

Çayeli Bakır Yatağı Çevresindeki Toprak ve Bitkilerde Mevsimsel Değişimlerin İstatistiksel Olarak Belirlenmesi

Application of Statistical Methods to Determine Seasonal Variations of Metals in Soils and Plants Around A Copper Deposit in Çayeli, Turkey

Gülten YAYLALI-ABANUZ, Necati TÜYSÜZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, TRABZON

Geliş (received) : 30 Mart (March) 2012

Düzeltilme (revised) : 02 Temmuz (July) 2012

Kabul (accepted) : 10 Temmuz (July) 2012

ÖZ

Çalışma sahası Türkiye'nin kuzeyinde bulunan Karadeniz Tektonik Birliği'nin doğusunda yer almaktadır. Doğu Avrupa'dan başlayıp, Orta Asya'dan Pasifik'e kadar uzanan Alp-Himalaya metalojenik kuşağının bir parçası olan Karadeniz Tektonik Birliği, çok sayıda ve farklı tiplerde ekonomik cevherleşmeye ev sahipliği yapması nedeniyle dünyadaki sayılı bölgelerden biridir. Çayeli Bakır (Cu) yatağı Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki en büyük yataklardan biridir. Dolayısıyla çalışma sahasındaki kayalar yüksek konsantrasyonlarda cevher elementleri içermektedir. Bu kayalardan türeyen topraklar ve bunların üzerinde yetişen çay bitkileri de yüksek element konsantrasyonuna sahiptir. Toprakların ve üzerinde yetişen bitkilerin element konsantrasyonlarının mevsimlere bağlı olarak değişim gösterip göstermediğinin belirlenmesini amaçlayan bu çalışmada, 2005 yılının ilkbahar ve sonbahar dönemine karşılık gelen nisan ve ekim aylarında örnekleme yapılmış ve alınan örnekler ana (Mn, Al, Fe, Na, Ca, K, Mg ve P) ve eser (As, Cd, Co, Cu, Hg, Pb ve Zn) elementler için analiz edilmiştir. Elde edilen verilere lineer diskriminant analizi uygulanmıştır. Mahalanobis mesafesi sonuçlarından toprak ve bitki örneklerinin element konsantrasyonlarının iki mevsimde önemli değişiklik gösterdiği görülmüştür. Topraklardaki kirlilik, kirlenme indeksi ve birleştirilmiş kirlenme indeksi kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonuçları topraklarda yüksek konsantrasyonlarda Cd, As, Pb, Zn, Mn, Cu, Co ve Hg değerlerini göstermektedir. Diğer elementler topraklardaki normal seviyelerde olduğu için değerlendirmeye alınmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Çay, Çayeli bakır yatağı, Mevsimsel değişim.

ABSTRACT

The study area is located at the southern part of the Black Sea Tectonic Unit in northern Turkey. This unit which is a part of the Alpine-Himalayan metallogenic belt extending from Eastern Europe through Central Asia to the Pacific region hosts several types of economic mineralization. Çayeli copper deposit is one of the biggest deposits in the Eastern Black Sea region. Therefore, the host rocks in the study area contain high concentrations of various ore elements. Soils derived from the ore-containing rocks and tea plants growing on these soils may also contain high element concentrations. In order to better understand the seasonal variations, soil and tea leaf samples were collected during two seasons (April 2005, October 2005) and analyzed for major elements (Mn, Al, Fe, Na, Ca, K, Mg, and P), and trace elements (As, Cd, Co, Cu, Hg, Pb, and Zn). Linear discriminant analysis was performed on the soil and plant data of the study area. Mahalanobis generalized distance of both soil and plant samples showed that there was a large difference in the concentration level of two season's data. Contamination in soils was qualified with pollution index and integrated pollution index. Results of analysis yield that soils are characterized by high concentrations of Cd, As, Pb, Zn, Mn, Cu, Co, and Hg. Since concentrations of other elements do not exceed the permissible levels they are not evaluated.

Key Words: *Tea, Çayeli copper deposit, Seasonal variation.*

GİRİŞ

Topraklar eser elementler için havzalar olarak kabul edilir. Bundan dolayı da elementlerin çevredeki döngüsü için önemli rol oynadıkları düşünülür. Toprakların metal içeriği, insan aktivitelerinden ve doğal süreçlerden kaynaklanan metallerin toplamıdır (Loska vd., 2003a,b). Topraktaki kimyasal bileşenlerin konsantrasyonları çevrede bulunan maden yataklarına, ana kayacın alterasyonuna, tarımda kullanılan gübrelere, otomobillerin egzozlarından çıkan gazlara, kömür yakılmasına ve benzeri etkenlere bağlıdır. Madenlerin ve madencilik aktivitelerinin çevreye çok önemli etkileri vardır. Toprak profilinde bölgesel yayılım yanında, toprakların ve üzerinde yetişen bitkilerin çok geniş çaplı kirlenmesine ve metallerin toksik konsantrasyonlara ulaşmalarına neden

olmaktadır (Down ve Stocks, 1977). Dolayısıyla zirai faaliyetlerin yapıldığı alanlardaki metal kirliliği oldukça önemlidir. Ağır metaller toprak ve bitki kirliliğine neden olmakta, daha sonra besin zincirine girerek çeşitli sağlık problemlerine yol açmaktadır. Toprak sadece kirleticiler için jeokimyasal bir havza değil, aynı zamanda kimyasal madde ve elementlerin atmosfer, hidrosfer ve canlılar arasındaki nakline doğal tampon görevi de yapmaktadır (Knox vd., 1999).

Türkiye'de çay bitkisi, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Gürcistan sınırından başlayan ve batıda Fatsa'ya kadar uzanan alan içerisinde yetiştirilmektedir. Sahilden yer yer 30 km kadar içeriye doğru giren, ortalama 8 km derinliğinde olan alan, çay yetiştiriciliği için en elverişli bölge olması nedeniyle birinci sınıf çay

bölgesi olarak kabul edilmektedir. Bahsedilen bölge içerisinde çaycılık, sahilden 400–500 m yüksekliğe kadar birbirine eklenerek yer yer bir çay denizi oluşturmakta ve kimi yerlerde 100 m yükseklikte çay bahçelerinin kurulduğu görülmektedir. Bunun yanında Doğu Karadeniz Bölgesi, Cu-Pb-Zn yatakları açısından Türkiye'nin en büyük potansiyeline sahip metalojenik bir kuşak oluşturmaktadır. Bu kuşak içinde halen işletilmekte olan madenlerin yanı sıra birçok irili ufaklı maden zuhuru mevcuttur. Dolayısıyla bu tür kayaçlar oldukça yüksek değerlerde cevher elementleri içermektedir. Bu tür cevher minerali içeren kayaçlardan türeyen topraklar ve üzerinde üretilen çayların da yüksek element konsantrasyonları içermesi söz konusudur. Ülkemizde çay üretiminin yoğun bir şekilde yapıldığı bölge topografik olarak oldukça engebeli olup, yıllık yağış miktarı 2300.2 mm'dir. Yıl içerisindeki en az yağış nisan ve mayıs, en fazla yağış ise eylül ve ekim ayların da gerçekleşmektedir. Suyu doygun topraklarda toprak çözeltisindeki HCO_3^- ve CO_3^{2-} konsantrasyonlarının artmasına bağlı olarak toprak pH'ı yükselmekte ve bu artışa bağlı olarak metal birikimi meydana gelmektedir. Ayrıca yüksek pH şartlarında bitkiler tarafından element alımı kolaylaşmaktadır. Dolayısıyla mevsimsel değişimlerin ve özellikle bazı mevsimlerde yağmur miktarının artışının, bitkiler tarafından elementlerin alınması üzerinde önemli etkileri vardır. Bu nedenle topraktaki ve dolayısıyla da çay bitkisindeki elementlerin farklı mevsimlerde farklı konsantrasyonlarda olması beklenmektedir. Bu çalışmanın amacı, Çayeli-Madenköy yatağı çevresindeki topraklarda madenden kaynaklı kirlenmelerin belirlenmesi ve çeşitli istatistiksel yöntemler kullanılarak elementlerin toprakta

ve çay bitkisinde mevsimsel olarak değişip değişmediğinin saptanmasıdır.

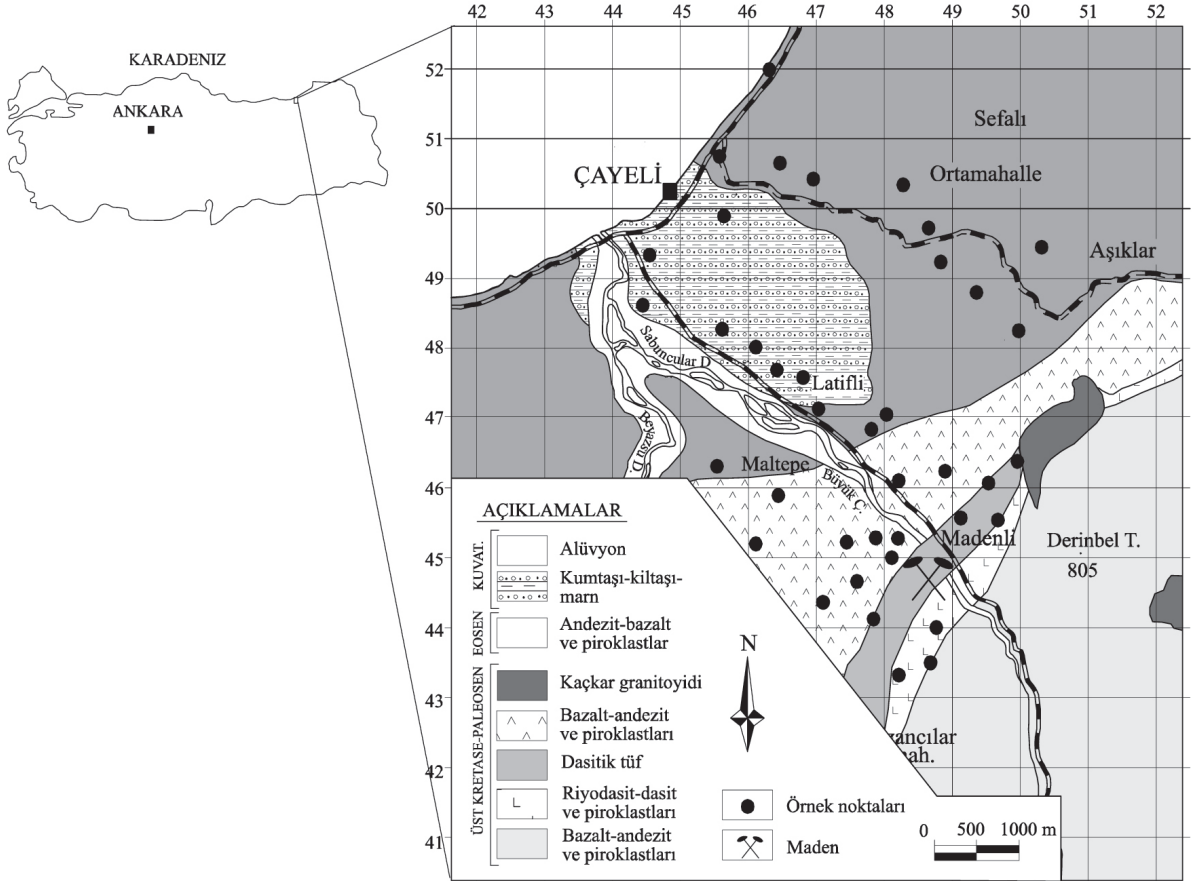
MATERYAL VE METODLAR

Çalışma Sahası

Çayeli-Madenköy sahası Rize iline bağlı Çayeli ilçesinin güneyinde yer almaktadır (Şekil 1). Arazi çok engebeli olup, yüksek tepeler ve derin vadiler görülür. Bölgedeki en önemli akarsular Sabuncular Dere, Beyazsu Dere ve Büyük Dere'dir. Bölgede çay bahçeleri geniş yer kaplar. Ayrıca kestane, gürgen, kızılğaç ve orman gülleri oldukça yaygındır.

Balkanlardan Himalayalara kadar uzanan ve yaklaşık 5000 km uzunluğundaki bir metalojeni kuşağı içinde yer alan Doğu Karadeniz Bölgesi bir maden provensi özelliğinde olup, Türkiye'nin en önemli Cu-Pb-Zn kuşağını içermektedir. Bölgede değişik parajenezlerde volkanik malzeme eşlikli masif sülfid zenginleşmeleri, skarn ve damar tipi maden yatakları mevcuttur (Tüysüz, 1995; Akçay ve Tüysüz, 1997; Akçay ve Arar, 1999; Tüysüz ve Akçay, 2000).

Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Üst Kretase volkanizması son derece yaygın olup, çok geniş alanlarda izlenebilen yüzeylenmeler verir. Bu volkanizma dört ayrı evrede ardalanmalı asit ve bazik karakterli olarak gelişmiştir. Volkanizmanın ilk evresinde Alt Bazik Seri olarak adlandırılan bazik kayaçlar, bunların üzerine asitik volkanizmanın ilk ürünleri olan dasitik ve riyolitik kayaçlar, daha üstte Üst Bazik Seri olarak adlandırılan bazalt ve andezitler ve bu birimlerin üzerine de Üst Kretase volkanizmasının son ürünleri olan ve daha dar alanlarda izlenen asitik volkanikler gelişmiştir.



Şekil 1. Çalışma sahasına ait genel jeoloji haritası (Çuvalcı vd., 1997'den değiştirilmiştir) ve örnek noktaları.

Figure 1. General geological map of the study area (modified after Çuvalcı et al., 1997) and sampling locations.

Çalışma konusunu oluşturan Çayeli madeni polimetalik bir sülfid cevherleşmesidir. Hâkim cevher minerali pirittir. Cevherleşme asidik piroklastları oluşturan denizaltı volkanik faaliyetinin en son safhasındaki hidrotermal eriyik ve gazlara bağlı olarak oluşmuştur. Cevherleşme, asidik piroklastların meydana getirdiği büyük bir antiklinalin kenarında yer alır. Cevher kütlesi uzun eksenli 500 m, kısa eksenli 50–100 m olan KD-GB doğrultulu ve 50–80 KB eğimli bir şekil gösterir (Nebioğlu, 1975).

Yatakta siyah cevher, sarı cevher ve ağsal cevher olmak üzere üç ayrı tip cevherleşme gözlenmiştir. Siyah cevher pirit taneleri ve iri taneli sfaleritik matriksten oluşmaktadır. Cevher masif, kırıntılı ve boşluklu yapıdadır. Sarı cevher başlıca yuvarlak şekilli pirit kristallerinden oluşur. Pirit, sfalerit ve kilden oluşan bir matriks içinde bulunur. Ağsal cevher ise masif merceğin tabanında yer alır ve üç ayrı şekilde bulunur. Bunlar piritli damarcıklar, kalkopiritli damarcıklar ve taban ağsal cevheridir. Masif

cevherin ve altındaki saçınımlı cevherin tenörü % 3.7 Cu, % 5.9 Zn ve % 0.3 Pb şeklinde olup, rezerv 10.6 milyon tondur (Akçay ve Arar, 1999).

Analitik Yöntem

Maden sahası ve çevresindeki toprak ve üzerinde yetişen çay bitkilerinden nisan ve ekim aylarında 39 noktadan örnek alınmıştır (Şekil 1). Toprak örnekleri, çay bitkisinin yapraklarının alındığı ocakların altından, toprağın yaklaşık 25 cm derinliğine karşılık gelen B zonundan alınmıştır. Örnekleme yapılırken el burguları kullanılmış ve alınan örnekler kâğıt torbalara konularak laboratuvara taşınmıştır. Örnekler laboratuvarlara getirildikten sonra oda sıcaklığında kurutulmuş ve agat havan yardımıyla öğütülmüştür. 0.177 mm'lik eleklerden geçirilen örnekler paketlenerek analiz edilmek üzere Acme laboratuvarlarına (Kanada) gönderilmiştir. Burada örneklerden 1 gram alınarak 1 saat süreyle 6 mL (2-2-2) HCl-HNO₃-H₂O çözeltisiyle 95 C° sıcaklıkta çözündürülmüş ve ICP-ES & MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi) tekniği ile analiz edilmiştir. Laboratuvara getirilen yaprak örnekleri ise saf su ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında yaklaşık 1 hafta kurutulmuştur. Daha sonra fırınlarda içerdiği nemin alınmasına yönelik olarak 70-80 C° sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Nemi alınan örnekler, öğütücüler yardımıyla öğütülmüş ve 0.177 mm'lik elekten geçirilerek elek altında kalan örnekler paketlenerek analiz edilmek üzere Acme laboratuvarlarına gönderilmiştir. Bu laboratuvarlarda çay bitkisi örneklerinden 1 gram alınmış ve bunlar 2 mL HNO₃ çözeltisi içinde 1 saat bekletilmiştir. Daha sonra 6 mL (2-2-2) HCl-HNO₃-H₂O çözeltisine alınmış ve burada

95 C° sıcaklıkta 1 saat çözündürüldükten sonra ICP-ES & MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi) tekniği kullanılarak toplam 38 element için analiz edilmiştir.

Veri Ön İşlemleri

İstatistiksel çalışmalara geçmeden önce tüm veriler aşağıdaki şekilde standardize edilmiş ve daha sonraki çalışmalar elde edilen yeni değerlere göre yapılmıştır.

$$hr = X_{\max} - X_{\min} / 2 \quad (1)$$

$$cv = X_{\max} + X_{\min} / 2 \quad (2)$$

burada hr ; yarı aralık, cv ; merkezi değer, X_{\max} ve X_{\min} her bir değişkenin maksimum ve minimum değerleridir. Daha sonra tüm X_i değişkenleri aşağıdaki şekilde standardize edilerek z_i değerleri bulunur:

$$z_i = (X_i - cv) / hr \quad (3)$$

Bu dönüştürme işlemi istatistiksel analizler uygulanmadan önce verileri homojenize etmeye yarayan en kullanışlı tekniktir (Moreda- Pineiro vd., 2002).

Lineer Diskriminant Analizi (LDA)

Diskriminant analizinin amacı örnek gruplarını en iyi şekilde ayırtlayan ve değişkenlerin doğrusal bir fonksiyonu olan yeni değişkenler belirlemektir (Tüysüz ve Yaylalı-Abanuz, 2005). Bu değişkenler daha sonra herhangi bir gruba ait olmayan örneklerin sınıflandırılmasında kullanılır (Cooley ve Lohnes, 1971). Daha önce yapılan birçok çalışmada diskriminant analizi kullanılarak topraklarda, sedimanlarda ve sularda madencilikten ve endüstriyel çalışmalardan

kaynaklanan kirleticilerin antropojenik katkıları belirlenmeye çalışılmıştır (Rahta ve Venkataraman, 1997; Rahta ve Sahu, 1993).

Diskriminant analizi, tanımlanan gruplar arasında ayrımı yapacak iki ya da daha fazla bağımsız değişkenin lineer kombinasyonunun türetimini kapsamaktadır. Bu analiz sonucunda grupları birbirinden ayırmaya yarayan fonksiyon bulunur ve hesaplanan fonksiyonlar yardımıyla yeni gözlenen bir birim, hatası minimum olacak şekilde gruplardan herhangi birine yerleştirir.

Diskriminant fonksiyonunu bulmak için kullanılan yöntemlerden birisi regresyon yöntemidir. Doğrusal diskriminant fonksiyonu genel olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$R = b_{0i} + b_{1i}x_1 + b_{2i}x_2 + \dots + b_{mi}x_m \quad (4)$$

Bu fonksiyondaki i ; grup numaralarını, b_{mi} ; doğrusal bileşenleri, b_{0i} ise sabit değeri gösterir. Grupların birbirinden ayrılması gruplar arasındaki farklılığı maksimum yapan bir ayırma fonksiyonu ile mümkün olur. Bunun için aşağıdaki gibi ortak bir ayırma fonksiyonu belirlenir:

$$R = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_mx_m \quad (5)$$

İki değişkenli A ve B grubu için ayırma fonksiyonu şu şekildedir:

$$R_A = b_{0A} + b_{1A}X_{1A} + b_{2A}X_{2A} \quad (6)$$

$$R_B = b_{0B} + b_{1B}X_{1B} + b_{2B}X_{2B} \quad (7)$$

İki grup arasındaki ayrımın önemli olup olmadığını test etmek için grup ortalamaları arasındaki Mahalanobis uzaklığı (D^2) kullanılır:

$$D^2 = \left[\bar{A}_i - \bar{B}_i \right] \left[S_p^{-2} \right]^{-1} \left[\bar{A}_i - \bar{B}_i \right] \quad (8)$$

Sonuçta her grup için hesaplanan diskriminant skorları diskriminant fonksiyonu çizgisi boyunca çizilebilir ve diskriminant skor indeksi R_0 , diskriminant fonksiyon çizgisi boyunca 1. grup ve 2. grubun merkezleri arasındaki mesafenin tam ortasını gösteren noktadan bulunabilir. Eğer noktalarda üst üste gelme var ise bu durumda yanlış sınıflama hatası hesaplanmalıdır. Üst üste binme küçük ise bu durumda gruplar ideal bir şekilde ayrılmış demektir. Her grup için hesaplanan diskriminant skorları diskriminant fonksiyon çizgisi boyunca grafiğe aktarılır. Grafiğin düşey ölçeği hesaplanmış skoru, yatay ölçeği diskriminant fonksiyon çizgisinin üzerindeki örnek skorların izdüşümlerini göstermektedir. R_0 diskriminant indeksi, diskriminant çizgisi boyunca 1. ve 2. grup merkezlerinin arasındaki mesafenin orta noktasına denk gelmektedir.

TARTIŞMA

İstatistiksel çalışmalar SPSS 10.0 ve Statistica programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Toprak ve bitki örneklerinin içerdiği elementlere ait temel istatistiksel parametreler Çizelge 1'de verilmiştir. Elementlerin çoğu geniş bir dağılıma sahiptir. Buna örnek olarak nisan ayındaki konsantrasyonu 64-3468 mg/kg, ekim ayındaki konsantrasyonu 74-5976 mg/kg arasında değişen ve ortalaması sırasıyla 1053 mg/kg ve 1249 mg/kg olan Mn verilebilir. Benzer değişkenlik Co, Cu, Hg, Pb, Zn elementlerinden de elde edilmiştir.

Her iki döneme ait toprak örnekleri kuvvetli asidikten orta dereceli asidiğe kadar değişen özellikler sergilemektedir. 1. sürgün dönemine

Çizelge 1. Nisan ve ekim aylarında alınan toprak ve bitki örneklerine ait verilerin temel istatistiksel parametreleri (St.S. Standart sapma; Veriler Yaylalı-Abanuz, G., Tüysüz, N., 2009'dan alınmıştır).

Table 1. Basic statistical parameters of soil and plant samples collected in April and October (St S. Standard deviation) (from Yaylalı-Abanuz, G., Tüysüz, N., 2009).

Elementler	Toprak (Nisan)			Toprak (Ekim)		
	Ortalama	Aralık	St. S.	Ortalama	Aralık	St. S.
As	2.66	0.30-5.30	1.42	2.31	0.10-6.40	1.31
Cd	0.17	0.02-0.65	0.12	0.17	0.03-0.40	0.09
Co	20.67	2.40-36.40	10.13	21.25	1.80-40.00	11.24
Cu	59.58	8.56-163	32.03	59.09	4.22-325	49.49
Hg	51.03	9.00-148	29.90	74.72	7.00-872	135.14
Mn	1053	64-3468	497	1249	74-5976	931
Pb	18.32	3.41-121	19.32	16.16	1.85-53.68	11.31
Zn	96.86	41.30-212	34.53	91.91	40.50-153	20.21
Al	4.93	2.29-7.56	1.57	4.84	1.64-7.54	1.93
Fe	5.41	2.15-7.87	1.58	5.27	1.90-8.25	1.61
Na	0.03	0.00-0.23	0.05	0.05	0.00-0.99	0.16
Ca	0.33	0.01-1.08	0.34	0.30	0.01 - 1.19	0.31
K	0.11	0.03-0.36	0.07	0.13	0.03 - 0.53	0.11
Mg	0.97	0.06-2.23	0.60	0.96	0.07 - 2.76	0.65
P	0.06	0.01-0.23	0.04	0.07	0.02 - 0.41	0.06

Elementler	Yaprak (Nisan)			Yaprak (Ekim)		
	Ortalama	Aralık	St. S.	Ortalama	Aralık	St. S.
As	0.14	0.10 – 0.60	0.10	0.12	0.10 – 0.30	0.05
Cd	0.06	0.02 – 0.12	0.02	0.35	0.03 – 0.20	0.04
Co	0.28	0.10 – 0.70	0.14	0.38	0.10 – 0.80	0.17
Cu	12.72	5.93 – 26.21	3.76	12.72	6.89 – 18.51	2.37
Hg	7.03	5.00 – 16.00	2.65	0.24	5.00 – 39.00	0.05
Mn	1198	354 – 2421	555	1650	659 – 5024	838
Pb	0.97	0.49 – 2.63	0.43	0.58	0.28 – 1.31	0.24
Zn	27.32	17.40 – 47.90	5.66	22.78	16.10 – 30.80	3.69
Al	0.11	0.05 – 0.30	0.05	0.25	0.12 – 0.92	0.16
Fe	0.02	0.01 – 0.06	0.01	0.02	0.01 – 0.05	0.01
Na	0.01	0.00 – 0.02	0.01	0.01	0.00 – 0.02	0.01
Ca	0.39	0.28 – 0.58	0.09	0.58	0.35 – 0.95	0.16
K	1.69	1.25 – 2.56	0.24	2.09	1.04 – 2.84	0.46
Mg	0.15	0.10 – 0.20	0.03	0.24	0.14 – 0.36	0.05
P	0.31	0.25 – 0.45	0.05	0.29	0.19 – 0.356	0.05

ait toprak örneklerinin % 85'i kuvvetli asidik ($\text{pH} \leq 4.5$), % 15'i asidik ($\text{pH} = 4.5 - 5.5$), 3. sürgün dönemine ait toprak örneklerinin % 46'sı kuvvetli asidik, % 53.8'i ise asidiktir.

Mevsimsel Değişimler

Bitkilerin fiziksel ve biyokimyasal aktiviteleri çeşitli etmenlerin etkisi altındadır. Bu etmenlere bağlı olarak bitkinin topraktaki elementleri alımı artar, azalır ya da değişmeden kalır. Bu etmenler, pH, sıcaklık, havalanma, iyonların karşılıklı etkileri, ışık, bitki çeşidi, bitkinin büyüme durumu şeklinde sıralanabilir. Toprak pH'ı toprak içindeki besin maddelerinin ve elementlerin bitkiler tarafından alınması üzerinde etkili olur. Ortam asitleştikçe bazı elementler kolaylıkla hareket edebilmekte ve bitkiler için kullanışlı hale gelebilmektedir. Toprağın asidik şartları toprağın katı fazından bazı elementlerin çözünmesini ve toprak çözeltisinin bu elementler bakımından zenginleşmesini sağlamaktadır (Kabata-Pendias, 2000).

Birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarda özellikle suya doymun topraklarda toprak pH'ının giderek arttığını vurgulamaktadır (Ratha ve Venkataraman, 1997). Özellikle yağışın çok fazla olduğu mevsimlerde su bakımından zengin topraklarda toprağa O_2 difüzyonu ve topraklardan CO_2 çıkışı büyük ölçüde azalmaktadır. Bu da topraklarda CO_2 birikimine neden olmaktadır. Bu ise toprak çözeltisindeki HCO_3^- ve CO_3^{2-} konsantrasyonlarının artmasına ve toprak pH'ının yükselmesine ve metal birikimine neden olmaktadır (Jung ve Thornton, 1997). Dolayısıyla mevsimsel değişimlerin ve özellikle bazı mevsimlerde yağmur miktarının artışının, bitkiler tarafından elementlerin alınması üzerinde önemli etkileri vardır.

Çalışma sahası ve yakın çevresine ait son 41 yılın ortalama yağış değerleri Çizelge 2'de verilmiştir. Sahada en az yağış nisan ve mayıs aylarında, en fazla yağış ise eylül ve ekim aylarında gözlenmektedir.

Çizelge 2. Çalışma sahası ve yakın çevresinde 1970-2011 yılları arasındaki ortalama yağış değerleri (Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2012).

Table 2. Average precipitation values in the study area and its vicinity between 1970-2011 (General Directorate of Meteorology, 2012).

Aylar	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran
Ortalama yağışlı gün sayısı	15.1	14.3	15.8	15.5	15.1	14.6
Aylık toplam yağış miktarı ortalaması (kg/m^2)	212.0	178.1	144.1	93.9	99.1	138.6
Aylar	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık
Ortalama yağışlı gün sayısı	14.4	15.2	15.3	16.2	14.7	15.3
Aylık toplam yağış miktarı ortalaması (kg/m^2)	148.9	182.1	256.8	305.1	251.0	243.2

Çayeli sahasında toprak ve çay bitkisindeki element konsantrasyonlarının mevsimlere göre değişiklik gösterip göstermediğinin belirlenmesi amacıyla nisan ve ekim aylarında alınan toprak ve yaprak örnekleri için lineer diskriminant fonksiyonu bulunmuştur. Toprak örnekleri için belirlenen diskriminant fonksiyonu şu şekildedir:

$$R = 2.25 \text{ Cu} - 8.24 \text{ Pb} - 4.76 \text{ Zn} - 1.26 \text{ Co} + 5.53 \text{ Mn} + 1.07 \text{ Fe} + 52 \text{ As} - 3.82 \text{ Cd} - 1.98 \text{ Ca} + 5.00 \text{ P} + 7.95 \text{ Mg} - 3.96 \text{ Al} + 0.39 \text{ Na} - 2.89 \text{ K} + 1.21 \text{ Hg}$$

R_0 toprak diskriminant indeksi ise 0.0065 olarak bulunmuştur. R_0 'dan büyük değerler nisan ayına ait toprak örneklerini, küçük değerler ise ekim ayına ait toprak örneklerini işaret etmektedir.

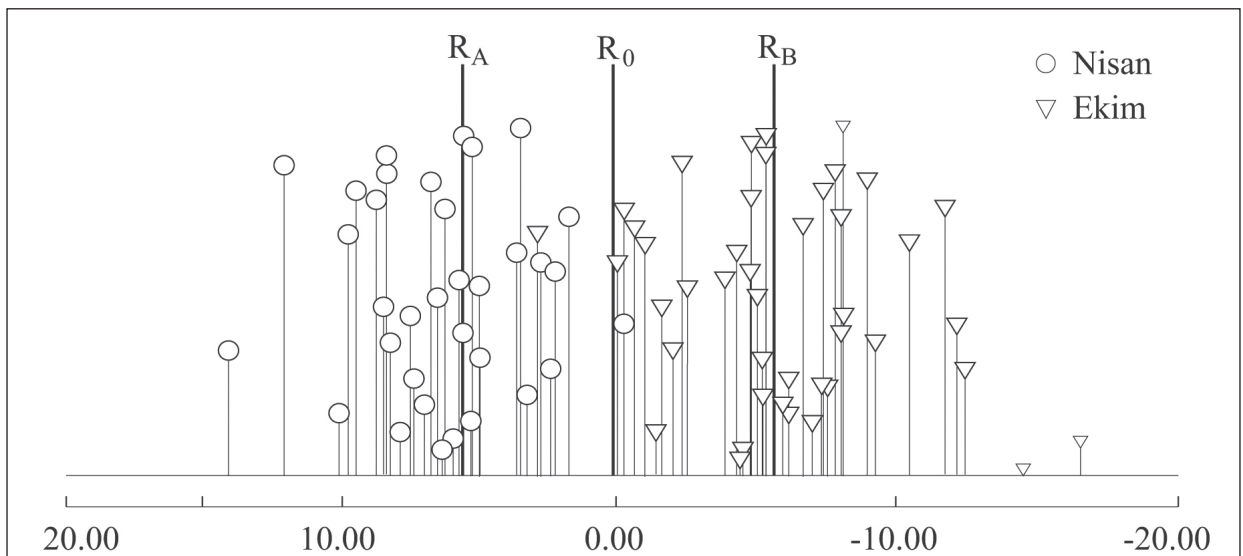
Nisan ayında alınan topraklara ait grup ortalaması R_A 5.67, ekim ayında alınan topraklara ait grup ortalaması R_B ise -5.66 olarak hesaplanmıştır. Ekim ayında alınan toprak örneklerinden bir tanesi nisan ayına ait

toprakların olduğu grupta, nisan ayında alınan toprak örneklerinin bir tanesi ise ekim ayında alınan toprak grubunda yer almaktadır. Bu noktalar diskriminant fonksiyonu tarafından yanlış sınıflandırılmıştır. Sonuçta iki topluluk da birbirlerinden iki örnek dışında iyi bir şekilde ayrılmıştır (Şekil 2).

Nisan ve ekim aylarında alınan toprak örneklerinde 15.25'lik yüksek D^2 değeri bulunmuş, F-değeri 16.17, serbestlik derecesi 15 ve 62 olarak hesaplanmıştır. Buna göre bu fonksiyon anlamlıdır ve ayırtman özelliğe sahiptir. Dolayısı ile bu 2 topluluğu ayırmak için kullanılabilir.

Nisan ayında alınan yaprak örneklerini ekim ayında alınan örneklerden ayıran diskriminant fonksiyonu şu şekildedir:

$$R = -0.63 \text{ Cu} - 2.92 \text{ Pb} - 1.23 \text{ Co} + 2.21 \text{ Mn} + 1.49 \text{ Fe} + 0.99 \text{ As} + 4.33 \text{ Cd} - 3.27 \text{ Ca} + 1.35 \text{ P} + 2.55 \text{ Mg} + 2.07 \text{ Al} - 0.33 \text{ Na} - 5.36 \text{ K} - 0.32 \text{ Hg}$$

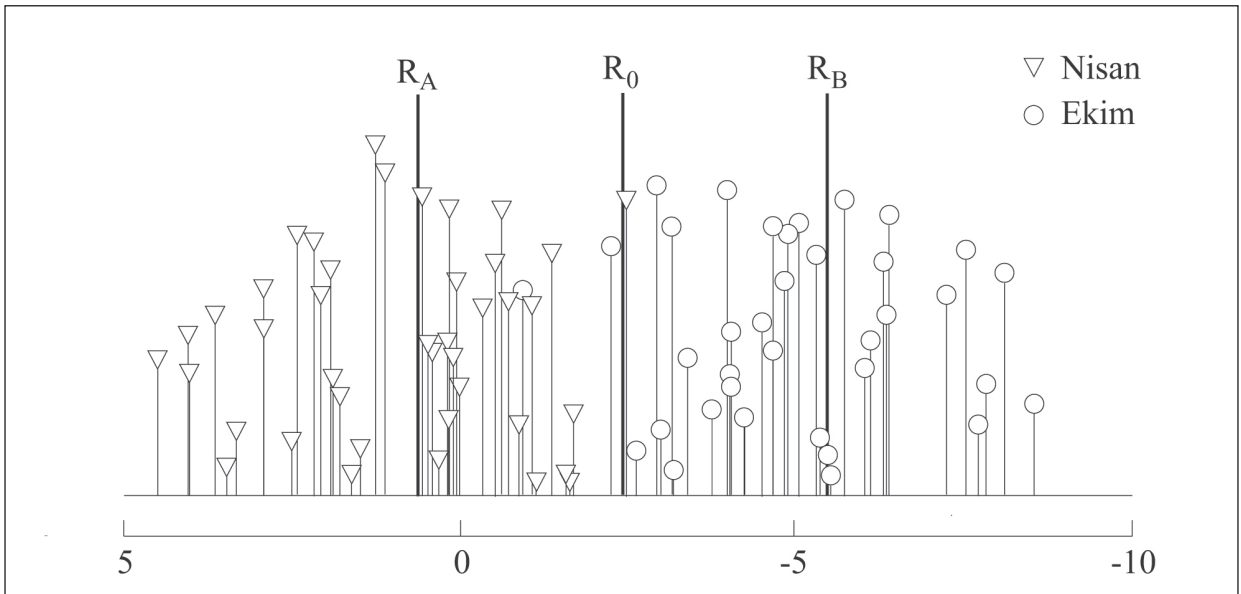


Şekil 2. Toprak örnekleri için diskriminant skor grafiği.

Figure 2. Discriminant score plot for soil samples.

R_0 yaprak diskriminant indeksi -2.42 olarak bulunmuştur. R_0 'dan büyük değerler nisan ayı çay yapraklarını, küçük değerler ise ekim ayı çay yapraklarını işaret etmektedir. Her iki döneme ait yaprak analiz sonuçları birkaç örnek dışında iyi bir şekilde ayrılmışlardır (Şekil 3). Yaprak örneklerine ait Mahalanobis mesafesi (D^2), 5.95 olarak hesaplanmıştır. F değeri 6.31, serbestlik derecesi ise 15 ve 62'dir. Bu değerlere göre bu fonksiyon anlamıdır ve ayırtman özelliğe sahiptir.

Diskriminant analizi sonucunda çay bitkisinin toplandığı 1. ve 3. sürgün dönemlerine karşılık gelen nisan ve ekim aylarında alınan toprak ve yaprak örneklerinin element içeriklerinin farklılıklar gösterdiği sonucu çıkarılabilir. Bu farklılık bölgede özellikle eylül ve ekim aylarında meydana gelen yoğun yağış ve bunun sonucunda toprak ve çay yapraklarındaki element konsantrasyonlarında değişiklikler şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil 3. Yaprak örnekleri için diskriminant skor grafiği.

Figure 3. Discriminant score plot for leaf samples.

Nisan ayında alınan yaprak örneklerinin oluşturduğu grubun ortalaması $R_A = 0.53$, ekim ayında alınan yaprak örneklerinin oluşturduğu grubun ortalaması $R_B = -5.38$ olarak hesaplanmıştır. Ekim ayına ait yaprak örnekleri nisan ayına göre daha geniş bir yayılım sunmaktadır.

Topraklardaki Ağır Metal Kirliliği

Çayeli sahasında madenden kaynaklı toprak kirliliğinin belirlenmesi amacıyla metallere ait kirlenme indeksi ve birleşik kirlenme indeksi değerleri hesaplanmıştır. Kirlenme indeksi değeri şu şekilde elde edilmektedir:

$$PI = C_n / B_n \quad (9)$$

Burada Cn çalışılan elemente ait konsantrasyonu, Bn ise o elemente ait background değerini göstermektedir. Bn değeri olarak topraktaki ortalama konsantrasyonlar kullanılmıştır (Taylor ve McLennan, 1995; Li, 2000).

Topraklardaki ağır metal kirliliğinin belirlenmesine yönelik olarak kullanılan yöntemlerden biri de birleştirilmiş kirlilik indeksidir. Bu değer, her bir örnek için hesaplanan kirlenme faktörlerinin ortalamasını ifade etmektedir. Birleştirilmiş kirlenme indeksi değeri, $IPI \leq 1$ düşük dereceli kirlenmeyi, $1 < IPI \leq 2$ orta derecede kirlenmeyi, $2 < IPI \leq 5$ yüksek derecede kirlenmeyi, $IPI > 5$ çok yüksek derecede kirlenmeyi göstermektedir.

Çayeli sahasından her iki dönemde alınan toprakların içerdiği metallere ait kirlenme indeksi (PI) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'te ayrıca Taylor ve McLennan (1995) ve Li (2000) tarafından belirlenmiş olan ve çalışılan metallerin yer kabuğundaki miktarını

gösteren referans değerler bulunmaktadır. Ayrıca Şekil 4 ve Şekil 5'te her bir elemente ait kirlenme indekslerinin dağılımı verilmiştir. Nisan ayında alınan toprak örnekleri Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Pb ve Zn bakımından orta derecede, As bakımından ise önemli derecede kirlenme göstermektedir. Ekim ayında alınan topraklar ise As, Cd, Co, Cu, ve Zn bakımından orta derecede, Hg ve Mn bakımından ise önemli derecede kirlenme göstermektedir. Topraklarda Pb bakımından düşük derecede kirlenme söz konusudur.

Cu için PI değerleri nisan ayında 0.22 ile 4.18 arasında, ekim ayında 0.11 ile 8.33 arasında değişmekte olup, nisan ayında alınan örneklerin % 49'u orta derecede kirlenmeyi, % 26'sı yüksek derecede kirlenmeyi göstermektedir. Ekim ayında alınan örneklerin ise % 51'i orta derecede kirlenmeyi, % 15'i yüksek derecede kirlenmeyi, % 3'ü ise çok yüksek derecede kirlenmeyi göstermektedir.

Çalışma sahasından alınan örneklerdeki ağır metallere ait IPI değerleri nisan ayı için 0.63 - 2.83 arasında, ekim ayı için 0.77 - 4.22 arasında

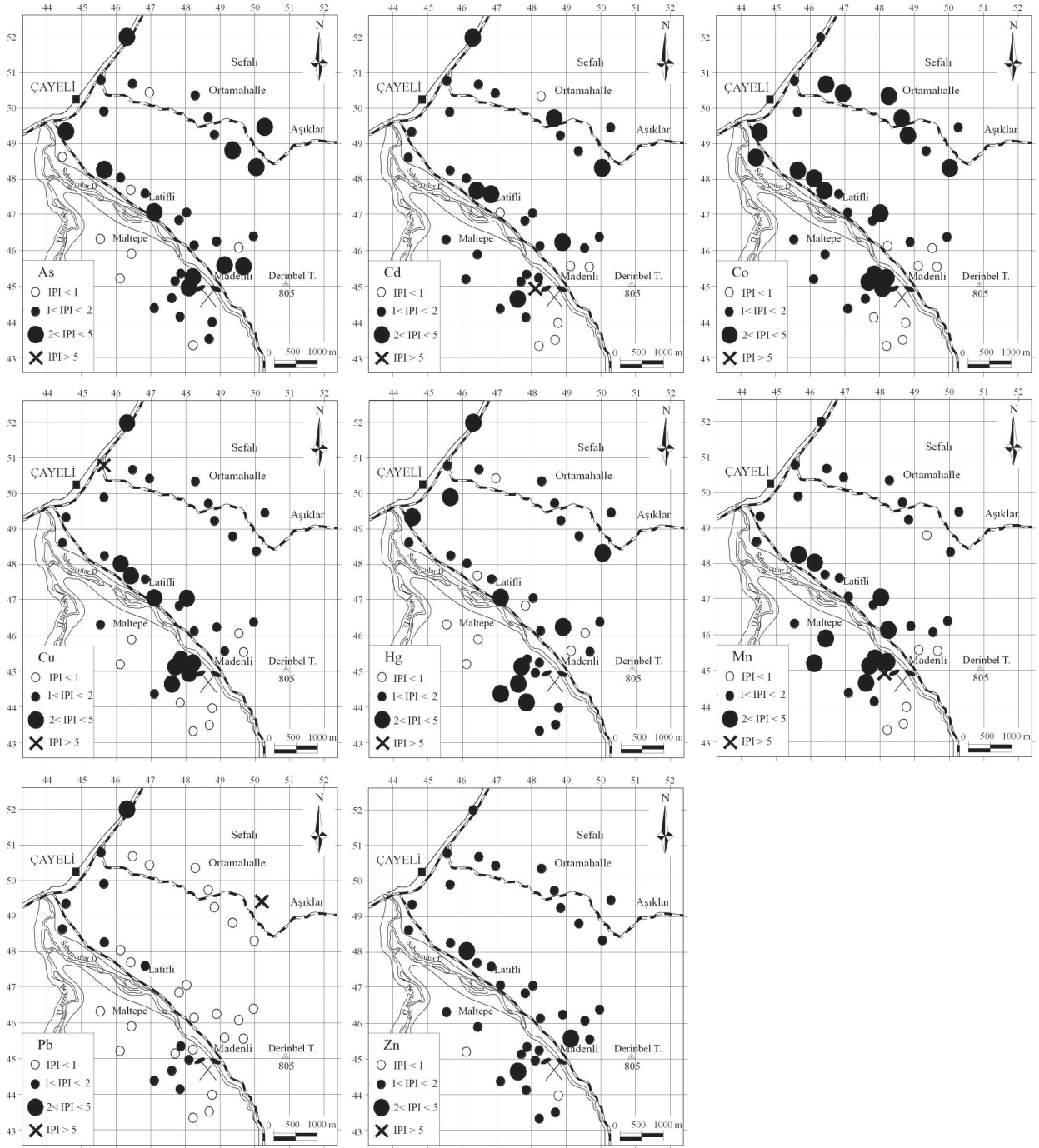
Çizelge 3. Çayeli sahasından alınan toprakların içerdiği metallere ait kirlenme indeksi değerleri.

Table 3. Pollution index values for metals in the Çayeli soils.

Metal	Referans Değer (mg/kg)	Kirlenme İndeksi (PI)			
		Nisan Ekim		Min.-Maks.	Ortalama Min.-Maks. Ortalama
As	1.6	0.19 - 1.66	3.31	0.06 - 4.00	1.44
Cd	0.1	0.20 - 6.5	1.67	0.30 - 4.00	1.66
Co	13	0.18 - 2.80	1.59	0.14 - 3.08	1.63
Cu	39	0.22 - 4.18	1.53	0.11 - 8.33	1.52
Hg	30*	0.30 - 4.93	1.70	0.23 - 29.07	2.49
Mn	580	0.11 - 4.19	1.82	0.13 - 10.30	2.15
Pb	17	0.20 - 7.12	1.08	0.11 - 3.16	0.95
Zn	67	0.62 - 3.17	1.45	0.60 - 2.29	1.37

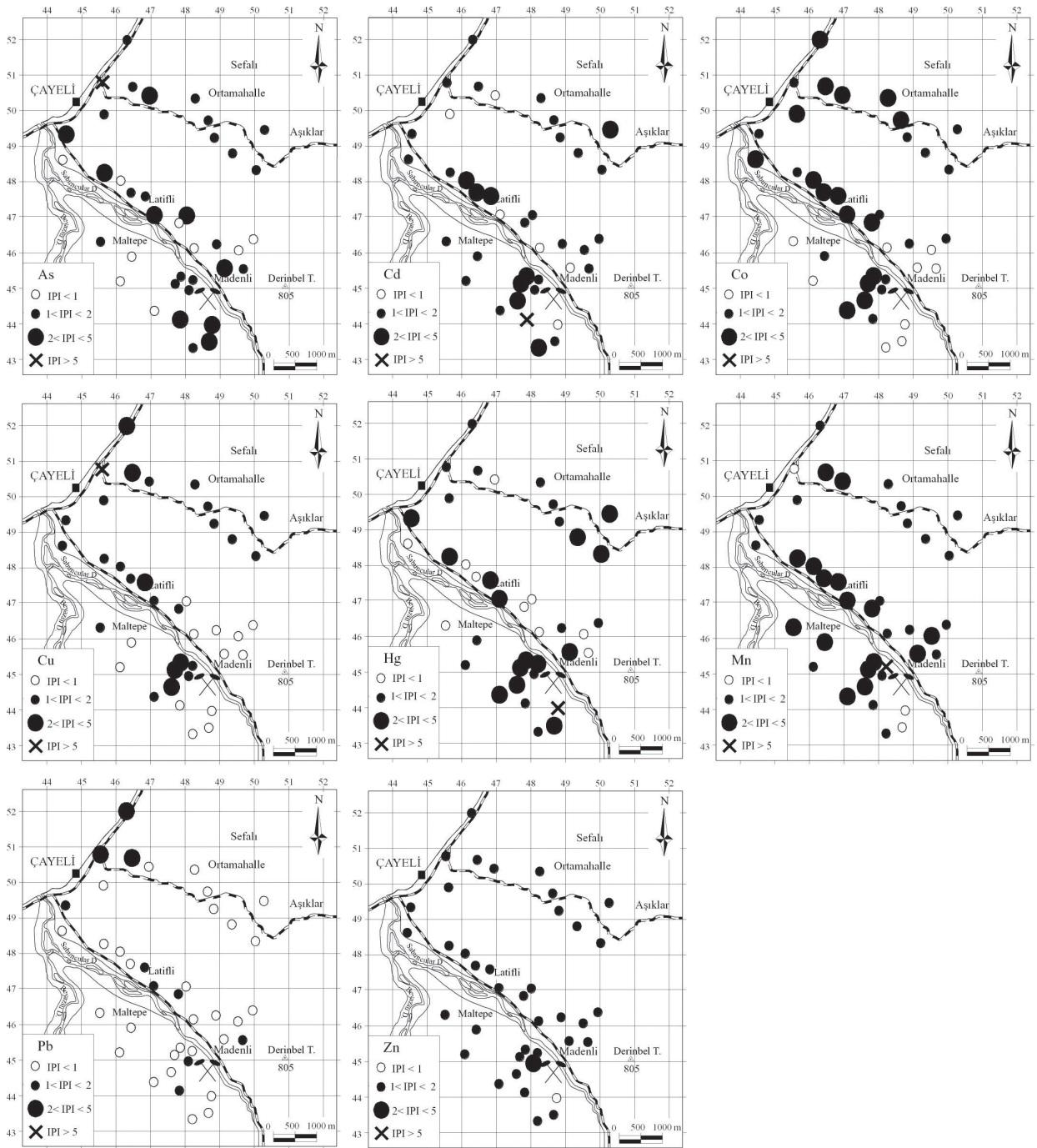
*µg/kg

Yaylalı-Abanuz ve Tüysüz



Şekil 4. 2005 yılı Nisan ayında alınan toprak örneklerindeki metallere ait kirlenme indeksi dağılımı.

Figure 4. Spatial distribution of the pollution index for metals of the soil samples collected in April 2005.



Şekil 5. 2005 yılı Ekim ayında alınan toprak örneklerindeki elementlere ait kirlenme indeksi dağılımı.

Figure 5. Spatial distribution of the pollution index for metals of the soil samples collected in October 2005.

değişmektedir. Nisan ayında alınan toprakların % 16'sının, ekim ayında alınan toprakların ise % 18'inin, IPI değeri 2 - 5 arasında olup, bu değer toprakların ağır metallerce yüksek derecede kirlendiğini göstermektedir. Bu ise Çayeli topraklarının madenden kaynaklı ağır metallere etkilendiğinin bir göstergesidir.

SONUÇLAR

Çayeli sahasından alınan toprak ve çay yaprak örneklerine ait element konsantrasyonlarındaki mevsimsel değişimler lineer diskriminant analizi kullanılarak belirlenmiştir. Mahalanobis mesafesi kullanılarak yapılan diskriminant analizinde hem toprak hem de yaprak örneklerinin element konsantrasyonlarının nisan ve ekim aylarında farklılıklar gösterdiği görülmüştür. Mevsimsel değişimler özellikle de bazı mevsimlerde yoğun yağışın olması toprak pH'sinin değişimine, dolayısıyla da toprak ve bitkilerin element konsantrasyonlarının farklı olmasına neden olmaktadır. Sahadan farklı mevsimlerde alınan toprak ve bitki örnekleri diskriminant analizi ile birkaç örnek dışında çok iyi ayrılmıştır.

Çalışma sahasından alınan topraklar kirlenme indeksi hesaplamalarına dayanılarak sınıflandırılmış ve nisan ayında alınan toprakların As bakımından önemli derecede, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Pb ve Zn bakımından orta derecede kirlendiği, ekim ayında alınan toprakların ise Pb bakımından düşük derecede, As, Cd, Co, Cu ve Zn bakımından orta derecede, Hg ve Mn bakımından ise önemli derecede kirlendiği belirlenmiştir. Yapılan IPI hesaplamaları sonucunda nisan ayında alınan toprak örneklerinin % 16'sının, ekim ayında alınan toprak örneklerinin ise

% 18'inin ağır metallerce yüksek derecede kirlendiği ortaya çıkarılmıştır.

Çayeli sahasının Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki en büyük Cu cevherleşmesine ev sahipliği yapması, bundan dolayı da sahadaki kayaçların cevher elementlerini yüksek konsantrasyonlarda içermesi sonucunda bu kayaçların üzerindeki toprakların da yüksek element konsantrasyonlarına sahip olması kaçınılmaz bir durumdur. Yapılan bu çalışma ile bu durum daha açık bir şekilde ortaya konmuştur. Saha topraklarındaki ağır metal kirliliğinin madenin yanı sıra antropojenik (trafik, zirai faaliyetler, vb.) kaynaklarının da olduğu düşünülmektedir. Dolayısıyla çevre sağlığı kriterleri dikkate alınarak özellikle maden çevresindeki toprakların bitkisel arındırma gibi çeşitli arındırma yöntemlerine ihtiyacı vardır. Aksi halde kirlenmiş topraklardaki ağır metallere yeraltı suyuna karışması ya da üzerinde yetişen bitkiler aracılığıyla besin zincirine girmesi durumunda insan sağlığı açısından oldukça tehlikeli durumların ortaya çıkması kaçınılmaz olacaktır.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Akçay, M., Tüysüz, N., 1997. Murgul Cu Madeni Çevresinde Ağır Elementlerin Yanal Dağılımı ve Çevresel Kirlilik Üzerine Etkileri, Geosound, 30, 725-741.
- Akçay, M., Arar, M., 1999. Geology, Mineralogy and Geochemistry of The Çayeli Massive Sulfide Ore

- Deposits, Rize, NE-Turkey, Mineral Deposits, Processes to Processing, Stanley et.al. (eds), Balkema, Rotterdam. 459-462.
- Cooley, W.W., Lohnes, P.R., 1971. Multivariate Data Analysis. John Wiley and Sons, Inc., New York, 364 p.
- Çuvalcı, F., Yaprak, S., Eroğlu, C.İ., Kuruçelik, M.K., Doksanbir, T., 1997. Çayeli-Fındıklı (Rize) Güney Yöreleri Tahkik Jeokimya Raporu, MTA Yayınları, Ankara, 10298, 644 s.
- Down, C.G., Stocks, J., 1977. Environmental Impact of Mining, Applied Science Publishers, London, 371 p.
- Jung, M.C., Thornton, I., 1997. Environmental Contamination and Seasonal Variation of Metals in Soils, Plants and Waters in the Paddy Fields Around a Pb-Zn Mine in Korea, the Science of the Total Environment, 198, 105-121.
- Kabata-Pendias, A., 2000. Trace Elements in Soils and Plants, 3rd edition, CRC Press, USA, 413 p.
- Knox, A. S., Gamedinger, A. P., Adriano, D. C., Kokla, R. K., Kaplan, D. I., 1999. Sources and Practices Contributing to Soil Contamination, in Bioremediation of Contaminated Soils, American Society of Agronomy., Madison, Wisconsin, USA. 85.
- Li, Y.H., 2000. A Compendium of Geochemistry: from Solar Nabula to the Human Brain. Princeton University Press, New Jersey, USA, 475 p.
- Loska, K., Wiechula, D., Barksa, B., Cebula, E., Chojnecka, A., 2003 a. Assesment of Arsenic Enrichment of Cultivated Soils in Southern Poland, Polish Journal of Environmental Studies, 12, 187-192.
- Loska, K., Wiechula, D., Korus, I., 2003 b. Metal Contamination of farming Soils Affected by Industry. Environment International 30, 159-165.
- Meteoroloji Genel Müdürlüğü, 2012. www.meteor.gov.tr/veridegerlendirme.
- Moredo-Pineiro, A., Fisher, A., Hill, S.J., 2002. The Classification of Tea According to Region of Origin Using Pattern Recognition Techniques and Trace Metal Data. Journal of Food Composition and analysis, 16, 195-211.
- Nebioğlu, T.Y., 1975. Rize-Çayeli-Madenköy Sahasındaki Bakır Yatağına Ait Sonuç Raporu. MTA Yayınları, No: 283, Trabzon.
- Rahta, D.S., Sahu, B.K., 1993. Seasonal Variation of Geochemical Data in Sediment Samples from Two Estuaries in Western India. Indian Journal of Environmental Health 35, 294-300.
- Rahta, D.S., Venkataraman, G., 1997. Application of Statistical Methods to Study Seasonal Variation in the Mine Contaminants in Soil and Groundwater of Goa, India. Environmental Geology, 27, 253-262.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The Geochemical Evolution of the Continental Crust. Reviews of Geophysics., 33, 165-241.
- Tüysüz, N., 1995. Lahanos (Espiye-Giresun) Masif Sülfid Yatağına Ait Cevher Mineralleri ve Dokularının Cevher Oluşumu Açısından İncelenmesi, Geosound, 26, 79-92.
- Tüysüz, N., Akçay, M., 2000. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Altın Yataklarının Karşılaştırmalı İncelemesi. Cumhuriyetin 75. Yıldönümü Yerbilimleri ve Madencilik Kongresi Bildiriler Kitabı, MTA, Sanat Kitabevi, Ankara, 625-645.
- Tüysüz, N., Yaylalı-Abanuz, G., 2005. Jeostatistik-Kavramlar ve Bilgisayarlı Uygulamalar. Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları, No:220, Trabzon, 382 s.
- Yaylalı-Abanuz, G., Tüysüz, N., 2009. Heavy Metal Contamination of Soils and Tea Plants in The Eastern Black Sea region, NE Turkey. Environmental Earth Science., 59, 131-144.

