'in konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

***Şekil 4.47: La için konsantrasyon ve EF haritaları***

Lantanitler endüstride ve rafinerilerde katalist olarak, renkli TV setleri için parlatici materyal olarak ve Hg ve floresan lambalar için katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Markert, 1992).

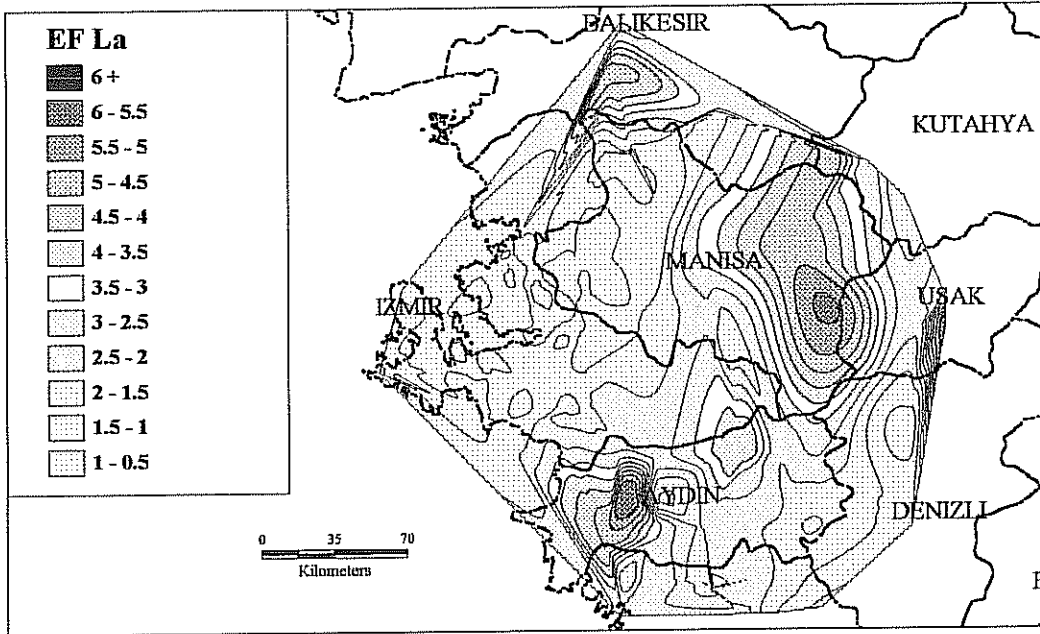
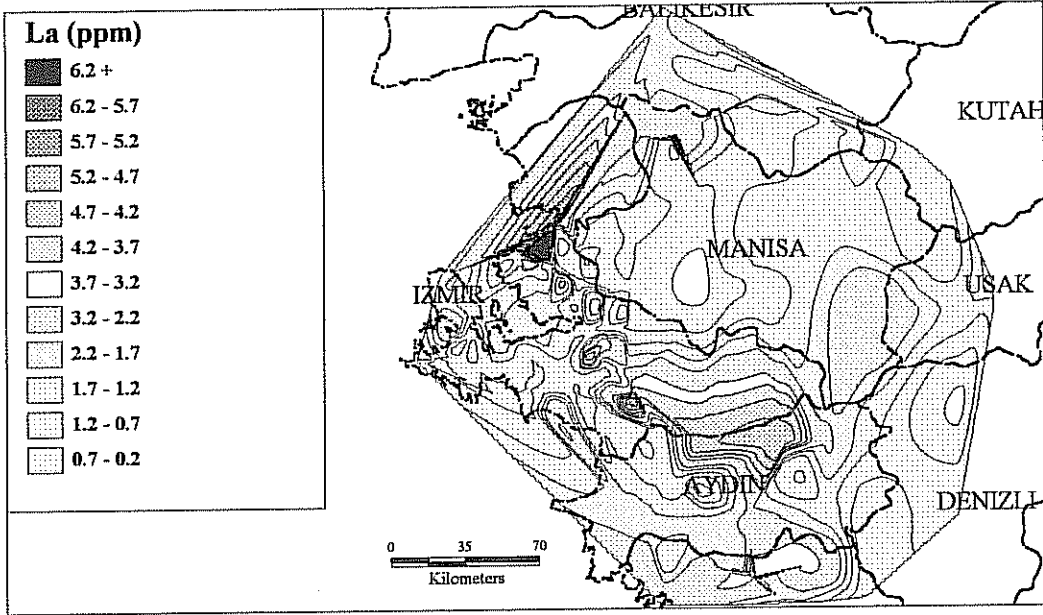
Konsantrasyon dağılım haritaları V, Fe, Ni ve Al'un dağılım haritaları ile benzerlik göstermektedir. Çünkü La ayrıca toprak kaynaklı bileşenlerin temsilcisidir. Beklenildiği kadar zenginleşmemiştir. EF faktörü dağılım deseni La'ın İzmir ve Aliğa alanlarında yüksek noktalar vermemesi dışında V, Ni ve Fe ile benzerdir. Bu alanlarda daha önce tartışıldığı gibi sadece V, Ni ve Fe konsantrasyonlarına etki vardır ama La'a yoktur.

***Şekil 4.48: Ca için konsantrasyon ve EF haritaları***

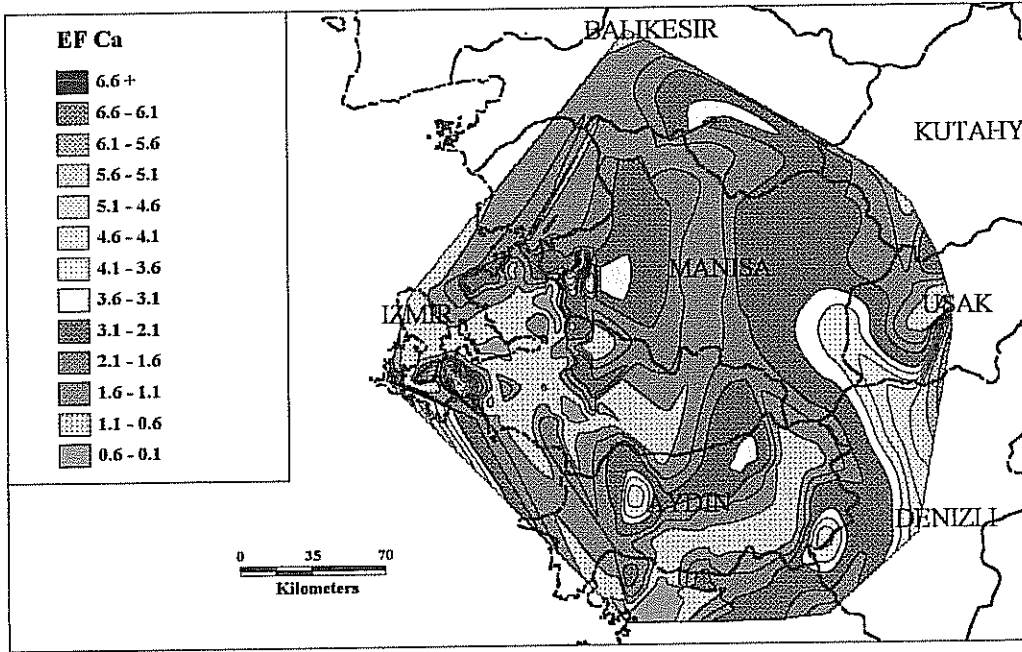
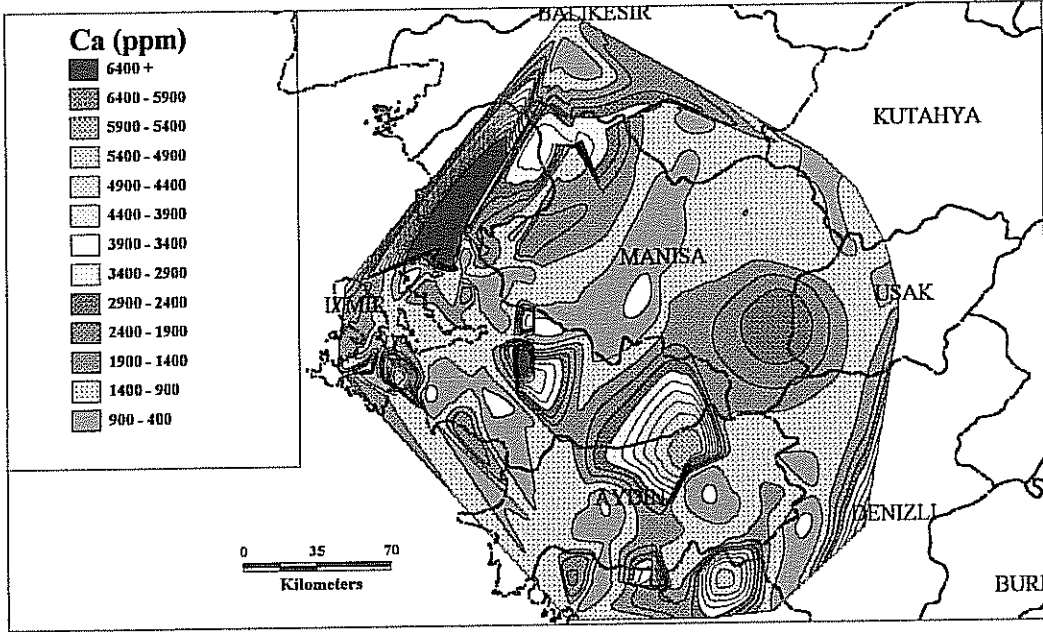
Kalsiyum beton malzemelerinden ve çimento fabrikalarından gelmektedir. Kalsiyum Urla ve Denizli dışında genelde Al ile benzer dağılım deseni vermektedir. Kalsiyum toprağa göre bölgenin hiçbir yerinde zenginleşmemiştir ve EF dağılımı Manisa organize sanayi bölgesi ve Urla dışında La'ın EF dağılım desenine benzemektedir. Manisa organize sanayi bölgesinde çimento-beton ve seramik fabrikaları vardır. Urla'daki yüksek EF değerleri için ise bir açıklama bulunamamıştır.

***Şekil 4.49: Na için konsantrasyon ve EF haritaları***

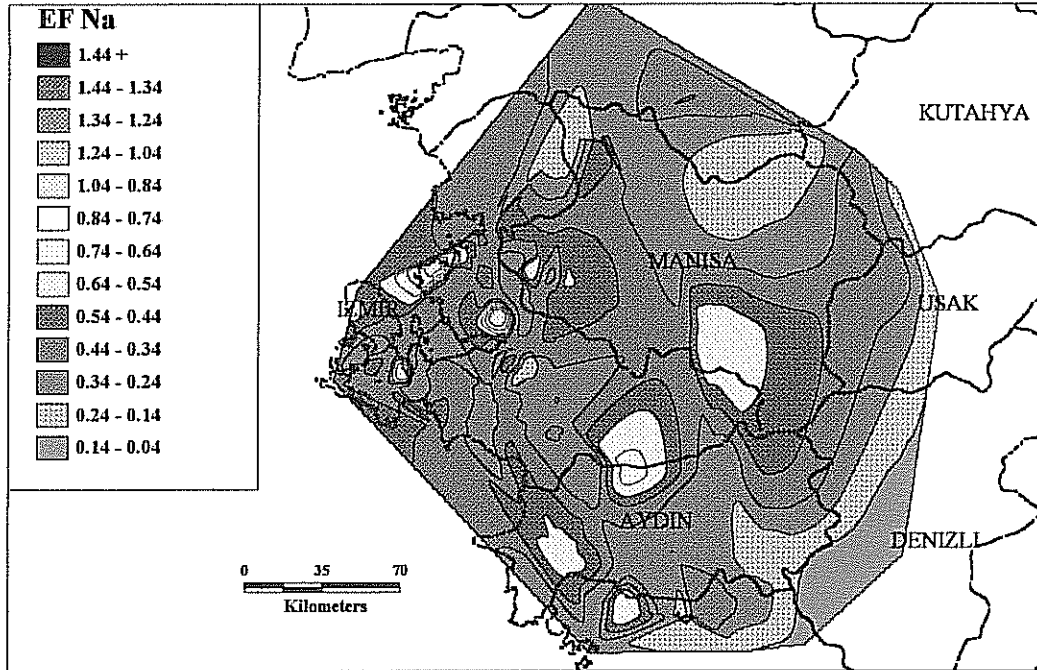
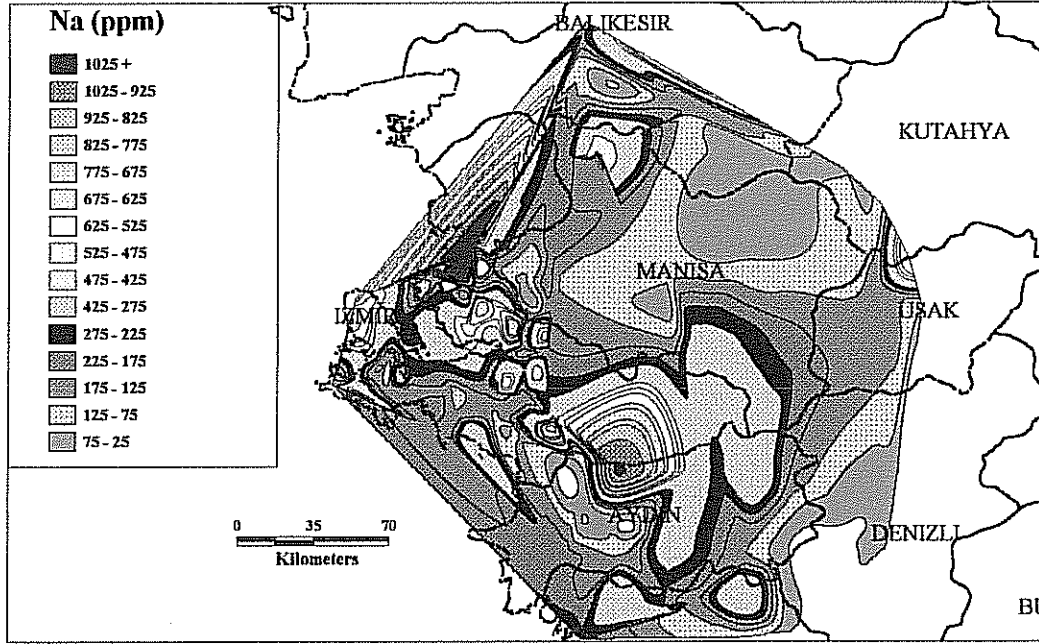
Sodyumun deniz kaynaklı olması beklendiği halde Uşak dışında Al'un konsantrasyon dağılım deseni ile benzerlikler göstermiştir. Karaburun ve Çeşme gibi sahil kenarındaki yerlerde deniz etkisi ortalama Na konsantrasyonu ile çok az görülmüştür. Sodyumun EF dağılım haritası da deniz etkisi göstermemiştir. Sodyum Aliğa ve Çiğli'de daha yüksek EF değerlerine sahiptir. Konsantrasyon dağılımı Al'a benzediği halde, EF dağılım haritası toprak kaynaklı elementlerden farklılık göstermektedir.



Şekil 4.47. La'nun konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.48. Ca'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



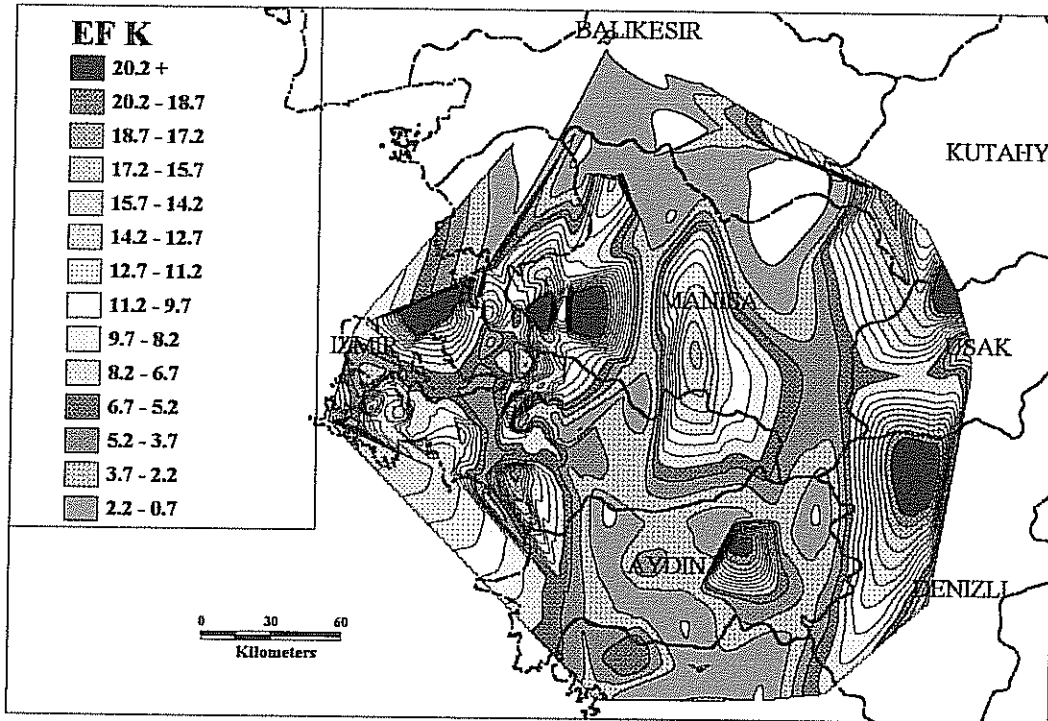
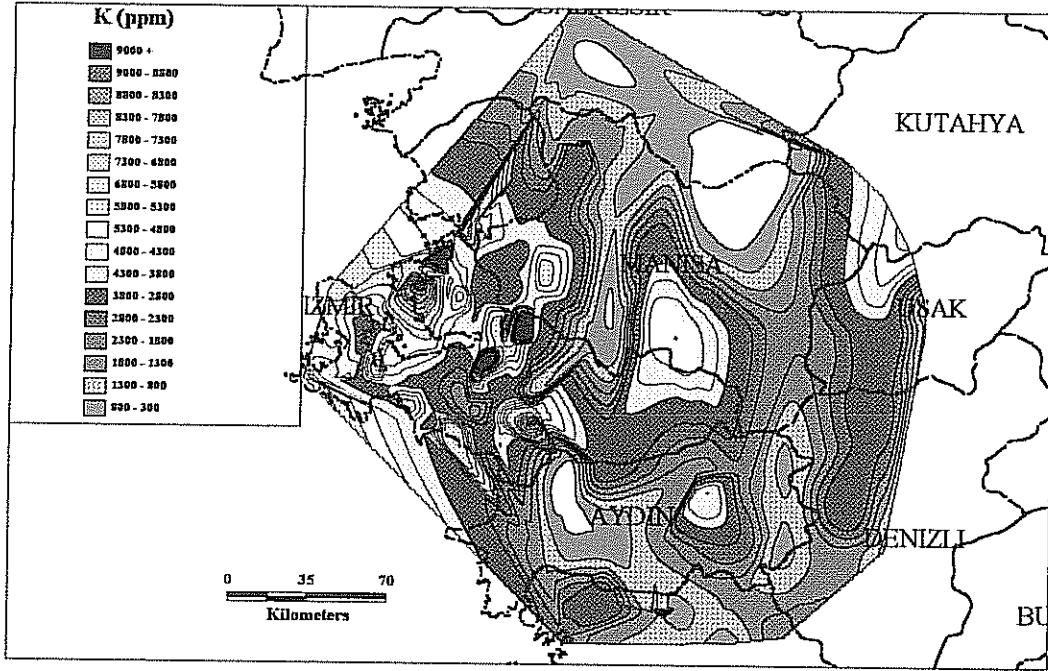
Şekil 4.49. Na'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları

***Şekil 4.50: K için konsantrasyon ve EF haritaları***

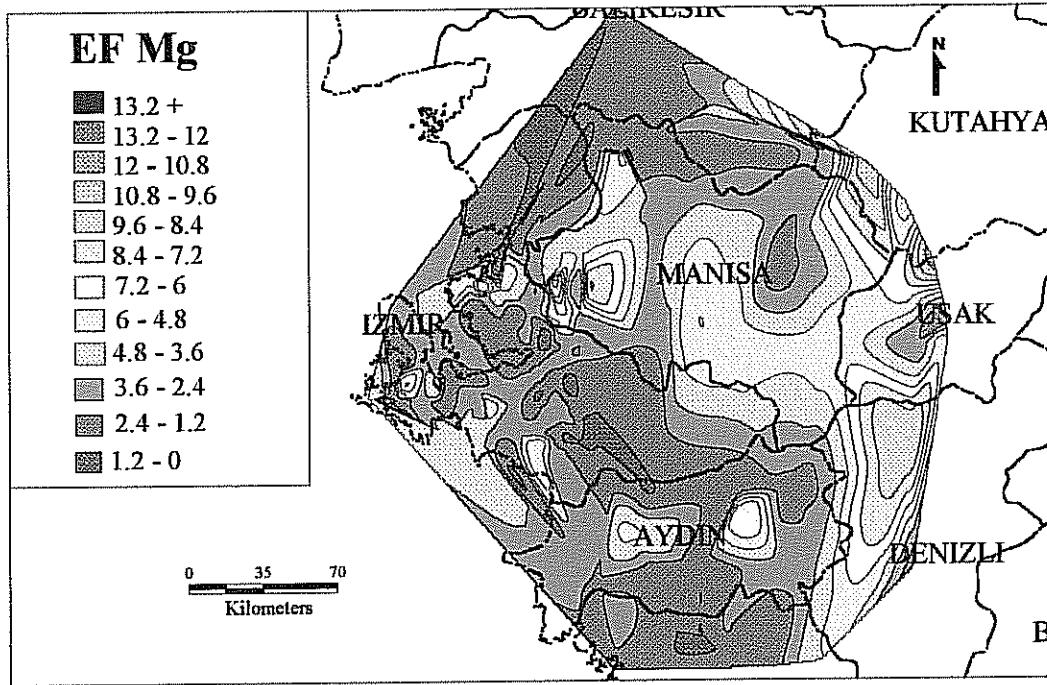
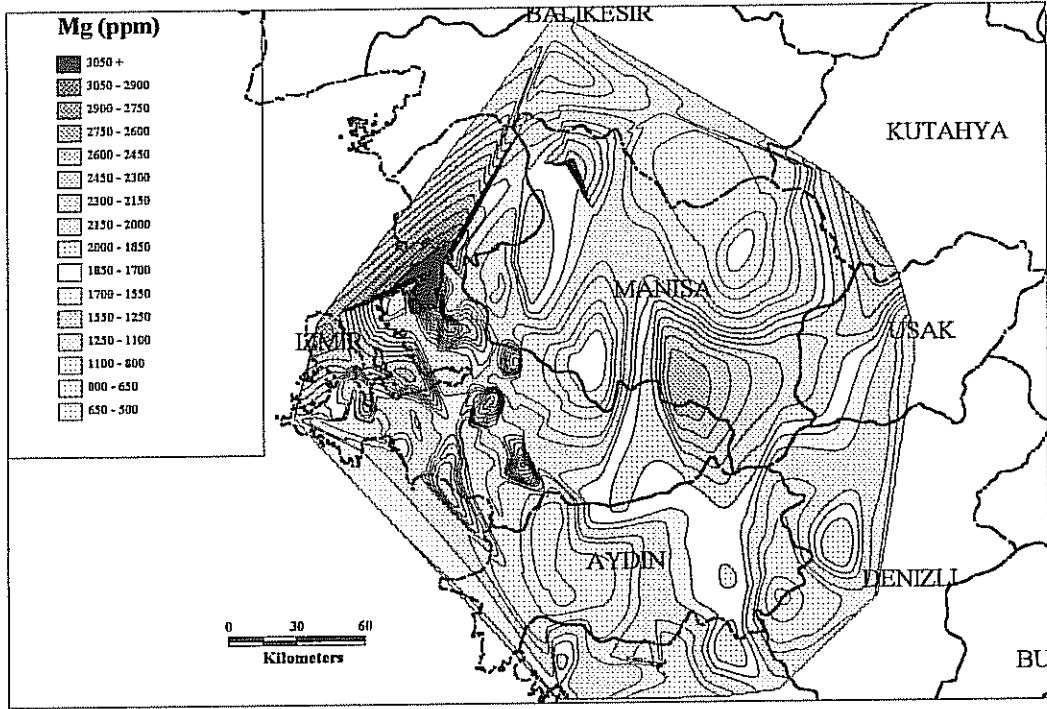
Likenlerdeki K kaynağı likenlerin kendisidir. Çünkü likenler için gıda elementidir. Ayrıca sadece atmosferden değil diğer ölü yapraklardan (Steinnes ve diğerleri, 1992) da K gelmektedir. Konsantrasyon dağılım eğilimi de kısım 4.2.2’de görüldüğü gibi diğer toprak kaynaklı elementlerden Aliğa alanı, Kemalpaşa, İzmir şehir merkezi ve Torbalı gibi endüstriyel alanlar dışında farklılık göstermektedir. Kıyı şeridinde orta seviyede K görülmektedir. Potasyumun konsantrasyon deseni EF dağılım deseninden çok farklılık göstermemektedir çünkü konsantrasyonun yüksek olduğu yerlerde zenginleşmiştir.

***Şekil 4.51: Mg için konsantrasyon ve EF haritaları***

Magnezyum için konsantrasyon dağılımı ve EF değerleri K’un konsantrasyon dağılımı ve EF değerlerine çok benzemektedir. Çünkü daha önce bahsedildiği gibi Mg likenler için makrobesin olarak da önemlidir. Bu nedenle Mg, genelde K ile aynı şekilde davranmaktadır.



Şekil 4.50. K'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



Şekil 4.51. Mg'un konsantrasyon ve EF dağılım haritaları



#### 4.4. Kaynak Paylaşırması ve Kantitatif Olarak Belirlenmesi

Önceki kısımdaki tartışmalar (4.3.3) Ege Bölgesi'nin farklı kısımlarındaki toprağa göre konsantrasyon kontürleri ve elementlerin zenginleşmesi ile ilgili bilgi vermektedir. Ancak, bu çalışmanın ana amaçlarından biri kaynakların ya da kaynak alanlarının farklı sınıflara ayrılması ve daha sonra bölgedeki hava parçasına kantatif katılımının hesaplanmasıdır. Bu yolla bölgedeki hava kalitesi nicel ve nitel olarak karşılaştırılabilir olacaktır.

Bir bölgede ölçülen liken ya da diğer biyomonitör organizmaların olası kaynaklarının paylaşırılması için pek çok matematik model uygulanmaktadır. Muhtemel kaynakların verilen alıcı bölgede tanımlanması anlamına gelen alıcı modellemesi en çok kullanılan yollardan biridir. Alıcı modellemenin farklı yaklaşımları arasında klastır analizi (Calvelo ve diğerleri, 1997; Nimis ve diğerleri, 2000) ve esas bileşke analizi (PCA) (Schaug ve diğerleri, 1990; Calvelo ve diğerleri, 1997) ya da faktör analizi (Sloof ve Wolterbeek, 1991b; Kuik ve Th. Wolterbeek, 1994; Sloof, 1995b; Jeran ve diğerleri, 1996; Freitas ve diğerleri, 1997; Bennett ve Wetmore, 1999) bulunmaktadır. Çokdeğişkenli metotlar içerisinde kaynakların nitel bölüşürmesi için faktör analizi en çok kullanılan metottur.

Önceki kısımlarda tartışıldığı gibi, termik santralleri, kömür yakımı, demir-çelik fabrikaları, otomobil emisyonları, çeşitli endüstriler ve toprak kaynakları gibi Ege Bölgesi'ndeki farklı kaynaklar tanımlanmıştır. Ek olarak liken metabolizması K için kaynak olabilmektedir.

Alıcı modellemesi yaklaşımı iki seviyede kullanılmıştır. Birinci basamakta, elementlerin gözlenen seviyelerine katkıda bulunan kaynaklar faktör analiz kullanılarak kantatif olarak belirlenmiştir. Ancak, kaynak tanımı dışında, FA veri setindeki tüm varyasyonun ne kadarı her bir kaynakla açıklanabilir ve bu kaynağın üstünlüğü nedir gibi kaynaklar hakkında önemli bilgileri vermektedir. İkinci basamakta, FA sonuçlarına Mutlak Faktör Skor-Çok Değişkenli Lineer Regrasyon (MFS-ÇLR) analizi olarak bilinen istatistik, faktörlerin FA'da kullanılan elementlere olan kantitatif katkısını (%) belirlemek için uygulanmıştır.

#### 4.4.1. Faktör Analizi

FA analizinde kullanılacak elementlerin seçiminde örneklerin en az % 70'inde elementin ölçülebilir seviyelerde olması gerekmektedir.

Prensip, FA konsantrasyonları bir örnekten diğerine aynı şekilde değişen elementleri gruplar ve bu elementleri "faktör"lere ayırır (Henry ve diğerleri, 1984). Faktör analizi, çevresel verilerde kaynak paylaşırması için elementlerin birlikte değişmelerinin ortak kaynaklardan olduğu düşüncesiyle kullanılmaktadır. İdeal olarak, her çıkarılmış faktör örnekleri etkileyen bir kaynağı göstermektedir. Tutulması gereken faktör sayısı hakkında kesin olarak belirlenmiş kurallar olmasa da genellikle anlamlı faktörler ya da eigen değerleri 1'den büyük olan faktörler tutulmaktadır. Teoride, ilgisiz faktörler bir eigendeğere sahiptir ve birden küçük olan eigendeğerleri faktörün bir değişkenden daha az katılımı olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, bir yüksek değere sahip olan eigendeğerler tutulmuştur.

Analizi uygulamadaki zorluk örneklerde bulunan çoğu elementin konsantrasyonlarının birden çok kaynağın birleşmiş etkisinin sonucu olması gerçeğidir. Bu doğru ayırım yapılabilmesi için geniş ölçüm setlerinin gerekliliğini getirir. Ancak geniş veri seti kaynakların ayrılması için yeterli değildir. Alıcı örneğin kaynaklarının tanımlanması için FA kullanılması, tamamen türlerin taşınmasına bağlı olduğundan, birbirine yakın iki kaynağı, çok farklı emisyonlara sahip olsalar bile ayırmak çok zordur. Bu nedenle, örnekleme alanından uzakta olan kaynaklar birlikte çıkma eğilimindedirler ve yerel rüzgarlar farklı yönlerden gelen havayı karıştırarak sonuçları etkilemektedir.

##### 4.4.1.1. Tayin Sınırı Altındaki Ölçümlerin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, tayin sınırı sorunu nedeniyle kaybedilen değerler için düşük quartile değerleri kullanılmıştır. Düşük quartile verilerin % 25'inin düştüğü değer anlamına gelmektedir; 25. yüzde (Statgraphics El Kitabı 3.1, 1997). Kayıp değerler yerine düşük quartile değerlerinin ya da diğer değerlerin kullanılması kayıp değer sayısı bu çalışmada da olduğu gibi % 15'in altında olduğu durumlarda faktör analizinden elde edilen sonuçları değiştirmemiştir. Bu uygulama sadece bir kayıp parametre için tüm örneği kaybetmemek için yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi örnek sayısı veri setindeki değişimleri gözlemeye yetecek kadar geniş olmalıdır.

#### 4.4.1.2. Faktörlerin Çıkarılması

Faktör analizi Statgraphics Plus program paketi kullanılarak yapılmıştır (Statgraphics El Kitabı 3.1, 1997). İlk bileşenler, varyasyonların kaynaklarını daha çok temsil eden son eigenvektörlerini elde etmek için VARIMAX metodu kullanılarak çevrilmiştir. İlk olarak faktör analizi tüm veri noktaları kullanılarak yapılmıştır. İlk sonuç her faktörü her element ya da değişkenle ilişkilendiren faktör matrisidir. Matristeki sayılar faktör yükü olarak adlandırılır ve verilen elementin varyansının ne kadarının verilen faktör ile açıklanabileceğini göstermektedir. Matristeki faktörler tüm sistemin varyansını tanımlamak için azalan bir sıra ile dizilmiştir. Genellikle sadece yüksek sıradaki faktörler daha ileri analizler için kullanılmaktadır. Faktörlerin fiziksel anlamları hangi element ya da değişkenin faktörde yüksek ( $>0,20$ ) yükleme gösterdiği gözlenerek yorumlanmalıdır. Çoğu element yüksek yüklemeler gösterebildiği halde belirli kaynak tipleri bu kaynak tipinin karakterini yansıtan birkaç iz elementin yüksek yüklemelerinin varlığı ile tanımlanmaktadır. Genellikle 4 ya da 5 gibi faktör sayısı ile başlanması tercih edilmektedir ve daha sonra anlamsız faktör belirene kadar sayı artırılmaktadır. Daha sonra makul faktörlerin en büyüğü elde edilene kadar analizin başına doğru gidilebilmektedir. Faktör sayılarının seçimi için kurallar yoktur fakat faktörlerin seçilen sayılarının uygulaması toplam varyansın en az % 70'ini açıklamalıdır. Her zaman faktörlerin sıralaması sistem varyansını % olarak açıklayabilme yetenekleri ile aynı olmalıdır. Kullanılan parametrelerin sayısı toplam varyansı vermektedir, her parametre birim varyansa sahiptir. Örneğin, eğer 15 değişken varsa toplam varyans 15'tir. Daha sonra FA çözümünün başarısı tüm faktörlerle açıklanan % varyans ile açıklanmaktadır. Açıklanan % varyans ne kadar yüksek ise FA çözümü de o kadar iyidir. Sonra veriler çıkıntı değerlerini bulmak için faktör skor kullanılarak gözden geçirilmiştir. Bir faktörün (kaynak) belirli bir örnek üzerindeki etkisinin büyüklüğü bu örnek için olan faktör skor ile verilir. Faktör skoru, bütün örnekler için bulunan ortalama değer in standart sapmasıdır yani bir anlamda örneğin faktör için önemini vermektedir. Faktörün ortalama katkısı 0 skor vermektedir, ortalamadan büyük olan pozitif skoru, ortalama katılımdan küçük olan da negatif skoru vermektedir. Birden büyük olan faktör skorlar bu kaynak yada faktörün bu tek örnek üzerindeki güçlü etkisini göstermektedir. Faktör skor değeri 15'ten büyük olan örnekler, değeri az olan örneklerin katkısını kapattığı için FA analizinden atılmıştır. Bu

çalışmada, faktör skoru 15'ten büyük olan örneğin tüm sistem varyasyonunu özellikle toprak kaynaklı faktör için belirgin olarak etkilediği görülmüştür.

#### **4.4.1.3. İki Veri Seti ile Faktör Analizi**

Liken örneklerini analiz etmek için INAA ve ICP-AES olarak adlandırılan iki teknik kullanılmıştır. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi İzmir şehri ve Manisa şehrinin bir kısmı için 10 km× 10 km gritler seçilmiştir. Bu hafif şehirleşmiş endüstriyel bölge, endüstriyel bölge, şehirleşmiş bölge ve yarı şehirleşmiş bölgenin küçük bir parçasını içeren kıyı bölgesi anlamındadır. Yarışehirleşmiş bölgenin büyük kısmını ve santral bölgesini içeren bölgenin iç kısmında ise 40 km× 40 km gritler seçilmiştir. Bu yolla bölge hem gritlerle hem de kullanılan analitik tekniklerle iki kısma ayrılmıştır. Ancak, ICP-AES tekniği tüm veri setinde belirlenen elementlerin sayısını sınırlamaktadır. Bu nedenle, INAA ile belirlenen elementleri kullanabilmek için küçük gritlere ayrılmış bölgede diğer bir FA uygulanmıştır. Ayrıca, bölgedeki en önemli kirlilik kaynakları bu bölgede yerleşmiştir.

Potasyum kısım 4.2.2.'de açıklanan farklı tavrı nedeniyle faktör analizinden çıkarılmıştır, çünkü likenler için besin elementidir.

##### **4.4.1.3.1. Bölgenin Kıyı Kesimleri**

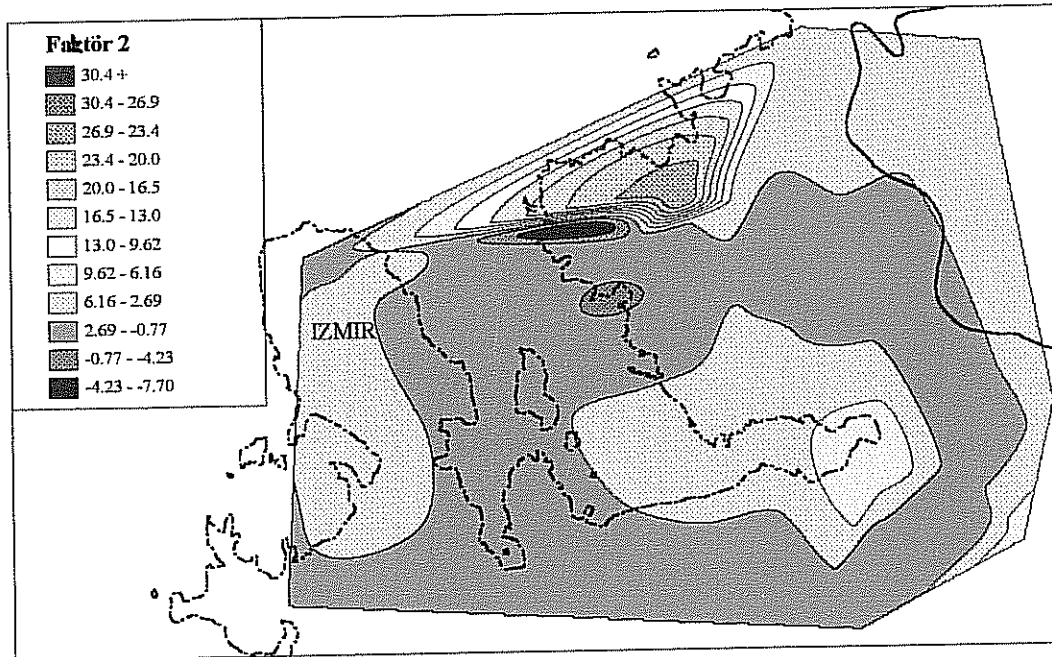
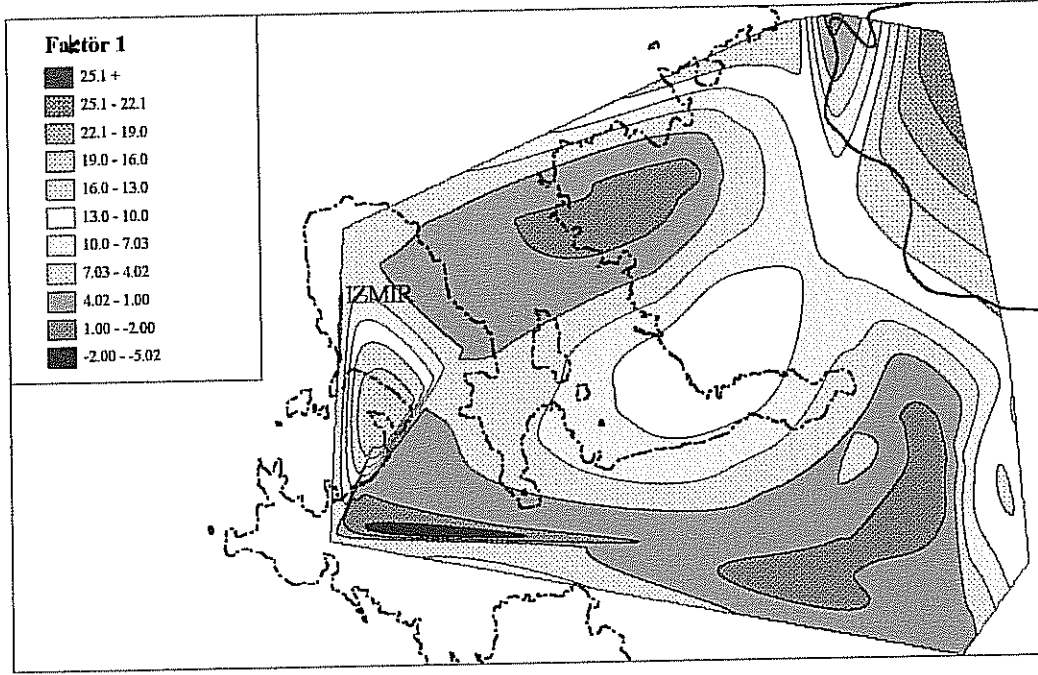
Varimax çevirimli faktör analizi ile küçük gritlere ayrılmış bölgede (10 km× 10 km) 60 örnek için olan sonuçlar Tablo 4.29'da verilmiştir. Tablo çevirmeden sonraki faktör yükünü, eigen değerleri, her faktör ile açıklanan varyasyonları, element kominalitelerini içermektedir. Faktör yükü 0,20'den büyük olanlar tabloya dahil edilmiştir çünkü bu değerden küçük olan faktör yükleri önemsiz olarak düşünülmektedir. Veri setindeki sistem varyansının % 70'i için tanımlanabilir 4 faktör belirlenmiştir. Kominalite her elementin faktörlerle açıklanmış varyansının fraksiyonudur.

Veri setindeki en yüksek % varyans olan toplam varyansın % 34,5'ini açıklayan ilk faktör kirli toprağa yorulmuştur. Toprak kaynaklı elementler dışındaki Al, Ti, V, Mn, Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Ni, La, Ce ve Sm, antropojenik element As'de bu faktörde yüklemeye sahiptir. Vanadyum yeryüzü kabuğunda nispeten daha boldur. Krom ve Ni' de yerel topraktaki olağan olmayan bileşimi nedeniyle bu faktörde görülmüştür (Güllü,

Tablo 4.29. Kıyı bölgesinin varimaks çevirimli faktör yükleri ve olası ilgili kaynak tipleri

Element	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Kominalite
Al	0.85			0.31	0.84
Ti	0.71				0.59
V	0.72			0.44	0.74
Cl				0.85	0.76
Mn	0.31	0.74		0.36	0.80
Na	0.65			0.47	0.64
Ca	0.27			0.48	0.33
Sc	0.96				0.93
Cr	0.38	0.68	0.34		0.74
Fe	0.71	0.54			0.84
Co			0.84		0.76
Zn		0.95			0.92
As	0.46		0.61		0.61
Se			0.31	0.38	0.25
Br	0.27			0.30	0.21
Rb					0.26
Cd		0.94			0.92
Ni	0.55	0.44			0.59
Cu		0.88			0.80
Pb		0.95			0.91
Sb		0.34	0.85		0.84
Cs			0.56		0.47
La	0.95				0.92
Ce	0.93				0.88
Sm	0.94				0.91
Hg		0.66	0.49		0.70
% varyans	34.5	18.7	10.6	6.10	69.9 (Toplam)
Öngörülen kaynak	Kirli toprak	Aliğa alanı	Endüst. şehirleş. alanlar	Bölgesel background	

1996; Hamzaoğlu, 1998). Bu faktör toprak materyalinin atmosferdeki antropojenik emisyonların basit karışımını ya da yerel toprakta çökelmiş olan geçmiş antropojenik emisyonların tekrar atmosfere emisyonunu göstermektedir. Akılda tutulmalıdır ki, Ege Bölgesi'nde toprağın jeokimyası kısa mesafelerde değişmektedir. Örneğin, İzmir ve Turgutlu arası sadece 40 km'dir fakat toprak bileşimi çok farklıdır. Bu faktörün faktör skor haritası her örnekteki her faktörün göreceli ağırlığını Şekil 4.52'deki gibi göstermektedir. Faktör skorlarının dağılımı bölgedeki farklı elementler tarafından farklı seviyelerde kontamine olmuş toprağın farklı mineral yapıları hakkında fikir vermektedir.



Şekil 4.52. Kıyı bölgesi için Faktör 1 ve Faktör 2'nin faktör skor haritaları

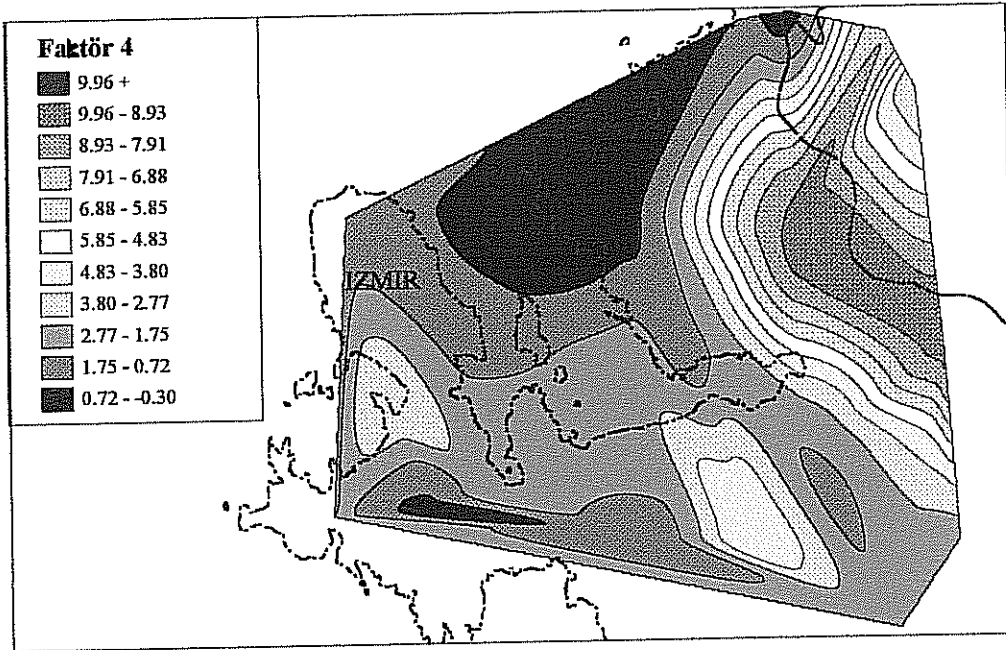
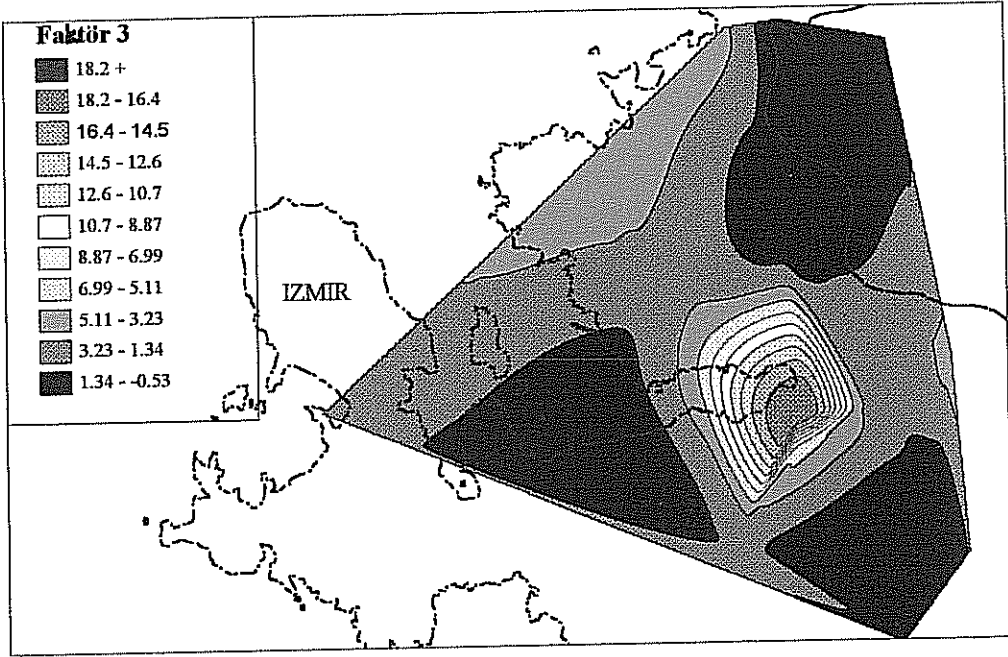
İkinci faktör çoğunlukla demir-çelik fabrikalarının ve rafineri kökenli Aliğa bölgesinin karakteristik elementleri olan Mn, Cr, Fe, Zn, Cd, Ni, Cu, Pb ve Sb elementlerinin yüküne sahiptir. Bu nedenle Aliğa faktörü olarak adlandırılmıştır. Aliğa faktörünün faktör skor haritası Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Bu şekilden açıkça görülebilir ki faktör Aliğa alanını göstermektedir. Bu çalışmada, bu faktörün bu şekildeki açık ayrımı önemli bir buluştur. Gelecek kısımda, herhangi bir noktada bu faktörün katkısı kantitatif olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.29'da da görülebildiği gibi, Hg' da bu faktörde yüksek yüklemeye sahiptir. Bu faktör açıklanan sistem varyansının % 18.7'sini tanımlamaktadır.

Faktör 3 antropojenik elementler Cr, Co, As, Se, Sb, Cs ve Hg'nın yüksek yüküne sahiptir. Bu faktör As, Se, Sb ve Hg olması nedeniyle endüstriyel şehirleşmiş bölge faktörü olarak tanımlanmıştır. As, Se, Sb ve Hg kömür ile ev ısıtması için belirleyici elementlerdir ve Sb, Co, Cs ve Cr'nin varlığı endüstriyel aktiviteleri göstermektedir. Faktör skor haritası Şekil 4.53'te gösterildiği gibi elementlerin davranışlarıyla uymaktadır. Şekilden görülebildiği gibi şehir merkezine yakın yerlerde yüksek değerlere sahiptir bu da bu faktör için güçlü kaynağın yerini göstermektedir.

Seçilen bölge, Ege Bölgesi'nin kıyı kesimi olduğu halde, burada ayrı bir deniz katkısı yoktur. Muhtemelen toprağın katkısı Na ve Cl için denizden gelen konsantrasyonu saklamaktadır. Alüminyum, Mn ve Ca'un bulunması da bu yorumu desteklemektedir. Ayrıca, Se ve Br kısmen denizden (Steinnes, 1995; Berg ve diğerleri, 1995) ve endüstriden gelmektedir ve Se kömür yakımından gelmektedir. Öyle görünmektedir ki bu faktör deniz katkısının endüstri, kömür yakımı ve toprak ile karışmış etkisini göstermektedir. Şekil 4.53'teki faktör skor haritasından görülebildiği gibi, bu faktör İzmir ve Manisa'nın büyük bir kısmını kapsamaktadır. Bu nedenle bu faktör bölgesel background olarak adlandırılmıştır.

#### **4.4.1.3.2. Tüm Bölge**

Tüm bölgenin 96 örnekli varimax çevirimli faktör analiz sonuçları Tablo 4.30'da verilmiştir. Bu FA çözümünde 17 değişken bulunmaktadır. Dört tanımlanabilir faktör veri setindeki toplam varyansın % 70.7'sini tanımlamaktadır. Element ve örnek sayıları önceki FA'dan farklı olduğu halde, ilk üç faktör içerikleri ve açıkladıkları % varyansın



Şekil 4.53. Kıyı bölgesi için Faktör 3 ve Faktör 4'ün faktör skor haritaları



Tablo 4.30. Tüm bölgenin varimaks çevirimli faktör yükleri ve olası ilgili kaynak tipleri

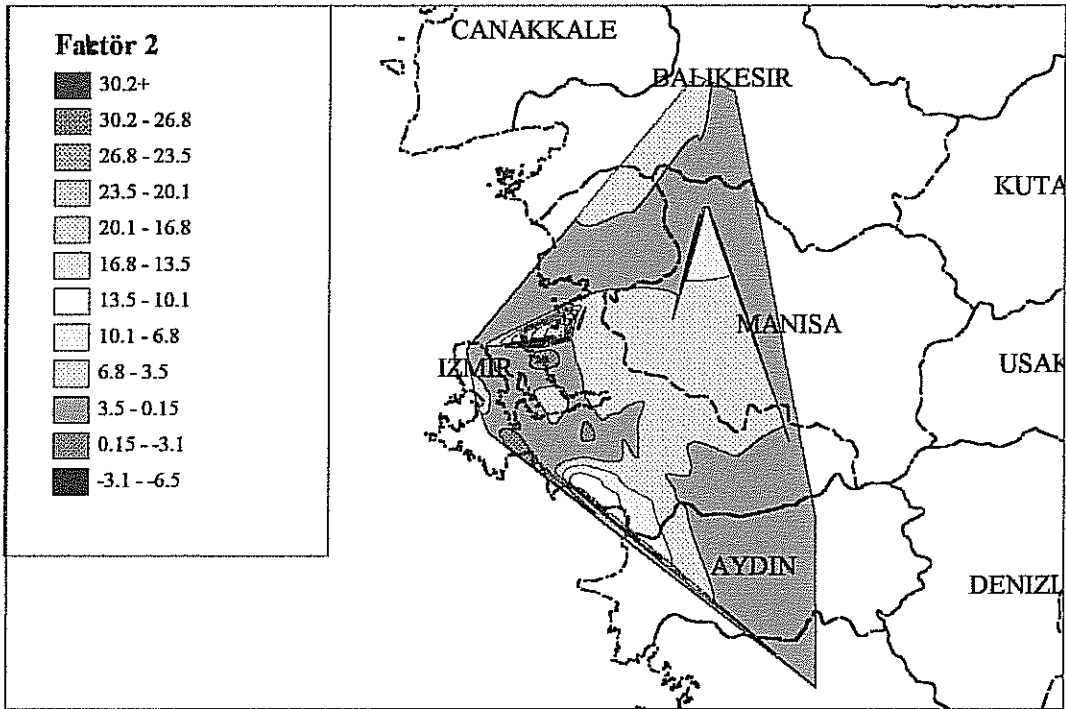
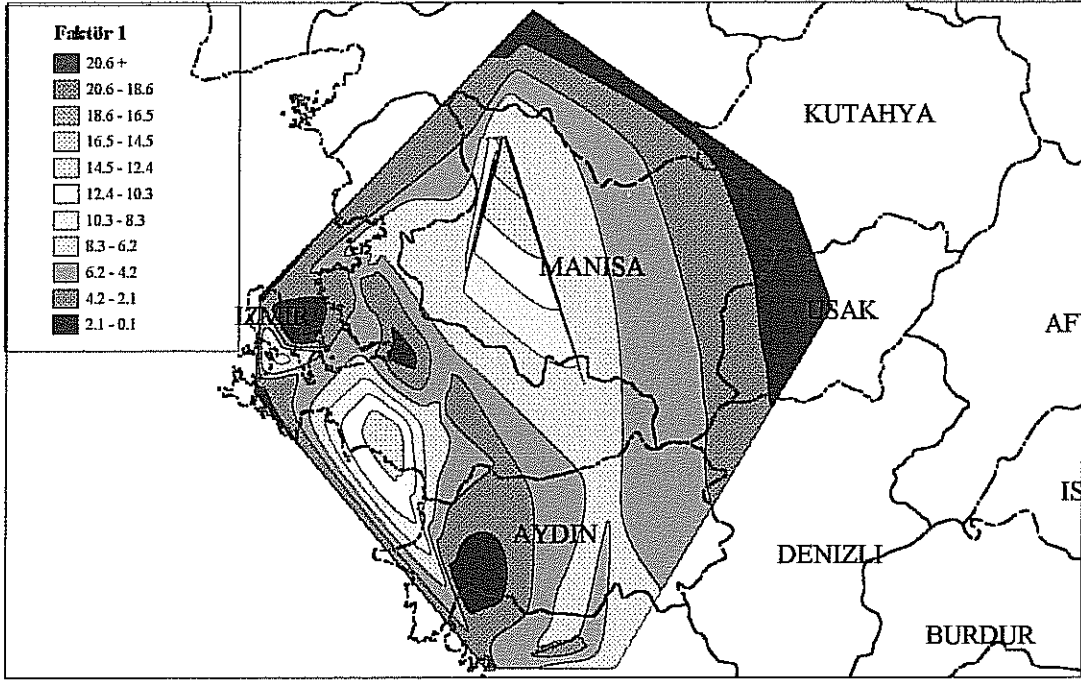
Element	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Kominalite
Al	0.95				0.94
Mg	0.44	0.51			0.47
V	0.81	0.22		0.20	0.76
Mn	0.38	0.74		0.24	0.78
Na	0.49			0.43	0.43
Cr	0.46	0.71		0.20	0.77
Fe	0.86	0.32	0.21		0.89
Zn		0.89	0.20		0.84
As	0.47		0.70		0.73
Se				0.87	0.76
Cd		0.90			0.85
Ni	0.69	0.32			0.62
Cu		0.83	0.21		0.79
Pb		0.47	0.62		0.67
Sb		0.30	0.76		0.68
La	0.87				0.78
Hg			0.36	0.31	0.24
% varyans	39.6	16.6	8.1	6.40	70.7 (Toplam)
İlgili kaynak	Kirli toprak	Aliğa	Şehir endüstri	Termik santraller	

değeri değişmemiştir. Bu durum, bölgedeki bu kaynakların çok önemli olduğu anlamındadır ve bu kaynaklar sadece kıyı kısmını değil tüm bölgeyi etkilemektedir.

Toplam varyansın % 39.6'sını oluşturan ilk faktör kirli toprağa bağlanmıştır. Bu değer veri setindeki en yüksek yüzde varyanstır. Bu faktör antropojenik element As kadar Al, Mg, V, Mn, Na, Cr, Fe, Ni ve La gibi toprak kaynaklı elementlerin yüküne de sahip olduğu için kirli toprak olarak adlandırılmıştır. Şekil 4.54'te gösterilen faktör skor haritası toprağın farklı mineral yapısını ve özellikle Soma termik santralının etkisini göstermektedir çünkü faktör skor bu bölgede çok yüküldür.

İkinci faktör yukarıda da bahsedildiği gibi Aliğa faktörü olarak adlandırılmıştır. Magnezyum, V, Mn, Cr, Fe, Zn, Cd, Ni, Cu, Pb ve Sb elementleri Aliğa bölgesini en iyi tanımlayan elementlerdir. Bu faktör açıklanan sistem varyansının % 16.6'sını açıklamaktadır. Şekil 4.54'te de görülebileceği gibi kıyı bölgedeki FA çözümüne benzer şekilde Aliğa faktörü Aliğa'da çok belirgindir.

Üçüncü faktör yine karışık şehirleşmiş endüstriyel bölge faktörüdür. Lead ve Sb'nin yüksek yüklemeleri motorlu araç emisyonunu göstermektedir. Ayrıca Zn ve Cu'nun düşük yüklemeleri vardır. Antimoni ve Zn motor yağından gelmektedir (Huang



Şekil 4.54. Tüm bölge için Faktör 1 ve Faktör 2'nin faktör skor haritaları

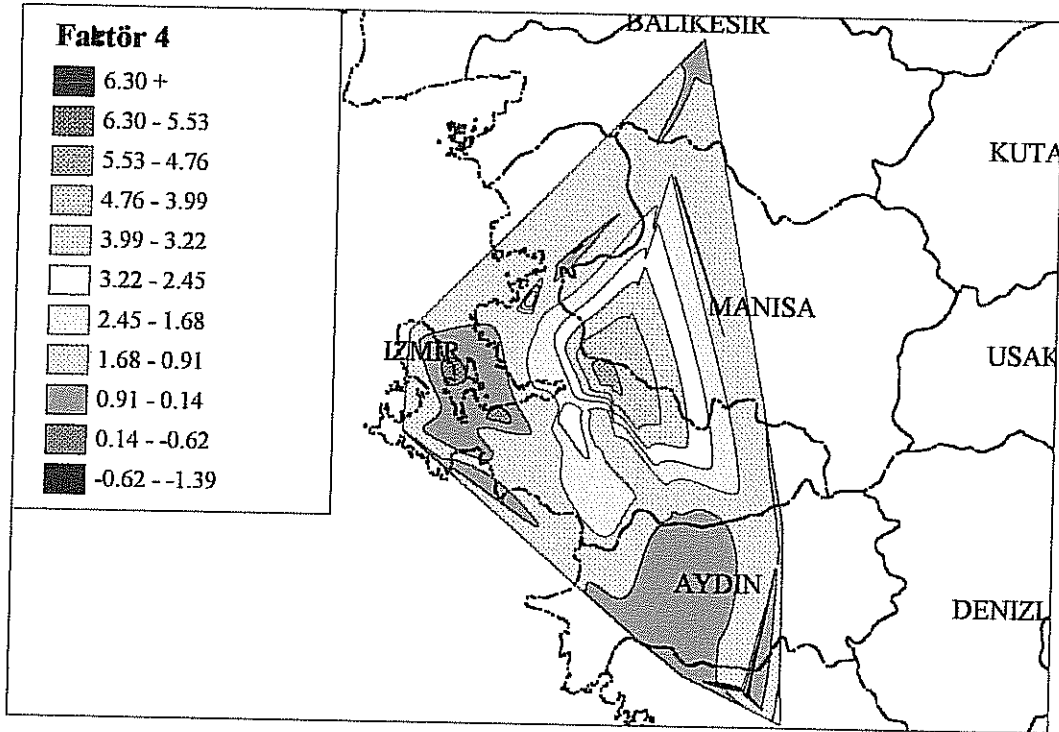
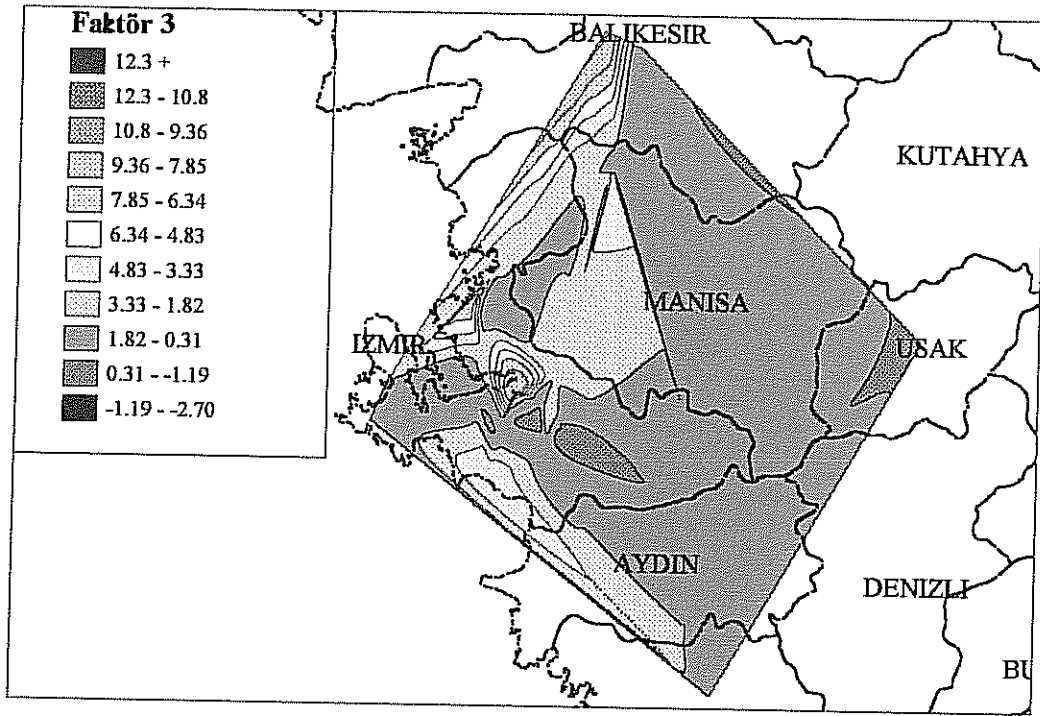
ve diğerleri, 1994). Dış lastik Zn için önemli bir kaynaktır (Monacci ve diğerleri, 2000). Ayrıca, antimon endüstrinin ve kömür yakımının göstergesidir. Arsenik ve Hg elementleri evsel kömür yakımı için belirleyicidir ve Cu da endüstrinin bir göstergesidir. Şekil 4.55'te gösterildiği gibi, faktör 3'ün faktör skor haritasında, faktörler İzmir ve Balıkesir'de ağır olarak yüklenmişlerdir.

Dördüncü faktör Se, Na ve Hg ile karakterize edilmiştir. Çünkü Yatağan'da yakılan kömür Se ve Hg'yi zenginleştirmiştir. Bu, faktör skor haritasında ayrıca görülmektedir. Soma termik santrali ve İzmir ve Manisa'daki endüstriyel alanlar, faktör skor haritasında yüklü alanlar vermektedir. Soma termik santralinin bacasından çıkan dumanlar ana rüzgarlar ile taşınmış ve bu Şekil 4.55'teki faktör skor haritasında görüldüğü gibi background alan ile birleşerek daha geniş bir alanı etkilemektedir.

#### **4.4.1.4. Mutlak Faktör Skor-Çok Değişkenli Lineer Regrasyon (MFS-ÇLR) Analizinin Kullanılması**

Önceki kısımda tartışıldığı gibi, FA çalışmaları başarıyla göstermiştir ki bölge çoğunlukla Aliağa, İzmir şehir merkezi etrafında bulunan şehirleşmiş-endüstriyel alan, Balıkesir ve santrallerden etkilenmektedir. Ancak FA analizinin sonuçları uygulamalı istatistik için niteldir. Diğer bir deyişle, FA bölgeyi etkileyen kaynakları gösterse de, her kaynağın element konsantrasyonlarına ne kadar katkıda bulunduğu dair herhangi bir bilgi vermemektedir.

MFS-ÇLR faktör skorlarının her örnekteki element konsantrasyonlarının elde edilmesi için kullanıldığı FA'nın uzantısıdır. Üç basamaklı istatistiksel bir prosedürdür. İlk basamakta mutlak sıfır faktör skorları iki FA sonucundan da elde edilen dört faktörün faktör skorlarından elde edilmektedir. Bu tüm elementlerin konsantrasyonlarının sıfır değer olarak belirlendiği hipotez edilen ek bir örnek konduktan sonra gerçekleştirilmiştir. Bu yeni örnek için FA'da elde edilen faktör skorlar "sıfır faktör skorlar" olarak adlandırılmıştır ve her dört faktör için normal faktör skorlardan bu sıfır faktör skor değeri çıkarılmıştır. Sonuç değerlerine mutlak faktör skorlar adı verilmiştir. İkinci basamakta, her elementin konsantrasyonları ile bu mutlak faktör skorların regrasyonu yapılmıştır. Üçüncü basamakta, elementler için elde edilen denklemler (regrasyon katsayılarının mutlak faktör skor değerleri ile çarpılması) faktör skorları kaynak katılımına çevirmek için kullanılır ve % katkı olarak açıklanır. MFS-ÇLR için daha detaylı açıklama kısım 1.6.3.2.1.'de yapılmıştır.



Şekil 4.55. Tüm bölge için Faktör 3 ve Faktör 4'ün faktör skor haritaları

MFS-ÇLR'nin doğruluğu elementlerin gözlenen değerlerinin tahmin edilen değerlerine oranı hesaplanarak test edilmektedir. MFS-ÇLR her kaynağın her örnekteki her elemente olan katkısını verdiği için, her örnek için bu katkıların toplamı bu elementin bir belirli örnekteki konsantrasyonuna eşit olması gerekmektedir. Başarılı bir MFS-ÇLR çalışması için gözlenenin tahmin edilene olan oranı birim değere yakın olmalıdır. Bu analizlerin sonuçları, küçük gritlere ayrılmış veri seti için Tablo 4.31 ve tüm veri seti için de Tablo 4.32'de verilmiştir. Tanımlanmış her faktördeki her element

Tablo 4.31. Ege Bölgesi'nin kıyı kesiminde, likenlerdeki element konsantrasyonlarına kaynakların ortalama yüzde katkıları ve standart sapmaları. Bütün elementler için ortalama tahmin edilen konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonlara oranları, standart sapmaları ile verilmiştir

Element	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Ortalama tahmin edilen / Ortalama ölçülen	R <sup>2</sup>
Al	85.4 ± 5.54		1.70 ± 0.96	12.9 ± 6.25	1.01 ± 0.21	84
Ti	72.6 ± 4.47		17.8 ± 6.73	9.60 ± 4.40	1.13 ± 0.49	59
V	63.5 ± 24.5	1.00 ± 0.67	2.10 ± 2.64	33.4 ± 27.6	1.04 ± 0.43	74
Cl			22.5 ± 11.4	77.5 ± 11.4	1.17 ± 0.54	76
Mn		57.6 ± 10.7	10.7 ± 6.03	31.7 ± 15.4	1.04 ± 0.36	80
Na	49.9 ± 7.30		6.80 ± 3.29	43.3 ± 9.42	1.09 ± 0.38	64
Ca		12.1 ± 7.02		87.9 ± 7.02	1.23 ± 0.55	33
Sc	100				1.03 ± 0.17	93
Cr	28.4 ± 5.60	53.5 ± 6.30	18.1 ± 5.02		1.11 ± 0.34	74
Fe	69.2 ± 6.97	30.8 ± 6.97			1.06 ± 0.23	84
Co			84.0 ± 7.41	16.0 ± 7.41	1.11 ± 0.73	76
Zn		100			1.05 ± 0.53	92
As	83.8 ± 8.79		16.2 ± 8.79		1.08 ± 0.32	61
Se			49.1 ± 13.2	50.9 ± 13.2	1.16 ± 0.52	25
Br	31.1 ± 5.97	23.8 ± 7.83		45.1 ± 9.87	1.14 ± 0.47	21
Rb	85.5 ± 4.77	2.32 ± 0.90	12.2 ± 4.43		1.16 ± 0.53	26
Cd		100			1.12 ± 0.45	92
Ni	60.7 ± 7.42	39.3 ± 7.42			1.18 ± 0.57	59
Cu		93.4 ± 2.74		6.60 ± 2.74	1.05 ± 0.21	80
Pb		100			1.08 ± 0.46	91
Sb		4.90 ± 1.35	84.4 ± 5.18	10.7 ± 4.72	1.07 ± 0.55	84
Cs	24.3 ± 6.05		75.7 ± 6.05		1.29 ± 0.64	47
La	100				1.00 ± 0.15	92
Ce	100				1.06 ± 0.37	88
Sm	100				1.02 ± 0.17	91
Hg		45.9 ± 6.55	43.2 ± 8.93	10.9 ± 5.20	1.07 ± 0.32	70

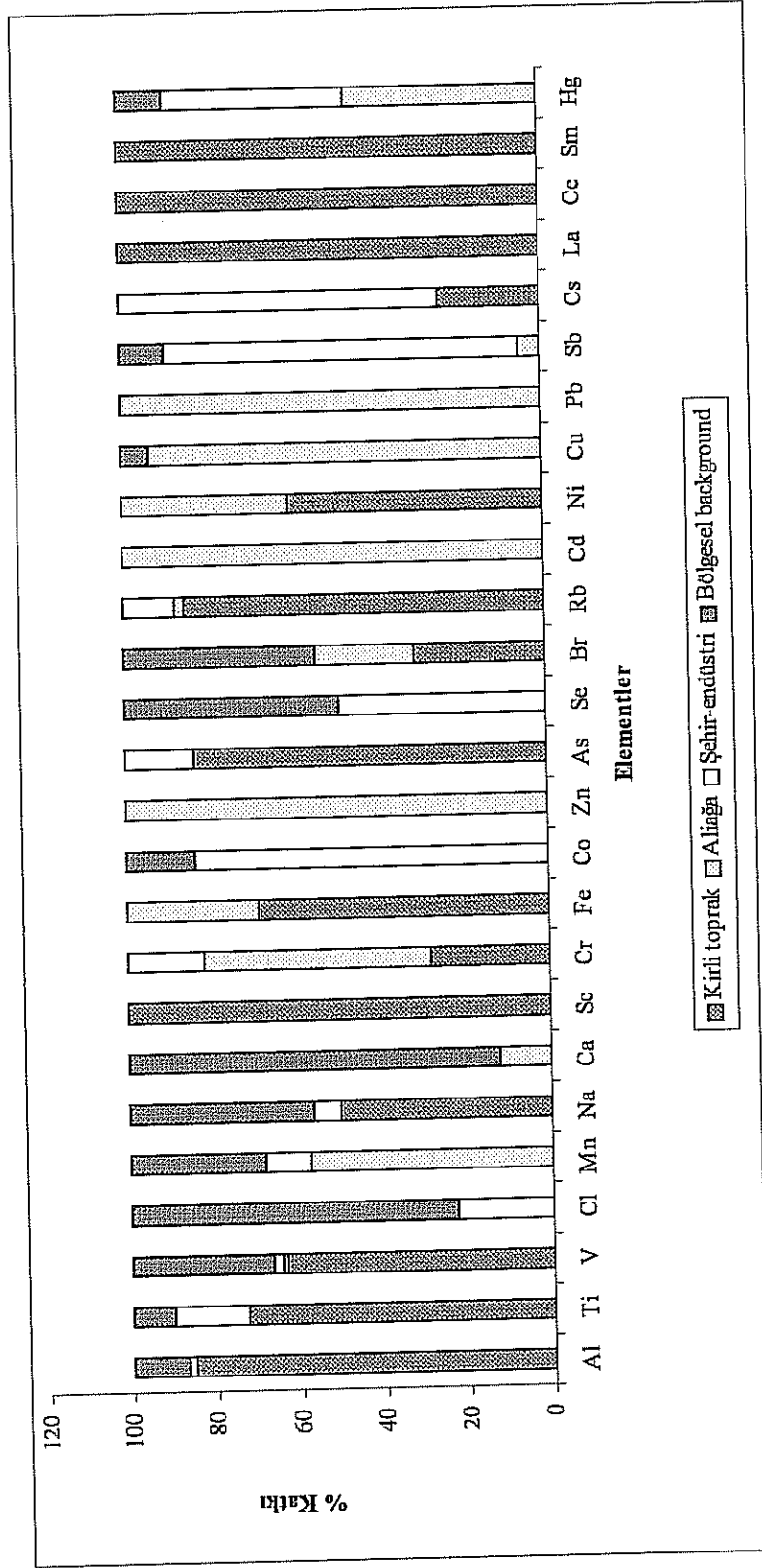
için tahmin edilen ortalama kaynak katılımları, tahmini ortalamanın gözlenen ortalamaya oranı standart sapmaları ile birlikte ve  $R^2$  değerleri bu tablolarda verilmiştir. Bu tablolar ayrıca sayıları daha anlaşılabilir yolla açıklamak için Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de şekil olarak gösterilmiştir.

İlk tabloda, Tablo 4.31, sadece Ca, Se, Br ve Rb elementleri mutlak faktör skorları ile zayıf olarak açıklanmıştır, diğer elementler için  $R^2$  değerleri biraz yüksektir ve elementlerin FA'daki kominalite değerleri ile aynıdır. Bu bağıntı eksikliği göstermektedir ki Ca, Se, Br ve Rb'nin önemli miktarları muhtemelen düşünülmeyen kaynak(lar) nedeniyle regrasyon tarafından bölüştürülmeden kalmıştır. Oranlar karşılaştırıldığında, Ca ve Cs dışındaki tüm elementler MFS-ÇLR ile % 20 ortalama belirsizlikten daha iyi olarak tahmin edilmiştir. Kalsiyum ve Cs'un yüksek tahminleri bu elementlerin zayıf bölüştürülmesini göstermektedir. Birim değere yakın gözlenen/tahmin edilen oranı çoğu element için analizin başarılı olduğunu göstermektedir ve hesaplanan kaynak katkıları oldukça düşük hatalara sahiptir. Açıkça, antropojenik elementler için hesaplanan kaynak katılımlarındaki belirsizlikler litofilik elementler için olanlardan daha önemlidir, çünkü bunlar likenlerdeki antropojenik bileşenleri göstermektedir ve bunlar faktörleri bölgedeki birincil kirlilik kaynakları olarak belirlemede kullanılan elementlerdir.

Şekil 4.56'da görüldüğü gibi kıyı bölge için, ilk faktör Sc, La, Ce ve Sm gibi toprak kaynaklı elementlerin tüm konsantrasyonlarını açıklamaktadır ve diğer toprak elementler Ti, Na, Fe ve Rb ve antropojenik elementler V, As, Ni'in en yüksek yüzdelere ve Cr'un önemli fraksiyonunu da açıklamaktadır. Bu sonuçlar önceki kısımlarda ve önceki çalışmalarda açıklanan sonuçlarla uyumludur. Arseniğin toprak faktörü içinde bulunması bölgedeki As miktarı yüksek olan yoğun kömür kullanımı nedeniyle yüzey toprak kontaminasyonu ile açıklanabilmektedir.

İkinci faktör en önemli faktördür çünkü, üçüncü faktöründe katkısı beklendiği halde, ikinci faktör antropojenik elementler Zn, Cd, Pb'un tüm konsantrasyonlarını ve Mn, Cr, Cu ve Hg'nin en yüksek yüzde konsantrasyonlarını açıklamaktadır.

Üçüncü faktör Co, Sb ve Cs'un en yüksek yüzde konsantrasyonlarını ve FA sonuçları ile uyum içinde bulunan Se ve Hg'nin önemli bir kısmını açıklamaktadır. İlk element grubu endüstriyi ve ikincisi de evsel ısınmayı göstermektedir.



Şekil 4.56. Kıyı bölgede kaynakların element konsantrasyonlarına ortalama yüzde katkıları

Son faktör FA sonuçlarında görüldüğü gibi Ca, Na, Cl, Br ve Se'un ölçülen konsantrasyonlarının çoğunu tanımlamaktadır. Daha önce açıklandığı gibi Se dahil bu elementlerin denizden gelmesi beklendiği halde, bu faktör deniz etkisi ile ilişkili değildir.

Tablo 4.32 tüm veri setine aittir. Sadece Mg, Na ve Hg elementleri mutlak faktör skorları ile zayıf olarak açıklanmıştır, diğer elementler için R<sup>2</sup> değerleri biraz yüksektir ve elementlerin FA'daki kominalite değerleri ile aynıdır. Bu bağıntı eksikliği göstermektedir ki Mg, Na ve Hg'nın önemli miktarları muhtemelen düşünülmeyen kaynak(lar) nedeniyle regrasyon tarafından bölüştürülmeden kalmıştır. Oranlar karşılaştırıldığında, Pb ve Hg dışındaki tüm elementler MFS-ÇLR ile % 20 ortalama belirsizlikten daha iyi olarak tahmin edilmiştir. Kurşun ve Hg'nın yüksek tahminleri bu elementlerin zayıf bölüştürmesini göstermektedir. Birim değere yakın gözlenen/ tahmin edilen oranı çoğu element için analizin başarılı olduğunu göstermektedir ve hesaplanan kaynak katkıları oldukça düşük hatalara sahiptir.

Tablo 4.32. Tüm bölgede, likenlerdeki element konsantrasyonlarına kaynakların ortalama yüzde katkıları ve standart sapmaları. Bütün elementler için ortalama tahmin edilen konsantrasyonların ölçülen konsantrasyonlara oranları, standart sapmaları ile verilmiştir

Element	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Ortalama tahmin edilen / Ortalama ölçülen	R <sup>2</sup>
Al	91.1 ± 2.89		8.90 ± 2.89		1.01 ± 0.15	94
Mg	43.8 ± 6.03	56.2 ± 6.02			1.08 ± 0.31	47
V	89.4 ± 2.77			10.6 ± 2.77	1.06 ± 0.32	76
Mn	3.80 ± 0.79	71.6 ± 5.82		24.6 ± 5.65	1.05 ± 0.26	78
Na	41.8 ± 6.99			58.2 ± 6.99	1.14 ± 0.44	43
Cr	20.0 ± 3.52	64.8 ± 5.40		15.2 ± 3.75	1.06 ± 0.34	77
Fe	93.0 ± 2.35		7.00 ± 2.35		1.03 ± 0.21	89
Zn		100			1.07 ± 0.76	84
As	32.0 ± 5.90		68.0 ± 5.90		1.09 ± 0.33	73
Se		0.70 ± 0.29		99.3 ± 0.29	1.17 ± 0.54	76
Cd		100			1.20 ± 0.58	85
Ni	78.7 ± 4.51	21.3 ± 4.51			1.17 ± 0.60	62
Cu		86.1 ± 3.70		13.9 ± 3.70	1.05 ± 0.24	79
Pb		24.2 ± 4.56	75.8 ± 4.56		1.41 ± 0.85	67
Sb			99.2 ± 0.22	0.80 ± 0.22	1.10 ± 0.58	68
La	96.4 ± 1.31		3.60 ± 1.31		1.06 ± 0.27	78
Hg			49.3 ± 7.82	50.7 ± 7.82	1.23 ± 0.98	24



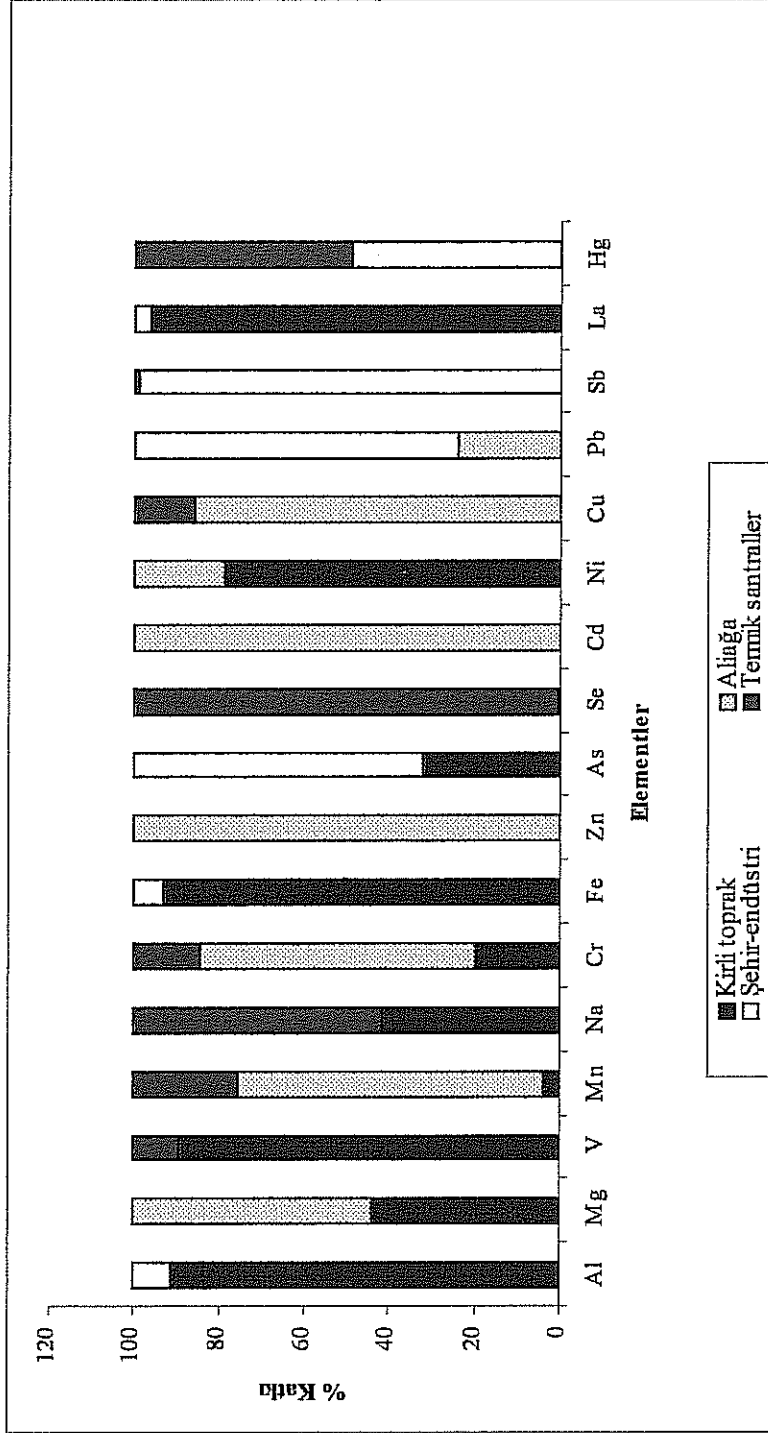
Faktör bir Şekil 4.57'de görüldüğü gibi kıyı bölgedeki en yüksek yüzde konsantrasyonlar ile aynı elementleri Al, V, Fe, Ni ve La içermektedir. Tek fark, bu faktör As konsantrasyonlarına daha az katkıda bulunmaktadır fakat bu yine kirli toprak faktörüdür.

İkinci faktörün katkısı en yüksek Mn, Cr, Zn, Cd ve Cu içindir fakat Pb için değildir. Bu yine Aliğa faktörüdür.

Üçüncü faktörün element konsantrasyonlarına katkısı çok az değişmiştir fakat şehirleşmiş-endüstriyel alanlar için daha iyidir. Arsenik, Pb, Sb elementleri bu faktörde en yüksek yüzde konsantrasyonlarına sahiptir ve Hg bu faktörde konsantrasyonlarının önemli bir kısmına sahiptir.

Son faktör çoğunlukla Se, Na ve Hg elementlerine katkıda bulunmaktadır. Bu çoğunlukla kömür yakan termik santralleri göstermektedir.

Yukarıdaki tartışma açıkça göstermektedir ki FA-MFS-ÇLR verilen bir noktadaki kaynakların katkısını kantitatif olarak belirlemek için güçlü bir araçtır. Fakat bizim örnekleme alanımız, kirlilik kaynakları ve çeşitliliği düşünüldüğünde karmaşıktır. Bu nedenle farklı sayıda örnek ve parametre ile faktör analizi de araştırılmaktadır.



Şekil 4.57. Tüm bölgede kaynakların element konsantrasyonlarına ortalama yüzde katkıları

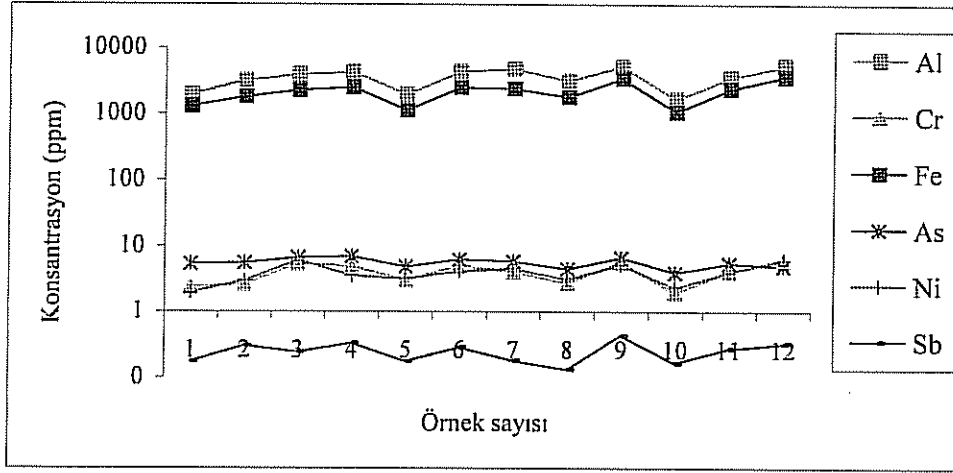
#### 4.5. Dağılım Modellemesi Çalışmaları

Dağılım modelleri kirlilik kaynaklarının bölüştürülmesinde kullanılan araçlardan biridir. Sık sık kullanılmasının sebebi kolay uygulanabilir olmasıdır. Ancak bu modellerden elde edilen sonuçların, kısım 1.6.4.1'de anlatılan hesaplamalarda kullanılan varsayımlar nedeniyle doğruluk değeri iyi değildir. Fakat, liken sonuçlarını model sonuçları ile kantitatif olarak karşılaştırabiliriz çünkü likenler de kantitatif bilgi vermektedirler. Bu çalışmada kullanılan dağılım modeli USEPA tarafından geliştirilmiş olan Endüstriyel Kaynak Kompleks-Kısa Dönem (ISCST) bilgisayar modelidir. Bu model, bölgedeki iki önemli kömür yakan termik santral etrafındaki çökeltme miktarlarını bulmak için uygulanmıştır.

##### 4.5.1. Yatağan Termik Santrali

###### 4.5.1.1. Konsantrasyon Sonuçları

Elementlerin konsantrasyon sonuçları elementleri tüm örnekleme noktalarındaki eğilimini görmek için çizgi grafikler halinde verilmiştir. Bu alandan toplanan toplam örnek sayısı 12'dir fakat sadece 6'sının koordinatları bilinmektedir ve geri kalan altısının üç tanesi *Parmelia tiliacea*'dir. Türk kömürü için belirleyici elementin As olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, As ile birlikte yüksek korelasyon veren elementlerin santral emisyonlarından geldiği düşünülebilir. Krom ( $r=0,67$ ), Fe ( $r=0,51$ ), Sb ( $r=0,63$ ), Al ( $r=0,60$ ) ve Ni ( $r=0,45$ ) gibi elementler Şekil 4.58'de görüldüğü gibi  $P<0,01$ 'de As ile önemli bağıntılar vermektedir. Bu elementlerin konsantrasyonları Türk kömüründe de yüksektir çünkü Türk kömüründeki As, Cr, Fe ve Sb'nin ABD kömürü ile konsantrasyon oranları 33; 3; 1,8 ve 1'dir (Eğilli, 1999). Arsenik ile nispeten daha düşük bağıntı veren diğer elementler  $P<0,01$ 'de Hg ( $r=0,42$ ), Se ( $r=0,32$ ), Mn ( $r=0,28$ ), V ( $r=0,24$ ) ve Mg ( $r=0,30$ )'dur.

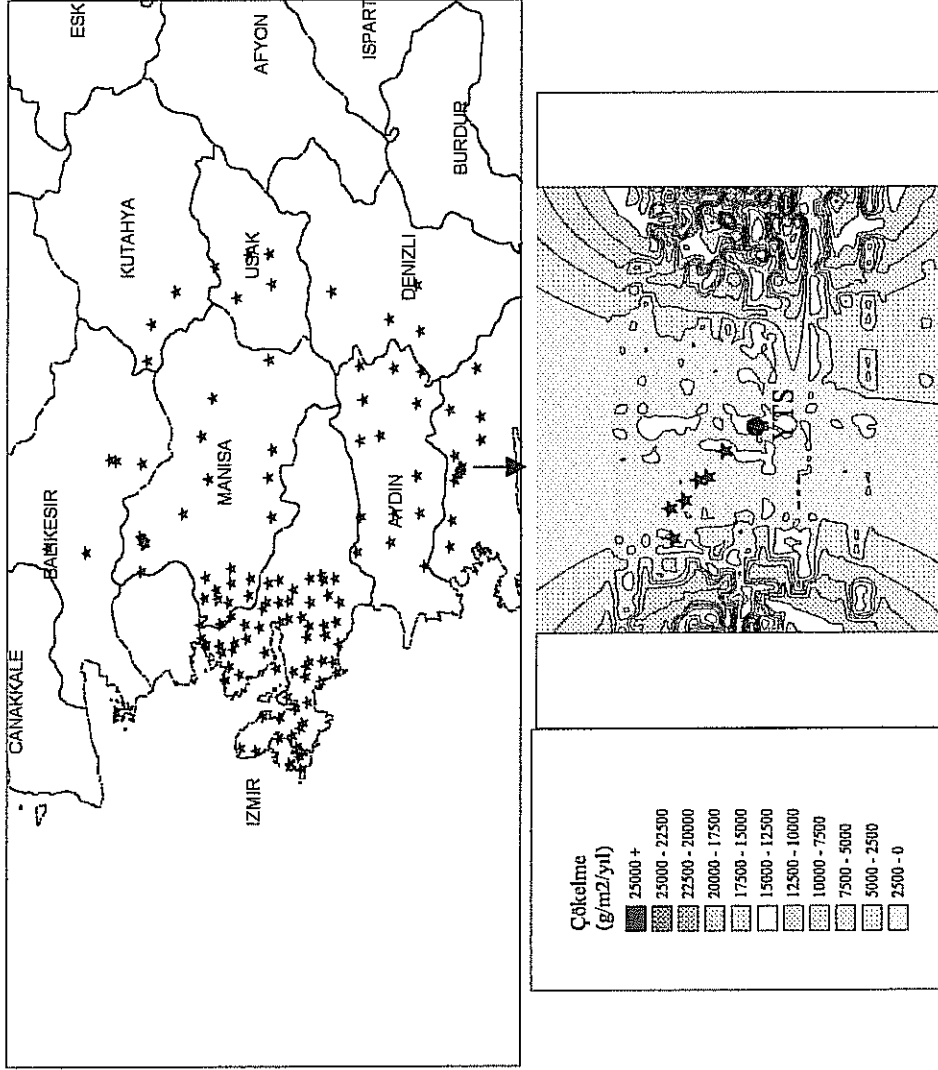


Şekil 4.58. Yatağan termik santrali etrafında toplanan örneklerde Al, Cr, Fe, As, Ni ve Sb' nin konsantrasyon eğilimleri

#### 4.5.1.2. Model Sonuçlarının Liken Sonuçları ile Karşılaştırılması

Yatağan termik santralinin modelleme sonuçları kontür haritalar şeklinde Şekil 4.59'daki gibi verilmiştir. Çökeltme sonuçları 1993'te TEK (Türkiye Elektrik Kurumu) tarafından aynı model programı kullanılarak hesaplanan SO<sub>2</sub> konsantrasyon sonuçları ile uyumludur. Yüksek çökeltme miktarları santralin doğu ve kısmen batı kısımlarında yoğunlaşmıştır ve kuzey ve güney yönleri en düşük çökeltme miktarlarına sahiptir. Bu hem rüzgar yönleri hem de bölgenin topografisi ile ilgilidir. Rüzgarlar genellikle kuzey yönlerden eserler ve santralin bacasından çıkan dumanı santralin güneyine taşırlar ve santralin güneyinde hiçbir engel yoktur. Santralden yayılan kirleticiler kuzeyden güneye doğru uzun mesafelere taşınabilmektedir. Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, doğu (DGD)-batı (BKB) yönlerinin frekansı kuzey yönlerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Ancak, santralin bacasından çıkan dumanı santralin doğu ve batısına taşımaktadırlar. Santralin doğu ve batısında yüksek tepeler vardır ve bacadan çıkan dumanlar bu tepelere çarpabilmektedir ve Şekil 4.59'da gösterildiği gibi partikülleri burada biriktirmektedirler.

Model sonuçlarını liken sonuçları ile karşılaştırmak için As, Hg, Se, Fe, Cr, Mn, V, Ni ve Sb elementlerinin dağılım haritaları aynı alanda incelenmiştir. Konsantrasyon desenlerini çökeltme desenleri ile karşılaştırırken çökeltme haritalarında liken



Şekil 4.59. Yatağan termik santralının dağılım modeli sonuçları (yıldızlar örneklem noktalarını gösterir)

örneklerinin de olduğu yerlere yoğunlaşmak gereklidir. Çünkü konsantrasyon haritaları bu liken örneklerinin konsantrasyonlarına göre çizilmektedir. Örnekler model sonuçlarına göre en az kirlenmiş bölgelerden toplanmıştır. Son örnek santralden yaklaşık 7 km uzaklıktaki Turgut ilçesinden toplanmıştır. Yukarıda bahsedilen elementlerden sadece As, Hg ve Cr Şekil 4.60'da gösterilen askıda katı madde (AKM) çökeltme haritası ile en yakın desenleri vermiştir. Konsantrasyon değerleri örnekten örneğe çok değişmemektedir. Örnekleme alanındaki çökeltme değerleri de çok değişmemektedir.

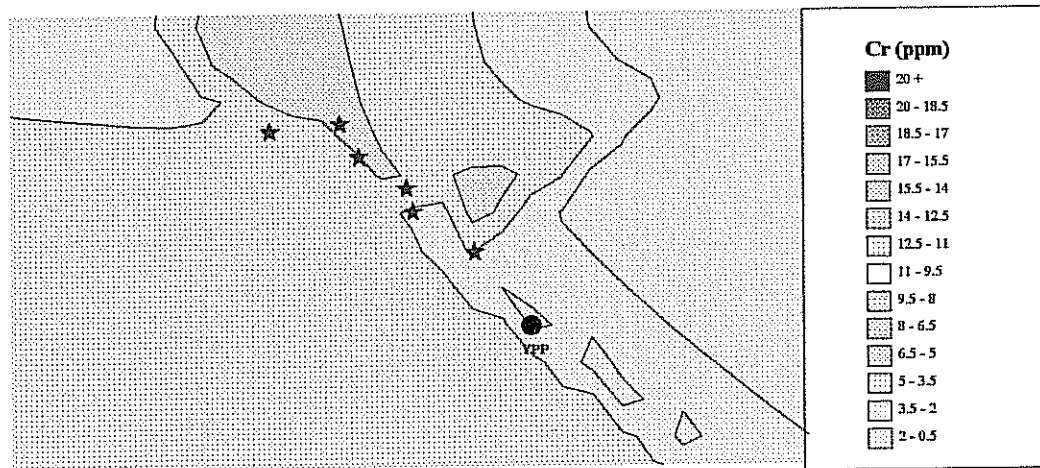
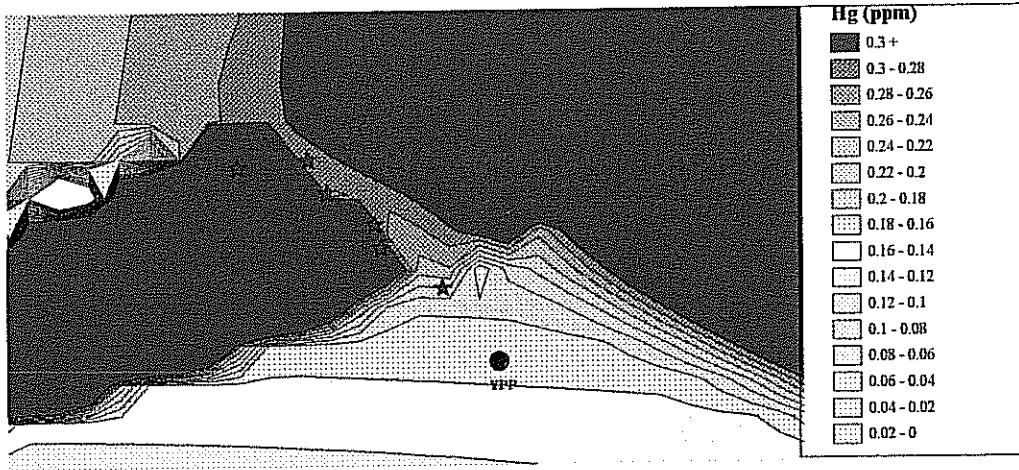
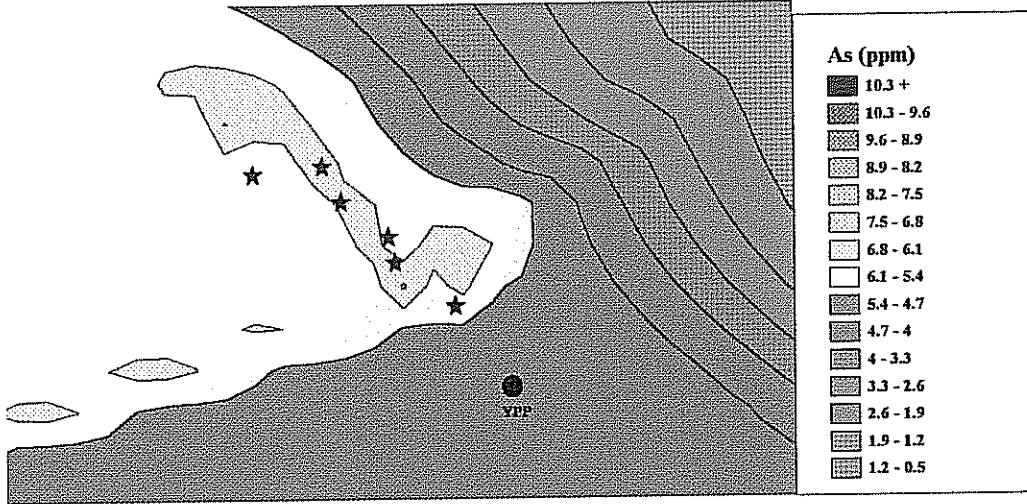
#### **4.5.2. Soma Termik Santrali**

##### **4.5.2.1. Konsantrasyon Sonuçları**

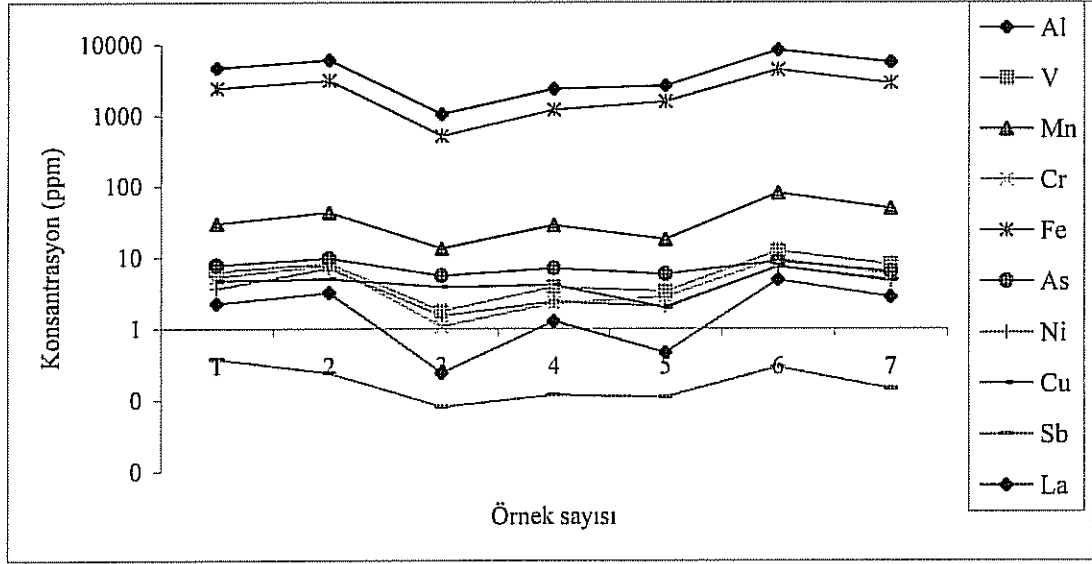
Elementlerin konsantrasyon sonuçları, elementlerin tüm örnekleme noktalarındaki eğilimini görmek için çizgi grafikler halinde verilmiştir. Nikel ( $r=0,86$ ), Cr ( $r=0,82$ ), La ( $r=0,78$ ), Al ( $r=0,76$ ), Fe ( $r=0,74$ ), V ( $r=0,74$ ), Sb( $r=0,71$ ), Cu ( $r=0,67$ ) ve Mn ( $r=0,64$ ) gibi elementler Şekil 4.61'de görüldüğü gibi  $P<0,01$ 'da As ile önemli bağıntılar vermektedir. Arsenik ile nispeten daha düşük bağıntı veren diğer elementler  $P<0,01$ 'da Pb ( $r=0,44$ ), Se ( $r=0,34$ ), Zn ( $r=0,36$ ) ve Mg ( $r=0,56$ )'dur. Kömür yakımının belirleyici elementlerinden biri olarak bilinen Hg,  $P<0,01$ 'da As ile önemli bir bağıntı vermemiştir.

##### **4.5.2.2. Model Sonuçlarının Liken Sonuçları İle Karşılaştırılması**

Yatağan termik santralinin modelleme sonuçları kontur haritalar şeklinde Şekil 4.62'deki gibi verilmiştir. Yüksek çökeltme miktarları doğu kısmında yoğunlaşmaktadır. Bu hem rüzgar yönleri hem de bölgenin topografisi ile ilgilidir. Rüzgarlar genellikle kuzey yönlerden eserler ve santralin bacasından çıkan dumanı santralin güneyine taşırlar ve santralin güneyinde hem tepeler hem de düzlük alanlar bulunmaktadır. Santralden yayılan kirleticiler düzlük alanlardan geçerek uzun mesafelere taşınabilirler. AKM'nin küçük bir kısmı Şekil 4.62'de gösterildiği gibi güney yönündeki bu tepelerde biriktirilir. Batı (BKB) yönündeki rüzgarların frekansı Şekil 1.9'da gösterildiği gibi baskındır. Bu rüzgarlar santralin bacasından çıkan dumanları santralin doğusuna doğru taşımaktadır. Santralin doğusunda ve kuzeydoğusunda yüksek tepeler bulunmaktadır ve



Şekil 4.60. Yatağan termik santrali etrafındaki örneklerde As, Hg ve Cr konsantrasyonlarının dağılımı



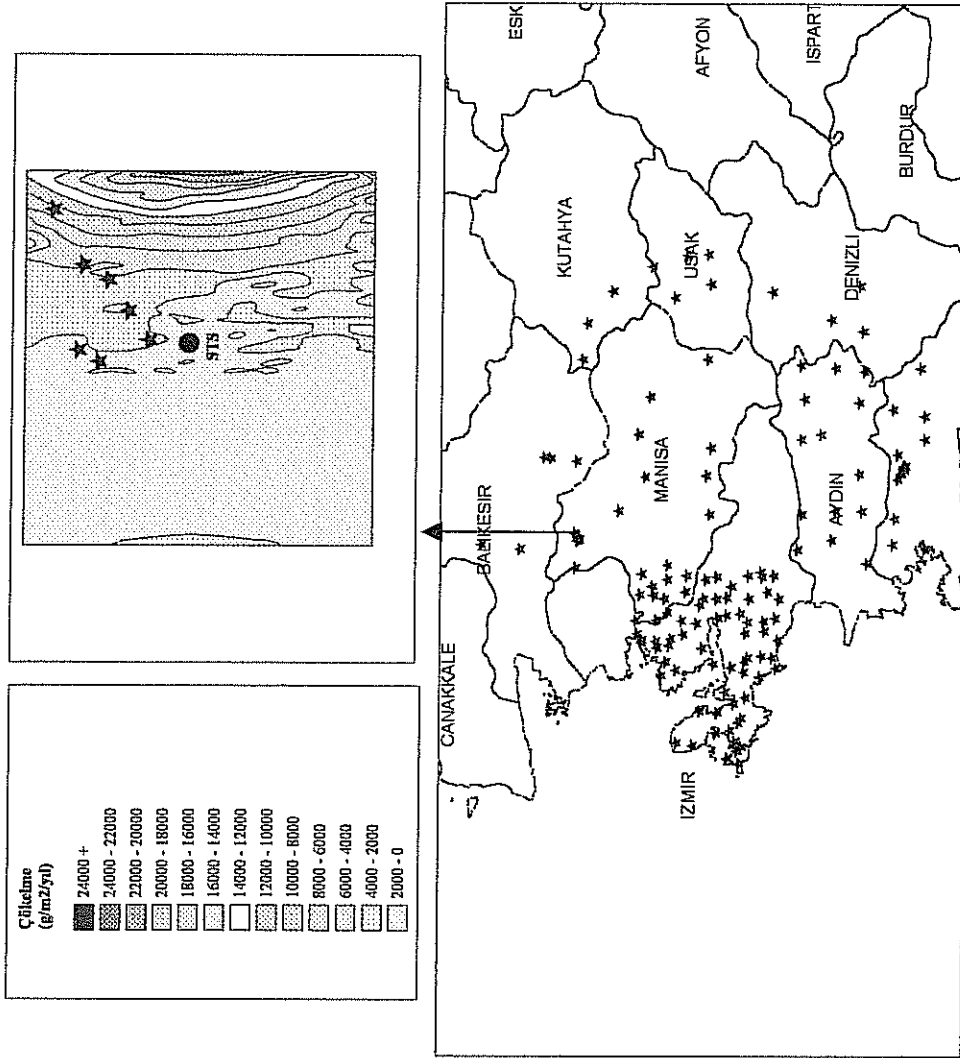
Şekil 4.61. Soma termik santrali etrafında toplanan örneklerde Al, V, Mn, Cr, Fe, As, Ni, Cu, La ve Sb' nin konsantrasyon eğilimleri

bacadan çıkan dumanlar bu tepelere çarpabilmektedir ve Şekil 4.62'de gösterildiği gibi partikülleri burada biriktirmektedirler.

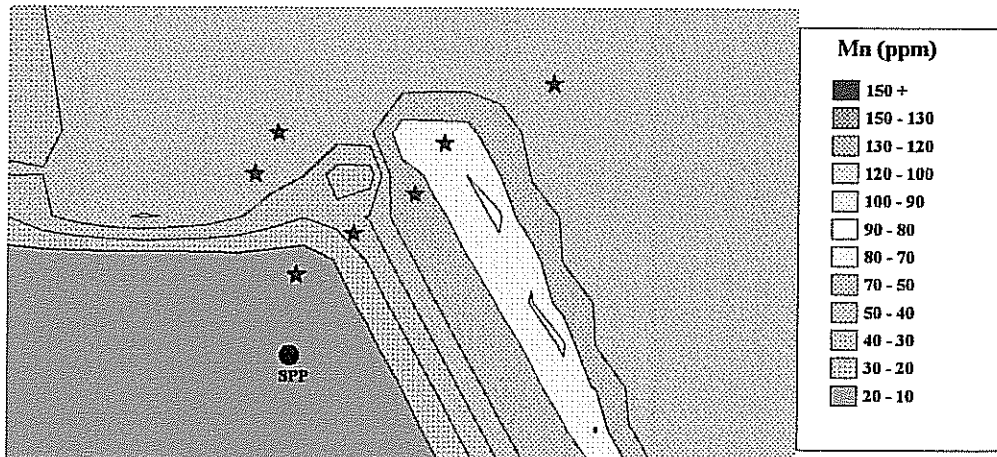
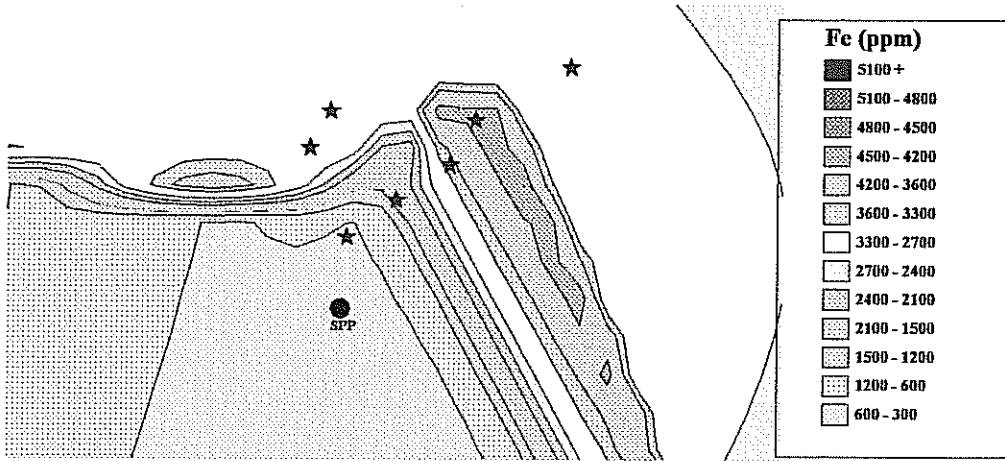
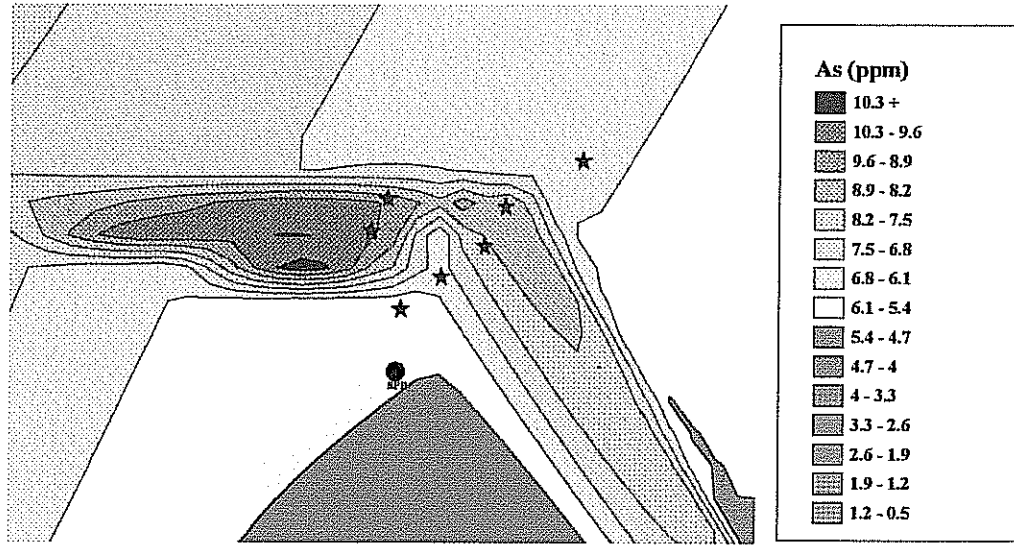
Model sonuçlarını liken sonuçları ile karşılaştırmak için As, Se, Hg, Fe, Cr, Mn, V, Ni, Cu, Pb ve Sb elementlerinin dağılım haritaları incelenmiştir. Örnekler model sonuçlarına göre kirlenmiş alanlardan toplanmışlardır. Son örnek santralden kuzey ve kuzeydoğu yönünde yaklaşık 7 km uzaklıkta olan Evciler kasabasından alınmıştır. Genellikle tüm elementler ilk dört örnek göz önüne alınırsa, model sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Çünkü bu dört örnekteki konsantrasyonlar 1'den 4'e artan bir eğilim göstermiştir. Yukarıdaki elementler içinde As, Mn ve Fe konsantrasyonları Şekil 4.63'de gösterilmiştir. Örnekleme alanındaki As'in konsantrasyon aralığı legentin en üst aralığındadır çünkü Yatağan santralindeki tersine Şekil 4.62'de gösterilen modellerin dağılım haritasından da görülebildiği gibi örnekler kirlenmiş alanlardan toplanmıştır.

Kısım 1.6.4.1'de açıklandığı gibi istasyondan uzakta elde edilen meteorolojik veri nedeniyle çökme modelindeki kısıtlamaları ve örnek sayısındaki kısıtlamaları düşünerek konsantrasyon eğilimlerindeki benzerlikler oldukça iyidir.





Şekil 4.62. Soma termik santralinin dağılım modeli sonuçları (yıldızlar örnekleme noktalarını gösterir)



Şekil 4.63. Soma termik santrali etrafındaki örneklerde As, Fe ve Mn konsantrasyonlarının dağılımı

## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR

Türkiye'nin Ege Bölgesi'nden toplanan 234 liken örneğindeki elementlerin konsantrasyonları INAA ve ICP-AES teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Çökeltme örnekleri ve transplant likenler için element konsantrasyonlarını belirlemede ICP-AES ve AAS teknikleri kullanılmıştır ve IC iyon konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılmıştır.

Liken türü *Xanthoria parietina* bölgede en yaygın bulunan liken türüdür. *Parmelia tiliacea* de aynı örnekleme noktalarının bazılarında *Xanthoria parietina* ile birlikte toplanmıştır. *Xanthoria parietina*'nın toplama kapasitesi *Parmelia tiliacea* ile karşılaştırılmıştır. Görülmüştür ki iki türün toplama kapasiteleri sadece Ca, Cl, Cu ve Pb için farklıdır. Baryum, Mn ve Hg dışındaki tüm elementlerin ortalama konsantrasyonları *Parmelia tiliacea*'da daha yüksektir. İki liken türünün birbirleri yerine kullanımı gelecek çalışmalar için, seçilen liken türünün gritlerin bazılarında olmaması durumu için test edilmiştir. Sadece Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Nd, Rb, Sb ve Ti elementleri için  $y=ax+b$  denklemi iki tür arasında birbirleri yerine geçmeyi mümkün yapmak için kullanılabileceği bulunmuştur. *Xanthoria parietina*'daki Hg ve Cu elementleri, *Parmelia tiliacea*'daki Ni ve Pb elementleri doyuma etkisi göstermiştir.

Likenler çoğunlukla sadece kalitatif amaçlarla kullanılmışlardır çünkü elementlerin likenlerdeki toplama süreleri bilinmemektedir. Liken türlerini bu çalışmada kantitatif olarak kullanılıp kullanılmayacağı hakkında bilgi edinmek için transplant likenlerden faydalanılmıştır. Daha sonra transplant likenlerdeki konsantrasyonlar toplam çökeltme örneklerindeki Al, Fe, Mg, K, Na, Cr, Mn, Cd, Zn elementleri ve  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  ve  $NH_4^+$  iyonları için karşılaştırılmıştır. Liken türlerinin ve ağaç kabuklarının toplama kapasiteleri de kendi aralarında karşılaştırılmıştır. *Xanthoria parietina*, *Parmelia tiliacea* ve *Evernia prunastri* 'nin Cr, Mn, Cd, Zn ve V elementleri için liken türleri yıkandığı zaman kantitatif olarak kullanılabileceğine karar verilmiştir. *Parmelia tiliacea* *Evernia prunastri* ile karşılaştırıldığında tüm elementler için en yüksek toplama

kapasitelerini vermiştir. Ayrıca, *Xanthoria parietina* ile karşılaştırıldığında V ve Cd elementleri için *Parmelia* t. yaz mevsimi-kuru çökme periyodunu içeren son transplantasyon periyodu için analiz edilmediği halde en yüksek toplama kapasitelerine sahiptir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, *Parmelia tiliacea*'nın toplama kapasiteleri elementlerin çoğu için diğer türlerden daha yüksektir. Aynı çalışma ağaç kabuğu için de yapılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki, ağaç kabuğu Fe, Zn, Mn ve Cr elementleri hakkında kantitatif bilgi elde etmek için kullanılabilir. Ancak, ağaç kabuğu hava kirliliğine likenler kadar duyarlı değildir. Liken türlerinden iyonlar için de kantitatif sonuçlar elde edilmiştir. *Xanthoria parietina*  $SO_4^{2-}$  ve  $NH_4^+$  iyonları için en yüksek toplamaya sahiptir. Likenler *Parmelia* t. ve *Evernia* p.'deki  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ve  $NH_4^+$  toplama kapasiteleri karşılaştırılabilir ve *Evernia* p.'nin  $Cl^-$  için toplama kapasitesi *Parmelia* t.'nin toplama kapasitesinden 14 kat daha yüksektir ve *Xanthoria* p. ile karşılaştırılabilir durumdadır.

Verilerin istatistiksel özeti en yüksek konsantrasyonun K'a ait olduğunu göstermiştir. Diğer toprak kaynaklı elementler daha sonra gelmektedirler. Tüm elementler hafif endüstriyel şehirleşmiş bölgede lognormal dağılım göstermişlerdir ve yarışehirleşmiş bölgede de K dışında tüm elementler lognormal dağılım göstermişlerdir.

Ege Bölgesi'ndeki kirlilik seviyesi hakkında genel bilgiye sahip olabilmek için üretilen veriler literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. İlk olarak düşük (baseline) konsantrasyonlar ile karşılaştırılmıştır. Arsenik, Al, Ce, Fe, La, Sc ve Ti elementlerinin ortalama konsantrasyonları kırsal alanlarda düşük (baseline) konsantrasyondan yüksek çıkmıştır. Krom ve Cu'nun ortalama konsantrasyonları diğer çalışmaların çoğundan daha yüksektir ve Mn'in ortalama konsantrasyonu düşük (baseline) konsantrasyondan daha düşüktür. İkinci olarak, elde edilen veriler literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır. Alüminyum, As, Cl, Cs, Th ve U'nun ortalama değerleri diğer literatür değerlerinden nispeten daha yüksektir. Arsenik, Th ve U'nun yüksek konsantrasyonları bölgedeki ev ısıtması için kömür kullanımı ile yakından ilgilidir. Ancak, Pb ve Mn'in ortalama değerleri bizim çalışmamızda diğer çalışmalardaki ortalama değerlerden daha düşüktür.

Element konsantrasyonlarının yerel varyasyonlarının bölgesel çaptaki konsantrasyon desenini etkileyecek kadar büyük olmadığından emin olmak için bazı örnekleme noktalarında yerel varyasyon araştırılmıştır. Yerel varyasyon sübstrattaki varyasyon, yaş, büyüklük ve liken örneğinin morfolojisi olarak düşünülmüştür. Ortalama yerel CV 15 olarak bulunmuştur, bu değer literatürde verilen ortalama değer

olan 25'ten küçüktür. Yerel varyasyonun örnekleme noktalarındaki element konsantrasyonlarını etkilemediğine karar verilmiştir.

Toprak kaynaklı zenginleşme faktörü hesaplamalarına göre, Na, Sc ve Ti, Al'a göre tüm veri setinde azalma göstermiştir. Demir, Tb, V, Ce, Lu, Sm, Tb, Co, Mn, Nd, Ca, Eu, Cr, Ni, La, Ta, Sr, Hf, Ba, U, Th, Dy, Mg, Rb, Cu, In, Cs, K ve Mo elementleri zenginleşmemiştir. Ancak, Mg, K, In, Cu, Nd, Eu, Mn, Rb ve Ca gibi zenginleşmemiş elementlerin Al'ye karşı log-log grafikleri göstermiştir ki toprak dışında başka kaynaklar da vardır. Altın, Pb, Zn, Hg, Sb, Cd ve As çeşitli endüstri ve kömür yakımı ile ilişkili olarak orta derecede zenginleşmiştir. Klor, Br ve Se elementleri çoğunlukla endüstriyel işlemler ve kömür yakımı nedeniyle çok zenginleşmiştir. Altbölgelerde zenginleşmemiş grup değişmezken, sadece orta derecede zenginleşmiş ve yüksek derecede zenginleşmiş gruplar değişmiştir.

Konsantrasyonların coğrafik dağılım haritaları ve ZF değerleri bölgedeki elementlerin kaynak alanları hakkında detaylı bilgi vermiştir. Önemli kaynak alanları İzmir şehir merkezinde ve Manisa, Menemen, Çiğli, Kemalpaşa, Torbalı, Aliğa ve Soma ve Yatağan termik santral alanlarındadır. İkinci derecede önemli kirlilik alanları Balıkesir, Uşak, Denizli ve Aydın da bulunmaktadır.

Konsantrasyon ve ZF dağılım haritaları genellikle aynı deseni vermiştir bu nedenle, ek kaynaklar ya da en önemli katılımcılar ZF dağılım haritalarında bahsedilmiştir. Arsenik ve Se konsantrasyonları fazla nüfus olan ve/veya endüstriyellemenin çok olduğu yerlerde yüksektir. Ayrıca santral alanlarında da çok zenginleşmişlerdir. Civa konsantrasyonu ve ZF değerleri en önemli kaynak alanları olarak Yatağan termik santrali ve Aydın'ı göstermiştir. Kadmiyum ve Zn hem konsantrasyon hem de ZF değerlerine göre çoğunlukla Aliğa bölgesinden ve endüstriyel alanlardan gelmektedir. Kurşun çok nüfuslu şehirlerde, ana yollara yakın yerlerde, kıyıdaki yaz tatil alanlarında ve Aliğa bölgesinde yüksek konsantrasyonlarda görülmüştür. Antimoni en yüksek konsantrasyonlarına endüstriyel alanlarda ve santral alanlarında sahiptir. Bu kıyı kesimlerde Pb gibi araç emisyonu ile ilgilidir. Bakır en yüksek konsantrasyonlarına ana endüstriyel alanlarda sahiptir. Mangan, Fe, Cr, V ve Ni en yüksek konsantrasyon seviyelerine Aliğa'da sahiptir ve de topraktan gelmektedirler. Lantan, V, Al ve Fe ile benzer konsantrasyon desenlerini göstermektedir çünkü toprak kaynaklı elementlerdir. Kalsiyumun konsantrasyon haritası Al ile aynıdır. Sodyum deniz katılımını göstermemiştir fakat toprak katılımını göstermiştir. Toprakla ilişkili

tüm elementler toprağın jeokimyasal yapısına ve yerel nokta kaynaklarına bağlı olarak farklı yerlerde zenginleşmişlerdir. Potasyumun konsantrasyon ve ZF dağılımı besin elementi olduğu için diğer toprak kaynaklı elementlerden farklıdır. Magnezyumun konsantrasyon ve ZF değerleri düşünüldüğünde K ile benzerdir çünkü Mg'da likenler için önemli bir makrobeseindir

Bölgeyi etkileyen kaynak kategorileri faktör analizi kullanılarak belirlenmiştir. Kıyı bölge veri setindeki FA, toplam varyansın %70'ini açıklayan 4 ana faktör vermiştir. Bu faktörler kirli toprak, Aliğa alanı, endüstriyel şehirleşmiş alan ve bölgesel background olarak isimlendirilmiştir. Alüminyum, Ti, Mn, Na, Ca, Sc, Cr, Fe, Ni, La, Ce ve Sm gibi toprak kaynaklı elementlerin yanında antropojenik element As de ilk faktörde yükleme göstermektedir. İkinci faktör Aliğa alanında demir-çelik fabrikaları kaynaklı Mn, Cr, Fe, Zn, Cd, Ni, Cu, Pb ve Sb elementlerinin yüklemelerine sahiptir. Faktör 3 antropojenik elementler Cr, Co, As, Se, Sb, Cs ve Hg yüklemesine sahiptir. Bu faktör ev ısınmasında kömür kullanımının tipik belirleyici elementleri olan As, Se, Sb ve Hg'nin varlığı nedeniyle endüstriyel şehirleşmiş alan olarak tanımlanmaktadır; Sb, Co, Cs ve Cr endüstriyel aktiviteyi göstermektedir. Faktör 4 bölgesel background olarak adlandırılmıştır. Alüminyum, V, Cl, Mn, Na, Ca, Se ve Br elementleri bu faktörde yüksek yüklemelere sahiptir. Bu faktör deniz (Na, Cl, Br ve Se), toprak (Na, V, Al, Mn ve Ca) ve endüstri ve kömür yakımı (Se, Br ve Cl) katkılarının karışımı olarak gösterilmiştir. Bu faktörlerin faktör skor haritaları tam olarak tanımlanan kaynakların yerlerini göstermektedir.

Tüm veri setinin faktör analizi de, veri setindeki toplam varyansın % 70.7'sini açıklayan 4 faktör vermiştir. Kıyı bölgenin ve tüm bölgenin ilk üç faktörü, kompozisyonu ve açıkladığı % varyans değerinde çok değişmemiştir. Bu, bu kaynakların bölgedeki kirlilik seviyesine katkısının çok önemli olduğu ve sadece kıyı kesimi değil tüm Ege Bölgesi'ni etkilediği anlamındadır. İlk faktör Al, Mg, V, Mn, Na, Cr, Fe, Ni ve La 'ın ve antropojenik element As'in yüksek faktör yükü ile birlikte kirli toprağa atfedilmiştir. İkinci faktör Mg, V, Mn, Cr, Fe, Zn, Cd, Ni, Cu, Pb ve Sb'nin yüksek yüklemeleri ile Aliğa olarak adlandırılmıştır. Üçüncü faktör yine Pb, Sb, As ve Hg'nin yüksek yüklemeleri ile şehirleşmiş endüstriyel alan karışık faktördür. Dördüncü faktör Hg, Se ve Na ile yüklenmiştir. Bu faktör termik santral faktörü olarak adlandırılmıştır. Faktör skor haritaları tanımlanan faktörler ile uyum içerisindedir.

Ege Bölgesi'ndeki her kaynağın element konsantrasyonlarına kantatif etkisi mutlak faktör skor kullanılarak hesaplanmıştır. Bölgenin çoğu kısmı Aliğa kaynak alanının etkisi altındadır. Demir, Mn, Sb, Cr, Cu, Pb ve Zn konsantrasyonları çoğunlukla Aliğa alanından özellikle demir-çelik fabrikalarından gelmektedir. Arsenik, Hg, Sb ve Pb elementlerinin konsantrasyonları hem şehir hem de endüstrinin etkisini yansıtarak İzmir çevresinde çok yüksektir. Selenyum ve Hg konsantrasyonları santral alanında ve İzmir, Kemalpaşa ve Manisa'daki endüstriyel alanlarda daha yüksektir. Bu açıkça göstermektedir ki FA, MFS-ÇLR ile birlikte verilen bir noktadaki kaynak katkısının nicel ve nitel olarak belirlenmesi için güçlü bir araçtır.

Bu çalışmada dağılım model sonuçlarının santral çevresindeki likenlerdeki elementlerin dağılım konsantrasyonlarının karşılaştırılmasından oldukça iyi uyum elde edilmiştir.

## BÖLÜM 6

### GELECEK ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Nüfus, endüstri ve enerji üretiminin gelişmesiyle çıkan çevresel problemlerin artışıyla, 1970'lerden beri Avrupa ve Kuzey Amerika'da düşük maaliyeti nedeniyle kirletici konsantrasyonlarının coğrafik dağılım haritalarını elde etmek amacıyla biyomonitör organizmalar kullanılmaktadır.

Element biyoizlemesi sonucu elde edilen konsantrasyon ve ZF'nin çökeltme desenleri, gelecek ekolojik ve/veya epidemiyolojik araştırmalarda direk kimyasal analizler için yerleştirilecek analiz aletleri ve toplayıcıları yerleştirmekte bölgesel otoritelere yardımcı olmaktadır. Bu nedenle, gelecek biyoizleme çalışmalarında, ilk iş bu çalışmaları Türkiye'deki daha geniş alanlara yaymaktır. Ek olarak, bu çalışmalar, kirlilik kaynakları hakkında hem nicel hem de nitel olarak önemli bilgiler vermektedir.

Liken türü *Xanthoria parietina* düşünüldüğünde, ilk iş elementlerin toplama özelliklerinin daha detaylı çalışmalarla araştırılması ve elementlerin doyma seviyelerini laboratuvar ve alan çalışmaları ile bulmaktır. Daha sonra bu sonuçlar, nicel çalışmalara daha çok yardımcı olacaktır. Bu çalışmalarda, örnekleme süresi en az bir yıl olmalıdır fakat bir örnekleme noktasında birkaç istasyonda ve farklı kirlilik seviyelerinde farklı noktalarda yapılmalıdır. Sonuçlar elde edilen denklemlerin farklı kirlilik seviyelerine uygulanıp uygulanamayacağını ya da ayrı kalibrasyon denklemlerinin çıkarılmasının gerekli olup olmadığını anlamak için karşılaştırılmalıdır. Çökeltme ve liken örnekleri toprak katkısını önlemek için yerden en az 2,5 m yükseklikten toplanmalıdır. Bu da özellikle toprak kaynaklı elementlerde daha doğru denklemleri elde etmek için yıkamaya gerek kalmamasını sağlamaya yarayacaktır.

Ağaç kabuğu ve liken etkileşimi hakkındaki çalışmalar ağaç kabuğundan Ca, Zn ve Cd alımı olup olmadığı sorununa kesin çözüm getirmek için yapılmalıdır.

*Xanthoria parietina* yaygın olarak kaya üzerinde bulunmuştur. Bu türün ağaçlar ve kayalar arasındaki birbiri yerine kullanılabilirliği üzerine çalışmalar yapılmalıdır.



Daha sonra *Xanthoria parietina*'nın ağaçta olmadığı ya da ağaç olmayan bir yerde, kaya üzerindeki *Xanthoria parietina*, ağaçtaki *Xanthoria parietina* yerine kullanılabilir.

Likenler birçok elementi tek seferde içeren ICP-MS kullanılarak analiz edilebilir. Böylece, istatistiksel analizler daha çok elementi içererek daha çok yönlü ve açıklayıcı olabilir. Ayrıca, ICP-MS analizi ile P konsantrasyonunu elde edebiliriz. Bu likenler için çok önemli bir besindir. Fosfor ve K sonuçları farklı türler için liken metabolizmasındaki en tipik elementi elde etmek için karşılaştırılabilir. Tüm örnekler için sadece *Xanthoria parietina* ve background liken bileşim tablosu oluşturabiliriz. Sonuç olarak, likenlere göre zenginleşmeler hesaplanabilir.

Likenlerdeki organik kirleticiler literatürdeki birkaç çalışmada incelenmiştir. Bu alanda eksikler vardır ve likenlerdeki organik kirleticiler gelecekteki araştırma başlıkları içerisinde olmalıdır. Çünkü organik kirleticiler çevrenin hava kalitesini belirlemede çok önemlidir. Kaynak katkı çözülümü organik parametreler kullanılarak yapılabilir. Ayrıca kaynak miktarının belirlenmesi MFS-CLR'den başlanılarak elde edilebilir.

## REFERANSLAR

Ahmadjian, V. (1966). Symbiosis (ed. By S. M. Henry). Associations of microorganism, plants and marine organisms. Vol. I. Academic press, USA, 73-74.

Alabic-Juretic, A., M. Arko-Pijevic (1989). Air pollution damage to cell membrane in lichens-results of simple biological test applied in Rijeka, Yugoslavia. *Water, Air, and Soil Pollut.* 47, 25-33.

Al-Momani, I. F., Tuncel S., Eler Ü, Örtel E., Şirin G., Tuncel G. (1995). Major ion composition of wet and dry deposition in the eastern Mediterranean basin. *The Sci. of the Total Environ.* 164, 75-85.

Anderson, D. L., N. K. Aras (1987). Nuclear activation analysis techniques: A short course, 18.

Arb, C., C. Mueller, K. Ammann, C. Brunold (1990). Lichen physiology and air pollution, II. Statistical analysis of the correlation between SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO and O<sub>3</sub>, and chlorophyll content, net photosynthesis, sulphate uptake and protein synthesis of *Parmelia sulcata* Taylor. *New Phytol.* 115, 431-437.

Armstrong, R. A. (1974). The structure and dynamics of saxicolous lichen communities. Ph. D. Thesis. University of Oxford, England.

Armstrong, R. A. (1993). Seasonal growth of foliose lichens in successive years in south Gwynedd, Wales. *Environ. and Experim. Botany* 33, 225-232.

ASTM D (1979). Standard test methods for ammonia nitrogen in water. 1426-1479.

Balaguer, L., E. Manrique (1991). Interactions between sulfur dioxide and nitrate in some lichens. *Environ. and Experim. Botany* 31, 223-227.

Bargagli, R., F. P. Iosco, M. L. D'Amato (1987). Zonation of trace metal accumulation in three species belonging to the genus *Parmelia*. *Cryptogamie, Bryol. Lichenol.* 8, 331-337.

Bargagli, R., C. Barghigiani, B. Z. Siegel, S. M. Siegel (1989). Accumulation of mercury and other metals by the lichen, *Parmelia sulcata*, at an Italian Minesite and a volcanic area. *Water, Air, and Soil Pollut.* 45, 315-327.

Bennett, J. P., C. M. Wetmore (1997). Chemical element concentrations in four lichens on a transect entering Voyageurs National Park. *Environ. and Experim. Botany* 37, 173-185.

Bennett, J. P., C. M. Wetmore (1999). Geothermal elements in lichens of Yellowstone National Park, USA. *Environ. and Experim. Botany* 42, 191-200.

Berenson, M. L., Levine D. M., Goldstein M. (1983). *Intermediate statistical methods and applications*. Prentice-Hall Inc., USA.

Berg, T., O. Royset, E. Steinnes (1995). Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: Estimation of uptake efficiencies. *Atmosp. Environ.* 29, 353-360.

Berg, T., O. Royset, E. Steinnes, M. Vadset (1995). Atmospheric trace element deposition: Principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environ. Pollut.* 88, 67-77.

Berg, T., E. Steinnes (1997). Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) as biomonitors of heavy metal deposition: from relative to absolute deposition values. *Environ. Pollut.* 98, 61-71.

Boileau, L. J. R., P. J. Beckett, P. Lavoie, D. H. S. Richardson (1982). Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada-Part I: Field procedures, chemical analyses and interspecies comparisons: *Environ. Pollut., Series B* 4, 69-84.

Boileau, L. J. R., E. Nieboer, D. H. S. Richardson (1985). Uranium accumulation in the lichen *Cladonia rangiferina*. Part II. Toxic effects of cationic, neutral, and anionic forms of the uranyl ion. *Canadian J. Bot.* 63, 390-397.

Borman, S. A. (1982). *Instrumental in Analytical Chemistry, Vol 2.*, American Chemical Society, Washington USA, 119-120.

Boss, C. B., K. J. Fredeen (1997). Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Perkin-Elmer.

Boyle, A. P., P. M. McCarthy, D. Stewart (1987). Geochemical control of saxicolous lichen communities on the Creggaun gabbro, Letterfrack, Co. Galway, Western Ireland. *Lichenologist* 19, 307-317.

Brakenhielm, S., L. Qinghong (1995). Spatial and temporal variability of algal and lichen epiphytes on trees in relation to pollution deposition in Sweden. *Water, Air and Soil Pollut.* 79, 61-74.

Branquinho, C., F. Catarino, D. H. Brown, M. J. Pereira, A. Soares (1999). Improving the use of lichens as biomonitors of atmospheric metal pollution. *The Science of the Total Environ.* 232, 67-77.

Boonpragob, K., T. H. Nash III, C. A. Fox (1989). Seasonal deposition patterns of acidic ions and ammonium to the lichen *Ramalina menziesii* Tayl. in southern California. *Environ. and Experimen. Botany* 29, 187-197.

Boonpragob, K., T. H. Nash III (1990). Seasonal variation of elemental status in the lichen *Ramalina menziesii* Tayl. from two sites in southern California: Evidence for dry deposition accumulation. *Environ. and Experimen. Botany* 30, 415-428.

Bruin, M., E. Hackenitz (1986). Trace element concentrations in epiphytic lichens and bark substrate. *Environ. Pollut.* 11, 153-160.

Bruin, M. (1990). Applying biological monitors and neutron activation analysis in studies of heavy-metal air pollution. *IAEA Bulletin* 4, 22-27.

Buck, G. W., D. H. Brown (1979). The effect of desiccation on cation location in lichens. *Ann. Bot.* 44, 265-277.

Calvelo, S., N. Baccalo, M. A. Arribere, S. R. Guevara, D. Bubach (1997). Analytical and statistical analysis of elemental composition of lichens. *J. Radianal. and Nucl. Chem.* 222, 99-104.

Cañas, M. S., L. Orellana, M. L. Pignata (1997). Chemical response of the lichens *Parmetrema austrosinense* and *P. conferendum* transplanted to urban and non-polluted environments. *Ann. Bot. Fennici* 34, 27-34.

- Caniglia, G., I. Calliari, L. Celin, A. M. Tollarda (1994). Metal determination by edxrf in Lichens. *Biol. Trace Element Res.*, 213-221.
- Chiarenzelli, J. R., L. B. Aspler, D. L. Ozarko, G. E. M. Hall, K. B. Powis, J. A. Donaldson (1997). Heavy metals in lichens, Southern District of Keewatin, Northwest Territories, Canada. *Chemosphere* 35, 1329-1341.
- Chung, Y. S., Y. J. Chung, E. S. Jeong, S. Y. Cho (1997). Study on air pollution monitoring in Korea using instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem* 217, 83-89.
- Clement, M. (1920). Schwermetallaufnahme von *Mnium hornum* Hedw. im Hinblick auf seine Eignung als Biomonitor. *Dissertationes Botanicae* 164, J. Cramer, Stuttgart, 184.
- Davies, F. B., G. Notcutt (1988). Accumulation of fluoride by lichens in the vicinity of Etna Volcano. *Water, Air, and Soil Pollut.* 42, 365-371.
- Doğangün, A. (2000). Environmental application of XRF, ICP-AES and INAA techniques on biological matrix. M.Sc. Thesis, Department of Chemistry, Middle East Technical University. Ankara.
- Ebdon, L., E. H. Evans, A. S. Fisher, S. J. Hill (1998). An introduction to analytical atomic spectrometry. E. H. Evans (ed.), John Wiley & Sons, England.
- Einax, J. W., H. W. Zwangziger, S. Geiß (1997). *Chemometrics in Environmental Analysis*. VCH, Germany.
- Eğilli, E. İ. (1999). Nötron aktivasyon analizi ile tayin edilen eser elementleri kullanarak kömürlerin hava kalitesine etkisinin değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Nükleer Enerji Enstitüsü, Nükleer Uygulamalar Anabilim Dalı, İstanbul.
- EPA, (1992a). User's guide for the industrial source complex (ISC2) dispersion models, Volume II-Description of model algorithms. US Environmental Protection Agency (EPA). Office of air quality planning and standards, North Carolina.

EPA, (1992b). User's guide for the industrial source complex (ISC2) dispersion models, Volume I- User's instructions. US Environmental Protection Agency (EPA). Office of air quality planning and standards, North Carolina.

Fernández, J. A., A. Rey, A. Carballeira (2000). An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *The Sci. of the Total Environ.* 254, 31-44.

Ferry, B. W., M. S. Baddeley, D. L. Hawksworth (1973). *Air Pollution and Lichens*. The Athlone Press, London in Great Britain.

Finlayson-Pitts, B. J., J. N. Pitts (1986). *Atmospheric Chemistry*. John Wiley & Sons, USA.

Folkesson, L. (1979). Interspecies calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: -Applicability to deposition measurements. *Water, Air, and Soil Pollut.* 11, 253-260.

Frankenberger, W. T., H. C. Mehra, D. T. Gjerde (1990). Environmental application of ion chromatography. *J. of chromatography* 504, 211-245.

Freitas, M. C. (1994). Heavy metals in *Parmelia sulcata* collected in the neighborhood of a coal-fired power station. *Biol. Trace Elem. Res.*, 207-212.

Freitas, M. C., A. S. Nobre (1997). Bioaccumulation of heavy metals using *Parmelia sulcata* and *Parmelia caperata* for air pollution studies. *J. Radial. and Nucl Chem.* 217, 17-20.

Freitas, M. C., M. A. Reis, L. C. Alves, H. Th. Wolterbeek, T. Verburg, M. A. Gouveia (1997). Bio-monitoring of trace-element air pollution in Portugal: Qualitative survey. *J. Radial. and Nucl Chem.* 217, 21-30.

Freitas, M. C., M. A. Reis, L. C. Alves, H. Th. Wolterbeek (1999). Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen *Parmelia sulcata*. *Environ. Pollut.* 106, 229-235.

Frenzel, R. W., G. W. Witmer, E. E. Starkey (1990). Heavy metal concentrations in a lichen of Mt. Rainier and Olympic National Parks, Washington, USA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 158-164.

Fuchs, C., J. Garty (1983). Elemental content in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Jatta at air quality biomonitoring stations. *Environ. and Experim. Botany* 23, 29-43.

Gailey, F. A. Y., G. H. Smith, L. J. Rintoul, O. Ll. Lloyd (1985). Metal deposition patterns in central Scotland, as determined by lichen transplants. *Environ. Monitor. Ass.* 5, 291-309.

Gailey, F. A. Y., O. Ll. Lloyd (1986a). Methodological Investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 2-The effects of length of exposure on metal concentrations. *Environ. Pollut.* 12, 61-74.

Gailey, F. A. Y., O. Ll. Lloyd (1986b). Methodological Investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 1-The effects of sampler size on metal concentrations *Environ. Pollut.* 12, 41-59.

Galloway, D. J. (1992). Lichens of Laguna San Rafael, Parque Nacional "Laguna San Rafael", southern Chile: indicators of environmental change. *Global Ecology and Biogeography Letters* 2, 37-45.

Garty, J., C. Fuchs (1982). Heavy metals in the lichen *Ramalina Duriaei* transplanted in biomonitoring stations. *Water, Air, and Soil Pollut.* 17, 175-183.

Garty, J., R. Ronen, M. Galun (1985). Correlation between chlorophyll degradation and amount of some elements in the lichen *Ramalina Duriaei* (De Not.) Jatta. *Environ. and Experim. Botany* 25, 67-74.

Garty, J. (1987). Metal amounts in the lichen *Ramalina Duriaei* (De Not.) Bagl. transplanted at biomonitoring sites around a new coal-fired power station after 1 year of operation. *Environ. Research* 43, 104-116.

Garty, J., K. Ammann (1987). The amounts of Ni, Cr, Zn, Pb, Cu, Fe and Mn in some lichens growing in Switzerland. *Environ. and Experim. Botany* 27, 127-138.

Garty, J., H. Theiss (1990). The localization of lead in the lichen *Ramalina duriaei* (De Not.) Bagl. *Bot. Acta* 103, 311-314.

Garty, J., M. Kauppi, A. Kauppi (1996). Accumulation of airborne elements from vehicles in transplanted lichens in urban sites. *J. Environ. Qual.* 25, 265-272.

- Garty, J., A. Karnieli, R. Wolfson, P. Kunin, R. Garty-Spitz (1997). Spectral reflectance and integrity of cell membranes and chlorophyll relative to the concentration of airborne mineral elements in a lichen. *Physiologia Plantarum* 101, 257-264.
- Genoni, P., V. Parco, A. Santagostino (2000). Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy. *Chemosphere* 41, 729-733.
- Gerdol, R., L. Bragazza, R. Marchesini, R. Alber, L. Bonetti, G. Lorenzoni, M. Achilli, A. Buffoni, N. De Marco, M. Franchi, S. Pison, S. Giaquinta, F. Palmieri, P. Spezzano (2000). Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environ. Pollut.* 108, 201-208.
- Gilbert, O. L. (1986). Field evidence for an acid rain effect on lichens. *Environ. Pollut.* 40, 227-231.
- Gough, L. P., R. C. Severson, L. L. Jackson (1988a). Determining baseline element composition of lichens. *Water, Air, and Soil Pollut.* 38, 157-167.
- Gough, L. P., L. L. Jackson, J. A. Sacklin (1988b). Determining baseline element composition of lichens. *Water, Air, and Soil Pollut.* 38, 168-180.
- Gordon, G. E. (1988). Receptor models. *Environ. Sci. and Technol.* 22, 1132-1142.
- Guevara, S. R., M. A. Arribere, S. Calvelo, G. R. Ross (1995). Elemental composition of lichens at Nahuel Huapi National Park, Patagonia, Argentina. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 198, 437-448.
- Gunther, A. J. (1988). Effect of simulated acid rain on nitrogenase activity in the lichens genus *Peltigera* under field and laboratory conditions. *Water, Air, and Soil Pollut.* 38, 379-385.
- Güllü, G. (1996). Long range transport of aerosols. Ph. D. Thesis, Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University, Ankara.
- Hale, M. E. (1967). The biology of lichens. E. J. W. Barrington, A. J. Willis (eds). Elsevier Publishing Company, New York USA.
- Hale, M. E., J. D. Lawrey (1985). Annual rate of lead accumulation in the lichen *Pseudoparmelia baltimorensis*. *The Bryologist* 88, 5-7.



Hamzaoğlu, A. (1998). Assessment of the potential impacts of fugitive dust from Seyitömer (Kütahya) coal-fired power plant fly ash disposal area. M. Sc. Thesis, Department of Environmental Engineering, Middle East Technical University, Ankara.

Hawksworth, D. L., F. Rose (1970). Qualitative scale for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens. *Nature* 227, 145-148.

Henry, R. C., C. W. Lewis, P. K. Hopke, H. J. Williamson (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmosp. Environ.* 18, 1507-1515.

Hopke, P. K., E. S. Gladney, G. E. Gordon, W. H. Zoller, A. G. Jones (1976). The use of multivariate analysis to identify sources of selected elements in the Boston Urban Aerosol. *Atmosp. Environ.* 10, 1015-1025.

Huang, X., I. Ölmez, N. K. Aras, G. E. Gordon (1994). Elemental emissions from recent model motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. *Atmosp. Environ.* 28, 1385-1391.

Hutchinson, T. C., M. Dixon, M. Scott (1986). The effect of simulated acid rain on feather mosses and lichens of the boreal forest. *Water, Air, and Soil Pollut.* 31, 409-416.

Huneck, S. (1991). New results in the chemistry of lichens. *Symbiosis* 11, 225-248.

Jaclevic, J. M., R. L. Walter (1977). X-ray Fluorescence analysis of environmental samples. T. G. Dzubay (ed.), Ann Arbor Science Publishing Inc. Michigan.

Jeran, Z., R. Jacimovic, F. Batic, B. Smodis, H. Th. Wolterbeek (1996). Atmospheric heavy metal pollution in Slovenia derived from results for epiphytic lichens. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 681-687.

Juichang, R., B. Freedman, C. Coles, B. Zwicker, J. Holzbecker, A. Chatt (1995). Vanadium contamination of lichens and tree foliage in the vicinity of three oil-fired plants in Eastern Canada. *J. Air & Waste Management Assoc.* 45, 461-464.

Kansanen, P. H., J. Venetvaara (1991). Comparison of biological collectors of airborne heavy metals near ferrochrome and steel works. *Water, Air and Soil Pollut.* 60, 337-359.

- Karakaş, D. (1999). Determination of the European contribution on the aerosol composition in the Black Sea basin and investigation of transport mechanism. Ph. D. Thesis, Department of Chemistry, Middle East Technical University, Ankara.
- Karakaş, S. Y., S. G. Tuncel (1997). Sampling and analysis of snowwater: Experimental problems and interpretation of results. *J. of Environ. Anal. Chem.* 66, 137-148.
- Kauppi, M., P. Halonen (1992). Lichens as indicators of air pollution in Oulu, northern Finland. *Ann. Bot. Fennici* 29, 1-9.
- Kucera, J. (1994). International Atomic Energy Agency: Applied research on air pollution using nuclear-related analytical techniques, Report on the first research co-ordination meeting, Vienna, Austria, 30 March-2 April 1993, 265-274.
- Kuik, P., M. Blaauw, J. E. Sloof, H. TH. Wolterbeek (1993). The use of monte carlo methods in factor analysis. *Atmosp. Environ.* 27, 1967-1974.
- Kuik, P., H. TH. Wolterbeek (1994). Factor analysis of trace element data from tree-bark samples in the Netherlands. *Environ. Monit. and Ass.* 32, 207-226.
- Lawrey, J. D. (1993). Lichens as monitors of pollutant elements at permanent sites in Maryland and Virginia. *The Byrologist* 96, 339-341.
- Lechowicz, M. J. (1987). Resistance of the caribou lichen *Cladina stellaris* (Opiz.) Brodo to growth reduction by simulated rain. *Water, Air, and Soil Pollut.* 34, 71-77.
- Leemans Labs Manual (1996). Direct reading echelle operations manual, Leemans Labs Inc., Massachusetts USA.
- Loppi, S., R. Bargagli (1996). Lichen biomonitoring of trace elements in a geothermal area (Central Italy). *Water, Air and Soil Pollut.* 88, 177-187.
- Loppi, S., V. Dominicis (1996). Lichens as long term biomonitors of air quality in central Italy. *Acta Bot. Neerl.* 45, 563-570.

Markert, B. (1992). Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. *Vegetatio* 103, 1-30.

Markert, B. (1993). *Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment*, VCH, Weinheim (Germany).

Markert, B., U. Herpin, U. Siewers, J. Berlekamp, H. Lieth (1996). The German heavy metal survey by means of mosses. *The Sci. of Total Environ.*, 182, 159-168.

Manninen, S., S. Huttunen, H. Torvela (1991). Needle and lichen sulphur analyses on two industrial gradients. *Water, Air and Soil Pollut.* 59, 153-163.

Monaci, F., F. Moni, E. Lanciotti, D. Grechi, R. Bargagli (2000). Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environ. Pollut.* 107, 321-327.

Mosko, J. A. (1984). Automated determination of inorganic anions in water by ion chromatography. *Anal. Chem.* 56, 629-633.

Mueller, C. S., R. L. Thompson, G. J. Ramelow, J. N. Beck, M. P. Langley, J. C. Young, D. M. Casserly (1987). Distribution of Al, V, and Mn in lichens Across Calcasieu Parish, Louisiana. *Water, Air, and Soil Pollut.* 33, 155-164.

Mulr, D. C. G., M. D. Segstro, P. M. Welbourn, D. Toom, S. J. Elsenreich, C. R. Macdonald, D. M. Whelpdale (1993). Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the upper great lakes region of Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1201-1210.

Müezzinoğlu, A (1999). SEAS emisyon ölçümleri raporu. Dokuz Eylül Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü.

Müezzinoğlu, A., A. Bayram, T. Elbir, R. Seyfioğlu, H. Demircioğlu, F. Dinçer, Y. Sönmez (2000). Ege Bölgesi emisyon envanteri. TÜBİTAK-YDABÇAG-198Y094.

Nash III, T. H., C. Gries (1995). The response of lichens to atmospheric deposition with an emphasis on the Arctic. *The Sci. of the Total Environ.* 160/161, 737-747.

- Nimis, P. L., G. Lazzarin, A. Lazzarin, N. Skert (2000). Biomonitoring of trace elements with in Veneto (NE Italy). *The Sci. of the Total Environ.* 255, 97-111.
- Nieboer, E., D. H. S. Richardson, F. D. Tomassini (1978). Mineral uptake and release by lichens: an overview. *Bryologist* 81, 226-246.
- Nieboer, E., D. H. S. Richardson, P. Lavoie D. Padovan (1979). The role of metal-ion binding in modifying the toxic effects of sulphur dioxide on the lichen *Umbilicaria muhlenbergii*. I. Potassium efflux. *New Phytol.* 82, 621-632.
- Nriagu, J. O., J. M. Pacyna (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.
- Oksanen, J., S. Tynnyrinen, L. Karenlampi (1990). Testing for increased abundance of epiphytic lichens on a local pollution gradient. *Ann. Bot. Fennici* 27, 301-307.
- Oksanen, J., E. Laara, K. Zobel (1991). Statistical analysis of bioindicator value of epiphytic lichens. *Lichenologist* 23, 167-180.
- Oliveira, H., E. A. N. Fernandes, E. S. B. Ferraz (1997). Determination of trace elements in tree rings of *Pinus* by neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217, 125-129.
- Owczarek, M., M. Spadoni, A. De Marco, C. De Simone (1999). Lichens as indicators of air pollution in urban and rural sites of Rieti (Central Italy). *Fresenius Envir. Bull.* 8, 288-295.
- Ölmez, İ., M. Ç. Gülovalı, G. E. Gordon (1985). Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant. *Atmosp. Environ.* 19, 1661-1669.
- Ölmez, İ (1989). Instrumental neutron activation analysis of atmospheric particulate matter in *Methods of Air Sampling and Analysis*, J. P. Jr. Lodge (ed), 3 rd ed., 143-150.
- Ölmez, İ, G. Güllü, M. Ames, X. Huang, S. S. Keskin, J. Che, A. Wakefield, J. K. Gone, J. Beal (1997). Upstate New York trace metals program, Vol. 2, Trace Metals, MIT report No. MITNRL-064.

Pacyna, J. M., B. Otter (1989). Control and fate of atmospheric trace metals: NATO ASI Series: Series C: Mathematical and Physical Sciences Vol. 268. Kluwer Academic Publishers in Netherlands, 321-338.

Pearson, L. (1985). Air pollution damage to cell membranes in lichens I. Development of a simple monitoring test. *Atmosp. Environ.* 19, 209-212.

Pereira, C. F. (1992). Application of ion chromatography to the determination of inorganic anions in foodstuffs. *J. of Chromatography* 624, 457-470.

Perkins, D. F., R. O. Millar (1987a). Effects of airborne fluoride emissions near an aluminium works in Wales: Part 1-corticolous lichens growing on broadleaved trees. *Environ. Pollut.* 47, 63-78.

Perkins, D. F., R. O. Millar (1987b). Effects of airborne fluoride emissions near an aluminium works in Wales: Part 2-saxicolous lichens growing on rocks and walls. *Environ. Pollut.* 48, 185-196.

Perkins, D. F. (1992). Relationship between fluoride contents and loss of lichens near an aluminium works. *Water, Air, and Soil Pollut.* 64, 503-510.

Pilegaard, K. (1979). Heavy metals in bulk precipitation and transplanted *Hypogymnia physodes* and *Dicranoweisia cirrata* in the vicinity of a Danish steelworks. *Water, Air, and Soil Pollut.* 11, 77-91.

Pirintsos, S. A., D. Vokou, J. Diamantopoulos, D. J. Galloway (1993). An assessment of the sampling procedure for estimating air pollution using epiphytic lichens as indicators. *Lichenologist* 25, 165-173.

Prussia, C. M., K. T. Killingbeck (1991). Concentrations of ten elements in two common foliose lichens: Leachability, seasonality and the influence of rock and tree bark substrates. *The Bryologist* 94, 135-142.

Puckett, K. J. (1976). The effect of heavy metals on some aspects of lichen physiology. *Can. J. Bot.* 54, 2695-2703.

Quevauviller, Ph., D. Van Renterghem, H. Muntau, B. Griepink (1993). Intercomparison to improve the quality of trace element determination in lichens. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 53, 233-242.

Rahn, K. A., S. Huang (1999). A graphical technique for distinguishing soil and atmospheric deposition in biomonitors from the plant material. *The Sci of the Total Environ.* 232, 79-104.

Rasmussen, L. (1978). Element content of *Hypnum cupressiforme* related to element content of the bark of different species of phorophytes. *Lindbergia* 4, 209-218.

Rasmussen, L., I. Johnson (1976). Uptake of minerals, particularly metals, by epiphytic *Hypnum cupressiforme*. *Oikos* 27, 483-487.

Richardson, D. H. S., E. Nieboer E., P. Lavonie, D. Padovan (1984). Anion accumulation by lichens I. The characteristics and kinetics of arsenate uptake by *Umbilicaria muhlenbergii*. *New Phytol.* 96, 71-82.

Richardson, D. H. S., M. Shore, R. Hartree, R. M. Richardson (1995). The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. *The Sci. of the Total Environ.* 176, 97-105.

Rodrigo, A., A. Avila, A. Gomez-Bolea (1999). Trace metal contents in *Parmelia caperata* (L.) Ach. compared to bulk deposition, throughfall and leaf-wash fluxes in two holm oak forests in Montseny (NE Spain). *Atmosp. Environ.* 33, 359-367.

Rope, S. K., L. C. Pearson (1990). Lichens as air pollution biomonitors in a semiarid environment in Idaho. *The Bryologist* 93, 50-61.

Rose, F., Hawksworth D.L. (1981). Lichen recolonization in London's cleaner air. *Nature* 289, 289-292.

Ross, H. B. (1990). On the use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for estimating atmospheric trace metal deposition. *Water, Air, and Soil Pollut.* 50, 63-76.

Rossbach, M., R. Jayasekera, G. Kniewald, N. H. Thang (1999). Large scale air monitoring: Lichen vs. air particulate matter analysis. *The Sci. of the Total Environ.* 232, 59-66.

Saiki, M., C. G. Chaparro, M. B. A. Vasconcellos, M. P. Marcelli (1997). Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 217, 111-115.

Sarret, G., A. Manceau, D. Cuny, C. Haluwyn, S. Deruelle, J. Hazemann, Y. Soldo, L. Eybert-Berard, J. Menthonnex (1998). Mechanisms of lichen resistance to metallic pollution. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3325-3330.

Scerbo, R., L. Possenti, L. Lampugnani, T. Ristori, R. Barale, C. Barghigiani (1999). Lichen (*Xanthoria parietina*) biomonitoring of trace element contamination and air quality assessment in Livorno Province (Tuscany, Italy). *The Sci. of the Total Environ.* 241, 91-106.

Schaug, J., J. P. Rambaek, E. Steinnes, R. C. Henry (1990). Multivariate analysis of trace element data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. *Atmosp. Environ.* 24A, 2625-2631.

Seaward, M. R. D. (1976). Lichens in air polluted environments: multivariate analysis of the factors involved. In proceedings of the Kuopio Meeting on Plant Damages Caused by Air Pollution L. Karenlampi (ed.), University of Kuopio, Kuopio, 57-63.

Seaward, M. R. D. (1987). Effects of quantitative and qualitative changes in air pollution on the ecological and geographical performance of lichens. NATO ASI Series, Effects of Atmospheric Pollutants on Forests, Wetlands and Agricultural Ecosystems, edited by T. C. Hutchinson and K. M. Meema, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Vol. G16, 439-450.

Seaward, M. R. D. (1995). Use and abuse of heavy metal bioassays in environmental monitoring. *The Sci. the Total Environ.* 176, 129-134.

SEAS (Soma Elektrik Üretim ve Ticaret Genel Müdürlüğü), (1999). Kişisel görüşme.

Sloof, J. E., H. Th. Wolterbeek (1991a). National trace element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist* 23(2), 139-165.

Sloof, J. E., H. Th. Wolterbeek (1991b). Patterns in trace elements in lichens. *Water, Air, and Soil Pollut.* 57-58, 785-795.

Sloof, J. E. (1993). Environmental lichenology biomonitoring trace element air pollution. Ph. D. Thesis. Delft University of Technology, The Netherlands.

Sloof, J. E. (1995a). Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition using transplants. *Atmosp. Environ.* 29, 11-20.

Sloof, J. E. (1995b). Pattern recognition in lichens for source apportionment. *Atmosp. Environ.* 29, 11-20.

Statgraphics Plus 3.1 El kitabı, 1997.

Steinnes, E., J. P. Rambaek, J. E. Hanssen (1992). Large scale multi-element survey of atmospheric deposition using naturally growing moss as biomonitors. *Chemosphere* 25, 735-752.

Steinnes, E., J. E. Hanssen, J. P. Ramaek, N. B. Vogt (1994). Atmospheric deposition of trace elements in Norway: Temporal and spatial trends studied by moss analysis. *Water, Air, and Soil Pollut.* 74, 121-140.

Steinnes, E. (1995). A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *The Sci. of the Total Environ.* 160/161, 243-249.

Tarhanen, S., T. Holopainen, J. Poikolainen, J. Oksanen (1996). Effect of industrial emissions on membrane permeability of epiphytic lichens in northern Finland and the Koal Peninsula industrial areas. *Water, Air, and Soil Pollut.* 88, 189-201.

Taylor, S. R. (1972). Abundance of chemical elements in the continental crust: A new Table. *Geo. Chem. Cosmochim. Acta* 28, 1273-1285.

TEAŞ, (Türkiye Elektrik Anonim Şirketi) (1999). Kişisel görüşme

TEK, (Türk Elektrik Kurumu) (1993). Economic costs and benefits of SO<sub>2</sub> reductions at Yatağan and Soma-A power stations prepared for TEK by Metroeconomica, London, UK.

Thompson R. L., G. J. Ramelow, J. N. Beck, M. P. Langley, J. C. Young (1987). A study of airborne metals in Calcasieu Parish, Louisiana using the lichens, *Parmelia praesorediosa* and *Ramalina stenospora*. *Water, Air and Soil Pollut.* 36, 295-309.

Thurston, G. D., J. D. Spengler (1985). A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atmosp. Environ.* 19, 9-25.

Tokyay, M, K. Erdoğan (1998). Türkiye termik santrallerinden elde edilen uçucu küllerin karakterizasyonu. *Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği /AR-GE/Y 98.3.*

Tuncel, S. G., İ. Ölmez, J. R. Parrington, G. E. Gordon (1985). Composition of fine particle regional sulfate component in Shenandoah Valley. *Environ. Sci. Technol.* 19, 529-537.



Tuncel, S. G., N. K. Aras, W. H. Zoller (1989). Temporal variations and sources of elements in the South Pole Atmosphere: 1: Nonenriched and moderately enriched elements. *J. of Geophysical Research* 94(D10), 13025-13038.

Türe, C. (1990). Eskişehir merkezindeki liken türlerinin sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>) kirliliğine bağımlı olarak dağılımı. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Biyoloji Anabilim Dalı, Eskişehir.

Türk, R., V. Wirth (1975). The pH dependence of SO<sub>2</sub> damage to lichens. *Oecologia* 19, 285-281.

Tyler, G. (1989). Uptake, retention and toxicity of heavy metals in lichens. *Water, Air, and Soil Pollution* 47, 321-333.

Varrica, D., A. Aiuppa, G. Dongarra (2000). Volcanic and anthropogenic contribution to heavy metal content in lichens from Mt. Etna and Vulcano Island (Sicily). *Environ. Pollut.* 108, 153-162.

Vasconcelos, M. T. S. D., H. M. F. Tavares (1998). Atmospheric metal pollution (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn) in Oporto city derived from results for low-volume aerosol samplers and from the moss *Sphagnum auriculatum* bioindicator. *The Sci. of the Total Environ.* 212, 11-20.

Vestergaard, N. K., U. Stephansen, L. Rasmussen, K. Pilegaard (1986). Airborne heavy metal pollution in the environment of a Danish steel plant. *Water, Air, and Soil Pollut.* 27, 363-377.

Walther, D. A., G. J. Ramelow, J. N. Beck, J. C. Young, J. D. Callahan, M. F. Marcon (1990a). Distribution of airborne heavy metals as measured in the lichen *Ramalina stenospira* and *Parmotrema praesorediosum* in Baton Rouge, Louisiana. *Water, Air, and Soil Pollut.* 50, 279-292.

Walther, D. A., G. J. Ramelow, J. N. Beck, J. C. Young, J. D. Callahan, M. F. Marcon (1990b). Temporal changes in metal levels *Parmotrema praesorediosum* and *Ramalina stenospira*, southwest Louisiana. *Water, Air, and Soil Pollut.* 53, 189-200.

Wiersma, G. B., D. A. Bruns, K. Finley, L. McNulty, C. Whitworth, C. Boelcke (1992). Elemental composition of lichens from a remote nothofagus forest site in southern Chile. *Chemosphere* 24, 155-167.

Wolseley, P. A., B. Aguirre-Hudson (1991). Lichens as indicators of environmental change in the tropical forests of Thailand. *Global Ecology and Biogeography Letters* 1, 170-175.

Proje Kodu : YDABÇAG-539

**TÜBİTAK PROJE ÖNERİSİ  
(İKİNCİ BASAMAK)**

Ege Bölgesindeki Hava Kirliliğinin Biyoindikatörlerle İzlenmesi

**Proje Yürütücüsü:** Y. Doç. Dr. Nursen Çoruh

**Öneren Kuruluş :** ODTÜ Kimya Bölümü

**Destekleyen Kuruluş:**

**Destekleyen Kuruluş:**

Bütçe (Milyon TL)	Önerilen (Doldurunuz)	Onaylayan (Boş bırakınız)
TÜBİTAK Katkısı	1 000	
Öneren Kuruluş Katkısı		
Destekleyen Diğer Kuruluş Katkısı		
Destekleyen Diğer Kuruluş Katkısı		
<b>Toplam Bütçe</b>	<b>1 000</b>	

<b>Proje Süresi</b>	24 ay	
<b>Başlama Tarihi</b>	01.08.1997	

Proje Kodu YDABÇAG-539

Öneren Kuruluş			Onaylayan Yetkili	
Adı ODTÜ Kimya Bölümü			Adı Prof. Dr. Mehmet Tomak	
Adresi ODTÜ Kimya Bölümü 06531 Ankara			Konumu F.E.F. Dekanı	
Telefon 0 (312) 210 3203	Faks 0 (312) 210 1280	e-mail	İmza Mehmet Tomak	Tarih 3.7.97
Destekleyen Diğer Kuruluş			Onaylayan Yetkili	
Adı			Adı	
Adresi			Konumu	
Telefon	Faks	e-mail	İmza	Tarih
Destekleyen Diğer Kuruluş			Onaylayan Yetkili	
Adı			Adı	
Adresi			Konumu	
Telefon	Faks	e-mail	İmza	Tarih

Yürütücü Y. Doç. Dr. Nursen Çoruh	İmza Nursen Çoruh	Tarih
Adresi ODTÜ Kimya Bölümü 06531 Ankara	Telefon 210 5139	e-mail ncoruh@rorqual. cc.metu.edu.tr
Araştırmacı Prof. Dr. Gürdal Tuncel	İmza G. Tuncel	Tarih 3-7-1997
Adresi O.D.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531 ANKARA	Telefon (312) 210-5871	e-mail tuncel@rorqual. cc.metu.edu.tr
Araştırmacı Prof. Dr. Semra G. Tuncel	İmza S. Tuncel	Tarih 3-7-97
Adresi O.D.T.Ü. Kimya Bölümü, 06531 ANKARA	Telefon (312) 210-3195	e-mail semtun@rorqual. cc.metu.edu.tr
Araştırmacı Araş Gör. Serpil Y. Karakaş	İmza Serpil Y. Karakaş	Tarih 3.7.1997
Adresi O.D.T.Ü. Kimya Bölümü, 06531 ANKARA	Telefon 210-3210	e-mail

**Proje Başlığı:**

Ege Bölgesinde Hava Kirliliğinin Biyoindikatörlerle İzlenmesi

**Proje Yürütücüsü:**

Y. Doç. Dr. Nursen Çoruh

**Telefon:**

312-210-5139

**Adresi:**

ODTÜ Kimya Bölümü 06531 ANKARA

**Faks: 210-1280**

**e-mail : ncoruh@rorqual.cc.metu.edu.tr**

**ÖZET**

Avrupa ve Kuzey Amerika'da hava kirliliğinin ve asidik çökeltmenin biyoindikatörlerle izlenmesine yönelik ölçüm ağları mevcuttur. Avrupa'da, İskandinav ülkelerinde asit çökeltmesini izlemek amacıyla başlatılan çalışmalar, yöntemin nisbeten ucuz ve etkin olması nedeniyle, son yıllarda bütün Avrupa'yı kapsayan bir izleme ağına dönüşmüştür. Ülkemizde de liken sayımları yoluyla, çok sınırlı alanlarda hava kirliliğinin dağılımına yönelik bir kaç çalışma yapılmıştır. Ancak, biyoindikatörlerin büyük bir bölgedeki hava kirliliği dağılımını anlamak ve hava kirliliğinin zaman içerisinde değişimini incelemek amacıyla kullanılmasına yönelik bu güne kadar yapılmış herhangi bir çalışma mevcut değildir.

Liken, yosun, ağaç kabuğu gibi yerinden hareket etmeyen canlı organizmalar, yöredeki çökeltme kirlleticileri topladıklarından biyoindikatör olarak kullanılmaktadır. Biyoindikatör organizmalar arasında en yaygın olarak kullanılanı, dünyada aşağı yukarı her yerde ve her koşulda yetişen liken türlerinden bazılarıdır. Liken ve benzeri biyoindikatörlerin kullanılmasıyla yapılan izleme iki türde olabilmektedir. (1) Bazı liken türleri belirli hava kirliticilerine karşı hassas olduğundan bu türlerin belli bir alandaki sayısı hava kirliliğinin bir ölçüsü olmaktadır. (2) Daha yaygın olarak kullanılan yöntemde ise geniş bir bölgede, belli bir sistematik içerisinde toplanan likenlerin eser elementler, kükürt, azot gibi hava kirliliğinin göstergesi olan parametreler için analiz edilmesidir. Bir bölgede toplanan liken örneklerinde ölçülen konsantrasyonlar haritalar halinde gösterildiğinde, çalışma alanında hangi kirleticiler kaynaklarının olduğu ve bu kaynakların ne kadarlık bir alanı etkilediği kolayca görülebilmektedir.

Bu gün eser elementler, kükürt ve azot için bu şekilde Avrupa bazında oluşmuş bir ölçüm ağı mevcut olup, ağıdaki gridler Bulgaristan'a kadar gelmiştir. Kısa bir zaman içerisinde ülkemizin de bu ağda yer alması kaçınılmaz olacaktır. Ancak, Türkiye'de bu konuda herhangi bir bilgi birikimi mevcut değildir.

Önerilen çalışmanın amaçları, Ege Bölgesi'nde, biyoindikatör ağı oluşturularak, hava kirliliğinin dağılımını incelemek, kirleticiler haritalarını çıkartmak ve böylece bölgede etkin olan emisyon kaynaklarını saptamak, değişik biyoindikatör türleri arasında ülke bazında yapılacak bir çalışma için en uygununu seçmek, elde edilen sonuçları bu yöntemi kullanabilecek kuruluşlara duyurulmasını sağlamak ve belirli bölgelerde daha geniş kapsamlı çalışmalar yaparak, biyoindikatörlerden elde edilen sonuçları model çalışmalarıyla desteklemek ve yine bu kampanya türü çalışmalar ile biyoindikatörlerden elde edilecek sonuçların ne derece kantitatif olabileceğini değerlendirmek olacaktır.

Bu amaçlara ulaşmak için Ege Bölgesi'nde iç içe geçmiş üç grid sistemi oluşturulacaktır. Bu gridlerde belirlenen liken türleri toplanacaktır. Toplanan likenler XRF, AAS ve IC yöntemleri ile 25 dolayında eser element ve iyon için analizlenecektir. Elde edilen sonuçlar kirleticiler haritaları halinde gösterilecektir. Bu haritalardan yararlanılarak hangi kaynakların bölgesel ölçekte hava kirliliğinde etkin olduğu ve etki alanları değerlendirilecektir. Elde edilen veri setine istatistiksel yöntemler uygulanacak ve belirgin kaynakların olmadığı yerlerde ölçülen kirleticiler düzeylerine ne gibi kaynakların etki ettiği incelenecektir. Seçilen bir bölgede 1 yıl süre ile yaş çökeltme, kuru çökeltme akıları incelenecek ve model çalışmaları yapılacaktır.

**Anahtar Sözcükler**

Hava kirliliği, biyoindikatörler, eser elementler, kirleticiler haritaları, reseptör modellemesi, dağılım modellemesi, toplam çökeltme

Project Code : YDABÇAG-539

**Project Title:**

Biomonitoring of Air Pollutants in Aegean Region

**Principal Investigator**

Assist. Prof. Nursen Çoruh

**Telephone:**

312-210-5139

**Address:**

METU Chemistry Department  
06531 ANKARA

**Fax:** 312-210-1280

**e-mail :**

ncoruh@rorqual.cc.metu.edu.tr

**ABSTRACT**

There exist biomonitoring networks to monitor air pollution using bioindicator organisms in Europe and North America. In Europe, first Scandinavian Countries started these kinds of studies to monitor an acid deposition and then, because of the low cost and effectiveness of this method, it turned to be a biomonitoring network including all Europe in recent years. There are very limited number of studies in our country with a method depending on the number of lichens to show the distribution of air pollution in limited areas. However, there is no study to understand the distribution of air pollution and the changes in air pollution in a certain time period in an extended areas using biomonitoring.

Some organisms which are permanent in the region such as lichens, moss and bark are used as biomonitor organisms, since they collect air pollutants. Among them, some kinds of lichens are used more commonly because they grow almost all around the world extensively and at all conditions. There are two kinds of monitoring using lichens or other indicator organisms (1) Some kinds of lichens are more sensitive than others and their number in a certain area indicate air pollution level. (2) More common way of biomonitoring is to collect the lichen samples in a large area systematically and to analyze them for trace elements, sulfur and nitrogen compounds that show air pollution levels. When the concentrations in lichens collected in a region are shown on maps, the pollution sources and their impact areas are easily seen in that region.

Today, there is a measurement network for trace elements and sulfur and nitrogen compounds for Europe and the grids of this network reach up to Bulgaria. In a short period, it is unavoidable that our country will be a part of this biomonitoring network. But, there is no enough knowledge about this subject in Turkey.

The aims of this proposed study is to set up a biomonitoring network in the Aegean region, to investigate the distribution of air pollution, to obtain pollution maps so as to determine the effective pollution sources in that region, to select the most suitable bioindicator organism for the future works in the country, to provide an information with the results for the institutes that may use the same method and to support the results of the bioindicators with results of modelling works by making an extended works in a certain area and again to evaluate the degree of quantitiveness of the results of bioindicators with the same kind of campaign works.

In order to reach these goals, three grids one within the other will be drawn at Aegean Region. The selected lichen species will be collected in these grids. The collected lichens will be analyzed for 25 trace elements and ions with XRF, AAS and IC techniques. The obtained results will be demonstrated as pollution maps.

The identification of sources and their impact areas in a regional scale will be evaluated by using these maps. Statistical treatments will be applied to the obtained data set and it will be investigated what kinds of sources are affecting the observed levels of pollutants in the places where no certain pollution sources are known. The wet and dry deposition fluxes and modelling works will be conducted in one year period in a defined place.

**Keywords:** Air pollution, bioindicators, trace elements, pollution maps, receptor modelling, dispersion modelling, bulk deposition

Proje Kodu : YDABÇAG-539

GENEL BÜTÇE (Milyon TL)

Önerilen (Doldurunuz)

Kuruluş	Makina Teçhizat	Sarf Malzemesi	Hizmet Alımı	Seyahat	Yardımcı Personel	Telif	Toplam
TÜBİTAK Katkısı	465	420		115			1 000
Öneren Kuruluş Katkısı							
Destekleyen Diğer Kuruluş Katkısı							
Destekleyen Diğer Kuruluş Katkısı							
<b>TOPLAM</b>	<b>465</b>	<b>420</b>		<b>115</b>			<b>1 000</b>

Onaylayan (Boş bırakınız)

TÜBİTAK Katkısı							
Düzeltilmiş Toplam							

TÜBİTAK BÜTÇESİ

**Makina/Teçhizat :** Her türlü kalıcı donanım, donanım bölümü, bilgisayar aksamı, kitap vb ile proje dışında da kullanılabilir yazılım paketleri bu bölümde yazılır ve TÜBİTAK demirbaşına kaydedilir. Dışalımlarda FOB değeri (yalnızca yabancı para olarak) belirtilir. İçalımlarda KDV içeren değerler yazılır.

**Sarf Malzemesi:** Deney gereçleri, hayvanlar, kimyasal maddeler, kırtasiye vb gibi kullanılarak tüketilecek gereçler ile proje süresince kullanıldıktan sonra elden çıkacağı varsayılan küçük el araçları (pense, tornavida vb) bu bölüme yazılır ve demirbaşına kaydedilmez. Proje dışında önem taşımayan küçük yazılım programları da (Grup onayı ile) buraya konulabilir.

**Hizmet Alımı:** Danışmanlık, nakliye, teçhizat bakım ve onarımı, basım vb gibi belli bir ücret karşılığında yapılacak olan iyi tamamlanmış işler bu bölüme yazılır.

**Seyahat:** Veri toplama, yerinde inceleme, arazi çalışması vb gibi araştırmayla doğrudan ilgili amaçlarla yapılması planlanan yurt içi yolculuklar bu bölüme yazılır. Bildiri sunmak üzere bilimsel toplantılara katılım desteği için Kurumca yürütülmekte olan diğer programlardan birine ayrıca başvurmak gereklidir.

**Yardımcı Personel:** Projede çalışacak, araştırmacı olmayan personele yapılacak ödemeler bu bölüme yazılır. Ancak, çeşitli güçlükleri nedeniyle, yardımcı personel istihdamından olabildiğince kaçınılmalıdır. Bunun yerine öğrenciler (doktora/yüksek lisans) için burs önerilebilir.

**Telif:** Yürütücü ve araştırmacılara ödenecek telif ücreti Grup tarafından belirlenir.

Proje Kodu : YDABÇAG-539

**TÜBİTAK BÜTÇESİ (Milyon TL)**

Bütçe Kalemleri	Önerilen (Doldurunuz)		Onaylayan (Boş bırakınız)
	Herbiri (*)	Toplamı	
<b>Makina/Teçhizat (Proforma fatura/telif mektubu ekleyiniz)</b>		465 M TL	
1.XRF için Cd-109 radyoisotop kaynak	300 M TL		
2. GPS cihazı	65 M TL		
3. Artım burgusu	25 M TL		
4.Yakın plan çekim fotoğraf makinası	75 M TL		
5.			
<b>Sarf Malzemesi</b>		420 M TL	
1. XRF standartları	120 M TL		
2. AAS Grafit Tüpler	45 M TL		
3. IC kolonu	85 M TL		
4. Haritalar	40 M TL		
5. Model, meteorolojik veriler	90 M TL		
6. Reaktifler	40 M TL		
7.			
<b>Hizmet Alımı (Önemli alımlar için teklif mektubu ekleyiniz)</b>			
1.			
2.			
3.			
4.			
<b>Seyahat (Yalnızca çalışmayla doğrudan ilgili yurtiçi yolculuklar)</b>		115 M TL	
1. Örnek toplama	65 M TL		
2. Otel parası ve diğer günlük giderler	50 M TL		
<b>Yardımcı Personel (Zorunlu değilse yazmayınız) Ad/eğitim/çalışma süresi (ay) belirtiniz</b>			
1.			
2.			
<b>Telif istenmemektedir</b>			
<b>GENEL TOPLAM</b>		<b>1 000 M TL</b>	

(\*) Dışalıklar için yalnızca yabancı para olarak FOB değeri

Proje Kodu : YDABÇAG-539

## TÜBİTAK BÜTÇESİ ÖDEME PLANI (Milyon TL)

Önerilen (Doldurunuz)

Dönem (*)	Makina Teçhizat	Sarf Malzemesi	Hizmet Alımı	Seyahat	Yardımcı Personel	Telif	Toplam
1-6 Aylar	165	170		65			400
7-12 Aylar	300	120		50			470
13-18 Aylar		130					130
19-24 Aylar							
25-30 Aylar							
31-36 Aylar							
Toplam	465	420		115			1 000

(\*) Altışar aylık ödemeleri için düzenleyiniz.

Onaylayan (Boş bırakınız)

Dönem (*)	Makina Teçhizat	Sarf Malzemesi	Hizmet Alımı	Seyahat	Yardımcı Personel	Telif	Toplam
Toplam							



## 2. Konu

Büyük bölgelerde hava kirliliğinin kurulacak istasyonlar vasıtasıyla izlenmesi, etkin ancak pahalı bir yöntemdir. Hava kirliliğinin bölgeler bazında izlenebilmesi için geliştirilen alternatif yöntemler arasında en yaygın uygulama alanı bulan biyoindikatörlerle yapılan izleme yöntemidir. Liken, yosun, ağaç kabuğu gibi yerinden hareket etmeyen canlı organizmalar, yöredeki çökelen kirleticileri topladıklarından biyoindikatör olarak kullanılmaktadır. Biyoindikatör organizmalar arasında en yaygın olarak kullanılanı, dünyada aşağı yukarı her yerde ve her koşulda yetişen liken türlerindedir. Liken ve benzeri biyoindikatörlerin kullanılmasıyla yapılan izleme iki türde olabilmektedir. (1) Bazı liken türleri belirli hava kirleticilerine karşı hassas olduğundan bu türlerin belli bir alandaki sayısı hava kirliliğinin bir ölçüsü olmaktadır. (2) Daha yaygın olarak kullanılan yöntemde ise geniş bir bölgede, belli bir sistematik içerisinde toplanan likenlerin eser elementler, kükürt, azot gibi hava kirliliğinin göstergesi olan parametreler için analiz edilmesidir. Likenlerde ölçülen kirletici parametre konsantrasyonları, hava kirliliğinin bölgede ne şekilde dağıldığını kolayca göstermektedir. Bu tür çalışmaların en önemli avantajı kolay ve nispeten ucuz olması, en önemli dezavantajı ise çökeltmenin kantitatif olarak belirlenememesidir. Ancak, bir bölgede toplanan liken örneklerinde ölçülen konsantrasyonlar haritalar halinde gösterildiğinde, çalışma alanında hangi kirletici kaynakların olduğu ve bu kaynakların ne kadarlık bir alanı etkilediği kolayca görülebilmektedir. Bu gün eser elementler, kükürt ve azot için bu şekilde Avrupa bazında oluşmuş bir ölçüm ağı mevcut olup, ağıdaki gridler Bulgaristan'a kadar olan bölgeyi içine almaktadır. Kısa bir zaman içerisinde ülkemizin de bu ağda yer alması kaçınılmaz olacaktır. Ancak, Türkiye'de bu konuda herhangi bir bilgi birikimi mevcut değildir.

## 3. Literatür Özeti

Çeşitli organizmaların biyoizleyici olarak kullanılmasıyla hava kirliliğinin izlenmesine yönelik çalışmalar Avrupa ve Kuzey Amerika'da 1970'li yıllardan beri sürdürülmektedir. Önceleri bazı endüstri tesisleri çevresindeki kirletici dağılımlarını incelemeye yönelik çalışmalar halinde başlayan bu tür izleme çalışmaları (Vestergaard ve arkadaşları, 1986; Müeller ve arkadaşları, 1987; Lodenius, 1995; Cuhalev ve Alatic, 1995; Loppi ve Bargagli, 1996), daha sonra ulusal izleme ağları şeklini almıştır. Bu gün İsveç'te

(Brakehielm ve Quinghang, 1995), Polonya'da (Grodzinska ve arkadaşları, 1990), ABD'de (Thompson ve arkadaşları, 1987; Walther ve arkadaşları, 1990), Norveç'de (Steinnes ve arkadaşları, 1994), Hollanda'da (Sloof ve Wollterbeek, 1991), Danimarka'da (Vestergaard ve arkadaşları, 1986) ve Slovakya'da (Mankovska, 1995) liken ve benzeri biyoindikatörler geniş bölgelerde hava kirliliğinin izlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu tür izleme ağlarının uzun yıllar çalıştırılması ile kirlenici dağılımlarının zaman içerisinde ne şekilde değiştiğini anlamak mümkün olmaktadır (Grodzinska ve arkadaşları, 1990; Kubin ve arkadaşları, 1995). Kirlenicilerin zaman içerisindeki değişimleri, lokal ve bölgesel ölçekte alınan önlemlerin sonuçlarının değerlendirilmesinde önemli bir bilgi olmaktadır.

1980'li yılların başında İskandinav ülkelerinin bazılarında başlatılan ulusal biyoindikatör izleme ağları, daha sonra diğer ülkelerde de yaygın hale geldikten sonra bütün Avrupa'da hava kirlenicilerinin dağılımlarını belirlemek amacıyla birleştirilmiştir (Rühling, 1995). Bu gün artık bütün Avrupa'da kirlenici haritaları bilinmektedir. Bu uluslararası biyoindikatör izleme ağı Balkan ülkelerine kadar ulaşmıştır ancak ülkemizde bu yönde bir çalışma bulunmadığından Türkiye bu ağı henüz dışındadır (Rühling, 1995).

Liken ve benzeri biyoindikatörler her ne kadar kalitatif olarak kirlenici dağılımı konusunda çok yararlı bilgiler verirlerse de, elde edilen bilgileri kantitatif hale getirmek pek kolay olmamaktadır. Ancak son yıllarda likenlerde ölçülen konsantrasyonların model çalışmaları ve yağmur suyu ölçümleri ile birleştirilmesiyle biyoindikatörlerden elde edilen bilgileri kantitatif hale getirme yönünde önemli aşamalar kaydedilmektedir (Sloof, 1995; Rouho ve arkadaşları, 1995).

Biyoindekatör izleme ağları sadece bölgesel olarak kirlenici dağılımını anlamakta değil, kentlerde kirli bölgelerin belirlenmesinde de kullanılmaktadır (Makinen ve Philström, 1995). Biyoindikatörlerin bu şekilde kullanılması, kentlerde hava kirliliğinin azaltılmasına yönelik çalışmaların bulunduğu ülkemizde de çok önemlidir. Kentlerde hava kirliliğinin yoğun etkisi altında olan bölgelerin tesbiti ve önlemlerin ona göre alınması için kullanılan alternatif yöntem, likenleri kullanarak emisyon envanterlerini çıkartmaktır.

Likenler en yaygın olarak kullanılan biyoindikatör organizmadır. Bunun nedeni, 15 000 dolayında liken türü olması ve bu türlerden önemli bir bölümünün Türkiye'nin ve dünyanın aşağı yukarı her yerinde bulunmasıdır. Ayrıca likenlerin süngerimsi yapıları, atmosferden gelen parçacık ve gazları çok etkin olarak tutabilmelerine neden olmaktadır. Ancak likenlerden başka, yosunlar, algler, ağaç kabukları, ağaç halkaları ve çeşitli ot türleri biyoindikatör organizmalar olarak kullanılmıştır (Brakhielm ve Quinghang, 1995; Ruhling, 1995; Schaug ve arkadaşları, 1990). Bu türler arasında yosunlar en az likenler kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, nemli kuzey ikliminde her yerde kolayca bulunan yosun türlerinin ülkemizde her bölgede aynı kolaylıkla bulunması mümkün değildir.

## KAYNAKLAR

- Brakhielm S., L. Quinghang (1995). Spatial and temporal variability of algal and lichen epiphytes on trees in relation to pollution deposition in Sweden. *Water, Air and Soil Pollution*, 79, 61-74.
- Cuhalev I., Z. Rajih-Alatic (1995) Biomonitoring of Bees - upgrading of electronic monitoring of thermal power plants. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 415.*
- Grodzinska K., G. Szarek, B. Godzik (1990). Heavy metal deposition in Polish National Parks: Changes during ten years. *Water, Air and Soil Pollution*, 49, 409-419.
- Kubin E., H. Lippo (1995) Trend of heavy metal and sulphur deposition in Finland from the 1980's to 1990's. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 401.*
- Lodenius M. (1995) Dry and wet deposition of elemental mercury measured by moss bags near a chloralkali plant. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 40412.*
- Loppi S., R. Bargagli (1996). Lichen biomonitoring of trace elements in a geothermal area (Central Italy). *Water, Air and Soil Pollution*, 88, 177-187.
- Makinen A., M.Pihlström (1995) Biomonitoring the effects of pollutants on forest ecosystems in an urban area, Helsinki, Finland. *Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 414.*

- Mankovska B. (1995) Bioaccumulating pollutants from an aluminum reduction plant on forest ecosystem. Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 402.
- Mueller C. S., R. L. Thompson, G. J. Jamelow, J. N. Beck, M. P. Langley, J. C. Young, D. M. Casserly (1987). Distribution of Al, V, and Mn in lichens across Calcasieu Parish, Louisiana. *Water, Air and Soil Pollution*, 33, 155-164.
- Rouho-Ariola T., Makela K., Tuominen S (1995) Monitoring of heavy metal load - by mosses or rain water chemistry. Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 404.
- Rühling A.(1995). Atmospheric heavy metal deposition in Europe estimated by moss analysis. Eero Kubin and Harri Lippo, Forest Research Institute, Muhos Research Station, Finland, Proceedings of the 10<sup>th</sup> World Clean Air Congress- Impacts and Management Volume 3, Espoo-Finland, May 28- June 2., pp 403.
- Schaug J., J. P. Rambaek, E. Steinnes, R. C. Henry (1990). Multivariate analysis of trace elements data from moss samples used to monitor atmospheric deposition. *Atmosp. Environ.*, 24A, 2625-2631.
- Sloof J. E., H. Th. Wolterbeek (1991). National trace element air pollution monitoring survey using epiphytic lichens. *Lichenologist*, 23(2), 139-165.
- Sloof J. E., H. Th. Wolterbeek (1991). Patterns in trace elements in lichens. *Water, Air and Soil Pollution*, 57-58, 785-795.
- Sloof J. E. (1995). Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace element deposition using transplants. *Atmosp. Env.*, 29, 11-20.
- Steinnes E., J. E. Hanssen, J. P. Ramaek, N. B. Vogt (1994). Atmospheric deposition of trace elements in Norway: Temporal and spatial trends studied by moss analysis. *Water, Air and Soil Pollution*, 74, 121-140.
- Thompson R. L., G. J. Ramelow, J. N. Beck, M. P. Langley, J. C. Young (1987). A study of airborne metals in Calcasieu Parish, Louisiana using the lichens, *Parmelia praesorediosa* and *Ramalina stenospora*. *Water, Air and Soil Pollution*, 36, 295-309.

-Vestergaard N. K., U. Stephansen, L. Rasmussen, K. Pilegaard (1986). Airborne heavy metal pollution in the environment of a Danish Steel Plant. *Water, Air and Soil Pollution*, 27, 363-377.

-Walther D. A., G. J. Ramalow, J. N. Beck, J. C. Young, J. D. Callahan, M. F. Marcon (1990). Distribution of airborne heavy metals as measured in the lichens *Ramalina stenospora* and *Parmotrema praesorediosum* in Baton Rouge, Louisiana. *Water, Air and Soil Pollution*, 50, 279-292.

#### 4. Amaç

Önerilen çalışmanın amacı, Ege Bölgesi'nde biyoindikatör ağı oluşturarak, hava kirliliğinin dağılımını incelemek, kirlletici haritalarını çıkartmak bölgede etkin olan emisyon kaynaklarını saptamak, değişik biyoindikatör türleri arasında, ülke bazında yapılacak bir çalışma için en uygununu seçmek, elde edilen sonuçları bu yöntemi kullanabilecek kuruluşlara duyurulmasını sağlamak ve belirli bölgelerde daha geniş kapsamlı çalışmalar yaparak, biyoindikatörlerden elde edilen sonuçları model çalışmalarıyla desteklemek ve yine bu kampanya türü çalışmalar ile biyoindikatörlerden elde edilecek sonuçların ne derece kantitatif olabileceğini değerlendirmek olacaktır.

Her ne kadar kirleticilerin Ege Bölgesi'ndeki dağılımlarının bulunması bile ülkemiz açısından önemli bir bulgu ise de, bu çalışmada ölçülecek olan eser elementlerin izleyici (tracer) özelliğinden yararlanılarak kirliliğe neden olan endüstrilerin neler olduğu ve bu endüstrilerin nerelerde bulunduğu da uygulanacak bir "reseptör modellemesi" tekniği ile ortaya çıkartılacaktır. Endüstrilerden atmosfere atılan parçacıklar üzerindeki eser elementler atmosferdeki taşınım sırasında bir değişiklik göstermediklerinden parçacıkların bacadan çıktıkları andaki kimyasal kompozisyonları ne ise likenler üzerinde çökdiklerindeki kimyasal kompozisyonları da aynı olmaktadır. Her ne kadar atmosferdeki taşınım sırasında eser element konsantrasyonları bağlı oldukları parçacıkların çökmesi sonucu azalsa da elementlerin birbirlerine olan oranları aynı kalmaktadır. Eser elementlerin bu konservatif yapısından dolayı kaynakların doğal izleyicileri (tracer) olarak kullanılmalrı

mümkündür. Bu çalışmada, elementlerin bu özellikleri kullanılacak ve gözlenen yüksek konsantrasyonlara neden olan endüstri türleri belirlenecektir.

Biyoundikatörler yaygın olarak kullanılmasına karşılık, bu organizmaların kirliliği toplamaktaki etkinliklerinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar sınırlıdır. Kurulacak biyoundikatör ağının bulunduğu noktalarda yapılacak dağılım modellemesi sonuçlarının biyoundikatörlerden elde edilecek sonuçlarla karşılaştırılması, toplanacak kuru ve yaş çökme örneklerinden elde edilen çökme akıları ile biyoundikatörlerden elde edilecek çökme akılarının karşılaştırılmasına yönelik çalışmalar, indikatör organizmaların çökmeyi ne kadar topladıkları konusunda kantitatif bir bilgi üretmek hedeflenmektedir. Çalışma hedeflerine ulaştığında üretilen bilgiler, bu konunun dünyada bugün ulaştığı noktada da önemli bir katkı olacaktır.

## 5. Kapsam

### 1. *Grid sisteminin oluşturulması*

Bir ölçüm ağı kurulurken, yapılması gereken işlemlerden birisi, istasyon yerlerinin doğru bir şekilde saptanmasıdır. Önerilen çalışmada tek tek istasyon kurulmayacak olmakla birlikte, alanların ne şekilde temsil edileceği ve bu alanlarda örneklerin nereden toplanacağı önceden bilinmeli ve izleme ağının sürdüğü sürece bu noktalar ve organizma toplanmasına yönelik temel prensipler mümkün olduğunca değiştirilmemelidir. Dolayısı ile çalışmada ilk yapılacak iş, izleme ağının temelini oluşturacak grid sisteminin oluşturulmasıdır.

Çalışmada iç içe geçmiş üç grid sistemi kullanılacaktır. En dıştaki grid sistemi 150 km x 150 km boyutlarında grid elementlerinden oluşacaktır. Bu grid elementlerinin köşe noktalarının koordinatları, Avrupa'daki EMEP grid sisteminin uzantısı olacaktır. Bu, Avrupa'daki biyomonitöring çalışmaları EMEP gridleri bazında yapıldığından, Türkiye'de yapılan izleme çalışmalarının Avrupa'daki çalışmalarla birleştirilmesi için önemlidir. EMEP grid sisteminin Ege Bölgesi'ndeki elementlerinin koordinatları, hazırlanacak bir bilgisayar

programı ile hesaplanacaktır. 150 km x 150 km boyutlarındaki grid elementleri bütün Avrupa bazındaki değerlendirmelerde yararlı olmakla birlikte bölgesel bazdaki değerlendirmeler için çok büyük olacaktır ve bu denli büyük grid elementlerinin hedeflenen hassaslıkta bilgi vermesi mümkün değildir. Bu nedenle her bir büyük grid elementinin içerisinde, elementleri 20 km x 20 km boyutlarında ikinci bir grid sistemi oluşturulacaktır. Bu grid sistemi bölgesel olarak kirletici dağılımı konusunda bilgi verecektir.

Yerleşim merkezleri ve endüstri bölgeleri etrafında kirletici dağılımlarının daha hassas olarak bilinmesi gerektiğinden, 20 km x 20 km boyutundaki grid elementleri içerisinde üçüncü bir ağ oluşturulacaktır. Bu ağın her bir elementinin boyutları 5 km x 5 km olacaktır. Ancak 1000 örneğin toplanıp analizi pratik olmayacağı gibi, önerilen sistemin uygulanabilirliğini azaltacağından 5 km x 5 km boyutlarında grid elementleri sadece yerleşim merkezlerinin ve endüstri bölgelerinin çevresinde kullanılacak, bu bölgeler dışında biyoindeksör organizma örnekleri 20 km x 20 km boyutlarında gridlerde toplanacaktır.

## 2. *Liken türlerinin toplanması*

Biyoindeksör olarak kullanılacak liken türlerinin belirlenmesi ve örneklerin toplanması projenin en zaman alıcı işlerinden birisidir. Bölgede bulunan liken türlerinin tesbiti ve bunlar arasında biyoindeksör olarak en uygun olanın seçilmesi projenin ilk 5 ayında tamamlanacaktır. Grid sistemi de aynı süre içerisinde hazırlanmış olacağından, likenlerin toplanması işlemine projenin 6. ayında başlanacak ve örnek toplama işlemi yaklaşık altı ay sürecektir. Liken örnekleri 20 km x 20 km boyutlarındaki grid elementlerinin her birisinde olabildiğince homojen olacak şekilde 10 noktadan toplanacaktır. Her örneğin toplandığı noktanın koordinatları belirlenecek ve noktalar istasyon olarak tanımlanacaktır. Burada amaç, kurulacak izleme ağının projenin bitmesinden sonra da kullanılması halinde bir kaç yıl sonra toplanacak örneklerin aynı noktalardan alınmasıdır. Yerleşim birimleri ve endüstri tesislerinin etrafında ise her 5 km x 5 km boyutundaki grid elementinde 10 liken örneği toplanacaktır.

Toplanan örnekler daha önceden temizlenmiş polietilen torbalara konacak ve torbaların ağzı ısı ile kapatıldıktan sonra üzerlerine toplandıkları istasyon numarası ve tarih yazılıp saklanacaktır.

Her grid elementinde (gerek 20 km x 20 km boyutlarındaki ve gerekse endüstri tesislerinin çevresindeki 5 km x 5 km boyutlarındaki gridlerde) toplanan 10 liken örneği birleştirilerek öğütülmek suretiyle homojen hale getirilecektir. Homojen hale getirilen örneklerde 2 alt örnek XRF analizi için ayrılacaktır. XRF analizleri için ayrılan homojen haldeki örnekler peletler haline getirilecek, AAS için ayrılan örnekler ise asit çözünürleştirmesine tabi tutulacaktır.

### 3. *Toplanan örneklerin AAS, XRF ve IC analizleri*

Toplanan ve analize hazırlanan örneklerde  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  ve  $Cl^-$  iyonları İyon Kromatografisi tekniği ile, eser elementler ise Atomic Absorbsiyon (AAS) ve X-ışınlı Floresans (XRF) tekniği ile analiz edilecektir. Özellikle XRF bu çalışmadaki analizler için ideal bir yöntemdir. XRF tekniği ile aynı örnekte 22 dolayında eser elementi kısa sürede tayin etmek mümkün olabilmektedir. Likenlerde bulunan element konsantrasyonlarının XRF tayin sınırları içerisinde bulunması nedeniyle bu teknik liken ve benzeri biyoindikatörlerin analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, hava kirliliğinde belli bir kaynağı izlemekte kullanılan Al gibi bazı elementlerin XRF ile analizlerinin zor olması nedeniyle, AAS destek bir analitik yöntem olarak kullanılacaktır. Bu tekniklerin kullanılmasıyla, 25 dolayında element ve iyonun Ege Bölgesi'ndeki dağılımları belirlenmiş olacaktır.

### 4. *Haritaların çıkartılması*

Önerilen çalışmanın en önemli çıktılarından bir tanesinin, Ege Bölgesi'nde atmosfer kaynaklı kirleticilerin çökme miktarlarının incelenmesi ve değerlendirilmesi olduğu daha önceki bölümlerde ifade edilmişti. Buraya kadar anlatılan çalışmalardan elde edilecek olan likenlerdeki kirletici değerleri bir bilgisayar yazılımı yardımıyla haritalar haline getirilerek GIS (Geographical Information System) sistemine girilecektir ve değişik kirleticilerin Ege Bölgesi'ndeki dağılım haritaları elde edilecektir.



5. *Kirletici dağılımına neden olan kaynakların belirlenmesi*

Her ne kadar kirleticilerin Ege Bölgesi'ndeki dağılımlarının bulunması bile ülkemiz açısından önemli bir bulgu ise de, bu çalışmada ölçülecek olan eser elementlerin izleyici (tracer) özelliğinden yararlanılarak kirliliğe neden olan endüstrilerin neler olduğu ve bu endüstrilerin nerelerde bulunduğu da uygulanacak bir "reseptör modellemesi" tekniği ile ortaya çıkartılacaktır. Endüstrilerden atmosfere atılan parçacıklar üzerindeki eser elementler atmosferdeki taşınım sırasında bir değişiklik göstermediklerinden parçacıkların bacadan çıktıkları andaki kimyasal kompozisyonları ne ise likenler üzerinde çökeldiklerindeki kimyasal kompozisyonları da aynı olmaktadır. Her ne kadar atmosferdeki taşınım sırasında eser element konsantrasyonları bağlı oldukları parçacıkların çökmesi sonucu azalsa da elementlerin birbirlerine olan oranları aynı kalmaktadır. Eser elementlerin bu konservatif yapısından dolayı kaynakların doğal izleyicileri (tracer) olarak kullanılmaları mümkündür. Bu çalışmada, elementlerin bu özellikleri kullanılacak ve gözlenen yüksek konsantrasyonlara neden olan endüstri türleri belirlenecektir.

6. *Likenlerden elde edilen çökeltme değerlerinin gerçek çökeltme değerleriyle ve model çalışmalarıyla karşılaştırılması*

Likenler izleme amacıyla doğadan toplanıp analiz edildiklerinde, ne kadar süredir yaşamakta oldukları bilinmediğinden çökeltme değerleri hakkında kantitatif bir bilgi edinmek ancak yapılacak ilave araştırmalarla mümkün olabilir. Bu çalışmada likenlerden gerçek çökeltme değerlerinin elde edilmesi iki aşamalı bir çalışma ile gerçekleştirilecektir. Bu çalışmalardan birisi seçilecek bir grid elementi içerisinde 1 yıllık bir süre için likenlerle birlikte yaş ve kuru çökeltme örneklerinin toplanması ve bu şekilde elde edilen gerçek çökeltme değerleriyle, likenlerde ölçülen konsantrasyonlar arasında çökeltme açısından bir ilişki kurmak şeklinde olacaktır. Bu çalışma çevredeki önemli kaynaklardan birisinin yakınında ve tek bir noktada yapılacaktır. Bir örnek toplama istasyonu kurularak ve 1 yıl süre ile yağmur ve kuru çökeltme örnekleri toplanacak ve toplanan örnekler iyonlar ve eser elementler için analiz edilecektir. Elde edilen sonuçlar likenlerden elde edilecek sonuçlarla karşılaştırılarak liken sonuçları gerçek ölçüm değerleri ile kalibre edilecektir.

Yaş ve kuru çökme örneklerinin büyük alanlarda toplanması projenin boyutunu çok genişleteceğinden, bu çalışmanın bir noktada gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Daha geniş alanlarda toplam çökme değerlerinin likenlerden elde edilen değerlerle karşılaştırılması ise yapılacak bir model çalışması yardımıyla gerçekleştirilecektir. Bu amaçla yine bir endüstri çevresinde ISCST (Industrial Source Complex-Short Term) modeli kullanılarak iyon ve eser elementlerin çökme değerleri bulunacaktır. Bu değerler likenlerden elde edilen değerler ile karşılaştırılarak likenlerden elde edilen çökme değerleri, yaş ve kuru çökme ölçümlerinde olduğu gibi, model sonuçları ile kalibre edilecektir. Bu yaklaşımın çökme ölçümlerine nazaran avantajı, ölçümlerin tek bir noktada yapılacak olmasına karşılık modelin kaynak çevresindeki birçok grid elementini içerecek kadar geniş bir alanda yapılacak olmasıdır. Dezavantajı ise, modellerden elde edilecek sonuçların belirsizliğinin ölçüm sonuçlarından daha fazla olmasıdır.

#### *7. Değişik biyoindikatör türlerinin toplanması ve karşılaştırılması*

Liken türleri önerilen türde izleme programlarında en yaygın olarak kullanılan indikatör organizma olmasına karşılık, yosunlar, ağaç kabukları, iğneli ağaçların yaprakları, ağaç halkaları ve alglerde hava kirliliğinin izlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Bu nedenle seçilecek iki grid elementinde likenlerin yanısıra diğer potansiyel indikatör organizmalarda kullanılarak ileride geniş çapta uygulanacak bir biyoizleme programında likenlerden daha iyi sonuç verebilecek bir organizmanın olup olmadığı değerlendirilecektir. Alternatif biyoizleyicilerin değerlendirilmesi çalışması projenin ikinci yılında gerçekleştirilecektir.

#### **6. Yöntem**

Önerilen projede kullanılacak yöntemler aşağıda kısaca özetlenmiştir.

##### *Grid sisteminin oluşturulması*

Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi örnekler birbirinin içerisinde 3 grid sisteminde toplanacaktır. Bu grid sistemlerinin elemanlarının boyutları sırasıyla 150 km x 150 km, 20 km x 20 km ve 5 km x 5 km olacaktır. 150 km x 150 km boyutlarındaki grid elemanlarının köşe koordinatları Avrupada kullanılan EMEP grid sisteminin Türkiye'deki uzantısı olacak

şekilde bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanacaktır. 20 km x 20 km ve 5 km x 5 km boyutlarındaki grid elemanlarının köşe noktalarının koordinatları ise 1:100 000 ve 1:25 000 ölçekli haritalardan bulunacaktır.

Grid koordinatları belirlendikten sonra, çalışma alanı olarak seçilen Ege Bölgesi'nin topoğrafyası, 1:25 000 ölçekli topoğrafik haritalar kullanılarak ve 1 km' lik aralıklarla bilgisayara girilecek ve oluşacak 3 boyutlu harita üzerinde grid köşe noktaları ve gridlerdeki liken istasyonları işaretlenecektir.

#### *Biyoidikatörlerin toplanması*

Çalışmada biyoizleyici olarak kullanılacak likenlerin hangi grid elementlerinde toplanacağı Ankara'da belirlendikten sonra (5 km x 5 km boyutlarındaki elemanlardan oluşan en küçük ağın her elemanından örnek toplanmayacaktır) her grid elemanında 10 noktadan liken örneği toplanacak ve bu 10 nokta liken istasyonu olarak 3 boyutlu haritada gösterilecektir. Örnekler toplandıktan sonra daha önce Ankara'da temizlenmiş polietilen torbalara yerleştirilecek ve alındığı noktanın koordinatları ve toplandığı yer, tarih ve bölgenin özellikleri bir forma işlenecek ve torba ısı ile kapatıldıktan sonra Ankara'ya yollanana kadar bir buz kabında bekletilecektir. Toplanan örnekler iki günde bir defa Ankara'ya gönderilecektir.

#### *Örneklerin analize hazırlanması*

Örnekler temiz ortamlarda kurutulup, homojenize edilerek ince bir toz haline getirildikten sonra her grid elementinde toplanan 10 örnek birleştirilerek, o grid elemanını temsil eden komposit bir örnek oluşturulacaktır. Örnekler 5 km x 5 km boyutlarındaki grid elemanından toplanmış ise komposit örnek bu 25 km<sup>2</sup>' lik alanı temsil edecek yok eğer 20 km x 20 km' lik grid elemanından toplanmış ise komposit örnek bu grid elemanını temsil edecektir. Daha önce değinildiği gibi 150 km x 150 km boyutlarındaki grid elemanları için ayrı örnek toplanmayacak ancak Türkiye'de elde edilen sonuçların Avrupa'nın diğer ülkelerinde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilmesi için bu gridlerdeki sonuçlar, 20 km x 20 km boyutlarındaki gridlerden elde edilen sonuçların birleştirilmesiyle oluşturulacaktır.

Komposit örnekler oluşturulduktan sonra, bazılarında homojenite testi yapılacak ve daha sonra örneklerin bir kısmı iyon analizi, bir kısmı AAS analizi bir kısmı XRF analizine ayrılacak ve bir bölümü de ileride yapılabilecek herhangi bir çalışma için arşivlerde saklanmak üzere ayrılacaktır. XRF analizi için ayrılan bölüm analize uygun pelet haline getirelecek, AAS analizi için ayrılan bölüm asit çözünürleştirmesine tabi tutulacak, iyon analizi için ayrılan bölüm ise bir beherde, su içerisinde 30 dakika ultrasonik banyoda tutulduktan sonra süzülecektir.

#### *Toplanan örneklerin AAS, XRF ve IC analizleri*

Analize hazırlanan örnekler yaklaşık olarak 30 dolayında eser element ve iyon için analiz edilecektir. XRF analizleri ANAEM'de bulunan bir X-ışınları Floresans Spektrometresi vasıtasıyla gerçekleştirilecektir. XRF bu tür örneklerde yaklaşık 20 dolayında elementi, örneği tahrip etmeden aynı anda ölçebilen nükleer bazlı bir analitik tekniktir. XRF analizi için örneklerde kirlenmeye neden olabilecek çözünürleştirme gibi bir ön işleme gerek olmaması, çok hızlı bir analitik yöntem olması ve örnekleri tahrip etmediğinden aynı örneklerde daha sonra başka analizler yapılabilmesi bu tekniğin en önemli avantajlarıdır. Örneklerin XRF analizleri daha önce değinildiği gibi Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezinde yapılacaktır. Bu analizler için ANAEM ve üniversitemiz arasında imzalanmış bir protokol mevcuttur.

Önerilen projede temel analitik yöntem XRF olmakla birlikte, bu teknikte atom ağırlığı düşük elementlerin tayin sınırlarının yüksek olması nedeniyle, Al gibi atom ağırlığı düşük olan ancak bazı kaynak türlerinin izleyicisi (tracer) olduğu bilinen elementlerin analizleri AAS tekniği ile gerçekleştirilecektir. Her ne kadar bir çok elementin AAS' deki tayin sınırları XRF' den daha iyi ise de, bu tekniğin bir seferde tek bir elementi analiz etmesi ve ayrıca hem zaman alan hem de kirlenme şansını arttıran bir ön çözünürleştirme işlemi gerektirmemesi nedenleriyle, bu çalışmada AAS destek bir analitik yöntem olarak kullanılacaktır. Toplanan örneklerin AAS analizleri O.D.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü'nde ve Kimya Bölümü'ndeki mevcut AAS cihazlarıyla yapılacaktır.

Örneklerdeki  $SO_4^{2-}$  ve  $NO_3^-$  iyonlarının analizleri İyon Kromatografisi yöntemiyle ölçülecektir. Bu amaçla O.D.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü'nde bulunan bir İyon Kromatograf kullanılacaktır.

#### *Kirletici haritalarının çıkartılması*

Grid elemanlarındaki iyon ve eser element konsantrasyonları belli olduktan sonra her bir element ve iyon için bir extrapolasyon yöntemi olan “krigging” tekniği kullanılarak dağılım haritaları hazırlanacaktır. Krigging tekniği daha önce benzer çalışmalar için grubumuzda kullanıldığından haritaların çıkartılması için gerekli alt yapı mevcuttur. Kirletici konsantrasyonları extrapolasyon ile alanlar haline getirildikten sonra bunları görsel olarak ifade etmek için çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu aşamada herhangi bir yöntem ismi önermek, bu alanın çok hızlı geliştiği ve projede sonuçların görsel olarak ifadesinin 2.5 yıl sonraki bir iş olması nedeniyle doğru bulunmamaktadır.

#### *Kirletici dağılımına neden olan kaynakların belirlenmesi*

Yapılan çalışmada çok sayıda eser element ve iyonun Ege Bölgesi'ndeki dağılımları ortaya çıkartılacaktır. Bu dağılımlara neden olan endüstrilerin türleri ve buldukları bölgeleri bulabilmek için “reseptör modellemesi” adı verilen bir yaklaşım uygulanacaktır. “Reseptör modellemesi” herhangi bir alıcı ortam noktasında ölçülen eser element konsantrasyonları ile kaynak türleri arasındaki ilişkiyi kurmakta kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik esas olarak elementlerin birbirlerine oranlarının değişik endüstrilerde değişik olması ve bu oranın emisyonlar atmosferde taşınırken değişmemesi prensibine dayalı olarak veri setine bazı istatistik yöntemlerin uygulanmasından oluşmaktadır. Bu çalışmada, oluşacak veri setine “zenginleşme faktörleri”, “korelasyon analizi” ve “faktör analizi” gibi istatistik yöntemler uygulanarak, ne tür kaynakların reseptör noktalarını etkilediği bulunacaktır.

#### *Likenlerden elde edilen çökeltme değerlerinin gerçek çökeltme değerleriyle karşılaştırılması*

Likenlerden elde edilen çökeltme değerleriyle gerçek çökeltme değerleri arasındaki ilişkiyi bulabilmek için, daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi, yaş ve kuru çökeltme değerleri

ölçülecektir. Bu amaçla yaş ve kuru çökme örnekleri toplanarak analiz edilecektir. Yaş ve kuru çökme örnekleri konsantrasyonların yüksek olması beklenen bir grid elemanında kurulacak bir toplam çökme örnekleyicisi yardımıyla toplanacaktır. Bir huni ve buna bağlı bir örnek şişesinden ibaret olan örnekleyici yaş ve kuru çökme örneklerini birlikte toplayacaktır. Örnekler haftalık olarak polietilen şişelerde toplanacaktır. Toplanan örnekler bu bölümde daha önce anlatılan yöntemlerle analiz edilecektir.

### *Model çalışması*

Daha çok sayıda bölgede ve daha geniş bir alan içerisinde liken sonuçlarının gerçek çökme değerleriyle karşılaştırılabilmesi için çökme değerleri model yardımıyla hesaplanacaktır. Bu amaçla kullanılacak model US-EPA tarafından geliştirilen ve Kuzey Amerika'da yaygın olarak kullanılan "Industrial Source Complex-Short Term" (ISCST) dağılım modeli olacaktır. Söz konusu model halen mevcut modeller arasında parçacık dağılımı ve çökmesini en iyi simule eden bilgisayar yazılımı olarak bilinmektedir. Söz konusu model gerçek-zaman meteorolojik verileri kullanmakta ve söz konusu bölgenin topoğrafyasını göz önüne almaktadır. Yazılımda bu çalışma ile yakinen ilgili olarak parçacık çökmesi 10 parçacık boyutunda değişik çökme hızı değerleri ile yapılmakta ve çökme hesabının doğruluğu önemli boyutta artmaktadır. ISCST modeli, seçilecek yerleşim bölgesi ve endüstri tesislerinin etrafında uygulanacaktır. Bunun için bölgenin topoğrafyası ve iki yıllık o noktada ölçülen meteorolojik veriler girdi olarak kullanılacaktır. İstatistiksel analizlerde STATGRAF istatistik paket programı kullanılacaktır.

## **7. Araştırma Olanakları**

Önerilen araştırma projesi büyük ölçüde örnekleme ve analize dayalıdır. Analiz kısmını oluşturan cihaz alt yapısı bu tip projelerdeki en pahalı kısmı oluşturmaktadır. XRF analizleri ANAEM'deki cihazla, AAS ve IC analizleri ise ODTÜ Kimya ve Çevre Mühendisliği Bölüm'lerinde mevcut olan cihazlarla yapılacaktır. Dolayısı ile cihaz alt yapısı üniversitemiz ve ANAEM tarafından sağlanacaktır. Bu konuda TÜBİTAK'tan destek talep edilmeyecektir.

Örnek toplama için araç kiralanması ve diğer seyahat masrafları, analiz için gerekli olan sarf malzemeler, XRF için Cd-109 radyoisotop kaynak ve örnek toplamak için gerekli olan GPS, artım burgusu ve yakın plan çekim fotoğraf makinası için ise, TÜBİTAK desteğine başvurulacaktır.

## 8. Katkılar

Önerilen çalışmanın mevcut bilgi birikimine katkısı iki açıdan değerlendirilebilir. Bunlardan birincisi, proje çerçevesinde yürütülecek bilimsel araştırmaların uluslararası bilgi birikimine katkısıdır. Biyoizleyicilerin, daha önceki bölümlerde değinildiği gibi, yaygın olarak kullanılmasına karşılık bu organizmaların kirliliği toplamadaki etkinliklerinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar sınırlıdır. Önerilen çalışmalar arasında, kurulacak biyoindikatör ağınının bulunduğu noktalarda yapılacak dağılım modellemesi sonuçlarının biyoindikatörlerden elde edilecek sonuçlarla karşılaştırılması, toplanacak kuru ve yaş çökeltme örneklerinden elde edilen çökeltme akıları ile biyoindikatörlerden elde edilecek çökeltme akılarının karşılaştırılmasına yönelik çalışmalar, indikatör organizmaların çökeltmeyi ne kadar topladıkları konusunda kantitatif bir bilgi üretmeyi hedeflenmektedir ki, bu hedef, bu konunun dünyada bu gün ulaştığı noktada da önemli bir katkı olacaktır.

İkinci olarak değerlendirilmesi gereken nokta, yapılan çalışmaların ülkemizde bu konudaki mevcut bilgi birikimine katkısı olmalıdır. Kanımızca, söz konusu olan önerilen çalışmaların ülkemizdeki bilgi birikimine katkısı değil, bu bilgi birikimini yaratmasıdır. Çünkü, bu kadar yararlı, ucuz ve nisbeten kolay olan bir izleme ağı konusunda bu güne kadar yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Eğer proje çerçevesinde, hedeflendiği gibi, bir biyomonitöring ağı kurulup bu ağın proje sonuçlandıktan sonra, ilgili kuruluşlar vasıtasıyla ülke çapında genişletilmesi sağlanabilirse, bu sonuç Türkiye'nin çevre sorunlarına yaklaşımında dünya standartlarına yaklaşması açısından çok önemli bir aşama olacaktır. Ülkemizde bu ve benzer konulardaki ataletin insan potansiyelinden ziyade mali sıkıntılardan kaynaklandığı ve önerilen çalışmanın diğer izleme alternatiflerine nazaran çok ucuz bir izleme yöntemi sunduğu düşünülürse, bu çalışma çerçevesinde kurulacak ağın ileride ülke düzeyinde yaygınlaştırılacağı konusunda iyimser olunabilir. Önerilen izleme

ağının ucuzluğu ileride yaygınlaştırılması konusunda iyimser olabilmek için en önemli nedendir. Bu proje için teklif edilen maliyet, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SPM ve O<sub>3</sub> ölçüm cihazlarından ibaret konvansiyonel tek bir ölçüm istasyonunun fiyatından çok daha düşüktür. Dolayısı ile her şehirde 5 - 10 arasında kurulması hedeflenen istasyonlardan birinin fiyatı ile bütün Ege Bölgesi'ndeki kirletici dağılımı, kirletici kaynaklarının yerleri ve bu kaynakların çevreyi ne kadar etkiledikleri anlaşılacaktır. Ayrıca, proje için talep edilen desteğin bir bölümü ağın kurulması ve izleme işleri için değil önerilen bilimsel araştırmalarda kullanılacaktır. Dolayısı ile bu ağın bütün Türkiye'ye yaygınlaştırılmasının maliyeti çok daha az olacaktır. Özetle söylemek gerekirse, bu projede kurulması önerilen izleme ağı vasıtası ile, tek bir ölçüm istasyonuna harcanacak para ile bütün Türkiye'de kirletici kaynaklarını ve bu kaynakların etki alanlarını tesbit etmek ve bu etkilerin yıllar içerisinde ne şekilde değiştiğini izlemek mümkündür. Herhangi bir ölçüm ağına, hele birkaç ölçüm istasyonu olması halinde, yıllık bakım çok masraflı bir iş olmaktadır, bu çalışmada önerilen izleme programında ise bakım masrafı yoktur.

Önerilen çalışmanın, bu gün için gerek üniversitemizde gerekse ülkemizde çok gündemde olan "interdisipliner" niteliği çok önemlidir. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi, çalışmayı Kimya, ANAEM, Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki modelleme ve nükleer analiz grupları birlikte yürütecektir. Söz konusu gruplar bırakın ayrı disiplinlerde olmayı, aynı kuruluşun parçaları bile değildir. Kanımızca bu interdisipliner niteliği projenin önemli özelliklerinden birisidir.

## 9. Yönetim Düzeni

Yönetici: Y. Doç Dr. Nursen Çoruh	: %20
Araştırmacı: Prof. Dr. Gürdal Tuncel	: %20
Araştırmacı: Prof. Dr. Semra G. Tuncel	: %20
Araştırmacı: Araş. Gör. Serpil Y. Karakaş	: %100

Y. Doç. Dr. Nursen Çoruh, projenin bilimsel yönetiminden ve raporların hazırlanmasından sorumludur. Prof. Dr. Gürdal Tuncel modelleme çalışmalarıyla yükümlüdür. Prof. Dr.



Semra G. Tuncel örnek toplama ve analiz aşamalarını yürütecektir. Bu proje, Araş Gör. Serpil Y. Karakaş'ın doktora tezi olduğundan araştırmanın her safhasındaki projeye katkıda bulunacaktır.

## 10. Çalışma Takvimi

Projede yer alacak başlıca aşamalar ve bunlar için önerilen zamanlama düzeni aşağıda verilmiştir.

Başlıca Aşamalar	Ayrıntılı Bilgi	Zamanlama <sup>(*)</sup>
Grid sisteminin oluşturulması	Avrupa'da mevcut olan ağ ile uyumlu olan ve lokal kaynakları yeterince ayırabilen üç grid sistemi oluşturulacaktır	1 - 5
Biyoidikatörlerin toplanması	Grid sistemlerinde oluşturulacak biyoidikatör istasyonlarından likenler toplanacaktır	6 - 12
Örneklerin Analizi	Toplanan liken örnekleri ön işlemlerden sonra XRF, AAS ve IC yöntemleriyle analiz edilecektir	7 - 18
Haritaların çıkartılması	Elde edilen sonuçlardan eser element, $SO_4^{2-}$ , $NO_3^-$ gibi kirleticilerin dağılım haritaları çıkartılacaktır	18 - 24
Kaynakların belirlenmesi	İstatistik yöntemlerle lokal ve uzak kaynaklar ve bunların etki alanları belirlenecektir	18 - 24
Model, yağmur suyu ve kuru çökeltme çalışmaları	Likenlerin gerçek çökeltme değerleriyle karşılaştırılması için yapılacak çalışmalar	12 - 24

## 11. Başarı Ölçütleri

Başarı ölçütleri önemine göre aşağıda sıralanmıştır.

- Örnekleme
- Analiz
- Analiz sonuçlarının model sonuçları ile karşılaştırılması
- Analiz sonuçlarının toplam çökeltme sonuçları ile karşılaştırılması

İlk üç aşamanın sağlanması sonucunda proje % 80 başarıya ulaşmış kabul edilebilir.

### 13. Bütçe Gerekçesi

Daha öncede bahsedildiği gibi proje kapsamında büyük teçhizat talebi bulunmamaktadır. Proje kapsamında teçhizat olarak XRF için Cd-109 radyoisotop kaynak, GPS (Ground project system), örnekleme yerinin enlem ve boylamını öğrenmek için; artım burgusu, örnek toplanan ağaçların yaşını öğrenmek için ve yakın plan çekim fotoğraf makinası gibi örnekleme yaparken kullanılacak gereçler talep edilmiştir. Yukarıdaki gereçler örneklerin analize hazırlanması için mutlaka gerekli olan teçhizatlardır. Şu anda grubumuzda bulunan teçhizat yeterli olamayacağından talep edilmiştir. ANAEM, XRF analizlerini ancak Cd-109 radyoisotop kaynak sağlandığında yapabileceğini vaat etmiştir.

Sarf malzemesi kapsamında ayrıntıları Ek-1'de verilen tüm malzemeler örnekleme, analiz ve modelleme aşamasında gerekli olan malzemelerdir. Örneklemenin yapılacağı bölgenin haritaları, bölgeyi gridlere ayırmada kullanılacaktır. Daha önceki sayfalarda bahsedildiği gibi analizler AAS, XRF ve IC kullanılarak yapılacağından, XRF standartlarına, AAS grafit tüplerine ve diğer çeşitli reaktiflere ihtiyaç vardır. Örneklerin, AAS'de analizlenmesi için önce saf asit kullanılarak teflon beherlerde çözünürleştirme işlemine tabii tutulmaları gereklidir. İyon Kromatografi analizleri için bir IC kolonu alınması planlanmıştır. Modelleme işlemleri için meteorolojik veriler gerekmektedir. Bu verilerde belli bir ücret karşılığında Meteoroloji Genel Müdürlüğünden temin edilmektedir.

Proje kapsamında toplanan örnekler Ankara dışında Ege Bölgesi'nden toplanacağından bu bölgeye çok sık seyahatlar yapılması gerekmektedir ve her bir örnekleme kampanyası en az iki hafta süre alacağından 115,000,000 TL seyahat kalemine ayrılmıştır. Ankara'dan gönderilen personele günlük masrafları, otel masrafları ve arazide yolculuk için araç kiralama parası ayrılmıştır.

### 14. TÜBİTAK Projeleri

Yürütücü ve araştırmacıların, şu sırada yürütülmekte olan TÜBİTAK araştırma projelerinin, araştırma alt yapısını destekleme projelerinin ve de doktora sonrası araştırmacı projelerinin hiç birinde görevi yoktur. Fakat katılımcılardan Prof. Dr. Semra G. Tuncel ve Prof. Dr.

Gürdal Tuncel daha önce TÜBİTAK desteği ile yürütülen projelerde yönetici ve katılımcı olarak çalışmışlardır. TÜBİTAK desteği kullanılarak yürütülen projeler sonuç ve çıkan yayınlar aşağıda verilmiştir.

**TÜBİTAK desteği ile yapılan yayınlar:**

1. S. G. Tuncel, A. Baykal, G. Tuncel, U. Özer. "Measurement of NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, SPM, and O<sub>3</sub> at a High Altitude Station in Northwestern Turkey. *Israel Journal of Chemistry* 34 , pp.403-409, (1994).
2. S. G. Tuncel, A. Baykal, U. Özer. "Ozone Concentrations at a Rural Mountain Site of Northwestern Turkey". *Water Air, and Soil Pollution* 91, pp. 219-232, (1996).
3. S. Y. Karakaş, S. G. Tuncel. "Sampling and Analysis of Snowwater: Experimental Problems and Interpretation of Results". *Intern. J. of Environmental and Analytical Chemistry* 66, pp. 137-148, (1997).
4. S. G. Tuncel, S. Y. Karakaş, U. Özer "Atmospheric Pollutants in Uludağ National Park". *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology* 15, no 2&3, (1996).
5. S. Y. Karakaş, S. G. Tuncel. "Uludağ Milli Parkı' nda Aerosol Kimyası" *Turkish Journal of Chemistry* dergisinde basımda (1996).
6. S. Y. Karakaş, S. G. Tuncel. "Chemical Characteristics of Atmospheric Aerosols in a Rural Site of Northwestern Anatolia". *Atmospheric Environment* dergisinde basımda (1997).
7. A. Baykal, S. G. Tuncel, "Uludağ Milli Parkında, Kirletici Gazların ve Kaynakların Belirlenmesi". *Kimya' 93*, IX. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Trabzon, Eylül, pp. 163, (1993).
8. S. Yenisoy, S. G. Tuncel, U. Özer. "Uludağ Milli Parkında Yaş ve Kuru Çökeltmenin Kimyasal Kompozisyonu". X. Ulusal Kimya Kongresi, Bursa Eylül 19-21, pp. 31, (1994).
9. S. Y. Karakaş, S. G. Tuncel. "Uludağ Milli Park' ında Aerosol Kimyası" III.Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Sempozyumu 11-13 Eylül, pp. 51, (1995).

10. S. Y. Karakaş, S. G. Tuncel "Chemical Characteristics of Atmospheric Aerosols in a Rural Site of Northwestern Anatolia". *Proceedings of EUROTRACT Symposium '96*, Garmisch-Partenkirchen 25-29 Mart, pp. 281-284, (1996).
11. S. G. Tuncel, U. Özer. "Ozone Concentration at a Rural Mountain Site of Northwest Turkey". *Proceedings of EUROTRACT Symposium '96*, Garmisch-Partenkirchen 25-29 Mart, pp. 849-852, (1996).
12. S. G. Tuncel, S. Y. Karakaş, A. Baykal, U. Özer. "Atmospheric Pollutants in the Uludağ National Park" *Proceedings of the WIEC-INEC meeting*, Bursa, 14, No 3&4, pp. 245, (1995).
13. G. Hacısalihoğlu, T. İ. Balkaş, S. G. Tuncel, D. H. Herman, İ. Ölmez, G. Tuncel. "Trace Element Composition of the Black Aerosols" *Deep Sea Research*, **38**, pp. S1255-51266, (1991).
14. G. Hacısalihoğlu, T. İ. Balkaş, İ. Ölmez, M. Arami, G. Tuncel. "Sampling and Analysis of Aerosols in the Black Sea Atmosphere in *Black Sea Oceanography*, İzdar E., Murray J. Eds, pp. 469-487, Kluwer Academic Publishers, Netherlands. (1991).
15. M. Anwari, G. Tuncel, O. Y. Ataman. "Lead and Nickel Levels in the Black Sea Aerosols by ETA-AAS" *J. Environ. Anal. Chem.*, **47**, pp. 227-237, (1992).
16. G. Hacısalihoğlu, F. Eliyakut, T. İ. Balkaş, G. Tuncel. "Chemical Composition of Particles in the Black Sea Aerosols" *Atmos. Environ.*, **26A**, pp. 3207-3218, (1992).
17. M. Yatın, S. G. Tuncel, N. K. Aras, G. Tuncel. "Trace Element Composition of Atmospheric Aerosols in Ankara Turkey: Determined By Instrumental Neutron Activation Analysis" *J. Radioanal. and Nuclear Chem.*, **181**, pp. 401-411, (1994).
18. M. Yatın, S. Tuncel, N. K. Aras, G. Tuncel. "Atmospheric aerosols in the Ankara Atmosphere: Receptor Modelling Approach" *International Atomic Energy Agency, Research Co-ordination Meeting*, Jakarta, Ekim, (1989).
19. G. Hacısalihoğlu, T. İ. Balkaş, İ. Ölmez, M. Arami, G. Tuncel. "Atmospheric Deposition of Metals to the Black Sea" *NATO Workshop on the Black Sea Oceanography*, İzmir, Kasım, (1989).

20. G. Hacısalihoğlu, S. Tuncel, M. Arami, F. Eliyakut, O. Y. Ataman, T. İ. Balkaş, **G. Tuncel** "Black Sea Aerosols" *201 st American Chemical Society National Meeting*, Atlanta, Nisan, (1991).
21. M. Yatın, **G. Tuncel**, S. Tuncel, N. K. Aras, G. Tuncel. "Atmospheric Aerosols in the Ankara Atmosphere: Receptor Modelling Approach" *International Atomic Energy Agency, III. Research Co-ordination Meeting*, Vienna, Eylül, (1991).
22. G. Hacısalihoğlu, T. İ. Balkaş, M. Arami, İ. Ölmez, **G. Tuncel**. "Sampling and Analysis of Aerosols in the Black Sea Atmosphere" *UNEP/WMO Workshop, Pollution of the Mediteranean Sea By Atmospheric Transport*, pp. 67-82, Monaco, Ekim, (1992).
23. S. G. Tuncel, S. Üngör, M. Yatın, N. K. Aras, **G. Tuncel**. "Characterization and Source Determination of Air Pollution in Ankara" *Proceedings of an International Symposium on Application of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment*, pp. 459-478, Karlsruhe, Mart, (1992).
24. G. Hacısalihoğlu, G. Teksöz, S. Sanin, S. Tuncel, T. İ. Balkaş, **G. Tuncel**. "Karadeniz'e Atmosferden Giren Eser Element Akılarının Belirlenmesi" *Çevre 89, 5. Çevre Bilimleri ve Teknoloji Kongresi, Basılı Tebliğler*, pp. 464-474, Adana, (1989).
25. G. Güllü, İ. Ölmez, T. Balkaş, S. Tuncel, **G. Tuncel**. "Karadeniz Atmosferinde Ölçülen Parçacıkların Kimyasal Kompozisyonu" *İTÜ 1. Hava Kirlenmesi ve Kontrolü Sempozyumu*, pp. 245-257, İstanbul, Mayıs, (1993).
26. M. Yatın, S. G. Tuncel, **G. Tuncel**, N. K. Aras, İ. Ölmez. "Ankara kentinde Hava Kirliliği Kaynaklarının Belirlenmesi" *X. Ulusal Kimya Kongresi*, pp. 160, Bursa, Eylül, (1994).

## EK-1 Yapılacak Harcamalar

Bütçe Kalemi	Gerekçe	Fiyat
<b>Seyahat</b>		
	Örnek toplama, araç kirası	65 000 000
	Örnek toplama, otel parası ve diğer günlük giderler	50 000 000
	<b>Yolluklar toplam</b>	<b>115 000 000</b>
<b>Sarf Malzemesi</b>		
	XRF standartları	120 000 000
	Reaktifler	40 000 000
	Haritalar	40 000 000
	Model, meteorolojik veriler	90 000 000
	AAS, grafit tüp	45 000 000
	IC kolonu	85 000 000
	<b>Tüketim Malları toplam</b>	<b>420 000 000</b>
	XRF için Cd-109 radyisotop kaynak	300 000 000
	GPS (Ground project system) enlem boylam ölçme aracı	65 000 000
	Artım burgusu	25 000 000
	Yakın plan çekim fotoğraf makinası	75 000 000
	<b>Makina, teçizat toplam</b>	<b>465 000 000</b>
<b>Toplam proje bütçesi</b>		<b>1 000 000 000</b>