

Doğu Karadeniz Bölgesi Sahil Otoyol Çevresindeki Karayosunlarında Trafik Kaynaklı Ağır Metal Analizleri

Bahadır KOZ¹, Selim KAYA^{2*}

Öz

Bu çalışmanın amacı; Giresun-Samsun otoyol çevresindeki karayosunları kullanılarak Trafik kaynaklı ağır metal kirliliğini belirleyebilmektir. Karayosunları, ağır metalleri biriktirebilme yeteneğinden dolayı, ağır metal hava kirliliğinin belirlenmesinde oldukça uygun biyoindikatörlerdir. Türkiye'nin Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan Giresun-Samsun otoyolu çevresindeki karayosunlarının ağır metal analizleri Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometer (ICP-MS) cihazı kullanılarak belirlendi. Karayosunlarının kalitatif analizleri neticesinde Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co olduğu belirlendi. Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 ve 9.10, mg/kg olarak belirlenirken, şehirler arasından toplanan karayosunlarının ağır metal konsantrasyonları ise 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg olarak belirlendi. Genelde karayosunlarında, Krom(Cr), Demir(Fe), Mangan(Mn), Vanadyum(V), Çinko(Zn), Bakır(Cu), Nikel(Ni), Kurşun(Pb) ve Kobalt(Co) konsantrasyonlarının 2006 ve 2017 yılları arasında azaldığı görüldü. Fakat bu azalmaya rağmen karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları hala yüksektir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metal, Analiz, ICP-MS, Karayosunu, Trafik.

Traffic Induced Heavy Metal Analysis in Mosses Around the Coastal Highway in the Eastern Black Sea Region

Abstract

The aim of this study; To determine heavy metal pollution caused by traffic by using moss around Giresun-Samsun highway. Because of their ability to accumulate heavy metals, mosses are especially suitable to monitor heavy metal airborne pollution. The heavy metal analysis of mosses in the East Black Sea region of Turkey is determined using Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP-MS) spectrometry method. A qualitative moss analysis has shown that the samples contained Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb and Co. While the mean concentration values of Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co. in the moss samples collected from city centers are determined 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 and 9.10, mg/kg mg/kg, the mean concentration values in the moss samples collected from the city intervals are found 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg, respectively. In general, the concentration of Chromium(Cr), Iron(Fe), Manganese(Mn), Vanadium(V), Zinc(Zn), Copper(Cu), Nickel(Ni), Lead(Pb) and Cobalt(Co), in mosses decreased between 2006 and 2017. However, despite this decrease, heavy metal concentrations in mosses are still high.

Keywords: Analysis, Heavy metal, ICP-MS, Moss, Traffic.

¹Giresun Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 28100 Giresun, Türkiye, bahadirkoz@yahoo.com

²Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 29100 Gümüşhane, Türkiye, selimkaya@gumushane.edu.tr

¹<https://orcid.org/0000-0003-3264-0144>

²<https://orcid.org/0000-0001-7477-3522>

1. Giriş

Ağır metaller çevreye, volkanik patlamalar, kozmik ve toprak tozları, bitki yangınları ve okyanuslardan gelen tuz spreileri gibi doğal kaynaklardan ve petrokimya endüstrisi, demir-çelik fabrikaları, gübre fabrikaları, kömürle çalışan termik santraller ve araç trafiği gibi doğal olmayan, insan yapımı çeşitli kaynaklardan verilmektedir (US Government Printing Office, Washington, DC; 2001). Markert ve arkadaşlarına göre; çevredeki ağır metallerin çoğu insan kaynaklıdır (Markert ve ark., 2003). Dünyanın birçok bölgesinde olduğu gibi Türkiye'deki motorlu araç sayısı da son 10 yıl esansında yaklaşık %75 civarında artış kaydetmiştir. Bundan dolayı, insan nüfusunun yoğun olduğu bölgelerdeki havadaki ağır metallerin takip edilmesi, önemli bir faaliyet haline dönüşmüştür.

Son 30-40 yılda hava kirliliğinin monitörlenmesi çalışmaları giderek artmıştır. Havadaki kirliliğin ölçümlerindeki yüksek maliyetlerden dolayı alternatif çözümler geliştirilmiştir. Biyomonitörleme çalışmaları, Wolterbeek tarafından, organizmalar veya biyomateryaller kullanılarak biyosferin içeriği hakkında bilgi elde etmek amacıyla kullanılan etkili ve doğal bir metodoloji olarak önerilmiştir (Wolterbeek, 2002). Kormofitlerin aksine, karayosunları küçük, vasküler olmayan bitkilerdir ve çoğunlukla kütükülün yanı sıra substratta istenmeyen metalleri dışarıda bırakmak için bir bariyer işlevi görebilen kökler de yoktur. Karayosunlarının su ve besin maddelerini havadan almaktadır.(Sassman ve ark., 2015).

1993 yılından beri ABD ve Kanada kurşunsuz benzin kullanmaktadır. Bazı ülkeler daha buna benzer kurallar çıkartmışlar (Dockery, 2001). Massadeh ve Snook'a göre, bu tür düzenlemeler ve sosyal çevre bilincinin artması, 1970'lerin sonundan itibaren ABD ve Batı Avrupa'da Kurşun emisyon oranlarında ve ortamın hava konsantrasyonlarında çok önemli iyileşmelerin görülmesini de beraberinde getirmiştir (Massadeh ve Snook, 2002).

LPG (Sıvılaştırılmış petrol gazı), son yıllarda artan oranda, normal benzin ve kurşunlu benzinin yerini almaya başlamıştır. 2003 yılında bildirilen verilere göre, kurşunlu benzin, LPG ve kurşunsuz benzin sırasıyla, %39, %36 ve %25 tüketim oranlarına sahiptir (<http://www.cevreorman.gov.tr/moz> (AccessedFebruary 15, 2006). 2018 yılı Türkiye verilere göre; kurşunlu benzin, motorin, kurşunsuz benzin ve LPG petrol tüketim oranları sırasıyla %0, %33,8, %26,7 ve %39,1 olarak verilmektedir (<http://www.tuik.gov.tr> ; AccessedFebruary 28, 2018). Ayrıca, Türkiye'de 2007 yılında araçlarda kurşunlu benzin kullanımının yasaklandığı belirtilmelidir.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'de Giresun-Samsun karayolu çevresindeki karayosunlarında son 11 yılda, ICP-MS analizi ile ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimi belirlemektir. Elde edilen sonuçlar, son yıllarda Avrupa genelinde azalan ağır metal konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında, Türkiye'de ki araçlarda kurşunsuz benzin kullanılmasının ağır metal kirliliği üzerindeki etkileri daha iyi anlaşılmaktadır (Ilyın ve ark., 2005).

2. Materyal ve Metot

2.1. Çalışma alanı

Bu çalışma kapsamında Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi araştırma alanı olarak belirlenmiştir. Giresun-Samsun karayolunun uzunluğu 200 km'dir. Bölgede 3 il ve 9 İlçe bulunmaktadır. Zechmeister ve ark. (2003), yapmış olduğu çalışmadan çıkan sonuca göre; Karayosunları çevre kirliliğinin izlenmesinde kullanılan biyomonitörlerdendir. Bu nedenle, kirli alanlarda çok nadir görülmektedirler, kirli alanlardan kaçmaktadırlar. Çalışma alanındaki az miktarda karayosunu bulunması, bölge havasının kirli olmasından kaynaklanıyor olabilir. Kontrol bölgesi olarak seçilen Artvin İli, Şavşat ilçesi, Savaş köyü ise insan kaynaklı kirlilikten uzaktır.

2.2. Örnekleme ve Hazırlama

Tablo 1'de görüldüğü gibi, Ağustos 2017'de Giresun-Samsun karayolu boyunca 9 merkez ve 16 merkezler arası istasyondan karayosunu örnekleri toplanmıştır. Örneklerin konumu ve habitatları hakkında bazı notlar alındıktan sonra numuneler polietilen torbalara konuldu. Örneklerin mikroskopik incelemeleri laboratuvarında mikroskopla yapılmıştır. Karayosunları; Smith tarafından yazılan Moss Flora İngiltere ve İrlanda (Smith, 2004), Frey ve diğerleri tarafından yazılan Flora dei Muschi D'Italia ve Die Moos-und Farnpflanzen Europas (Frey ve ark., 1985), Pedrotti tarafından yazılan (Pedrotti, 2001) flora kitaplardan yararlanarak tür teşhisleri gerçekleştirilmiştir. Element kompozisyonunu belirlemek için tüm numuneler ICP-MS spektrometresi ile analiz edildi.

2.3. Inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) analizleri

6 ml nitrik asit ve 2 ml hidrojen peroksit ile birlikte 1 gr numune mikrodalga çözme sisteminde çözüldü (CEM MAR SX, 240/50, ABD). Daha sonra elde edilen tortu 10 ml'lik balon jodede (Turkmen ve Dura., 2016) damıtılmış su ile seyreltildi. Analizden önce örnekler, 0.45 µm'lik bir filtreden süzüldü. Kalibrasyon standartları, Çok-elementli standartlara göre hazırlanmıştır (Merck, Darmstadt, Almanya). Geri kazanımların yüzdesi Ni için 93, Cu için 104, Cr için 113, Zn için 102, Cd için 91 ve Pb için 115 idi. Örnekler, mg.kg⁻¹ yaş ağırlık olarak bir ICP-MS (BRUKER 820-MS, Almanya) kullanılarak ağır metaller için üç kez analiz edildi (Turkmen ve Dura., 2016). Bu çalışmada yer alan ICP-MS cihazının çalışma koşulları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1. Giresun-Samsun otoyolundaki istasyonların tanımlanması

Lokasyon	Karayosunu Tür İsimleri	Ortalama Araç Sayısı (2006)	Ortalama Araç Sayısı (2017)	Nüfus (2005)	Nüfus (2017)
Keşap-Giresun	<i>Amblystegiumvarium</i>	6350	19627		
Giresun	<i>Eurhynchiumstriatum</i>	19351	27001	83686	134937
Giresun-Bulancak	<i>Plagiotheciumsucculentum</i>	11463	22408		
Bulancak	<i>Leucodonsciuroides</i>	11354	19074	32182	65024
Bulancak-Piraziz	<i>Scleropodiumpurum</i>	11463	18359		
Piraziz-Gülyalı	<i>Scleropodiumpurum</i>	8235	16350		
Gülyalı-Ordu	<i>Homalotheciumsericeum</i>	7984	17344		
Ordu	<i>Ctenidiummolluscum</i>	23456	30966	112525	213582
Ordu-Perşembe	<i>Hypnumcupressiforme</i>	10430	19838		
Perşembe-Fatsa	<i>Ctenidiummolluscum</i>	8646	14726		
Fatsa	<i>Brachytheciummildeanum</i>	8875	20929	63721	117526
Fatsa-Ünye	<i>Ctenidiummolluscum</i>	9402	16332		
Ünye	<i>Ctenidiummolluscum</i>	9847	20640	61552	125722
Terme	<i>Homalotheciumsericeum</i>	9342	21093	25052	71196
Terme-Çarşamba	<i>Leucodonsciuroides</i>	8424	19504		
Çarşamba	<i>Brachytheciumalbicans</i>	13245	32084	49189	137576
Çarşamba-Tekkeköy	<i>Brachytheciummildeanum</i>	14977	27769		
Tekkeköy-Samsun	<i>Amblystegiumvarium</i>	35716	47303		
Samsun	<i>Hypnumcupressiforme</i>	40004	62683	363180	625890
Kavak-Samsun	<i>Tortellafragilis</i>	9750	30833		

Tablo 2. ICP-MS Spektrometresine ait çalışma parametreleri ve ayarları

Parameters	Settings	Parameters	Settings
Plasma flow	18.0 (l/min)	Corner lens	-193 (volt)
Auxiliary flow	1.80 (l/min)	Left mirror lens	45 (volt)
Nebulizer flow	0.90 (l/min)	Right mirror lens	33 (volt)
Sheath gas	0.15 (l/min)	Bottom mirror lens	38 (volt)
CRI gas He	160 (ml/min)	Entrance lens	-1 (volt)
CRI gas H2	100 (ml/min)	Fringe bias	2.5 (volt)
RF power	1.40 (kW)	Entrance plate	-39 (volt)
Sampling depth	6.5 (mm)	Pole bias	0 (volt)
Pump rate	4 (rpm)	Scan mode	Peak hopping
Stabilization delay	15 (s)	Dwell time	20 (ms)
Spray chamber	3 (°C)	Points per peak	1
First extraction lens	-1 (volt)	Scans/Replicate	50
Second extraction lens	-180 (volt)	Replicates/Sample	3
Third extraction lens	-226 (volt)		

3. Bulgular ve Tartışma

Tablo 3’de Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Coortalama yoğunluk değerleri mg.kg-1 cinsinden sırasıyla 15.40, 5232.22, 267.08, 27.95, 80.29, 35.43, 51.37, 17.99 ve 7.73 olarak verilmiştir. Beklendiği gibi, kontrol bölgesindeki karayosunu numunelerindeki elementlerin konsantrasyonları, çalışma bölgesindeki toplananlardan çok daha düşüktür.

Tablo 4’de görüldüğü gibi Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pb elementlerinin ortalama konsantrasyonları en yüksek şehir merkezlerinde belirlenmişken, V, Cr, Zn’nin ortalama yoğunlukları ise şehirlerarasından toplanan karayosunlarında azda olsa daha yüksek belirlenmiştir. Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarının Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co olduğu belirlendi.Şehir merkezlerinden toplanan karayosunlarındaki konsantrasyon değerleri sırasıyla 15.12, 6087.31, 301.12, 27.80, 74.20, 38.48, 56.69, 19.40 ve 9.10, mg/kg olarak belirlenirken, şehirler arasından toplanan karayosunlarının ağır metal konsantrasyonları ise 15.56, 4751.23, 247.93, 28.03, 83.71, 33.72, 48.38, 17.20 ve 6.97 mg/kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Kontrol bölgesinden toplanan karayosunlarının Cr, Fe, Mn, V, Zn, Cu, Ni, Pb ve Co ortalama konsantrasyonları ise 15.07, 2908.40, 209.17, 5.01, 23.76, 11.84, 34.57, 3.22 ve 3.62 mg.kg⁻¹’dir.

Tablo 1’e göre 2006 yılında 12.227.393 olan Türkiye’deki araç sayısı, 2017 yılında 21.090.424’e yükselmiştir. 2006 yılında 69.729.967 olan Türkiye nüfusu 2017 yılında 80.810.525’e yükselmiştir

(<http://www.tuik.gov.tr> (Accessed February 28, 2018)). Bununla birlikte, 2006 ile 2017 yılları arasında karayosunlarda krom, demir, manganez, vanadyum, çinko, bakır, nikel, kurşun ve kobalt, konsantrasyonu ortalama değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Benzer bir durum Avrupa'da da görülmektedir (Harmens ve ark., 2007) ve (Harmens ve ark., 2008). Thöni ve diğerlerine göre (Thöni ve ark., 2011), 1990 ve 2005 yılları arasında, Bulgaristan'daki karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonlarında önemli düşüşler olmasına rağmen, karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları hala yüksek seviyelerdedir. Araç trafiği hem partikül boyutu hem de ağır metaller için önemli bir kaynaktır (Thorpe ve Harrison., 2008). Trafik kaynaklı ağır metaller, petrol, dizel motorlar, lastik aşınması, fren balataları, korozyondan kaynaklanan malzemeler gibi birçok faktörden çevreye verilmektedir.

Bununla birlikte; araçlardaki dur-kalk-git trafiği, trafikle ilişkili ağır metal kirliliğinin en önemli kaynaklarından birisidir. Westerlund ve Johansson'a göre (Westerlund ve Johansson., 2002); Cu ve Pb emisyonu 5 ila 9 kat daha fazla dur-kalk ile ilişkili fren aşınmasından dolayı çevreye verilmektedir.

Şehir merkezlerinden toplanan örneklerdeki Fe, Mn, Co, Cu, Ni, Pb'un ortalama konsantrasyonları, şehirlerarasına göre yüksek olmakla birlikte, Pb ortalamaları arasındaki farkın çok yüksek olmadığı görülmüştür. Bu durum, kentleşmenin kıyıya yakın bir yerde yoğunlaşması nedeniyle çalışma alanında kent merkezleri ile merkez aralıklarının birbirine oldukça yakın olmasından dolayıdır. En yüksek Pb değerlerine Samsun şehir merkezinde rastlanmıştır. Çalışma alanındaki temel kurşun kaynakları araçlarda kurşunlu benzinin kullanılmasıdır. Kurşun, çocukların zekâ gelişimini olumsuz etkiler ve yetişkinlerde kardiyovasküler hastalıklara neden olur (Communities of the European Commission, 2002).

Trafikle ilişkili bakır ve çinko kaynağı fren ve lastiklerdir (Zechmeister ve ark., 2005). Hulskotte ve ark., Hollanda'daki atmosferik Cu emisyonlarının %80'inden fren aşınmasının sorumlu olabileceğini ve dur-kalk trafiğinin Cu ve Zn fren aşınma emisyonlarına önemli ölçüde katkıda bulunduğunu belirttiler (Hulskotte ve ark., 2007).

Çevreye, Cu, Zn ve Co otomobillerden ve kamyonlardan verilmektedir (Gary ve ark., 2000). Yer kabuğunda da Krom, Manganez, Demir ve Nikel bulunur. Bu ağır metalleri içeren tehlikeli atık sahalarının yakınında yaşayan insanlar bu kimyasalların yüksek seviyelerine maruz kalabilirler. Kobaltın akut toksisitesi, astım ve pnömonidahlı olmak üzere akciğerleri etkileyebilir. Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı (IARC), kobalt ve kromun insanlar için olası bir kanserojen olduğunu belirlemiştir (IARC., 1993). Havada çok yüksek seviyede krom solunduğunda akciğerlere, mideye ve bağırsaklara zarar verebilir. İnsanlarda nikelin alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir. Başlıca maruz kalma kaynakları, oto egzozları, gübre, endüstriyel atık ve akaryakıtın yanmasıdır (Koz ve ark., 2008).

Mevcut sonuçlar Tablo 5'deki literatür verileriyle karşılaştırılmıştır. Tabloda mevcut sonuçlara bakıldığında Avrupa'nın çeşitli ülkelerinden alınan ölçümlere göre karşılaştırıldığında çok yüksektir. Çevre kirliliğinin ülkemizde çok önemli bir sorun olduğu söylenebilir. Tablo 5'e göre Finlandiya, Fransa, Almanya ve Romanya'da gözlenen ağır metal konsantrasyonlarında düşüş eğilimi Türkiye'de de görülmektedir. Türkiye'de de benzer eğilimin temel nedenleri, araçlarda kurşunlu benzin kullanımının yasaklanması, devletin daha sıkı araç denetimleri yapması ve toplumda artan çevre bilinciyle açıklanabilir.

Türkiye'de 2007'den beri otomobillerde kurşunlu benzin kullanımının yasaklanması nedeniyle, kara yosunlarda kurşun konsantrasyonu 2006 ile 2017 arasında önemli ölçüde azalmıştır (<http://www.ekonomihaber7.com> (Accessed March 8, 2018)). Kurşunlu benzin, son 20-30 yılda kurşun kirliliğinin ana emisyon kaynağı olmuştur. Kurşun kirliliği, kentleşme, insan nüfusunun yoğunluğu ve araç sayısı ile ilişkilidir. Hem çocuklarda hem de yetişkinlerde kurşun zehirlenmesi sinir sistemini etkiler. Yüksek miktarda kurşuna maruz kalırsa, çocuklarda ve yetişkinlerde beyne ve böbreklere zarar verebilir ve hatta ölüme bile neden olabilir (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>).

Vanadyum, kan damarları ve beyin bariyerleri boyunca geçebilir. Toksikite, özellikle nefes alma ile ortaya çıkar; Semptomlar yeşil bir dil şeklinde ayrıca ishal, kramplar şeklinde görülür (Mukherjee ve ark., 2004). Krom, karbonhidrat ve lipid metabolizması için temel element olmasına rağmen, eksikliği kardiyovasküler hastalıklara neden olabilir (World HealthOrganization 1988). Mangense'nin kirli çalışma ortamlarındaki toksisitesi, nörolojik bir hastalık olan mongolizme neden olabilir (World HealthOrganization 1980).

Aşırı bakırın neden olduğu toksisite çok nadirdir. Gastrointestinal sorunlara yol açar (World HealthOrganization 1992). Nikel, bazı enzimler ve üreaz için bir kofaktördür ancak nikel toksisitesi gelişimi yavaşlatabilir ve anemiye neden olabilir (World HealthOrganization 1991). Fazla çinko çevre kirliliğinden kaynaklanır. Çinkonun neden olduğu akut toksisitesemptomları mide bulantısı, kusma, ishal, letarji ve ateştir (World HealthOrganization 2001).

Ozaki vd. fren aşınması, dur-kalk trafik emisyon kaynakları, lastik aşınması ve asfalt aşınmasının da yüksek Zn ve Ni konsantrasyonlarına katkıda bulunabileceğini söyledi (Ozaki ve ark., 2004). Havadan taşınan ağır metaller, dolaşımın olduğu ekosistemlere girer ve konsantrasyonlarına ve toksisitelerine bağlı olarak, bu ekosistemlerin bileşenlerine az ya da çok bir tehdit oluştururlar.

Herpin ve arkadaşları topraktaki canlı organizmalarda ağır metallerin birikmesinin çevreye zararlı bir etkisi olabileceğini söylüyor (Herpin ve ark., 1996).

Vanderpoorten ve goffinet, briyofitlerin, çevresel koşullara bağlı olarak morfolojik karakterlerinde çok çeşitli türler arası varyasyon gösterdiğini söylemiştir (Vanderpoorten ve Goffinet., 2009). Susuzluk konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında, analiz edilen yosun örneklerinde tespit edilen diğer elementlerin bolluğu düşük seviyelerden yüksek seviyelere kadar değişmektedir.

Böyle bir varyasyon, yaprak yüzey alanı ve rüzgâr yönü, elemental konsantrasyonlar ve havadaki nem gibi diğer çevresel etkiler gibi yosunların morfolojik ve anatomik yapısı ile doğrudan ilişkili olabilir (Koz ve ark., 2008).

Tablo3. Karayosunlarındaki ağır metal konsantrasyonları (mg/kg).

Örnek Numarası	Karayosunu Türleri	Lokasyon	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
1	<i>Amblystegium varium</i> (Hedw.) Lindb.	Giresun-Kesap	29.90	11.60	243.18	4488.30	6.84	45.63	44.40	102.73	22.00
2	<i>Homolothecium sericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Giresun-Kesap	26.19	8.80	212.37	3141.10	4.56	20.07	32.43	91.92	22.96
3	<i>Eurhynchium striatum</i> (Hedw.) Schimp.	Giresun	25.47	16.72	354.48	4662.15	8.10	35.00	35.58	124.34	24.13
4	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Bulancak-Giresun	26.92	9.33	221.90	3366.02	5.56	23.96	29.18	49.99	9.37
5	<i>Plagiothecium succulentum</i> (Wilson) Lindb.	Bulancak-Giresun	20.65	13.75	254.90	4120.65	6.58	47.29	30.30	90.87	18.65
6	<i>Leucodontosciuroides</i> (Hedw.) Schwaegr.	Bulancak	20.39	19.30	265.93	4373.89	7.65	45.74	28.74	98.87	22.13
7	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Piraziz-Bulancak	20.65	12.27	237.44	3877.53	6.50	50.33	27.86	90.44	10.67
8	<i>Pseudoscleropodium purum</i> (Hedw.) M.Fleisch.	Piraziz-Gülyalı	23.17	21.84	216.43	3967.13	6.37	49.08	29.55	50.50	13.45
9	<i>Homolothecium sericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Ordu-Gülyalı	36.12	7.36	279.16	3717.02	6.39	25.52	29.32	46.72	9.93
10	<i>Ctenidium molluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Ordu	32.22	7.78	410.36	4417.94	7.43	38.75	27.54	56.61	7.26
11	<i>Hypnum cupressiforme</i> Hedw.	Persembeye-Ordu	33.61	9.06	208.66	4075.12	6.09	36.57	27.42	117.06	14.28
12	<i>Eurhynchium striatulum</i> (Spruce) Schimp.	Persembeye-Fatsa	33.61	9.06	208.66	4075.12	6.09	36.57	27.42	117.06	14.28
13	<i>Ctenidium molluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Persembeye-Fatsa	26.79	14.78	250.32	4461.93	7.30	49.87	38.76	78.44	19.85

14	<i>Brachytheciummildeanum</i> (Schimp.)Milde	Fatsa	29.38	19.35	260.48	5375.02	8.76	58.95	49.03	60.75	26.54
15	<i>Ctenidiummolluscum</i> (Hedw.)Mitt.	Ünye-Fatsa	21.68	20.14	238.61	5047.36	7.74	62.40	47.86	90.98	14.56
16	<i>Ctenidiummolluscum</i> (Hedw.) Mitt.	Ünye	6.94	7.40	155.23	4571.10	6.55	56.39	8.66	12.65	3.71
17	<i>Homolotheciumsericeum</i> (Hedw.) Schimp.	Terme	33.65	22.08	274.56	6493.03	9.84	65.12	11.20	70.20	8.76
18	<i>Leucodonsciuroides</i> (Hedw.) Schwaegr.	Terme- Çarşamba	32.93	18.71	253.76	4984.92	8.23	60.92	34.13	56.74	7.56
19	<i>Brachytheciumalbicans</i> (Hedw.) Schimp.	Carsamba	30.56	19.54	270.75	6783.90	8.33	64.30	20.30	98.65	17.49
20	<i>Bryummildeanum</i> Jur.	CarSamba- Tekkeköy	24.34	20.23	249.07	6483.90	7.55	58.37	30.85	80.70	22.37
21	<i>Pleuroziumschreberi</i> (Brid.) Mitt.	Carsamba- Tekkeköy	21.52	37.25	263.49	4222.44	7.03	56.27	30.39	64.49	6.69
22	<i>Amblystegiumvarium</i> (Hedw.) Lindb.	Samsun- Tekkeköy	32.32	17.40	318.54	7403.86	9.65	78.30	30.65	120.40	37.85
23	<i>Eurhynchiumstriatum</i> (Hedw.) Schimp.	Samsun	33.11	10.10	352.35	8722.09	11.47	77.74	114.78	54.91	7.84
24	<i>Hypnumcupressiforme</i> Hedw.	Samsun	38.54	13.83	365.94	9386.72	13.78	68.27	50.55	90.90	56.79
25	<i>Tortellafragilis</i> (Hook.&Wils.) Limpr.	Samsun- Kavak	38.23	17.39	310.54	8587.40	9.10	73.05	49.08	90.33	30.80
Ortalama			27.95	15.40	267.08	5232.22	7.73	51.37	35.43	80.29	17.99
En Büyük- En Küçük Değerler			38.54- 6.94	37.25- 7.36	410.36- 155.23	9386.72- 3141.10	13.78- 4.56	78.3- 20.07	114.78- 8.66	124.34- 12.65	56.79-3.71

N.D.= Dedekte edilmeyenler

Tablo 4. Şehir merkezi ve şehirler arası ve kontrol bölgesinden toplanmış karayosunlarının ortalamaları (mg/kg).

	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb
Şehir merkezi ortalaması	27.80	15.12	301.12	6087.31	9.10	56.69	38.48	74.20	19.40
Şehir merkezleri arası ortalaması	28.03	15.56	247.93	4751.23	6.97	48.38	33.72	83.71	17.20
Kontrol Bölgesi ortalaması	5.01	15.07	209.17	2908.40	3.62	34.57	11.84	23.76	3.22

Tablo 5. Literatür'deki verilerle mevcut çalışmanın elementel konsantrasyon sonuçları ortalamalarının kıyaslanması (mg/kg).

	V [1]	Cr [1]	Mn [1]	Fe [1]	Co [1]	Ni [1]	Cu [1]	Zn [1]	Cd [1]	Pb [2]	Yıl	Kaynaklar
Finlandiya	3.36	1.47		357		1.70	5.07	35.9	0.26	9.9	1990	[1]
Finlandiya	1.24	1.06		210		1.38	3.38	27.6	0.12	3.0	2000	[1]
Fransa	2.46	3.16		549		1.94	5.30	32.4	0.20	8.8	1995	[1]
Fransa	2.89	1.69		654		2.30	6.40	40.4	0.20	5.7	2000	[1]
Almanya	2.87	1.83		561		2.38	9.13	50.2	0.31	12.9	1990	[1]
Almanya	1.06	0.91		343		1.13	7.14	41.0	0.21	4.6	2000	[1]
Romanya	12.53	10.85		5114		8.41	18.42	69.1	1.02	35.1	1990	[1]
Romanya	7.99	8.46		2518		3.35	21.56	79.6	0.46	14.4	2000	[1]
Sarp- Samsun Otoyolu		52.2	790.5	4090	11.6	17.2	267.5	175.5	0	39.1	2006	[3]
Giresun- Samsun Otoyolu	27.95	15.40	267.08	5232.22	7.73	51.37	35.43	80.29	0.42	17.99	2017	Mevcut çalışma

[1] Harmens ve ark.,2007

[2] Harmens ve ark.,2008

[3] Koz ve ark., 2008

4. Sonuçlar ve Öneriler

Bölgedeki ağır metal konsantrasyonları 2017 yılında 2006 yılına göre önemli ölçüde azalmıştır. Çevre kontrolü için Karayosunların potansiyel kullanımı tekrar gösterilmiştir. Bu durum, trafik yoğunluğuna, kentleşme endüstriyel faaliyetlerine, nüfus tarafından tüketilen fosil yakıtlara ve insan faaliyetlerine bağlanabilir. Substratkonsantrasyonu ile karayosunu örneklerindeki element miktarı karşılaştırıldığında, element konsantrasyonlarının daha yüksek veya düşük olmasının nedeni, karayosunlarının morfolojik ve anatomik yapısı ve iklim koşullarından kaynaklanmaktadır. Son olarak, karayosunları çevre kirliliğinin belirlenmesinde önemli bir göstergedir. Bu çalışmanın devamı her 5 yılda bir tekrarlanarak bölgedeki ağır metal kirliliği kontrol altında tutulabilir.

Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) koordinatörlüğü tarafından FEN-BAP-A-010617-142 numaralı proje ile finansal olarak desteklenmiştir.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). *Division of Toxicology, Clifton Road, NE, Atlanta, GA*, available at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/>.
- Communities of the European Commission, 2002. *Commission Regulation (EC) 221/2002 of 6 February 2002 amending regulation (EC) No.466/2002 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. Official journal of the European Communities*. Brussels, 6 February 2002; 2008.
- Dockery, D.W. 2001. Epidemiological evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution. *Environmental Health Perspectives*, 109, 483–486.
- Frey, W., Frahm, J. P., Fischer, E., Lobin, W. 1985. *Die MoosundFarnpflanzenEuropas*. Stuttgart: G. Fischer.

- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C. and Parr, G.A. 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environmental Science & Technology*, 34, 4463-4469.
- Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E., Ruhling, A. 2007. Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, 41, 6673-6687.
- Harmens, H., Norris, D.A., Koerber, G.R., Buse, A., Steinnes, E., Ruhling, A. 2008. Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead, and mercury in mosses across Europa. *Environmental Pollution*, 151, 368-376.
- Herpin, U., Berlekamp, J., Markert, B., Wolterbeek, B., Grodzinska, K., Sievers, U., Lieth, H., Weckert, V. 1996. The distribution of heavy metals in a transect of the three states Netherlands, Germany and Poland determined with the aid of moss monitoring. *Science of the Total Environment*, 187, 185-198.
- <http://www.cevreorman.gov.tr/moz> (Accessed February 15, 2006).
- <http://www.ekonomihaber7.com> (Accessed March 8, 2018)
- <http://www.tuik.gov.tr> (Accessed February 28, 2018)
- Hulskotte, J.H.J., Denier van der Gon, H.A.C., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M. 2007. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. *Water Science & Technology*, 56, 223-231.
- IARC, 1993. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, Vol. 58, Lyon, France.
- Ilyin, I., Travnikov, O. 2005. *Modelling of Heavy Metal Airborne Pollution in Europa: Evaluation of the Model Performance. EMEP/MS-CHE Technical Report 8/2005. Meteorological Synthesizing Centre-East, Moscow, Russian Federation*. Available from:
- Koz, B., Cevik, U., Ozdemir, T., Duran, C., Kaya, S., Gundogdu, A. and Celik, N. 2008. Analysis of mosses along Sarp-Samsun highway in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153; 646-654.
- Markert, B.A., Breure, A.M., Zechmeister, H.G. 2003. *Bioindicators & Biomonitors, Principles, Concepts and Applications*. London, 334.
- Massadeh, A.M. Snook, R.D. 2002. Determination of Pb and Cd in road dusts over the period in which Pb was removed from petrol in the UK. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 567-572.
- Mukherjee, B., Patra, B., Mahapatra, S., Banerjee, P., Tiwari, A., Chatterjee, M. 2004. Vanadium-An element of atypical biological significance. *Toxicology Letters*, 150, 135-143.
- Ozaki, H., Watanabe, I., Kuno, K. 2004. Investigation of the heavy metal sources in relation to automobiles. *Water, Air & Soil Pollution*, 157, 209-223.
- Pedrotti, C. C. 2001. *Flora Dei Muschi D'Italia*. Rome: Antonia Delfino Editore.
- Sassman, S., Weidinger, M., Adlassnig, W., Hofhansl, F., Bock, B., Lang, I. 2015. Zinc and copper uptake in *Physcomitrella patens*: limitations and effects on growth and morphology. *Environmental and Experimental Botany*, 2015b, 118, 12-20.
- Smith, A. J. E. 2004. *The moss flora of Britain and Ireland*. Edinburgh: Cambridge University Press.
- Thorpe A., Harrison, R.M. 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review, *Science of the Total Environment*, 400, 270-282.
- Thöni, L., Yurukova, L., Bergamini, A., Ilyin, I., Matthaiei, D. 2011. Temporal trends and spatial patterns of heavy metal concentrations in mosses in Bulgaria and Switzerland: 1990-2005. *Atmospheric Environment*, 45, 1899-1912.
- Turkmen, M., Dura, N. 2016 Assessment of heavy metal concentrations in fish from south western black sea. *Indian Journal of Geo-Marine Science*, 45(11), 1552-1559.
- U.S. Government. Control of emissions of hazardous air pollutants from mobile sources; final rule. Federal register 40, CFR parts 80 and 86. US Government Printing Office, Washington, DC; 2001.
- Vanderpoorten, A., Goffinet, B. 2009. *Introduction to bryophytes*. New York: Cambridge University Press.
- Westerlund, K.G., Johansson, C. 2002. *Emissions of metals and particulate matter due to wear of brake linings in Stockholm*. In: Brebbia, C.A., Martin-Duque, J.F. (Eds), *Air Pollution X*. WIT Press, Southampton, pp793-802.
- Wolterbeek, B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120 (1), 11-21.
- World Health Organization, 1980. *Environmental Health Criteria-Manganese*. Geneva: WHO; 1980b
- World Health Organization, 1988. *Environmental Health Criteria 58- Chromium*. Geneva: WHO; 1988a.
- World Health Organization, 1991. *Environmental Health Criteria- Nickel*. Geneva: WHO; 1991 a
- World Health Organization, 1992. *Environmental Health Criteria- Cadmium*. Geneva: WHO; 1992
- World Health Organization, 2001. *Environmental Health Criteria- Zinc*. Geneva: WHO; 2001 a

- Zechmeister, H. G., Grodzinska, K., & Szarek-Lukaszewska, G. Bryophytes. In B. A. Markert, A.M. Breure, & H. G. Zechmeister (Eds.), 2003. *Bioindicators/biomonitoring (principles, assessment, concepts)* (pp. 329–374). Amsterdam: Elsevier.
- Zechmeister, H.G., Hohenwallner, D., Riss, A., Hanus-Ilmar, A. 2005. Estimation of element deposition derived from roadtraffic sources by using mosses. *Environmental Pollution*, 138, 238-249.