



Toprak Kirliliğinin Zenginleştirme, Transfer ve Birikim Faktörleri ile Değerlendirilmesi; Zonguldak/Çaycuma Örneği

Evaluation of Soil Pollution With Enrichment, Transfer and Accumulation Factors; The case of Zonguldak/Çaycuma

Sinem ÇOLAK^{1*}
Şüheda Basire AKÇA^{2*}
Kübra YAZICI³

^{1,2}Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi
Çaycuma Gıda ve Tarım Meslek Yüksekokulu,
Çaycuma/Zonguldak

³Yozgat Bozok Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Peyzaj Mimarlığı Bölümü, Yozgat

*Sorumlu yazar: sbasire.akca@beun.edu.tr

¹  0000-0001-6731-327X

²  0000-0001-9390-1921

³  0000-0002-6046-1648

Gönderilme Tarihi: 21 Nisan 2020
Kabul Tarihi : 8 Temmuz 2020

ÖZET

Zonguldak ili özellikle taşkömürü gibi yeraltı kaynakları açısından Türkiye'nin en zengin illerden biri olup alüminyum (boksit), demir, manganez gibi madenler içinde işletmeleri bünyesinde barındırmaktadır. Bu çalışmanın amacı; zenginleştirme (EFsoil), transfer (TFi) ve birikim (EFi) faktörleri gibi ekolojik indeksler kullanarak, Zonguldak ilinde antropojenik kaynaklı ağır metal ve eser element birikiminin topraktaki etkilerinin incelenmesidir. Ayrıca toprakta ağır metal birikiminin sarı kantaron bitkisi (*Hypericum perforatum*) üzerindeki etkisini değerlendirmektir. Sarı kantaron bitki örnekleri etüvde kurutularak çiçek ve gövde kısımları ayrı ayrı öğütülerek toz haline getirilmiştir. Toprak ve bitki örneklerinde metal analizleri ICP-MS ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda EF faktörüne göre toprağın Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, Ba, Hg, Pb açısından zenginleşmediği; Si, Ti, Se, Cd, Hg bakımından orta derecede, Fe bakımından yüksek ve Na, Mg, Ca, Mn bakımından ise oldukça yüksek derecede zenginleştiği bulunmuştur. Özellikle Ca, Na ve Mg elementlerinin oldukça fazla zenginleşmesi toprağın pH değerini yükselteceğinden üreticinin gübreleme ve sulama suyu politikasında gerekli önlemleri alması gerektiğini

ortaya koymuştur. Sarı kantaron bitkisinin çiçek ve gövde kısımlarının EFi ve TFi faktörleri incelenmiş ve özellikle Cd, Pb, Cr, Ni, Cu ve Zn elementleri için biyoakümülatör, aynı zamanda biyoindikatör bitki olduğu görülmüştür. Bulunan element konsantrasyonları ile biyoakümülatör olduğu belirlenen ve şifalı bitki olarak kullanılan sarı kantaron bitkisinin toplanırken ve ilaç olarak kullanırken dikkatli olunması gerektiği ortaya çıkmıştır.

Anahtar kelimeler: EFsoil faktörü, Sarı kantaron, Antropojenik kaynaklar, Transfer faktörü, Birikim faktörü

ABSTRACT

Zonguldak is especially in terms of natural resources such as coal Turkey's one of the richest location and also incorporates the industry of minerals such as aluminum (bauxite), iron manganese. The aim of this study, to test the effects of anthropogenically heavy metal / trace element accumulation on soil contamination in Zonguldak province by using ecological indices such as enrichment (EFsoil), transfer (TFi) and deposition (EFi) factors and to evaluate the effect of these pollutants on the St. John's wort (*Hypericum perforatum*). St. John's Wort plant samples were dried in oven and pulverized by grinding the flowers and stem parts separately. Metal analyzes in soil and plant samples were determined with ICP-MS. According to the EFsoil factors data, the soil was not enriched in terms of Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, Ba, Hg, Pb but soil was in terms of Si, Ti, Se, Cd, Hg were moderately enriched high and in terms of Fe, Na, Mg, Ca, Mn were significantly enriched.

Especially, the enrichment of Ca, Na and Mg elements in the soil could be increase the pH values this reason the producer has to take the necessary measures for fertilizer and irrigation water policy. When the EFi and TFi factors data of the flowers and stem parts of the St. John's wort plant were examined, it was observed that this plant was bioaccumulator and also a bioindicator especially for Cd, Pb Cr, Ni, Cu and Zn elements. A medicinal herb St. John's wort which is determined as bioaccumulator by element concentrations, it has emerged that caution should be taken when collecting and using.

Keywords: EFsoil factor, St. John's wort, Anthropogenic sources, Transfer factor, Deposition factor

GİRİŞ

Ağır metaller (Mn, As, Ni, Cu, Hg, Pb, Cd gibi), toprakta ayrışamadığından çevre için çok tehlikeli kirleticilerdir. Bu metallerin eşik değeri üzerindeki konsantrasyonları, toprakların mikrobiyolojik dengesini etkileyebilmekte ve verimliliklerini azaltabilmektedir. Ağır metal kirliliğinin yol açtığı toprak kirliliği bitkileri de olumsuz etkilemektedir (Barbieri ve ark., 2014; Sutherland ve ark., 2000). Örneğin Cu ve Se gibi metaller, bitkilerin büyümesi ve canlı organizmalar için temel elementlerdir ancak bu elementlerin yüksek konsantrasyonları toksiktir. Ayrıca topraktaki ağır metaller daha hareketli olma eğilimindedir (Kuo ve ark., 1983; Basta ve ark., 2005).

Toprak için ağır metal kirliliğinin kaynakları; sanayileşme, kentleşme ve tarımsal uygulamalar olarak sınıflandırılmaktadır. Metal madeni atıkları, toprakta metal atıklarının uygun olmayan koşullarda bertaraf edilmesi, kurşunlu benzin ve kurşun bazlı boyalar, gübre uygulamaları, hayvan gübreleri, biyosolütler (lağım çamuru), kompostlar, pestisitler, kömür yanma artıkları, petrokimyasallar ve atmosferik birikimbu kaynaklar arasında yer almaktadır (Wuana ve Okieimen, 2011; Bianchini ve ark., 2015).

Toprağın yüzeyinden alınan örneklerde sadece metal konsantrasyonlarının tespiti ile yapılan çalışmalar toprağın kirlenme durumu hakkında kapsamlı bilgi verememektedir. Ayrıca belirlenen metal konsantrasyonlar tek başına doğal kaynak (yer kabuğu kaynaklı) ile antropojenik zenginleştirme arasındaki ayrımı belirleyememektedir (Barbieri ve ark., 2015).

Günümüzde, antropojenik kirlleticilerin toprağın yüzeyindeki varlığını, birikimini ve yoğunluğunu değerlendirmek için farklı indeksler kullanılmaktadır (GIPME, 1999; Tessier ve ark., 1979). Çevresel faktörlerin metal konsantrasyonlarına etkilerini tanımlamak için metal zenginleştirme faktörü (EF) ve jeoakümülyasyon indeksi (Igeo) kullanılmaktadır (Barbieri ve ark., 2015). Bu indeksler kirlilik seviyesini toprak ve bitki için sayısal olarak tanımlar ve uygun biyo-kullanılabilir fraksiyonu temsil ettiği için normal olarak toprakla değiştirilebilir fraksiyon üzerinden hesaplanırlar. Çalışmalarda, öncelikle normalleştirme için referans bir element seçilmektedir. Referans element, toprakta stabil olmalı, dikey hareketlilik veya bozunma olaylarının olmaması

ile karakterize edilmeli ve konsantrasyonu antropojenik olarak değişmemelidir (Allen ve Rae, 1987). Bu özellikleri ile çalışmalarda en sık kullanılan elementler Al, Fe, Mn ve Rb'dir (Allen ve Rae, 1987; Balls ve ark., 1997). Alüminyum, konservatif ve kil minerallerinin temel bileşeni olduğundan endeks çalışmalarında başarıyla kullanılmıştır (Ryan ve Windom, 1988; Emmerson ve ark., 1997). Demir ise genellikle deniz ve haliç çökeltileri için yapılan kirlilik çalışmalardaki endekslerde kullanılmıştır (Lee ve ark., 1998; Martin ve Whitfield, 1983).

Topraktaki konsantrasyonlarına bağlı olarak ağır metaller, bitkiler ve tüketicileri için potansiyel toksisiteyi belirleyebilir. Zehirli metaller genellikle toprağın üst tabakasında birikmekte olup besin zincirine bitkiler yolu ile katılmaktadır. Besin zincirine girmeleri ile biyobirikim olayları oluşmakta ve tüm canlı türleri için risk meydana gelmektedir. Sonuç olarak ağır metaller, toprağın biyokimyasal özelliklerini değiştirmekte, mahsul verimini azaltmakta ve canlı sağlığını etkileyerek çevreyi kirletmektedir (Mudgal ve ark., 2010).

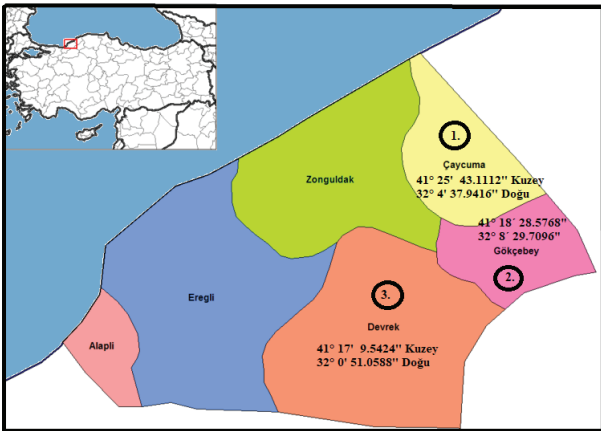
Zonguldak ilinde faaliyette bulunan önemli sanayi dalları; kömür lavuar tesisleri, termik santraller, demir çelik, çimento fabrikası, boru profil tesisleri, orman ürünleri, mobilya, gıda metal ve tekstil sanayidir. Bu sanayi tesisleri genellikle Merkez ilçe, Çatalağzı Beldesi, Kdz. Ereğli ve Çaycuma ilçelerinde bulunmaktadır. Bu sanayi tesislerinin ve motorlu taşıtların varlığının, tarımsal faaliyetlerin yoğun olduğu Çaycuma, Devrek ve Gökçebeş ilçelerinde ağır metal kirliliğine sebep olduğu düşünülmektedir. Yağmur ve rüzgar gibi meteorolojik faktörler

ile metal kirliliğinin sanayi bölgelerinden tarım ve yaşam alanlarına taşınması, toprak ve bitki tarafından zenginleştirilmesi ekolojik denge ve sağlık açısından önemli olmaktadır. Bu çalışmanın amacı Zonguldak'ta toprak kirliliğinin zenginleştirme, transfer ve birikim faktörleri gibi ekolojik endeksler kullanılarak incelenmesidir. Ayrıca ağır metallerin özellikle tıbbi aromatik bitkiler üzerindeki etkisini değerlendirmek için sarı kantaron bitkisi seçilmiş ve deneysel verileri istatistiksel hesaplamalara katılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ilaç yapımında kullanılan ve Zonguldak ilinde sık tüketilen sarı kantaron bitkisinin kullanılması ile ilgili riskleri de ortaya koyacaktır.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1 Çalışma alanı

Zonguldak ili merkezinde termik santrallerin yaygın olması tarımsal faaliyetleri kısıtlamakta ve çevreyi olumsuz etkilemektedir. Çalışma alanı belirlenirken bu durum göz önünde bulundurulmuş ve bölgede tarım faaliyetlerinin yoğun olduğu Çaycuma, Gökçebey ve Devrek ilçeleri seçilmiştir. Çalışmada üç lokasyondan



Şekil 1. Örnek alınan bölgelerin haritası

alınan toprak ve bitki örnekleri Şekil 1'de gösterilmiştir.

Yapılan bu çalışmada belirlenen örneklem bölgelerinde yaygın olarak yetiştiği için sarı kantaron bitkisi seçilmiştir (Şekil 1). Örnek alınan çalışma alanının coğrafi koordinatları



Şekil 2. Örnek alınan bölgelerdeki kimyasal kirlilik (Yılmaz, 2019)

Şekil 1'de harita üzerinde yer verilmiştir. Şekil 2'de ise Zonguldak bölgesinde örneklem bölgelerinin fosil yakıt ve sanayi kaynaklı maruz kaldığı kimyasal bileşik ve metal kirliliği harita üzerinde gösterilmiştir.

2.2. Toprak ve bitki örneklerinin toplanması ve ağır metal analizi

Toprak yüzeyindeki bitki artıkları temizlenerek V şeklinde çukur açılmış ve çukurun düzgün tarafından takriben 3-4 cm kalınlığında yaklaşık 30 cm'lik toprak dilimi, üst toprak atılmadan alınmıştır. Araştırma alanının (tarım arazisinin) büyüklüğüne göre 10 yerden araziyi temsil edecek şekilde alınan toprakların tamamı temiz bir bez üzerine serilerek, iyice karıştırılmıştır. Bu

karışımdan 1 kg kadar alınan toprak örnekleri, polietilen poşetlere konulmuştur.

Belirlenen lokasyonlardan alınan sarı kantaron bitki örnekleri çalışmaya başlamadan önce 65°C'lik etüvde sabit ağırlığa ulaşılana kadar kurutulmuştur. Etüvden alınan numuneler çiçek ve gövde kısımları ayrı ayrı öğütölerek toz haline getirilmiş ve etiketlenerek ağız kilitli plastik torbalarda kimyasal analizler yapılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

Öğütölen bitki örneklerinden 0,1 gr alınarak yaş yakma metoduna göre Speedwave marka mikrodalga fırında H₂O₂ ve % 60 HNO₃ asit karışımında (2:4 ml v:v) bir saat süreyle yakılmıştır. Sonra mavi bantlı filtre kâğıdından süzölmüş ve saf su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. Perkin Elmer NexION 300D marka ICP-MS kullanılarak element konsantrasyonları belirlenmiştir.

Toprakta metal analizleri yaş yakma yapıldıktan sonra belirlenmiştir. 0.1 mg toprak örneği 5 ml HNO₃, 3 ml HCl ve 1 ml HF ile birlikte mikrodalga fırında yakılarak DAP 60 kap sistemine konulmuştur. Örnekler soğuduktan sonra üzerlerine 3 ml borik asit ilave edilerek tekrar mikrodalgada yakılmıştır. Bu işlem sonunda tamamen yanan örnekler 15 ml'lik falkon tüplerine aktarılmış ve örneklerden 1 ml alınarak ultra saf su ile 5 ml'ye tamamlanmıştır. Örnekler son olarak HF kitinde Perkin Elmer NexION 300D marka ICP-MS cihazında okutulmuştur.

Sarı kantaron bitkisine toprak örneklerinde

alüminyum (Al), titanyum (Ti), krom (Cr), mangan (Mn), demir (Fe), nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn), selenyum (Se), stronsiyum (Sr), molibden (Mo), kadmiyum (Cd), kalay (Sn), baryum (Ba), civa (Hg), kurşun (Pb), sodyum (Na), magnezyum (Mg), silisyum (Si), kalsiyum (Ca) metal ve eser elementleri Perkin Elmer NexION 300D ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir.

Metal konsantrasyonlarının istatistiksel analizi ve ilgili grafikleri için Origin 9.0 ve Minitab 15.0 programları kullanılmıştır.

2.3. Zenginleştirme, transfer ve birikim faktörü

Zenginleştirme faktörü aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$EF_{\text{toprak}} = EF = (\text{Metal}/R_E)_{\text{toprak}} / (\text{Metal}/R_E)_{\text{kabuk}}$$

R_E referans metal olarak kabul edilen metalin değeridir. Sayısal sonuçlar, farklı kirlilik seviyesinin bir göstergesidir. $0,5 \leq EF \leq 1$ değerleri, metal iz konsantrasyonunun tamamen doğal hava koşullarından kaynaklanabileceğini göstermektedir (Yongming ve ark., 2006). Bununla birlikte $EF > 1$ olduğunda eser metallerin önemli bir bölümünün yer kabuğu dışı kaynaklardan geldiğini göstermektedir.

EF indeksi ile toprak kalitesi durumu, $EF < 2$ minimal zenginleştirme, $2 < EF < 5$ orta derecede zenginleştirme, $5 < EF < 20$ önemli zenginleştirme, $20 < EF < 40$ çok yüksek zenginleştirme, $EF > 40$ oldukça yüksek zenginleştirme olarak ifade

edilmektedir (Yongming ve ark., 2006; Müller, 1981).

Bitkiler için kullanılan zenginleştirme faktörü EF bitki, antropojenik etki derecesini, yani hangi elementlerin bitkilerde nispeten zenginleştirildiğini değerlendirmek için kullanılır ve aşağıdaki eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır (Mingorance ve ark., 2007).

$$EF_{bitki} = M \text{ (örnek toprakta yetişen bitki)} / M \text{ (kontrol topraklarında yetişen bitki)}$$

Her element için biriktirme faktörü (EFi) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır

(Uyar ve ark., 2009).

$$EF_i = (\text{Metal/Fe})_{bitki} / (\text{Metal/Fe})_{toprak}$$

3. BULGULAR

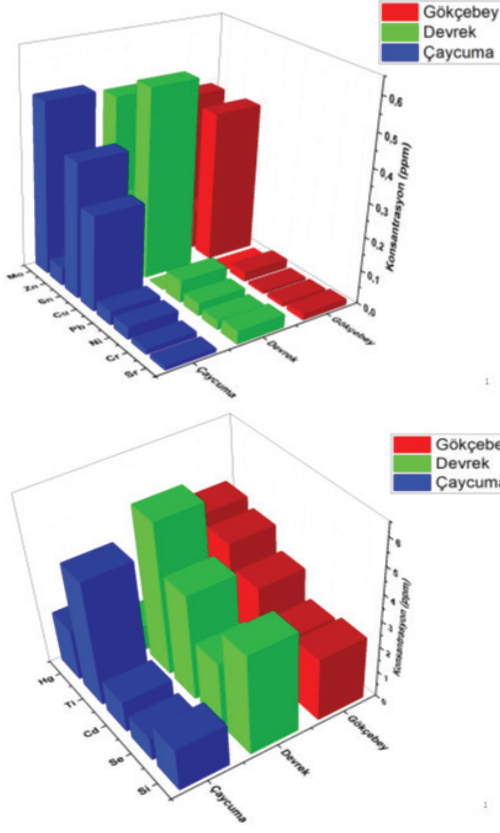
3.1 Zonguldak iline ait topraktaki metal ve eser element içerikleri

Batı Karadeniz bölgesinde yer alan Zonguldak iline ait toprak örneklerinde ICP-MS kullanılarak belirlenen tüm metallerin konsantrasyonlarına ait istatistiksel veriler Çizelge 1’de verilmiştir. Ayrıca Doğu Karadeniz bölgesinde yer alan Gümüşhane ilinde ICP/AES kullanılarak yapılan benzer çalışmada toprakta bulunan metallerin ortalama konsantrasyonları bu çalışma ile karşılaştırılmıştır (Vural, 2014). Cr, Mn, Fe, Ni,

Çizelge 1. Toprak örneklerindeki metallerin konsantrasyonlarının istatistiksel verileri

Metaller	N	Ortalama (mg/kg)	SS	Minumum (mg/kg)	Maksimum (mg/kg)	Gümüşhane (mg/kg)
Na	30	160,38	118,63	56,98	289,89	
Mg	30	70,45	51,82	28,69	128,44	
Si	30	2,68	1,14	1,67	3,92	
Ca	30	633,28	212,06	483,41	875,92	
Ti	30	4,90	0,91	4,03	5,85	
Cr	30	0,02	0,01	0,01	0,03	99,70
Mn	30	54,09	34,26	23,28	90,98	904,6
Fe	30	26,52	10,30	17,97	37,96	37627,11
Ni	30	0,03	0,02	0,01	0,04	43,60
Cu	30	0,09	0,16	0,00	0,28	54,47
Zn	30	0,12	0,07	0,05	0,20	67,2
Se	30	1,89	0,86	0,90	2,52	
Sr	30	0,02	0,01	0,01	0,04	179,40
Mo	30	0,48	0,03	0,44	0,51	
Cd	30	2,84	1,49	1,20	4,10	7,91
Sn	30	0,47	0,09	0,40	0,56	61,71
Ba	30	0,01	0,00	0,00	0,01	706,07
Hg	30	2,43	1,69	0,99	4,30	
Pb	30	0,04	0,02	0,03	0,07	

N: örnek sayısı SS: standart sapma



Şekil 3. Tüm lokasyonların toprak örneklerindeki metallere ait konsantrasyonların grafiksel gösterimi.

a) Mo, Zn, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Sr metallerinin gösterimi için

b) Hg, Ti, Cd, Se, Si metallerinin gösterimi için

Cu, Zn, Sr, Cd, Sn, Ba konsantrasyonlarının bu çalışmadaki konsantrasyonlardan sırasıyla 4985, 17, 1418, 1453, 605, 560, 8950, 3, 131 ve 70600 kat fazla olduğu görülmüştür.

Zonguldak merkezde yapılan pek çok çalışmanın aksine tarımsal faaliyetlerin yapıldığı Gökçebey, Devrek ve Çaycuma ilçeleri için çalışma olmadığından, topraklardaki ağır metal içeriğinin ayrı ayrı ilçelerde değerlendirilmesi önemlidir. Elde edilen tüm metallerin konsantrasyon verileri

lokasyonlara göre Mo, Zn, Sn, Cu, Pb, Ni, Cr, Sr için 0-0,6 mg/kg aralığında Hg, Ti, Cd, Se, Si için 0-6 mg/kg ve Na, Mg, Ca, Mn, Fe için 18-875 mg/kg aralığında değişim göstermiştir (Şekil 3). Lokasyonlar bazında inceleme yapıldığında metal konsantrasyonu en fazla Devrek sonra Çaycuma ilçesinde bulunmuştur.

Toprağın kompozisyonunun ve fiziksel özelliklerinin eser elementlerin toprağa bağlanmasına olan etkisi nedeniyle ülke ve şehir bazında metalkonsantrasyonları değişiklik göstermektedir. Bu çalışmada lokasyonlara ait metal konsantrasyonları ülke içi ve dışı çalışmalar ile karşılaştırılarak incelenmiştir. Çizelge 2’de her bir bölgeye ve çeşitli ülkelere ait yüzey toprağı örneklerinin toplam metal içeriği mg/kg cinsinden verilmiştir (He ve ark., 2005; Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

Çizelge 2 incelendiğinde Polonya’da elde edilen Cu ve Cd metal konsantrasyonları bu çalışma ile benzer bulunmuştur. Ayrıca diğer metal konsantrasyonlarının büyük kısmı en az Polonya’da sonra bu çalışmadaki lokasyonlarda gözlenmiştir.

4. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada Zonguldak’ta kirletici etkisi sonuçlarının değerlendirilmesinin tahmin edilme yöntemleri olarak zenginleştirme, birikim ve transfer olmak üzere 3 faktör kullanılmıştır.

4.1 Zenginleştirme faktörü (EF)

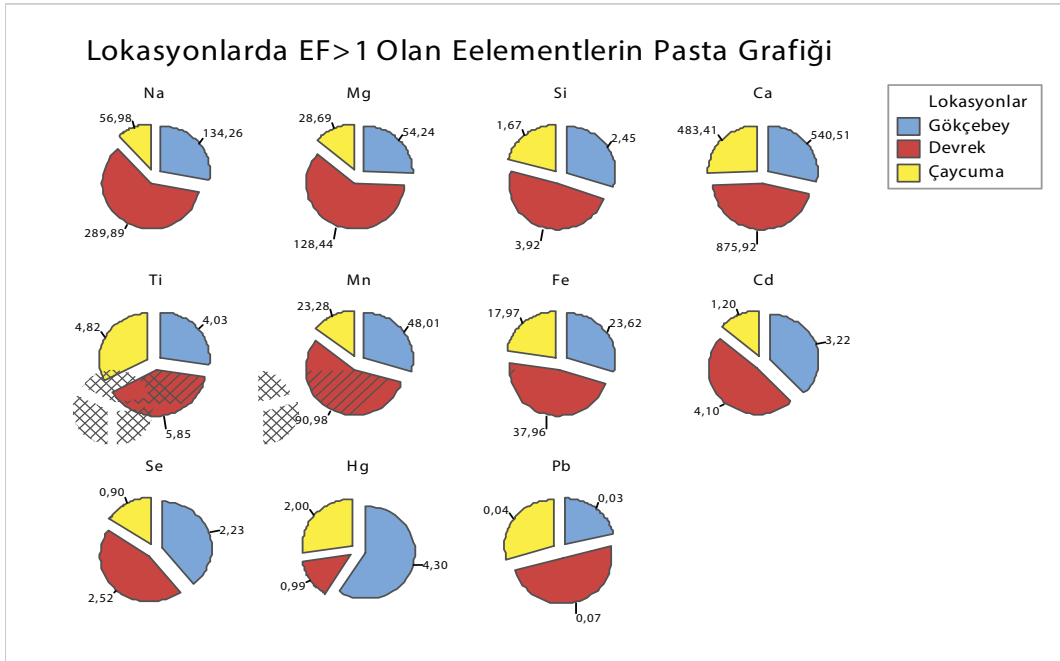
Zonguldak bölgesinde toprakta ölçülen metallerin EF indeksi hesaplanırken referans element olarak tamamen topraktan kaynaklandığı

Çizelge 2. Tüm lokasyonlarda ve çeşitli ülkelerde toprak örneklerindeki metallere ait konsantrasyonlar (mg/kg)

Metal	Gökçebey	Devrek	Çaycuma	Dünya	Kanada	USA	Polonya	İngiltere	Çin
Ti	1,25	0,98	2,01						
Cr	0,87	1,23	1,78	20-200	11,6-189	7-1500	4-68	69	<100
Mn	2,98	3,05	1,94		80-850	20-3000	37-1415	70-8423	
Ni	0,14	0,36	0,87	40					35
Cu	6,23	7,98	8,65	20	5-50	1-70	1	37	22
Zn	5,23	4,87	3,14	10-300	15-20	5-164	5-220	70	< 3-790
Se	0,18	0,11	0,10	0,20	0,41-2.09	<0,1		0,21	0,29
Sr	3,54	4,15	2,89						
Mo	0,22	0,13	0,34	1-5					0,2-6
Cd	0,16	0,11	0,08	0,06	0,56	0,17-0,71	0,08-0,58		0,097
Sn	0,47	0,32	0,56						
Ba	0,97	1,69	2,24						
Hg	0,08	0,01	0,05	0,03					0,04
Pb	0,19	0,24	0,36	10-150	1,5-50	10-70		20-50	13-42

varsayılan Al kullanılmıştır. Metallerin ortalama konsantrasyonlarına dayalı EF değerleri Çizelge

2’de verilmiştir. Bu hesaplamada Rudnick ve Gao (2003) tarafından verilen üst yerkabuğu ortalama



Şekil 4. Lokasyonlara göre EF>1 olan elementlerin pasta grafiği

Çizelge 3. Toprak örneklerinin zenginleştirme faktör sonuçları

		GÖKÇEBEY	DEVREK	ÇAYCUMA
Zenginleşme yok	$0.05 \leq EF \leq 1$	Cr,Ni,Cu,Zn,Sr,Mo,Sn,Ba,Pb	Cr,Ni,Cu,Zn,Sr,Mo,Sn,Ba,Hg,Pb	Cr,Ni,Cu,Zn,Se,Sr,Mo,Sn,Ba,Pb
Minimal zenginleştirme	$1 < EF < 2$			Si,Cd
Orta derecede zenginleştirme	$2 < EF < 5$	Si,Ti,Se,Cd,Hg	Si,Ti,Se,Cd	Ti,Hg
Önemli derecede zenginleştirme	$5 < EF < 20$			Fe
Çok yüksek zenginleştirme	$20 < EF < 40$	Fe	Fe	Mg,Mn
Oldukça yüksek zenginleştirme	$EF > 40$	Na,Mg,Ca,Mn	Na,Mg,Ca,Mn	Na,Ca

bileşimi, referans değerleri baz alınmıştır.

Genel olarak EF değerlerinin 1'in üstünde olması farklı kaynaklar sonucu o elementin yer kabuğuna göre zenginleştiğini bildirmektedir. Çizelge 3'de $EF < 1$ olan elementler toprak kökenli; $EF > 1$ olan elementleri ise antropojenik kaynaklı olarak ifade edilmiştir. Lokasyonlara göre tüm metallerin zenginleşme faktörleri hesaplanmış ve sınıflandırılmıştır (Çizelge 3).

Çizelge 3 incelendiğinde Fe Gökçebey ve Devrek, Mg ve Mn Çaycuma ilçesinde çok yüksek; Na, Mg, Ca, Mn ilçelerin çoğunda oldukça yüksek zenginleştirme göstermiştir. Ti ise tüm ilçelerde orta derecede zenginleştirme göstermiştir. Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Mo, Sn, Ba, Pb elementleri ilçelerin tümünde zenginleştirme göstermeyen grup içerisinde yer almıştır. Söz konusu zenginleştirme göstermeyen elementlerin dışında kalan tüm elementlerin antropojenik kaynaklı olduğu görülmektedir.

Şekil 4'de lokasyonlara göre $EF > 1$ olan

elementlerin pasta grafiği, EF değerleri ile birlikte verilmiştir. Orta derecede zenginleştirme gösteren Si, Se ve Cd en fazla Devrek'te, Ti Çaycuma'da, Hg ise Gökçebey'de gözlenmiştir. Oldukça yüksek zenginleştirme gösteren Ca, Mg ve Na metallerinin EF değerleri en yüksek Devrek, en düşük ise Çaycuma bölgesinde görülmüştür. Tüm elementlerin EF değerleri genellikle Devrek'te en fazla Çaycuma ise en az olduğu görülmüştür.

Kimyasal gübrelerin büyük kısmı az miktarda da olsa bünyesinde eser element bulundurmaktadır. Ayrıca fosfatlı gübreler (süper fosfat ile Ca/Mg fosfat) farklı konsantrasyonlarda Cd kaynağıdır. Çalışmada, Ca ve Mg metallerinin gübre ve sulama suyu kaynaklı, Na'un ise deniz kıyısına olan mesafenin kısalığı nedeniyle zenginleştiği düşünülmektedir. Ti, Cd, Mn elementlerinin ise antropojenik ve özellikle taşıt ve fosil yakıt emisyonu kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

Adana şehir merkezinde yapılan bir çalışmada toprak örneklerinde Al kullanılarak hesaplanan

Çizelge 4. Sarı kantaron bitki örneklerinde TF_i ve EF_i değerleri

	Gökçebeş Gövde		Devrek Gövde		Çaycuma Gövde		Gökçebeş Çiçek		Devrek Çiçek		Çaycuma Çiçek	
	TF _i	EF _i	TF _i	EF _i	TF _i	EF _i	TF _i	EF _i	TF _i	EF _i	TF _i	EF _i
Na	1,27	4,57	1,15	4,09	0,93	2,58	0,73	3,45	0,85	1,64	1,07	3,81
Mg	0,85	3,05	0,67	2,38	0,76	2,12	1,15	5,45	1,33	2,57	1,24	4,40
Al	1,32	4,73	0,54	1,90	1,49	4,15	0,68	3,23	1,47	2,83	0,51	1,81
Si	1,05	3,76	0,99	3,51	1,08	3,00	0,95	4,51	1,01	1,95	0,92	3,28
Ca	1,14	4,09	1,08	3,83	1,04	2,89	0,86	4,07	0,92	1,77	0,96	3,41
Ti	1,41	5,07	0,54	1,92	1,21	3,37	0,59	2,79	1,46	2,82	0,79	2,80
Cr	1,02	3,67	1,19	4,23	0,92	2,57	0,98	4,64	0,81	1,56	1,08	3,83
Mn	0,84	3,00	0,80	2,83	0,70	1,94	1,16	5,51	1,20	2,32	1,30	4,62
Fe	1,14	4,09	0,71	2,50	1,10	3,07	0,86	4,08	1,29	2,50	0,90	3,18
Ni	0,73	2,61	1,18	4,17	0,76	2,13	1,28	6,03	0,82	1,59	1,24	4,39
Cu	0,78	2,81	1,15	4,06	0,63	1,76	1,22	5,76	0,85	1,65	1,37	4,85
Zn	1,01	3,62	0,56	1,98	0,69	1,91	0,99	4,70	1,44	2,78	1,32	4,67
Se	1,16	4,18	0,88	3,11	0,91	2,54	0,84	3,96	1,12	2,17	1,09	3,85
Sr	1,16	4,15	0,95	3,37	1,57	4,38	0,84	3,99	1,05	2,03	0,43	1,52
Mo	1,69	6,07	0,33	1,17	0,31	0,85	0,31	1,48	1,67	3,23	1,69	6,01
Cd	1,74	6,26	1,63	5,78	0,25	0,70	0,26	1,22	0,37	0,71	1,75	6,21
Sn	1,24	4,46	0,32	1,12	1,05	2,93	0,76	3,60	1,68	3,25	0,95	3,37
Ba	1,14	4,10	1,76	6,22	1,88	5,23	0,86	4,06	0,25	0,47	0,12	0,43
Hg	1,18	4,25	1,03	3,66	1,00	2,77	0,82	3,87	0,97	1,87	1,00	3,56
Pb	1,24	4,44	1,10	3,89	0,52	1,45	0,76	3,62	0,90	1,74	1,48	5,25

zenginleştirme faktörlerinden Mn, Fe, Cr, Mn değerleri minimal ve orta zenginleşme; Cu, Zn değerleri orta zenginleşme; Ni, Co değerleri ise önemli derecede zenginleştirme göstermiştir (Akyıldız ve Karataş, 2018). Bu çalışmada ise Si, Ti, Se, Cd, Hg orta derecede; Fe ve Mn önemli derecede zenginleştirme göstermiştir.

Sırbistan'da kentsel-endüstriyel ve kırsal alanlarda toplanan üst toprak örneklerinde ve şeftali ağacının (*Prunus persica*) bazı kısımlarında altı ağır metal (Cu, Zn, Pb, As, Cd ve Ni) tüm numunelerde indüktif olarak eşleşmiş bir plazma optik emisyon spektrometresi (iCAP

6000) kullanılarak belirlenmiş ve EF değerleri hesaplanmıştır. EF değerleri Cu>As>Zn>Pb>Cd şeklinde sıralanmış ancak bu çalışmada aynı metallerin EF değerleri oldukça düşük bulunmuştur. Altı noktada bakır ile aşırı bir zenginleşme tespit edilmiştir (EF = 86-101) (Dimitrijevic ve ark., 2016).

Gümüşhane şehir merkezinden geçen yol boyunca topraklarda ve bu topraklarda yetişen 1-2 yıllık akasya ağaçlarının (*Robinia pseudoacacia* L.) sürgünlerinde metallerin zenginleştirme faktörleri Zr ile normalleştirilerek incelenmiştir. Çalışmada Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg,

Mn, Mo, Ni, Pb, Sn ve Zn metalleri incelenmiştir. EF parametrelerine göre toprağın bu çalışma ile benzer biçimde Cr, Co, Sr ve Ba açısından zenginleşmediği görülmüştür. Ni ve Cu bakımından orta derecede Zn açısından az ama önemli ölçüde; As cinsinden çok ve Pb cinsinden bu çalışmanın aksine aşırı zenginleştirilmiştir. Akasya filizlerinin ağır metal içerikleri genellikle akasya için normal değerlerde bulunmuş. Ancak Cu, Fe, Mo, Ni, Sr ve Zn konsantrasyonları belirli örnekleme noktalarında normal değerlerin üst limitlerinin içinde ve / veya üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Vural, 2014).

Zonguldak ilindeki atmosferik ağır metal kirlilik seviyelerinin yosun analizi (*Hypnum cupressiforme*) ile tespit edilmesine yönelik bir çalışmada ağır metal içeriği konsantrasyonları Fe>Pb>Cu>Ni>Cr>As>Co olarak bulunmuştur. As, Fe ve Cr, Avrupa verileriyle karşılaştırıldığında en fazla Zonguldak ilinde bulunmuştur. Yosun örneklerinin ağır metal içeriğinin artmasının başlıca sebepleri ise termik ve demir çelik santrali, fosil yakıtlarının kullanılması ve trafik olarak bildirilmiştir. Coğrafi bilgi sistemi (GIS) tabanlı bir haritalama tekniği kullanılarak renk ölçekli dağılım haritaları ile de desteklenmiştir (Kabata-Pendias, 2004). Bu çalışmada ise sadece Fe elementinin EF değeri yüksek bulunmuştur. Tarım faaliyetlerinin yoğun olduğu bölgelerde ağır metaller merkez ilçe kadar yüksek konsantrasyonlara ulaşmamıştır.

4.2 Transfer (TFi) ve birikim faktörleri (EFi)

Transfer faktörü (TFi) bitki türlerinin belirli bir elementi topraktan alma eğilimi olup, bitkideki element konsantrasyonunu topraktaki

konsantrasyonu üzerine bölünerek hesaplanmıştır (Taha ve ark., 2013). Çizelge 4’de hesaplanan TFi ve EFi değerleri verilmiştir.

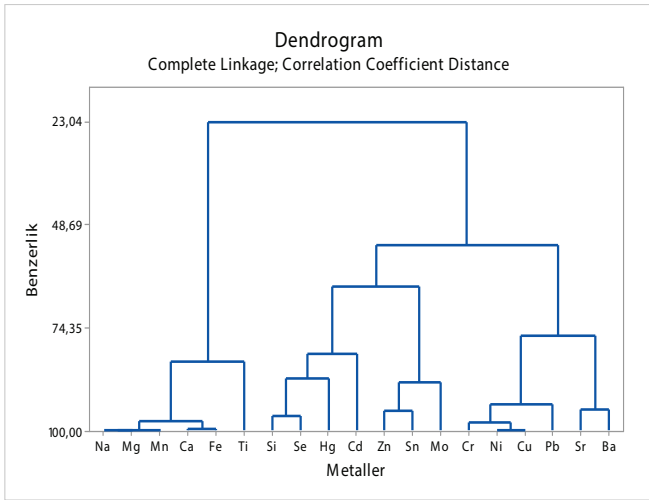
Bitkiler yetiştikleri toprakta bulunan elementleri bünyelerine alırlar. Bu elementlerden C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl, ve Mo mutlak gerekli besin elementleri sınıfına girmektedir. Co, Al, Na, Si, Ni ve V ise özel bitki türleri için gereklidir (Yıldız, 2003).

EFi için elde edilen değerler Gökçebey’den alınan bitki numuneleri için daha yüksektir, ancak temel konsantrasyonlar tam tersi bir eğilime sahiptir. Bu yüksek değerler, Fe’nin (referans) Gökçebey bitkilerinde daha az bulunmasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan TFi değerleri, konsantrasyon eğiliminden bağımsız bir parametre olup, Gökçebey ve Çayçuma çiçek kısmında, Devrek ve Gökçebey’de gövde kısmında bulunmuştur. Tüm lokasyon ve bitki kısımlarına ait verilerde TFi>1 olduğundan metallerin topraktan bitkiye geçme oranının yüksek olduğu görülmüştür. Çizelge 4’de TFi değerinin 1 ve 1’ yakın olan koyu renkle gösterilen değerler ilgili ağır metaller için sarı kantaron bitkisinin biyoakümülatör bitki olduğu düşünülmektedir.

Pb, Sn, Cd, Mo, Sr elementlerinin TFi değerlerinin yüksek çıkıp EF değerlerinin düşük çıkması sarı kantaron bitkisinin biyoakümülatör davranışının sonucu olduğu düşünülmektedir. Aralarından özellikle Cd, uzun vadede alındığında insan sağlığı için oldukça toksik ve mobilitesi yüksek olan bir metaldir (Nodberg, 1996).

4.3 Kümeleme analizi sonucu

Kümelenme analizi kullanılarak tüm lokasyonların EF değerlerine dayalı ilişkiler incelenmiştir. Şekil 5’de Si ve Se ile Fe ve Ca en kısa Öklid mesafesini göstermektedir. En yüksek Öklid mesafesi gösteren elementlere Na ve Ba, Si ve Mo örnek verilebilir. En farklı (en yüksek Öklid mesafesi) oldukça yüksek zenginleştirilmiş, (%80 benzerlik gösteren)ve zenginleşmeyen elementlerdir (%75 benzerlik gösteren). Genel olarak oluşan 3 küme zenginleşmeyen orta ve yüksek zenginleştirilmiş elementler olarak ayrılmıştır.



Şekil 5. Elementlerin zenginleştirme faktör değerlerinde benzerlik gruplarını gösteren küme diyagramı

5. ÖNERİLER

Ağır metaller toprakta giderilmesi en zor olan kirleticilerdir. Bu yüzden toprakta bulunan elementler değerlendirilirken yer kabuğu ile antropojenik girdiler arasında ayırım yapmak

ve yer kabuğu değerlerinin bölgeden bölgeye ve araştırılan alanın ölçeğiyle değiştiğini anlamak çok önemlidir. Bu nedenlerden dolayı özellikle seralarda kimyasal gübrelerin yoğun olarak kullanıldığı bölgemizde tarımsal faaliyetlerin verimi için toprağın jeokimyasal olarak izlenmesinde, topraklardaki ağır metallerin fosil yakıt ve sanayiden kaynaklanan olası zenginleşmeyi değerlendirmek açısından önemlidir.

Tıbbi aromatik bitki olarak Zonguldak ilinde kullanılan ve biyoakümülatör olduğu belirlenen sarı kantaron bitkisi için ağır metal kirliliği önem kazanmaktadır. Toprak ve sarı kantaron bitkisinde metal, ağır metal ve eser elementlerin içeriği, antropojenik faaliyetlerin farklı yoğunluklarından dolayı her üç bölgemizde farklılıklar göstermiştir. Orta derecede zenginleşme Si, Ti, Se, Cd, Hg ile oldukça fazla zenginleşme gösteren Ca, Na ve Mg elementleri toprağın pH değerini yükselteceğinden ve kirlilik oluşturacağından üreticinin gübreleme ve sulama suyu politikasında gerekli önlemleri alması gerektiğini ortaya koymuştur. Pb, Sn, Cd, Mo, Sr elementlerinin TFi değerlerinin yüksek çıkıp EFsoil değerlerinin düşük çıkması sarı kantaron bitkisinin biyoakümülatör davranışının sonucudur. Elde edilen bu sonuç doğrultusunda;

Sarı kantaron bitkisinin çevre kirliliğini azaltmadaki önemli rolü nedeniyle; peyzaj onarımında kullanılabilecek bir bitki olduğu ortaya çıkmıştır. Topraktaki metallerin EF değerlerinin yüksek çıkması insan kaynaklı etkilerden kaynaklanmaktadır. Yapılan bu çalışma sonucunda toprakta insan kaynaklı kirleticilerin

azaltılması için şu önlemler alınabilir:

- Gübreleme işleminin toprak analizi sonucu ve sulama sularının kimyasal yapısı göz önünde bulundurularak ihtiyaca göre yapılması,
- Fosil yakıt kullanımının azaltılması,
- Belirli zamanlarda toprakta analiz edilen metal konsantrasyonları ile EF değerlerinin hesaplanması ve sonucunda gerekli tedbirlerin alınması,
- Tedavi amaçlı kullanılacak ise sarı kantaron bitkisinin taşıyıcı emisyonunun yoğun olmadığı bölgelerde yetiştirilmesi,
- Biyoakümülatör olduğu belirlenen sarı kantaron ile birlikte farklı türde tıbbi aromatik bitkinin lokasyonlara göre incelenmesi.

AÇIKLAMA

Çalışmanın yürütülmesi ve sonuçların yazılması esnasında araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur. Herhangi bir “Çıkar Çatışması” bulunmamaktadır. Makalede yazarlar eşit oranda katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

Akyıldız, M., Karataş, B. (2018). Adana şehir merkezindeki topraklarda ağır metal kirliliğinin araştırılması. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi,33(2):199-214.

Allen, J.R.L., Rae, J.E. (1987). Late Flandrian shore line oscillations in the Severn Estuary: a geomorphological and stratigraphical reconnaissance. Philosophical Transactions of Royal

Society Biological Sciences; 315:185–230.

- Balls, P.W., Hull, S., Miller, B.S., Pirie, J.M., Proctor, W. (1997). Trace metal in Scottish estuarine and coastal sediments. Marine Pollution Bulletin, 34:42–50.
- Barbieri, M., Nigro, A., Sappa, G. 2015. Soil contamination evaluation by enrichment factor (EF) and geo accumulation Index (Igeo) Senses Sci. 2 (3) : 94-97.
- Barbieri, M., Sappa, G., Vitale, S., Parris, B., Battistel, M. (2014). Soil control of trace metals concentrations in landfill: A case study of the largest land fill in Europe, Malagrotta, Rome. Journal of geochemical exploration, 143:146-154.
- Basta, N. T., Ryan, J. A., Chaney, R. L. (2005). Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. Journal of Environmental Quality,34:49–63.
- Bianchini, F., Pascali G., Campo, A., Orecchio, S., Bonsignore, R., Blandino, P., Pietrini, P. 2015. Elemental contamination of an open-pitmining area in the Peruvian Andes. Int J Environ Sci Technol; 12(3):1065–1074.
- Dimitrijevic, M. D, Nujkic, M. M, Alagic, S. C, Milic, S.M., Tos S.B. (2016). Heavy metal contamination of top soil and parts of peach-tree growing at different distances from a smelting complex. Int. J. Environ. Sci. Technol.13:615–630.
- Emmerson, R. H. C., O’Reilly-Wiese, S. B., Macleod, C. L., Lester, J. N. (1997). A multi variate assessment of metal distribution in intertidal sediments of

- the Black Water Estuary, UK. *Marine Pollution Bulletin*, 34: 960–968.
- GIPME (Global Investigation of Pollution in the Marine Environment) (1999). *Guidance on assessment of sediment quality*; IOCeUNEPeIMO, 23 pp.
- He, Z. L., Yang, X.E., Stoffella, P.J. (2005). Trace elements in agro ecosystems and impact on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 125-140.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue, *Geoderma*, 122:143-49.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). “Trace elements in soils and plants,” CRC Press New York, 1: 30.
- Kuo, S., Heilman, P. E., Baker, A. S. (1983). Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a coppers melter. *Soil Science*, 135:101–109.
- Lee, C. L., Fang M. D., Hsieh M. T. (1998). Characterization and distribution of metals in surficial sediments in Southwestern Taiwan. *Marine Pollution Bulletin*, 36: 464–471.
- Martin, J. M., Whitfield M. (1983). The significance of the River in put of chemical elements to the ocean. In: Wong, C.S.,Boyle, E., Brul, K.W., Burton, J.D., Goldberg, E.D. (Eds.), *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, NewYork, 265–296.
- Mingorance, M. D., Valdés, B., Olivioa, S. R. (2007). Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environment International*,33: 514–520.
- Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A. (2010). Heavy metals in plants: phytoremediation: plant is used to remediate heavy metal pollution. *AgricBiol J N Am*,1:40–46
- Müller, G. (1981). DieSchwer metal belastung der sedimentedes Neckarsundseiner Nebenflusse: eine Bestandsaufnahme. *Chem. Ztg*.105: 157–164.
- Nodberg, G. F. (1996). Current issues in low-dose cadmium toxicology; nephro toxicity and carcinogenicity, *Environ. Sci.* 4, 133-147.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2003). Composition of the continental crust. *Treatise Geo chem*, 3:1-64.
- Ryan, J.D., Windom, H.L. (1988). A geochemical and statistical approach for assessing metal pollution in coastal sediments. *Metals in Coastal Environments of Latin America*. Springer, Berlin Heidelberg, 47–58.
- Sutherland, R. A., Tolosa, C. A., Tack, F. M. G., Verloo, M. G. (2000). Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in back ground and anthropogenically impacted roadside areas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 38: 428–438.
- Taha, K. K., Shmou, M. I., Osman, M. H., Shayoub, M. H. (2013). Soil-Plant transfer and accumulation factors for trace elements at the blue and white Niles. *Journal of Applied and Industrial Sciences*;1 (2): 97-102.
- Tessier, A., Campbell, P.G., Bisson, M. (1979).

- Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*; 51: 844–851.
- Uyar, G., Avcil, 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.
- Vural, A. (2014). Trace/Heavy metal accumulation in soil and in the shoots of Acacia Tree, Gümüşhane –Turkey. *Bulletin of MTA*, 148: 85-106
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology International Scholarly Research Network*. article ID 402647.
- Yıldız, N. (2003). Toprak kirletici ağır metaller ve toprak bitki ilişkileri. I. Ulusal Çevre Sempozyumu. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü Erzurum.
- Yılmaz, H. (2019). <http://www.pusulagazetesi.com.tr/zonguldakin-kimyasal-haritasi-124595-haberler.html>
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E. S. (2006). Multi variate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Cent, China. *Science of Total Environment*, 355:176–186.