



<http://dergipark.org.tr/tr/pub/anatolianbryology>

DOI: 10.26672.anatolianbryology.892981

Anatolian Bryology
Anadolu Briyoloji Dergisi
Research Article
e-ISSN:2458-8474 Online



Zonguldak Çatalağzı Bölgesinde Bazı Atmosferik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların ve İz Elementlerin Karayosunları Kullanılarak Araştırılması

Muhammet ÖREN^{1*}, Gülsüm KOÇAK¹, Hasan ÇABUK²

¹Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Zonguldak, TÜRKİYE

²Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Zonguldak, TÜRKİYE

Received: 8 March 2021

Revised: 20 March 2021

Accepted: 22 March 2021

Öz

Bu araştırma yakıt olarak kömür kullanan iki termik santralin yer aldığı Çatalağzı bölgesinde yapılmıştır. Çalışmada, 39 noktadan biyomonitör karayosunu (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) örnekleri toplanmış ve bu örneklerde bazı polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) ve iz elementlerin atmosferik birikimleri araştırılmıştır. Karayosunu örneklerindeki PAH'ların ekstraksiyonu ultrasonik banyo kullanılarak diklorometan ile yapılmış ve ardından bir temizleme işlemi sonrasında elde edilen numuneler ultraviyole dedektörlü yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC-UV) ile analiz edilmiştir. Karayosunu örneklerinde ölçülen toplam PAH konsantrasyonları 53,7 ile 1707,9 ng/g arasında değişiklik göstermiştir. Fenantren, floranten ve piren baskın PAH'lar olarak tespit edilmiştir. İz elementler ile ilgili olarak, karayosunu örnekleri mikrodalgada çözünürleştirme işlemi sonrasında indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile analiz edilmiştir. Yosun örneklerinde iz elementler için bulunan konsantrasyon sıralaması Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>As>Cd şeklindedir. PAH'ların ve metallerin hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle olan muhtemel ilişkileri Pearson korelasyon analizi ile incelenmiş ve bazı değişkenler arasında istatistiksel olarak anlamlı ilişkilerin olduğu bulunmuştur. PAH'lar ve iz elementler için örnekleme noktalarına göre birikim yoğunluk haritaları oluşturulmuş ve söz konusu kirleticilerin termik santrallere yakın noktalarda daha yüksek seviyelerde olduğu gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyomonitör, Karayosunu, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, İz Elementler, Çatalağzı, Zonguldak.

Investigation of Some Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Trace Elements Using Mosses in Zonguldak Çatalağzı Region

Abstract

This research was carried out in the Çatalağzı region (Zonguldak Province), where two coal-fired thermal power plants are located. In this study, biomonitor moss samples (*Hypnum cupressiforme* Hedw.) were collected from 39 points, and the atmospheric accumulations of some polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and trace elements were investigated in these samples. PAHs in the moss samples were extracted with dichloromethane using an ultrasonic bath, and the samples obtained after a cleaning process were analyzed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector (HPLC-UV). Total PAH concentrations determined in moss samples were ranged from 53.7 to 1707.9 ng/g. The predominant PAHs were phenanthrene, pyrene and fluoranthene. Regarding trace elements, moss samples were analyzed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after microwave digestion process. The concentration order was found for trace elements in moss samples was Zn> Pb> Cu> Cr> Ni> As> Cd. Possible relationships between PAHs and metals, both within themselves and with each other, were investigated using Pearson correlation analysis, and it was found that there were statistically significant relationships between some variables. Deposition density maps were created according to the sampling points for PAH and trace elements, and it was observed that the pollutants were at higher levels near the thermal power plants.

Keywords: Biomonitor, Mosses, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Trace Elements, Çatalağzı, Zonguldak.

* Corresponding author: muhammetoren@hotmail.com

© 2021 All rights reserved / Tüm hakları saklıdır.

To cite this article: Ören M. Koçak G. Çabuk H. 2021. Zonguldak Çatalağzı Bölgesinde Bazı Atmosferik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların ve İz Elementlerin Karayosunları Kullanılarak Araştırılması. *Anatolian Bryology*. 7:1, 44-52.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Non Commercial 4.0 International License.

1. Giriş

Günümüzde insan nüfusunun artmasına paralel olarak, artan gereksinimleri karşılamak için yerleşim alanları, sanayi ve enerji üreten tesisler giderek artmaktadır. Muhtemel kirleticilerin emisyon kaynakları olan bu oluşumların artması, insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyen önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu sebeptendir ki, kirleticilerin ekosistemlerdeki dağılımı ve birikim seviyelerini takip etmek suretiyle gerekli önlemlerin alınması gerekmektedir (Landrigan ve Fuller, 2015; Stafilov ve ark., 2018).

Hava kirliliği her zaman olduğu gibi günümüzde de önemli çevre sorunlarından biridir. Hava kirliliğini saptamak amacı ile polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iz elementler gibi parametreler farklı araştırma metotları ile incelenmektedir. Bu metotlardan canlıların ve canlılara ait yapıların kullanılarak, kirliliğin ölçüldüğü biyolojik izleme (biyomonitöring) yöntemi diğer yöntemlere göre daha az maliyetli ve daha geniş alanlara uygulanabilir özellikle olduğundan birçok çalışmada tercih edilmektedir (Allajbeu ve ark., 2017). Havadaki organik veya inorganik kirleticiler ıslak veya kuru birikim yoluyla ekosistemlere ulaşmaktadır. Ekosistemde yer alan canlılar üzerinde birikmiş olan kirleticiler bu yöntemle araştırılmaktadır. Canlıların kullanıldığı araştırmalara bakıldığında karasal ortamlarda yapraklar, çimenler, karayosunları ve likenler yoğun olarak biyoindikatör olarak kullanılmaktadır (Çabuk ve ark., 2014).

Karayosunları diğer briyofitlerle (Ciğerotları ve Boynuzotları) birlikte ilkel, vasküler doku içermeyen karasal bitkilerdir. Diğer bitkilerin sahip oldukları iletim demeti, gelişmiş kutikula tabası, gerçek doku ve köklere sahip değildirler. Besinlerini ve gereksinimleri olan suyu çevrelerinden tüm yüzeyleri ile sağlarlar. Bu alımları sırasında kirleticileri de bünyelerine alarak veya yüzeyler arasında tutarak biriktirme eğiliminde olduklarından iyi biyomonitörler olarak bilinmektedir. Karayosunları dünyanın çok farklı doğal ortamlarında bulunmalarının yanı sıra kentsel ve endüstriyel alanlar gibi insan etkisine maruz kalmış alanlarda da bulunmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı hava kirliliğini belirlemeye yönelik araştırmalarda sıklıkla kullanılmaktadırlar (Fernández ve ark., 2015; Glime, 2017). Türkiye'de yapılan çalışmalara bakıldığında genellikle yaygın olan *Hypnum cupressiforme* türü biyomonitör olarak tercih edilmiştir (Uyar ve ark., 2007a,b, 2008, 2009; İçel ve Çobanoğlu, 2009; Çabuk ve ark., 2014; Akçay ve ark., 2019; Kılıç ve ark., 2019). Türkiye'de atmosferik hava kirliliğinin

izlenmesinde bu türün dışında birçok karayosunu türü de kullanılmıştır (Sarı ve ark., 2005; Uyar ve ark., 2007b; Özdemir ve Mendil 2008; Batan ve ark., 2012; Özdemir ve ark., 2013).

İz elementler atmosferik kirleticiler arasında yaygın olarak araştırılan maddelerdir. Çeşitli emisyon kaynaklarından doğal ya da antropojenik yollarla atmosfere ulaşmaktadırlar. Belirli bir konsantrasyonun üzerinde olduklarında canlılar üzerine kanserojen, toksik veya genotoksik etkileri bulunmaktadır. Arsenik (As), Kadmiyum (Cd), Kobalt (Co), Krom (Cr), Bakır (Cu), Civa (Hg), Nikel (Ni), Kurşun (Pb) ve Çinko (Zn) gibi bazı toksik elementler anahtar kirleticiler olarak da bilinmektedir. Biyolojik olarak ayrışmayan bu toksinler besin zincirine dahil olmaktadır. İnsan sağlığı açısından bakıldığında bu elementlerin havadaki yüksek oranları ile kanser, solunum yolu hastalıkları ve kardiyolojik rahatsızlıklar gibi birçok hastalık ile ilişkili olduğu gösterilmiştir (Tchounwou ve ark., 2012; Allajbeu ve ark., 2017; US EPA, 2020; Uyar ve ark., 2020).

PAH'lar organik materyallerin (odun, kömür, petrol vb.) tam olarak yanmaması sonucu ortaya çıkan karsinojenik, mutajenik ve toksik etkileri bulunan organik maddelerdir. Toksik özelliklerinin membran yapılarına veya membranlarda görev alan enzimler üzerine etkilerinin neden olduğu düşünülmektedir. Öncelikli kirleticiler arasında 16 adet PAH bileşiği bulunmakta ve bu bileşiklerin çevrede izlenmesi önem arz etmektedir (Çabuk ve ark., 2014; US EPA, 2020).

Bu çalışmada Zonguldak ili Çatalağzı bölgesinde PAH'ların ve iz elementlerin atmosferik birikim değerleri, alanda yaygın olarak bulunan bir karayosunu türü *Hypnum cupressiforme* Hedw. üzerinden araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve kirlilik dağılım haritaları oluşturulmuştur.

2 Materyal Metot

2.1 Araştırma alanı

Bu çalışma kömür yakıtlı iki termik santralin bulunduğu Çatalağzı bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Çatalağzı, Türkiye'nin kuzeyinde Batı Karadeniz Bölgesinde Zonguldak iline bağlı bir beldedir. 1850 hektar alana sahip olan beldenin nüfusu 7900'dur. Bölgedeki insanların önemli geçim kaynağı ve çalışma alanları termik santraller ve madencilik sektörüdür. Bunlar dışındaki geçim kaynaklarının sınırlı olması neden ile ekonomik nedenlerden dolayı belde dışarı göç vermektedir (URL1).

Çatalağzı bölgesi yükselteleri fazla olmayan, fakat denizden itibaren ani bir şekilde yükselen tepelerden dolayı engebeli bir yapıya sahiptir. Alanın büyük bir kısmı ormanlarla kaplıdır. Bu ormanlarda kestane, kayın, gürgen, titrek kavak, doğu çınarı, meşe gibi yaprak döken ağaçların dışında yer yer çam ve köknar da bulunmaktadır. Ayrıca alanda defne, sandal ağacı, kocayemiş, funda gibi maki elemanları da yer almaktadır (URL1).

Deniz kenarında bulunan belde ılıman ve yağışlı bir iklime sahiptir. Yıllık ortalama sıcaklık 13,3 °C, yıllık toplam yağış miktarı ortalaması ise 915 mm'dir. Mayıs ayı (46 mm) en kurak, Aralık ayı (115 mm) en yağışlı aydır. Köppen-Geiger sistemine göre iklim tipi Cfa'dır. Subtropikal bir yapı sergileyen bu iklim tipinde, tüm aylar yağışlıdır. Yıllık ortalama sıcaklık 10 °C'nin üzerindedir. Tüm mevsimler yağışlı olup mevsimler arası önemli bir yağış farkı bulunmamaktadır (URL 2). Zonguldak'ta hakim rüzgar yönü %28 ile güneydoğu ve %13 sıklıkla kuzeydir. Buna ilaveten %8-12 sıklıkla tüm yönlü rüzgârların etkili olduğu söylenebilir. Mevsimsel olarak rüzgar yönlerinde belirgin farklılıklar yoktur, fakat ilkbaharda hakim rüzgar yönü ayındır buna ikinci rüzgar yönü

Kuzeybatı eşlik etmektedir. Kış aylarında hakim olan güneydoğuya güney yönün de katıldığı görülmektedir (KİATHM, 2016).

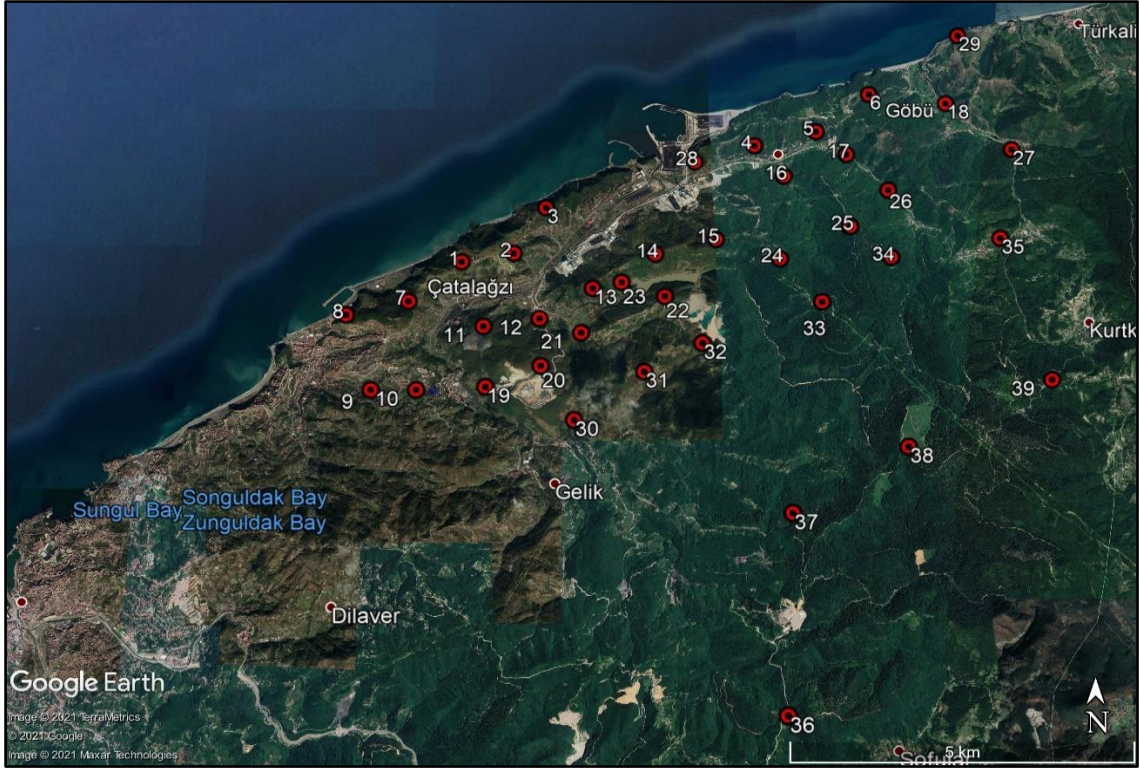
Bölgede 1948 yılında Çatalağzı Termik Santrali (ÇATES) üç ünitesi ile çalışmaya başlamıştır. 2010 yılı sonunda ise ikinci termik santral Zonguldak Eren Termik Santrali (ZETES) açılmıştır. Örnekleme yapıldığı periyotta ÇATES 2 (2x150 MW), ZETES ise 3 ünite (1. ünite 160, 2. ve 3. üniteler 600 MW) ile çalışmaktadır. Bu iki santralin yıllık kömür ihtiyacı ise 5 milyon ton civarındadır (CATES, 2013; ZETES, 2013).

2.2 Örnekleme noktaları

Çatalağzı Bölgesine 2014 yılı eylül ayında yağışın olmadığı dönemlerde arazi çalışmaları yapılarak karayosunlarından *Hypnum cupressiforme* Hedw. örnekleri toplanmıştır. Örnekleme öncesi alan örnek toplanacak noktaların belirlenmesi için Google Earth programı kullanılarak karelere bölünmüştür. Tespit edilen noktalara ulaşmak amacı ile GPS (Garmin Oregon 550) ve alana ait haritalar kullanılmıştır. Temiz olarak düşünülen alanlar ile birlikte 39 örnekleme noktasına gidilerek örnekler toplanmıştır (Tablo 1, Şekil 1).

Tablo 1. Örnekleme noktalarının koordinat bilgileri ve deniz seviyesinden yüksekliği.

İs.No	Koordinat	Rakım	İs.No	Koordinat	Rakım	İs.No	Koordinat	Rakım
1	41,503222° 31,866639°	140 m	2	41,504556° 31,876556°	105 m	3	41,511778° 31,882667°	100 m
4	41,521833° 31,923333°	50 m	5	41,524139° 31,935500°	75 m	6	41,530314° 31,946286°	130 m
7	41,497083° 31,856778°	201 m	8	41,495000° 31,845083°	110 m	9	41,483694° 31,850300°	115 m
10	41,483694° 31,858722°	135 m	11	41,493250° 31,871000°	150 m	12	41,494417° 31,881556°	25 m
13	41,499083° 31,891667°	60 m	14	41,504430° 31,903632°	200 m	15	41,506774° 31,915299°	250 m
16	41,516870° 31,928817°	40 m	17	41,520389° 31,941167°	35 m	18	41,528778° 31,961333°	25 m
19	41,484147° 31,871567°	135 m	20	41,487291° 31,881818°	175 m	21	41,492278° 31,889444°	25 m
22	41,497861° 31,905306°	155 m	23	41,500028° 31,897139°	25 m	24	41,503700° 31,927417°	320 m
25	41,508828° 31,941161°	335 m	26	41,514611° 31,948889°	40 m	27	41,521194° 31,973472°	40 m
28	41,519194° 31,911611°	55 m	29	41,540250° 31,964778°	75 m	30	41,479258° 31,888069°	170 m
31	41,486417° 31,901194°	175 m	32	41,490722° 31,912167°	165 m	33	41,497014° 31,935025°	345 m
34	41,503936° 31,948658°	235 m	35	41,506944° 31,969750°	142 m	36	41,438272° 31,925474°	480 m
37	41,465861° 31,927781°	185 m	38	41,475372° 31,949561°	200 m	39	41,485206° 31,977100°	335 m



Şekil 1. Çatalağzı bölgesinde örnekleme noktalarının dağılımı (Map data ©2020 Google Earth).

2.3 Örneklerin analizler için hazırlanması

Toplanan örnekler kilitli poşetler içerisinde arazi boyunca saklanmış ve her bir poşet örnekleme noktalarını belirten etiketler ile etiketlenmiştir. Laboratuvara getirilen örnekler toz, toprak, diğer bitki kısımları vb. yabancı maddelerden arındırılarak temizlenmiştir. Her bir noktadan toplanan ve temizlenen örneklerin yeşil kısımları PAH ve iz element analizleri için ayrı ayrı plastik torbalarda muhafaza edilmiştir.

PAH analizleri için, temizlenen örneklerin yeşil kısımları analiz için ayrılarak bitki öğütme cihazı ile öğütülmüştür. Öğütme işlemi ile birlikte yüzey alanının genişletilmesi ve çözücü ile örneğin daha iyi temasının sağlanması hedeflenmiştir. Öğütülen örnekler paketlenerek etiketlenmiş ve analiz yapıncaya kadar buzdolabında (+4 °C) saklanmıştır.

2.4 PAH analizi

Karayosunu örneklerindeki PAH'ların ekstraksiyonu ve kromatografik analizi için literatürde rapor edilen yöntem (Çabuk ve ark., 2014) bazı küçük değişiklikler yapılarak kullanılmıştır. Öğütülmüş karayosunu örneğinden 3 g alınarak 250 mL'lik erlene aktarılmış ve üzerine 100 mL diklorometan ilave edilerek ultrasonik banyoda (Protect) 30 dakika karıştırma işlemi uygulanmıştır. Süzme işleminin ardından PAH'ları içeren organik faz vakum altında yaklaşık 1 mL

kalıncaya kadar uçurulmuştur. Karayosunu örneklerinin ekstraksiyonu sırasında PAH'larla birlikte organik çözücüye geçen farklı türden organik maddelerin ve istenmeyen safsızlıkların ortamdaki uzaklaştırılması amacıyla kolon kromatografisi tekniği uygulanmış ve sabit faz olarak da silika jel kullanılmıştır. Bu amaçla 2 g silika jel, tabanına cam pamuğu yerleştirilen cam kolonun (uzunluk:10 cm, iç çap: 1 cm) içine hava kabarcığı oluşmayacak şekilde doldurulmuştur. Uçurma işlemi sonrası elde edilen 1 mL'lik kısım kolona yüklenmiş ve PAH'lar 20 mL n-pentan:diklorometan (1:1) çözücü karışımı ile geri alınmıştır. PAH'ları içeren organik faz içerisine koruyucu olarak 100 µl dimetil formamid ilave edilerek tekrar vakum altında uçurma işlemi uygulanmıştır. Ardından kalıntı üzerine 200 µl asetonitril ilave edilerek son çözeltinin kromatografik analizi yapılmıştır.

PAH'ların kromatografik analizi Thermo Finnigan marka HPLC-UV ile yapılmıştır. Kromatografik ayırmada Phenomenex Max-RP (250x4,6 mm, 4µm) kolon kullanılmıştır. Hareketli faz olarak asetonitril ve saf su kullanılmış ve gradient elüsyon programı uygulanmıştır. Elüsyon işlemi, % 70 asetonitril ile başlamakta ve devamında asetonitril lineer bir artışla 20 dakikada % 100'e çıkmaktadır. Bu koşulda 5 dakika beklendikten sonra asetonitrilin başlangıç koşullarına dönmesi ise 10 dakikada gerçekleşmektedir. Analizlerde hareketli

fazın akış hızı 1 mL/dk, UV dalga boyu 254 nm ve numune enjeksiyon hacmi 20 µL olarak uygulanmıştır.

HPLC sisteminin kalibrasyonu, ticari olarak temin edilen sertifikalı PAH kalibrasyon çözeltisi (47940-U Supelco) ile yapılmıştır. Bu çözelti, asetonitril içinde 16 adet PAH bileşimini 10 µg/mL konsantrasyonunda içermektedir. Bu çözeltiden seyreltme ile farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin analizinden PAH'lar için kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. PAH'ların kantitatif tayinleri bu kalibrasyon grafikleri ($r^2 > 0,998$) kullanılarak yapılmıştır. PAH kalibrasyon çözeltisinin içinde bulunan 16 adet PAH bileşiği; naftalen (NAP), asenaftalen (ACY), asenaften (ACE), floren (FLU), fenantren (PHE), antrasen (ANT), floranten (FLT), piren (PYR), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (CHY), benzo[b]floranten (BbF), benzo[k]floranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), dibenzo[ah]antrasen (DahA), benzo[ghi]perilen (BghiP) ve indeno[1.2.3-cd]piren (IcdP) şeklindedir. Bu bileşiklerden naftalen, asenaftalen ve asenaften matriks kaynaklı girişimler sebebiyle karayosunu örneklerinde tayin edilememiştir. Bu nedenle geriye kalan 13 adet PAH bileşiğinin kantitatif tayini yapılmıştır.

2.5 İz element analizi

Karayosunu örneklerindeki iz elementlerin analizi Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Karayosunu örneklerinin yeşil kısımlarından alınan 0,1 g numuneler, 7 mL HNO₃ ve 2 mL H₂O₂ kullanılarak mikrodalga cihazında (Berghof Speedwave) çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından çözünen numuneler, saf su ile 50 mL'ye seyreltilmiştir. Numunelerdeki iz elementlerin (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) analizleri Perkin-Elmer NexION 300D ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analitik prosedürün geçerliliği, liken referans materyali (BCR-482) ile kontrol edilmiştir. Referans materyaldeki iz metallerin geri kazanımları As (%93,3), Cd (%102), Cr (%96,4), Cu (%102,4), Ni (%98,3), Pb (%102,3), Zn (%99,6) olarak bulunmuştur.

2.6 Haritaların çizimi ve istatistik

Çalışma noktalarının alanda dağılımını gösteren harita Google Earth programından yararlanılarak gösterilmiştir (Şekil 1). Bu noktalardan toplanan karayosunlarında kirleticilerin birikimlerini gösteren yoğunluk haritaları ise online Heatmapper programı kullanılarak oluşturulmuştur (Babicki ve ark., 2016).

Analiz sonuçlarını değerlendirmek için SPSS 16 programı kullanılmıştır. Bu program üzerinden 39

noktadan elde edilen veriler doğrultusunda temel istatistiki hesaplamalar yapılmıştır. İz elementlerin ve PAH'ların hem kendi aralarında hem de birbirleri ile olan ilişkileri Pearson korelasyonu ile araştırılmıştır.

3. Tartışma ve Sonuç

Çalışma alanından 39 noktadan toplanan *Hypnum cupressiforme* örnekleri üzerinden okunan PAH ve iz element birikim değerlerine ait temel istatistiki değerler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2'deki değerlere bakıldığında örnekleme noktalarındaki Σ PAH konsantrasyonlarının 53,7 ile 1707,9 ng/g arasında değiştiği, aritmetik ortalamanın $300,5 \pm 293,2$ ng/g olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar yakın alanlarda karayosunları ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların ortalaması ile karşılaştırıldığında; alanın Ereğli bölgesine (83,3 ng/g) göre çok daha kirli, Zonguldak merkeze (467,0 ng/g) göre ise temiz olduğu görülmektedir (Çabuk ve ark., 2014).

Karayosunu örneklerinde tespit edilen iz element miktarlarının ortalamaları üzerinden ($\mu\text{g/g}$ kuru ağırlık) bir sıralama yapıldığında $\text{Cd} (0,27) < \text{As} (1,5) < \text{Ni} (5,6) < \text{Cr} (6,05) < \text{Cu} (9,7) < \text{Pb} (11,2) < \text{Zn} (42,5)$ şeklindedir. Çatalağzı, Zonguldak merkez ve Ereğli ilçelerinde atmosferik iz elementlerin birikim değerlerinin karayosunları üzerinden bakıldığı çalışmalarda araştırılan ortak elementler As, Ni, Cu, Pb ve Cr'dur (Uyar ve ark., 2007, 2008, 2009). İlgili alanlardaki bu elementlere ait ortalama değerler Tablo 3'de verilmiştir. Çatalağzı'nda Uyar ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışma ile karşılaştırıldığında bölgede Ni ve Pb'un konsantrasyonlarının azalırken, As, Cr ve Cu konsantrasyonlarının ise arttığı tespit edilmiştir. Zonguldak merkez ve yakın çevresindeki çalışma ile karşılaştırıldığında ise Cr değerleri dışındaki, As, Cu, Ni ve Pb değerleri daha düşüktür (Uyar ve ark., 2009). Demir çelik işletmesinin yer aldığı Ereğli ilçesinde yapılan çalışmada ortalama As, Cu, Ni değerleri düşük iken, Cr değerleri yüksektir. Dikkat çekici olan Ereğli ilçesinde ölçülen ortalama Pb değerleri bizim çalışmamızın yaklaşık olarak 2,5 katı kadardır (Uyar ve ark., 2008). Bu sonuçta Ereğli'nin İstanbul yolu üzerinde yer almasının ve yoğun trafik faaliyetlerinin alanda görülmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Tüm ortalamalar açısından bakıldığında Zonguldak şehir merkezinin en kirli alan olduğu söylenebilir. Bunun nedeni olarak şehrin bir alana sıkışmış olması, sıkışmış alandaki trafiğin yoğun olması, örnekleme yapılan periyotta ısınma amaçlı yoğun kömür kullanımı ve il merkezinin bölgede yer alan iki büyük sanayii tesisinin ortasında yer alması ile açıklanabilir.

Tablo 2. *Hypnum cupressiforme* örnekleri üzerinden elde edilen PAH ve iz element sonuçlarına ait temel istatistiki değerler.

<i>Hypnum cupressiforme</i>						
	N	Art. Ort. \pm SD	Geo. Ort.	Ortanca	Min.	Mak.
<i>PAH'lar (ng g⁻¹ kuru ağırlık)</i>						
FLU	39	11,6 \pm 6,3	10,5	10,0	4,0	36,2
PHE	39	57,1 \pm 49,8	42,7	40,8	5,9	223,6
ANT	39	5,8 \pm 4,2	5,0	4,3	2,4	22,0
FLT	39	61,9 \pm 80,8	41,4	33,1	8,1	438,0
PYR	39	67,3 \pm 95,4	40,1	32,5	9,3	627,3
BaA	39	12,4 \pm 11,7	9,6	8,3	2,9	63,9
CHY	39	27,8 \pm 25,8	20,8	20,0	4,7	127,5
BbF	39	13,6 \pm 11,5	11,0	9,6	3,5	64,9
BkF	37	8,9 \pm 6,5	7,4	6,0	2,6	31,3
BaP	39	11,7 \pm 9,0	9,8	8,7	3,2	47,2
DahA	31	6,1 \pm 3,5	5,3	5,1	3,8	25,3
BghiP	39	9,4 \pm 6,8	7,1	8,1	1,5	44,0
IcdP	39	8,8 \pm 5,7	7,5	8,2	2,5	25,2
Σ PAH	39	300,5 \pm 293,2	233,1	209,3	53,7	1707,9
<i>İz elementler (μg g⁻¹ kuru ağırlık)</i>						
As	39	1,5 \pm 0,9	1,4	1,4	0,6	5,6
Cd	39	0,27 \pm 0,09	0,26	0,27	0,1	0,6
Cr	39	6,1 \pm 5,4	4,8	5,0	1,4	33,1
Cu	39	9,7 \pm 3,4	9,2	8,8	5,8	19,5
Ni	39	5,6 \pm 2,3	5,2	5,4	2,0	13,4
Pb	39	11,2 \pm 7,2	10,1	10,3	4,3	49,6
Zn	39	42,5 \pm 21,4	39,4	38,3	23,5	143,3

Tablo 3. Alana yakın alanlarda yapılan iz element çalışmaları ile sonuçların karşılaştırılması.

(μ g/g)	Referans	As	Cr	Cu	Ni	Pb
Zonguldak	Uyar ve ark., 2009	2,91	4,39	13,6	6,60	15,3
Ereğli	Uyar ve ark., 2008	1,29	6,60	4,42	5,14	27,59
Çatalağzı	Uyar ve ark. 2007	1,32	4,81	3,34	6,61	21,10
Çatalağzı	Bu çalışma	1,5	5,84	9,7	5,6	11,2

Tablo 4'da PAH'lar ile iz elementler arasındaki ilişkiler verilmiştir. Arseniğin CHY, Bakırın ise CHY, BbF, BkF ve BaP ile aralarında korelasyon

bulunurken ($p < 0,05$), Diğer metaller ile PAH konsantrasyonları arasında bir ilişkiye rastlanmamıştır

Tablo 4. PAH ve iz elementler arasındaki korelasyon.

	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
FLU	0,025	0,164	-0,050	0,155	0,178	0,021	-0,057
PHE	0,125	0,231	0,036	-0,013	-0,043	0,024	-0,060
ANT	0,260	0,270	0,059	0,166	0,109	0,057	0,076
FLT	0,194	0,231	0,092	0,149	0,057	0,005	0,025
PYR	0,265	0,265	0,043	0,151	0,079	0,036	0,074
BaA	0,093	0,188	0,053	0,131	0,009	-0,172	-0,113
CHY	0,338*	0,355*	0,104	0,195	0,160	0,120	0,168
BbF	0,283	0,330*	0,117	0,229	0,091	0,019	0,093
BkF	0,160	0,347*	0,077	0,317	0,248	0,026	0,036
BaP	0,279	0,358*	0,102	0,153	0,090	0,031	0,077
DahA	0,010	0,083	0,048	-0,040	-0,155	-0,082	0,057
BghiP	-0,016	0,030	-0,067	0,106	0,005	0,141	0,121
IcdP	0,114	0,243	0,024	0,091	0,143	-0,027	0,001
Σ PAH	0,230	0,274	0,061	0,144	0,066	0,029	0,045

** P<0.01 * P<0.05

Tablo 5’de PAH’ların kendi aralarındaki ilişkiler verilmiştir. İz elementlerle de arasında bir ilişki bulunmayan DahA hariç diğer PAH’ların tamamı ile Σ PAH arasında pozitif yönde kuvvetli bir ilişki vardır ($p < 0,01$). Bunlar arasında sadece

BghiP’nin FLU, PHE, BaA, BaP, DahA ile ilişkisine rastlanmazken, ANT, PYR, BbF, BkF ile ilişkili ($p < 0,05$), CHY ($p < 0,01$) ile kuvvetli ilişkili olduğu bulunmuştur.

Tablo 5. PAH’lar arasındaki korelasyon.

	FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CHY	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP	Σ PAH
FLU	1,00													
PHE	0,73**	1,00												
ANT	0,86**	0,85**	1,00											
FLT	0,83**	0,85**	0,96**	1,00										
PYR	0,84**	0,87**	0,99**	0,98**	1,00									
BaA	0,74**	0,77**	0,86**	0,85**	0,88**	1,00								
CHY	0,77**	0,73**	0,94**	0,92**	0,92**	0,78**	1,00							
BbF	0,72**	0,77**	0,90**	0,93**	0,91**	0,82**	0,91**	1,00						
BkF	0,60**	0,46**	0,58**	0,61**	0,55**	0,44**	0,61**	0,63**	1,00					
BaP	0,76**	0,80**	0,92**	0,93**	0,93**	0,88**	0,89**	0,96**	0,61**	1,00				
DahA	-0,05	0,04	0,08	0,02	0,07	0,29	0,13	0,19	0,01	0,17	1,00			
BghiP	0,26	0,27	0,37*	0,31	0,32*	0,32	0,43**	0,35*	0,33*	0,28	0,35	1,00		
IcdP	0,57**	0,59**	0,74**	0,74**	0,75**	0,80**	0,75**	0,78**	0,52**	0,84**	0,27	0,37*	1,00	
Σ PAH	0,84**	0,89**	0,98**	0,98**	0,99**	0,89**	0,93**	0,93**	0,59**	0,95**	0,10	0,36*	0,77**	1,00

** P<0.01 * P<0.05

Tablo 6’da iz elementlerin kendi aralarındaki ilişkiler verilmiştir. Buna göre Arseniğin Cu, Cr ve Ni ile, Bakırın Cr ve Ni ile, kromun Ni ile,

Nikel ile kurşun arasında kuvvetli bir ilişki ($p < 0,01$) vardır. Diğer metaller arasında bir ilişkiye rastlanmamıştır.

Tablo 6. İz elementler arasındaki korelasyon.

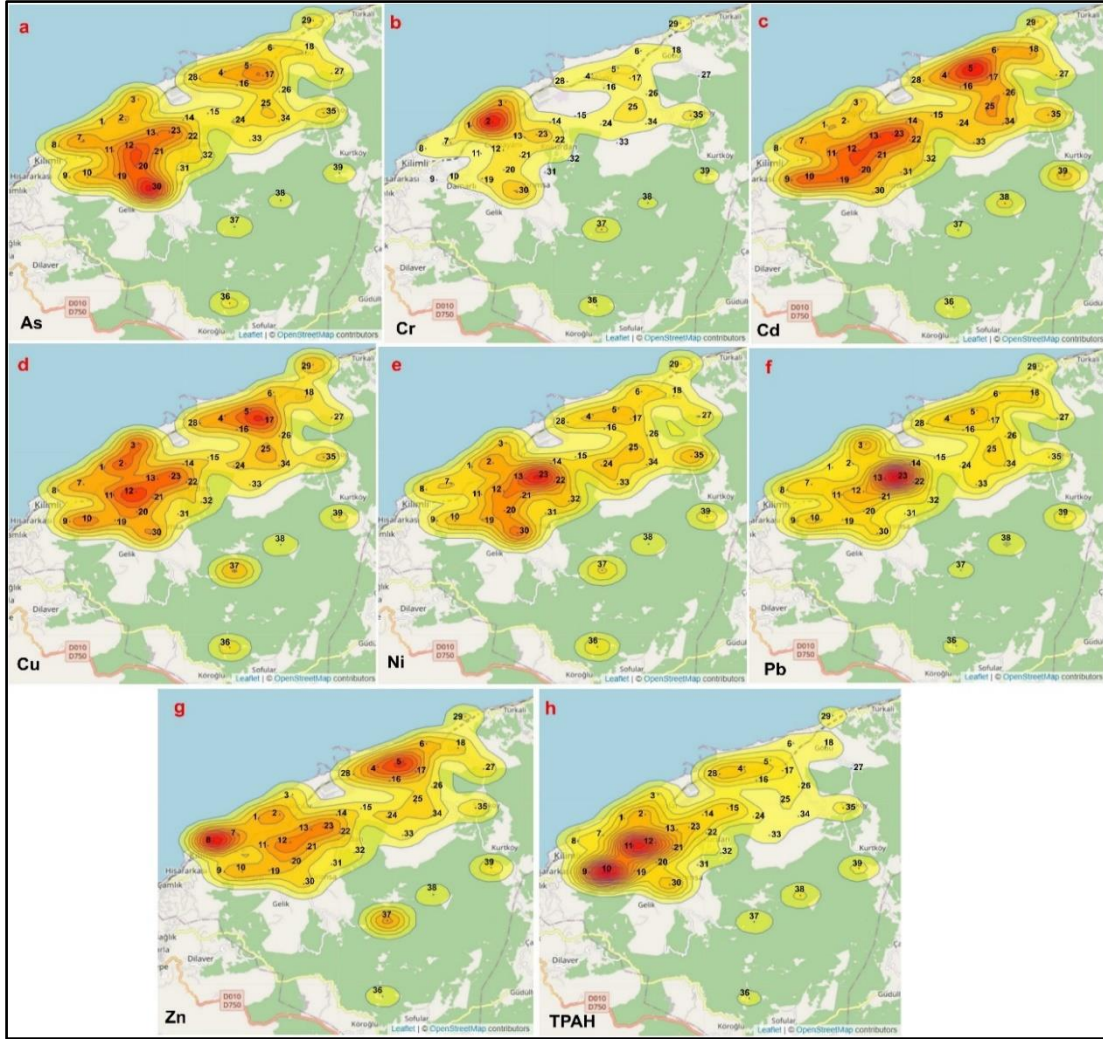
	As	Cu	Zn	Cd	Pb	Cr	Ni
As	1,00						
Cu	0,650**	1,00					
Zn	0,069	0,128	1,00				
Cd	0,025	-0,101	0,082	1,00			
Pb	0,219	0,244	0,045	-0,009	1,00		
Cr	0,412**	0,553**	0,089	-0,186	0,088	1,00	
Ni	0,705**	0,486**	0,046	-0,141	0,532**	0,544**	1,00

** P<0.01 * P<0.05

Kirleticilerin karayosunları üzerindeki birikim değerlerinden yararlanılarak oluşturulan yoğunluk haritaları Şekil 2’de verilmiştir.

As birikim değerlerine bakıldığında 0,6 $\mu\text{g/g}$ olarak en düşük 14. noktada, en yüksek değer ise 30. örnekleme noktasında ölçülmüştür. Alandaki As birikim ortalaması ise 1,5 $\mu\text{g/g}$ olarak saptanmıştır. En düşük kadmiyum değeri 0,1 $\mu\text{g/g}$ olarak 23 ve 37. noktalarında, maksimum değer ise 0,6 $\mu\text{g/g}$ ile 5. noktada tespit edilmiştir. Ortalama Cd değeri ise 0,27 $\mu\text{g/g}$ ’dır. Krom elementinin en düşük değerlerine (4,1 $\mu\text{g/g}$) 9, 15 ve 16. noktalarda, en yüksek değerler ise 2 (33,1 $\mu\text{g/g}$) ve 30. (15,8 $\mu\text{g/g}$) noktalarda ölçülmüştür. Alandaki ortalama Cr değeri ise 6,05 $\mu\text{g/g}$. Bakır birikim değerleri 5,8 (16, 21. noktalar) ile 19,5 $\mu\text{g/g}$ (17. nokta) arasında olup, ortalama değer 9,7 $\mu\text{g/g}$ ’dır. Alandaki ortalama

nikel konsantrasyonu 5,6 $\mu\text{g/g}$, birikim değerleri ise 2,0 (16. nokta) ile 13,4 $\mu\text{g/g}$ (30. nokta) arasında değişmektedir. Kurşun değerleri alandaki ortalama değeri 11,2 $\mu\text{g/g}$ iken en düşük 15. noktada (4,3 $\mu\text{g/g}$) görülürken, en yüksek 23. noktada (49,6 $\mu\text{g/g}$) ölçülmüştür. Çinko değerleri ise 23,5 $\mu\text{g/g}$ ile (15. nokta) ile 143,3 $\mu\text{g/g}$ (8. nokta) aralığında değişirken, ortalama değer 42,5 $\mu\text{g/g}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 2, Tablo 2). Tüm değerler göz önüne alınarak bakıldığında atmosferik kirleticilerin birikimlerinin tesislere yakın olan ve alanın doğusunda yer alan 4, 5 ve 17. noktalarda ve batısında yer alan 1, 2, 3. noktalar ile 9, 10, 11, 12, 13, 19, 20, 21, 23. noktalar arasında kalan bölgede diğer alanlara göre yüksek çıkmıştır. Alanın kuzeyinde yer alan noktalarda ve kontrol noktalarındaki (36, 37, 38, 39) kirletici konsantrasyonları ise düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2. Karayosunu örneklerinde tespit edilen kirleticilerin birikim yoğunluk haritaları.

Alandaki hakim rüzgar yönleri güneydoğu (%28) ve kuzeydir (%13). Diğer rüzgar yönlerinin etkisi benzerdir (%8-12) (KİATHM, 2016). Dağılım haritalarına bakıldığında rüzgâr yönlerine bağlı bir dağılımın olmadığı görülmektedir (Şekil 2). Haritalarda birikim değerlerinin yüksek olduğu ve kırmızı renkli olan alanların işletmelere yakın olan tepelerdeki noktalar olduğu bulunmuştur.

Araştırma kapsamında ısınma amaçlı kömür kullanımının oldukça yaygın olduğu ve kömür yakıtlı iki termik santralin faaliyet gösterdiği Çatalağzı bölgesinde, insan ve çevre sağlığı açısından atmosferik iz element ve PAH birikimleri karayosunları kullanılarak araştırılmıştır. İyi bir biyomonitör olan karayosunlarının kullanılarak ülke genelinde daha geniş çaplı gerçekleştirilecek olan çalışmalarla atmosferik kaynaklı kirleticilerin dağılımları hakkında daha kapsamlı sonuçlar elde edilebileceği görülmüştür. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile çevre sağlığı ve çevre

politikaları üzerine daha sağlıklı çözümler üretilebileceği düşünülmektedir.

Teşekkür:

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri 2013-84906727-03'nolu proje ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Akçay N. Baltaş H. Batan N. Uyar G. Yangın S. Karayılan M. Ferah K. 2019. Determination of Seasonal Variation of Air Pollution in Rize Province by Using a Type of Biomonitor Moss *Hypnum*. *Journal of Technical Sciences*, 9:3, 1-8.
- Allajbeu S. Qarri F. Marku E. Bekteshi L. Ibro V. Frontasyeva M. V. Stafilov T. Lazo P. 2017. Contamination scale of atmospheric deposition for assessing air quality in Albania evaluated from most toxic heavy metal and moss biomonitoring. *Air Qual Atmos Health*. 10, 587-599.

- Babicki S. Arndt D. Marcu A. Liang Y. Grant J. R. Maciejewski A. Wishart D. S. 2016. Heatmapper: web-enabled heat mapping for all. *Nucleic Acids Res.* 2016 May 17 (epub ahead of print). doi:10.1093/nar/gkw419.
- Batan N. Özdemir T. Mendil D. 2012. Determination of Heavy Metal Concentration of Mosses in Degirmendere Valley of Trabzon Province of Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 24:1, 193-196.
- Çabuk H. Kılıç M. S. Ören M. 2014. Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and industrial environments of the Western Black Sea Region, Turkey. *Environ Monit Assess.* 186:3, 1515-1524.
- Çates 2013. Çatalağzı Termik Santrali. Web sayfası: <http://www.cates.gov.tr/tarihce/tarihce.html> , [Erişim: 24 Ağustos 2013].
- Fernández J.A. Boquete M.T. Carballeira A. Aboal J.R. 2015. A critical review of protocols for moss biomonitoring of atmospheric deposition: sampling and sample preparation. *The Science of the Total Environment.* 517, 132-150.
- Glime J.M. 2017. Bryophyte ecology, Ebook sponsored by Michigan Technological University and the International Association of Bryologists. Web sayfası: <http://digitalcommons.mtu.edu/bryophyte-ecology>. [Erişim: 15 Mart 2020].
- İçel Y. Çobanoğlu G. 2009. Biomonitoring of Atmospheric Heavy Metal Pollution Using Lichens and Mosses in The City of Istanbul, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin.* 18:11, 2066-2071.
- Kılıç Ö. Belivermiş M. Sıkdokur E. Sezer N. Erentürk S. A. Hacıyakupoğlu S. Madadzada A. Frontasyeva M. 2019. Assessment of 210Po and 210Pb by moss biomonitoring technique in Thrace region of Turkey. *J Radioanal Nucl Chem.* 322, 699-706.
- Kiathm 2016. T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Kuzey İç Anadolu Temiz Hava Merkez Müdürlüğü, Zonguldak İli Hava Kalitesi Analiz Raporu (2010-2016), Ankara.
- Landrigan P.J. Fuller R. 2015. Global health and environmental pollution. *Int J Public Health*, 60: 761-762.
- Özdemir T. Batan N. Mendil D. Apaydın G. Cengiz E. 2013. Some Element Levels in Moss Samples Collected from the Iğdir-Nahhicevan International Highway, Turkey. *Asian Journal of Chemistry*, 25:12, 6741-6744.
- Özdemir T. Mendil D. 2008. Determination of trace elements in some moss samples by atomic absorption spectrometry. *Asian Journal of Chemistry.* 20:3, 1786-1790.
- Sarı H. Mendil D. Tuzen M. Hasdemir E. Özdemir T. 2005. AAS determination of trace metals in some moss samples from Trabzon, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin.* 14:6, 473-477.
- Stařilov T. Šajin R. Barandovski L. Andonovska K. B. Malinovska S. 2018. Moss biomonitoring of atmospheric deposition study of minor and trace elements in Macedonia. *Air Qual Atmos Health*, 11, 137-152.
- Tchounwou P.B. Yedjou C. G. Patlolla A.K. Sutton D.J. 2012. Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia supplementum.* 101: 133-164.
- URL 1 Çatalağzı Tanıtımı, Çatalağzı Belediyesi. Web sitesi: https://www.catalagzi.bel.tr/?page_id=2776 , [Erişim: 28 Şubat 2021].
- URL 2 Çatalağzı İklimi Web sitesi. <https://tr.climate-data.org/asya/tuerkiye/zonguldak/catalagz%c4%b1-681976/> , [Erişim: 28 Şubat 2021].
- Us Epa 2020. Hazardous Air Pollutants (United States Environmental Protection Agency). Web sitesi: https://19january2017snapshot.epa.gov/haps_.html. [Erişim: 01 Mart 2021].
- Uyar G. Avcıl E. Ören M. Karaca F. Öncel M. S. 2009. Determination of Heavy Metal Pollution in Zonguldak (Turkey) by Moss Analysis (*Hypnum cupressiforme*). *Environmental Engineering Science*, 26:1, 183-194.
- Uyar G. Ören, M. Ince M. 2007b. Atmospheric Heavy Metal Deposition in Düzce Province by Using Mosses as Biomonitors. *Fresenius Environmental Bulletin.* 16:2, 145-153.
- Uyar G. Ören M. Yıldırım Y. 2008. Biomonitoring of Metal Deposition in the Vicinity of Ereğli Steel Plant in Turkey. *Environmental Forensics.* 9, 350-363.
- Uyar G. Ören M. Yıldırım Y. Ince M. 2007a. Mosses as indicators of atmospheric heavy metal deposition around a coal-fired power plant in Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin.* 16:2, 182-192.
- Uyar A. Çabuk H. Uyar G. Ören M. Alataş M. 2020. Trace Metal Profiles of Human Hair and Nail Samples Collected from Urban and Rural Areas of Zonguldak Turkey. *Düzce University Journal of Science & Technology.* 8, 915-924.
- Zetes 2013. Eren Enerji Termik Santrali Web sitesi: <http://www.eren-enerji.com.tr/>. [Erişim: 24 Temmuz 2013].