

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRESEL KİRLİLİKLERİN
TAKİBİNDE KULLANILACAK
YENİ BİYOMONİTÖR BİTKİLER

Erdal ASLANHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BU ÇALIŞMA, AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KORDİNATÖRLÜĞÜNÜN FBA 10-12 NOLU PROJESİYLE DESTEKLENMİŞTİR

KIRŞEHİR
EYLÜL 2012

T.C
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRESEL KİRLİLİKLERİN
TAKİBİNDE KULLANILACAK
YENİ BİYOMONİTÖR BİTKİLER

Erdal ASLANHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ

KIRŞEHİR
EYLÜL 2012

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafındanAnabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Üye.....(İmza)
Akademik Ünvanı, Adı-Soyadı

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.../.../20..

(İmza Yeri)
Akademik Ünvan, Adı-Soyadı
Enstitü Müdürü

TEŐEKKÜR

Çalıőmalarım süresince büyük ilgi, anlayıő ve tecrübelerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Harun ÇİFTÇİ'ye çok teőekkür ediyorum.

Deneysel çalıőmalarımın baőından itibaren bana her aőamada katkıda bulunan değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Ekrem Aktoklu'ya, yine bu çalışmada bana yardımcı olan doktora öğrencisi Çiğdem Er'e teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarım süresince bana destek olan ailemin tüm bireyelerine sonsuz teőekkür ediyorum.

Erdal ASLANHAN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER.....	i
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
TABLolar LİSTESİ	v
KISALTMALAR	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.1.1. Canlılardaki Kurşunun Kaynakları ve Etkisi.....	6
2.1.2. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi.....	8
2.1.3. Canlılardaki Kadmiyumun Kaynakları ve Etkisi.....	9
2.1.4. Canlılardaki Bakırın Kaynakları ve Etkisi.....	10
2.1.5. Canlılardaki Alüminyum Kaynakları ve Etkisi.....	11
2.1.6. Canlılardaki Krom Kaynakları ve Etkisi	12
2.1.7. Canlılardaki Demir Kaynakları ve Etkisi	13
2.1.8. Canlılardaki Mangan Kaynakları ve Etkisi	13
2.1.9. Canlılardaki Çinko Kaynakları ve Etkisi.....	13
2.2. Hava Kirleticiler	14
2.2.1. Havayı Kirleten Katı Maddeler	14
2.2.2. Havayı Kirleten Gazlar-Buharlar ve Sıvılar	14
2.2.3. Biyomonitör Bitkilerin Çevre Araştırmalarında Kullanılması	15
2.2.4. Biyomonitör Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar	19
2.2.5. Bitki Örneklerini Çözme Teknikleri	26
2.2.5.1. Yükseltgeyici Proseslerle Çözme	26
2.2.5.1.1. Kuru Çözme (Dry-ashing)	26
2.2.5.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing)	27
2.3. Analiz Yöntemleri	29
2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	29
2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı	29

2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları.....	30
2.3.3.1. AAS'de Kullanılan Işın Kaynakları	30
2.3.3.1.1. Oyuk Katot Lambaları.....	30
2.3.3.1.2. Sürekli Işın Kaynakları.....	31
2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı.....	32
2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcı.....	33
2.3.4.2. Alev Tipleri.....	34
2.3.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar	36
2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)	36
2.3.6. Dedektör	37
2.3.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı	37
2.3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler).....	38
2.3.8.1. Kimyasal Girişimler	38
2.3.8.2. İyonlaşma Girişimleri.....	39
2.3.8.3. Spektral Girişimler	40
2.3.8.4. Fiziksel Girişimler	41
2.3.8.5. Zemin Girişimleri.....	41
2.4. Analiz Metotlarında Bazı Analitik Terimler	41
2.4.1. Gözlenebilme Sınırları	41
2.4.2. Doğruluk ve Kesinlik	42
2.4.3. Tayin Sınırı	44
2.4.4. Dinamik Aralık	44
2.4.5. Sinyal/Gürültü Oranı	44
2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz	44
2.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması	45
2.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması.....	45
3. MATERYAL VE METOT.....	46
3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler	46
3.2. Bitki Örneklerinin Temini, Hazırlanması ve Çözünürleştirilmesi.....	46
3.3. Bitki Örneklerinin Kuru Yakma Yöntemiyle Analizi.....	46
3.4. Verilerin Değerlendirilmesi	48
4. BULGULAR	49

5. SONUÇ VE ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR.....	81

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi Cihazının Şeması.....	29
Şekil 2.3.2. Bir Oyuk Katot Lambasının Yan Kesiti	30
Şekil 2.3.3. AAS’de Atomlaştırma Sırasında Oluşan İşlem Basamakları	33
Şekil 2.3.4. AAS’de Ön Karıştırmalı Yakıcı.....	34
Şekil 2.3.5. AAS’de Laminer Akışlı Başlık	35
Şekil 3.2. Bitki Örneklerinin Analiz Aşamaları.....	47
Şekil 3.2.1. Bitki Örneklerinin Alındığı Bölgelerin Haritası	48

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Dünya Sağlık Organizasyonunununa Göre Bazı Toksik Metallerin Haftalık Alınabilecek Sınır Değerleri.....	10
Tablo 2.2. Kuru ve Yaş Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması.....	27
Tablo 2.3.1. Alevin Özellikleri.....	36
Tablo 2.3.2. Bazı Elementlerin Farklı Metotlarla Gözlenebilme Sınırları (ng/mL)...	42
Tablo 4.1. İstasyonlardan Alınan Tekrarlı Örneklerdeki Metal Düzeyleri ((µg/g).....	49
Tablo 4.2. Bitki Örneklerindeki Metal Düzeyleri (µg/g, N=4).....	53
Tablo 4.2.1. Sedir İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi	54
Tablo 4.2.2. Gül İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi.....	57
Tablo 4.2.3. Kavak İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi.....	59
Tablo 4.2.4. İğde İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi.....	63
Tablo 4.2.5. Söğüt İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi.....	66
Tablo 4.2.6. Sığır Kuyruğu İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi.....	69
Tablo 4.2.7. Ekinaps İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi ..	72
Tablo 4.2.8. Akçaağaç İçin Farklı İstasyonlar Arası İkili Grup Karşılaştırma Testi..	76
Tablo 5.1. Biyomonitor Potansiyele Sahip Bitkiler.....	79
Tablo 5.2. Tayin Edilen Metallerin Ortalama Düzeylerinin En Yüksek ve En Düşük Olduğu Bitki Örnekleri	80

KISALTMALAR

ADI	: Kabul edilebilir günlük alım
TDI	: Tolere edilebilir günlük alım
RDA	: Tavsiye edilen günlük alım
PTWI	: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
EPA	: Amerikan Çevre Koruma Ajansı

ÖZET

Dünyada ve ülkemizde endüstriyel değişimle birlikte; kontrol edilmeyen endüstriyel atıkların zamanla artmasıyla başta metal ve bileşikleri olmak üzere birçok atık türünde doygunluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Ağır metallerin büyük bir bölümü, biyolojik sistemlerde birikerek etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilirler. Bu nedenle çevresel ve biyolojik örneklerdeki metal ve bileşiklerinin düzeyini takip etmek oldukça önemlidir. Çeşitli spektroskopik ve kromatografik yöntemlerle kirlilikleri ölçmeye çalışan bilim adamları bu ölçümler için biyomonitör canlı organizmalarını da kullanmaktadır.

Çalışmamızda, çeşitli metallerin takibi için kullanılabilir yeni biyomonitör bitkilerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde, Pb için sedir, sığır kuyruğu ve ekinapsın; Al ve Fe için gül ve ekinapsın; Ni için kavak, sığır kuyruğu ve ekinapsın; Zn için kavak, söğüt ve ekinapsın; Mn için kavak ve iğdenin; Cr için söğüt ve ekinapsın; Cu için sedir, sığır kuyruğu ve ekinapsın; Co için ekinapsın biyomonitör potansiyele sahip olduğunu önermekteyiz.

Anahtar Kelimeler: Metal kirliliği, Biyomonitör bitkiler, Ağır metaller, FAAS.

SUMMARY

With Industrial change in our country and the world; as uncontrolled industrial wastes are increasing more and more, the many types of waste such as metals and compounds accumulated and their damage started to have been seen. A large part of heavy metals accumulate in biological systems. In the result of this accumulation, when those elements in living things reach to effective dose, they can cause serious illness or even death. Therefore, the follow-up levels of metal and their compounds in environmental and biological samples are very important. Scientists who try to measure pollutions by using different spectroscopic and chromatographic techniques, use instrumental biomonitors living organisms too.

In this study, It was aimed to determine the variety of metals which can be used to follow the biomonitor plants. In the evaluation of analysis results, we suggest that; for Pb, cedar, beef tail and ekinaps, for Al and Fe; rose and ekinaps, for Ni; poplar, beef tail and ekinaps, for Zn; poplar, willow and ekinaps, for Mn; poplar, spindle, for Cr; willow and ekinaps, for Cu; cedar, beef tail, ekinaps, for Co; ekinaps have biomonitor potential.

Key words: metal pollution, biomonitor plants, heavy metals, FAAS.

1. GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde endüstriyel değişimle birlikte öncelik üretime verilmiş, ancak çevreye bırakılan atıkların çevre ve canlı hayatı üzerine etkileri fazla düşünülmemiştir. Kontrol edilmeyen endüstriyel atıkların zamanla artmasıyla başta metal ve bileşikler olmak üzere birçok atık türünde doygunluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır.

Bu metallerin atmosferde uzun dönemde belirgin bir şekilde artması, çevre ve insan sağlığında önemli tehlikelere neden olmuştur [1-3]. Özellikle son zamanlarda, ekoloji, artık bütün dünyada en popüler bilim dallarından biri haline gelmiş ve bu konudaki araştırmalar gittikçe ivme kazanmıştır [4]. Ekolojinin çeşitli alt dallarından birisi de ekosistem ekolojisidir. Ekosistemin yapısını, işlevlerini, madde ve enerji alınışını, çeşitli madde döngülerini, bozulmasını ve değişimini inceleyen ekoloji koludur [5]. Endüstrileşmenin kaçınılmaz sonuçlarından olan kirlenme, endüstrileşmenin artmasına ve gelişmesine paralel bir seyir izleyerek, bütün dünyada en büyük problemlerden birisi haline gelmiştir. Gerekli tedbirler alınmadığı takdirde, çok uzak olmayan bir gelecekte, biyolojik dengenin bozulacağı, yerkürenin yaşanmaz hale geleceği muhakkaktır [4].

Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı bitkilerin biyomonitor (biyogösterge) olarak kullanılması kabul görmüştür. Bu amaçla kök, gövde, kabuk ve yaprak gibi bitki kısımları çalışılarak ve yaprakların daha iyi sonuç verdiği belirtilmiştir. Böylece biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metal düzeyleri hakkında bilgi alınabilmektedir. Bu sayede, bitkisel organizmaya ilişkin biyomonitor türler eser elementlerin atmosferdeki konsantrasyonlarını araştırmak için kullanılmaktadır. Toprak, su ve havanın analizi için kullanılan analiz metotlarıyla karşılaştırıldığında, biyomonitörlerin kullanılmasının, hem ekonomik olması hem de kaynağa uzak alanlarda bile duyarlı olmaları gibi avantajları vardır. Ağır metallerle kirlenmiş toprakların ucuz temizleme yöntemleri arasında da metalleri yüksek düzeyde absorplayan bitkilerle temizleme anlamında kullanılan biyotemizleme (bioremediation) büyük bir öneme sahiptir.

Ayrıca, jeolojik aramalarda da biyomonitör bitkilerin kullanılması yaygındır. Biyomonitör olarak kullanılan bitkiler metal türlerine göre değişebilmektedir. Bitkilerin biyomonitör olarak değerlendirilmesinde iki ölçüt kullanılmaktadır. Bunlardan ilki: kirlenmiş bölgeden alınan bir bitkideki metal konsantrasyonunun aynı bölgeden alınan başka bir bitkinin metal konsantrasyonundan 10 kat daha büyük olması. İkinci kritere göre ise; kirlenmiş bir bölgeden alınan bir bitkinin metal konsantrasyonunun kirlenmemiş bir bölgeden alınan aynı bitkinin metal konsantrasyonundan 10 kat daha büyük olmasıdır [4].

Bu çalışmada, metallerin takibi için kullanılabilecek yeni biyomonitör bitkiler belirlenmesi amaçlanmıştır. Petlas (Lastik fabrikası çevresi), Ankara yolu, Boztepe ve Karakurt yolu civarından, Sığır Kuyruğu (*Verbascum*), Kavak (*Populus*), Akçaağaç (*Acer*), Ekinaps (*Ekinaps*), Gül (*Rosa*), Sedir (*Cedrus libani*), İğde (*Elaeagnus angustifolia*) ve Söğüt (*Salix*) gibi bölgede yetişmekte olan bitki türlerinin yaprakları temin edildi. Örneklerin alınma noktalarının seçiminde, kirletici endüstri kaynakları, yerleşim alanı ve trafikteki yoğunluk dikkate alınmıştır. Örnekler kuru kül etme metodu ile çözünürleştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle analiz edilmiştir. Farklı istasyonlar arasındaki sonuçlar istatistikî testlere tabi tutularak çalışılan bitkilerin metaller için biyomonitör potansiyelleri değerlendirilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metaller

Yoğunluğu 5 g/cm^3 , den büyük olan metaller ağır metaller olarak adlandırılır. Ağır metallere örnek olarak Cu, Fe, Zn, Pb, Hg, Co, Mn, Cr, Se, Ni ve Cd sayılabilir. 60'tan fazla element ağır metal olarak kabul edilir [6,9]. İnsan vücudu için mutlak gerekli olan ve olmayan metaller, başta besinler olmak üzere diğer bazı yollarla (su, hava gibi) alınmaktadır. Böylece "vücut metal yükü" oluşmakta; bazıları ise (alüminyum, kurşun ve kadmiyum gibi) yaş ile birikerek vücuttaki konsantrasyonları artmaktadır. Doğada bulunan kadmiyum (Cd), krom (Cr^{+6} formu), civa (Hg) ve kurşun (Pb) gibi ağır metaller, canlılar için mutlak gerekli olmayıp eser miktarları bile toksik etki gösterirken, bakır (Cu), krom (Cr^{+3} formu), demir (Fe), mangan (Mn), molibden (Mo), çinko (Zn) ve nikel (Ni) gibi ağır metaller canlılar için belli bir doza kadar gereklidir. Bu elementler "iz" veya "eser" elementler olarak adlandırılırlar. Ağır metallerin büyük bir bölümü, biyolojik sistemlerde birikim yapar. Birikim sonucu, canlıların bünyesinde yoğunlaşan bu elementler, etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilirler [10-18].

Amerika'da 1970 yılında EPA tarafından yapılan "Temiz Hava Antlaşması" (Clean Air Act) ile 3 metal tehlikeli, 5 metal de tehlikeli olabilir olarak kabul edilmiştir. Civa, kurşun ve berilyum ilk gruba, baryum, çinko, kadmiyum, kalay, mangan ve vanadyum ise ikinci gruba dahildir [19].

Son hesaplamalara göre, şu ana kadar yaklaşık olarak 0,5 milyon ton Cd, 20 milyon ton Pb, 240 milyon ton Cu, 250 milyon ton Zn çıkarılmış ve bu ağır metaller biyosferde birikmiştir. Antropojenik orijinli olarak ağır metal birikimi, hiç de azımsanmayacak bir düzeydedir [4].

Günümüzde endüstrileşme ve teknolojik gelişmelere paralel olarak, petrolün devreye girmesi, petrokimya tesisleri, çeşitli kimyasalların üretimi ve çeşitli sınıai alanlarda kullanımı gibi nedenlerle zararlı kimyasal maddelerin atmosferdeki

düzeyleri çok daha fazlalaşmaktadır [20]. Hava kirliliğini oluşturan kaynakların başında yerleşimlerde ısınma için kullanılan yakıtlar, endüstri, enerji sağlama ve ulaşım araçları gelmektedir [21-24].

Kimyasal maddeler, ortama verildiği noktada kalmazlar. Aktif ve pasif hareketlerle hava, su, canlı sistem ve toprakta dağılırlar. Canlılardaki dağılım, söz konusu canlının hayatı ve canlı olarak ulaştığı organizasyon aşamasıyla yakından ilişkilidir [14].

Havaya yayılan ağır metaller, sonuçta karasal ortama ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar [7].

Türkiye’de endüstriyel faaliyetler, motorlu taşıtların egzoz gazları, maden yatakları ve işletmeleri, tarımda gübreleme ve ilaçlama gibi pek çok etken, ağır metal kirliliğinin nedenleri arasında yer alır [25-28].

Kimyasalların bilimsel ilgi odağı olmasında; çevrede birikme özelliği, toksisite potansiyeli, toksik olma olasılığı ve vücutta uzun süre varlığını sürdürmesi gibi özellikler önemlidir [14].

Endüstri, tarım veya ulaşım gibi kullanımlardan gelen zararlı maddeler ya doğrudan toprağa ulaşır, ya da hava veya su yolu ile toprağa gelirler. Bu zararlı maddeler, yalnız ürünlerin verim ve kalitesinin düşmesine değil, aynı zamanda topraktan taban suyuna geçerek veya bitkinin bünyesinde birikerek ve onların kullanımıyla tekrar insanlara ulaşırlar. Kısa dönemde etkileri hemen görülmesi bile, bu zararlı maddelerin sürekli vücuda alınmaları ve vücutta birikmeleri sağlığa oldukça zararlıdır [4].

Toprak, su ve havada, değişik oranlarda bulunabilen ağır metaller, belirli konsantrasyonlardan sonra kirliliğe yol açarlar. Ağır metallerin çevreyi kirleten unsurların başında gelmesi ve bu kirliliğin tehlikeli boyutlara ulaşması, çalışmaları

bu yöne kaydırmış ve çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bilim adamları bu çalışmalarını sırasında ağır metallerin çevreye hangi kaynaklardan yayıldığını, havada, suda ve toprakta hangi oranda bulduklarını, bitkiler, hayvanlar ve insanlarda ne gibi zararlara neden olduklarını ve hangi konsantrasyonlarda toksik etki yaptıklarını araştırmışlardır [4].

Havada bulunan partiküllerin % 0.01 - 3'ünü, sağlık yönünden çok toksik etkiler gösteren eser elementler oluşturur. Bunların sağlık yönünden önemi, insan dokularında birikime uğramalarından ve muhtemel sinerjik etkilerinden kaynaklanmaktadır. Havadan solunum yolu ile alınan partiküllere ek olarak, yiyecekler ve içilen su aracılığı ile de önemli miktarda metalik partiküller vücuda alınmaktadır [29]. Kirletici partiküllerin en olumsuz yönü toksik ve kanserojen etkilere sahip ağır metal taşıyıcılığıdır [22]. Pb, Cd, Ni, Cr gibi ağır metaller, insan ve hayvanlar için toksiktir [30].

Birleşmiş Milletlerin ağır metallerle ilgili protokolüne göre, özellikle kadmiyum, kurşun ve cıvanın 1990'lı yıllardaki düzeylere düşürülmesi karara bağlanmıştır. Bu protokol, endüstriyel kaynaklardan (demir-çelik endüstrisi vb.), yanma işlemlerinden (enerji üretim tesislerinden, taşıtlardan), pestisit, floresan lambalar, ölçüm aletlerinden (termometre, barometre vb.), dış dolgusu olan amalgamdan ve çeşitli boyalardan metal yayılımını kesmeyi amaçlamıştır [31].

Çevresel bir kimyasal etkisinde, deri, akciğer veya gastrointestinal sistem yoluyla vücuda girer. Ancak, çevresel kirleticilerin vücutta kalma eğilimi yüksektir. Bunun nedenlerinden birisi bunların çoğunun lipofilik oluşudur [14].

Çevresel kirleticilerin birikimi, onların depolanmasının farklı mekanizmalara, meteorolojik koşullara ve bir bölgeden diğerine değişen başka faktörlere bağlı olması nedeniyle çok karmaşıktır. Bu metallerin çözünürlükleri, emilimleri, taşınmaları ve kimyasal reaktivitelerine göre insan vücudunda farklı özellikte toksisite gösterirler. Özellikle nörotoksik, hepatotoksik ve nefrotoksik etkiler görülür. Toksisite, metallerin proteinlerdeki sülfidril grubuna bağlanması sonucu oluşur. Bu da bu

proteinin işlevlerinin inhibisyonuna ve yapısının bozulmasına neden olur [32]. Metallerin enzimlerin ligand gruplarıyla ilişkisi, onların toksisitelerini ve enzimlerin çalışmalarını engeller [13]. Bunların yanında aşırı metal, serbest radikallerin ve reaktif oksijen türlerinin oluşumunu uyarır [33].

2.1.1. Canlılardaki Kurşunun Kaynakları ve Etkisi

Kurşun; hava, su ve toprak yoluyla; besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren son derece zehirleyici özelliklere sahip ve endüstride de en çok kullanılan metallere aittir. Endüstride çok kullanılmasının nedenleri arasında ise; erime noktasının düşük olması, kıymetli alaşımlar meydana getirmesi, yumuşak ve dövülebilir olması sayılabilir. Günümüzde Pb yayan kaynaklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Benzine ilave (yakın zamanda kaldırıldı),
- Akü üretimi ve benzeri metal sanayi,
- İçme suyu şebeke boruları,
- Kalay kurşun alaşımlı kaplar,
- Gıda için kullanılan teneke kutularının lehimlenmesi,
- Pb temelli boyalar (1940'a kadar duvar iç boyalarında beyaz yağlı boya= $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$),
- Seramik sır tabakası (SiO_2 'e PbO katkı olarak).

Kurşunun insanlarda kan enzimlerinin değişmesine, hiper aktiviteye ve nörolojik hastalıklara neden olduğu bilinmektedir [34]. Son zamanlarda Pb'nin beyinde birikerek toksik etki gösterdiği ve hatta IQ değerinin düşmesine de neden olduğu rapor edilmiştir [35]. Kurşun aşırı toksik olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından 0.025 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [36].

Pb zehirlenmesinin belirtilerinden olan kansızlık, karın boşluğunda sancı, nöropati, verimsizlik ve komadan eski çağlardan beri (Hippocrates ve Nikander) söz edilmiştir.

Ağız yoluyla alınan Pb'nin absorpsiyonu, insanlarda % 5-10 civarındadır. Ancak bu oran 8 yaşına kadar olan çocuklarda ise % 50 daha fazla olabileceği belirtilmiştir [35]. Koyun ve tavşanlarda bu daha da azdır (% 1.3±0.8). Solunumla alınan Pb'nin ise % 30-70 civarında bir kısmı absorplanır ve partikül çapları çok küçük olması halinde bu oran daha da büyür. Ayrıca Pb deriden difüzyonla da kana geçer. Kana geçen Pb'nin % 99'u eritrositlerde % 1'i ise serum ve plazmada toplanır. Plazmadaki Pb konsantrasyonu direk beyin, akciğer, dalak, böbrek, diş ve kemiklere geçtiğinden toplam kandakinden daha tehlikelidir. Kandan yumuşak dokulara Pb transferinin hızı yavaş olup 4-6 hafta civarındadır. Kanın Pb konsantrasyonu sadece 3-5 haftalık alınan Pb'yi yansıtır ve kronik Pb göstergesi olarak kullanılamaz. Kurşunun kemiklerde kalma süresi 30 yıla kadardır. Pb'nin plental bariyerini geçtiği ve gebelik süresinin 12. haftasından itibaren doğuma kadar bebeğe geçtiği rapor edilmiştir. Pb'nin % 99'dan fazlası iskelet kemiklerinde çözünmeyen fosfat bileşikleri şeklinde toplanır.

Alınan Pb'nin absorpsiyonu ve alıkonulması diyetdeki Ca, P, Fe, Cu ve Zn miktarlarıyla büyük oranda etkilenir. Ca ve P'nin normalden az alınması vücut dokularında Pb'nin alıkonulmasını artırır. Fe yetersizliği olan farelere aşırı Pb içeren içme suyu verildiğinde Pb'nin toksik belirtileri gözlenmiş ve dokularındaki Pb konsantrasyonları kontrol grubuna göre 20 kat artmıştır. Co ve Mn eksikliğinin Pb absorpsiyonuna etkisi Fe'den çok az, Cu eksikliğinin ise Pb absorpsiyonuna etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Ancak, % 0.5 gibi çok yüksek Pb seviyeleri plazmanın Cu seviyelerini azaltmıştır. Absorplanan Pb kana geçer, kemiklere ve vücudun sık dokularına ulaşır ve çok küçük oranda dışkı ve diğer yollarla atılır. Yetişkin bir insan tarafından dışkı ve idrarla atılan Pb miktarının günde 0.03-0.32 mg olduğu belirtilmiştir. Kemiklerdeki Pb'nin hareket edebilmesi ve kana karışması, hamilelikte, travma (yara, sarsıntı) ve enfeksiyon gibi bazı fizyolojik baskı durumlarında meydana gelir. Pb zehirlenmesinin yavaş şekli sinirliliğe ve zihinsel depresyona neden olur. Daha ciddi durumlarda ise, kalıcı sinir, beyin ve böbrek tahribatı meydana gelmektedir. Pb biyokimyasal tepkimelere zarar vererek hemoglobindeki Fe içeren hem grubunu çıkarır ve böylece kronik Pb zehirlenmesi kansızlığa da neden olur. Çocukların Pb toleransı daha düşük olduğundan, Pb'nin merkezi sinir sistemine zararı çocuklarda daha fazladır [37].

İnsan ve hayvanların metalleri alma kaynağı genellikle yedikleri gıdalar olup gıdalara da söz konusu metaller toprak ve su yoluyla geçmektedir. Canlılar için ppm düzeyinde toksik olan Pb' nin biyolojik örneklerdeki konsantrasyonları genellikle ppb düzeyindedir. Kurşunun vücutta toplanarak kronik zehirlenmeye neden olması, bu elementin yiyeceklerdeki ve sudaki miktarlarının tayinini önemli kılmıştır [34, 38].

2.1.2. Canlılardaki Nikelin Kaynakları ve Etkisi

Nikelin alerjiye neden olabilmesi ve kanser ile bazı inorganik nikel bileşikleri arasındaki potansiyel ilişki bu metalin gıda ve diğer çevre örneklerindeki konsantrasyonlarının tayinine olan ilgiyi arttırmıştır [39]. “İnsanlarda Ni Karsinogenleri Üzerine Uluslararası Komite (ICNCRM)” tarafından 1990’ da yayınlanan bir raporla [40] ilgili olarak “Uluslararası Kanser Araştırma Kurumu (IARC)” aşağıdaki kararları vermiştir.

1) Nikel sülfat ve nikel sülfür bileşikleri ile akciğer ve geniz kanseri arasında bir ilişki için yeterli kanıt vardır.

2) Nikel ve nikel alaşımları ile ilgili olarak benzer bir ilişki için yeterli kanıt henüz yoktur.

3) Metalik nikel, alaşımları ve çeşitli nikel tuzlarını içeren Ni bileşiklerinin karsinogen olmasına ilişkin hayvansal deneylerde sınırlı kanıt vardır.

İçme sularında müsaade edilen maksimum Ni konsantrasyonu Avrupa Birliği ülkeleri için 50 ppb olup Dünya Sağlık Örgütü (WHO) bunu 70 ppb olarak sınırlandırmıştır. Böyle çok düşük Ni konsantrasyonlarının tayini için en çok kullanılan metod grafit fırınlı AAS'dir. Ancak çoğu matrikste majör veya minör düzeyde bulunabilen Ca, K, Mg ve Na elementleri alevsiz AAS'de önemsenecek düzeyde girişim yaparlar [41, 42]. Bu nedenle girişimlerin daha az olduğu alevli AAS ile Ni tayininde duyarlılığı arttıracak metodlara büyük bir eğilim vardır.

2.1.3. Canlılardaki Kadmiyumun Kaynakları ve Etkisi

Kadmiyum ilk defa 1817 yılında Almanya'da Friedrich Stromeyer tarafından keşfedildi. Kadmiyum doğada serbest olarak çok az bulunur. Kadmiyumun büyük bir bölümü çinko ve kurşun üretimi sırasında ara madde olarak elde edilir. Kadmiyum paslanmaya karşı dayanıklı ve çakı ile kesilebilecek yumuşaklıkta olması nedeni ile metal endüstrisinde tercih edilmektedir. Endüstride kaynak ve lehim olarak, elektrikli kaplama işlerinde, çeşitli metallere (nikel, gümüş, bakır) alaşım oluşturulmasında, cam sanayisinde kullanılan boya ve pigmentlerin üretiminde (CdS sarı pigment olarak kullanılır), nükleer reaktörlerde nötron tutucu olarak, kuru bataryalarda katot olarak ve uçak sanayinin çeşitli kollarında kullanılmaktadır.

Kadmiyumun insanlar tarafından alımı mesleki alım dışında en çok gıdalar yoluyla olmaktadır. Kadmiyum bakımından zengin olan gıdalar insan vücudundaki kadmiyum konsantrasyonunu arttırabilir. İnsanlar sigara içtiklerinde, yüksek miktarda kadmiyuma maruz kalırlar. Tütün dumanı kadmiyumu akciğerlere taşır, kan da vücudun diğer kısımlarına taşır. Vücudun bu kısımlarında toksik etkiye neden olabilir. Kadmiyum ilk olarak karaciğere kan yolu ile taşınır. Daha sonra kompleks oluşturmak için proteinlerle birleşerek böbreklere taşınır ve böbreklerde birikerek filtreleme mekanizmasına zarar verir. Bu da, gerekli proteinlerin sentezini engeller ve şekerin vücuttan atılmasına sebep olur ve sonuçta da böbrek rahatsızlığına neden olur. Kadmiyumun böbreklerde birikmesinden önce insan vücudundan atılması çok uzun bir süre almaktadır. Endüstrinin yoğun olduğu bölgelerde yaşayan insanlarda kadmiyumu soluduklarından dolayı akciğer rahatsızlıkları görülebilir ve hatta ileri vakalar ölümle dahi sonuçlanabilir. Yine soluma yoluyla alınan kadmiyum akut ve kronik zehirlenmelerle birlikte solunum güçlüğü çekilmesine de neden olur.

Kadmiyum müsaade edilen değerlerin üzerinde alındığında ayrıca; ishale, karın ağrılarına, ciddi kusmaya, kemik kırılmasına, üreme bozukluklarına, kısırılık ihtimaline, merkezi sinir sisteminin yıpranmasına, bağışıklık sisteminde hasara, psikolojik bozukluklara, DNA'da hasara ve kanser olma ihtimaline neden olmaktadır

[43, 44]. Cd kanserojen olup geçici olarak haftalık tolere edilebilen alımı Dünya Sağlık Örgütü tarafından 0.007 mg/kg vücut ağırlığı olarak önerilmiştir [36]. Bütün bu nedenlerle Dünya Sağlık Örgütü haftalık geçici olarak Cd alımını 50 µg ile sınırlamıştır [36]. Dünya sağlık organizasyonunun ilgili kuruluşlarına göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Dünya sağlık organizasyonununa göre bazı toksik metallerin haftalık alınabilecek sınır değerleri

Element	70 kg lık bir insan için haftalık alınma sınırı (PTWI)	1988-93(WHO)
metil-Hg	231 µg geçici	32.9 µg/gün
Hg	350 µg geçici	50 µg/gün
Cd	350 µg geçici	49 µg/gün
As	1040 µg geçici	140 µg/gün
Pb	1750 µg geçici	250 µg/gün
Al	490 mg	70 mg/gün
Ni		350 µg/gün-TDI
Cr		50-200 µg/gün-RDA
Cu		2-4 mg/gün –ADI
Zn	1960 mg	17.5 mg/gün
Ca		800 mg/gün-RDA
Mg		300-350 mg/gün-RDA
Na		1100-3300 mg/gün-RDA

ADI: Kabul edilebilir günlük alım

RDA: Tavsiye edilen günlük alım

TDI: Tolere edilebilir günlük alım

PTWI: Haftalık geçici olarak alınabilen miktar

2.1.4. Canlılardaki Bakırın Kaynakları ve Etkisi

Bakır insan vücudundaki otuzdan fazla enzimin bir bileşeni olarak bütün canlılar için gereklidir. Çeşitli ülkelerin ilgili otoriteleri tarafından günlük tavsiye edilen bakır miktarı 3 yaşına kadar olan çocuklar için 0,34 mg, 5 ile 8 yaş arasındakiler için 0,44 mg, yetişkinler için 0,9 mg, emziren anneler için 1,3 mg olarak belirlenmiştir. Sağlıklı yetişkinler için günlük üst sınır 10 mg’ dır. Büyük

şehirlerin su şebekesi borularının bakırdan yapıldığı içme suları özellikle küçük çocuklar için aşırı bakır alınmasına neden olunabilir. Bakır bileşiklerinin (özellikle CuSO_4) büyük miktarının alınması sinir sistemi, karaciğer ve böbreğe zarar vermesi sonucu ölüme neden olabilir. Bazı çalışmalarda aşırı bakırın kalp damar hastalıklarına neden olduğu kan basıncını arttırdığı gözlenmiştir. Bazı çalışmalarda ise bakır eksikliğinin kalp damar hastalığına neden olduğu rapor edilmiştir. İçme sularında yüksek bakır düzeyleri kusma, karın ağrısı, bulantı, ishale neden olduğu belirtilmiştir. Bakırın kanserde bir rol alıp almadığı ise bilinmemektedir [45].

Bakır vücutta ince bağırsakların üst kısmında emilir. Kana geçen bakır önce albüminde ve bir miktarı da amino asitlerde yer alır. Plazmada azalır, plazma ve eritrosit arasında dağılmış olur. Bu arada alınan bakırın en büyük kısmı karaciğerde depo edilir. Bir kısmı da diğer dokulara dağılır. Karaciğere albümin ve yüksek orana kadar amino asitlerden kolayca verilen bakır seruloplazmin sentezini artırır. Seruloplazmin, gereği kadar plazmaya salgılanır. Fakat bakırın albümin ve aminoasitlerin verdiği kadar kolaylıkla dokulara veremez, bakırlı enzimlere aktarılır. Bu da onun taşımacılık görevi olduğunun açık ifadesidir. Seruloplazmin karaciğer ve kimi dokularda yakılır. Vücuda giren bakırın tutulması dokuların ihtiyacı ile ilişkilidir. Genellikle vücuda giren bakırın %80-95'i atılır.

2.1.5. Canlılardaki Alüminyum Kaynakları ve Etkisi

Oldukça hafif ve kolaylıkla şekillendirilebilen birçok uygulaması olan bir metaldir. Yer kabuğunda yaklaşık % 8 oranında bulunur. Asit yağmurları alüminyumun biyoloji sistemler tarafından alınmasını arttırmaktadır. Asit yağmurları ile toprakta ve kayalarda doğal olarak bulunan alüminyum eritmektedir. Bu şekilde alüminyumlu bileşikler toprağa ve suya geçebilmektedir. Alüminyumun birçok alanda kullanımı bulunmaktadır. Bakır, çinko, magnezyum ve manganez gibi elementlerle alaşımlar yapmaktadır. Alüminyum alaşımları, hava taşıtlarında, roketlerde, arabalarda, kamyonlarda ve inşaat malzemesi olarak kapı ve pencerelerin yapısında kullanılmaktadır [46].

İnsanlarda normal fizyolojik durumlarda 5-10 mg alüminyum günlük beslenme ile alınır. Bu miktarın tamamı glomerulusdan süzülerek atılır. Alüminyum vücuda fazla miktarda alındığında ya da bir böbrek yetmezliği durumu söz konusu olduğunda kanda birikerek albümin gibi proteinlere bağlanırlar. Proteinlere bağlandıktan sonra vücut içinde hızla dağılırlar. İnsanlarda alüminyum kemikler ve beyin olmak üzere iki önemli bölgede birikir. Kemiklerde alüminyumun, mineralizasyon bölgesinde kalsiyumun yerini alır ve normal osteoid oluşumuna zarar verir. İlâveten kemiklerdeki kalsiyumun kana geçmesine de engel olur. Vücuda fazla miktarda alüminyum alan ya da bir böbrek yetmezliği olan bireylerin serumlarında alüminyum düzeyi 6 ug/L'yi asar [46]. Alüminyum bitkiler için de toksik olabilir. Kök uçlarında düzenleyici mekanizmalar üzerinde etkili olur. Aktin ve mikrofilamentlerin oluşumunu önler. Apikal dominansın kaybına sebep olur.

2.1.6. Canlılardaki Krom Kaynakları ve Etkisi

Krom, paslanmaz çelik üretiminde, krom kaplamalarda, bir tekstil boyası olarak derinin boyanmasında, temizleme solüsyonu olarak ve soğutma sistemlerinde korozyon önleyici olarak fazlaca kullanılır. Topraktaki konsantrasyonu 15–100 µg/g olabilir. Toprakta bulunan Cr çoğunlukla çözünmez haldedir. Nadiren rastlanan Cr⁺⁶, toksik formudur. Sık rastlanılan sekli olan Cr⁺³'ün toksik etkisi yoktur.

Oksijen varlığında yüksek sıcaklığa tabii tutulmak ve elektriksel kaplamalarda yüksek voltaj Cr⁺³'ü Cr⁺⁶'ya dönüştürebilmektedir. Cr⁺⁶ buharının solunması, nazal epitel hücrelerine zarar vermekte ve akciğerlerde skuamöz hücre karsinomlarına sebep olmaktadır. Cr⁺⁶ yağda iyi çözülebilir ve membranlardan geçebilir. Diğer yandan Cr⁺³ ise yağda pek iyi çözülmez ve biyolojik membranlardan geçemez. Cr⁺⁶ hücreye alındıktan sonra indirgenerek bilinen bir toksikliği olmayan Cr⁺³'e çevrilir. Bu nedenle krom zehirlenmesinin teşhisinde Cr⁺⁶'nın biyolojik örneklerde ölçülmesi anlamlı değildir [46].

2.1.7. Canlılardaki Demir Kaynakları ve Etkisi

Demir yerkürenin en temel (kütle olarak % 34.6) elementi olup en fazla kullanılan metaldir. Araba ve gemilerin, binaların yapısında kullanılır. Çelik en sık rastlanılan demir alaşımıdır. Akut demir zehirlenmesi genellikle çocuklarda kazayla fazla miktarda alınması şeklinde görülür. 0,5 gramdan fazla demirin yenmesi gastrointestinal yolun yüzeyini kaplayan epitel hücrelerini tahriş eder ve hepatik siroza yol açabilir. Klinik semptomları arasında mide bulantısı ve kusma, abdominal ağrı, ishal yer alır [46].

2.1.8. Canlılardaki Manganez Kaynakları ve Etkisi

Manganez tuğlalarda kullanılan birleştirici bir pigmenttir. Demir ve çelik üretimi için gereklidir. Düşük maliyetli paslanmaz çeliğin üretiminde ve metal alaşımlarda korozyon önleyici bir ajan şeklinde kullanılır. Cam malzeme temizleyicisi olarak kullanılır. Motorda sürtünmeyi azaltmak amacıyla benzine ilave edilebilir. Bu alanlara ilaveten boya ve parlaticılarda da sıkça bulunan bir pigmenttir. Bu metali içeren toza, yoğun olarak maruz kalmış insanlarda zehirlenme görülür. Bu duruma tuğla imalatı ya da parçalamasıyla uğraşanlarda ya da madenlerde Mn alaşımlarını parçalayanlarda rastlanır. Yetişkinlerde serum veya plazma Mn düzeyi 0,4-1,1 ng/ml, tam kan düzeyi ise 7,7 -12,1 ng/ml arasındadır [46].

2.1.9. Canlılardaki Çinko Kaynakları ve Etkisi

Çinko çelikte olduğu gibi metalleri korozyona karşı korumak amacıyla galvanizlemede ve çeşitli alaşımlarda otomobil endüstrisinde kalıp aşamasında ve pillerde kullanılır. İnsanlar için çinko gerekli bir elementtir. 3000 kadar proteinin yapısında olduğu tahmin edilmektedir. Sığır, domuz ve kümes hayvanları gibi hayvansal proteinlerin çoğunda bulunur. Vücut için faydalı bir metal olsa da fazla miktarda alınması zararlıdır. Aşırı miktarda çinko emilimi, demir fonksiyonlarında azalmaya ve bağışıklık sisteminde hasara sebep olur [46].

2.2. Hava Kirleticiler

Hava kirleticileri; katı maddeler, gazlar-buharlar-sıvılar ve fotokimyasal pus (smog) olarak üç grupta toplamak ve incelemek mümkündür [46].

2.2.1. Havayı Kirleten Katı Maddeler

Hava kirliliğini yaratan katı maddeler çapları 0.05-20 mikron arasında olan ve havada asılı olarak bulunabilen taneciklerdir. Bunların arasında; toz (\varnothing 20-2 mikron), kil ($\varnothing < 2$ mikron) gibi topraktan yüzeylerden gelen katı maddeler, uçucu küllerden (kömür külleri vb.) sanayi ve baca atıklarından kaynaklanan Ca, Mg, Na, Fe, Cu, Zn, Mn, Pb gibi elementler veya bunların birleşikleri ile radyoaktif tozlar (linyit kömürü küllerinden vb.) ve fosil yakıtların tam yanmamasından kaynaklanan is (hidrokarbonlar, C ve H kökleri) de bulunmaktadır [46].

2.2.2. Havayı Kirleten Gazlar-Buharlar ve Sıvılar

Tam yanmayan her organik madde havaya çıkardığı is ve CO ile kirletir. Ancak, özellikle fosil yakıtların tam yanması ile çıkan gazlar ve tozlar da havayı kirletmektedir. Fosil yakıtlardan çıkan gazlar (CO, CO₂, SO₂, NO_x, CH₄, H₂S) ile kimya sanayiinden gelen (F ve Cl vb.) gazlar çok yoğun hava kirleticileridir. Havaya verilen Cl ve NO_x gazları ozonu parçalanması yeryüzünden 20-25 km yükseklikte en yoğun olarak bulunan ozon tabakasının incelmeye ve delinmesine yol açmaktadır. Havadaki nemin yoğunlaşması (soğuma sonucunda) kirletici gazların ve buhar halindeki kirleticilerin şebnem, sis, yağmur, kırağı ve kar ile bitki, toprak vb. yüzeylere inmesine sebep olmaktadır. Sıvı veya kar haline dönüşmüş hava nemi bir yandan asit yağışlarına sebep olurken, havadaki asılı katı maddeleri de bitki ve toprak yüzeyine indirmektedir [46].

2.2.3. Biyomonitör Bitkilerin Çevre Araştırmalarında Kullanılması

Bitkiler yapılarındaki metalleri, büyük oranda havadan absorplayabildikleri gibi, kökleri yardımıyla da toprak ve sudan da alabilirler. Bu nedenle; yaprak, dal, kök ve kabuk gibi bitki kısımlarının metal konsantrasyonlarının toprak, su ve havayı içeren çevrenin kirlenmesinin göstergesi olarak kullanılması biyomonitör (biyogösterge veya biyoizleme) olarak adlandırılmaktadır. Bu kapsamda; kantitatif bilgi verenler biyomonitör, çevrenin kalitesi konusunda kalitatif bilgi veren organizmalar biyoindikatör olarak tanımlanmaktadır [47]. Toksik metallerin insan vücuduna girmeleri toprak, su ve solumayla olur. Bu metallerin solunumla kana geçmesi beslenme yoluyla alınanlara oranla daha büyük olduğu bilinmektedir. Fakat hava örneklerinde metal tayini üzerinde yapılan çalışmalar toprak ve su gibi diğer çevre örneklerine göre daha azdır. Bunun nedeni hava örneğini almadaki zorluk ve metallerin havadaki konsantrasyonlarının düşük olmasıdır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için metallere duyarlı bitkilerin biyomonitör (biyogösterge) olarak kullanılması son zamanlarda büyük ilgi görmektedir. Bu amaçla gövde, kök, kabuk ve yaprak kullanılmıştır ve yaprak analizlerinin daha iyi sonuç verdiği belirlenmiştir. Biyomonitör bitkilerin toksik metal analizleri yapılarak toprak, su ve havadaki toksik metallerin risk düzeyi hakkında bilgi alınabilir. Ayrıca Metal-bitki ilişkisini bilmek, çevre güvenliği için önemli olduğu gibi, iz elementlerin besin zincirine girmeleri riskini azaltacaktır [48]. Mantarlar, likenler, yüksek bitkilerin ağaç kabukları, yaprakları, dalları gibi bitki materyalleri, yıllardır metal kirliliğinin birikmesinin ve dağılımının belirlenmesinde kullanılır [49]. İlkel bitkiler, özellikle karayosunları ve likenler, yüksek ağır metal biriktirme kapasitelerinden dolayı kentsel kirlilikte monitör bitki olarak kullanılırlar [50]. Son on yılda, basit yapılı bitkiler özellikle yosunlar ve likenler, ağaç kabukları, yaş halkaları ve yüksek yapılı bitkilerin yaprakları, metal kirliliğinin dağılımı ve birikimini araştırmak için kullanılmaktadır. Yüksek yapılı bitkilerin ise tek yıllık olanlarından ziyade, çok yıllık ve herdem yeşil kalanları tercih edilmektedir. Böylece kirliliğin yıllık veya kısa dönemli değişimleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Topraktaki ağır metal kirliliğinin izlenmesinde farklı ülkelerde farklı bitki türleri kullanılmaktadır. Örneğin Norveç’de *Hylocomium splendens*, Almanya’da *Pleurozium schreberi*, *Scleropodium purum*, *Hypnum*

cupressiforme ve *Hylocomiumsplendens*, Polonya ve Amerika'nın çeşitli bölgelerinde *Populus nigra*, Bulgaristan'da *Populus nigra var. nigra*, ülkemizde ise *Pinus nigra* subsp. *pallasiana*, *Elaeagnus angustifolia* ve *Robinia pseudacacia* kullanılmaktadır [51]. Vasküler bitkilerin yaprakları 1950'lerden beri bu amaçla kullanılmaktadır. Son yıllarda gelişmiş (yüksek) bitkilerin yapraklarının karasal çevrede ağır metal kirliliği için biomonitör olarak kullanılmasında artış gözlenmektedir [52-58].

Bitki bünyesine ulaşan ağır metaller, bitkilerin fizyolojik aktivitelerini engellemekte, verimliliklerini azaltmakta ve ölümlerine neden olmakta, dolayısıyla ürün kalite ve miktarının azalmasına yol açmaktadırlar. Bitkilerin ağır metal toksisitesine karşı toleransları; bitki türüne, elementin çeşidine, strese maruz kalma süresine ve strese maruz kalan doku veya organın yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle, ağır metalin tür ve miktarı, yarayışlılığı, zararın şiddeti ve çeşidi, ayrıca zarar oluşum sürecinin bilinmesi, bitkilerin gelişimi ve canlılığı açısından oldukça önemlidir [59]. Toprakta bulunan toksik metaller, bitkilere de olumsuz etkilerde bulunmaktadır. Tüm bitkiler, çevresinde bulunan toksik metallere karşı onların konsantrasyonlarına göre cevap verirler. Bu toksikliğin düzeyi ve semptomları; bitkinin türüne, ağır metalin ne olduğuna, formuna ve konsantrasyonuna göre farklılık gösterir. Ağır metal akümüasyonu toprakta kg başına; 1 mg Cd, 150 mg Pb, 100 mg Zn ve 20 mg Cu'dır. Ağır metallerin uluslararası kritik toksisite değerleri, kadmiyumda 0,8 - 1,5 mg, kurşunda 50-100 mg, çinkoda 100-200 mg ve bakırda 30-60 mg/kg olarak kabul edilmektedir. Bitki dokularında özellikle yaprak ve köklerde metal içerikleri gram başına; 5-10 µg Cd, 20-35 µg Pb, 200-300 µg Zn ve 15-20 µg Cu'dan yüksek olursa, tüm bitkide bazı zararlar görülebilmektedir [60]. Çeşitli araştırmacılar, farklı bitkileri farklı kirletici elementler açısından biyoindikatör olarak kullanmışlardır [61]. Örneğin *Populus alba* topraktaki, Cd, Zn ve As metal kirliliklerini göstermek için uygunken, Pb ve Cu kirlilikleri için uygun bir biyomonitör değildir. Aynı bölgede bulunan meşelerde Cd ve Zn birikimine rastlanmamıştır [47]. Belirli bitki türleri, özel kirleticilere çok duyarlıdırlar ve bu özel kirleticilere spesifik cevap verirler. Bitkiler, ayrıca hava kirleticileri için bioakümülatif olarak kullanılır. Bunların dokularının analizleriyle

ise, bu kirleticilerin çevrede bulunan konsantrasyonları bulunabilir [23, 62]. Toprak kirliliği, su kaynaklarının ve tüm canlı hayatının kirlenmesi açısından çok büyük önem taşımaktadır. Topraktaki kimyasalların bitkiye geçmesini sağlayan dört ana yol bulunmaktadır:

1. Kök tarafından alınması
2. Çevre havadan buharların alınması
3. Bitki ve yapraklara konan tozların kütikuladan nüfuz etmesi
4. Havuç gibi bazı bitkilerin yağlı hücreleri aracılığı ile alınması

Herdem yeşil (evergreen) ve yaprak döken ağaçlar (deciduous), havadaki ağır metal kirliliği teşhisinde kullanılırlar. Geniş yapraklı ağaç türleri metal kontaminasyonuna daha duyarlıdır. Örneğin *Betula pendula*, *Fraxinus excelsior*, *Sorbus aucuparia*, *Tilia cordata*, *Malus domestica*, *Salix alba*, *Quercus robur*, *Fagus sylvatica*, *Populus nigra* subsp. *italica* ve *Ailanthus glveulosa* biyomonitör olarak tavsiye edilen ve sık kullanılan bitkilerdir [63]. Kontamine olmuş toprakta yetişen ağır metal bitkileri, üç temel gruba ayrılırlar;

1. Metal tutucular: Toprakta yüksek oranda ağır metal bulunmasına karşın metaller köklerde kalır, üst organlara iletilmez.

2. Metal indikatörleri: Bu bitkilerde topraktaki metaller, toprak üstü dokularda birikirler. Dokulardaki akümülyasyon topraktaki metal konsantrasyonunu yansıtır.

3. Hiperakümülatörler: Bu bitki türleri topraktaki metallere veya metal akümüle etmeyen bitkilerden çok daha yüksek seviyede metal bulundurlar. Yapraklarında kuru ağırlık olarak %0.1 Ni, Co, Cu, Cr, Pb veya % 1 Zn' den fazla metal içeren bitkiler hiperakümülatör olarak tanımlanır [64]. Ağır metal kirliliği, bitkilerde biyokimyasal ve fizyolojik etkilere neden olur. Toksik ağır metaller, çimlenmeyi, gövde ve kök büyümesini, yaprak oluşumunu, çiçeklenme ve meyvelenmeyi, bitki büyüme hızını ve biyokütleyi, fotosentezi, terlemeyi, mineral beslenme vb.'yi olumsuz etkileyebilir [65]. Bu göstergeler, ağır metal kirliliğinde biyoindikator olarak kullanılabilir. Bu da çok pahalı ve zaman gerektiren

analizlerden kurtulmayı sağlayabilir. Ağır metallerin bitkilere alınması ve akümülyasyonu kök veya yaprak yüzeyinden olabilir. Toprakta bitkiye ağır metal geçişi; ağır metallerin topraktaki çözünürlüğüne, toprak pH'ına bitki türüne, gübre ve toprak çeşidine bağlıdır [66]. Ağır metaller arasında yer alan Mn, Cu, Zn, Mo ve Ni gibi elementler, yüksek bitkiler için gerekli ve faydalı mikrobeyinlerdir. Zn^{+2} ve Cu^{+2} gibi ağır metaller, bitkilerin büyüme ve gelişmesinde önemli rol oynayan protein ve enzimlerin yapısı için gerekli kofaktör olarak görev alırlar. Ağır metaller, bitki dokularında aşırı biriktiği zaman, canlılıkla ilgili çeşitli büyüme proseslerinin değişmesine sebep olurlar. Bunlara örnek olarak mineral beslenme, transpirasyon, fotosentez, enzim aktivitesi, nükleik asit yapısı, klorofil biyosentezi ve çimlenme gibi bitkinin canlılık olaylarının değişmesine sebep olur. Bunlara ek olarak, membranlarda hasar, hormon dengesinin bozulması, su ilişkisinin değişmesi gibi fizyolojik olaylar da eklenebilir [67]. Normal olarak, Pb ve Cd bitkilerde bulunmazlar. Bitkilerde bu ağır metallerin eser miktarlarda bulunmaları bile bir kirlenme işaretidir [68]. Bazı ağır metaller, esasen yol kenarlarındaki ve refüjlerdeki bitkileri etkilemekte ve bu bitkilerin üzerinde ve dokularının içinde birikmektedir [63,69,70]. Bu metallerin etkilerinin, yoldan uzaklaştıkça azaldığı görülmektedir. Trafik yoğunluğu ve rüzgâr yönüne bağlı olarak birikme düzeyi de artıp azalabilmektedir [71]. Bitkilerin metallerin etkisini ortadan kaldıran veya yüksek oranda tolere eden molekülleri metal şelatörler; fitoşelatinler, metalothioneinler, organik asitler ve aminoasitlerdir [72]. Fitoşelatinler (PCs), bitkilerin en önemli metal bağlayıcı ve ağır metallerin etkisini ortadan kaldıran peptidlerdir. Cd, Pb, Hg, Cu, Sn, Fe, Cr, Mo, As, Sb, ve Bi bulunan hücre kültürlerinde fitoşelatin üretimi olmuştur. Cd^{+2} , fitoşelatin sentazın en iyi metal aktivatörü olarak belirtilmektedir [73]. Metalothioneinler (MT), düşük moleküler ağırlıkta, yüksek oranda sistein içeren ve aromatik aminoasit taşımayan bileşiklerdir ve ağır metal bağlayıcıdır [74]. Aminoasitlerdeki karboksil ve amino grupları da, metal iyonlarının ligantlarıdır. Sitrat, malat ve oksalat gibi organik asitler de çeşitli metallerin tolere edilmesi tepkimelerine katılırlar [72].

2.2.4. Biyomonitör Bitkiler Üzerine Yapılan Çalışmalar

Türkan (1986), İzmir ve çevre yolları kenarlarında yetişen bitkilerdeki kurşun konsantrasyonunu ölçmüştür [70]. Doğu Karadeniz Bölgesinde yetiştirilen çayın yeşil yaprağından, siyah çay üretimine kadar bütün safhalarında, tasniflerinde, paket çaylarda ve demlerinde bazı toksik eser metallerin (kurşun, kadmiyum ve civa) analizleri AAS yöntemi ile yapılmıştır [75]. İstanbul E-5 otoyolu kenarlarındaki on farklı yerde yetişen *Ailanthus altissima* bitkisinin yaprakları ile aynı bölgedeki toprak örneklerinde Cd ve Pb miktarları belirlenmiştir [76]. Porsuk çayının (Eskişehir) on örnek noktasından toprak ve *Phragmites australis* ve *Sparganium erectum*, yaprakları toplanmış, Cu, Pb, Zn ve Cd konsantrasyonları ölçülmüştür [77]. Antalya'da [78], kent merkezi, kent merkezi anayolları, kenar semtler ve kırsal bölgelerden olmak üzere 36 farklı lokaliteden *Phoenix dactylifera* yıkanmış ve yıkanmamış yaprakları ile yetiştikleri toprakların ağır metal içeriklerini AAS ile analiz etmiştir. 1992-1994 yılları arasında, Sivas kentinin antropojenik ağır metal kirliliği, kentin karakteristik özelliklerine sahip yedi istasyonunda yerel ve zamansal olarak izlenmiştir. *Pinus sylvestris* L. (*Pinaceae*) ve *Robinia pseudoacacia* L. (*Fabaceae*) filizlerinin üzerinde biriken ağır metaller (Pb, Cd, Cr, Ni, Cu, Fe ve Al) ölçülmüştür [23]. Karademir ve Toker (1998), Ankara'nın bazı kavşaklarında yetiştirilen çim bitkilerinde, egzoz gazlarından gelen kurşun birikimini altı ay süresince incelemişlerdir. Bu bitkilerden alınan yaprak ve kök numuneleri ekstrakte edilmiş ve AAS ile kurşun miktarları ölçülmüştür [79]. Kayseri'de *Elaeagnus angustifolia* L. ve *Robinia pseudoacacia* L. bitkilerinin yaprakları, ağır metal kirlenmesinin olası biyolojik monitörü olarak incelenmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış bitki ve toprak örneklerindeki Pb, Cd, Cu ve Zn konsantrasyonları belirlenmiştir. Yıkanmış ve yıkanmamış bitki örnekleri arasında metal kirlenme düzeyleri ile, yıkanmış bitki yapraklarında ve yüzey topraklarındaki ağır metal konsantrasyonları arasındaki farklar istatistiksel yönden değerlendirilmiştir. [50]. Kırıkkale-Ankara karayolu üzerindeki *Elaeagnus angustifolia* ağaçlarının yapraklarındaki kurşun kirliliği araştırılmıştır [52]. Ege bölgesinde üretilen çekirdeksiz kuru ve yaş üzümde, pestisit ve kurşun kalıntı düzeyleri ve yıkama prosedürünün kurşun miktarı üzerindeki etkisi analiz edilmiştir [27]. İstanbul'da yol

kenarlarındaki *Picea abies* bitkisindeki Cd ve Pb kirliliği ve etkileri incelenmiştir [80]. Muğla–Marmaris karayolu kenarındaki *Pinus brutia* Ten. ve *Olea europaea* L. ağaçlarının, trafik kaynaklı kirleticilerinden etkilenmeleri incelenmiştir. Bu amaçla, bu güzergâhtan çam ve zeytin ağaçlarının ibre, kabuk ve yetiştikleri toprakları örnek olarak toplanmış ve Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Fe ve Mn metallerin miktarları AAS metodu ile ölçülerek kirlilik düzeyi belirlenmeye çalışılmıştır [81]. Çeşitli dozlarda bakır çözeltilerine maruz bırakılan iki yıllık bitki fidelerinin (*Pinus resinosa*, *Lonicera tatarica*, *Lolium perenne*) kök, gövde, yaprak yapısında, büyümesinde ve gelişmesinde etkileri incelenmiştir [67]. *Phaseolus vulgaris* L. fidelerine klor tuzları şeklinde uygulanan kurşun ve bakır gibi ağır metal katyonlarının ($PbCl_2$ ve $CuCl_2$); kök, gövde ve yaprak büyümesi üzerine olan etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu parametrelerin, metalin çeşidine, konsantrasyonuna ve ayrıca metale maruz kalma zamanına göre nasıl değiştiği belirlenmiştir. Kayseri’de kırsal alan ve kent merkezinde yetişen çeşitli sebzelerde ve yetiştikleri topraklarda, güvenli sınırlardaki Cu, Zn, Ni, Pb ve Cd konsantrasyonları ölçülmüştür [18]. İstanbul’da kent içinden ve kontrol bölgelerinden ilkbahar ve sonbaharda yedi yaprak döken (deciduous) bitki türünün yapraklarında, Cd, Pb, Zn ve Ni konsantrasyonlarını ölçmüştür. Isparta İli Şehir Merkezi Girişi ile Süleyman Demirel Üniversitesi arasındaki 10 km’lik yol boyunca sıralanan, *Cupressus sempervirens* ve *Cedrus libani* ağaçlarının yapraklarında taşıtların sebep olduğu kurşun kirliliğini araştırmıştır [53]. Yeşil çay yaprakları ile piyasaya sunulan paketli çaylarda ortalama kurşun, kadmiyum ve civa düzeyleri karşılaştırılarak üretim sırasında ortaya çıkabilecek kirlilik, ölçülmeye çalışılmıştır [28]. Denizli ilinde Çelik ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, şehirdeki ağır metal kirliliğinin araştırılması amacıyla, *Robinia pseudoacacia* türünün yaprakları kullanılmış, sonuçta, trafiğin yoğun olduğu bölgelerden toplanan örneklerde kurşun ve bakırın; endüstriyel bölgelerden toplanan örneklerde ise, demir, çinko, mangan ve kadmiyumun yoğun olarak biriktiği tespit edilmiştir [54]. Bursa’da yol kenarları, şehir merkezi, kayak merkezi ve kırsal alanları gibi farklı derecede kirlenmeye maruz kalmış *Verbascum olympicum* Boiss bitkilerinin çeşitli organlarında (kök, gövde, yaprak ve çiçeklerde) ve yetiştigi toprakta Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn elementleri AAS ile analiz edilmiştir [55]. İstanbul’da *Alcea pallida* Walst. et. Kit. ile *Hibiscus syriacus* L.’un (*Malvaceae*)

yaprak, dal, kök, çiçek ve yetiştikleri topraklardaki ağır metal içerikleri AAS ile analiz edilmiş ve biyomonitör olarak kullanılıp kullanılmayacakları incelenmiştir [82].

Davis ve arkadaşları, arpada 20 farklı elementin (Cu, Pb, Zn ve Cd dahil) veriminin düşmesine neden olacak üst kritik düzeylerini araştırmışlardır [83]. Davis ve Beckett, genç arpa, buğday, kolza, marul ve çavdardaki bakırın kritik düzeyleri ile nikel ve çinkonun genç arpa ve çavdardaki düzeylerini incelemişlerdir [84]. *Robinia pseudacacia*, *Acer platanoides* ve *Tilia tomentosa* bitkilerinde Ca, Mg, K, Na, P, Fe, Sr, Mn, Pb, Zn, Cu metallerinin içerikleri, endüstri kenti Budapeşte ve kırsal şehir olan Vacratot (Macaristan)'ta analiz edilerek kirlilik düzeyleri ve hangi türün hangi element için biyolojik indikatör olduğu araştırılmıştır [57]. *Festuca rubra* bitkileri kontrol bölgesi, otoyol kenarı ve maden bölgelerinden alınarak analiz edilmiş ve sonuçta Pb toleransları kontrol bölgesi, otoyol kenarı, maden bölgeleri olarak bulunmuştur. Danimarka'da, Pilegaard ve Johnsen, *Achillea millefolium*'u geniş yüzey alanı dolayısıyla indikatör olarak kullanmışlardır. Cd, Cu, Ni ve Pb metallerinin *Achillea millefolium* ve *Hordeum vulgare* tarafından, havadan ve topraktan alınması incelenmiş, sonuçta Cu ve Pb'un bitkideki konsantrasyonun, havadaki konsantrasyonla ilişkili, toprak ile ise ilişkili olmadığı anlaşılmıştır. Aynı çalışmada buna karşılık, bitkide Ni ve Cd içeriğinin topraktaki konsantrasyon ile ilişkili olduğu belirlenmiştir [58]. Belçika'da, bitkilerde bulunan Cu, Zn ve Pb konsantrasyonlarının, bitkilerin otoyollara olan uzaklıklarıyla ters orantılı olduğu belirlenmiştir. Pb konsantrasyonları, kırsal kesimdeki kontrol bitkideki Pb konsantrasyonları ile karşılaştırılmıştır [85]. Madrid'de dört farklı ortamdaki metal kirliliği, *Nerium oleander* yapraklarındaki Pb ve Cd düzeyleri ölçülerek karakterize edilmiştir. Yıkama işleminden geçirilmiş ve geçirilmemiş *Nerium oleander* yapraklarında Pb analizleri yapılmış, yıkama prosedürünün, ağır metal içeriğine etkisi incelenmiştir [86]. Ağır metallerin *Taraxacum officinale*'nin yaprak ve köklerine hava yolu ile bulaşması ölçülerek, bu bitkinin biyoindikatör olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir [87]. Breckle ve Kahle, Cd ve Pb oranlarının artması ile kayın ağacı fidelerinde görülen bitki büyüme hızı, mineral alımı ve terleme oranı arasındaki ilişkileri incelemişlerdir [65]. Kahire yakınlarındaki Shoubra

Elkheima’da, endüstriyel alanlarda, toprak ve vejetasyon arasındaki ağır metal bulaşması incelenmiştir. *Trifolium pratense* ve *Malva parviflora* tohumları, endüstriyel kaynaklardan farklı uzaklıklarda dokuz alanda potlara dikilmiş ve kontrol istasyonları ile karşılaştırmalar yapılmıştır [88]. Ylaranta, Finlandiya’da buğday, çavdar ve salatalıkta Pb konsantrasyonları üzerinde yaptığı çalışmada, yoldan 200 m. uzakta olan kirliliğin 22 m uzakta olanlara göre 1.5 ile 3 kat fazla çıktığını göstermiştir [89]. Polanya’nın başkenti Varşova’da ülke farklı zonlara ayrılmış ve sarıçam yapraklarında Zn, Cd, Pb ve Cu konsantrasyonları analiz edilmiştir [90]. Yunanistan’da Selanik şehrinde 12 farklı bölgeden alınmış farklı türlere ait örneklerde ağır metal kirliliği incelenmiştir [91]. Huhn ve arkadaşları, Almanya’nın merkezinde bulunan 60 yıllık sarıçam kabukları ile ormanlık bölgelerdeki sarıçam kabukları arasındaki ağır metal akümülesyonunu karşılaştırmıştır [92]. Hollanda’da ağır metal kirliliği için biyomonitör olarak çeşitli ağaçlara ait kabukları kullanılmıştır. Poikolainen, Finlandiya’da sarıçam kabuklarını yedi şerit boyunca toplayarak ağır metal kirliliğini izah etmeye çalışmıştır [93]. Caselles, yıkanmış ve yıkanmamış *Citrus limon* L. yapraklarının Pb, Cu, Mn and Zn birikimlerini araştırmıştır. Bunun için, yoğun trafiğin yaşandığı yola 1-500 m mesafelerden örnekler toplayarak AAS ile analiz etmiştir. Bu çalışmada ayrıca, yıkanan ve yıkanmayan örneklerdeki ağır metal miktarları karşılaştırılmıştır [94]. İngiltere’de Bradford şehrinde, *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. bitkisi ağır metal kirliliğinde muhtemel biyomonitör bitki olarak test edilmiş ve kirlilik oranları, daha önce aynı ekolojik bölgede çalışılmış *Poa annua* biyomonitör bitkisi ile karşılaştırılmıştır [50]. Diğer bir çalışmada ise, Pakistan’ın Karaçi şehrinde yol kenarlarında yetişen çeşitli bitkilerdeki kurşun kirliliği ölçülmüştür [95]. Trondheim (Norveç)’da yapılan çalışmada, 1990-1994 yılları arasında 314 bölgeden (bahçe, park ve endüstriyel alandan alınan) şehir topraklarında 31 farklı elementin miktarları ve kaynakları tespit edilerek insan sağlığına etkileri incelenmiştir [96]. Finlandiya’da, besinlerde bulunan iz ve ağır elementler (Cd, Pb)’in içerikleri analiz edilmiş ve bu elementlerin son 30 yıldaki değişimleri karşılaştırılmıştır [97]. Rout, bitkilerin çinkoya karşı toleranslarını inceleyerek çinko toksisitesinin ekolojik önemi üzerinde çalışmıştır. Otör, bu çalışma ile çinkonun bitki tarafından alınımını, taşınımını, fitotoksitesini ve toleransını, bitkilerin fizyolojik ve biyokimyasal olaylarını inceleyerek

açıklamaya çalışmıştır. Ayrıca, kök uç hücrelerinin çekirdeklerinde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemiştir [98]. Ürdün'ün başkenti Amman'da 2001 yılının yaz sezonu sonunda insan etkisiyle kirlenmiş üç farklı bölgede, 36 servi ağacının kabuk örnekleri, hava kirliliği için biyomonitör olarak incelenmiştir. Servi ağacının kabuklarının özellikle kurak bölgelerde Pb, Zn, Mn, Cr, Ni, Cd, ve Cu kirliliği için iyi bir indikatör olduğu belirlenmiştir [99]. Addis Ababa'da kontamine olmuş bölgelerde, çeşitli sebzelerde insan sağlığına zararlı metallerin konsantrasyonları incelenmiştir. Normalin üstünde ağır metal kirliliğinin ise bitkilerin üzerinde sebep olduğu çeşitli anomaliler saptanmıştır [100]. Polonya'da, 1998 Mayıs ve Haziranında *Taraxacum officinale* web'in toprak üstü bölümleri ve toprak örnekleri alınarak Zn, Cu, Pb, Cd ve Ni gibi ağır metallerin varlıkları ve mobiliteyi incelenmiştir. Örnekler doğu-batı ve kuzey-güney doğrultularında şehri kesen iki yol boyunca toplanmıştır. Böylece, bu bitkinin, metallerin dağılımlarını ve kontaminasyon düzeylerini ölçmek için uygun potansiyel biyoindikatör olduğu gösterilmiştir [101]. Dört yıl boyunca farklı oranlarda Cu ortamlarında yetiştirilen buğday, arpa, yulaf, çavdar, bezelye ve fasulye bitkilerinin yaprak, kök, gövdeleri ile yetiştikleri toprakların Cu akümülyasyonu için biyomonitör olarak kullanılıp kullanılmayacakları araştırılmıştır [102]. Rusya'da iki şehirde (Nizhny Novgorod ve Dzerzhinsk) bahçe bitkilerinde ağır metal kirliliği analiz edilmiş, metal değerlerinin diğer Avrupa şehirlerinden (Berlin, Hamburg, Moskova veya Londra) düşük çıktığı belirlenmiştir [103]. *Taraxacum officinale* ve *Plantago lanceolata*'dan 50 farklı bölgede örnekler alınmış ve AAS yöntemi ile Cd, Zn ve Pb konsantrasyonları ölçülmüştür. Her iki türde de Pb, Cd ve Zn konsantrasyonları karşılaştırılmıştır [104]. Sevilla (İspanya) ve Palermo (İtalya) da yetişen *Citrus aurantium* meyve-sinde, on farklı metalin (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V, Zn) analizi yapılmış ve yıkamanın metal içeriklerine etkisi araştırılmıştır [105]. Naidu (2003), bitkilerde ağır metal içeriğinin toprak tipine, kontaminasyon süresine ve bitki türüne bağlı olabileceğini belirlemiştir [106]. Barcelona'da yapılan bir çalışmada bitkilerde önemli iz elementlerinin düzeyleri ve dağılımları ile bunların kaynakları araştırılmıştır [107]. Ağaç kabuklarının, aşırı kirlilik görülen alanlarda biyomonitör olarak kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir [8]. Sırbistan'ın Belgrad şehrinde, kent merkezindeki parklarında yetişen *Aesculus hippocastanum* ve *Tilia amurensis* ağaçlarında Cu, Pb ve Cd

konsantras-yonları ölçülmüş ve at kestanesi ağaçlarının biyomonitör olarak uygunluğu tespit edilmiştir [108]. As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn iz elementlerinin toprak ve atmosferdeki içeriklerini tespit etmek için, İspanya'daki Guadiamar Nehri kenarındaki ormanlardan, maden yatağı yakınlarından kontamine olmuş 25 *Populus alba* ile kontamine olmamış on ağacın yaprak ve gövdeleri biyomonitör olarak kullanılmıştır [109]. Oliva ve Valdes (2004), dört süs bitkisinde (*Nerium oleander* L., *Ficus microcarpa* L., *Ligustrum lucidum* Ait. ve *Duranta repens* L.) distile su ile yıkanmış ve yıkanmamış yaprakların içerdiği Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Pb, Zn ve V metalleri ölçmüşlerdir. Birçok yıkanmış ve yıkanmamış yaprak arasında önemli metal içeriği farkı tespit edilmiştir [110]. Bengladeş'te ağır metallerle farklı derecelerde kontamine olmuş üç bölgeden alınan toplam on pirinç (*Oriza sativa* L.) ve üç buğday (*Triticum aestivum*) bitkisinde, kadmiyum ve diğer ağır metaller analiz edilmiştir [111]. Williams ve arkadaşları, hurma ağacının çeşitli organları ve yetiştiği toprakta Ag, Al, Ba, Be, Ga, La, Mo, Se, Si, Tl ve V konsantrasyonları incelenmiştir [112]. İspanya'nın Sevilla şehir merkezi ve kontrol bölgelerinde solunan atmosferik partiküller ile *Nerium oleander* L. ve *Lantana camara* L. yaprakları arasındaki iz elementlerin (Ba, Cu, Fe, Mn, Pb, Ti ve V) düzeylerinin içeriği ve aralarındaki ilişkiler analiz edilmiştir [113]. Çin'de Guangzhou kentinde, yol kenarları, şehir parkları ve üniversite kampüsündeki, ağaçlarda ve yetiştikleri topraklarda Cu, Ni, Zn, Pb ve Cr düzeyleri ölçülmüştür [114]. Brezilya'nın Sao Paulo metropolitan bölgesinde on farklı istasyonda, atmosferik metal kirliliğini tespit etmek için bir liken türü olan *Tillandsia usneoides* L. bitkisi ile yetiştikleri topraklar analiz edilmiştir [115]. Çin'in kuzeybatısındaki birçok yerleşim bölgesinde trafik aktivitelerinin büyük oranda artması, kent çevre kalitesini ve insan sağlığını tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle bölgede doğal yetişen *Sophora japonica* L. bitkisi yaprakları ve yetiştikleri topraklarda Zn, Cd, Hg, Pb, Cu ve Cr konsantrasyonları analiz edilmiştir. Trafiğin yoğun yaşandığı yol kenarları ile parklardaki ağır metal miktarları karşılaştırılmış ve trafiğin neden olduğu kirlilik boyutları ortaya çıkarılmıştır [116]. Nijerya'nın Kanuda metropolitan şehrinde, *Sida acuta-burm* F. ve yetiştiği topraklarda, 24 otoyol kenarından 30 farklı lokaliteden örnekler toplanmış ve Pb, Cd, Zn, Cu ve Mn içerikleri FAAS ile analiz edilerek ve Avrupa Birliği limit değerlerini aşp aşmadığı belirlenmiştir [117]. Etiyopya'da Wushwush bölgesinde, *Camellia*

assamica yapraklarında K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cu, Zn, Na, Cd ve Pb içerikleri FAAS ile analiz edilmiştir [118].

Suudi Arabistan'ın başkenti Riyad'da Pb, Zn, Cu, Ni, Cr ve Li metallerinin hava yolu ile dağılımını incelemek için, Bağdat hurması yaprakçıkları biyomonitör olarak kullanılmıştır. Yine yıkanmış ve yıkanmamış yaprak örnekleri analiz edilerek çalışma bölgesinde havadan bulaşan metal kirliliği gösterilmiştir [119].

İtalya'nın Napoli şehrinde *Quercus ilex*'in ağır metal kirliliğine maruz kalan yaprak yüzeyleri ve dokularında Cu, Pb ve Fe kirlilik eğilimleri incelenmiştir [120].

İsveç'in kuzeydoğusunda *Picea abies* (L.) H. Karst., *Pinus sylvestris* L., *Pinus contorta* Dougl., *Larix sibirica* Ledeb., ve *Betula pendula* Roth. türlerinde Cd, Cu, Pb ve Zn konsantrasyonları ve etkileri incelenmiştir. Ayrıca bu türler arasında metal akümülyasyon kabiliyetleri karşılaştırmıştır [121].

Ürdün'ün Akabe şehrinde *Phoenix dactylifera* L.'da ağır metal pollusyonu için biyomonitör olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Bu bitkinin içerdiği Fe, Pb, Zn, Cu, Ni ve Cr konsantrasyonları FAAS yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Şehir içi, şehir kenarı, otoyol kenarları ve kırsal alanlardan toplanan yapraklar test edilmiş ve ağır metal kirlilik miktarları karşılaştırılmıştır [122]. Yine Ürdün'de, petrol rafinerileri ve termal güç istasyonlarının bulunduğu endüstri alanlarında çam kabukları biyomonitör olarak kullanılarak Cu, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Zn, Fe ve Cr konsantrasyonları analiz edilmiş ve sonuçta, çam kabuklarının kurak ortamlarda biyoindikatör olarak kullanılmasının uygunluğu araştırılmıştır [123].

Yang ve arkadaşları, Vetiver (*Vetiveria zizanioides*) ve iki leguminosae türü (*Sesbania rostrata* ve *Sesbania Sesban*)'nün metal akümülyasyonuna karşı büyüme performanslarını karşılaştırmışlardır [124].

2.2.5. Bitki Örneklerini Çözme Teknikleri

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile çözelti halindeki örneklerin absorbans değerleri okunabildiğinden, analizi yapılacak bitki ve toprak örneklerinin çözünürleştirilmesi gerekir. Bu amaçla örneklerle uygulanabilen metodlar şöyle özetlenebilir.

2.2.5.1.Yükseltgeyici Proseslerle Çözme

Bu metodlar açık sistemde ve kapalı sistemde çözme olarak 2'ye ayrılabilir. Açık sistemler ise kuru çözme (dry-ashing), yaş çözme (wet-ashing), şeklinde sınıflandırılabilir ve bu teknikler aşağıda anlatıldığı gibi özetlenebilir.

2.2.5.1.1. Kuru Çözme (Dry-ashing)

Örnek 450-550 °C' deki bir fırında ısıtılarak beyaz kül elde edilir. Kül örnekleri HNO₃, HCl, veya HNO₃-H₂O₂ karışımında gerekirse kuruluğa kadar ısıtılır ve seyreltik asit çözeltisiyle karıştırılarak elde edilen berrak çözelti analiz edilir. Bu metod;

- Basit olması,
- Örnek miktarında sınırlama probleminin olmaması,
- Daha az çözücü kullanılmasına bağlı olarak daha az kirlenme riski gibi avantajlara sahiptir.

Bunun yanı sıra küleme süresince bazı metallerin klorürleri, bazılarının ise organometalik bileşikleri halinde buharlaşması gibi dezavantajlara sahiptir. Kayıplar çözünmeyen kalıntılardan ve kap yüzeyinde adsorpsiyondan da kaynaklanabilir [129].

2.2.5.1.2. Yaş Çözme (Wet ashing)

200 °C'nin altında çözücüyle örneği karıştırma ve ısıtma uygulayarak etkileştirmeye yaş çözme denir.

Açık Sistemde Çözme: Kuru çözmedeki buharlaşma ve adsorpsiyon kayıplarının olmadığı bu yöntemde örnekler geri soğutucu takılmış atmosfere açık bir destilasyon balonuna konur. Çözücü olarak HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HNO₃-H₂O₂

karışımı veya bunların karışımları kullanılır. Yaş çözme metodunda sıcaklık 200 °C' nin altında olduğundan buharlaşma kayıpları As ve Se gibi bazı mineraller haricinde yoktur. Ancak kuru çözmeye oranla daha çok çözücü gerektiğinden reaktiflerden gelen kirlenmeler ve örnek sınırlaması ve daha büyük dikkat gösterilmesi gereği gibi dezavantajlar söz konusudur. Derişik çözeltilerinde ve sıcakta iyi bir yükseltgen olan HClO₄'ün kullanıldığı çözümlerleştirmelerde HClO₄'ün patlayıcı özelliğinden dolayı örneğin kurummasına müsaade edilmemelidir. Pyrex cam, teflon ve platin kaplar kullanılır. Tablo 2.2'de kuru ve yaş çözme teknikleri karşılaştırılmıştır [125].

Tablo 2.2. Kuru ve Yaş Çözme Tekniklerinin Karşılaştırılması

Kuru Çözme	Yaş Çözme
Daha yüksek sıcaklık-daha çok buharlaşma ve tutulma kayıpları	Daha düşük sıcaklık-daha az buharlaşma ve tutulma kayıpları
Örnek doğasına daha çok duyarlı	Örnek doğasına daha az duyarlı
Daha az dikkat gerekir	Daha büyük dikkat gerekir
Daha küçük kör değer	Daha büyük kör değer
Daha büyük örnekle çalışılabilir	Daha büyük örneğe uygun değil

Kapalı Sistemde Mikrodalga ile Çözme: Uçucu olan elementlerin buharlaşma kayıplarını önlemek için teflon bombalarda yaş çözme metodunda adı geçen çözücüler kullanılarak etüvde 100 °C civarındaki sıcaklıklarda örnek çözümlerleştirilir. Son zamanlarda bu şekilde hazırlanmış teflon bombalar mikrodalga fırına yerleştirilip daha hızlı bir sürede çözümlerleştirme sağlanmaktadır. Mikrodalga tekniği ile örnek çözümlerleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975'de Abu Samra ve arkadaşları tarafından, biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde çözümlerleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Mikrodalga ışınları, elektromanyetik spektrumda IR ile radyo dalgalarının arasında kalan bölgedir. Dalga boyu 1 mm–1 m olan bu enerji yardımıyla günümüzde birçok mutfakta bulunan mikrodalga fırınlarla, ısıtma süreleri 15–30 dakikadan 2–3 dakikaya indirilmiştir. Örneklerin çözümlerleştirilmesinde mikrodalga fırınların kullanılması ile kirlenme, buharlaşmayla element kaybı ve çözümlerleştirme zamanı minimize edilmiştir [126].

Klasik ısıtma teknikleri bir kütleyi dıştan içe doğru tabaka-tabaka ısıtırken, mikrodalga tüm kütlenin her yerini aynı anda ısıtır. Mikrodalga ısınması dıştan olduğu gibi içten de olduğundan, enerji moleküler çarpışmadan ziyade polarizasyon yolu ile transfer olur. İçten ısınma, örneği mekanik olarak uyarır ve numunenin dış tabakasını bozar, böylece asit ile örnek arasında daha iyi bir temas sağlanır. Modern laboratuvarlarda çok sayıda örnek ve çoklu element analizi yapma gereksinimi; zaman kavramını çok önemli hale getirdiğinden mikrodalga fırınlar kullanılarak çözünürleştirme süreleri önemli ölçüde kısaltılmıştır. Mikrodalga fırınların kullanımı sadece örnek çözünürleştirmeye sınırlı kalmayıp, bunun yanında özellikle örnek çözeltilerinin buharlaştırılmalarında ve spesiasyonunda, kromogenik reaksiyonlarda, örnek temizlenmesinde, analit adsorpsiyon ve desorpsiyonunda, nemin ölçülmesinde, örnek kurutulmasında, solvent ekstraksiyonunu içeren analitik kimya ve diğer alanlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bütün bu avantajlarının yanı sıra az örnekle çalışılma gereği ve patlama riski dezavantaj olarak sayılabilir. Günümüzde analitik amaçlı geliştirilen basınç ve sıcaklık kontrollü mikrodalga fırınlar bu ikinci dezavantajı da gidermiştir.

2.3. Analiz Yöntemleri

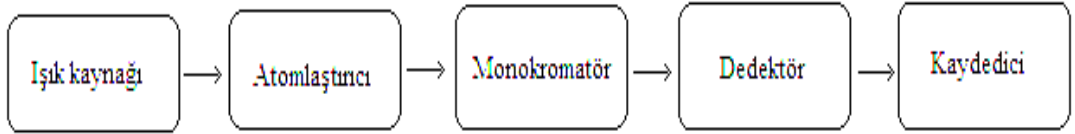
Eser metallerin analizi için, alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (ET-AAS), alevli atomik emisyon spektroskopisi (AES)i, atomik floresans spektroskopisi (AFS), indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) kullanılabilir. Ancak alevsiz AAS' deki intereferens problemi ve diğer metotların gerek yatırım gerekse işletme yönünden pahalı olması nedeniyle, alevli AAS'ye olan rağbet devam etmektedir. Alevli AAS' deki duyarlık dezavantajı ise önderleştirme yöntemleriyle [126] ve son zamanlarda yüksek çözünürlüklü sürekli ışın kaynaklı AAS'nin kullanımıyla azaltılmıştır.

2.3.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeyindeki atom sayısına bağlıdır. Atomik absorpsiyon spektrometrisi 60'tan fazla metal veya yarı-metalin kantitatif tayini için duyarlı bir yöntemdir. Atomik absorpsiyon pikleri çok dardır (10^{-5} nm). Ancak, doğal genişleme, Doppler ve basınç genişlemeleri gibi bazı yan etkileri bu pikleri genişletir [126].

2.3.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazı

AAS'nin en önemli bileşenleri Şekil 2.3.1'de görüldüğü gibi; ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve kaydedicidir.



Şekil 2.3.1. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazının şeması

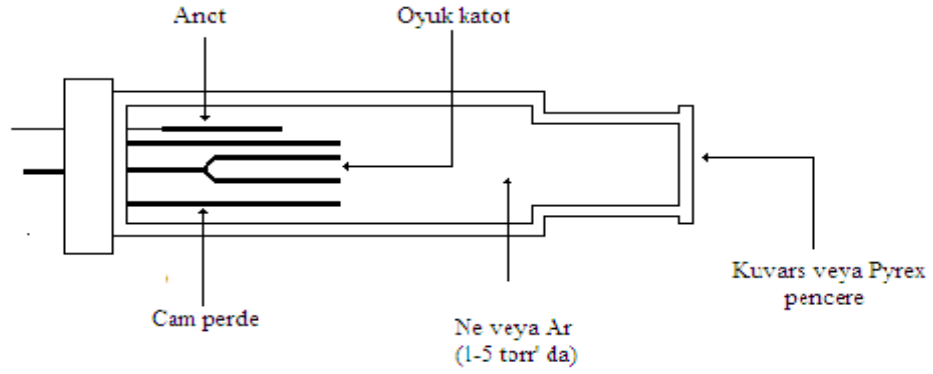
2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Işık Kaynakları

Atomik absorpsiyonu temel alan analitik yöntemler, elektronik geçiş enerjilerinin her elemente özgü ve atomik absorpsiyon çizgilerinin önemli derecede dar olması (0.002–0.005 nm) sebebiyle oldukça seçicidir. Analitik sinyal (absorbans) ve konsantrasyon arasında doğrusal bir ilişki olması için ışık kaynağının bant genişliğinin bir absorpsiyon pikinden daha dar olması gerekir. Kaliteli monokromatörler bile, atomik absorpsiyon çizgilerinin genişliğinden önemli derecede etkin bant genişliğine sahiptir. Sonuç olarak, atomik absorpsiyon ölçümleri sürekli ışık kaynaklı yaygın spektrometrelerle yapıldığı zaman, doğrusal olmayan kalibrasyon eğrileri kaçınılmazdır. Üstelik bu cihazlarla elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğimleri küçüktür. Çünkü monokromatör slitinden geçen ışığın yalnızca küçük bir kesri numune tarafından absorplanır [126].

2.3.3.1. AAS'de Kullanılan Işın Kaynakları

2.3.3.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyon ölçümleri için şimdiye kadar oyuk katot lambaları tercih edilmekteydi. Şekil 2.3.2'de gösterilen oyuk katot lambaları, düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi asal bir gazla doldurulmuş silindirik biçimindeki lambalardır. Bu lambalarda kullanılan katot, oyuk bir silindir şeklinde olup analiz elementinden yapılmıştır, anot ise tungsten ya da nikelden yapılmış bir teldir.



Şekil 2.3.2. Bir oyuk katot lambasının yan kesiti

Anot ile katot arasında 100–400 voltluk bir gerilim uygulandığında lamba içerisinde bulunan asal gaz atomları iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Daha sonra bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar temel enerji düzeylerine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda (monokromatik) ışımaya yayarlar. Katodun silindirik yapısı, metal tüpün sınırlı bir bölgesinde ışını yoğunlaştırır. Bu tasarım, cam duvardan çok katot yüzeyinde atomların birikme olasılığını artırır.

Oyuk katot lambalarının en önemli dezavantajı her elemente özgü ayrı bir oyuk katot lambasına ihtiyaç duyulmasıdır. Bu nedenle çok elementli oyuk katot lambaları geliştirilmesi düşünülmüştür. Bu lambalarda katot, incelenecek elementleri içeren alaşımlardan, metalik bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal

karışımlardan yapılır. Çok elementli lambalarda ortaya çıkan en önemli sorun, özellikle üçten fazla element içeren lambalarda, lambanın emisyon şiddetinin azalması ve bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının artmasıdır.

Oyuk katot lambasının verimi onun geometrisine ve çalışma potansiyeline bağlıdır. Yüksek potansiyel, dolayısıyla yüksek akım, daha büyük şiddette ışımaya yol açar. Bu avantaja karşılık, lambada oluşan çizgilerin Doppler genişlemesi problemi artar. Ayrıca, daha büyük akım, atom bulutu içinde uyarılmamış atomların sayısında bir artış oluşturur. Uyarılmamış atomlar, uyarılmış atomlardan yayılan ışınları absorplama yeteneğindedir. Bu self-absorpsiyon, daha düşük şiddet demektir ve özellikle emisyon bandının merkezinde oluşur [126].

2.3.3.1.2. Sürekli Işın Kaynakları

Son 10 yılda oyuk katot lambası kullanan cihazların, tekli element analizi ve her element için ayrı lamba gerektirmesi gibi dezavantajlara alternatif olarak tek lambanın kullanıldığı sürekli ışık kaynaklı yeni AAS'ler üzerinde çalışmalar yoğunlaşarak yeni ürün konsepti geliştirilmiştir. Almanya'da ANALİTİK JENA firması tarafından üretilen CONTRAA 300 adlı cihaz spektroskopik araştırmalara yeni bir bakış getirmiştir. Bu cihazda klasik alevli AAS'lere göre daha düşük zemin sinyali ve daha yüksek analit sinyali elde edilerek, tayini yapılacak elementler için tayin sınırı yaklaşık 5-7 kat azaltılmıştır.

Sürekli ışık kaynağı olarak yüksek çözünürlüklü Xenon kısa-ark lambası kullanılmıştır (HR-CS). Bu ışın kaynağı 190–900 nm arasında ışın yaymaktadır. Sürekli ışın kaynaklarında element tayinleri için en önemli problem kaynaktan gelen ışının emisyonun hattının, analitin absorpsiyon hattından büyük olması ve bunun sonucunda analit iyonlarının gelen ışının çok az bir kısmını absorplamasıydı. Günümüzde bu sorun yüksek çözünürlüklü double-echelle monokromatörlerin geliştirilmesiyle çözülmüştür. Oyuk katot lambalarının kullanıldığı AAS'lerde her element için tek lambanın gerekmesi aynı anda farklı elementlerin tayinini mümkün kılmamakta dolayısıyla fazlaca analiz süresi ve çoklu elementler için lamba

maliyetlerinin yüksek olması gibi sorunlar ortaya çıkarmaktadır. HR-CS FAAS ile alev parametreleri, burner yükseklikleri ve analiz edilecek elementlerin dalga boyları bilgisayar yazılımıyla desteklenmiş ve CCD (charge coupled device) array detektörlü sistemlerle çoklu element analizleri mümkün olmaktadır.

2.3.4. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Atomlaştırıcı

Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. AAS'de analizin başarısı atomlaşmanın etkinliğine bağlı olduğundan, düzeneğin en önemli bileşeni atomlaştırıcıdır. Atomlaştırıcılar 5'e ayrılır:

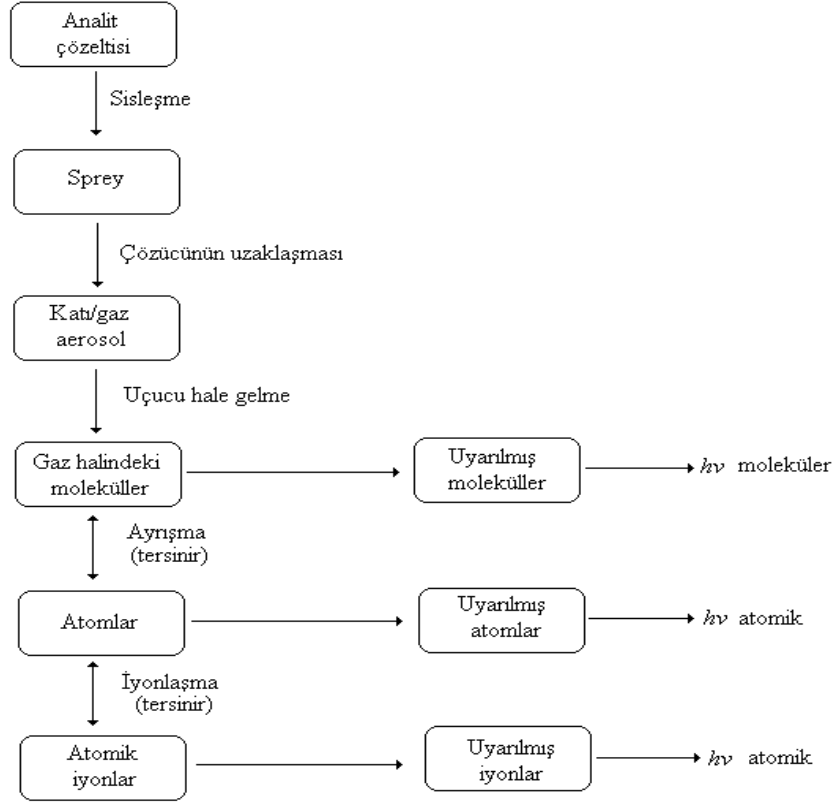
- a. Alevli Atomlaştırıcı
- b. Alevsiz Atomlaştırıcı
- c. Akkor Boşalımlı Atomlaştırma
- d. Hidrür Atomlaştırma
- e. Soğuk-Buhar Atomlaştırma

2.3.4.1. Alevli Atomlaştırıcı

Alevde termal ve indirgenme etkileriyle analiz elementi atomlaşır. Alevli atomlaştırıcılarda, örnek çözeltisi aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür.

Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olarak çözücü buharlaşır ve çok ince dağılmış bir moleküler aerosol oluşur. Bu olaya “çözücünün uzaklaşması” denir. Sonra bu moleküllerin çoğunun ayrışması sonucu, bir atomik gaz oluşur. Bu şekilde oluşan atomların çoğu, katyonlar ve elektronlar vermek üzere iyonlaşır. Yanıcı gazın numunedeki çeşitli türlerle ve yükseltgenlerle etkileşimi sonucu alevde, başka molekül ve atomlar da oluşur. Şekil 2.3.3'de belirtildiği gibi, alevin ısıyla moleküller, atomlar ve iyonların bir kısmı da uyarılır. Bu yüzden atomik, iyonik ve moleküler emisyon spektrumları oluşur. Oluşan çok karmaşık işlemler sonucunda, alev spektroskopisinde, atomlaştırma, en kritik basamaktır ve yöntemin kesinliğini de

bu basamak etkiler [126].

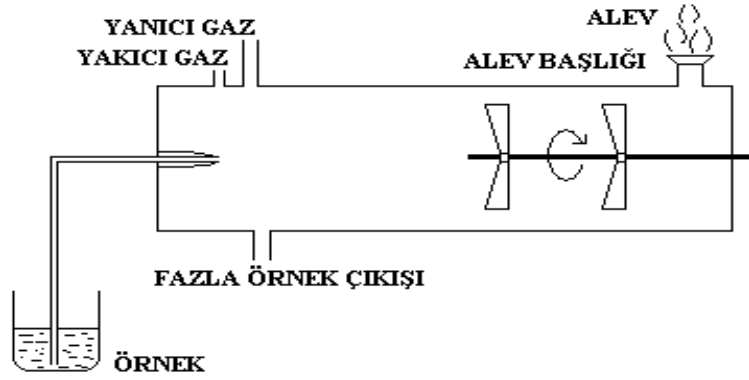


Şekil 2.3.3. AAS’de Atomlaştırma Sırasında Oluşan İşlem Basamakları

Alevli AAS’de alevin oluşturulduğu iki tür karıştırıcı kullanılır:

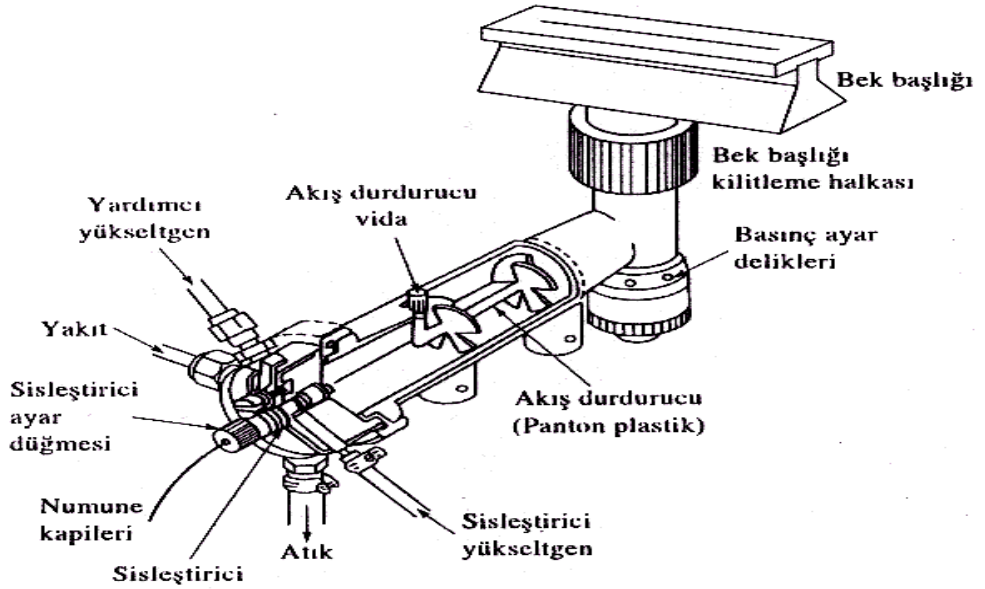
- Ön Karıştırmasız Yakıcılar
- Ön Karıştırmalı Yakıcılar

Bunlardan önkarıştırmalı yakıcılar son zamanlarda üretilen cihazlarda en çok kullanıldığından ön karıştırmalı yakıcılar aşağıda ayrıntılı açıklanmıştır. Ön karıştırmalı yakıcılarda örnek çözeltisi yakıcı gaz akımı ile beraber bir boşluğun içine taşınır ve burada yanıcı gazla karışır. Böylece bir aerosol oluşur ve bu aerosol, yolu üzerindeki levhalara çarparak çeşitli büyüklükteki damlacıklara dönüşür. Uygun büyüklükteki damlacıklar aleve taşınırken daha büyük damlacıklar sistemden dışarı atılır. Şekil 2.3.4’de ön karıştırmalı sistemin şeması görülmektedir.



Şekil 2.3.4. AAS'de Ön Karıştırmalı Yakıcı

Şekil 2.3.4'de görülen ön karıştırmalı bir yakıcıya sahip olan laminar akışlı bekte, uzun bir ışın yolunun bulunması duyarlılığın ve tekrarlanabilirliğin daha iyi olmasını sağlar. Bu tip beklerde karıştırma odası, akış hızları çok düşürülürse, alevin içe çekilmesiyle tutuşabilen patlayıcı bir karışım içerir. Şekil 2.3.5'deki laminar akışlı bekler, bu tehlikeye karşı, basınç ayar delikleri ile donatılmıştır.



Şekil 2.3.5. AAS'de Laminer Akışlı Başlık

2.3.4.2. Alev Tipleri

Yakıcı gaz olarak hava kullanıldığında, çeşitli yanıcılarla 1700–2400 °C sıcaklıklar elde edilir. Bu sıcaklıklarda, sadece kolaylıkla bozunan numuneler atomlaştırılır. Daha refrakter numuneler için, oksijen veya nitröz oksit yükseltgen olarak kullanılmalıdır. Yaygın olarak kullanılan yanıcılar, yakıcı gazlarla 2500–3100 °C sıcaklık oluşturur.

Tablo 2.3.1’de belirtilen yanma hızları, alevlerin yalnızca belirli aralıklardaki gaz akış hızlarında kararlı olması nedeniyle önemlidir. Gaz akış hızı yanma hızını aşmazsa, alev bek içinde kendi kendine geriye doğru ilerler. Akış hızı arttıkça, akış ve yanma hızlarının eşit olduğu bir noktaya ulaşıncaya kadar alev yükselir ve kararlı bir hal alır. Yüksek akış hızlarında, alev yükselir ve sonunda bekin söndüğü noktaya ulaşılır. Bu faktörler, yanıcı/yakıcı karışımının akış hızını kontrol etmenin önemini gösterir. Bu akış hızı, yanıcı ve yakıcı gazın cinsine büyük ölçüde bağlıdır.

Tablo 2.3.1. Alevin Özellikleri

Yanıcı	Yakıcı (Yükseltgen)	Sıcaklık	Maksimum Yanma Hızı (cm s⁻¹)
Doğal gaz	Hava	1700-1900	39-43
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800	370-390
Hidrojen	Hava	2000-2100	300-440
Hidrojen	Oksijen	2550-2700	900-1400
Asetilen	Hava	2100-2400	158-266
Asetilen	Oksijen	3050-3150	1100-2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600-2800	285

2.3.4.3. Yanıcı ve Yakıcı (Yükseltgen) Gazlar

Alevli spektroskopide kontrolü gerekli olan önemli bir değişken, yükseltgen ve yanıcı gazlarının akış hızlarıdır. En uygun atomlaşma koşulları, deneysel olarak her iki gazın akış hızları geniş bir aralıkta değiştirilip ayarlanarak bulunur. Yanıcı ve

yükseltgen, uygun stokiyometrik oranlarda karıştırılır. Bununla beraber kararlı oksitler oluşturan metal tayinleri için, yanıcının aşırısını içeren bir alev daha uygundur.

Akış hızları, genelde cihazdaki çift diyaframlı basınç düzenleyiciler ve iğneli musluklar ile kontrol edilir. Akış hızlarının ölçümünde en yaygın kullanılan düzenek rotametredir. Rotametre, dikey konumlandırılmış, ucu aşağıda, konik, saydam ve taksimatlı bir borudur. Hafif ağırlıkta, konik veya küresel bir şamandıra gaz akışı ile kaldırılır; onun dikey pozisyonu akış hızının göstergesidir.

2.3.5. Monokromatör (Dalga Boyu Seçici)

Monokromatörler, oyuk katot lambasının yaymış olduğu incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırır. Çok basit bir monokromatör, bile emisyon spektrumu karmaşık elementler için bu ayırmayı sağlayabilir. AAS'de monokromatör olarak prizmadan yapılmış düzenekler kullanılır. Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek, çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır. Cornu tipi prizmalarda, prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık, prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır. Littrow prizmasında ise, prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık, aynı yüzeyden çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terk eder [126].

2.3.6. Dedektör

Dedektör olarak foto çoğaltıcı tüpler kullanılır. Fotoçoğaltıcı tüplerde foto katot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır. Daha sonra dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

2.3.7. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Cihazının Dizaynı

Atomik absorpsiyon cihazlarının tek ve çift-ışın yollu türleri mevcuttur. Genelde cihaz, analizin duyarlılığını azaltan veya girişim yapan diğer çizgilerden, ölçüm çizgisini ayırmak için yeterli dar bant genişliği sağlayabilmelidir. Görünür bölgede birkaç geniş aralıklı rezonans çizgisine sahip olan alkali metallerin bazıları için bir cam filtre yeterlidir. Her bir element için ayrı bir filtre ve kaynak kullanılır. 22 metalin analizinde yeterli sonuçlar alındığı bilinmektedir. Birçok cihaz, 1 Angstrom mertebesinde bant genişliğine ulaşılabilen iyi kalitede ultraviyole görünür bölge monokromatörüyle donatılmıştır.

Çoğu atomik absorpsiyon cihazlarında foto çoğaltıcı tüpler kullanılır. Elektronik sistem, alevden gelen sürekli sinyal ve kaynaktan gelen modüle sinyal arasındaki ayırmayı yapacak durumdadır. Günümüzde pek çok cihaz verileri işlemek, kontrol etmek ve cihaz değişkenlerinin kontrolü için kullanılan mikrobilgisayar sistemlerine bağlıdır.

2.3.8. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Girişimler (Engellemeler)

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde nicel analizler referans madde ile karşılaştırma şeklinde yapıldığından, numune kabından atomlaştırıcıya kadar olan işlemlerde, çözeltinin fiziksel özelliği, atomlaşma esnasında ortamın fiziksel ve kimyasal özellikleri, analiz elementinin soğurma sinyalini pozitif veya negatif yönde etkilemesi, örneğin referans maddeye göre herhangi farklı bir davranış sergilemesine yol açar. Bu şekilde sonucu etkileyen tüm etkenler girişim olarak adlandırılır. Girişimler, nedenlerine bağlı olarak;

- Kimyasal Girişimler,
- İyonlaşma Girişimleri,
- Spektral Girişimler,
- Zemin Girişimleri,
- Fiziksel Girişimler olarak sınıflandırılabilirler.

2.3.8.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişimler, analitin absorpsiyon karakteristiklerini değiştiren ve atomlaşma sırasında oluşan kimyasal işlemlerden dolayı oluşur. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır. Bunlardan biri zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşması ve bu moleküllerin tam olarak ayrışmasıyla meydana gelen girişimler, diğeri ise serbest atomların ortamda bulunan öteki atom veya radikallerle tepkimeye girerek başka formlara dönüşmesiyle oluşur.

Alevde karşılaşılan kimyasal girişimlerden en önemlisi, serbest atomların ortamda bulunan başka atom veya radikallerle tepkimeye girmesidir. Serbest metal atomlarıyla alevin yanma ürünlerinin birleşmesi sonucu, oksitler, hidroksitler, karbürler veya nitrürler oluşur. Bu girişimin sonucu olarak; 30 kadar metalik element hava/asetilen alevinde kararlı oksitler oluşturduklarından tayin edilemezler.

Örnek matriksinin neden olduğu kimyasal girişimler de söz konusudur. Eğer bir örnekte standarda göre daha az ayrışan moleküller oluşuyorsa, incelenen metalin konsantrasyon düşük bulunacaktır. Buna karşılık standarda göre daha kolay ayrışan moleküller oluşuyorsa, sinyal artışı gözlenecek ve konsantrasyonda pozitif bir hata oluşacaktır.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesiyle uzaklaştırılabilir, bunun dışında girişimler kimyasal olarak da giderilebilir. Girişim yapan iyonlar standart çözeltilere eklenir ve bu şekilde, örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilebilir. Diğeri bir şekilde oluşan girişimin giderilmesinde, girişim yapan anyon, örnek çözeltilisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanabilir veya tayin edilecek katyon kompleks içinde tutularak bu şekilde kimyasal girişim giderilebilir .

Kimyasal girişimler, spektral girişimlerden daha yaygındır. Kimyasal girişim etkileri çoğunlukla uygun çalışma koşulları seçimiyle minimuma indirilebilir [127].

2.3.8.2. İyonlaşma Girişimleri

Özellikle yüksek sıcaklıktaki alev birçok element az veya çok iyonlaşır; bu durumda temel düzeydeki toplam atom sayısı da azalacağından duyarlılık da azalır. İyonlaşma girişimi iki yolla giderilebilir. Atomlaşma daha düşük sıcaklıktaki bir alevde yapılabilir. Örneğin alkali metaller hava/asetilen alevinde önemli ölçüde iyonlaştıklarından daha soğuk olan hava/hidrojen alevinde iyonlaşmadan atomlaştırılabilirler. Ancak bu yöntem elementlerin çoğu için uygun değildir çünkü soğuk alevde atomlaşma verimi azalır ve kimyasal girişimler ortaya çıkar. İyonlaşma girişimi giderilmesi için örnek ve standart çözeltilerine potasyum ve sezyum gibi kolaylıkla iyonlaşan elementler eklenebilir, bu şekilde iyonlaşma girişimi giderilebilir [127, 128].

2.3.8.3. Spektral Girişimler

Spektral engellemeler, ışınların saçılmasına sebep olan katı tanecikli ürünlerden veya geniş bant absorpsiyonu oluşturan yanma ürünlerinden ileri gelir. Her ikisi de gelen ışın gücünü zayıflatır ve pozitif analitik hataya yol açar. Bu ürünlerin kaynağı yalnızca yanıcı ve yükseltgen karışımı olduğunda, düzeltmeler bir tanık çözelti aleve püskürtülerek absorban ölçümünün yapılmasıyla kolayca sağlanabilir. Bu düzeltmenin tek-ışın yollu cihazda olduğu gibi, çift-ışın yollu cihazlarda da yapılması gerekir. Çünkü referans ışını alev içinden geçemez.

Absorpsiyon ve saçılmanın kaynağı numune matriksi ise daha büyük sorunlarda ortaya çıkar. Bu durumda, geçen ışın gücü P , matriks bileşenleri tarafından azaltılır, fakat gelen ışın gücü P_r , azaltılmaz. Sonuçta absorbansta, dolayısıyla konsantrasyonda pozitif hata olur. Absorpsiyondan ileri gelen potansiyel matriks girişiminin bir örneği, toprak alkalilerin karışımında, baryum tayininde görülür. Atomik absorpsiyon analizinde kullanılan baryum çizgilerinin dalga boyu,

Ca(OH)₂'den kaynaklanan geniş absorpsiyon bandının merkezinde yer alır. Baryum analizinde, kalsiyumun girişim yapacağı açıktır. Bu özel problem, Ca(OH)₂'nin bozunması ve ona ait absorpsiyon bandının giderilmesi için daha yüksek bir sıcaklık ve bunun için yükseltgen olarak hava yerine nitröz oksidin seçilmesiyle kolayca yok edilir.

Ti, Zr, W gibi refrakter oksitler veren bazı metallerin derişik çözeltileri aleve püskürtülünce, atomlaşma ürünleri arasında, ışınları saçabilen katı tanecikler de oluşur. Böyle hallerde de spektral girişim görülür. Katı taneciklerin boyutu, ışının dalga boyundan büyükse, bu saçılmalar olur. Saçılmadan ileri gelen girişimler, numunenin organik türler içerdiği veya numuneyi çözmede organik çözücüler kullanıldığında da bir problem olabilir. Burada, organik matriksin tam olmayan yanma ürünleri, ışın saçılmasına sebep olan karbonlu tanecikler oluşturur.

Alev atomlaştırmada, matriks ürünlerinin spektral girişimleriyle, fazla karşılaşmaz ve çoğu zaman sıcaklık ve yanıcı/yükseltgen oranı gibi analitik değişkenler ile önlenir. Eğer girişimin kaynağı bilinirse, girişim yapan maddenin aşırısı numune ve standartlara ilave edilebilir [128].

2.3.8.4. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler, çözeltilerin viskozitesi, yüzey gerilimi ve özgül ağırlığı gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve referans maddede farklı olması nedeniyle ortaya çıkar. Çözeltilerin sisleşme verimi; yüzey gerilimi, viskozite ve yoğunluğa bağlıdır. Çünkü bu özellik damlacık boyutunu tayin eder. Eğer bir çözeltiye fazla miktarda tuz eklenirse daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır.

Organik çözücülerin viskozite ve özgül ağırlığı sudan daha az olduğu için bunların püskürtülmeleri daha kolay olur. Daha düşük yüzey gerilimi, sisleşmenin daha iyi olmasını ve dolayısıyla birim zamanda daha fazla örneğin aleve ulaşmasını

sağlar. Fiziksel engellemeler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir [128].

2.3.8.5. Zemin Girişimleri

Örnek çözeltilerinde bulunan çok atomlu türlerin ışığı absorplaması analizde çok ciddi sorunlara neden olur. Bu durum alevsiz AAS'de en önemli hata kaynağıdır. Zemin engellemesine küçük parçacıkların ışığı saçmasının da katkısı vardır. Absorpsiyon hücrelerinde bulunan molekül ya da radikallerin ışığı absorplaması, alevli ve özellikle grafit fırınlı atomlaştırıcılarda, önüne geçilmesi için özel yöntemler gerektiren bir engellemedir [128].

2.4. Analiz Metodlarında Bazı Analitik Terimler

2.4.1. Gözlenebilme Sınırları

Tablo 2.3.2'nin ikinci ve üçüncü sütunlarında, alev ve elektrotermal atomik absorpsiyonla tayin edilebilen elementlerin birçoğu için gözlenebilme sınırları, diğer sütunlarda da karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla diğer atomik yöntemler için gözlenebilme sınırları verilmiştir.

Birçok element için, alev atomlaştırıcı atomik absorpsiyon spektrometrisinin gözlenebilme sınırları 1-20 ng/ml (0.001-0.020 ppm) aralığında bulunur. Elektrotermal atomlaştırmada, ise 0.002-0.01 ng/ml'dir. Bazen bu aralığın dışında da gözlenebilme sınırlarına rastlanır.

2.4.2. Doğruluk ve Kesinlik

Doğruluk, ölçümlerin gerçek veya kabul edilen değere yakınlığını belirtir. Diğer taraftan, bir büyüklüğün gerçek değeri hiçbir zaman tam olarak bilinmediğinden, doğruluk tam olarak tayin edilemez. Doğru değer yerine doğru kabul edilen değer kullanılmalıdır. Doğruluk, mutlak ya da bağıl hata terimleriyle ifade edilir.

Mutlak hata: Bir X_i büyüklüğünün ölçümündeki mutlak hata $E = X_i - X_t$ eşitliği ile verilir. Buradaki X_t , söz konusu büyüklüğün gerçek değer kabul edilen değeridir.

Tablo 2.3.2. Bazı Elementlerin Farklı Metotlarla Gözlenebilme Sınırları (ng/ml)

Element	AAS Alev	AAS Elektrotermal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,005	5	2	5
As	100	0,02	0,0005	40	100
Ca	1	0,02	0,1	0,2	0,001
Cd	1	0,0001	800	2	0,01
Cr	3	0,01	4	0,3	4
Cu	2	0,002	10	0,1	1
Fe	5	0,005	30	0,3	8
Hg	500	0,1	0,0004	1	20
Mg	0.1	0,00002	5	0,05	1
Mn	2	0,0002	5	0,06	2
Mo	30	0,005	100	0,2	60
Na	2	0,0002	0,1	0,2	-
Ni	5	0,02	20	0,4	3
Pb	10	0,002	100	2	10
Sn	20	0,1	300	30	50
V	20	0,1	10	0,2	70
Zn	2	0,00005	0,0005	2	0,02

Bağlı hata: Genellikle mutlak hatadan daha faydalı bir büyüklüktür. Yüzde (%) bağlı hata şu eşitlikle ifade edilir;

$$E = \frac{(X_i - X_t)}{X_t} \cdot 100$$

Kesinlik ise; ölçümlerin tekrarlanabilirliğini, yani tamamen aynı yolla elde edilen sonuçların yakınlığını gösterir. Genellikle standart sapma ile verilir.

Analiz sayısı 20'den az olan veriler için kesinliğinin bir ölçüsü olan standart sapma; X ortalama değer olmak üzere şu eşitlikle verilir;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N-1}}$$

Analiz sayısı 20'den fazla olan veriler için standart sapma; yine X ortalama değeri olmak üzere;

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - X)^2}{N}}$$

eşitliğiyle verilir.

Doğruluk ve kesinlik arasında farklılıklar vardır. Doğruluk, bir sonuç ile gerçek değer arasındaki yakınlığı ölçer. Kesinlik ise aynı yolla ölçülen birçok sonuç arasındaki yakınlığı açıklar [132].

2.4.3. Tayin Sınırı

Kullandığımız alet ile belirleyebildiğimiz minimum konsantrasyon değeridir. Gözlenebilme sınırı, kör değerın standart sapmasının 3 katı olarak (3S ile) verilse bile çok düşük sinyallerden dolayı bu konsantrasyonlara güvenilmez. Bu nedenle, elemente bağlı olarak gözlenebilme sınırının bazen 5 veya 10, hatta bazen de 20 katı konsantrasyonlar güvenilir olarak kabul edilir. Bu değer tayin sınırı olarak adlandırılır [132].

2.4.4. Dinamik Aralık

Sinyalin konsantrasyonla doğrusal olarak değiştiği aralığa dinamik aralık denir. Genel olarak sinyal- konsantrasyon eğrisi yüksek konsantrasyonlarda doğrusallıktan sapar ve eğim azalır. Pek çok yöntem için dinamik aralık, tayin sınırı ile bükülmenin başladığı nokta olarak kabul edilir [128].

2.4.5. Sinyal/Gürültü Oranı

Yapılan ölçümlerin tekrarlanabilirliği sinyal/gürültü (S/N) oranının yüksek olmasına bağlıdır. S/N oranı azalırsa % bağıl standart sapma artar ve tekrarlanabilirlik azalır. S/N oranı cihazın özelliklerine, kullanım ömrüne ve örneklemedeki başarıya bağlıdır [128].

2.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde Nicel Analiz

AAS ile nicel analiz, moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi, Lambert-Beer yasasına dayanır. Yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdaki çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. AAS’de nicel analiz yapılırken;

- a. Kalibrasyon (çalışma) eğrilerinden,
- b. Standart ilave yönteminde faydalanılır.

2.5.1. Kalibrasyon Eğrilerinin Kullanılması

Teorik olarak, atomik absorpsiyon, absorpsiyonun doğrudan konsantrasyonla orantılı olduğu Lambert-Beer yasasına uyar. Bununla beraber, gerçekte doğrusallıktan sapma ile sık sık karşılaşılır ve doğrusal ilişkinin olup olmadığını deneysel olarak belirlemeden atomik absorpsiyon analizlerini gerçekleştirmek bir hayli zordur. Bu sebeple, periyodik olarak, numunenin konsantrasyon aralığını kapsayan bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmalıdır.

Atomlaşma ve absorpsiyon ölçümlerinde kontrol edilemeyen birçok değişken bulunduğu için, bir analiz gerçekleştirilirken, bir dizi standart çözeltinin absorpsiyon ölçümleridir [128].

2.5.2. Standart İlave Yönteminin Kullanılması

Standart ilave yöntemi, numune matrisi tarafından oluşturulan kimyasal

girişimlerin etkisini belirlemek için atomik absorpsiyon spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Ancak analiz edilecek örnek miktarının az olması veya analiz basamaklarındaki analitik işlemlerin uzun ve yorucu olması durumunda standart ilave yönteminin kullanılması her zaman mümkün olmayabilir. Matriks etkisinin büyük ölçüde var olduğu karmaşık numunelerin analizinde standart ilave yöntemleri özellikle yararlıdır. Değişik standart ilave yöntemleri vardır. En yaygın kullanılan yöntemde, aynı miktarda alınan numune kısımlarına artan oranda standart ilavesi yapılır. Ölçüm yapılmadan önce çözeltiler belirli bir hacime seyreltilir. Numune miktarının sınırlı olduğu durumlarda, belirli bir miktar numune üzerine artan oranlarda standart ilavesi yapılabilir. Ölçümler orjinal çözeltilerde ve her bir ilaveden sonra numune ile standardı içeren çözeltide ayrı ayrı yapılır [129].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Ölçümlerde Kullanılan Düzenekler

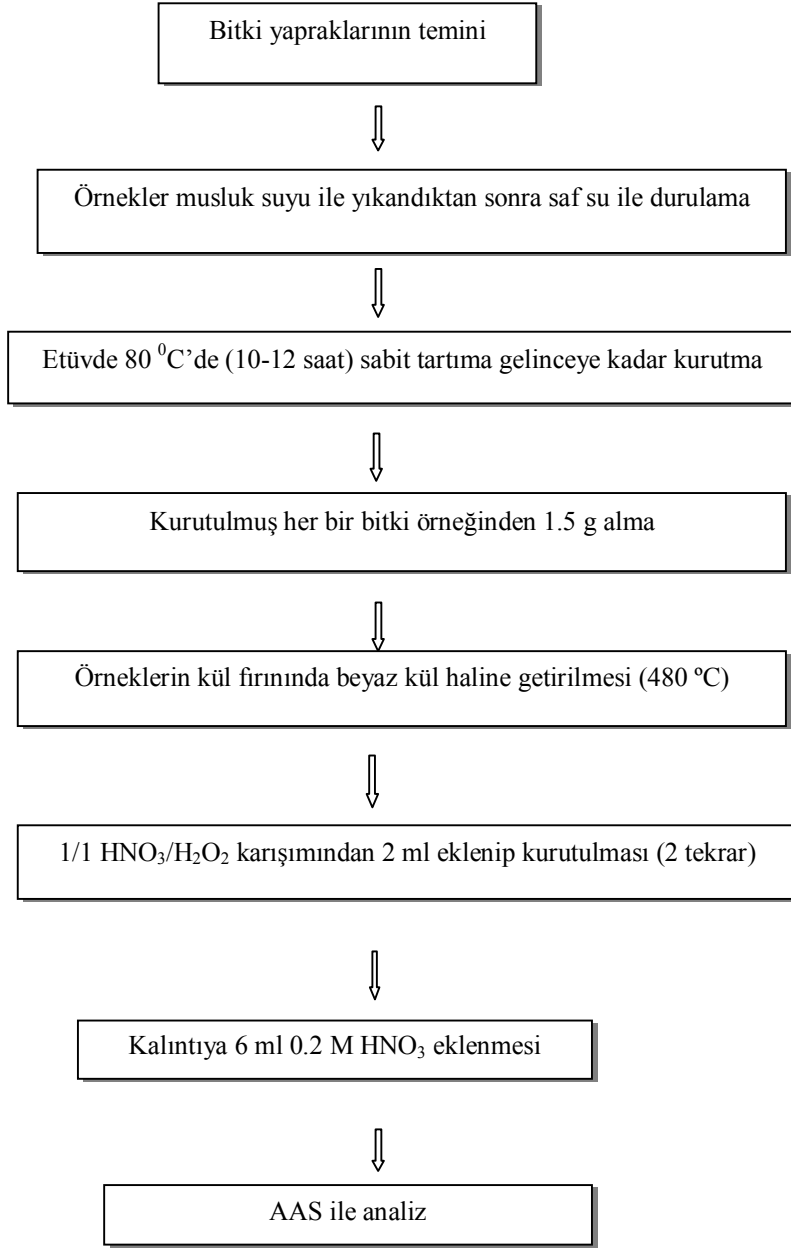
Metal analizleri CONTR AA 300 Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda ayrıca; Isıtıcıli Manyetik Karıştırıcı, Etüv, Elektronik Terazı, Santrifüj, Saf Su Cihazı, Değişik büyüklükte pipet, beher, erlen, balon joje, mezür, huni, cam malzeme v.s. kullanılmıştır. Cam malzemeler kullanılmadan önce 1M HNO₃ çözeltisi içinde bir gece bekletildikten sonra saf suyla yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur.

3.2. Bitki Örneklerinin Temini ve Hazırlanması

Kırşehir merkez, Petlas, Ankara yolu, Boztepe ve Karakurt yolu civarından, Sığır Kuyruğu (*Verbascum*), Kavak (*Populus*), Akçaağaç (*Acer*), Ekinaps (*Ekinaps*), Gül (*Rosa*), Sedir (*Cedrus libani*), İğde (*Elaeagnus angustifolia*) ve Söğüt (*Salix*) gibi bölgede yetişmekte olan bitki türlerinin yaprakları temin edildi. Örnek alımında bitki yapraklarını temsil etmesi için ağacın farklı yönlerinden yapraklar alınarak karıştırıldı. Örnekler musluk suyu ile iyice yıkandıktan sonra saf su ile durulandı. Bitki örnekleri etüvde 80 °C’de (10-12 saat) sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

3.3. Bitki Örneklerinin Kuru Yakma Yöntemiyle Analizi

Sabit tartıma gelen kurutulmuş bitki yaprakları daha ufak parçalara ayrıştırıldı ve her bir bitki örneğinden 1.5 g tartılarak kül fırınında 250, 300, 350, 400 ve 450 °C’ de gaz çıkışları bitinceye kadar bekletildikten sonra 480 °C’ de 4-6 saat arasında beyaz kül haline getirildi. Elde edilen kül örneklerine 1/1 HNO₃/H₂O₂ karışımından 2 ml eklenerek kuruluğa kadar 50-100 °C arasında ısıtıldı ve aynı işlem 2 ml’ lik 1/1 HNO₃/H₂O₂ çözücü karışımı tekrar eklenerek kurutma işlemi uygulandı. Kalıntıya 6 ml 0.2 M HNO₃ eklendi. Süzme işleminden sonra berrak çözeltiler AAS ile analiz edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Bitki Örneklerinin Analiz Aşamaları



Şekil 3.2.1. Bitki Örneklerinin Toplandığı Yerlerin Haritası.

Verilerin Değerlendirilmesi

Verilerdeki istatistiksel analiz, gruplar arasında ANOVA (windows için SPSS 13,0 paket programı kullanıldı) kullanılarak varyans analizi ile değerlendirildi. Gruplara ait veri ortalamaları arasındaki farklılıklar LSD testi kullanılarak karşılaştırıldı. Karşılaştırma gruplarına ait veriler 0.05 güvenlik eşğine göre istatistiksel analize tabi tutuldu.

4. BULGULAR

Bitki örneklerindeki ağır metallerin birçok biyokimyasal reaksiyonlarda görev aldığı literatürlerde sıklıkla belirtilmektedir. Bitkilerdeki ağır metal düzeyleri, bitkinin türüne, bitkinin yetiştiği toprağın türüne, iklim koşullarına, yağış miktarlarına, gübrelere ve çevresel etkenlerinde olduğu diğer etkenlere bağlıdır. Bu etkenler bitki örneklerindeki ağır metal düzeylerini doğrudan etkileyeceğinden sadece çevresel etkenlerin neden olduğu ağır metal düzeyleri arasındaki ilişkinin incelenmesinde diğer değişkenlerin etkilerinin birbirine yakın olması gerekmektedir. Petlas ve Ankara yolu istasyonları, Boztepe ve Karakurt yolu istasyonlarına göre çevresel etkenlerin fazla olduğu istasyonlar olarak öngörüldü. İstasyonlardaki ağır metal düzeyleri belirlenerek bazı istatistikî testler yapıldı.

Çevre kirliliğinin derecesini belirlemek ve biyotemizlemede kullanılabilecek bitkileri tespit etmek için kirlenmiş ve kirlenmemiş olarak kabul edilen istasyonlardaki bitki örneklerinin kuru yakma sonucunda elde edilen veriler Tablo 4.1’de ve aynı bitkiler için farklı istasyonlardaki çoklu karşılaştırma testleri Tablo 4.2.1- 4.2.8’de verilmiştir.

Tablo 4.1. İstasyonlardan alınan bitki örneklerindeki metal düzeyleri ($\mu\text{g/g}$)

Bitki Adı	İstasyon									
	No	Ni	Co	Cr	Pb	Al	Cu	Zn	Fe	Mn
Petlas Sedir		0,85	0,52	0,03	0,67	118,65	2,85	10,89	111,58	39,07
Petlas Sedir	1	0,86	0,11	0,22	0,96	77,99	2,56	14,77	92,00	44,54
Petlas Sedir		0,56	0,31	0,17	0,67	124,52	3,06	11,73	97,88	57,47
Petlas Sedir		0,44	0,05	0,00	0,96	126,24	3,20	13,76	98,11	45,75
Ankara Yolu Sedir		0,86	0,20	0,05	3,18	158,00	4,34	27,21	96,00	39,90
Ankara Yolu Sedir	2	0,59	0,09	0,00	1,32	170,08	4,02	20,47	98,75	39,48
Ankara Yolu Sedir		0,44	0,08	0,06	1,27	126,73	4,13	20,72	63,11	28,91
Ankara Yolu Sedir		0,75	0,12	0,08	1,19	181,51	4,60	25,02	119,77	50,16
Karakurt Yolu Sedir		0,38	0,05	0,00	0,42	122,99	2,57	12,15	81,10	19,99
Karakurt Yolu Sedir	3	0,53	0,08	0,00	0,62	154,69	2,87	14,17	83,45	31,65
Karakurt Yolu Sedir		1,20	0,07	0,15	0,72	172,17	2,76	15,68	120,12	34,19
Karakurt Yolu Sedir		0,99	0,13	0,04	0,75	157,00	3,61	19,28	133,54	51,68
Boztepe Sedir		1,12	0,12	0,51	1,11	290,00	3,92	25,99	116,30	31,91
Boztepe Sedir	4	0,93	0,22	1,46	1,16	328,73	2,55	23,40	156,60	56,88

Boztepe Sedir		0,96	0,18	0,40	0,88	280,23	2,86	20,84	120,11	43,39
Boztepe Sedir		1,11	0,15	0,25	0,84	284,96	2,16	19,58	151,61	38,83
Petlas Gül		1,90	0,00	0,00	0,39	20,01	7,57	20,44	27,88	98,99
Petlas Gül	5	1,03	0,00	0,00	0,44	20,02	4,84	14,84	26,94	106,29
Petlas Gül		0,47	0,00	0,00	0,44	48,40	3,99	11,51	42,95	84,50
Petlas Gül		0,79	0,00	0,00	0,44	30,08	3,36	10,79	34,44	77,80
Ankara Yolu Gül		0,44	0,02	0,00	0,95	95,03	3,41	9,23	95,46	79,00
Ankara Yolu Gül	6	0,44	0,03	0,00	0,67	114,66	3,96	14,02	98,85	84,44
Ankara Yolu Gül		0,51	0,02	0,02	0,62	95,41	3,87	13,89	87,76	76,94
Ankara Yolu Gül		0,92	0,02	0,00	0,34	98,66	5,52	13,32	82,92	76,43
Karakurt Yolu Gül		0,92	0,01	0,00	0,37	36,00	4,67	14,85	44,00	99,75
Karakurt Yolu Gül	7	1,33	0,02	0,00	0,32	25,58	7,22	26,96	29,52	97,69
Karakurt Yolu Gül		0,50	0,12	0,00	0,69	55,10	6,72	18,86	58,10	64,66
Karakurt Yolu Gül		1,38	0,00	0,00	0,42	30,98	7,86	19,83	36,07	99,35
Boztepe Kavak		1,43	1,23	1,73	0,74	28,39	6,88	35,68	53,65	52,33
Boztepe Kavak	8	1,24	1,12	2,80	0,63	28,73	9,66	56,19	54,48	67,28
Boztepe Kavak		0,87	2,06	1,48	0,55	57,66	3,31	28,18	68,20	41,78
Boztepe Kavak		1,09	2,36	1,94	0,75	72,37	2,27	20,60	70,54	41,82
Petlas Kavak		0,50	0,94	0,00	0,60	58,37	2,73	31,94	60,89	89,67
Petlas Kavak	9	1,35	1,34	0,00	0,95	72,19	5,75	50,44	72,88	93,61
Petlas Kavak		2,24	0,83	0,31	0,59	55,85	5,76	58,62	66,36	82,24
Petlas Kavak		1,79	1,14	0,26	0,66	68,00	5,63	55,77	88,89	87,37
Ankara Yolu Kavak		2,59	0,81	0,44	0,48	49,45	5,83	30,00	64,65	34,00
Ankara Yolu Kavak	10	2,52	0,58	0,45	0,66	61,92	8,12	25,46	80,26	37,71
Ankara Yolu Kavak		2,40	0,49	0,50	0,47	71,06	6,68	29,38	72,29	35,93
Ankara Yolu Kavak		2,43	0,70	0,31	0,40	97,33	6,28	30,04	78,34	28,35
Karakurt Yolu Kavak		1,76	1,12	1,51	0,45	72,00	3,46	27,89	91,36	42,74
Karakurt Yolu Kavak	11	2,46	2,60	0,45	0,52	71,86	5,18	31,95	80,38	33,55
Karakurt Yolu Kavak		2,05	1,52	0,67	0,57	74,21	4,17	31,25	92,91	44,53
Karakurt Yolu Kavak		2,41	1,97	1,09	0,58	88,77	4,94	37,57	86,71	35,12
Petlas İğde		2,00	0,29	0,00	0,60	73,98	6,98	28,99	90,83	95,00
Petlas İğde	12	2,22	0,13	0,00	0,78	52,51	8,29	25,77	72,27	84,80
Petlas İğde		1,51	0,05	0,00	0,84	60,35	6,70	23,00	78,51	82,55
Petlas İğde		1,65	0,11	0,00	0,80	66,16	7,25	24,62	74,76	95,20
Boztepe İğde		3,42	0,19	0,49	0,90	129,00	9,36	26,50	140,00	65,00
Boztepe İğde	13	3,93	0,26	0,65	0,57	205,09	10,06	22,11	164,53	67,66
Boztepe İğde		2,39	0,21	0,20	1,06	129,13	6,07	20,81	120,16	86,67
Boztepe İğde		2,79	0,20	0,35	0,86	216,21	8,71	22,18	175,75	77,41
Karakurt Yolu İğde		1,65	0,08	0,00	0,00	81,70	2,59	17,01	78,99	54,35
Karakurt Yolu İğde	14	2,42	0,24	0,03	0,81	83,53	3,50	20,78	92,42	52,00
Karakurt Yolu İğde		3,85	0,16	0,00	0,35	44,06	4,07	24,25	69,84	56,34

Karakurt Yolu İğde		2,22	0,10	0,00	0,20	46,12	1,52	15,45	56,43	48,30
Ankara Yolu İğde		1,75	0,18	0,06	0,83	49,19	5,68	21,67	59,94	69,41
Ankara Yolu İğde	15	1,28	0,17	0,02	0,76	66,78	4,23	21,37	87,64	58,47
Ankara Yolu İğde		2,02	0,13	0,00	0,71	36,47	6,26	18,66	53,58	67,79
Ankara Yolu İğde		1,80	0,12	0,05	0,67	71,50	7,13	22,46	82,53	80,79
Karakurt Yolu Söğüt		4,26	0,53	0,27	1,29	100,00	3,87	50,47	135,81	50,83
Karakurt Yolu Söğüt	16	3,01	1,25	0,29	1,18	99,05	5,43	42,00	121,18	65,14
Karakurt Yolu Söğüt		6,15	0,55	0,14	0,99	106,61	4,23	42,74	124,60	48,32
Karakurt Yolu Söğüt		3,00	0,41	0,20	0,94	91,21	3,54	50,58	97,98	35,91
Ankara Yolu Söğüt		1,57	0,37	0,96	1,22	139,76	3,51	35,80	120,00	27,08
Ankara Yolu Söğüt	17	1,66	0,41	0,39	0,43	135,50	5,69	47,39	143,88	32,54
Ankara Yolu Söğüt		3,39	0,44	0,82	1,30	137,80	6,73	26,94	156,66	65,78
Ankara Yolu Söğüt		4,26	0,44	0,50	0,92	77,26	3,70	43,26	112,39	45,42
Petlas Söğüt		2,64	0,56	0,00	1,13	68,63	5,29	50,65	61,33	54,05
Petlas Söğüt	18	3,15	0,51	0,00	0,96	67,77	4,77	43,75	56,78	45,53
Petlas Söğüt		2,39	1,24	0,06	1,46	117,82	9,92	39,25	145,82	55,03
Petlas Söğüt		1,87	0,72	0,09	0,44	132,73	6,83	44,12	123,42	36,20
Boztepe Söğüt		2,50	0,83	0,26	0,62	231,33	6,58	26,49	138,46	53,56
Boztepe Söğüt	19	2,73	1,29	0,13	0,49	265,10	5,21	38,13	142,71	70,33
Boztepe Söğüt		1,90	0,75	0,08	0,67	183,69	5,71	31,24	124,56	50,54
Boztepe Söğüt		1,86	0,68	0,06	0,69	184,64	5,80	33,96	131,55	60,85
Karakurt Yolu Sığır Kuyruğu		1,20	0,17	0,44	1,18	318,26	58,00	199,24	260,79	50,95
Karakurt Yolu Sığır Kuyruğu	20	1,57	1,70	0,70	1,89	579,00	76,57	193,00	344,00	66,00
Karakurt Yolu Sığır Kuyruğu		1,57	0,25	0,66	1,23	598,82	47,01	204,21	344,88	44,88
Karakurt Yolu Sığır Kuyruğu		1,28	0,21	0,38	1,37	403,29	72,73	212,00	303,23	70,00
Ankara Yolu Sığır Kuyruğu		9,52	2,13	5,44	4,91	3863,94	55,00	309,35	1628,80	56,00
Ankara Yolu Sığır Kuyruğu	21	5,11	1,19	2,62	3,01	1701,94	50,27	229,37	1031,20	84,65
Ankara Yolu Sığır Kuyruğu		5,73	0,56	1,57	3,05	1215,71	38,17	210,04	953,00	57,37
Ankara Yolu Sığır Kuyruğu		4,70	0,21	1,60	2,84	1548,00	41,75	220,00	970,00	58,00
Boztepe Sığır Kuyruğu		3,21	0,69	1,47	2,41	1150,33	43,38	252,74	1211,69	125,55
Boztepe Sığır Kuyruğu	22	3,52	0,82	1,70	2,46	1213,44	39,41	240,27	1268,76	131,14
Boztepe Sığır Kuyruğu		3,29	0,70	1,68	2,41	1180,00	52,00	251,76	913,65	120,59
Boztepe Sığır Kuyruğu		4,70	1,05	2,24	2,35	1839,60	62,68	260,89	1147,20	133,27
Petlas Sığır Kuyruğu		0,94	0,16	0,24	1,29	216,56	67,00	229,72	199,33	26,08
Petlas Sığır Kuyruğu	23	1,17	0,25	0,43	1,67	396,07	61,53	220,00	329,12	35,60
Petlas Sığır Kuyruğu		0,98	0,34	0,22	1,35	251,56	64,23	229,80	263,31	31,65
Petlas Sığır Kuyruğu		1,35	0,24	0,48	1,47	315,77	69,78	222,22	304,18	40,21
Ankara Yolu Ekinaps		0,63	0,10	1,09	1,46	1195,35	257,56	306,86	1005,12	290,23
Ankara Yolu Ekinaps	24	0,79	0,14	0,32	2,59	2018,79	177,16	353,02	1451,12	428,83
Ankara Yolu Ekinaps		0,88	0,17	0,86	2,32	2554,15	250,44	255,53	1595,35	525,08
Ankara Yolu Ekinaps		0,59	0,12	0,16	1,91	1646,73	190,00	235,37	1091,88	388,99

Karakurt Yolu Ekinaps		0,82	0,14	0,10	0,95	2000,00	121,62	259,46	1420,00	461,00
Karakurt Yolu Ekinaps	25	1,22	0,20	0,48	1,13	2733,76	196,18	290,00	1620,70	462,46
Karakurt Yolu Ekinaps		1,13	0,19	0,32	1,15	2405,47	82,09	291,96	1315,16	711,22
Karakurt Yolu Ekinaps		0,79	0,15	0,16	1,05	2062,25	54,83	229,11	1301,72	759,93
Boztepe Ekinaps		0,49	0,12	0,30	0,99	935,53	113,94	191,77	612,70	430,02
Boztepe Ekinaps	26	0,60	0,12	0,23	0,84	1000,00	133,36	203,73	691,00	539,88
Boztepe Ekinaps		0,41	0,10	0,41	0,90	697,18	131,25	189,68	607,87	517,53
Boztepe Ekinaps		0,41	0,08	0,39	0,99	911,04	120,00	200,22	582,30	511,41
Petlas Ekinaps		0,69	0,26	0,30	2,03	1965,79	154,30	382,97	2000,00	556,11
Petlas Ekinaps	27	0,88	0,15	0,12	1,32	2041,97	150,49	376,17	1513,18	516,39
Petlas Ekinaps		0,46	0,05	0,15	1,60	811,25	187,86	209,19	833,65	599,80
Petlas Ekinaps		0,48	0,10	0,00	1,40	1125,29	118,87	189,04	918,54	418,44
Petlas Akçaağaç		0,49	0,00	0,00	0,97	851,00	36,80	112,75	634,17	1443,76
Petlas Akçaağaç	28	0,48	0,06	0,02	1,18	851,21	25,28	85,47	786,43	1283,87
Petlas Akçaağaç		0,38	0,04	0,00	1,10	514,12	15,44	73,73	516,37	1103,27
Petlas Akçaağaç		0,64	0,05	0,00	1,00	520,37	76,75	107,27	576,90	1310,38
Boztepe Akçaağaç		1,49	0,27	0,36	0,89	2644,74	48,00	169,40	1647,74	950,98
Boztepe Akçaağaç	29	1,29	0,25	0,30	0,96	2607,42	56,48	186,21	1625,39	1008,87
Boztepe Akçaağaç		2,41	0,40	0,61	1,45	2420,57	56,48	209,07	1875,94	1213,84
Boztepe Akçaağaç		2,08	0,38	0,45	1,08	3172,76	43,66	207,67	1783,66	1214,01
Petlas Akasya		0,44	0,07	0,73	1,51	573,59	46,01	139,20	743,42	567,67
Petlas Akasya	30	0,74	0,04	1,47	1,23	594,43	66,60	80,81	824,32	494,16
Petlas Akasya		0,74	0,03	2,01	1,00	705,72	45,18	121,48	774,89	500,91
Petlas Akasya		0,68	0,02	1,97	1,25	477,36	40,63	133,66	660,62	538,95

Tablo 4.2. Bitki örneklerindeki ortalama metal düzeyleri ($\mu\text{g/g}$, N=4)

Bitki Adı	İst. No ^a	Örnek İstasyonları	Ni		Co		Cr		Pb		Al		Zn		Cu		Fe		Mn	
			Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD	Ort.	±SD
Sedir	1	Petlas	0,68	0,21	0,25	0,21	0,11	0,11	0,82	0,17	111,85	22,81	2,92	0,28	12,79	1,79	99,89	8,29	46,71	7,74
	2	Ankara Yolu	0,66	0,18	0,12	0,05	0,05	0,03	1,74	0,96	159,08	23,61	4,27	0,26	23,36	3,31	94,41	23,41	39,61	8,68
	3	Karakurt Yolu	0,78	0,38	0,08	0,03	0,05	0,07	0,63	0,15	151,71	20,66	2,95	0,46	15,32	3,01	104,55	26,32	34,38	13,09
	4	Boztepe	1,03	0,10	0,17	0,04	0,66	0,55	1,00	0,16	295,98	22,19	2,87	0,75	22,45	2,84	136,16	20,88	42,75	10,53
Gül	5	Petlas	1,05	0,61	<TS	-	<TS	-	0,43	0,03	29,63	13,38	4,94	1,86	14,40	4,40	33,05	7,39	91,90	13,05
	6	Ankara Yolu	0,58	0,23	<TS	-	<TS	-	0,65	0,25	100,94	9,29	4,19	0,92	12,62	2,28	91,25	7,24	79,20	3,66
	7	Karakurt Yolu	1,03	0,41	<TS	-	<TS	-	0,45	0,17	36,92	12,85	6,62	1,38	20,13	5,04	41,92	12,30	90,36	17,16
Kavak	8	Boztepe	1,16	0,24	1,69	0,61	1,99	0,57	0,67	0,10	46,79	21,89	5,53	3,39	35,16	15,31	61,72	8,89	50,80	12,05
	9	Petlas	1,47	0,74	1,06	0,23	0,14	0,17	0,70	0,17	63,60	7,76	4,97	1,49	49,19	11,99	72,26	12,12	88,22	4,75
	10	Ankara Yolu	2,49	0,09	0,65	0,14	0,43	0,08	0,50	0,11	69,94	20,29	6,73	0,99	28,72	2,19	73,89	7,03	34,00	4,06
	11	Karakurt Yolu	2,17	0,33	1,80	0,64	0,93	0,47	0,53	0,06	76,71	8,11	4,44	0,78	32,17	4,02	87,84	5,63	38,99	5,46
İğde	12	Petlas	1,85	0,32	0,15	0,10	<TS	-	0,76	0,11	63,25	9,08	7,31	0,69	25,60	2,53	79,09	8,23	89,39	6,66
	13	Boztepe	3,13	0,68	0,22	0,03	0,42	0,19	0,85	0,20	169,86	47,32	8,55	1,74	22,90	2,48	150,11	24,93	74,19	9,89
	14	Karakurt Yolu	2,54	0,94	0,15	0,07	<TS	-	0,34	0,34	63,85	21,69	2,92	1,11	19,37	3,95	74,42	15,16	52,75	3,46
	15	Ankara Yolu	1,71	0,31	0,15	0,03	<TS	-	0,74	0,07	55,99	16,17	5,83	1,22	21,04	1,65	70,92	16,69	69,12	9,16
Söğüt	16	Karakurt Yolu	4,11	1,49	0,69	0,38	0,23	0,07	1,10	0,16	99,22	6,31	4,27	0,82	46,45	4,72	119,89	15,89	50,05	11,99
	17	Ankara Yolu	2,72	1,32	0,42	0,03	0,67	0,27	0,97	0,39	122,58	30,26	4,91	1,56	38,35	8,99	133,23	20,59	42,71	17,20
	18	Petlas	2,51	0,53	0,76	0,33	<TS	-	1,00	0,43	96,74	33,51	6,70	2,32	44,44	4,69	96,84	44,61	47,70	8,78
	19	Boztepe	2,25	0,43	0,89	0,28	0,13	0,09	0,62	0,09	216,19	39,47	5,83	0,57	32,46	4,88	134,32	7,97	58,82	8,81
Sığır Kuyruğu	20	Karakurt Yolu	1,41	0,19	0,58	0,75	0,54	0,16	1,42	0,33	474,84	136,45	63,57	13,64	202,11	8,03	313,22	39,99	57,95	11,96
	21	Ankara Yolu	4,77	3,48	1,02	0,84	2,80	1,82	3,45	0,98	2082,39	1204,90	46,29	7,70	242,19	45,46	1145,75	323,77	64,00	13,78
	22	Boztepe	3,68	0,69	0,82	0,17	1,78	0,33	2,41	0,05	1345,84	330,18	49,36	10,31	251,41	8,48	1135,32	155,90	127,63	5,71
	23	Petlas	1,11	0,19	0,25	0,07	0,34	0,13	1,44	0,16	294,99	78,92	65,63	3,55	225,43	5,075	273,98	56,68	33,38	5,99
Ekinaps	24	Ankara Yolu	0,72	0,14	0,13	0,03	0,61	0,44	2,07	0,49	1853,76	575,66	218,79	41,10	287,70	52,94	1285,87	282,57	408,28	97,25
	25	Karakurt Yolu	0,99	0,22	0,17	0,03	0,27	0,17	1,07	0,09	2300,37	339,51	113,68	61,46	267,63	29,68	1414,40	147,35	598,65	159,35
	26	Boztepe	0,48	0,09	0,11	0,02	0,33	0,08	0,93	0,07	885,94	131,31	124,64	9,23	196,35	6,71	623,47	46,96	499,71	48,04
	27	Petlas	0,63	0,20	0,14	0,09	0,14	0,12	1,59	0,32	1486,08	612,29	152,88	28,21	289,34	104,55	1316,34	546,92	522,69	77,40
Akçaağaç	28	Petlas	0,50	0,11	<TS	-	<TS	-	1,06	0,10	684,18	192,77	38,57	26,91	94,81	18,34	628,47	115,77	1285,32	140,09
	29	Boztepe	1,82	0,52	<TS	-	0,43	0,13	1,10	0,25	2711,37	322,85	51,16	6,40	193,09	18,94	1733,18	118,11	1096,93	137,15

^aÇoklu grup karşılaştırılmasında aynı zamanda grup no, <TS: Tayin sınırının altında, Ort.:Ortalama değer, SD:Standart sapma

Tablo 4.2.1. Sedir İçin Farklı İstasyonlar Arası LSD Çoklu Karşılaştırma Testi

Dependent Variable	(I) Sedir	(J) Sedir	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	1,00	2,00	,01750	,17163	,920	-,3565	,3915
		3,00	-,09750	,17163	,580	-,4715	,2765
		4,00	-,35250	,17163	,062	-,7265	,0215
	2,00	1,00	-,01750	,17163	,920	-,3915	,3565
		3,00	-,11500	,17163	,516	-,4890	,2590
		4,00	-,37000	,17163	,052	-,7440	,0040
	3,00	1,00	,09750	,17163	,580	-,2765	,4715
		2,00	,11500	,17163	,516	-,2590	,4890
		4,00	-,25500	,17163	,163	-,6290	,1190
	4,00	1,00	,35250	,17163	,062	-,0215	,7265
		2,00	,37000	,17163	,052	-,0040	,7440
		3,00	,25500	,17163	,163	-,1190	,6290
Co	1,00	2,00	,12500	,08008	,145	-,0495	,2995
		3,00	,16500	,08008	,062	-,0095	,3395
		4,00	,08000	,08008	,338	-,0945	,2545
	2,00	1,00	-,12500	,08008	,145	-,2995	,0495
		3,00	,04000	,08008	,626	-,1345	,2145
		4,00	-,04500	,08008	,584	-,2195	,1295
	3,00	1,00	-,16500	,08008	,062	-,3395	,0095
		2,00	-,04000	,08008	,626	-,2145	,1345
		4,00	-,08500	,08008	,309	-,2595	,0895
	4,00	1,00	-,08000	,08008	,338	-,2545	,0945
		2,00	,04500	,08008	,584	-,1295	,2195
		3,00	,08500	,08008	,309	-,0895	,2595
Cr	1,00	2,00	,05750	,19903	,778	-,3762	,4912
		3,00	,05750	,19903	,778	-,3762	,4912
		4,00	-,55000(*)	,19903	,017	-,9837	-,1163
	2,00	1,00	-,05750	,19903	,778	-,4912	,3762
		3,00	,00000	,19903	1,000	-,4337	,4337
		4,00	-,60750(*)	,19903	,010	-,1,0412	-,1738
	3,00	1,00	-,05750	,19903	,778	-,4912	,3762
		2,00	,00000	,19903	1,000	-,4337	,4337
		4,00	-,60750(*)	,19903	,010	-,1,0412	-,1738
	4,00	1,00	,55000(*)	,19903	,017	,1163	,9837
		2,00	,60750(*)	,19903	,010	,1738	1,0412
		3,00	,60750(*)	,19903	,010	,1738	1,0412
Pb	1,00	2,00	-,92500(*)	,35366	,023	-,1,6956	-,1544
		3,00	,18750	,35366	,606	-,5831	,9581
		4,00	-,18250	,35366	,615	-,9531	,5881
	2,00	1,00	,92500(*)	,35366	,023	,1544	1,6956
		3,00	1,11250(*)	,35366	,008	,3419	1,8831
		4,00	,74250	,35366	,058	-,0281	1,5131
3,00	1,00	-,18750	,35366	,606	-,9581	,5831	

		2,00	-1,11250(*)	,35366	,008	-1,8831	-,3419	
		4,00	-,37000	,35366	,316	-1,1406	,4006	
	4,00	1,00	,18250	,35366	,615	-,5881	,9531	
		2,00	-,74250	,35366	,058	-1,5131	,0281	
		3,00	,37000	,35366	,316	-,4006	1,1406	
Al	1,00	2,00	-47,23000(*)	15,79857	,011	-81,6521	-12,8079	
		3,00	-39,86250(*)	15,79857	,027	-74,2846	-,54404	
		4,00	-184,13000(*)	15,79857	,000	-218,5521	-149,7079	
	2,00	1,00	47,23000(*)	15,79857	,011	12,8079	81,6521	
		3,00	7,36750	15,79857	,649	-27,0546	41,7896	
		4,00	-136,90000(*)	15,79857	,000	-171,3221	-102,4779	
	3,00	1,00	39,86250(*)	15,79857	,027	5,4404	74,2846	
		2,00	-,736750	15,79857	,649	-41,7896	27,0546	
		4,00	-144,26750(*)	15,79857	,000	-178,6896	-109,8454	
	4,00	1,00	184,13000(*)	15,79857	,000	149,7079	218,5521	
		2,00	136,90000(*)	15,79857	,000	102,4779	171,3221	
		3,00	144,26750(*)	15,79857	,000	109,8454	178,6896	
	Cu	1,00	2,00	-1,35500(*)	,33911	,002	-2,0939	-,6161
			3,00	-,03500	,33911	,920	-,7739	,7039
			4,00	,04500	,33911	,897	-,6939	,7839
2,00		1,00	1,35500(*)	,33911	,002	,6161	2,0939	
		3,00	1,32000(*)	,33911	,002	,5811	2,0589	
		4,00	1,40000(*)	,33911	,001	,6611	2,1389	
3,00		1,00	,03500	,33911	,920	-,7039	,7739	
		2,00	-1,32000(*)	,33911	,002	-2,0589	-,5811	
		4,00	,08000	,33911	,817	-,6589	,8189	
4,00		1,00	-,04500	,33911	,897	-,7839	,6939	
		2,00	-1,40000(*)	,33911	,001	-2,1389	-,6611	
		3,00	-,08000	,33911	,817	-,8189	,6589	
Zn		1,00	2,00	-10,56750(*)	1,97843	,000	-14,8781	-6,2569
			3,00	-2,53250	1,97843	,225	-6,8431	1,7781
			4,00	-9,66500(*)	1,97843	,000	-13,9756	-5,3544
	2,00	1,00	10,56750(*)	1,97843	,000	6,2569	14,8781	
		3,00	8,03500(*)	1,97843	,002	3,7244	12,3456	
		4,00	,90250	1,97843	,656	-3,4081	5,2131	
	3,00	1,00	2,53250	1,97843	,225	-1,7781	6,8431	
		2,00	-8,03500(*)	1,97843	,002	-12,3456	-3,7244	
		4,00	-7,13250(*)	1,97843	,004	-11,4431	-2,8219	
	4,00	1,00	9,66500(*)	1,97843	,000	5,3544	13,9756	
		2,00	-,90250	1,97843	,656	-5,2131	3,4081	
		3,00	7,13250(*)	1,97843	,004	2,8219	11,4431	
	Fe	1,00	2,00	5,48500	14,77156	,717	-26,6995	37,6695
			3,00	-4,66000	14,77156	,758	-36,8445	27,5245
			4,00	-36,26250(*)	14,77156	,030	-68,4470	-4,0780
2,00		1,00	-5,48500	14,77156	,717	-37,6695	26,6995	
		3,00	-10,14500	14,77156	,505	-42,3295	22,0395	
		4,00	-41,74750(*)	14,77156	,015	-73,9320	-9,5630	

	3,00	1,00	4,66000	14,77156	,758	-27,5245	36,8445	
		2,00	10,14500	14,77156	,505	-22,0395	42,3295	
		4,00	-31,60250	14,77156	,054	-63,7870	,5820	
	4,00	1,00	36,26250(*)	14,77156	,030	4,0780	68,4470	
		2,00	41,74750(*)	14,77156	,015	9,5630	73,9320	
		3,00	31,60250	14,77156	,054	-,5820	63,7870	
	Mn	1,00	2,00	7,09500	7,22398	,345	-8,6447	22,8347
			3,00	12,33000	7,22398	,114	-3,4097	28,0697
			4,00	3,95500	7,22398	,594	-11,7847	19,6947
2,00		1,00	-7,09500	7,22398	,345	-22,8347	8,6447	
		3,00	5,23500	7,22398	,483	-10,5047	20,9747	
		4,00	-3,14000	7,22398	,672	-18,8797	12,5997	
3,00		1,00	-12,33000	7,22398	,114	-28,0697	3,4097	
		2,00	-5,23500	7,22398	,483	-20,9747	10,5047	
		4,00	-8,37500	7,22398	,269	-24,1147	7,3647	
4,00		1,00	-3,95500	7,22398	,594	-19,6947	11,7847	
		2,00	3,14000	7,22398	,672	-12,5997	18,8797	
		3,00	8,37500	7,22398	,269	-7,3647	24,1147	

Belirtilen istasyonlardan alınan **sedir** örneklerinde Ni, 0.38-1.20; Co 0.05-0.52; Cr 0-1.46; Pb 0.42-3.18, Al 77,99-328,73, Cu 2.16-4.60, Zn 10.89-20.21, Fe 63.11-156.60 ve Mn 19.99-57.47 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. En yüksek Ni Boztepe istasyonunda gözlenmiş olup sadece Ankara yolu istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). En yüksek Pb, Cu ve Zn düzeyleri Ankara yolu istasyonunda belirlenmiştir. Ankara yolundan alınan örneklerde Pb ve Cu düzeyleri diğer istasyonlara göre, Zn düzeyi ise Petlas ve Karakurt yolu istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Boztepe'den alınan örneklerdeki Cr, Al ve Fe düzeyleri diğer bölgelere göre anlamlı olarak daha yüksek ölçülmüştür (p<0.05).

Tablo 4.2.2. Gül için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) Gül	(J) Gül	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	5,00	6,00	,47000	,31553	,171	-,2438	1,1838
		7,00	,01500	,31553	,963	-,6988	,7288
	6,00	5,00	-,47000	,31553	,171	-1,1838	,2438
		7,00	-,45500	,31553	,183	-1,1688	,2588
	7,00	5,00	-,01500	,31553	,963	-,7288	,6988
		6,00	,45500	,31553	,183	-,2588	1,1688
Co	5,00	6,00	-,02250	,02279	,349	-,0741	,0291
		7,00	-,03750	,02279	,134	-,0891	,0141
	6,00	5,00	,02250	,02279	,349	-,0291	,0741
		7,00	-,01500	,02279	,527	-,0666	,0366
	7,00	5,00	,03750	,02279	,134	-,0141	,0891
		6,00	,01500	,02279	,527	-,0366	,0666
Cr	5,00	6,00	-,00500	,00408	,252	-,0142	,0042
		7,00	,00000	,00408	1,000	-,0092	,0092
	6,00	5,00	,00500	,00408	,252	-,0042	,0142
		7,00	,00500	,00408	,252	-,0042	,0142
	7,00	5,00	,00000	,00408	1,000	-,0092	,0092
		6,00	-,00500	,00408	,252	-,0142	,0042
Pb	5,00	6,00	-,21750	,12270	,110	-,4951	,0601
		7,00	-,02250	,12270	,859	-,3001	,2551
	6,00	5,00	,21750	,12270	,110	-,0601	,4951
		7,00	,19500	,12270	,146	-,0826	,4726
	7,00	5,00	,02250	,12270	,859	-,2551	,3001
		6,00	-,19500	,12270	,146	-,4726	,0826
Al	5,00	6,00	-71,31250(*)	8,47085	,000	-90,4749	-52,1501
		7,00	-7,28750	8,47085	,412	-26,4499	11,8749
	6,00	5,00	71,31250(*)	8,47085	,000	52,1501	90,4749
		7,00	64,02500(*)	8,47085	,000	44,8626	83,1874
	7,00	5,00	7,28750	8,47085	,412	-11,8749	26,4499
		6,00	-64,02500(*)	8,47085	,000	-83,1874	-44,8626
Zn	5,00	6,00	,75000	1,01567	,479	-1,5476	3,0476
		7,00	-1,67750	1,01567	,133	-3,9751	,6201
	6,00	5,00	-,75000	1,01567	,479	-3,0476	1,5476
		7,00	-2,42750(*)	1,01567	,041	-4,7251	-,1299
	7,00	5,00	1,67750	1,01567	,133	-,6201	3,9751
		6,00	2,42750(*)	1,01567	,041	,1299	4,7251
Cu	5,00	6,00	1,78000	2,88525	,553	-4,7469	8,3069
		7,00	-5,73000	2,88525	,078	-12,2569	,7969
	6,00	5,00	-1,78000	2,88525	,553	-8,3069	4,7469
		7,00	-7,51000(*)	2,88525	,029	-14,0369	-,9831

	7,00	5,00	5,73000	2,88525	,078	-,7969	12,2569
		6,00	7,51000(*)	2,88525	,029	,9831	14,0369
Fe	5,00	6,00	-58,19500(*)	6,56234	,000	-73,0400	-43,3500
		7,00	-8,87000	6,56234	,209	-23,7150	5,9750
	6,00	5,00	58,19500(*)	6,56234	,000	43,3500	73,0400
		7,00	49,32500(*)	6,56234	,000	34,4800	64,1700
	7,00	5,00	8,87000	6,56234	,209	-5,9750	23,7150
		6,00	-49,32500(*)	6,56234	,000	-64,1700	-34,4800
Mn	5,00	6,00	12,69250	8,92686	,189	-7,5015	32,8865
		7,00	1,53250	8,92686	,867	-18,6615	21,7265
	6,00	5,00	-12,69250	8,92686	,189	-32,8865	7,5015
		7,00	-11,16000	8,92686	,243	-31,3540	9,0340
	7,00	5,00	-1,53250	8,92686	,867	-21,7265	18,6615
		6,00	11,16000	8,92686	,243	-9,0340	31,3540

Gül örneklerinde Ni, 0.58-1.05; Pb 0.43-0.65, Al 29.63-100.94, Cu 4.94-6.62, Zn 12.62-20.13, Fe 33.05-91.25 ve Mn 79.20-91.90 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. Co ve Cr düzeyleri cihazın tayin sınırı altında olduğundan belirlenememiştir. Ni, Pb ve Mn düzeyleri arasında anlamlı ilişki bulunamamıştır ($p>0.05$). Ankara yolu istasyonundaki Al ve Fe düzeyleri diğer istasyonlardan anlamlı derecede yüksek ölçülmüştür ($p<0.000$). En yüksek Cu düzeyi Karakurt yolunda gözlenmiş olup sadece Ankara yolu istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Karakurt yolu istasyonundaki Zn düzeyi Ankara yolu ve Petlas istasyonlarına göre daha yüksek ölçülerek Ankara yolu istasyonu ile anlamsal fark oluşturmuştur ($p<0.05$).

Tablo 4.2.3. Kavak için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) Kavak	(J) Kavak	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval		
						Lower Bound	Upper Bound	
Ni	8,00	9,00	-,31250	,30039	,319	-,9670	,3420	
		10,00	-1,32750(*)	,30039	,001	-1,9820	-,6730	
		11,00	-1,01250(*)	,30039	,006	-1,6670	-,3580	
	9,00	8,00	,31250	,30039	,319	-,3420	,9670	
		10,00	-1,01500(*)	,30039	,005	-1,6695	-,3605	
		11,00	-,70000(*)	,30039	,038	-1,3545	-,0455	
	10,00	8,00	1,32750(*)	,30039	,001	,6730	1,9820	
		9,00	1,01500(*)	,30039	,005	,3605	1,6695	
		11,00	,31500	,30039	,315	-,3395	,9695	
	11,00	8,00	1,01250(*)	,30039	,006	,3580	1,6670	
		9,00	,70000(*)	,30039	,038	,0455	1,3545	
		10,00	-,31500	,30039	,315	-,9695	,3395	
	Co	8,00	9,00	,63000	,32548	,077	-,0792	1,3392
			10,00	1,04750(*)	,32548	,007	,3383	1,7567
			11,00	-,11000	,32548	,741	-,8192	,5992
9,00		8,00	-,63000	,32548	,077	-1,3392	,0792	
		10,00	,41750	,32548	,224	-,2917	1,1267	
		11,00	-,74000(*)	,32548	,042	-1,4492	-,0308	
10,00		8,00	-1,04750(*)	,32548	,007	-1,7567	-,3383	
		9,00	-,41750	,32548	,224	-1,1267	,2917	
		11,00	-1,15750(*)	,32548	,004	-1,8667	-,4483	
11,00		8,00	,11000	,32548	,741	-,5992	,8192	
		9,00	,74000(*)	,32548	,042	,0308	1,4492	
		10,00	1,15750(*)	,32548	,004	,4483	1,8667	
Cr		8,00	9,00	1,84500(*)	,26991	,000	1,2569	2,4331
			10,00	1,56250(*)	,26991	,000	,9744	2,1506
			11,00	1,05750(*)	,26991	,002	,4694	1,6456
	9,00	8,00	-1,84500(*)	,26991	,000	-2,4331	-1,2569	
		10,00	-,28250	,26991	,316	-,8706	,3056	
		11,00	-,78750(*)	,26991	,013	-1,3756	-,1994	
	10,00	8,00	-1,56250(*)	,26991	,000	-2,1506	-,9744	
		9,00	,28250	,26991	,316	-,3056	,8706	
		11,00	-,50500	,26991	,086	-1,0931	,0831	
	11,00	8,00	-1,05750(*)	,26991	,002	-1,6456	-,4694	
		9,00	,78750(*)	,26991	,013	,1994	1,3756	
		10,00	,50500	,26991	,086	-,0831	1,0931	
	Pb	8,00	9,00	-,03250	,08189	,698	-,2109	,1459
			10,00	,16500	,08189	,067	-,0134	,3434
			11,00	,13750	,08189	,119	-,0409	,3159
9,00		8,00	,03250	,08189	,698	-,1459	,2109	

		10,00	,19750(*)	,08189	,033	,0191	,3759	
		11,00	,17000	,08189	,060	-,0084	,3484	
		8,00	-,16500	,08189	,067	-,3434	,0134	
	10,00	9,00	-,19750(*)	,08189	,033	-,3759	-,0191	
		11,00	-,02750	,08189	,743	-,2059	,1509	
		8,00	-,13750	,08189	,119	-,3159	,0409	
	11,00	9,00	-,17000	,08189	,060	-,3484	,0084	
		10,00	,02750	,08189	,743	-,1509	,2059	
	Al	8,00	9,00	-16,81500	11,27462	,162	-41,3803	7,7503
			10,00	-23,15250	11,27462	,062	-47,7178	1,4128
			11,00	-29,92250(*)	11,27462	,021	-54,4878	-5,3572
9,00		8,00	16,81500	11,27462	,162	-7,7503	41,3803	
		10,00	-6,33750	11,27462	,584	-30,9028	18,2278	
		11,00	-13,10750	11,27462	,268	-37,6728	11,4578	
10,00		8,00	23,15250	11,27462	,062	-1,4128	47,7178	
		9,00	6,33750	11,27462	,584	-18,2278	30,9028	
		11,00	-6,77000	11,27462	,559	-31,3353	17,7953	
11,00		8,00	29,92250(*)	11,27462	,021	5,3572	54,4878	
		9,00	13,10750	11,27462	,268	-11,4578	37,6728	
		10,00	6,77000	11,27462	,559	-17,7953	31,3353	
Cu		8,00	9,00	,56250	1,38292	,691	-2,4506	3,5756
			10,00	-1,19750	1,38292	,404	-4,2106	1,8156
			11,00	1,09250	1,38292	,445	-1,9206	4,1056
		9,00	8,00	-,56250	1,38292	,691	-3,5756	2,4506
			10,00	-1,76000	1,38292	,227	-4,7731	1,2531
			11,00	,53000	1,38292	,708	-2,4831	3,5431
	10,00	8,00	1,19750	1,38292	,404	-1,8156	4,2106	
		9,00	1,76000	1,38292	,227	-1,2531	4,7731	
		11,00	2,29000	1,38292	,124	-,7231	5,3031	
	11,00	8,00	-1,09250	1,38292	,445	-4,1056	1,9206	
		9,00	-,53000	1,38292	,708	-3,5431	2,4831	
		10,00	-2,29000	1,38292	,124	-5,3031	,7231	
	Zn	8,00	9,00	-14,03000	7,06343	,070	-29,4199	1,3599
			10,00	6,44250	7,06343	,380	-8,9474	21,8324
			11,00	2,99750	7,06343	,679	-12,3924	18,3874
		9,00	8,00	14,03000	7,06343	,070	-1,3599	29,4199
			10,00	20,47250(*)	7,06343	,013	5,0826	35,8624
			11,00	17,02750(*)	7,06343	,033	1,6376	32,4174
10,00		8,00	-6,44250	7,06343	,380	-21,8324	8,9474	
		9,00	-20,47250(*)	7,06343	,013	-35,8624	-5,0826	
		11,00	-3,44500	7,06343	,635	-18,8349	11,9449	
11,00		8,00	-2,99750	7,06343	,679	-18,3874	12,3924	
		9,00	-17,02750(*)	7,06343	,033	-32,4174	-1,6376	
		10,00	3,44500	7,06343	,635	-11,9449	18,8349	

Fe	8,00	9,00	-10,53750	6,19709	,115	-24,0398	2,9648
		10,00	-12,16750	6,19709	,073	-25,6698	1,3348
		11,00	-26,12250(*)	6,19709	,001	-39,6248	-12,6202
	9,00	8,00	10,53750	6,19709	,115	-2,9648	24,0398
		10,00	-1,63000	6,19709	,797	-15,1323	11,8723
		11,00	-15,58500(*)	6,19709	,027	-29,0873	-2,0827
	10,00	8,00	12,16750	6,19709	,073	-1,3348	25,6698
		9,00	1,63000	6,19709	,797	-11,8723	15,1323
		11,00	-13,95500(*)	6,19709	,044	-27,4573	-,4527
	11,00	8,00	26,12250(*)	6,19709	,001	12,6202	39,6248
		9,00	15,58500(*)	6,19709	,027	2,0827	29,0873
		10,00	13,95500(*)	6,19709	,044	,4527	27,4573
Mn	8,00	9,00	-37,42000(*)	5,17327	,000	-48,6916	-26,1484
		10,00	16,80500(*)	5,17327	,007	5,5334	28,0766
		11,00	11,81750(*)	5,17327	,041	,5459	23,0891
	9,00	8,00	37,42000(*)	5,17327	,000	26,1484	48,6916
		10,00	54,22500(*)	5,17327	,000	42,9534	65,4966
		11,00	49,23750(*)	5,17327	,000	37,9659	60,5091
	10,00	8,00	-16,80500(*)	5,17327	,007	-28,0766	-5,5334
		9,00	-54,22500(*)	5,17327	,000	-65,4966	-42,9534
		11,00	-4,98750	5,17327	,354	-16,2591	6,2841
	11,00	8,00	-11,81750(*)	5,17327	,041	-23,0891	-,5459
		9,00	-49,23750(*)	5,17327	,000	-60,5091	-37,9659
		10,00	4,98750	5,17327	,354	-6,2841	16,2591

Çalışılan istasyonlardan alınan **kavak** örneklerinde Ni 0.50-2.59; Co 0.49-2.60; Cr 0-2.80; Pb 0.40-0.95, Al 28,39-97.33, Cu 2.27-9.66, Zn 20.60-58.62, Fe 53.65-92.91 ve Mn 28.35-93.61 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. En yüksek Ni düzeyi Ankara istasyonunda ölçülmüş olup Boztepe ve Petlas istasyonlarına göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Co düzeyi en yüksek Karakurt yolu ve Boztepe istasyonlarında tespit edilmiştir. Karakurt yolu istasyonundaki Co düzeyi Ankara yolu ve Petlas istasyonlarına göre, Boztepe istasyonundaki Co düzeyi ise Ankara yolu istasyonuna göre anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0.05). Boztepe istasyonundaki Cr düzeyi diğer istasyonlara göre, Karakurt yolu istasyonundaki Cr düzeyi ise Petlas istasyonuna göre anlamlı olarak yüksek ölçülmüştür (p<0.05). En yüksek Pb düzeyi Petlas istasyonunda ölçülmüş olup sadece Ankara yolu istasyonuna göre anlamsal fark oluşturmuştur (p<0.05). Karakurt yolu istasyonundaki Al düzeyi diğer istasyonlara göre daha yüksek belirlenmiş olup sadece Boztepe istasyonuna

göre anlamsal fark oluşturmuştur ($p < 0.05$). Cu dzeyeleri arasında anlamsal ilişki bulunamamıştır ($p > 0.05$). Petlas istasyonundaki Zn düzeyi en yüksek olarak ölçülmüş ve Ankara yolu ve Karakurt yolu istasyonlarına göre anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Karakurt yolu istasyonundaki Fe düzeyi diğer istasyonlara göre anlamlı olarak yüksek belirlenmiştir ($p < 0.05$). Petlas istasyonundaki Mn düzeyi ise diğer istasyonlara göre anlamlı olarak yüksek bulunmuştur ($p < 0.000$).

Boztepe'den alınan örneklerdeki Ni, Al ve Fe diğer istasyonlara göre daha düşük bulunmuş ve Petlas haricindeki diğer istasyonlara göre anlamlı fark oluşturmuştur ($p < 0.05$).

Tablo 4.2.4. İğde için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) igde	(J) igde	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	12,00	13,00	-1,28750(*)	,43864	,012	-2,2432	-,3318
		14,00	-,69000	,43864	,142	-1,6457	,2657
		15,00	,13250	,43864	,768	-,8232	1,0882
	13,00	12,00	1,28750(*)	,43864	,012	,3318	2,2432
		14,00	,59750	,43864	,198	-,3582	1,5532
		15,00	1,42000(*)	,43864	,007	,4643	2,3757
	14,00	12,00	,69000	,43864	,142	-,2657	1,6457
		13,00	-,59750	,43864	,198	-1,5532	,3582
		15,00	,82250	,43864	,085	-,1332	1,7782
	15,00	12,00	-,13250	,43864	,768	-1,0882	,8232
		13,00	-1,42000(*)	,43864	,007	-2,3757	-,4643
		14,00	-,82250	,43864	,085	-1,7782	,1332
Co	12,00	13,00	-,07000	,04677	,160	-,1719	,0319
		14,00	,00000	,04677	1,000	-,1019	,1019
		15,00	-,00500	,04677	,917	-,1069	,0969
	13,00	12,00	,07000	,04677	,160	-,0319	,1719
		14,00	,07000	,04677	,160	-,0319	,1719
		15,00	,06500	,04677	,190	-,0369	,1669
	14,00	12,00	,00000	,04677	1,000	-,1019	,1019
		13,00	-,07000	,04677	,160	-,1719	,0319
		15,00	-,00500	,04677	,917	-,1069	,0969
	15,00	12,00	,00500	,04677	,917	-,0969	,1069
		13,00	-,06500	,04677	,190	-,1669	,0369
		14,00	,00500	,04677	,917	-,0969	,1069
Cr	12,00	13,00	-,42250(*)	,06893	,000	-,5727	-,2723
		14,00	-,00750	,06893	,915	-,1577	,1427
		15,00	-,03250	,06893	,646	-,1827	,1177
	13,00	12,00	,42250(*)	,06893	,000	,2723	,5727
		14,00	,41500(*)	,06893	,000	,2648	,5652
		15,00	,39000(*)	,06893	,000	,2398	,5402
	14,00	12,00	,00750	,06893	,915	-,1427	,1577
		13,00	-,41500(*)	,06893	,000	-,5652	-,2648
		15,00	-,02500	,06893	,723	-,1752	,1252
	15,00	12,00	,03250	,06893	,646	-,1177	,1827
		13,00	-,39000(*)	,06893	,000	-,5402	-,2398
		14,00	,02500	,06893	,723	-,1252	,1752
Pb	12,00	13,00	-,09250	,14853	,545	-,4161	,2311
		14,00	,41500(*)	,14853	,016	,0914	,7386
		15,00	,01250	,14853	,934	-,3111	,3361
	13,00	12,00	,09250	,14853	,545	-,2311	,4161

		14,00	,50750(*)	,14853	,005	,1839	,8311	
		15,00	,10500	,14853	,493	-,2186	,4286	
		14,00	-,41500(*)	,14853	,016	-,7386	-,0914	
	14,00	13,00	-,50750(*)	,14853	,005	-,8311	-,1839	
		15,00	-,40250(*)	,14853	,019	-,7261	-,0789	
		12,00	-,01250	,14853	,934	-,3361	,3111	
	15,00	13,00	-,10500	,14853	,493	-,4286	,2186	
		14,00	,40250(*)	,14853	,019	,0789	,7261	
Al	12,00	13,00	-106,60750(*)	19,53787	,000	-149,1769	-64,0381	
		14,00	-,60250	19,53787	,976	-43,1719	41,9669	
		15,00	7,26500	19,53787	,716	-35,3044	49,8344	
	13,00	12,00	106,60750(*)	19,53787	,000	64,0381	149,1769	
		14,00	106,00500(*)	19,53787	,000	63,4356	148,5744	
		15,00	113,87250(*)	19,53787	,000	71,3031	156,4419	
	14,00	12,00	,60250	19,53787	,976	-41,9669	43,1719	
		13,00	-106,00500(*)	19,53787	,000	-148,5744	-63,4356	
		15,00	7,86750	19,53787	,694	-34,7019	50,4369	
	15,00	12,00	-7,26500	19,53787	,716	-49,8344	35,3044	
		13,00	-113,87250(*)	19,53787	,000	-156,4419	-71,3031	
		14,00	-7,86750	19,53787	,694	-50,4369	34,7019	
	Cu	12,00	13,00	-1,24500	,88370	,184	-3,1704	,6804
			14,00	4,38500(*)	,88370	,000	2,4596	6,3104
			15,00	1,48000	,88370	,120	-,4454	3,4054
		13,00	12,00	1,24500	,88370	,184	-,6804	3,1704
			14,00	5,63000(*)	,88370	,000	3,7046	7,5554
			15,00	2,72500(*)	,88370	,009	,7996	4,6504
14,00		12,00	-4,38500(*)	,88370	,000	-6,3104	-2,4596	
		13,00	-5,63000(*)	,88370	,000	-7,5554	-3,7046	
		15,00	-2,90500(*)	,88370	,006	-4,8304	-,9796	
15,00		12,00	-1,48000	,88370	,120	-3,4054	,4454	
		13,00	-2,72500(*)	,88370	,009	-4,6504	-,7996	
		14,00	2,90500(*)	,88370	,006	,9796	4,8304	
Zn	12,00	13,00	2,69500	1,96466	,195	-1,5856	6,9756	
		14,00	6,22250(*)	1,96466	,008	1,9419	10,5031	
		15,00	4,55500(*)	1,96466	,039	,2744	8,8356	
	13,00	12,00	-2,69500	1,96466	,195	-6,9756	1,5856	
		14,00	3,52750	1,96466	,098	-,7531	7,8081	
		15,00	1,86000	1,96466	,362	-2,4206	6,1406	
	14,00	12,00	-6,22250(*)	1,96466	,008	-10,5031	-1,9419	
		13,00	-3,52750	1,96466	,098	-7,8081	,7531	
		15,00	-1,66750	1,96466	,413	-5,9481	2,6131	
	15,00	12,00	-4,55500(*)	1,96466	,039	-8,8356	-,2744	
		13,00	-1,86000	1,96466	,362	-6,1406	2,4206	
		14,00	1,66750	1,96466	,413	-2,6131	5,9481	

Fe	12,00	13,00	-71,01750(*)	12,23566	,000	-97,6767	-44,3583
		14,00	4,67250	12,23566	,709	-21,9867	31,3317
		15,00	8,17000	12,23566	,517	-18,4892	34,8292
	13,00	12,00	71,01750(*)	12,23566	,000	44,3583	97,6767
		14,00	75,69000(*)	12,23566	,000	49,0308	102,3492
		15,00	79,18750(*)	12,23566	,000	52,5283	105,8467
	14,00	12,00	-4,67250	12,23566	,709	-31,3317	21,9867
		13,00	-75,69000(*)	12,23566	,000	-102,3492	-49,0308
		15,00	3,49750	12,23566	,780	-23,1617	30,1567
	15,00	12,00	-8,17000	12,23566	,517	-34,8292	18,4892
		13,00	-79,18750(*)	12,23566	,000	-105,8467	-52,5283
		14,00	-3,49750	12,23566	,780	-30,1567	23,1617
Mn	12,00	13,00	15,20250(*)	5,45273	,016	3,3220	27,0830
		14,00	36,64000(*)	5,45273	,000	24,7595	48,5205
		15,00	20,27250(*)	5,45273	,003	8,3920	32,1530
	13,00	12,00	-15,20250(*)	5,45273	,016	-27,0830	-3,3220
		14,00	21,43750(*)	5,45273	,002	9,5570	33,3180
		15,00	5,07000	5,45273	,371	-6,8105	16,9505
	14,00	12,00	-36,64000(*)	5,45273	,000	-48,5205	-24,7595
		13,00	-21,43750(*)	5,45273	,002	-33,3180	-9,5570
		15,00	-16,36750(*)	5,45273	,011	-28,2480	-4,4870
	15,00	12,00	-20,27250(*)	5,45273	,003	-32,1530	-8,3920
		13,00	-5,07000	5,45273	,371	-16,9505	6,8105
		14,00	16,36750(*)	5,45273	,011	4,4870	28,2480

İğde örneklerinin alındığı istasyonlarda Ni, 1.28-3.93; Co 0.05-0.29; Cr 0-0.65; Pb 0-1.06, Al 36.47-216.21, Cu 1.52-10.06, Zn 15.45-28.99, Fe 53.58-175.75 ve Mn 48.30-95.20 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. En yüksek Ni düzeyi 3.93 µg/g ile Boztepe istasyonunda ölçülmüş ve Karakurt istasyonunu hariç diğer istasyonlara göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Co düzeyleri arasında anlamlı ilişki bulunamamıştır (p>0.05). Boztepe istasyonu hariç diğer istasyonlardaki Cr düzeyi cihazın tayin sınırı altında bulunmuştur. Karakurt istasyonundan alınan örneklerdeki ortalama Pb düzeyi diğer istasyonlara göre anlamlı olarak düşük bulunmuştur (p<0.05). Diğer istasyonlardan alınan örneklerdeki Pb düzeyleri arasında anlamsal fark oluşmamıştır (p>0.05). Boztepe istasyonundaki Al ve Fe düzeyi diğer tüm istasyonlara göre anlamlı olarak daha yüksek ölçülmüştür (p<0.000). Diğer istasyonlardan alınan örneklerdeki Al düzeyleri arasında anlamsal fark oluşmamıştır (p>0.05). En yüksek Cu düzeyi Boztepe ve Petlas istasyonlarında ölçülmüştür. Bu

istasyonlardaki Cu düzeyi diğer istasyonlara göre anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). Karakurt istasyonundan alınan örneklerdeki ortalama Cu düzeyi ise diğer istasyonlara göre anlamlı olarak düşük bulunmuştur ($p<0.05$). Petlas istasyonundaki Mn düzeyi diğer tüm istasyonlara göre anlamlı olarak daha yüksek ölçülmüştür ($p<0.05$).

Tablo 4.2.5. Söğüt için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) Sögüt	(J) Sögüt	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	16,00	17,00	1,38500	,74472	,088	-,2376	3,0076
		18,00	1,59250	,74472	,054	-,0301	3,2151
		19,00	1,85750(*)	,74472	,028	,2349	3,4801
	17,00	16,00	-1,38500	,74472	,088	-3,0076	,2376
		18,00	,20750	,74472	,785	-1,4151	1,8301
		19,00	,47250	,74472	,538	-1,1501	2,0951
	18,00	16,00	-1,59250	,74472	,054	-3,2151	,0301
		17,00	-,20750	,74472	,785	-1,8301	1,4151
		19,00	,26500	,74472	,728	-1,3576	1,8876
	19,00	16,00	-1,85750(*)	,74472	,028	-3,4801	-,2349
		17,00	-,47250	,74472	,538	-2,0951	1,1501
		18,00	-,26500	,74472	,728	-1,8876	1,3576
Co	16,00	17,00	,27000	,20434	,211	-,1752	,7152
		18,00	-,07250	,20434	,729	-,5177	,3727
		19,00	-,20250	,20434	,341	-,6477	,2427
	17,00	16,00	-,27000	,20434	,211	-,7152	,1752
		18,00	-,34250	,20434	,120	-,7877	,1027
		19,00	-,47250(*)	,20434	,039	-,9177	-,0273
	18,00	16,00	,07250	,20434	,729	-,3727	,5177
		17,00	,34250	,20434	,120	-,1027	,7877
		19,00	-,13000	,20434	,537	-,5752	,3152
	19,00	16,00	,20250	,20434	,341	-,2427	,6477
		17,00	,47250(*)	,20434	,039	,0273	,9177
		18,00	,13000	,20434	,537	-,3152	,5752
Cr	16,00	17,00	-,44250(*)	,10375	,001	-,6685	-,2165
		18,00	,18750	,10375	,096	-,0385	,4135
		19,00	,09250	,10375	,390	-,1335	,3185
	17,00	16,00	,44250(*)	,10375	,001	,2165	,6685
		18,00	,63000(*)	,10375	,000	,4040	,8560
		19,00	,53500(*)	,10375	,000	,3090	,7610
	18,00	16,00	-,18750	,10375	,096	-,4135	,0385

		17,00	-6,63000(*)	,10375	,000	-8,560	-4,4040
		19,00	-0,09500	,10375	,378	-3,3210	,1310
	19,00	16,00	-0,09250	,10375	,390	-3,3185	,1335
		17,00	-5,53500(*)	,10375	,000	-7,7610	-3,3090
		18,00	,09500	,10375	,378	-1,310	,3210
Pb	16,00	17,00	,13250	,21541	,550	-3,368	,6018
		18,00	,10250	,21541	,643	-3,368	,5718
		19,00	,48250(*)	,21541	,045	,0132	,9518
	17,00	16,00	-1,3250	,21541	,550	-6,018	,3368
		18,00	-0,03000	,21541	,892	-4,993	,4393
		19,00	,35000	,21541	,130	-1,193	,8193
	18,00	16,00	-1,10250	,21541	,643	-5,718	,3668
		17,00	,03000	,21541	,892	-4,393	,4993
		19,00	,38000	,21541	,103	-0,893	,8493
	19,00	16,00	-4,48250(*)	,21541	,045	-9,518	-0,132
		17,00	-3,35000	,21541	,130	-8,193	,1193
		18,00	-3,38000	,21541	,103	-8,493	,0893
Al	16,00	17,00	-23,36250	21,32016	,295	-69,8151	23,0901
		18,00	2,48000	21,32016	,909	-43,9726	48,9326
		19,00	-116,97250(*)	21,32016	,000	-163,4251	-70,5199
	17,00	16,00	23,36250	21,32016	,295	-23,0901	69,8151
		18,00	25,84250	21,32016	,249	-20,6101	72,2951
		19,00	-93,61000(*)	21,32016	,001	-140,0626	-47,1574
	18,00	16,00	-2,48000	21,32016	,909	-48,9326	43,9726
		17,00	-25,84250	21,32016	,249	-72,2951	20,6101
		19,00	-119,45250(*)	21,32016	,000	-165,9051	-72,9999
	19,00	16,00	116,97250(*)	21,32016	,000	70,5199	163,4251
		17,00	93,61000(*)	21,32016	,001	47,1574	140,0626
		18,00	119,45250(*)	21,32016	,000	72,9999	165,9051
Cu	16,00	17,00	-6,64000	1,04971	,553	-2,9271	1,6471
		18,00	-2,43500(*)	1,04971	,039	-4,7221	-1,1479
		19,00	-1,55750	1,04971	,164	-3,8446	,7296
	17,00	16,00	,64000	1,04971	,553	-1,6471	2,9271
		18,00	-1,79500	1,04971	,113	-4,0821	,4921
		19,00	-9,91750	1,04971	,399	-3,2046	1,3696
	18,00	16,00	2,43500(*)	1,04971	,039	,1479	4,7221
		17,00	1,79500	1,04971	,113	-4,921	4,0821
		19,00	,87750	1,04971	,420	-1,4096	3,1646
	19,00	16,00	1,55750	1,04971	,164	-7,296	3,8446
		17,00	,91750	1,04971	,399	-1,3696	3,2046
		18,00	-8,7750	1,04971	,420	-3,1646	1,4096
Zn	16,00	17,00	8,10000	4,31524	,085	-1,3021	17,5021
		18,00	2,00500	4,31524	,651	-7,3971	11,4071
		19,00	13,99250(*)	4,31524	,007	4,5904	23,3946

	17,00	16,00	-8,10000	4,31524	,085	-17,5021	1,3021	
		18,00	-6,09500	4,31524	,183	-15,4971	3,3071	
		19,00	5,89250	4,31524	,197	-3,5096	15,2946	
	18,00	16,00	-2,00500	4,31524	,651	-11,4071	7,3971	
		17,00	6,09500	4,31524	,183	-3,3071	15,4971	
		19,00	11,98750(*)	4,31524	,017	2,5854	21,3896	
	19,00	16,00	-13,99250(*)	4,31524	,007	-23,3946	-4,5904	
		17,00	-5,89250	4,31524	,197	-15,2946	3,5096	
		18,00	-11,98750(*)	4,31524	,017	-21,3896	-2,5854	
	Fe	16,00	17,00	-13,34000	18,47389	,484	-53,5911	26,9111
			18,00	23,05500	18,47389	,236	-17,1961	63,3061
			19,00	-14,42750	18,47389	,450	-54,6786	25,8236
17,00		16,00	13,34000	18,47389	,484	-26,9111	53,5911	
		18,00	36,39500	18,47389	,072	-3,8561	76,6461	
		19,00	-1,08750	18,47389	,954	-41,3386	39,1636	
18,00		16,00	-23,05500	18,47389	,236	-63,3061	17,1961	
		17,00	-36,39500	18,47389	,072	-76,6461	3,8561	
		19,00	-37,48250	18,47389	,065	-77,7336	2,7686	
19,00		16,00	14,42750	18,47389	,450	-25,8236	54,6786	
		17,00	1,08750	18,47389	,954	-39,1636	41,3386	
		18,00	37,48250	18,47389	,065	-2,7686	77,7336	
Mn	16,00	17,00	7,34500	8,61777	,411	-11,4315	26,1215	
		18,00	2,34750	8,61777	,790	-16,4290	21,1240	
		19,00	-8,77000	8,61777	,329	-27,5465	1<TS65	
	17,00	16,00	-7,34500	8,61777	,411	-26,1215	11,4315	
		18,00	-4,99750	8,61777	,573	-23,7740	13,7790	
		19,00	-16,11500	8,61777	,086	-34,8915	2,6615	
	18,00	16,00	-2,34750	8,61777	,790	-21,1240	16,4290	
		17,00	4,99750	8,61777	,573	-13,7790	23,7740	
		19,00	-11,11750	8,61777	,221	-29,8940	7,6590	
	19,00	16,00	8,77000	8,61777	,329	-1<TS65	27,5465	
		17,00	16,11500	8,61777	,086	-2,6615	34,8915	
		18,00	11,11750	8,61777	,221	-7,6590	29,8940	

Belirtilen istasyonlardan alınan **söğüt** örneklerinde Ni, 1.57-6.15; Co 0.37-1.29; Cr 0-0.96; Pb 0.43-1.46, Al 67.77-265.10, Cu 3.51-9.92, Zn 26.49-50.65, Fe 56.78-156.66 ve Mn 27.08-70.33 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. En yüksek Ni düzeyi 4.10 µg/g ile Karakurt istasyonunda ölçülmüş ve Boztepe istasyonu hariç (p<0.05) diğer istasyonlara göre anlamlı sonuç belirlenememiştir (p>0.05). En yüksek Co düzeyi Boztepe istasyonunda gözlenmiş olup sadece Ankara yolu

istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur ($p < 0.05$). Ankara yolu istasyonunda Cr düzeyi diğer tüm istasyonlara göre anlamlı olarak daha yüksek bulunmuşken ($p < 0.001$) diğer istasyonlar arasında anlamsal fark oluşmamıştır ($p > 0.05$). En yüksek Pb düzeyi Karakurt istasyonunda ve en düşük Pb düzeyi Boztepe istasyonunda gözlenmiş olup diğer istasyonlar hariç ($p > 0.05$) bu istasyonlar arasında anlamlı fark belirlenmiştir ($p < 0.05$). Boztepe istasyonundaki Al düzeyi diğer tüm istasyonlara göre anlamlı olarak daha yüksek ölçülmüştür ($p < 0.05$). Diğer istasyonlardan alınan örneklerdeki Al düzeyleri arasında anlamsal fark oluşmamıştır ($p > 0.05$). En yüksek Cu düzeyi Petlas istasyonlarında ölçülmüştür. Bu istasyondaki Cu düzeyi Karakurt istasyonu hariç ($p < 0.05$) diğer istasyonlara göre anlamlı bulunmamıştır ($p > 0.05$). Zn düzeyi en düşük Boztepe istasyonunda ölçülmüş olup Karakurt ve Petlas istasyonlarına göre bu düşüşün anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$). Fe ve Mn düzeyleri için gruplar arasında anlamsal fark bulunmamıştır ($p > 0.05$).

Tablo 4.2.6. Sığır Kuyruğu için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) Sgrkyruğu	(J) Sgrkyruğu	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	20,00	21,00	-4,86000(*)	,82469	,000	-6,6568	-3,0632
		22,00	-2,27500(*)	,82469	,017	-4,0718	-,4782
		23,00	,29500	,82469	,727	-1,5018	2,0918
	21,00	20,00	4,86000(*)	,82469	,000	3,0632	6,6568
		22,00	2,58500(*)	,82469	,009	,7882	4,3818
		23,00	5,15500(*)	,82469	,000	3,3582	6,9518
	22,00	20,00	2,27500(*)	,82469	,017	,4782	4,0718
		21,00	-2,58500(*)	,82469	,009	-4,3818	-,7882
		23,00	2,57000(*)	,82469	,009	,7732	4,3668
	23,00	20,00	-,29500	,82469	,727	-2,0918	1,5018
		21,00	-5,15500(*)	,82469	,000	-6,9518	-3,3582
		22,00	-2,57000(*)	,82469	,009	-4,3668	-,7732
Co	20,00	21,00	-,44000	,40297	,296	-1,3180	,4380
		22,00	-,23250	,40297	,575	-1,1105	,6455
		23,00	,33500	,40297	,422	-,5430	1,2130
	21,00	20,00	,44000	,40297	,296	-,4380	1,3180
		22,00	-,20750	,40297	,616	-,6705	1,0855
		23,00	,77500	,40297	,079	-,1030	1,6530
	22,00	20,00	,23250	,40297	,575	-,6455	1,1105
		21,00	-,20750	,40297	,616	-1,0855	,6705
		23,00	,56750	,40297	,184	-,3105	1,4455

		20,00	-,33500	,40297	,422	-1,2130	,5430	
	23,00	21,00	-,77500	,40297	,079	-1,6530	,1030	
		22,00	-,56750	,40297	,184	-1,4455	,3105	
Cr	20,00	21,00	-2,26250(*)	,65847	,005	-3,6972	-,8278	
		22,00	-1,22750	,65847	,087	-2,6622	,2072	
		23,00	,20250	,65847	,764	-1,2322	1,6372	
	21,00	20,00	2,26250(*)	,65847	,005	,8278	3,6972	
		22,00	1,03500	,65847	,142	-,3997	2,4697	
		23,00	2,46500(*)	,65847	,003	1,0303	3,8997	
	22,00	20,00	1,22750	,65847	,087	-,2072	2,6622	
		21,00	-1,03500	,65847	,142	-2,4697	,3997	
		23,00	1,43000	,65847	,051	-,0047	2,8647	
	23,00	20,00	-,20250	,65847	,764	-1,6372	1,2322	
		21,00	-2,46500(*)	,65847	,003	-3,8997	-1,0303	
		22,00	-1,43000	,65847	,051	-2,8647	,0047	
	Pb	20,00	21,00	-2,03500(*)	,36882	,000	-2,8386	-1,2314
			22,00	-,99000(*)	,36882	,020	-1,7936	-,1864
			23,00	-,02750	,36882	,942	-,8311	,7761
21,00		20,00	2,03500(*)	,36882	,000	1,2314	2,8386	
		22,00	1,04500(*)	,36882	,015	,2414	1,8486	
		23,00	2,00750(*)	,36882	,000	1,2039	2,8111	
22,00		20,00	,99000(*)	,36882	,020	,1864	1,7936	
		21,00	-1,04500(*)	,36882	,015	-1,8486	-,2414	
		23,00	,96250(*)	,36882	,023	,1589	1,7661	
23,00		20,00	,02750	,36882	,942	-,7761	,8311	
		21,00	-2,00750(*)	,36882	,000	-2,8111	-1,2039	
		22,00	-,96250(*)	,36882	,023	-1,7661	-,1589	
Al	20,00	21,00	-1607,55500(*)	445,20448	,004	-2577,5722	-637,5378	
		22,00	-871,00000	445,20448	,074	-1841,0172	99,0172	
		23,00	179,85250	445,20448	,693	-790,1647	1149,8697	
	21,00	20,00	1607,55500(*)	445,20448	,004	637,5378	2577,5722	
		22,00	736,55500	445,20448	,124	-233,4622	1706,5722	
		23,00	1787,40750(*)	445,20448	,002	817,3903	2757,4247	
	22,00	20,00	871,00000	445,20448	,074	-99,0172	1841,0172	
		21,00	-736,55500	445,20448	,124	-1706,5722	233,4622	
		23,00	1050,85250(*)	445,20448	,036	80,8353	2020,8697	
	23,00	20,00	-179,85250	445,20448	,693	-1149,8697	790,1647	
		21,00	-1787,40750(*)	445,20448	,002	-2757,4247	-817,3903	
		22,00	-1050,85250(*)	445,20448	,036	-2020,8697	-80,8353	
Cu	20,00	21,00	17,28000(*)	6,74981	,025	2,5734	31,9866	
		22,00	14,21000	6,74981	,057	-,4966	28,9166	
		23,00	-2,05750	6,74981	,766	-16,7641	12,6491	
	21,00	20,00	-17,28000(*)	6,74981	,025	-31,9866	-2,5734	
		22,00	-3,07000	6,74981	,657	-17,7766	11,6366	

		23,00	-19,33750(*)	6,74981	,014	-34,0441	-4,6309
	22,00	20,00	-14,21000	6,74981	,057	-28,9166	,4966
		21,00	3,07000	6,74981	,657	-11,6366	17,7766
		23,00	-16,26750(*)	6,74981	,033	-30,9741	-1,5609
	23,00	20,00	2,05750	6,74981	,766	-12,6491	16,7641
		21,00	19,33750(*)	6,74981	,014	4,6309	34,0441
		22,00	16,26750(*)	6,74981	,033	1,5609	30,9741
Zn	20,00	21,00	-40,07750(*)	16,69261	,033	-76,4476	-3,7074
		22,00	-49,30250(*)	16,69261	,012	-85,6726	-12,9324
		23,00	-23,32250	16,69261	,188	-59,6926	13,0476
	21,00	20,00	40,07750(*)	16,69261	,033	3,7074	76,4476
		22,00	-9,22500	16,69261	,591	-45,5951	27,1451
		23,00	16,75500	16,69261	,335	-19,6151	53,1251
	22,00	20,00	49,30250(*)	16,69261	,012	12,9324	85,6726
		21,00	9,22500	16,69261	,591	-27,1451	45,5951
		23,00	25,98000	16,69261	,146	-10,3901	62,3501
	23,00	20,00	23,32250	16,69261	,188	-13,0476	59,6926
		21,00	-16,75500	16,69261	,335	-53,1251	19,6151
		22,00	-25,98000	16,69261	,146	-62,3501	10,3901
Fe	20,00	21,00	-832,52500(*)	129,39835	,000	-1114,4598	-550,5902
		22,00	-822,10000(*)	129,39835	,000	-1104,0348	-540,1652
		23,00	39,24000	129,39835	,767	-242,6948	321,1748
	21,00	20,00	832,52500(*)	129,39835	,000	550,5902	1114,4598
		22,00	10,42500	129,39835	,937	-271,5098	292,3598
		23,00	871,76500(*)	129,39835	,000	589,8302	1153,6998
	22,00	20,00	822,10000(*)	129,39835	,000	540,1652	1104,0348
		21,00	-10,42500	129,39835	,937	-292,3598	271,5098
		23,00	861,34000(*)	129,39835	,000	579,4052	1143,2748
	23,00	20,00	-39,24000	129,39835	,767	-321,1748	242,6948
		21,00	-871,76500(*)	129,39835	,000	-1153,6998	-589,8302
		22,00	-861,34000(*)	129,39835	,000	-1143,2748	-579,4052
Mn	20,00	21,00	-6,04750	7,08898	,410	-21,4931	9,3981
		22,00	-69,68000(*)	7,08898	,000	-85,1256	-54,2344
		23,00	24,57250(*)	7,08898	,005	9,1269	40,0181
	21,00	20,00	6,04750	7,08898	,410	-9,3981	21,4931
		22,00	-63,63250(*)	7,08898	,000	-79,0781	-48,1869
		23,00	30,62000(*)	7,08898	,001	15,1744	46,0656
	22,00	20,00	69,68000(*)	7,08898	,000	54,2344	85,1256
		21,00	63,63250(*)	7,08898	,000	48,1869	79,0781
		23,00	94,25250(*)	7,08898	,000	78,8069	109,6981
	23,00	20,00	-24,57250(*)	7,08898	,005	-40,0181	-9,1269
		21,00	-30,62000(*)	7,08898	,001	-46,0656	-15,1744
		22,00	-94,25250(*)	7,08898	,000	-109,6981	-78,8069

Sığır kuyruğu örneklerinin alındığı istasyonlarda Ni, 0.94-9.52; Co 0.16-2.13; Cr 0.22-5.44; Pb 1.18-4.91, Al 216.56-3863.94, Cu 38.17-76.57, Zn 193-309.35, Fe 199.33-1628.80 ve Mn 26.08-133.27 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. Ağır metal içeriği bakımından en zengin bitki türü olarak tespit edilmiştir. En yüksek Ni, Co, Cr, Pb, Al ve Fe düzeyi Ankara yolu istasyonunda gözlenmiştir. Bu istasyondaki Ni ve Pb düzeyleri diğer istasyonlara göre, Cr, Fe ve Al düzeyleri; Petlas ve Karakurt yolu istasyonlarına göre, Co düzeyi, Petlas istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). En yüksek bakır düzeyleri Petlas ve Karakurt istasyonlarında gözlenmiş olup Ankara yolu ve Boztepe istasyonlarına göre anlamlı olduğu belirlenmiştir (p<0.05). En düşük Zn düzeyi Karakurt yolu istasyonunda ölçülmüş olup sadece Boztepe istasyonuna göre anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Boztepe istasyonundaki Mn düzeyi diğer istasyonlara göre yüksek belirlenmiştir (p<0.05).

Tablo 4.2.7. Ekinaps için farklı istasyonlar arası LSD çoklu karşılaştırma testi

Dependent Variable	(I) Ekinaps	(J) Ekinaps	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
Ni	24,00	25,00	-,26750(*)	,11878	,044	-,5263	-,0087
		26,00	,24500	,11878	,061	-,0138	,5038
		27,00	,09500	,11878	,439	-,1638	,3538
	25,00	24,00	,26750(*)	,11878	,044	,0087	,5263
		26,00	,51250(*)	,11878	,001	,2537	,7713
		27,00	,36250(*)	,11878	,010	,1037	,6213
	26,00	24,00	-,24500	,11878	,061	-,5038	,0138
		25,00	-,51250(*)	,11878	,001	-,7713	-,2537
		27,00	-,15000	,11878	,231	-,4088	,1088
	27,00	24,00	-,09500	,11878	,439	-,3538	,1638
		25,00	-,36250(*)	,11878	,010	-,6213	-,1037
		26,00	,15000	,11878	,231	-,1088	,4088
Co	24,00	25,00	-,03750	,03569	,314	-,1153	,0403
		26,00	,02750	,03569	,456	-,0503	,1053
		27,00	-,00750	,03569	,837	-,0853	,0703
	25,00	24,00	,03750	,03569	,314	-,0403	,1153
		26,00	,06500	,03569	,094	-,0128	,1428
		27,00	,03000	,03569	,417	-,0478	,1078
	26,00	24,00	-,02750	,03569	,456	-,1053	,0503
		25,00	-,06500	,03569	,094	-,1428	,0128

		27,00	-,03500	,03569	,346	-,1128	,0428	
	27,00	24,00	,00750	,03569	,837	-,0703	,0853	
		25,00	-,03000	,03569	,417	-,1078	,0478	
		26,00	,03500	,03569	,346	-,0428	,1128	
Cr	24,00	25,00	,34250	,17482	,074	-,0384	,7234	
		26,00	,27500	,17482	,142	-,1059	,6559	
		27,00	,46500(*)	,17482	,021	,0841	,8459	
	25,00	24,00	-,34250	,17482	,074	-,7234	,0384	
		26,00	-,06750	,17482	,706	-,4484	,3134	
		27,00	,12250	,17482	,497	-,2584	,5034	
	26,00	24,00	-,27500	,17482	,142	-,6559	,1059	
		25,00	,06750	,17482	,706	-,3134	,4484	
		27,00	,19000	,17482	,298	-,1909	,5709	
	27,00	24,00	-,46500(*)	,17482	,021	-,8459	-,0841	
		25,00	-,12250	,17482	,497	-,5034	,2584	
		26,00	-,19000	,17482	,298	-,5709	,1909	
	Pb	24,00	25,00	1,00000(*)	,21157	,000	,5390	1,4610
			26,00	1,14000(*)	,21157	,000	,6790	1,6010
			27,00	,48250(*)	,21157	,042	,0215	,9435
25,00		24,00	-1,00000(*)	,21157	,000	-1,4610	-,5390	
		26,00	,14000	,21157	,521	-,3210	,6010	
		27,00	-,51750(*)	,21157	,031	-,9785	-,0565	
26,00		24,00	-1,14000(*)	,21157	,000	-1,6010	-,6790	
		25,00	-,14000	,21157	,521	-,6010	,3210	
		27,00	-,65750(*)	,21157	,009	-1,1185	-,1965	
27,00		24,00	-,48250(*)	,21157	,042	-,9435	-,0215	
		25,00	,51750(*)	,21157	,031	,0565	,9785	
		26,00	,65750(*)	,21157	,009	,1965	1,1185	
Al	24,00	25,00	-446,61500	323,80369	,193	-1152,1226	258,8926	
		26,00	967,81750(*)	323,80369	,011	262,3099	1673,3251	
		27,00	367,68000	323,80369	,278	-337,8276	1073,1876	
	25,00	24,00	446,61500	323,80369	,193	-258,8926	1152,1226	
		26,00	1414,43250(*)	323,80369	,001	708,9249	2119,9401	
		27,00	814,29500(*)	323,80369	,027	108,7874	1519,8026	
	26,00	24,00	-967,81750(*)	323,80369	,011	-1673,3251	-262,3099	
		25,00	-1414,43250(*)	323,80369	,001	-2119,9401	-708,9249	
		27,00	-600,13750	323,80369	,089	-1305,6451	105,3701	
	27,00	24,00	-367,68000	323,80369	,278	-1073,1876	337,8276	
		25,00	-814,29500(*)	323,80369	,027	-1519,8026	-108,7874	
		26,00	600,13750	323,80369	,089	-105,3701	1305,6451	
Cu	24,00	25,00	105,11000(*)	28,16696	,003	43,7395	166,4805	
		26,00	94,15250(*)	28,16696	,006	32,7820	155,5230	
		27,00	65,91000(*)	28,16696	,037	4,5395	127,2805	
	25,00	24,00	-105,11000(*)	28,16696	,003	-166,4805	-43,7395	

		26,00	-10,95750	28,16696	,704	-72,3280	50,4130	
		27,00	-39,20000	28,16696	,189	-100,5705	22,1705	
		24,00	-94,15250(*)	28,16696	,006	-155,5230	-32,7820	
	26,00	25,00	10,95750	28,16696	,704	-50,4130	72,3280	
		27,00	-28,24250	28,16696	,336	-89,6130	33,1280	
		24,00	-65,91000(*)	28,16696	,037	-127,2805	-4,5395	
	27,00	25,00	39,20000	28,16696	,189	-22,1705	100,5705	
		26,00	28,24250	28,16696	,336	-33,1280	89,6130	
Zn	24,00	25,00	20,06250	42,80532	,648	-73,2023	113,3273	
		26,00	91,34500	42,80532	,054	-1,9198	184,6098	
		27,00	-1,64750	42,80532	,970	-94,9123	91,6173	
	25,00	24,00	-20,06250	42,80532	,648	-113,3273	73,2023	
		26,00	71,28250	42,80532	,122	-21,9823	164,5473	
		27,00	-21,71000	42,80532	,621	-114,9748	71,5548	
	26,00	24,00	-91,34500	42,80532	,054	-184,6098	1,9198	
		25,00	-71,28250	42,80532	,122	-164,5473	21,9823	
		27,00	-92,99250	42,80532	,051	-186,2573	,2723	
	27,00	24,00	1,64750	42,80532	,970	-91,6173	94,9123	
		25,00	21,71000	42,80532	,621	-71,5548	114,9748	
		26,00	92,99250	42,80532	,051	-,2723	186,2573	
	Fe	24,00	25,00	-128,52750	224,41225	,577	-617,4798	360,4248
			26,00	662,40000(*)	224,41225	,012	173,4477	1151,3523
			27,00	-30,47500	224,41225	,894	-519,4273	458,4773
		25,00	24,00	128,52750	224,41225	,577	-360,4248	617,4798
			26,00	790,92750(*)	224,41225	,004	301,9752	1279,8798
			27,00	98,05250	224,41225	,670	-390,8998	587,0048
26,00		24,00	-662,40000(*)	224,41225	,012	-1151,3523	-173,4477	
		25,00	-790,92750(*)	224,41225	,004	-1279,8798	-301,9752	
		27,00	-692,87500(*)	224,41225	,009	-1181,8273	-203,9227	
27,00		24,00	30,47500	224,41225	,894	-458,4773	519,4273	
		25,00	-98,05250	224,41225	,670	-587,0048	390,8998	
		26,00	692,87500(*)	224,41225	,009	203,9227	1181,8273	
Mn	24,00	25,00	-190,37000(*)	73,44110	,024	-350,3844	-30,3556	
		26,00	-91,42750	73,44110	,237	-251,4419	68,5869	
		27,00	-114,40250	73,44110	,145	-274,4169	45,6119	
	25,00	24,00	190,37000(*)	73,44110	,024	30,3556	350,3844	
		26,00	98,94250	73,44110	,203	-61,0719	258,9569	
		27,00	75,96750	73,44110	,321	-84,0469	235,9819	
	26,00	24,00	91,42750	73,44110	,237	-68,5869	251,4419	
		25,00	-98,94250	73,44110	,203	-258,9569	61,0719	
		27,00	-22,97500	73,44110	,760	-182,9894	137,0394	
	27,00	24,00	114,40250	73,44110	,145	-45,6119	274,4169	
		25,00	-75,96750	73,44110	,321	-235,9819	84,0469	
		26,00	22,97500	73,44110	,760	-137,0394	182,9894	

Ekinaps örnekleri için; Ni, 0.41–1.22; Co 0.05-0.26; Cr 0-1.29; Pb 0.84-2.59, Al 697.18-2733.76, Cu 54.83-257.56, Zn 189.04-382.97, Fe 582.30-2000.0 ve Mn 290.23-759.93 µg/g düzeyleri arasında bulunmuştur. Karakurt istasyonundan alınan örneklerdeki Ni düzeyi, diğer istasyonlara göre anlamlı derecede yüksek belirlenmiştir ($p<0.05$). Boztepe istasyonundaki Ni değeri ise diğer istasyonlara göre en düşük tespit edilmiş ve bu düzey Ankara yolu ve Karakurt istasyonlarına göre istatistiği olarak fark oluşturmuştur ($p<0.05$). Co düzeyleri bakımından istasyonlar arası anlamsal fark belirlenmemiştir ($p>0.05$). Ankara istasyonundaki örneklerin Cr düzeyleri Petlas istasyonlarına göre anlamlı fark oluşturacak şekilde yüksek bulunmuş ($p<0.05$) fakat diğer istasyonlar arasında anlamsal fark oluşturamamıştır ($p>0.05$). Örneklerde en yüksek Pb miktarı Ankara yolu istasyonlarındaki Ekinaps örneklerinde bulunmuş ve bu Pb düzeyi diğer istasyonlara göre anlamsal fark oluşturmuştur ($p<0.05$). Pb düzeyi en az Boztepe istasyonunda bulunmuş Karakurt istasyonu hariç ($p>0.05$) diğer istasyonlar arasındaki fark anlamlı bulunmuştur ($p<0.05$). En yüksek Al düzeyi Karakurt istasyonunda belirlenmiş ve Ankara yolu istasyonu hariç ($p>0.05$) diğer istasyonlar arasında anlamlı fark oluşturmuştur ($p<0.05$). Ankara yolu istasyonundan alınan örneklerdeki Cu düzeyi, diğer istasyonlara göre anlamlı derecede yüksek belirlenmiştir ($p<0.05$). Zn düzeyi en yüksek Boztepe istasyonunda bulunmuş ve sadece Petlas istasyonu ile anlamsal fark oluşturmuştur ($p<0.05$). Boztepe istasyonundaki Fe düzeyi diğer istasyonlarla anlamsal fark oluşturacak şekilde düşük bulunmuşken ($p<0.05$), Fe düzeyinin en yüksek belirlendiği Ankara yolu istasyonu sadece Boztepe istasyonu ile anlamsal fark oluşturmuştur ($p<0.05$). Mn düzeyleri bakımından incelenen örnekler içerisinde en yüksek değerler Ekinaps bitkisinde tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük Mn düzeyi Karakurt yolu ve Ankara yolu istasyonlarında bulunarak bu istasyonlar ($p<0.05$) haricinde anlamsal ilişki belirlenememiştir ($p>0.05$).

Tablo 4.2.8. Akçaağaç için farklı istasyonlar arası ikili grup karşılaştırma testi

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Ni	Between Groups	3,485	1	3,485	24,893	,002
	Within Groups	,840	6	,140		
	Total	4,325	7			
Co	Between Groups	,165	1	,165	51,194	,000
	Within Groups	,019	6	,003		
	Total	,185	7			
Cr	Between Groups	,361	1	,361	39,481	,001
	Within Groups	,055	6	,009		
	Total	,416	7			
Pb	Between Groups	,002	1	,002	,059	,816
	Within Groups	,214	6	,036		
	Total	,216	7			
Al	Between Groups	8219059,408	1	8219059,408	116,260	,000
	Within Groups	424172,584	6	70695,431		
	Total	8643231,992	7			
Cu	Between Groups	316,890	1	316,890	,828	,398
	Within Groups	2295,307	6	382,551		
	Total	2612,197	7			
Zn	Between Groups	19318,900	1	19318,900	55,589	,000
	Within Groups	2085,184	6	347,531		
	Total	21404,084	7			
Fe	Between Groups	2440790,462	1	2440790,462	178,470	,000
	Within Groups	82057,052	6	13676,175		
	Total	2522847,515	7			
Mn	Between Groups	70985,352	1	70985,352	3,694	,103
	Within Groups	115307,183	6	19217,864		
	Total	186292,535	7			

Akçaağaç örnekleri belirlenen istasyonlardan sadece Petlas ve Boztepe istasyonlarından temin edilmiştir. Mn, Cu ve Pb hariç çalışılan diğer metaller Boztepe istasyonunda Petlas istasyonuna göre anlamlı olarak yüksek belirlenmiştir ($p < 0.05$).

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Endüstrileşmedeki gelişmelere paralel olarak fabrikaların olmadığı yerleşim birimlerinde bile sanayi ürünlerinin yaygın olarak kullanılması ppb düzeyindeki eser metallerin tayin edilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu düzeydeki düşük metal konsantrasyonlarını tayin edebilecek duyarlılığa sahip birkaç metod vardır. Bunlardan, induktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ve nötron aktivasyon analizleri (NAA) metodlarının hem kurulum hem de işletme fiyatları oldukça yüksektir. Özellikle az sayıda metal analizleri için bu dezavantaj daha da belirgin olmaktadır. GF-AAS metodunda ise, yapılan bütün girişim engelleyici çalışmalarına rağmen örneğin doğasına bağlı olarak girişim problemleri devam etmektedir. Bütün bu problemleri gidermek için öngörülen metodlar alevli AAS ve benzeri metodlarla birlikte kullanımı günümüzde güncelliğini korumaktadır.

Literatürde; bazı yazarlara göre, kirlenmiş bir toprakta yetişen bir bitkinin metal konsantrasyonunun kirlenmemiş bir bölgede yetişen aynı bitkinin aynı metal konsantrasyonundan 10 kat daha büyük olması durumunda bu bitkinin biyomonitör, 100 kat büyük olması durumunda ise biyotemizleyici olabileceği belirtilmiştir. Yine kirlenmiş bir toprakta yetişen bir bitkinin metal konsantrasyonunun aynı toprakta yetişen diğer bir bitkinin aynı metal konsantrasyonundan 10 kat büyük olması durumunda da bu bitkinin biyomonitör ; 100 kat büyük olması durumunda ise biyotemizleyici olarak değerlendirilebileceği rapor edilmiştir [130]. Yine literatürde üzerinde birlik sağlanan diğer bir kriter ise kuru madde üzerinden % 0.1 (1000 ppm) konsantrasyonunda metal içeren bir bitkinin o metalin biyotemizlenmesi amacıyla kullanılabiliridir.

Çalışmada trafik hareketliliği ve atmosfere salınan gazların büyüklüğü de dikkate alınarak Ankara yolu istasyonu ve Petlas istasyonunun Boztepe ve Karakurt yolu istasyonlarına göre ağır metal kirliliğine daha fazla maruz kaldığı öngörüsü yapılmıştır. İstasyonlardan alınan bitki örneklerinin analiz sonuçları istatistikî açıdan değerlendirilerek Ankara yolu ve Petlas istasyonlarındaki yüksek düzeyde olan ve Boztepe veya Karakurt yolu istasyonlarına göre anlamsal fark oluşturan metalleri içeren bitkilerin biyomonitör potansiyele sahip olacağı düşünülmüştür.

Bu değerlendirmeye göre bitki türlerinin hangi metaller için biyomonitor potansiyele sahip olacağı Tablo 5.1.'de ve tayin edilen metallerin ortalama düzeylerinin en yüksek ve en düşük olduğu bitki rnekleri Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Çalışmanın sonucunda aşağıdaki değerlendirme ve öneriler yapılmıştır.

Pb için sedir, sığır kuyruğu ve ekinaps; Al ve Fe için gl ve ekinaps; Ni için kavak, sığır kuyruğu ve ekinaps; Zn için kavak, söğüt ve ekinaps; Mn için kavak ve iğde; Cr için söğüt ve ekinaps; Cu için sedir, sığır kuyruğu ve ekinaps; Co için ekinaps biyomonitor potansiyele sahip olduğu önerilmektedir. Bu hususlarda, bitki türlerinin farklı organları, yapraklarının yüzey yapısı, kirleticilerin etkisi altında kaldıkları sreler, trafik yoğunluğu, kirleticilere olan yakınlıkları, sıcaklık, nem, rüzgar gibi iklimsel olaylar ve mevsimsel değişmeler de dikkate alınmalıdır.

İncelenen bitki türleri arasında özellikle sığır kuyruğu ve ekinapsın incelenen metaller dışında diğer metaller için de biyomonitor potansiyeli araştırılabilir.

İncelenen bölgeye göre trafik ve sanayi yoğunluğunun daha fazla olduğu diğer bölgeler için de aynı bitkilerle çalışma genişletilebilir.

Metal konsantrasyonlarının yüksek olduğu bitki türleri aynı zamanda biyotemizleyici olarak kullanılabileceği çeşitli çalışmalarda belirtilmiştir. Buna göre Akaağacın Al, Fe ve Mn düzeyi için, ekinaps'ın Zn ve Cu için biyotemizleyici olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

Literatürde her ne kadar biyomonitor bitkilerin belirlenmesi amacıyla metal analizleri yapılmış ise de metallerin hiper toplama mekanizması hakkında fazla bilgi yoktur. Yang ve arkadaşları bu amaçla yaptıkları çalışmada bitkilerin metalleri hiper toplamalarının genetik, bitkinin glutamin, cystine ve glysine gibi aminoasit içerikleri ve taşıyıcı protein içeriklerine bağlı olduğunu belirtmişleridir [124].

Son 50 yılda Dünya'da 22.000 ton Cd, 783.000 ton Pb ve 939.000 ton Cu atmosfere bırakıldı. ABD' de kirlenmiş toprakların temizlenmesi için ulusal öncelikli listede (National Priority List) 1200 alan belirlemiştir. Bu alanların yaklaşık %63' n toksik ağır metaller almaktadır. Örneğin Pb %15, Cr % 11, Cd %8 ve Cu % 7 yer almaktadır [131].

Yine sadece ABD de klasik teknolojilerle tehlikeli atıkların temizlenmesi 400 milyar dolar olup, bunun 7 milyar doları yalnız ağır metaller ve 35 milyar doları ağır metal ve organiklerin karışımı oluşturmaktadır.

Bitkilerle biyotemizlemenin (phytoremediation) klasik temizlemeden 1000 kat daha ucuz olması ve çevre dostu bir yöntem olması nedeniyle büyük ilgi gösterilmektedir. Dünya biyotemizleme pazarının 1999 da 35 milyon dolar olduğu ve 2000'den 2005'e kadar 10 kat artacağı öngörülmüştür [131].

Tablo 5.1. Biyomonitor potansiyele sahip bitkiler

Bitki	İstasyon	Metal	p	Farklılık oluşturan istasyonlar
Sedir	Ankara yolu	Pb, Cu	<0.05	Diğer istasyonlar
Gül	Ankara yolu	Al, Fe	<0.000	Diğer istasyonlar
Kavak	Ankara yolu	Ni	<0.005	Boztepe, Petlas
Kavak	Petlas	Zn	<0.05	Karakurt yolu, Ankara yolu
Kavak	Petlas	Mn	<0.000	Diğer istasyonlar
İğde	Petlas	Mn	<0.05	Diğer istasyonlar
Söğüt	Ankara yolu	Cr	<0.001	Diğer istasyonlar
Söğüt	Petlas	Zn	<0.05	Boztepe, Karakurt yolu
Sığır kuyruğu	Ankara yolu	Ni, Pb	<0.05	Diğer istasyonlar
Sığır kuyruğu	Petlas	Cu	<0.000	Diğer istasyonlar
Ekinaps	Ankara yolu	Co, Cr, Ni, Pb Al, Fe, Cu, Zn	<0.05	Boztepe

Tablo 5.2. Tayin Edilen Metallerin Ortalama Düzeylerinin En Yüksek ve En Düşük Olduğu Bitki Örnekleri

Metal	En Yüksek		En düşük	
	Düzyey ($\mu\text{g/g}$)	Örnek	Düzyey ($\mu\text{g/g}$)	Örnek
Ni	4.77	Sığırkuyruğu (Ankara yolu)	0.46	Ekinaps (Boztepe)
Co	1.80	Kavak (Karakurt yolu)	<TS	Gül (Tüm istasyonlar)
Cr	2.80	Sığırkuyruğu (Ankara yolu)	<TS	Gül, İğde (Tüm istasyonlar)
Pb	3.45	Sığır kuyruğu (Ankara yolu)	0.34	İğde (Karakurt yolu)
Al	2711	Akçağaç (Boztepe)	29.63	Gül (Petlas)
Zn	218.79	Ekinaps (Ankara yolu)	2.87	Sedir (Boztepe)
Cu	289.34	Ekinaps (Petlas)	12.62	Gül (Ankara yolu)
Fe	1733.18	Akçağaç (Boztepe)	33.05	Gül (Petlas)
Mn	1285.32	Akçağaç (Petlas)	33.38	Sığır kuyruğu (Petlas)

KAYNAKLAR

- [1] Little, P.; Martin M. H., “*A Survey of Zn, Pb and Cd in Soil and Natural Vegetation Around A Smelting Complex*”, *Environmental Pollution*, 3, **1972**, 241-254.
- [2] Walkenhorst, A.; Hagemeyer, J.; Beckle, S. H., “*Passive Monitoring of Airborne Pollutants, Particularly Trace Metals, with Tree Bark*”, Markert, B, editor, *Plants as Biomonitors*, VCH., **1993**, 523-538.
- [3] Djingova, R.; Kuleff, I., “*Monitoring of Heavy Metal Pollution by Taraxacum officinale*”, in B. Markert (ed.), VCH Publisher, Weinheim, **1993**, 435- 460.
- [4] Yarcı, C., “*Ders notları*”, M.Ü.Biyoloji Böl., **2005**.
- [5] Kılınç M. Kutbay G. H. 2008. *Bitki Ekolojisi*, Palme Yayıncılık, Ankara, 490.
- [6] Özdemir, H. İ., “*Genel Anorganik ve Teknik Kimya*”, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, **1981**.
- [7] Kahvecioğlu, Ö.; Kartal, G.; Güven, A.; Timur, S., *Metallerin Çevresel Etkileri-I*, İTÜ Metalurji Mühendisliği, **2001**.
- [8] Poikolainen, J., “*Mosses, Epiphytic Lichens And Tree Bark As Biomonitors For Air Pollutants*”, University of Oulu, for Public Discussion in Kuusamonsali (Auditorium YB210), Linnanmaa, on November 12th, **2004**.
- [9] Memon, A. R.; Aktopraklıgöl, D.; Demür, A.; Vertü, A., “*Heavy Metal Accumulation and Detoxification Mechanisms in Plants*”, TÜBİTAK, Marmara Research Center, Institute for Genetic Engineering and Biotechnology, *Turk Journal Botany*, 25, **2001**, 111-121.
- [10] Stoepper, M., “*Hazardous Metals in the Environment*”, In *Metalle in der Umwelt*, II (E. Merian, ed.) Elsevier, **1984**.
- [11] Şengül, F., “*Çevre Kimyası*”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İzmir, **1993**.
- [12] Kargı, F., “*Çevre Mühendisliğinde Biyoprosesler*”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak. Basım Ünitesi, 2. Baskı, İzmir, **1995**.
- [13] Das, P., Samantaray, S., Rout, G.R., “*Studies on Cadmium Toxicity in Plants*”, *Envir. Pollution* 98, **1997**, 29-36.
- [14] Çobanoğlu G., “*Likenlerle hava kalitesinin belirlenmesi*”, Ders Notu, **1997**.

- [15] Beyazıt, N.; Peker, İ., “*Atıksularda Ağır Metal Kirliliği ve Giderim Yöntemleri*”, Atlı, V., Belenli İ. (Eds), Kayseri I. Atıksu Sempozyumu Bildirileri, Kayseri, 22-24 Haziran, **1998**, 209-215.
- [16] Kaynak, A.G.; Tasdemir, Y., “*Anaerobik Stabilizasyon Havuzlarında Ağır Metal Giderimi*”, Bursa Örneği. Çevre Koruma, Cilt:12 Sayı:46, **2003**, 1-7.
- [17] Bellisa, D. J.; Satakea, K.; Inagakia, M.; Zengb, J.; Oizumic T., “*Seasonal and Long-Term Change in Lead Deposition in Central Japan: Evidence For Atmospheric Transport From Continental Asia*”, Science of The Total Environment., **2004**, 149-158.
- [18] Demirezen, D., Aksoy,A., “*Heavy Metal Levels in Vegetables in Turkey Is Within Safe Limits for Cu, Zn, Ni and Exceeded For Cd and Pb*”, Journal of Food Quality, Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyatı Fakültesi Biyoloji Bölümü Kayseri, Türkiye, **2006**, 1-4.
- [19] Gündüz, T., “*İnstrumental Analiz*”, Bilge Yayıncılık, Ankara, **1994**.
- [20] Çepel, N., “*Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar*”, TEMA Vakfı Yayınları No:14, 1.Basım, İstanbul, **1983**, 234.
- [21] Beckett, K. P.; Freer-Smith, P. H.; Taylor, G., Urban Woodlands: Their Role in Reducing The Effects of Particulate Pollution, *Environmental Pollution* 99, **1998**, 347-360.
- [22] Biggins, P.D.E.; Harrison, R.M., Chemical Specication of Leaf Compounds in Street Dusts, *Environment Science Technology*,14, **1980**, 336.
- [23] Elik, A.; Akçay, M., “*Sivas Kenti'nde Ağır Metal Kirliliğinin Yerel ve Zamansal Değişimi*”, Tr Journal Engineering Environment Science 24, **2000**, 15 -24.
- [24] Yeşilyurt, C.; Akcan, N., “*Hava Kalitesi İzleme Metodolojileri ve Örneklem Kriterleri*”, Sağlık Bak. Refik Saydam Hıfzıssıhha Merkezi Başkanlığı (RSHM), Çevre Sağlığı Araştırma Merkezi, **2001**, 4-5.
- [25] Temmerman, L. D. ; Nigel, J.; Bell, B. ; Garrec, J. P.; Klumpp, A. ; Krause, G.H.M; Tong, T.Y.S.:“Roadside Dusts and Soil Contamination in Cincinatti, Ohio, U.S.A”, *Environmental Management* 14.1, (**1990**) 107.
- [26] Erdin, E., “*Kemalpaşa Ekosistemi ve Çevre Teknolojisi Uygulamaları*”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Müh., **1992**.

- [27] Özmert, E.N; Yurdakök, K.; Laleli, Y.: “Ankara’da İlkokul Çocuklarında Kan Kurşun Düzeyi”, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi*, 46, (2003) 20-23.
- [28] Özmert, E.N.:“Erken Çocukluk Gelişiminin Desteklenmesi- II: çevre”, *Çocuk Sağlığı ve Hastalıkları Dergisi* 48, (2005) 337-354.
- [29] İlhan, A.İ; DüNDAR, C; Öz N.- Kılınç, H., “*Hava Kirliliği ve Asit Yağmurlarının Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri*”, Meteoroloji Genel Müdürlüğü Yayınları, 2006, 5-8.
- [30] Lagerwerff, J.V.; Specht, A.W., “*Contamination of Roadside Soil and Vegetation with Cd, Ni, Pb and Zn*”, *Environment Science Technology* 4, 1970, 583.
- [31] Anonim; European Environment and Health Committee (EEHC), *UN Protocol on Heavy Metals*, 2003.
- [32] Van Assche, F.; Clijters, H., “*Effect of Metals on Enzyme Activity in Plants*”, *Plant Cell and Environment*, 13, 1990, 195-206.
- [33] Groppa, M.D.; Tomaro, M.L.; Benavides, M.P., “*Polyamines As Protectors Against Cadmium or Copper-Induced Oxidative Damage in Sunflower Leaf Discs*”, *Plant Sci.* 161, 2001, 481-488.
- [34] Mertz W., *Trace Elements in Human and Animal Nutrition, Fifth Ed.*, Academic Press, Newyork, 1987.
- [35] Flora S.J.S., *Lead Exposure, Health Effects, Prevention and Treatment*, *J. Environ. Biol.*, 23 (1), 2002, 25-41.
- [36] World Health Organisation, *Fifty-Third Report Of The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives*, WHO Technical Report Series 896, Genova, Switzerland, 2000.
- [37] Coutate T.P., *Food, The Chemistry of its Components*, 2nd. Ed. Royal Society Chemistry, 1992.
- [38] Dilgin Y., *Elazığ ve Yöresinde Yetişen Sebze-Meyve ve Bunların Yetiştirildiği Topraklardaki Pb Ve Cd’un AAS İle Tayini*, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 1999.
- [39] Nriagu J.O., *Nickel in Environment*, Wiley, New York., 1980, 833.

- [40] Doll R. ve arkadaşları., *Report of the International-Committee-on-Nickel-Carcinogenesis-in-Man*, Scandinavian Journal of Work Environment & Health, 16, **1990**, 1-82.
- [41] Wan Y. ve arkadaşları, *On-line coupling of sequential injection lab-on-valve todifferential pulse anodic stripping voltammetry for determination of Pb in water samples Talanta 77*, **2009**, 1203-1207.
- [42] Work Enviromental Health, 16, **1990**, 1-82.
- [43] Nordberg G., *Cadmium And Human Health: A Perspective Based On Recent Studies In China*, J Trace Elem Exp Med 16 (4), **2003**, 307-319.
- [44] Waalkes M.P., *Cadmium Carcinogenesis In Review*, J. Inorganic Chem., 79, **2000**, 241-244.
- [45] Denkhau E. and Salnikow K., *Critical Reviews In Oncology Hematology*, 42, **2002**, 35-56.
- [46] Burtis, C.A.; Ashwood R. E., *Fundamentals Of Clinical Chemistry, EPHC (Environment Protection & Heritage Council), 5th Edition*, **2002**, 652-659.
- [47] Mertens J. ve diğerleri, *Use and Abuse of Trace Metal Concentrations in Plant Tissue for Biomonitoring and Phytoextraction, Environmental Pollution*, 1-4., **2005**, 138.
- [48] Kacar, B, *Toprak Analizleri*, A.Ü.Z.F. Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları No: 3, 627-629, Ankara. **1972**.
- [49] Barnes, D.; Hamadah, M.A.; Ottaway, J.M., *The Lead, Copper and Zinc Content of Tree Rings and Bark, A Measurement Of Local Metallic Pollution. The Science Total Environ. 5(1)*, **1976**, 63-77.
- [50] Aksoy A.; Sahin. U., *Elaeagnus angustifolia L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution University of Erciyes, Turk Journal of Botany 23*, **1998**, 83–87.
- [51] Çavuşoğlu, K.: “İğde (*Elaeagnus angustifolia L.*) Yapraklarında Kurşun (Pb) Yoğunluğunun Araştırılması”, *B.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6-3, **(2002)** 191-196.
- [52] Temmerman, L. D. ve arkadaşları, “*Biomonitoring of Air Pollutants with Plants*”, International Society of Environment Botany Vol. 11 No. 2, **2005**.
- [53] Aksoy, A.; Ozturk M.A., *Nerium oleander L. as a Biomonitor of Lead and Other Heavy Metal Pollution in Mediterranean Environments, The Science*

of *The Total Environment*, Volume 205, Number 2, Elsevier pp., **1997**,145-150.

- [54] Kovacs, M; Podani, J; Klincsek, P; Dinka, M; Toeroek, K.:” Element Composition of The Leaves of Some Deciduous Trees and The Biological Indication of Heavy Metals in An Urban-Industrial Environment”, *Acta Botany-Academic. Science Hungary Vol. 27 2, No. 1-2*, (**1981**) 42-43.
- [55] Pilegaard, K.; Johnsen, I.:” Heavy Metal Uptake from Air and Soil by Transplanted Plants of *Achillea Millefolium* and *Hordeum Vulgare*”, *Ramussen, L. (Ed.), Ecological Bulletins (Ecotoxicology: 3rd Oikos Conference)*, **1984**) 97-102.
- [56] Benavides, M. P.; Gallego, S. M. ;Tomaro, M. L., Toxic Metals in Plants, *Brazil Journal Plant Physiology Vol.17 No.1 Londrina*, **2005**, 21-34.
- [57] Davis, R. D.; Beckett P. H. T.:” Upper Critical Levels of Toxic Elements in Plants. II. Critical Levels of Copper in Young Barley, Wheat, Rape, Lettuce and Ryegrass, and of Nickel and Zinc in Young Barley ve Ryegrass”, *New Phytologist*, 80, 1, (1978) 23-32. 124
- [58] Piczak, K; Leśniewicz, A; Żyrnicki, W., “*Metal Concentrations in Deciduous Tree Leaves from Urban Areas in Poland*”, *Environmental Monitoring and Assessment*, **2003**.
- [59] Asri, F. Ö.; Sönmez, S., *Ağır Metal Toksisitesinin Bitki Metabolizması Üzerine Etkileri*, Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü, Antalya <http://www.batem.gov.tr/ana/ozetler.doc>, **2007**, 36-45.
- [60] Adriano, D. C.; Bolan, N. S.; Vangronsveld, J.; Wenzel; W. W., *Heavy Metals, In Encyclopedia of Soils in the Environment*, Elsevier Academic Press **2005**, 175-182.
- [61] Markert B. (Ed.), “*Plants As Biomonitors: Indicators For Heavy Metals in The Terrestrial Environment*”, Vch, Weinheim, Frgermany, **1993**, 515-523.
- [62] Baker, A.J.M, Brooks, R.R., *Terrestrial Higher Plants Which Accumulate Metallic Elements - A Review of Their Distribution, Ecology and Phytochemistry-I*, **1989**, 81-126.
- [63] Kovacs, M; Podani, J; Klincsek, P; Dinka, M; Toeroek, K., “*Element Composition of The Leaves of Some Deciduous Trees and The Biological*

Indication of Heavy Metals in An Urban-Industrial Environment”, *Acta Botany-Academic. Science Hungary Vol. 27 2, No. 1-2*, **1981**, 42-43.

- [64] Baker, A.J.M., Metal Hyperaccumulation by Plants: Our Present Knowledge of The Ecophysiological Phenomenon. Will Plants Have a Role in Bioremediation? *14th Annual Symposium on Current Topics in Plant Biochemistry, Physiology and Molecular Biology, Columbia, M.O.*, **1995**, 7-8. 121
- [65] Breckle, S.W.; Kahle, H., Effects of Toxic Heavy Metals Cadmium and Lead on Growth and Mineral Nutrition of Beech, *Fagus Sylvatica L. Vegetatio*, *Journal of Plant Physiology* Volume 162, Issue 10-14, **2005**, 1133-1140.
- [66] Lubben, S.; Sauerberck, D., “*The Uptake and Distribution of Heavy Metals by Spring Wheat*”, *Water Air Soil Pollution*, 57/58, **1991**, 239–247.
- [67] Zengin, F.K.; Munzuroğlu, Ö., “*Effects of Lead (Pb+2) and Copper (Cu+2) on The Growth of Root, Shoot and Leaf of Bean (Phaseolus vulgaris L.) Seedlings*”, *Gazi University, Journal of Science* 17(3), **2004**, 1-10.
- [68] Foy, C.D.; Chaney, R.L.; White, M.C., “*Physiology of Metal Toxicity in Plants*”, *Annual Review Plant Physiology* 29, **1978**, 511.
- [69] Richard, W.H.; Van Scoyoc, S., “*Trace Element Uptake by Sagebrush Leaves in Washington*”, *Environmental Experiment Botany* 24, **1984**, 101.
- [70] Türkan, I., “*İzmir İl Merkezi ve Çevre Yolları Kenarında Yetişen Bitkilerde Kurşun, Çinko ve Kadmiyum Kirlenmesinin Araştırılması*”, *Doğa, Turk Biyoloji Dergisi*, 10, **1986**, 116.
- [71] Haktanır, K.; Arcak, S.; Erpul, G.; Tan, A., “*Yol Kenarındaki Topraklarda Trafikten Kaynaklanan Ağır Metallerin Birikimi*”, *Turk. Journal of Engineering and Environmental Science* 19, **1995**, 423.
- [72] Dučić, T.; Polle, A., “*Manganese and Copper Toxicity and Detoxification in Plants*”, *Brazilian Journal of Plant Physiology* 172, **2005**, 115–122.
- [73] Grill, E.; Winnacker, E.; Zenk, M. H., “*Phytochelatins: The Principal Heavy-Metal Complexing Peptides of Higher Plants*”, *Science* 230, **1985**, 674-676.
- [74] Briat, J.F.; Lebrun, M., *Plant Responses To Metal Toxicity*, *C. R. Academic Science*, **322**, Paris, **1999**, 43-54.

- [75] Tüfekçi, M., “*Türk Çaylarında Bazı Toksik Metallerin (Kurşun, Kadmiyum, Civa) Araştırılması*”, Doktora Tezi Kimya A.B.D., **1989**.
- [76] Bayçu, G; Önal, M., *An Investigation of The Levels of Cadmium and Lead in The Soils and in The Leaves of Selected Specimens of Ailanthus altissima Found Growing Beside A Freeway in İstanbul*, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Dergisi, **56**, **1993**, 21-34.
- [77] Yücel, E.; Doğan, F.; Öztürk M., “*Porsuk Çayında Ağır Metal Kirlilik Düzeyleri ve Halk Sağlığı İlişkisi*”, Ege Üniversitesi Çevre Merkezi, Ekoloji Çevre Dergisi: 17, İzmir, **1995**, 29-32.
- [78] Aksoy, A.; Ozturk, M., *Phoenix dactylifera L. as a Biomonitor of Heavy Metal Pollution in Turkey*, *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 14 (3), **1996**, 605-614.
- [79] Karademir, M.; Toker, C., “*Ankara'nın Bazı Kavşaklarında Yetişen Çim ve Bitkilerde Egzoslarından Gelen Kurşun Birikimi*”, II. Ulusal Ekoloji Ve Çevre Kongresi Bildirileri, 11-13 Eylül, Ankara, **1995**.
- [80] Bayçu, G., H. Caner, B. Gönençgil and E. Eruz, *Roadside Pollution of Cadmium and Lead in Istanbul City (Turkey) and Their Effects on Picea abies*, *Journal of Biologia, Bratislava*, **58 (1)**, **2003**, 109-114.
- [81] Tuna, A.; Yağmur, B., “*Muğla–Marmaris Otoyolu Kenarlarında Trafik Kaynaklı Kirlenmenin Araştırılması*”, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Dergisi, 8-1, **2004**, 114- 120.
- [82] Yener, H., “*Alcea pallida walst.et.kit. ile Hibiscus Syriacus L.'nin (Malvaceae) Biomonitör Özellikleri*”, Doktora Tezi, **2007**.
- [83] Davis, R. D.; Beckett P. H. T.: “Upper Critical Levels of Toxic Elements in Plants”, *New Phytol. Department of Agricultural Science*, Parks, Road, Oxford University, (**1977**) 79, 95-106.
- [84] Davis, R. D.; Beckett P. H. T.:” Upper Critical Levels of Toxic Elements in Plants. II. Critical Levels of Copper in Young Barley, Wheat, Rape, Lettuce and Ryegrass, and of Nickel and Zinc in Young Barley ve Ryegrass”, *New Phytologist, Vol. 80, No. 1*, (**1978**) 23-32. 124

- [85] Albasel, N.; Cottenie, A., Heavy Metal Contamination Near Major Highways, Industrial and Urban Areas in Belgian Grassland, *Water, Air And Soil Pollution*, **24, 1**, **1985**,103-110.
- [86] Hernandez, L.M.; Rico, C.; Gonzalez, J.; Hernan, A.:” Environmental Contamination by Lead and Cadmium in Plants From An Urban Area of Madrid, Spain”, *Bulletin Of Environmentl Contamination and Toxicology*, **38, 2**,**(1987)** 203-208.
- [87] Kabata-Pendias A.; Dudka, S.:” Trace Metal Contents of *Taraxacum officinale* (dandelion) As a Convenient Environmental Indicator”, *Environmental Geochemistry and Health Springer Netherlands, Volume 13, Number 2*, **(1991)** 108-113.
- [88] Ali, E.A.:” Damage to Plants Due to Industrial-Pollution and Their Use As Bioindica -tors in Egypt”, *Environmental Pollution*, **81, 3**, **(1993)** 251-255.
- [89] Ylaranta, T.:” Effect of Road Traffic on Heavy Metal Concentrations of Plants”, *Agri cultural Science in Finland, 4, 1* **(1995)** 35-48.
- [90] Dmuchowski, W.; Bytnerowicz, A.:” Monitoring Environmental-Pollution in Poland by Chemical-Analysis of Scots Pine (*Pinus-Sylvestris L.*) Needles”, *Environmental Pollution*, **87, 1**, **(1995)** 87-104.
- [91] Sawidis, T.; Marnasidis, A.; Zachariadis, G.; Stratis, J.:” A Study of Air-Pollution with Heavy-Metals in Thessaloniki City (Greece) Using Trees As Biological Indicators”, *Archives Of Environmental Contamination and Toxicology*, **28, 1**, **(1995)** 118-124.
- [92] Huhn, G.; Schulz, H.; Staerk, H.J., Toelle, R.; Scheuermann, G.: “Evaluation of Regional Heavy Metal Deposition by Multivariate Analysis of Element Contents in Pine Tree Barks”, *Water, Air And Soil Pollution*, **84, 3-4**, **(1995)** 367-383.
- [93] Poikolainen, J.:” Sulphur and Heavy Metal Concentrations in Scots Pine Bark in Northern Finland and The Kola Peninsula”, *Water, Air and Soil Pollution*, **93**, **(1997)** 395-408.
- [94] Caselles, J.: “ Levels of Lead and Other Metals in *Citrus* Alongside a Motor Road” *Water, Air, and Soil Pollution, Volume 105, Number 3-4*, **(1998)** 593-602.

- [95] Shams, Z.I.; Beg, M.A.A.: “Lead in Particulate Deposits and in Leaves of Roadside Plants”, *The Environmentalist* 20, (2000) 63-67.
- [96] Ottesen, R.T.; Langedal, M.: “Urban Geochemistry in Trondheim, Norway”, *Norges Geologiske Undersøkelse Bulletin* 438, (2001) 63-69.
- [97] Ekholm, P.; Reinivuo, H.; Mattila, P.; Ovaskainen, M.L.; Pakkala, H.: “Distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in Soil and Vegetation Compartments in Stands of Five 125 Boreal Tree Species in N.E. Sweden”, *Journal Water, Air, & Soil Pollution, Netherlands, Issue Volume 1, No:3-4*, (2001) 461-475.
- [98] Rout, G.R.: “I. Zinc”, *Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism*, Plant Biotechnology Division, Regional Plant Resource Centre, Nayapalli, Bhubaneswar, India, *Agronomie* 23, EDP Sciences (2003) 3-11.
- [99] El-Hasan, T.; Al-Omari, H.; Jiries, A.; Al-Nasir, F.: “Cypress Tree (*Cupressus semervirens* L.) Bark As an Indicator for Heavy Metal Pollution in The Atmosphere of Amman City, Jordan”, *Environment International* Volume 28, Issue 6, (December 2002) 513-519.
- [100] Fisseha, I.; “Metals in Leafy Vegetables Grown in Addis Ababa and Toxicological Implications”, *Ethiopian Journal Of Health Development* 16(3), (2002) 295-302.
- [101] Królak E.: “Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by Dandelion (*Taraxacum officinale* Web.) in Environments with Various Degrees of Metallic Contamination”, Department of Ecology and Environment Protection, University of Podlasie, *Polish Journal of Environment Studies* Volume 12, No. 6, (2003) 713-721.
- [102] Korzeniowska, J.; Stanislawska-Glublak, E.: “Copper Concentration in The Top Plant Tissue As An Indicator of Cu Toxicity”, (2003) 6-80.
- [103] Savoskul, O. S.; Drechsel, P.: “Heavy Metal Concentrations in Urban and Peri-Urban Gardens of Dzerzhinsk and Nizhny Novgorod, Russia”, (2003).
- [104] Zupan, M.; T. Kralj; Grčman, H.; Hudnik, V.; Lobnik, F.: “The Accumulation of Cadmium, Zinc and Lead in *Taraxacum Officinale* and *Plantago Lanceolata* from Contaminated Soil”, Univ. of Ljubljana, Agronomy Department, Centre of Soil and Environment Science, Slovenia. Proc. 7th

International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements; Uppsala, (2003).

- [105] Oliva, S.R.; Valdes, B.:“Metal Concentrations in Sevilla Orange (*Citrus Aurantium*) Fruits from Seville (Spain) and Palermo (Italy)”, *Ann.Bot.Fennici*.40 Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad de Sevilla, European Environment and Health Committee, *UN Protocol on Heavy Metals, (2003)* 339-344.
- [106] Naidu, R. ; Oliver, D. ; McConnell, S.:“ Heavy Metal Phytotoxicity in Soils”, CSIRO Land and Water and EPA Victoria, *Proceedings of the Fifth National Workshop on the Assessment of Site Contamination, (2003).*
- [107] Bech, J.; Lansac, A.; López-Pancorbo, A.; Fernández-Sánchez, R.: “ Trace Elements in Soils of Barcelona Province Catalonia, Spain”, *Bioavailability and Bioaccumulation Proc. 7th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements; Uppsala (2003).*
- [108] Tomasevic, M.; Rajsic, S.; Dordevic, D.; Tasic, Krstic M. J.; Novakovic, V.: “Heavy Metals Accumulation in Tree Leaves from Urban Areas”, *Environmental Chemistry Letters, Volume 2, No:3, (2004),* 152-154.
- [109] Madejón, P.; Marañón, T.; Murillo, J. M. ;Robinson, B.:“ White poplar (*Populus alba*) As a Biomonitor of Trace Elements in Contaminated Riparian Forests March 2004” (**June 2004**).
- [110] Oliva, S. R.; Valdés, B.:”Influence of Washing on Metal Concentrations in Leaf Tissue”, Dept. of Plant Biology and Ecology, Facultad de Biología, 132 Universidad de Sevilla, *Sevilla, Spain Communications in Soil Science and Plant Analysis, Volume 35, Issue 11 & 12, (January 2004)*1543 – 1552.
- [111] Chamon, A. S.; Gerzabek, M. H.; Mondol, M. N.; Ulah, S. M.; Rahman, M.; Blum, W. E. H.: ”Influence of Cereal Varieties and Site Conditions on Heavy Metal Accumulations in Cereal Crops on Polluted Soils of Bangladesh”, *Communications in Soil Science and Plant Analysis, Volume 36, Issue 7 (2005)* 889 – 906.
- [112] Williams, J. R.; Pillay, A. E.; El-Mardi, M. O.; Al-Lawati, S. M. H.; Al-Hamdi, A.:” Levels of Selected Metals in The Fard Cultivar (Date Palm)”, *Journal of Arid Environments, Vol. 60, No. 2, (2005)* 211-225.

- [113] Espinosa, A.J. F.; Oliva, S. R.:” The Composition And Relationships Between Trace Element Levels in Inhalable Atmospheric Particles (PM10) and in Leaves of *Nerium oleander* L. and *Lantana camara* L.”, *Elsevier Chemosphere* 62, (2006) 1665-1672.
- [114] Guan, DS; Peart MR. “ Heavy Metal Concentrations in Plants And Soils at Roadside Locations and Parks of Urban Guangzhou”, *J Environ Sci (China)*, Dept. Of Env. Sci., Sun Yatsen University, Guangzhou (2006) 495-502.
- [115] Figueiredo, A.M.G.; Nogueira, C.A.; Saiki, M.; Milian, F.M.; Domingos, M.:” Assessment of Atmospheric Metallic Pollution in The Metropolitan Region of São Paulo, Brazil, Employing *Tillandsia usneoides* L. As Biomonitor”, *Environmental Pollution Volume 145, Issue 1, (January 2007)* 279-292.
- [116] Li, F.; Kang, L.; Gao, X.; Hua, W.; Yang, F.; Hei, W.:” Traffic-Related Heavy Metal Accumulation in Soils and Plants in Northwest China”, *Soil and Sediment Contamination, Volume 16, Issue 5 , (2007)* 473 – 484.
- [117] Okunola, O. J.; Uzairu, A.; Ndukwe, G.:” Levels of Trace Metals in Soil And Vegetation Along Major and Minor Roads in Metropolitan City of Kaduna, Nigeria”, *African Journal of Biotechnology, Vol. 6, No. 14, (2007)* 1703-1709.
- [118] Yemane, M.; Chandravanshi, B.S.; Wondimu, T.: “Levels of Essential and Non-Essential Metals in Leaves of The Tea Plant (*Camellia sinensis* L.) and Soil of Wushwush Farms, Ethiopia”, *Food Chemistry Volume 107, Issue 3, 1 April (2008)* 1236-1243.
- [119] Al-Shayeb, S.M.; Al-Rajhi, M. A.; Seaward, M.R.D., The Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) As a Biomonitor of Lead and Other Elements in Arid Environments, *Sci. Total Environ.*, **168, 1995**, 1-10.
- [120] Alfani, A.; Batroli, G.; Rutigliano, F.A.; Maisto, G.; Virzo De Santo, A., Trace Metal Biomonitoring in The Soil and The Leaves of *Quercus Ilex* in The Urban Area of Naples, *Biological Trace Element Research*, 51, 1, **1996**, 117-131.
- [121] Alriksson, A.; Eriksson, H.M., Distribution of Cd, Cu, Pb and Zn in Soil and Vegetation Compartments in Stands of Five Boreal Tree Species in N.E. Sweden, *Water, Air and Soil Pollution, Focus 1, 2001*, 461-475.

- [122] Al-Khlaifat, L A.; Al-Khashman, O. A., Atmospheric Heavy Metal Pollution in Aqaba City, Jordan, Using *Phoenix dactylifera* L. Leaves, *Atmospheric Environment* **Volume 41, Issue 39, 2007**, 8891-8897.
- [123] Al-Alawi, M.M.; Batarseh, M. I.; Carreras, H.; Alawi, M.; Jiries, A; Charlesworth, S. M., Aleppo Pine Bark as a Biomonitor of Atmospheric Pollution in The Arid Environment of Jordan, *Wiley Interscience, Clean-Soil, Air, Water. Volume 35, Issue 5, 2007*, 438-443.
- [124] Yang X. ve arkadaşları, *Molecular Mechanisms of Heavy Metal by Hyperaccumulation and Phytoremediation*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 18, **2005**, 339-353.
- [125] Bock, R., A Handbook Of Decomposition Methods In Analytical Chemistry, International Textbook Company, Glasgow, **1979**.
- [126] Dolgoplova, A. ve arkadaşları, *Closed-Vessel Microwave Digestion Thechnique for Lichens and Leaves Prior to Determination of Trace Elements (Pb, Zn, Cu) and Stable Pb Isotope Ratios*, Inter. J. Environ. Anal. Chem., Vol., **2004**, 889–899.
- [127] Yıldız A.; Genç Ö., Enstrümental Analiz, Ankara, **1993**, 1-3.
- [128] Kılıç E., Köseoğlu F., Analitik Kimya, Ankara, **1996**, 1-15.
- [129] Sneddon J., Ch. 5, In Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry; Settle, F., Ed.; Prentice-Hall: Upper Saddle River, Atomic Absorption Spectrometry, New Jersey, **1997**.
- [130] Yanqun, Z. ve arkadaşları, *Hyperaccumulation of Pb, Zn and Cd in Herbaceous Grown on Lead-Zinc Mining Area in Yunan, China*, *Environmental International*, **31, 2005**, 755-762.
- [131] Mulligan C.N. ve arkadaşları, *Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation*, Engineering Geology, **60, 2001**, 193-207.

ÖZGEÇMİŞ

10.05.1972 yılında Kırşehir’de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Kırşehir’de tamamladım. 1993 yılında Eskişehir Anadolu Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü bitirdim. 1995 yılında öğretmenliğe başladım. 2009 yılında Ahi Evran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda yüksek lisansa başladım.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Erdal ASLANHAN