

## KIRKLARELİ İL MERKEZİNDE YETİŞEN BAZI BİTKİ TÜRLERİNİN ESER ELEMENT ANALİZLERİ

CEMİLE OZCAN<sup>1</sup>

### ÖZET

Bu çalışma Kırklareli ilinde yetişen hasır otu (*Typha latifolia*), defne (*Laurus azorica*) ve karaçam (*Pinus nigra*) örneklerindeki ağır metal birikimi ve biyomonitör özellik göstermeleri üzerine yapılmıştır. Bunun için radyal plazmalı inductive-coupled plazma-optic emission spektroskopisi (ICP-OES) cihazı kullanılmıştır. Bitki örnekleri yaş çözme yöntemi ile analize hazırlanmıştır. Defnede B miktarı, hasır otunda Mn miktarı yüksek derişimde bulunmuştur. Bu çalışma Kırklareli ili için ilk defa yapıldığından özgün niteliktedir.

**Anahtar Kelimeler:** Ağır metal, ICP-OES, *Typha latifolia*, *Laurus azorica*, *Pinus nigra*

### TRACE ELEMENT ANALYSIS OF SOME PLANT SPECIES IN CENTER COUNTRY OF KIRKLARELİ

#### ABSTRACT

This study was grown in the province of Kırklareli straw grass (*Typha latifolia*), laurel (*Laurus azorica*) and pine (*Pinus nigra*) samples show heavy metal accumulation and biomonitring has been done on the property. For this purpose, inductive-coupled plasma-optical emission spectroscopy radial plasma (ICP-OES) equipment was used. Analysis of plant samples were prepared by the method of wet-solving. The amount of B in *Laurus nobilis*, the amount of Mn in straw grass high concentrations was found. This study was done for the first time Kırklareli is the original.

**Keywords:** Heavy metals, ICP-OES, *Typha latifolia*, *Laurus azorica*, *Pinus nigra*

### GİRİŞ

Kırklareli, tarım ve sanayinin en yoğun olduğu illerden biridir (Sanayi daha çok Lüleburgaz ilçesinde yoğunlaşmıştır). Endüstrinin gelişmesine paralel olarak insanlar tarafından sanayi, tarım ve tıpta metallerin kullanımı artmaktadır. Ayrıca, sanayinin çevreye yeterince duyarlı olmaması ve bilinçsizce yapılan tarımdan dolayı kirlilik artmaktadır (Hayes, 1997). Kirlilik, kaynakları bakımından ağır metaller incelendiğinde; Ni, Cd gibi metallerin toksik ve kanserojen olduğu, Mn, Cu, Fe, Zn, B gibi metallerin de biyolojik sistemimiz için gerekli olduğu bilinmektedir (Mertz, 1987). Bakır eser elementinin ise çok küçük miktarı vücut için gerekli olmasına rağmen fazla miktarda alındığında bu metalin vücutta toplanması nedeniyle orta ve uzun dönemde sağlık risklerine neden olmaktadır. Bor, bitkilerde bulunan ve insan beslenmesinde önemli bir eser element olarak düşünülmektedir ve metabolizma için gereklidir (Kelly, 1997). Demir eser elementi, canlı fonksiyonları için gerekli bir eser element olup insan vücudunda toplam 4 g kadar bulunmakta ve eksikliğinde ciddi sorunlarla karşılaşılabilir (WHO, 1996; WHO 2000). Bu sebeplerden dolayı toprak, bitki ve gıda örneklerinde ağır metallerin tayini ve konsantrasyonlarının izlenmesi büyük önem taşımaktadır.

Kadmiyum gerekli olmadığı gibi ppb düzeyindeki küçük konsantrasyonları insan vücuduna çok büyük zararlar vermekle beraber kanserojen özelliklere de sahiptir. Bu nedenle, elementten elemente değişmekle birlikte belirli bir miktardan fazlası küçük derişimlerde de olsa maruz kalındığında zamanla toksik belirtiler gözlenebilmektedir. Kadmiyum oksidasyon reaksiyonlarında serbest radikal gibi

<sup>1</sup> Yrd. Doç. Dr., Kırklareli Üniversitesi, cemilebal.ozcan@kirkklareli.edu.tr

davranarak DNA'da hasara sebep olabilir (Joseph, 2009). Sigara üretiminin ve tüketiminin yoğun olduğu ve metal endüstrilerinde (pil üreten fabrikalar gibi) kadmiyuma maruz kalınabilir (Ferreira v.d., 2007). Jarup ve Akesson özellikle insan sağlığına kadmiyumun zararlarıyla alakalı en iyi literatür bilgiyi sunmuşlar (Jarup ve Akesson, 2008). IARC (1993) grubu kadmiyuma maruz kalındığı zaman insan ve hayvanlarda karaciğer kanserine sebep olduğunu rapor etmiştir (IARC, 1993).

Mangan elementi en az 20 enzim ve proteinin yapısında bulunan ve vücut için gerekli olan bir elementtir. Fakat günlük alımı 10-20 mg' ı geçtiğinde merkezi sinir sistemine zarar verdiği için toksik özellik gösterir (Nadaska v.d., 2012). Bakır elementi kollejen sentezini içeren insan vücudunda 30 enzimden daha fazla bileşenin aktivasyonunda gerekli elementlerdendir. Diğer yandan yüksek konsantrasyonda insan sağlığına kansızlık ve karaciğer tahribiyeti, sindirim rahatsızlığı ve bağırsak tahrişine sebep olacak şekilde yan etkiye sebep olur. Bakır, demir elementine benzer şekilde yağların peroksidi olması ve ileri derecede oksidasyonuna sebep olduğu rapor edilmiştir (Yaman, 2006). Biyomonitör bitkiler eser element analizlerini içeren çevre kirliliğinin indikatörleridir. Yani toksik metallerle kirlenmiş toprakların en ucuz temizleme yöntemleri arasında da metalleri yüksek düzeyde absorplayan bitkilerle temizleme anlamında kullanılan biyotemizleme (bioremediation) büyük bir öneme sahiptir. Son olarak, jeolojik aramalarda da biyomonitör bitkilerin kullanılması yaygındır.

Bu çalışmada sanayinin yoğun olarak bulunduğu Trakya Bölgesinden fabrikaların en az bulunduğu il olan Kırklareli seçilerek burada yetişen bazı bitki türleri incelenmiştir. Bunlardan defne (*Laurus nobilis*) karaçam (*Pinus palustris*) ve hasır otu (*Typha latifolia*) incelendiğinde biyomonitör özellik göstermelerinden dolayı (Kaya v.d., 2010; Coşkun v.d., 2006) araştırmamıza konu teşkil etmiştir. Böylece Trakya Bölgesinde Kırklareli ili için şimdiye kadar böyle bir çalışma yapılmadığından literatüre kaynak kazandırılması ve ilerleyen zamanlarda yapılacak çalışmalara yön verme niteliğinde olması hedeflenmiştir. Bunun için Spektro Arcos Radyal Plazmalı ICP-OES spektroskopisi kullanılarak defne yaprağı, uzun yapraklı dikenli çam ve hasır otunda Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn, Cd, Co, B, S, P, Ca ve Mn tayinleri yapıldı.

## YÖNTEM

### Kullanılan Cihazlar ve Kimyasal Maddeler

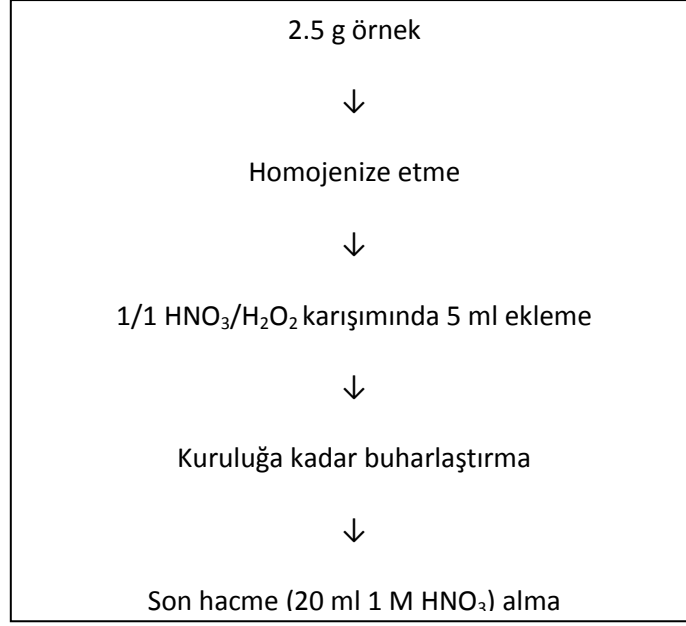
Bitki örneklerindeki metallerin tayini için Kırklareli Toprak ve Su Araştırma Merkezinde bulunan Spektro Arcos Radyal Plazmalı ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde ELGA marka ultra saf su cihazı (18.2 MΩ) kullanılmıştır. Bitki örnekleri etüvde 50 °C'de kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck marka olup hepsi de analitik saflıktadır. Metallerin standartları ise araştırma merkezine alınmış olan standart kit çözeltilerdir.

### Örneklerin Toplanması ve Analize Hazırlanması

Örnekler Nisan ayında şehir merkezi, otogar yanı ve şehir dışı olmak üzere (yol kenarlarından) üç bölgeden toplandı. Toplanan bitki örnekleri önce musluk suyu sonra ultra saf su kullanılarak yıkandı. 60°de etüvde kurutulduktan sonra homojenize hale getirildi. Nitrik asit hidrojen peroksit karışımında yaş metotla analize hazırlanan bitki örneklerinin metal analizleri Radyal Plazmalı ICP-OES cihazıyla yapıldı.

Yaş metotla çözme işlemi yapılırken 2.5 g alınan örneklerin üzerine 5 ml 1/1 HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışımı eklenerek kapalı ortamda 24 saat bekletildi. Örnekler ısıtıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve 1 M nitrik asitle 20 ml son hacme tamamlandıktan sonra ICP-OES cihazıyla analizi yapıldı. Çözme işlemi yapılırken çalışma kaplarından, kullanılan çözeltilerden ve ortamdaki gelebilecek olası kirliliği ortadan kaldırmak için örnekle birlikte kör (blank) de hazırlandı.

Örneğin analize hazırlanma basamağı şekil 1' de, cihazın özellikleri ve optimum tayin koşulları Tablo 1' de verilmiştir.

**Şekil 1:** ICP-OES için Örnek Hazırlama Basamağı.**Tablo 1:** ICP-OES cihazının optimum koşulları.

Spectro Arcos Radyal Plazma	
Plasma Power	1500
Pump Speed	30 rpm
Coolant Flow	12.0 L/min
Auxiliary Flow	0.8 L/min
Nebulizer Flow	0.8 L/min

**Tablo 2:** ICP-OES cihazının tayini yapılan bazı elementlerin dalga boyları.

Element	Dalga boyu	Element	Dalga boyu
Ca	396.847	B	249.773
Mg	279.553	Co	228.616
Na	589.503	Cr	267.716
K	766.403	Fe	259.941
Mn	257.611	Cu	324.754
Zn	213,856		

**Tablo 3:** Bitki örneklerinin metal derişimleri.

Toplanan örnekler	Hasır otu	Karaçam	Defne
Eser elementler (ppm)			
Na	853 ±112	102±11	168±9
K	11122±853	2860±159	10040±156
Mg	675±76	977±32	510±2

Ca	5565±540	3421±271	8586±119
Mn	516±93	27.4±6.6	15.3±0.1
Fe	24.4±2.1	49.2±1.5	21.0±1.2
Cu	3.12±0.19	1.64±0.15	4.29±0.05
Zn	11.4±1.1	11.9±1.5	18.3±0.4
B	12.7±2.5	13.0±0.5	21.9±0.1
P	1135±105	449±19	1097±30
S	906±62	500±36	1041±16
Cr	0.37±0.11	0.55±0.17	0.21±0.08
Co	Nd	Nd	Nd
Cd	Nd	Nd	Nd

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Genellikle bitkilerin elementel oranları onların yetiştiği toprak, hava ve besleyici çözeltiler gibi ortamlarının kimyasal bileşimini yansıtır. Bu nedenle bazı ülkeler çevre ve gıda kalitesini izlemek için bitki analizlerinin takibini yasal zorunluluk haline getirmiştir (Yaman, 2008).

Elementlerin her biri bitki örneklerinde ve bitkilerin yetiştiği toprakta ayrı ayrı analiz edilmiş ve aralarındaki göreceli bolluk grafiklendirilerek şekil 2'den Şekil 13'e kadar gösterilmiştir. Bitki örneklerindeki metal konsantrasyonları tablo-3' de verilmiştir.

Coşkun ve arkadaşları (2006), çam örnekleri üzerine yapmış oldukları "Trakya bölgesinde yetişen karaçam (Pinus nigra L.) kabuklarında" As, Cd, Cu, Pb ve Zn tayini yaparak verilerin çevre kirlenmesinde kullanılabilme olasılığını araştırmışlardır. Bu çalışmada kabuklarda bulunan ortalama Pb (12.9), Cd (0.16), Zn (15.2) ve Cu (6.92) derişiminin çok büyük olmadığı görülmüş ise de 0.68 ppm' e varan Cd ve 46.7 ppm'e varan Cu düzeylerine de rastlanılmıştır (Coşkun, v.d., 2006). Bizim çalışmamızda ise Cd tayin sınırının altında, Cu ise defnede 4.29 ppm olarak bulunmuştur.

Kaya ve arkadaşları (2010), sanayi bölgelerinde farklı alanlardan toplanan Pinus nigra L. bitkisinde Pb, Cd ve Cu analizini FAAS ile yapmışlar ve Cu miktarını 1.6-4.1 mg/kg arasında tayin etmişler (Kaya, v.d., 2010).

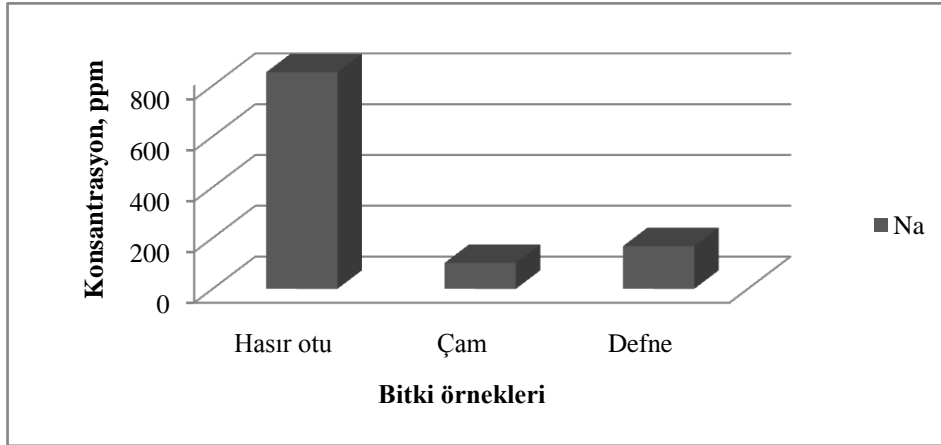
Saygıdeğer Demir ve Serindag (2006) azometin bileşimini kullanarak UV-Vis'de bor miktarını beyaz üzümde 1.48-9.51 ppm, kırmızı üzümde 0.59-9.09 ppm arasında tayin etmişler (Saygıdeğer Demir ve Serindag, 2006). Yapmış olduğumuz çalışmada B miktarı defnede 21.9 ppm, hasır otunda 13.0 ppm ve çamda ise 12.7 ppm olarak tespit edilmiştir.

Rykowska ve Wasiak (2008) Polonya'da akça ağaç bitkisinde Hg, Cu, Fe, Mn, S ve Zn yi çalışmışlar. Temizlenmiş örneklerinde Hg konsantrasyonunu 0.22-0.50 mg/kg, Cu konsantrasyonunu 2.1-16.1 mg/kg, Fe konsantrasyonunu 58.2-254.8 mg/kg, Mn konsantrasyonunu 10.5-23.2 mg/kg, Zn konsantrasyonunu ise 6.9-154.3 mg/kg arasında bulmuşlardır (Rykowska ve Wasiak, 2011). Yaptığımız çalışmada hasır otunda 516 ppm Mn düzeyi tespit edilmiştir.

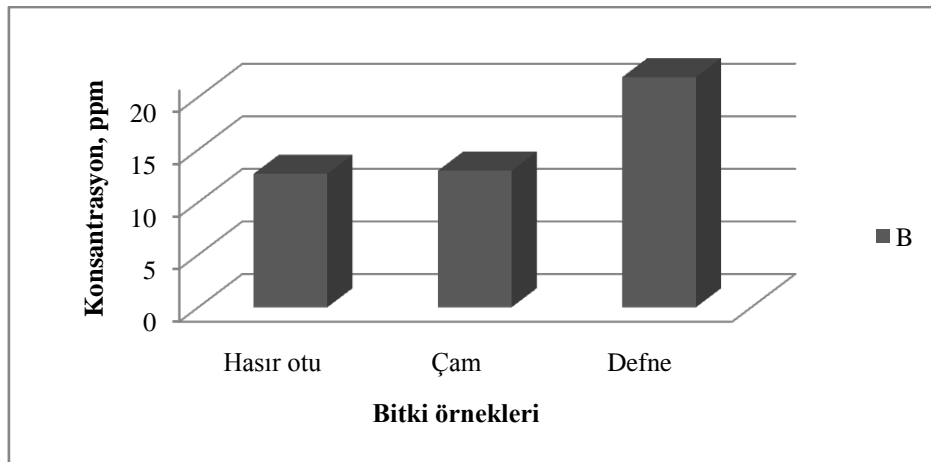
Hsu ve arkadaşları (2006) Tayvan'da karasal yaşamı tehdit eden endüstriyel ağır metaller üzerine çalışmışlar. Analizi yapılan bitkilerde Cu derişimini 0.1-43.5 mg/kg, Fe derişimini 32.7-938 mg/kg, Mg derişimini 847-1010 mg/kg, Mn derişimini 20.1-3930 mg/kg, Zn derişimini 0.60-75.7 mg/kg olarak bulmuşlar (Hsu, v.d., 2006).

Şimşek ve arkadaşları (2003) Karadeniz Bölgesindeki fındık bitkisinde bor içeriğini ortalama 15 ppm olarak tayin ederken (Şimşek, v.d., 2003), Gregory ve Kelly (1997) Avusturalya’da 0.277 ppm, aynı şekilde Şimşek ve arkadaşları (2003) İç Anadolu Bölgesinde üzümdeki bor içeriğini 5-6 ppm bulurken, Gregory ve Kelly (1997) Avusturalya’da 0.50 mg/100 g olarak tayin etmişler (Şimşek et al. 2003, Gregory ve Kelly, 1997).

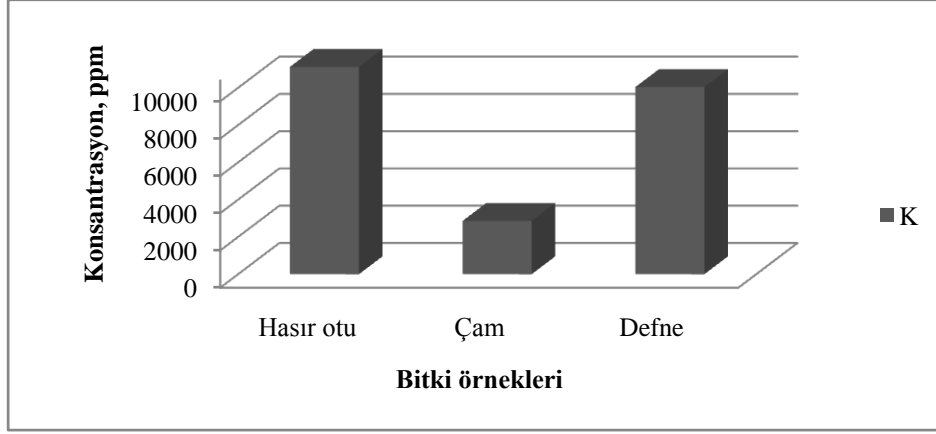
Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Na (853 ppm), K (11122 ppm), P (1135 ppm) derişimi en yüksek hasır otunda bulunurken çam örneklerinde daha düşük konsantrasyonda tespit edildi. Bunun yanı sıra Ca (8586 ppm), Cu (4.29 ppm) K (1041 ppm) derişimi defne örneklerinde daha yüksek derişimde bulunurken, çam örneklerinde daha düşük konsantrasyonda tespit edildi. Fe (49.2 ppm), Cr (0.55 ppm) Mg (977 ppm) çam örneklerinde daha yüksek konsantrasyonda bulunurken en az defne yaprağında tespit edildi. Yapmış olduğumuz çalışmada kadmiyum ve kobalt derişimi tayin sınırının altında (Co (<0.001) ve Cd (<0.005)) bulunmuştur. Burada çevresel olarak Cd ve Cr kirliliğinin olmadığı söylenebilir. Mangan derişimi (516 ppm) hasır otunda en yüksek değerde tayin edilirken bunun nedeninin örneğin yol kenarından toplanmış olması ve arabalardan kaynaklanan Mn kirliliği olduğu yorumlandı. Bunun nedeninin araç yakıtına eklenen methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl bileşiğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Nadaska, v.d., 2012). Hasır otu bitkisi mangan elementi için biyomonitor özellik göstermiştir şeklinde yorumlanabilir. Yapılmış olan çalışma 2006 yılından beri hiç takip altına alınmadığı için özgün bir çalışma olmuştur.



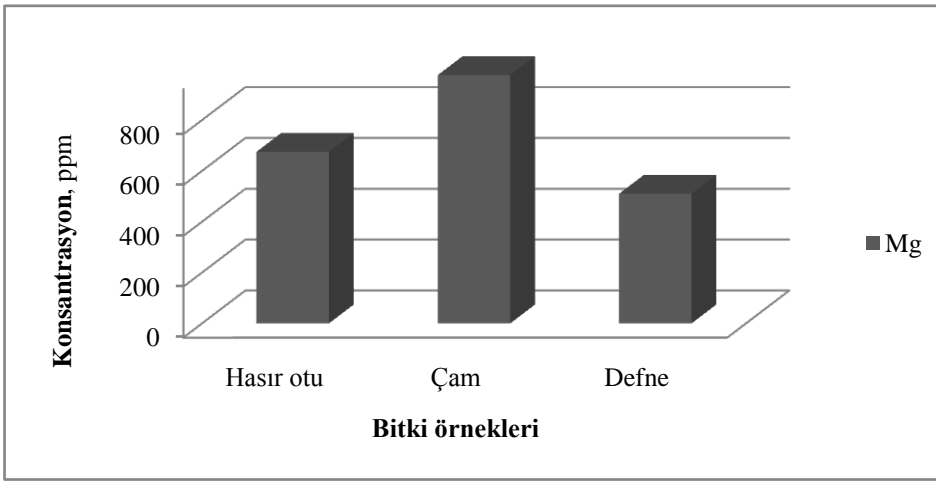
Şekil 2: Örneklerdeki Na derişimi grafiği.



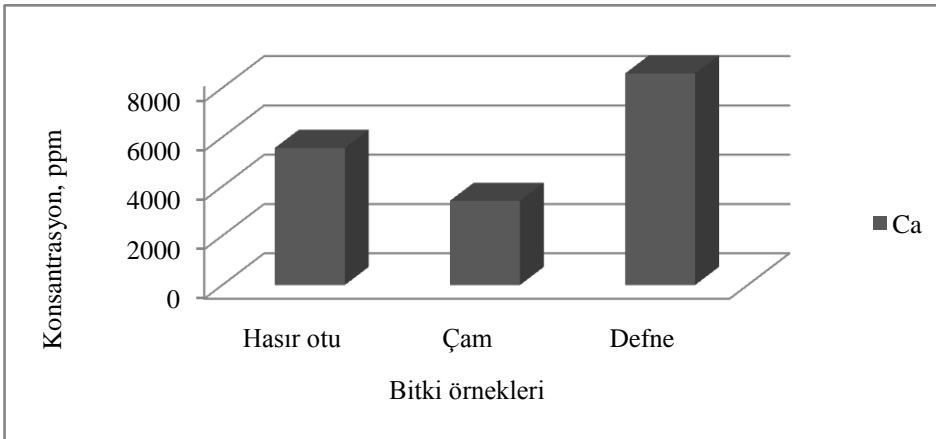
Şekil 3: Örneklerdeki B derişimi grafiği.



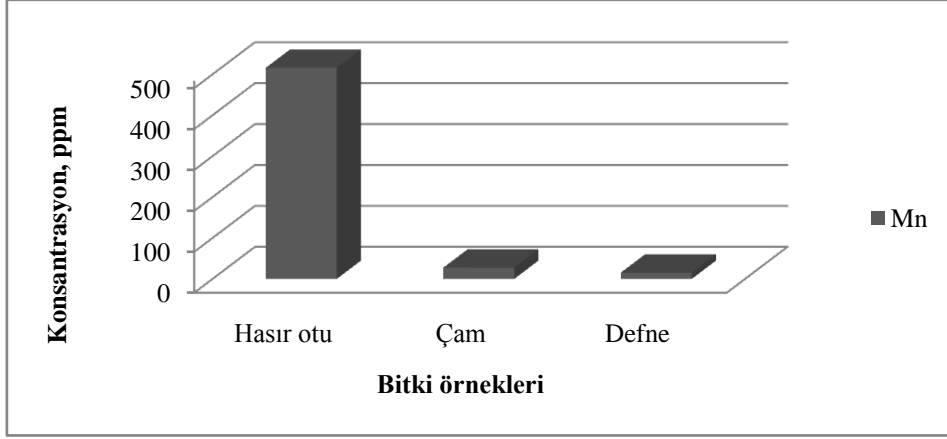
Şekil 4: Örneklerdeki K derişimi grafiği.



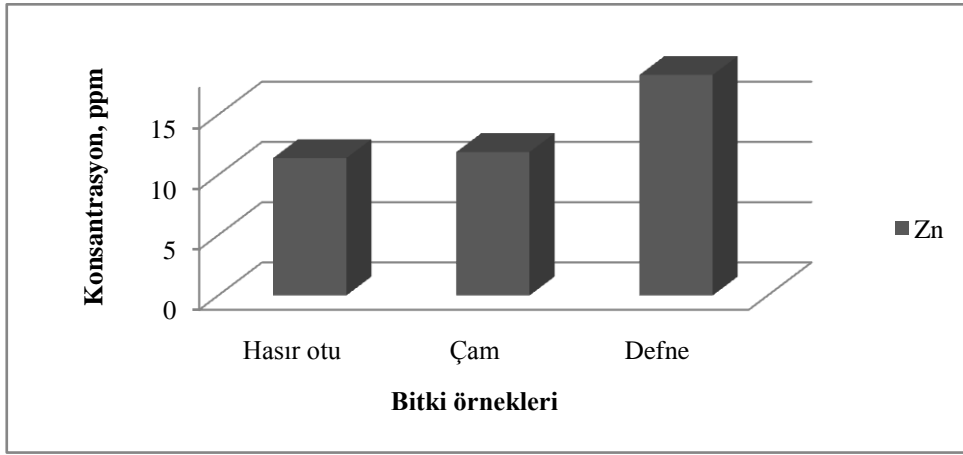
Şekil 5: Örneklerdeki Mg derişimi grafiği.



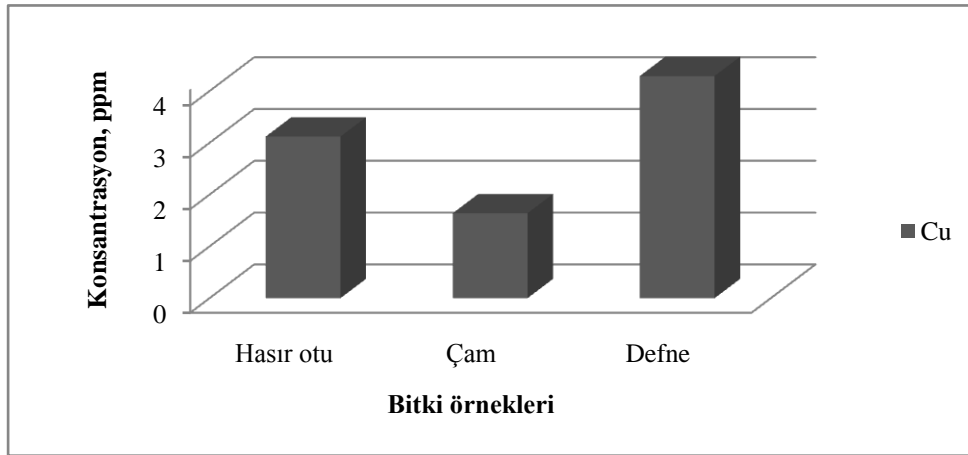
Şekil 6: Örneklerdeki Ca derişimi grafiği.



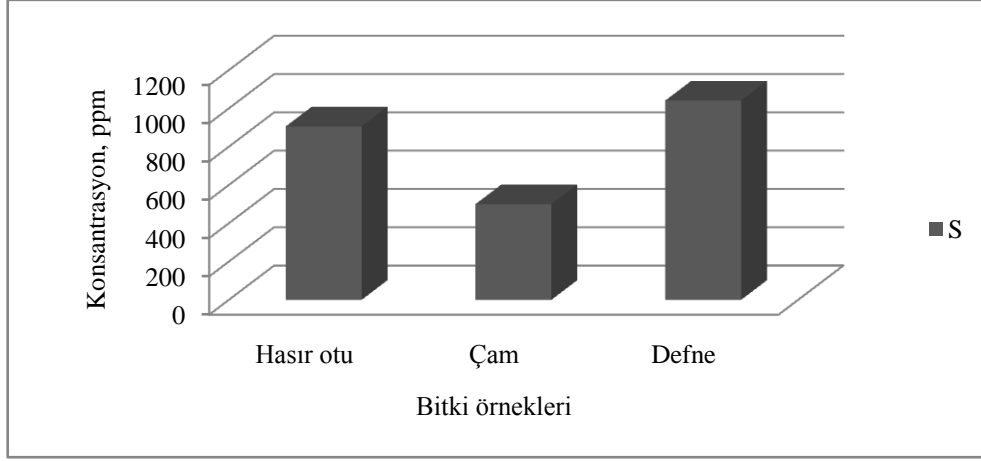
Şekil 7: Örneklerdeki Mn derişimi grafiği.



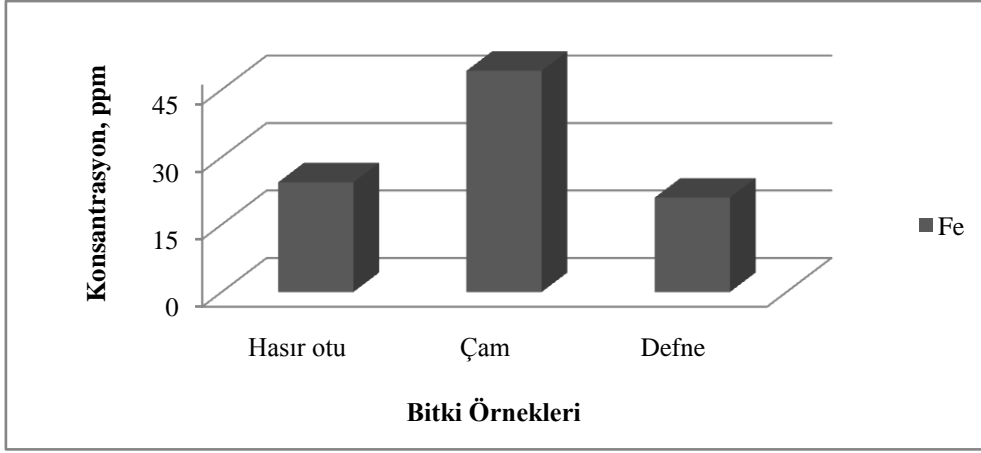
Şekil 8: Örneklerdeki Zn derişimi grafiği.



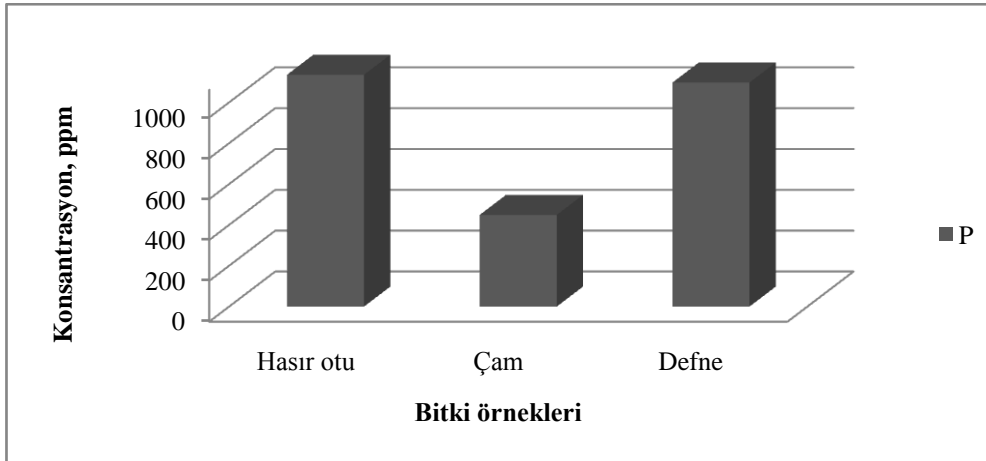
Şekil 9: Örneklerdeki Cu derişimi grafiği.



Şekil 10: Örneklerdeki S derişimi grafiği.

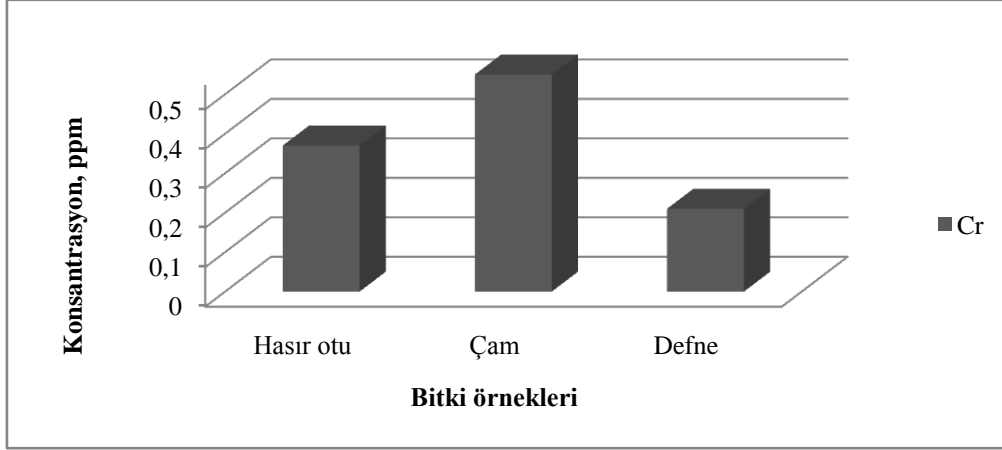


Şekil 11: Örneklerdeki Fe derişimi grafiği.



Şekil 12: Örneklerdeki P derişimi grafiği.





Şekil 13: Örneklerdeki Cr derişimi grafiği.

Sonuç olarak Kırklareli ilinden 2012 yılında nisan ayında yol kenarlarında toplanmış olan bitki örneklerinden hasır otu bitkisinde Mn, K ve Na; defne bitkisinde B, Ca, Zn ve Cu; çam bitkisinde ise Mg, Fe ve Cr derişimi yüksek bulunmuştur. Bitkilerde Co (<0.001) ve Cd (<0.005) ise tayin sınırının altında bulunmuştur. Bütün bu değerler incelendiğinde hasır otunun Mn derişimi eski çalışmalara göre yüksek bulunmuştur.

Ayrıca yapılan çalışmanın devamında, defne bitkisinin topraktan bor elementini almasına etki eden faktörler, diğer elementlerin borla etkileşimi, topraktaki borun analizi ve tayini için farklı çözünürleştirme yöntemleri ve türlendirme çalışmaları birlikte kullanılarak bulunan sonuçlarının karşılaştırılması gibi geniş kapsamlı birçok araştırma yapılacaktır.

#### KAYNAKÇA

- Christodoulakis, N.S., Fasseas, C. (1990). Air Pollution Effects on the Leaf Structure of *Laurus nobilis*, An Injury Resistant Species, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 44, 276-281.
- Coşkun, M. (2006). Toxic Metals the Austrian Pine (*Pinus nigra*) Bark in the Thrace Region, Turkey, Environmental Monitoring and Assessment, 121, 173-179.
- Ferreira, S.L.C. v.d. (2007) Review of procedures involving separation and preconcentration for the determination of cadmium using spectrometric techniques, Journal Hazardous Materials, 145, 358-367.
- Hayes, R.B. (1997). The carcinogenicity of metals in humans, Cancer Causes and control, 8, 371-385.
- IARC, (1993). Cadmium and cadmium compounds. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry, Working Group Views and Expert Opinions Lyon, France, 9-16, February 1993. IARC Monograph on Evaluation of Carcinogenesis Risks in Human, pp. 41-117.
- Joseph, P. (2009). Mechanisms of cadmium carcinogenesis, Toxicology and Applied Pharmacology, 238, 272-279.
- Kaya, G., Ozcan, C., Yaman, M. (2010) Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Pb, Cd, and Cu in *Pinus nigra* L. and *Eriobotrya japonica* Leaves Used as Biomonitors in Environmental Pollution, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 84, 191-196.
- Kaya, G., Yaman, M. (2008). Trace Metal Concentrations in *Cupressus* Leaves As Biomonitors of Environmental Pollution, Trace Elements and Electrolytes, 25(3), 156-164.
- Kelly, G. S., N.D., (1997). Boron: A review of its nutritional interactions and therapeutic uses, Alternative Medicine Review, 2(1), 48-56.
- Mertz, W. (1987). Trace Elements In Human And Animal Nutrition, Fifth Ed., Academic Press, Newyork.

- Nadaska, G., Lesny, J., Michalik, I. (2012). Environmental Aspect of Manganese Chemistry, HEJ: ENV-100702-A, 1-16.
- Rykowska, I., Wasiak, W. (2011). Bioconcentration of mercury and heavy metals by the bark of maple-leaf plane tree, Ecological Chemistry and Engineering S, 18(2), 233-241.
- Saygıdeğer Demir, B., Serindag, O. (2006). Determination of boron in hazelnut (*Corylus avellana* L.) varieties by inductively coupled plasma optical emission spectrometry and spectrophotometry, Eurasian Journal of Analytical Chemistry, 1(1), 11-18.
- World Health Organisation, (2000). Fifty- Third Report Of The Joint Fao/Who ExpertCommittee On Food Additives, Who Technical Report Series 896, Geneva, Switzerland.
- WHO (World Health Organization), (1996). Health criteria other supporting information, In: Guidelines for Drinking Water Quality, vol. 2, 2nd ed., pp. 31-388, Geneva.
- Yaman, M. (2006). Comprehensive Comparison Of Trace Metal Concentrations In Cancerous And Non-Cancerous Human Tissues, Curr Med Chem, 13(21), 2513-2525.