

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN KARAYEMİŞ
(*Laurocerasus officinalis* M. Roem) TÜRÜNDE METAL
SEVİYELERİNİN EDXRF YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

RECEP DELİHASAN

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. HASAN BALTAŞ

TEZ JÜRİLERİ

PROF. DR. ŞÜKRÜ ÇELİK

PROF. DR. SERDAR MAKBUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

RİZE-2019

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN KARAYEMİŞ (*Laurocerasus officinalis* M. Roem) TÜRÜNDE METAL SEVİYELERİNİN EDXRF YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Prof. Dr. Hasan BALTAŞ danışmanlığında, Recep DELİHASAN tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 18/01/2019 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı Adı Soyadı
Başkan	: Prof. Dr. Şükrü ÇELİK
Üye	: Prof. Dr. Serdar MAKBUL
Üye	: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

İmzası




Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



ÖNSÖZ

Doğu Karadeniz Bölgesinde Yetişen Karayemiş (*Laurocerasus officinalis* M. Roem) Türünde Metal Seviyelerinin EDXRF Yöntemiyle Belirlenmesi için yapılan bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Yüksek Lisans Tezi" olarak hazırlanmıştır.

Toprak örneklerinin ağır metal ölçümü için hazır hale getirilme çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Ağır metal analizleri ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan EDXRF (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) spektrometresi gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans tez çalışmamın her aşamasında benden yardımlarını ve gerek maddi gerekse manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan BALTAŞ' a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sayın Öğr. Gör. Murat ŞİRİN'e, Emre GÖKBAYRAK'a, Fatih DEVRAN'a ve Ömer ÇORUH'a teşekkürlerimi sunarım.

Doğduğum günden bu zamana kadar hep yanımda olan CANIM ANNEME, BABAMA ve destekleriyle hep yanımda olan sevgili eşim Gülhanım DELİHASAN'a sonsuz şükranlarımı sunarım.

Recep DELİHASAN

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Doğu Karadeniz Bölgesinde Yetişen Karayemiş (*Laurocerasus officinalis* M. Roem) Türünde Metal Seviyelerinin EDXRF Yöntemiyle Belirlenmesi” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 18/01/2019



Recep DELİHASAN

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

DOĞU KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN KARAYEMİŞ (*Laurocerasus officinalis* M. Roem) TÜRÜNDE METAL SEVİYELERİNİN EDXRF YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Recep DELİHASAN

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Trabzon, Rize ve Artvin illerinde belirlenen toplam 14 istasyondan toplanan toprak, karayemiş Cherry laurel (*Laurocerasus officinalis*.) meyvesi ve karayemiş yaprağı örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyonları (Mn, Fe, Cu, Zn ve Pb) EDXRF spektrometresi (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) ile belirlenmiştir. Toprak örneklerinde ortalama konsantrasyon değerleri Mn, Fe, Cu, Zn ve Pb için en yüksek Rize ilinde gözlemlenmiştir. Meyve örneklerinde ortalama konsantrasyon değerleri Mn için Rize ilinde en yüksek, Cu için Artvin ilinde en yüksek ve Fe, Zn, Pb için ise en yüksek Trabzon ilinde gözlemlenmiştir. Yaprak örneklerinde ortalama konsantrasyon değerleri Mn, Zn ve Pb için Rize ilinde en yüksek, Fe ve Cu için ise en yüksek Artvin ilinde gözlemlenmiştir. Meyve ve yaprak örneklerinde metal transfer faktörü (MTF) değerleri hesaplanmış ve toprak örneklerinde ağır metallerin kirlilik kaynaklarını belirlemek için Temel Bileşenler Analizi (PCA) uygulanmıştır. Buna ilaveten, meyve örneklerinde ölçülen ağır metal konsantrasyon sonuçlarından tüketime bağlı olarak insanlar tarafından tahmini günlük metal alım değerleri (GA) ve sağlık riski indeksi (SRİ) değerleri hesaplanmıştır. Tahmin edilen günlük alım değerlerinin USEPA tarafından tavsiye edilen limit referans doz değerlerinden düşük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, meyve örnekleri tüketiminden kaynaklı sağlık riski indeksi değerleri tüm metaller için 1'in (SRİ<1) altında bulunmuştur. Sonuç olarak, araştırılan bölgede karayemiş meyvesini tüketen insanlar için metal yönünden herhangi bir sağlık riskinin olmadığı gözlemlenmiştir.

2019, 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: Doğu Karadeniz, Karayemiş (*Laurocerasus officinalis*), Ağır Metal, EDXRF.

ABSTRACT

DETERMINATION OF METAL LEVELS WITH EDXRF METHOD IN CHERRY LAUREL (*Laurocerasus Officinalis* M. Roem) SPECIES GROWN IN EASTERN BLACK SEA REGION

Recep DELİHASAN

Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
Master Thesis
Supervisor: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

In this study, the concentrations of some heavy metals (Mn, Fe, Cu, Zn and Pb) in soil, Cherry laurel (*Laurocerasus officinalis*) fruit and Cherry laurel leaf samples collected from 14 stations determined in Trabzon, Rize and Artvin provinces in the Eastern Black Sea Region were determined with EDXRF spectrometry (Epsilon5, PANalytical, Almelo, Netherlands). The mean concentration values in soil samples were observed in the highest Rize province for Mn, Fe, Cu, Zn and Pb. The mean concentration values in fruit samples were observed in the highest Rize province for Mn, the highest in Artvin province for Cu, and highest for Fe, Zn, Pb in the Trabzon province. The mean concentration values in leaf samples were observed in the highest Rize province for Mn, Zn and Pb, and highest for Fe and Cu in the Artvin province. Metal transfer factor (MTF) values were calculated in fruit and leaf samples, and Principal Component Analysis (PCA) was applied to determine the pollution sources of heavy metals in soil samples. In addition, depending on consumption from the heavy metal concentration results measured in fruit samples were calculated the estimated daily metal intake (GA) by the human population and health risk index (SRI) values. The estimated daily intake values were found to be lower than the limit reference dose values recommended by USEPA. In addition, health risk index (SRI) values due to consumption of fruit samples were found to be below 1 (SRI <1) for all metals. As a result, it is observed that there is no health risk to the people who consume the Chery laurel fruits in the investigated area.

2019, 56 pages

Keywords: Eastern Black Sea, Cherry laurel (*Laurocerasus officinalis*), Heavy Metal, EDXRF.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	VIII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	IX
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Literatür Özeti.....	3
1.3. Çalışmada Kullanılan Başlıca Ağır Metaller ve Özellikleri.....	6
1.3.1. Mangan (Mn).....	7
1.3.2. Demir (Fe).....	7
1.3.3. Bakır (Cu).....	7
1.3.4. Çinko (Zn).....	7
1.3.5. Kurşun (Pb).....	8
1.4. X-Işınlarının Oluşumu ve Enerji Seviyeleri.....	8
1.5. EDXRF Spektrometreleri.....	12
1.6. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri.....	13
1.7. XRF Analizi.....	15
1.8. EDXRF'de Nitelik Analizi.....	16
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	17
2.1. Materyal.....	17
2.1.1. Çalışma Alanı.....	17
2.1.2. Araziden Örnekleme Çalışmaları.....	17
2.2. Örneklerin Kimyasal Analiz İçin Hazırlanması.....	18
2.2.1. Toprak Örnekleri.....	18
2.2.2. Karayemiş Meyve Örnekleri.....	19
2.2.3. Karayemiş Yaprak Örnekleri.....	20
2.3. Örneklerin EDXRF Spektrometresinde Ölçüm İçin Hazır Hale Getirilmesi.....	21
2.4. Örneklerin Ağır Metal Analizi.....	23

2.5. Zenginleşme Faktörü (EF)	24
2.6. Meyve ve Yaprak Örneklerine Metal Transfer Faktörlerinin Hesaplanması	26
2.7. Metallerin İnsanlar Tarafından Günlük Alımı (GA)	26
2.8. Sağlık Riski İndeksi (SRİ)	26
2.9. İstatistiksel Analiz	27
3. BULGULAR	28
3.1. Toprak, Meyve ve Yaprak Örneklerinde Belirlenen Ağır Metal Konsantrasyonları	28
3.1. Hesaplanan Zenginleşme Faktörü (EF) Değerleri	31
3.2. Toprakta Meyve ve Yaprak Örneklerine Metal Transferi Faktörleri (MTF)	31
3.3. Hesaplanan Günlük Alım (GA) ve Sağlık Risk İndeksi (SRİ) Değerleri	33
4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	34
4.1. Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi	34
4.1.1. Mangane (Mn)	34
4.1.2. Demir (Fe)	35
4.1.3. Bakır (Cu)	35
4.1.4. Çinko (Zn)	36
4.1.5. Kurşun (Pb)	37
4.2. Korelasyon Analiz Sonuçları	38
4.3. Temel Bileşenler Analizi (PCA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi	40
4.4. Metallerin Transfer Faktörlerinin Değerlendirilmesi	41
4.5. Karayemiş Meyve Örneklerinde Metallerin Günlük Alım ve Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi	42
4.6. Sonuçların Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması	43
5. ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Karayemiş meyvesi (<i>Laurocerasus officinalis</i> Roem.)	1
Şekil 2.	Elektronların elastik ve inelastik saçılması ve Bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi	9
Şekil 3.	Karakteristik X-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi.	10
Şekil 4.	Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi	12
Şekil 5.	Doğrudan uyarımsız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre (Brouwer, 2003).	14
Şekil 6.	Toprak numunesi için EDXRF örnek spektrumu	15
Şekil 7.	Araziden yapılan örnekleme çalışmaları a) Toprak örnekleri b) Karayemiş meyve örnekleri c) Karayemiş yaprak örnekleri	18
Şekil 8.	Toprak örneklerinin laboratuvarında hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.	19
Şekil 9.	Karayemiş meyve örneklerinin laboratuvarında hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.	20
Şekil 10.	Karayemiş yaprak örneklerinin laboratuvarında hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.	21
Şekil 11.	a)Yaprak örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması b)Meyve örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması c)Toprak örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması d)Pellet haline getirilen örnekler.	22
Şekil 12.	Epsilon 5, PANalytical EDXRF cihazı	23
Şekil 13.	Mn konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi	34
Şekil 14.	Fe konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.	35
Şekil 15.	Cu konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.	36
Şekil 16.	Zn konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi	37
Şekil 17.	Pb konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi	38

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.....	11
Tablo 2. Örnekleme istasyonları ve koordinatları	17
Tablo 3. Uygulama ölçüm zamanına bağlı dedeksiyon limitleri.....	23
Tablo 4. Sertifikalı referans malzeme sediment (NRCMESS-3) örneğinin kimyasal analiz sonuçları.	24
Tablo 5. Zenginleşme Faktörü (EF) sınıflaması (Sutherland, 2000).....	25
Tablo 6. Toprak örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).	28
Tablo 7. Karayemiş meyvesi örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).	29
Tablo 8. Karayemiş yaprağı örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).	30
Tablo 9. Toprak örneklerinde metallerin zenginleşme faktörü (EF) değerleri	31
Tablo 10. Karayemiş meyve örneklerinde metallerin transfer faktörü değerleri	32
Tablo 11. Karayemiş yaprak örneklerinde metallerin transfer faktörü değerleri	32
Tablo 12. Karayemiş meyvesinin tüketimi vasıtasıyla çalışılan bölgede yaşayan insanlar için ağır metallerin günlük alımı (GA) (mg/kg/gün) ($\times 10^{-6}$), sağlık riski indeksi (SRI) ($\times 10^{-6}$) ve referans doz değerleri (R_{D}) (mg/kg/gün)	33
Tablo 13. Toprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.....	39
Tablo 14. Meyve örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.	39
Tablo 15. Yaprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.	40
Tablo 16. Toprak örneklerinde Temel Bileşenler Analizi sonuçları.	41
Tablo 17. Toprak örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).	46
Tablo 18. Meyve örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).	47
Tablo 19. Yaprak örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının yapraklı sebzeler üzerine yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).	48

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angstrom
s	Saniye
g	Gram
kg	Kilogram
µg	Mikrogram
α	Alfa
β	Beta
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
Z	Atom Numarası
W	Watt
mA	Miliamper
kV	Kilovolt
C	Konsantrasyon
t	Zaman
SS	Standart Sapma
DL	Dedeksiyon Limiti
EF	Zenginleşme Faktörü
GA	Günlük Alım
SRI	Sağlık Riski İndeksi
MTF	Metal Transfer Faktörü
USEPA	Amerika Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
FAO	Gıda ve Tarım Örgütü

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* M. Roem., sinonim: *Prunus laurocerasus* L.), Türkiye'nin Karadeniz Bölgesi kıyılarında “Taflan” veya “Karayemiş” olarak adlandırılan yerel bir meyve olarak yetiştirilmekte ve tüketilmektedir (Beyhan, 2010; Çalışır ve Aydın, 2004; Karahalil ve Şahin, 2011). Karayemiş meyvesinin besin değeri, fenolik asit, yağ asidi ve şeker içeriğinden kaynaklanmaktadır (Ayaz ve Kadioğlu, 2000; Colak vd., 2005).



Şekil 1. Karayemiş meyvesi (*Laurocerasus officinalis* Roem.)

Karayemiş meyveleri fenolik açıdan zengindir ve oksidatif stresin neden olduğu çeşitli hastalıklardan insanı koruyan iyi bir doğal antioksidan kaynağıdır (Prior vd., 1998). Karayemiş meyvesi, insan metabolizmasında antioksidan savunma sisteminin güçlendiricisi olarak da bilinmektedir (Karahalil ve Şahin, 2011). Karayemişin meyveleri ve tohumları, mide ülserlerinin, sindirim sistemi problemlerinin, bronşitlerin, egzamaların, hemoroidlerin ve vücutta lokal ağrıların tedavisi için Türkiye'de bitkisel ilaç olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Elmastaş vd., 2013).

Meyveler, K, Mg, Ca, Na, P, Fe, Cu, Zn gibi insan vücudu için gerekli olan besinsel elementlerin değerli kaynaklarıdır. Günümüzde bilim adamları, tıbbi bitkilerdeki temel elementlerin içeriğine dikkat çekmektedirler (Valvi ve Rathod, 2011). Bu elementler insan vücudunun metabolik işleyişinde önemli rol oynamaktadırlar.

Ayrıca, insanlarda artan meyve tüketiminin, kardiyovasküler hastalıkları ve bazı kanser risklerini azaltmada oldukça önemli etkiler gösterdiği tespit edilmiştir (Ismail vd., 2011).

Ağır metaller ise, çevrede aşırı derecede kalıcıdır. Biyolojik olarak bozunmazlar ve bu nedenle toksik seviyelere kolayca ulaşabilirler (Osma vd., 2013). Kirlenmiş atık sular ile sulama, gübre ve metal bazlı pestisitlerin eklenmesi, endüstriyel emisyonlar, nakliye, hasat süreci, depolama ve satış gibi faktörlere bağlı olarak sebze ve meyvelerde ağır metal kirlenmesi meydana gelmektedir (Bagdatlioglu vd., 2010). Bu yüzden, meyve ve sebzelerde meydana gelen ağır metal yönünden kirlenme etkisi, bu gıda maddeleri insan diyetinin önemli bileşenleri olduğu için göz ardı edilemez. Meyve ve sebzeler, zengin vitamin, mineral ve lif kaynağıdır ve ayrıca yararlı antioksidatif etkilere sahiptir. Bununla birlikte, ağır metal yönünden kirlenmiş meyve ve sebzelerin tüketimi insan sağlığı için risk oluşturmaktadır (Elbagermi, 2012). Günlük yaşamda ağır metal kalıntılarının varlığı, toplumda endişe ve korku yaratmaktadır. Bu potansiyel toksisitesinden dolayı, ağır metallerin doğada kalıcılığını ve birikim eğilimini uluslararası gereksinimlerle uyumlu bir şekilde meyve ve sebzelerin yanı sıra, yiyecek ürünlerinde de belirlemek son derece önemlidir (Radwan ve Salama, 2006).

Gıda ürünlerinde aşırı miktarda ağır metal birikimi, kardiyovasküler, böbrek, sinir ve kemik hastalıkları gibi birçok hastalıkla ilişkilidir (Bagdatlioglu vd., 2010). İnsanlar için güvenli tüketimi sağlamak amacıyla, meyve veya sebzelerde toksik metal kirliliğini değerlendirmek oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı, Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Trabzon, Rize ve Artvin illerinde belirlenen 14 örnekleme istasyonundan toplanan Karayemiş meyvesi, karayemiş yaprağı ve toprak örneklerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarının belirlenmesidir. Ayrıca, topraktan meyve ve yaprak örneklerine metal geçişi miktarını temsil eden metal transfer faktörü değerleri de belirlenecektir. Karayemiş meyve örneklerinin tüketimi vasıtasıyla metallerin tahmini günlük alım ve sağlık riski indeksleri araştırılacaktır. Böylece, meyve, yaprak ve toprak örneklerinde metal birikimin olası kaynakları araştırılacak ve insanlar için meyve tüketimi nedeniyle meydana gelebilecek sağlık riskleri yorumlanacaktır.

1.2. Literatür Özeti

Chibowski (2000), Polanya'nın Lublin bölgesinden topladığı sebze ve meyve örneklerinin ağır metal içeriklerini X-ışını floresans yöntemini kullanarak belirlemiştir. Meyve örneklerinde (Raspberries, Currants) çoğunlukla Cu, Zn, Rb, Sr, Y ve Mo, sebze örneklerinde ise Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Mn ve Mo metallerini gözlemlemiştir. Sonuç olarak, sebze ve meyve örneklerinde tespit ettiği metal konsantrasyon değerlerinin izin verilebilir standartlarının altında olduğunu tespit etmiştir.

Türkdoğan vd. (2003), mide ve bağırsak kanserinin yaygın olduğu, Türkiye'nin doğusundaki Van bölgesinde toprak, meyve ve sebze örneklerinde yedi (Co, Cd, Pb, Zn, Mn, Ni ve Cu) farklı ağır metal konsantrasyonlarını Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile belirlemişlerdir. Zn seviyesini toprakta 40 kat düşük bulmalarına karşın, Cd, Cu, Pb ve Zn seviyelerini 2 ile 50 kat arasında değişen değerlerde daha yüksek bulmuşlardır. Meyve ve sebze örneklerinde (Co, Cd, Pb, Mn, Ni ve Cu) ağır metal seviyelerinin 3,5 ile 340 kat arasında değişen değerlerde daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Volkanik toprak, meyve ve sebze örneklerinin yüksek seviyede ağır metal içerdiğini belirtmişlerdir. Bu metallerin, Van bölgesinde mide ve bağırsak kanser oranlarının yüksekçe yaygın olmasıyla ilişkili olduğunu öne sürmüşlerdir.

Erdoğrul vd. (2005), Kahramanmaraş'ta yetişen bazı sebzelerde (patates, havuç ve ıspanak), Fe, Cu, Mn, Cd ve Ni konsantrasyonlarını Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) yöntemi ile araştırmışlardır. İnceledikleri metallerin ortalama konsantrasyonlarını dünya sağlık örgütü (WHO) ve gıda ve tarım örgütü (FAO)'nun öngördüğü değerlerle karşılaştırdıklarında daha düşük bulmuşlardır.

Radwan ve Salama (2006), Mısır'da yerel marketlerde satılan bazı sebze ve meyve örneklerinde Pb, Cd, Cu ve Zn seviyelerini Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile araştırmışlardır. Pb, Cd, Cu ve Zn'un en yüksek ortalama seviyelerini sırasıyla, çilek, salatalık, hurma ve ıspanakta tespit etmişlerdir. Tespit ettikleri metal konsantrasyonu değerlerini FAO ve WHO tarafından öngörülen izin verilebilir değerlerin altında bulmuşlardır. Sonuç olarak, incelenen sebze ve meyvelerin tüketiminden kaynaklı insan sağlığı için herhangi bir risk olmadığını belirtmişlerdir.

Sobukola vd. (2010), Nijerya'nın Lagos şehrinde seçilen yerel marketlerden aldıkları 16 meyve ve yapraklı sebze örneklerinde ağır metal seviyelerini Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçları, literatürde ki mevcut çalışmalarla ve bazı uluslararası düzenleyici kurumların belirledikleri izin verilebilir limit değerlerle karşılaştırmışlardır. Ağır metal seviyelerini, tırtıklı kabak, bitki, tüylü horozibiği, sarmaşık dalındaki Cd hariç, literatür ve düzenleyici kurumların belirledikleri değerlerden daha düşük bulmuşlardır.

Bagdatlioglu vd. (2010), Manisa bölgesinde yetişen çeşitli meyve (domates, kiraz, üzüm, çilek) ve sebzelerde (maydanoz, soğan, marul, sarımsak, ısırganotu, nane, roka, ıspanak, dereotu, bakla, pazı, semizotu, asma yaprakları) Cu, Zn, Fe, Pb ve Cd konsantrasyonlarını alevli ve grafit fırın absorpsiyon spektrometresinde araştırmışlardır. En yüksek Cu ve Zn seviyelerini asma yapraklarında, en düşük Fe ve Pb seviyelerini ise ısırgan otunda tespit etmişlerdir. Sebze ve meyve örneklerinde Cd elementinin tespit edilemediğini belirtmişlerdir. Meyveler ve sebzelerden günlük alınması tavsiye edilen Cu, Zn, Fe, Pb ve Cd seviyelerini, FAO/WHO tarafından belirlenen maksimum izin verilebilir seviyenin altında bulmuşlardır.

Hamurcu vd. (2010), Türkiye'de Konya ilinde yol kenarında yetişen bazı meyve örneklerinde ağır metal kirliliğini ICP-AES spektrometresi ile belirlemişlerdir. Pb, Cd ve Zn konsantrasyonlarını meyve örneklerinde daha yüksek bulmuşlardır. Analiz edilen örneklerin çoğunda Cu, Cd ve Cr konsantrasyonlarının kirlilik seviyesinin altında olduğunu belirtmişlerdir.

Aldjain vd. (2011), Riyad'ın 14 bölgesinde yetişen hurma ağacı meyvelerinin dokularında ve yıkamadan sonra kalan kalıntılarında Pb ve Cd konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Toplanan örneklerde önemli miktarda Pb ve Cd tespit etmişlerdir. Toz ve meyve dokusunda tespit edilen kurşun miktarının insan kökenli kaynakların artması ile arttığını belirlemişlerdir. Bu yüzden, hurma ağacı meyvelerinin kirlilik göstergesi olarak kullanabileceğini ileri sürmüşlerdir. Farklı bölgelerden topladıkları bütün örneklerde tespit ettikleri Pb ve Cd'un ortalama konsantrasyonlarını FAO ve WHO tarafından belirlenen limitler değerler içinde bulmuşlardır.

Addo vd. (2012), Gana'nın volta bölgesinde çimento fabrikası civarında bulunan toprak ve bitki örtüsünde ağır metal (As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn) kirliliğini araştırmışlardır. Toprak ve *Tephrosia elegans* türü bitki örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarını enerji ayırlı X-ışını floresans (EDXRF) yöntemi ile araştırmışlardır. Sonuçları incelediklerinde, bitki ve toprak örnekleri için bazı metal seviyelerini doğal background ve kritik limit değerlerin üzerinde tespit etmişlerdir.

Kootbodien vd. (2012), Johannesburg'daki bir okulda bulunan sebze bahçesindeki ağır metal kirliliğini araştırmışlardır. Buradan 13 sebze ve 20 adet toprak örneğini toplamışlardır. Toprak örneklerinin ağır metal içeriklerini X-ışını floresans yöntemi ile araştırmışlardır. Toprak örneklerinde As, sebze örneklerinde ise Pb ve Hg konsantrasyonlarını oldukça yüksek tespit etmişlerdir. Ne kadar böyle olsa bile, sebze örneklerinde tespit edilen Pb, Hg ve Cu konsantrasyonlarının izin verilebilir limit değerler içinde olduğunu bildirmişlerdir.

Subramanian vd. (2012), Hindistan'da yerel marketlerden topladıkları bazı tıbbi bitkilerde ağır metal ve mineral içeriklerini Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile araştırmışlardır. Mineral ve metal içeriklerini örneklerde farklı seviyelerde bulmuşlardır. Tıbbi bitkilerde özellikle insan sağlığı açısından gerekli Fe ve Mg gibi elementlerin oldukça zengin olduğunu tespit etmişlerdir.

Bukhari vd. (2013), Pakistan'ın Shorkot şehrinde yerel marketlerde mevcut olan 11 tür sebze ve meyve örneğinde ağır metal (insan vücudu için gerekli 7 metal Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Cr ve Zn ve toksik etkiye sahip 2 metal Pb ve Cd) seviyelerini araştırmışlardır. Elde ettikleri değerleri literatürde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırdıklarında, sebze ve meyve örneklerinde belirledikleri ağır metal konsantrasyonlarının yerel tüketiciler için sağlık riski oluşturmadığını bildirmişlerdir.

Eken vd. (2017), Trabzon'un Akçabat ilçesinden topladıkları karayemiş meyvesi örneklerinde, meyve ve tohumda bulunan bazı esansiyel elementler ve ağır metal içeriklerini indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile araştırmışlardır. Karayemiş meyve ve tohumunun insan sağlığı için gerekli olan çok sayıda K, Mg, Ca, Na, gibi majör esansiyel elementler ile Fe, Cu, Zn, Ni, Mo, Co, Cr gibi eser elementleri

içerdiğini belirlemişlerdir. Bununla birlikte, örneklerde Hg, Cd, As, Pb, Ag ve Al gibi toksik metalleri tespit edememişlerdir. Sonuç olarak, karayemiş meyve ve tohumlarının doğal mineral takviyesi kaynağı olarak kullanılabilceğini öne sürmüşlerdir.

1.3. Çalışmada Kullanılan Başlıca Ağır Metaller ve Özellikleri

Ağır metaller, yoğunluğu $5,0 \text{ g/cm}^3$ 'ten yüksek olan ve genellikle toksik maddelerdir. Ağır metaller, dünyanın çeşitli yerlerinde farklı konsantrasyonlarda bulunurlar. Çevresel kaynaklar nedeniyle genellikle eser miktarlarda gıdalara geçebilmektedir. Ağır metallerin biyolojik yapılara bağlanması, organizmalar üzerinde fonksiyon bozulmasına ve değişmesine sebep olabilir. Ağır metaller enzimlere de bağlanabilmektedir ve makro moleküllerin aktivitelerinin kısıtlanmasına sebep olabilmektedir. Bunun haricinde, ağır metallerin proteinler ile etkileşimi, nükleik asitlere bağlanmaları ve hücre membranı fosfolipid tabakası ile etkileşimi yoluyla fonksiyon bozukluklarına sebep olabilmektedir (Erol, 2007).

Genellikle çevresel kirlenmeye bağlı olarak kaynak sularına, doğal minarelli sulara, gıdalara bulaşan ve sağlık yönünden önemli sorunlar oluşturan ağır metallerin başlıcaları civa, kadmiyum, kurşun ve arseniktir. Nikel, krom, antimon, molibden, bakır ve çinko metalleri de oldukça önem arz etmektedir (Vural, 1993; Erol, 2007).

Ağır metallerin çevreyi kirleten faktörler arasında ilk sıralarda yer alması ve bu kirliliğin tehlikeli boyutlara ulaşması, çalışmalarını bu yöne kaydırmış, son yıllarda ağır metal kirliliği çok sayıda araştırmaya da konu olmuştur. Özellikle bitkiler ve ağır metal ilişkileri ile ilgili çalışmalar, bu maddelerin bitkiler için kullanılabilirliği, kullanım mekanizması ve toksisitesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu gün ağır metallerin morfolojik ve fizyolojik etkilerine ilaveten neden oldukları oksidatif stresin, pek çok hücrede moleküler değişime ve gen mutasyonlarına sebep olduğu bilinmekte olup yaşlanma, hücre hasarı ve doku yıkımında rol aldığı kabul edilmekte, bu sebeple toksikolojik açıdan da ağır metaller oldukça önemli bulunmaktadır. (Ertürk, 2013)

1.3.1. Mangan (Mn)

Mangan fotosentez için enzim aktivitesi, meristem gelişimi, solunum ve azot metabolizması için önemlidir. Toprak pH'ı ile mangan elverişliliği arasında ters orantı vardır. Yüksek pH'lı topraklarda mangan elverişliliği düşüktür.

Mangan eksikliğinde yaprak damarları arasında sararma görülmektedir. Ayrıca yapraklarda sarı noktalar halinde lekeler oluşmaktadır. (Yalçın, 2014)

1.3.2. Demir (Fe)

Demir yer kabuğunda en çok bulunan metallere biridir. Çelik ve boya sanayinde, inşaat sektöründe, karbon ve diğer metallere alaşım halinde de kullanılabilir. Ayrıca canlı yaşamı için son derece önemli olan hemoglobin yapısında oksijen bağlayarak taşıyıcı görev de yapmaktadır. (Yalçın, 2014)

1.3.3. Bakır (Cu)

Bakır temel bir element olup, doğada 200'den fazla bakır minareli bulunmaktadır, ancak bunlardan sadece 20 tanesi bakır cevheri olarak endüstriyel öneme sahiptir. Ev aletleri, yapım sanayi, ağaç ve metal işleme, boya sanayi ve en önemlisi elektrik ve elektronik sanayinde de sıkça kullanılmıştır.

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerinde de oldukça fazla çalışmalar yapılmıştır, DNA'nın hasar görmesi sonucu fizyolojik bozulmalara sebep olmaktadır. (Yalçın, 2014)

1.3.4. Çinko (Zn)

Çinko yer kabuğunda bulunan elementler arasında 23. sırada bulunmaktadır. Endüstride, ilaç sanayinde, diş tedavisinde dolgu maddesi olarak, kâğıt ve boya sanayinde kullanılır. Diğer ağır metaller kadar toksik etkiye sahip değildir.

Bitki metabolizması için gerekli olup, suda çözünen formları bitkiler için uygundur. Karbonhidrat, protein, fosfat, RNA oluşumu, membran geçirirliğinde rol oynar. Bunun yanı sıra bakteri ve mantarların yol açtıkları hastalıklara karşıda koruyucu etkisi bulunmaktadır (Yalçın, 2014).

1.3.5. Kurşun (Pb)

Kurşun (Pb), insan vücudu için fizyolojik ve nörolojik olarak toksik etki göstermektedir. Akut Pb zehirlenmesi böbrek, üreme sistemi, karaciğer ve beyinde hastalık ve ölümle sonuçlanan birçok fonksiyon bozukluğuna neden olmaktadır. Pb aşırı düşük konsantrasyonlarda bile insanların sağlığını tehdit etmektedir. Kurşun toksisitesinin dikkat çekici bir etkisi teratojenik etkisidir. Kurşun zehirlenmesi hemoglobin sentezinin inhibisyonuna neden olur. Böylece, kardiyovasküler sistem, merkezi sinir sistemi ve periferik sinir sisteminde akut ve kronik hasarlara yol açar. Diğer kronik etkiler arasında anemi, yorgunluk, gastrointestinal problemler ve anoksi bulunur. Kurşun gebelik boyunca kadınlarda yüksek tansiyon, kas ve eklem ağrısına sebep olmaktadır.

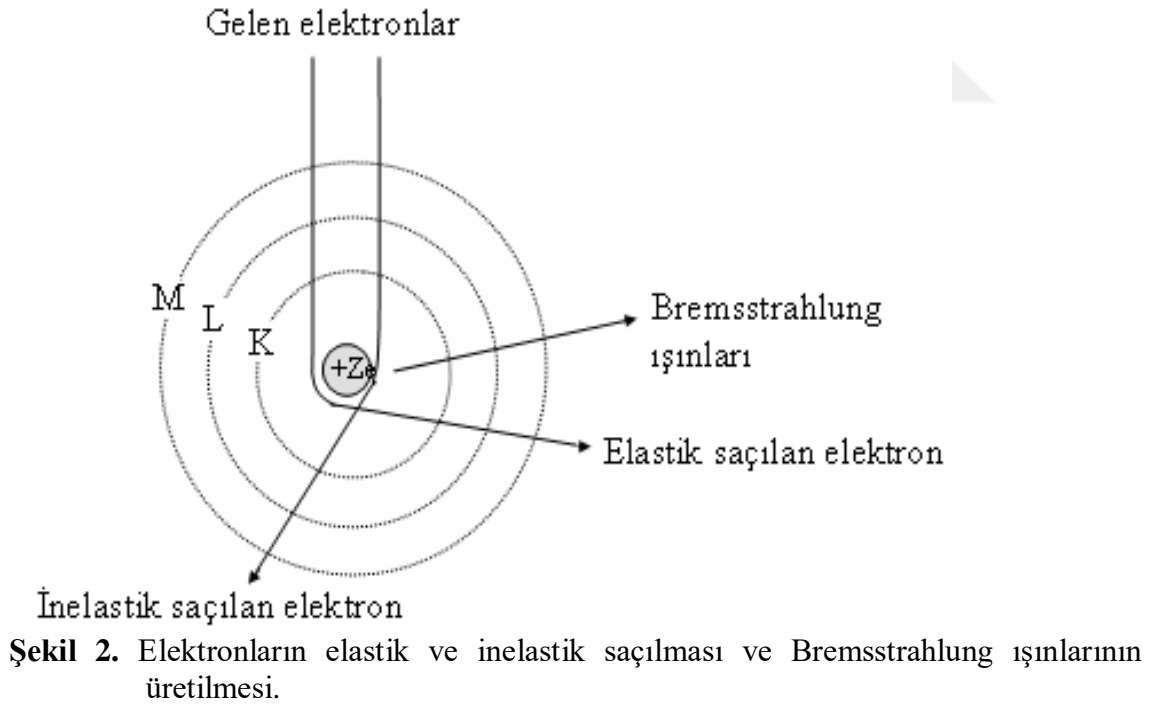
Diğer etkileri arasında, gastrointestinal sistem (GIT) ve kanlı idrarla sonuçlanan idrar yolu, nörolojik bozukluk ve ciddi ve kalıcı beyin hasarına neden olabilir. İnorganik kurşun formları tipik olarak, merkezi sinir sistemi ve periferik sinir sistemi, GIT ve diğer biyosistemleri etkilerken, organik formları ise ağırlıklı olarak merkezi sinir sistemini etkiler. Kurşun birikimi özellikle 2-3 yaş aralığındaki çocuklarda beyin gri maddesinin zayıf gelişimine neden olur ve bu yüzden bu yaş aralığındaki çocuklarda zeka geriliğine sebep olmaktadır. Ayrıca, vücuttaki emilimi Ca ve Zn eksikliğinin artması ile artış göstermektedir (Singh ve Kalamdhad, 2011).

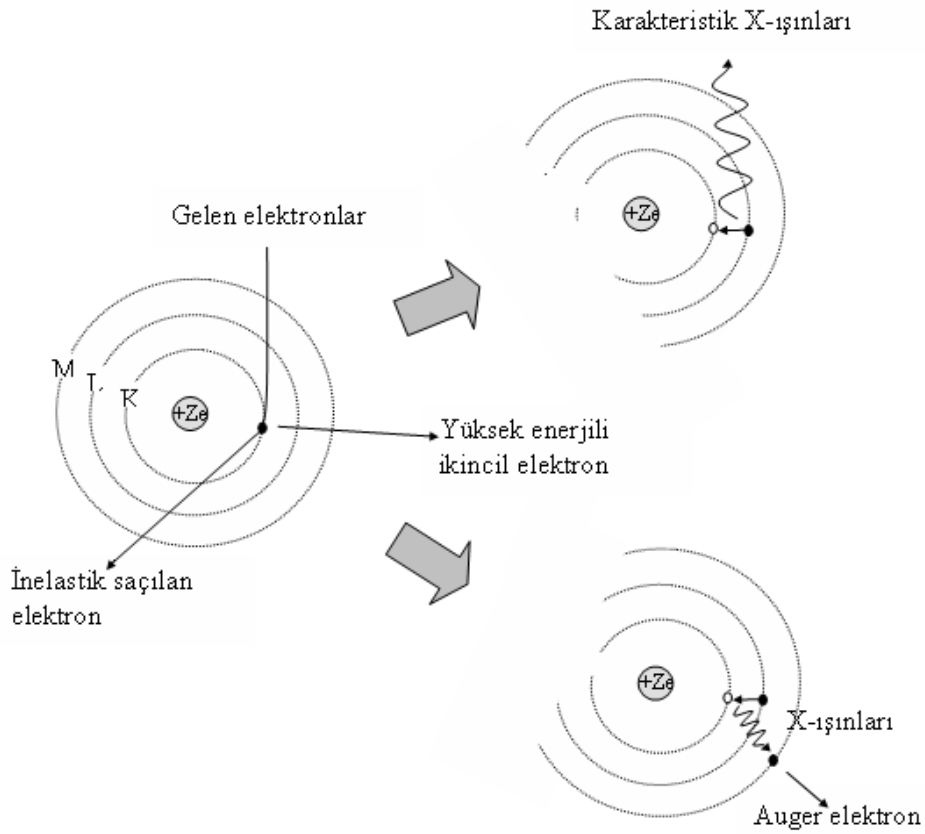
1.4. X-Işınlarnın Oluşumu ve Enerji Seviyeleri

X-ışınları $10^{-5} - 10^2 \text{ \AA}$ aralığında kısa dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. Bunlar yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması ya da atomun iç yörüngelerinde oluşan boşluklara elektron geçişlerinden meydana gelirler. Yüksek enerjili elektronların madde içerisinde adım adım yavaşlaması neticesinde meydana

gelen X-ışınlarına, sürekli X-ışınları veya Bremsstrahlung ışınları adı verilmektedir. β ışınları, iç dönüşüm elektronları, Compton geri tepme elektronları ve Auger elektronları sürekli X-ışını spektrumu verirler (Baltaş, 2006).

Atomun bağlı iç yörünge elektronları, hızlandırılmış elektronlarla, protonlarla, nötron ve α -parçacıklarıyla, X-ışını tüpünden yayınlanan X-ışınları ile radyoizotop kaynak tarafından yayımlanan fotonlarla ve sekonder X-ışınları gibi uyarıcılarla dış yörüngelere uyarılması neticesinde çekirdeğe yakın bir kabukta meydana gelen boşluk daha dış kabuklardaki elektronlarca 10^{-12} - 10^{-14} s içerisinde doldurulur. Bu geçişten bir foton yayınlanır. İç tabakalar arasındaki elektron geçişlerinden yayınlanan bu fotona, o elementin karakteristik X-ışını fotonu veya karakteristik X-ışını adı verilmektedir. Şekil 2'de pozitif yüklü çekirdek tarafından elektronların elastik ve inelastik saçılmaya uğratılması ve Bremsstrahlung ışınlarının üretilmesi, Şekil 3'te ise karakteristik X-ışınlarının üretilmesi ve Auger elektronunun meydana gelmesi gösterilmiştir (Baltaş, 2006).



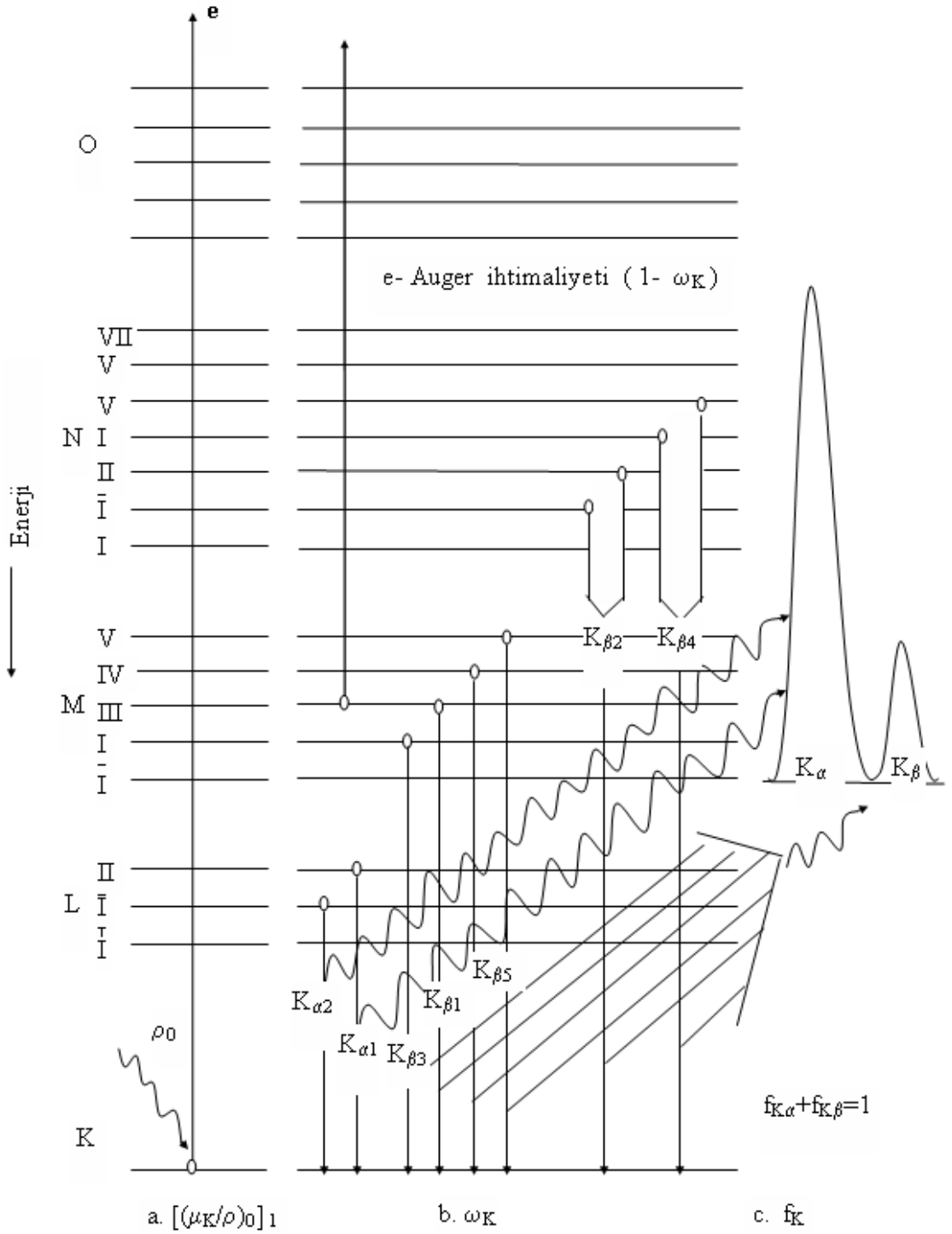


Şekil 3. Karakteristik X-ışınlarının ve Auger elektronunun meydana gelmesi.

Bir foton tarafından, atomun K tabakasından bir elektron söküldüğünde meydana gelen boşluk L, M, N,... üst tabakalarındaki elektronlar tarafından doldurulur. Bu boşluk L tabakasından doldurulursa meydana gelen karakteristik X-ışını K_{α} , diğer üst tabaka elektronları tarafından doldurulursa K_{β} X-ışını olarak adlandırılır. L karakteristik çizgileri de benzer şekilde meydana gelir. K kabuğundaki boşluk diğer kabukların alt kabuklarındaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) gösterimlerine göre Tablo 1’de gösterilmiştir. Şekil 4’te ise atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik X-ışını yayımlanması şematik olarak gösterilmiştir. Burada, (a.) soğurulmayı, (b.) karakteristik X-ışını yayımlanma ihtimaliyetini, (c.) herhangi bir karakteristik X-ışını çizgisinin yayımlanma yüzdesini temsil etmektedir (Baltaş, 2006).

Tablo 1. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K_{\alpha 1}$	K-L _{III}	$L_{\beta 17}$	L _{II} -M _{III}
$K_{\alpha 2}$	K-L _{II}	$L_{\gamma 1}$	L _{II} -N _{IV}
$K_{\beta 1}$	K-M _{III}	$L_{\gamma 2}$	L _I -N _{II}
$K_{\beta 2}$	K-N _{III}	$L_{\gamma 3}$	L _I -N _{III}
$K_{\beta 2}'$	K-N _{II}	$L_{\gamma 4}$	L _I -O _{III}
$K_{\beta 3}$	K-M _{II}	$L_{\gamma 4}'$	L _I -O _{II}
$K_{\beta 4}$	K-N _V	$L_{\gamma 5}$	L _{II} -N _I
$K_{\beta 4}''$	K-N _{IV}	$L_{\gamma 6}$	L _{II} -O _{IV}
$K_{\beta 5}$	K-M _V	$L_{\gamma 8}$	L _{II} -O _I
$K_{\beta 5}'$	K-M _{IV}	$L_{\gamma 8}'$	L _{II} -O ₆
$K_{\beta 5}''$	K-N _{III}	$L_{\gamma 13}$	L _I -P _{II}
L_I	L _{III} -M _I	$L_{\gamma 13}'$	L _I -P _{III}
$L_{\alpha 1}$	L _{III} -M _V	L_{η}	L _{II} -M _I
$L_{\alpha 2}$	L _{III} -M _{IV}	L_{λ}	L _{III} -M _I
$L_{\beta 1}$	L _{II} -M _{IV}	L_S	L _{III} -M _{III}
$L_{\beta 2}$	L _{III} -N _V	L_t	L _{III} -M _{II}
$L_{\beta 3}$	L _I -M _{III}	L_U	L _{II} -N _{IV}
$L_{\beta 4}$	L _I -M _{II}	L_v	L _{II} -N _{VI}
$L_{\beta 5}$	L _{III} -O _{IV,V}	$M_{\alpha 1}$	M _V -N _{VII}
$L_{\beta 6}$	L _{III} -N _I	$M_{\alpha 2}$	M _V -N _{VI}
$L_{\beta 7}$	L _{III} -O _I	M_{β}	M _{IV} -N _{VI}
$L_{\beta 7}'$	L _{III} -N _{VI-VII}	M_{γ}	M _{III} -N _V
$L_{\beta 9}$	L _I -M _V	$M_{\xi 1}$	M _V -N _{III}
$L_{\beta 10}$	L _I -M _{IV}	$M_{\xi 2}$	M _{IV} -N _{II}
$L_{\beta 15}$	L _{III} -N _{IV}		



Şekil 4. Atomlarda elektron geçişleri ve karakteristik x-ışını yayımlanmasının şematik olarak gösterimi.

1.5. EDXRF Spektrometreleri

X-Işını Floresans yöntemleri (XRF): Bir X-ışını tüpünde numuneyi hedef alana yerleştirerek X-ışınları yayımlama (emisyon) spektrumunu elde etmek uygun gibi

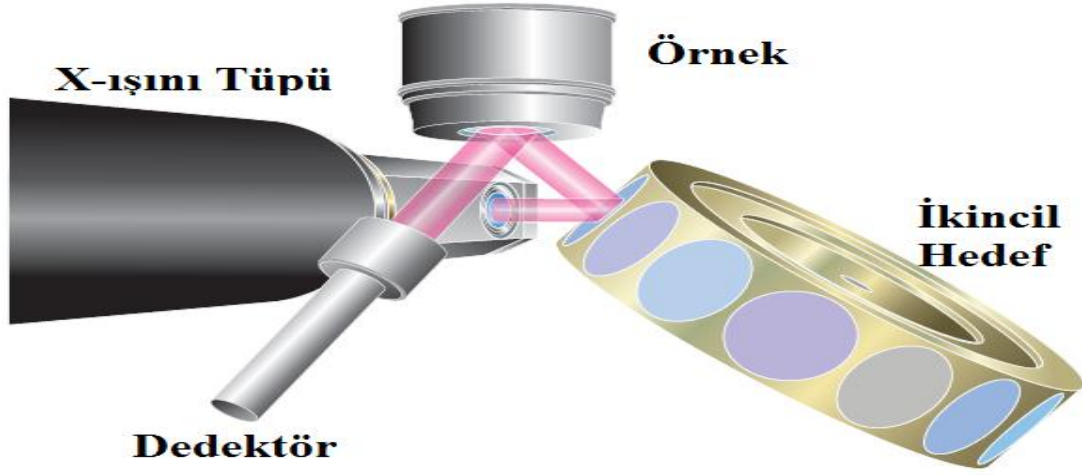
görünmekle birlikte, bunun birçok materyale uygulanmasındaki zorluklar nedeniyle çok başvurulan bir yöntem değildir. Bunun yerine, numunenin ışınlanması daha yaygın olarak X-ışınları tüpünden veya radyoaktif kaynaktan sağlanan X-ışını demetiyle yapılır. Bu durumda birincil X-ışınları numunedeki elementler tarafından soğrulurlar ve kendi karakteristik X-ışını floresansını yayarlar. Bu işlem X-ışınları floresans veya yayım yöntemi olarak adlandırılır. X-ışını floresansı (XRF), atom numarası oksijenden büyük (8) olan elementlerin kalite analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir (Tuzluca, 2007).

Enerji Dağılımlı X-ışını Floresans “EDXRF” yöntemi birçok materyalin kimyasal bileşenlerinin saptanması için basit, doğru, ekonomik ve analitik bir metottur. XRF tekniği zararsız ve güvenilir olması sebebiyle çevre kirliliği, arkeoloji, tıp, adli tıp, kozmetik, endüstri, kalite kontrol laboratuvarları, madencilik, eczacılık, kimya, astronomi vs. birçok alanda kullanılmaktadır. Geniş bir kullanım sahasının yanı sıra X-ışını floresans teknolojisinin bir diğer avantajı da çok az veya hiç denilecek kadar az numune hazırlığı gerektiriyor olmasıdır. Bu teknolojiyle konsantrasyonlar eş zamanlı ve kolay bir şekilde %100’e yakın bir değerde ölçülebilir (Tuzluca, 2007).

EDXRF spektrometreleri numuneden gelen farklı enerjili karakteristik X-ışınlarını ölçebilen bir detektöre sahiptir. Dedektör, numune içerisindeki elementlerden yayımlanan karakteristik ışınları ayırma özelliğine sahiptir. Bu olaya enerji dispersiyonu (ayırımı) denir (Demirezen, 2014).

1.6. 3D Optikli EDXRF Spektrometreleri

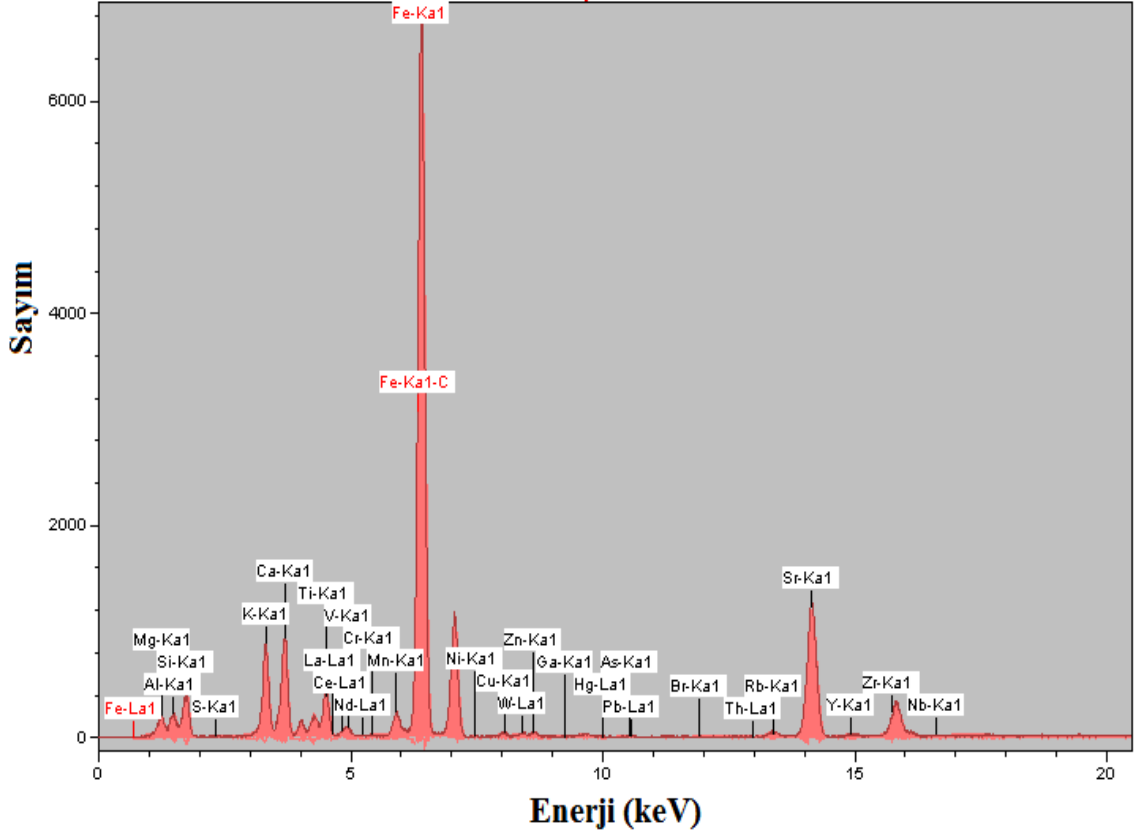
Şekil 5, bir EDXRF spektrometresinde 3D optik kullanımını gösterir. X-ışını yolu bir düzlemde değil birbirine dik iki düzlemdir ve optikler için spektrometrenin bu tipi 3D optikli olarak isimlendirilir. Tüp ikincil bir hedefi ısıtarak bu karakteristik X-ışınları yayımlar ve gelen X-ışınlarının bir kısmı saçılır. Hedeften gelen radyasyon numuneyi ışınlamada kullanılabilir bu yüzden hedef, numune için bir kaynak gibi hareket eder. Numune bir enerji ayırmalı detektör tarafından ölçülebilen karakteristik radyasyonunu yayımlar (Tuzluca, 2007).



Şekil 5. Doğrudan uyarmsız ve 3D optikli enerji dağıtıcı spektrometre (Brouwer, 2003).

Bu geometrinin avantajı, saçılan tüp radyasyonu polarizasyondan dolayı detektöre erişemez. Dedektöre erişmek için tüp radyasyonu iki dik yönde saçılmalıdır, ancak X ışınları iki düşey yansıma sonrasında kaybolur. Bu nedenle tüpten gelen radyasyon detektöre erişemez. Spektrum da, çok düşük bir temel saymaya yol açacak ve çok düşük pikleri dedekte etmeyi ve bundan dolayı çok düşük şiddetleri tanımlamayı mümkün kılacaktır (Tuzluca, 2007).

Hedefin karakteristik radyasyonu numune tarafından kısmen saçılır ve dedektöre erişir. Bu radyasyon sadece bir yönde saçılır bu yüzden detektörde sayılacaktır (Tuzluca, 2007). Şekil 6, 3D optikli EDXRF spektrometresi ile ölçülmüş toprak örneğinin örnek bir spektrumunu gösterir.



Şekil 6. Toprak numunesi için EDXRF örnek spektrumu.

1.7. XRF Analizi

İyi bir analiz, iyi hazırlanmış bir numune ve iyi alınmış ölçümlerle başlar. Numune ölçüldükten sonra analiz edilir. Bu iki basamakta yapılır, nitelik analizini sayısal analiz takip eder. Nitelik analizi ölçülen spektrumdan net şiddetleri ve hangi elementlerin olduğunu gösterir. Bütün alışlagelmiş durumlarda yalnız numunede bilinen elementlerin net şiddetlerinin tanımlanması gereklidir. Bu net şiddetler miktar analizinde, var olan elementlerin konsantrasyonu hesaplamak için kullanılır (Tuzluca, 2007).

a. Kalitatif Analiz: Analizi yapılacak maddenin, bileşenlerinin nelerden oluştuğunu ya da hangi fonksiyonel gruplardan meydana geldiğini belirlemek için yapılan analizdir (Tuzluca, 2007).

b. Kantitatif Analiz: Analizi yapılacak maddenin bileşenlerinin hangi miktarda veya hangi oranlarda bulunduğunu belirtmek için yapılan analizdir (Tuzluca, 2007).

1.8. EDXRF'de Nitelik Analizi

Analizde birinci basamakta çizgi profillerinin alanları ve en üstteki durumları tanımlanır. En üstteki durumlar elementlerin varlığını gösterir. Alanlar ise çizgi şiddetlerini verir. Öncelikli olarak, yalnız numunede bilinen elementlerin olduğu yerdeki şiddetin tanımlanması gereklidir. Miktar analizinde spektrumdan temel saymanın çıkartılması ve net şiddetin tanımlanması gereklidir (Tuzluca, 2007).



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Çalışma Alanı

Araştırma alanı, Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi'nin Trabzon, Rize ve Artvin illerinde denizden 20-200 metre aralıktaki sahil şeridi olarak seçilmiştir. Seçilen 14 örnekleme istasyonunun koordinat bilgileri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Örnekleme istasyonları ve koordinatları

	İstasyon	İstasyon Kodu	Enlem	Boylam
TRABZON	Of	T1	40° 55' 28"	40° 16' 41"
	Çamburnu	T2	40° 54' 42"	40° 12' 10"
	Sürmene	T3	40° 54' 40"	40° 07' 08"
	Araklı	T4	40° 56' 24"	40° 03' 00"
	Yomra	T5	40° 57' 14"	39° 52' 00"
RİZE	İyidere	R1	41° 00' 41"	40° 21' 37"
	Derepazarı	R2	41° 01' 26"	40° 25' 18"
	Merkez	R3	41° 01' 36"	40° 31' 02"
	Çayeli	R4	41° 04' 58"	40° 42' 58"
	Pazar	R5	41° 10' 49"	40° 53' 11"
ARTVİN	Ardeşen	R6	41° 11' 30"	40° 59' 18"
	Fındıklı	R7	41° 16' 14"	41° 08' 23"
	Hopa	A1	41° 23' 40"	41° 25' 11"
	Arhavi	A2	41° 21' 10"	41° 18' 31"

2.1.2. Araziden Örnekleme Çalışmaları

Karayemiş meyvesi ve yaprağı örnekleri belirlenen örnekleme istasyonlarından 2013 yılının Temmuz ayında toplanmıştır (Şekil 7(b-c)). Toprak örnekleri de aynı istasyonlardaki karayemiş ağaçlarının kök kısmından 0-10 cm derinlikten kazma ve kürek yardımı ile toplanmıştır (Şekil 7a). Toplanan tüm örnekler plastik poşetlere konularak alındığı istasyona göre etiketlenmiş ve ağzları kapatılmıştır.



Şekil 7. Araziden yapılan örnekleme çalışmaları a) Toprak örnekleri b) Karayemiş meyve örnekleri c) Karayemiş yaprak örnekleri

2.2. Örneklerin Kimyasal Analiz İçin Hazırlanması

Araziden örnekleme çalışmasının bitirilmesinin ardından laboratuvar ortamına getirilen örneklerin ilk olarak tür ayrımı yapılmıştır.

2.2.1. Toprak Örnekleri

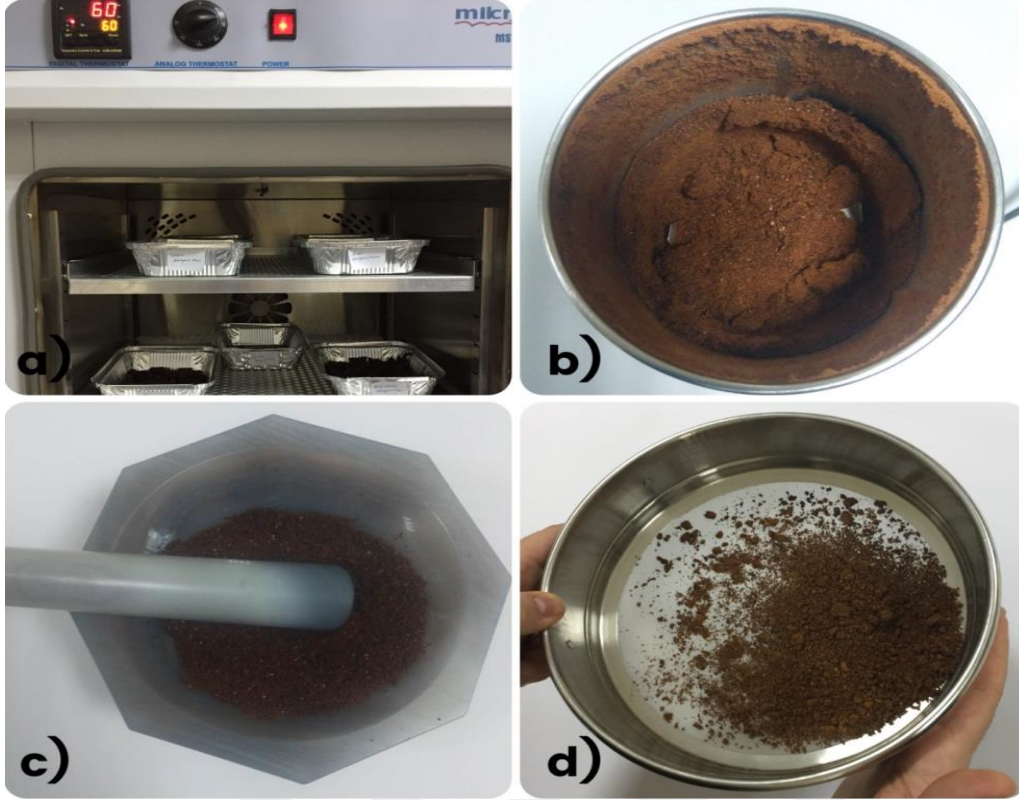
Laboratuvar ortamına getirilen toprak örneklerinin her birinin içerisinde bulunan iri taş parçacıkları ve diğer kirleticiler seçilerek ayıklanmıştır (Şekil 8a). Ayıklama işleminin ardından toprak örnekleri alüminyum kaplara konularak ağırlığı stabil hale getirebilmek için 24 saat boyunca 90°C de etüvde kurumaya bırakılmıştır (Şekil 8b). Daha sonra, tüm toprak örnekleri parçacık boyutu etkisini yok etmek ve homojen dağılım elde edebilmek için porselen havanda karıştırılmıştır (Şekil 8c). Daha sonra toprak örnekleri 63 µm'lik eleklerden geçirilerek toz haline getirilmiştir (Şekil 8d) (Baltaş vd., 2016).



Şekil 8. Toprak örneklerinin laboratuvarda hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.

2.2.2. Karayemiş Meyve Örnekleri

Karayemiş meyvesi örnekleri laboratuvara getirildikten sonra çekirdekleri ayıklanmıştır. Ayıklama işleminden sonra, Şekil 9a' da görüldüğü gibi meyve örnekleri alüminyum kaplara konularak 55 ± 5 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, kuruyan örnekler öğütücü yardımı ile toz haline getirildikten sonra (Şekil 9b), 2-5 dakika arası havanda karıştırılarak homojen hale getirilmiştir (Şekil 9c) (Margui vd., 2006). Toz haline getirilen örnekler parçacık boyutu etkisini azaltmak için ise 63 µm'luk elekten geçirilmiştir (Şekil 9d) ve böylece örneklerin tane boyutu belirlenmiştir (Koz vd., 2012).



Şekil 9. Karayemiş meyve örneklerinin laboratuvarında hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.

2.2.3. Karayemiş Yaprak Örnekleri

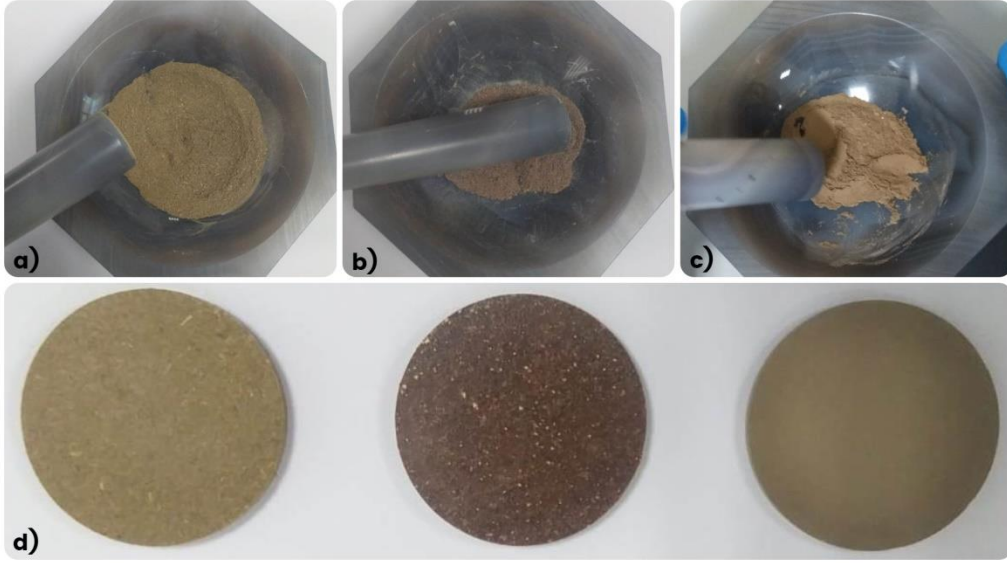
Karayemiş yaprağı örnekleri laboratuvara getirildikten sonra, yapraklar alüminyum kaplara konularak 55 ± 5 °C'de 48 saat boyunca etüvde kurumaya bırakılmıştır (Şekil 10a). Daha sonra, kuruyan örnekler öğütücü yardımı ile toz haline getirildikten sonra (Şekil 10b), 2-5 dakika arası havanda karıştırılarak homojen hale getirilmiştir (Şekil 10c) (Margui vd., 2006). Toz haline getirilen örnekler parçacık boyutu etkisini azaltmak için ise 63 µm'lik elekten geçirilmiştir ve böylece örneklerin tane boyutu belirlenmiştir (Şekil 10d) (Koz vd., 2012).



Şekil 10. Karayemiş yaprak örneklerinin laboratuvarında hazırlanması a) Örneklerin etüvde kurutulması b) Örneklerin öğütücüde öğütülmesi c) Örneklerin havanda karıştırılması d) Örneklerin 63 µm' lik elekten elenmesi.

2.3. Örneklerin EDXRF Spektrometresinde Ölçüm İçin Hazır Hale Getirilmesi

Elekten geçirilerek tane boyutu belirlenen örneklerin EDXRF spektrometresinde ağır metal konsantrasyon analizlerinin yapılabilmesi için örnek ve bağlayıcı bileşen yaklaşık (4g:0,5g) oranında karıştırılarak tartılmıştır. Daha sonra havan içerisinde parçacık boyutu etkisini yok etmek için homojen hale getirilmiştir (Şekil 11a-b-c). Homojen haline getirilen örnekler, hidrolik pres makinasında 20 s boyunca yaklaşık 7 tonluk basınç uygulanarak 40 mm çapında pellet haline getirilmiştir (Şekil 11d) (Yılmaz vd., 2011). Bu işlemler bütün toprak örneklerinde her bir istasyon için 3'er kez tekrarlanmıştır.



Şekil 11. a) Yaprak örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması
b) Meyve örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması
c) Toprak örneklerinin Wax ile havanda homojen olarak karıştırılması
d) Pellet haline getirilen örnekler.

Ölçüm için hazır hale getirilmiş 42 adet toprak, 42 adet karayemiş meyvesi ve 42 adet yaprak örneğinde bazı ağır metal içerikleri (Mn, Fe, Cu, Zn, Pb) Üniversitemizin Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan EDXRF (Epsilon5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) spektrometresi cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 12).



Şekil 12. Epsilon 5, PANalytical EDXRF cihazı.

2.4. Örneklerin Ağır Metal Analizi

Örneklerin ağır metal analizi için EDXRF (Epsilon 5, PANalytical, Almelo, the Netherlands) spektrometresi kullanılmıştır. Örnekler, 8 μm kalınlığında bir Be pencereye sahip sıvı nitrojen ile soğutulmuş PAN-32 Ge X-ışını ile bir vakum donanımı altındaki bir Gd tüpünden gelen X-ışınları dedektörü ile uyarılmıştır. Güç, aletin akımı ve yüksek voltajı sırasıyla 600 W, 6 mA ve 100 kV'dur. Sistemin yazılımı (Epsilon 5 software) numune spektrumunu otomatik olarak analiz eder ve ölçüm tamamlanır tamamlanmaz element piklerinin net yoğunluklarını belirler. Elementler birbiri üzerine bindiğinde, kesinlik, eser element analizi için zorunludur. Bu uygulamanın kalibrasyonu için PANalytical'dan alınan ikincil standartların bir seti kullanılmıştır. Tablo 3'te hesaplanan dedeksiyon limiti değerleri verilmiştir.

Tablo 3. Uygulama ölçüm zamanına bağlı dedeksiyon limitleri.

Element	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Dedeksiyon limitleri ($\mu\text{g/g}$) (1000 s)	0,39	0,43	0,52	0,20	1,37

EDXRF sistemi ile elde edilen dedeksiyon limitleri (DL) hesaplanmıştır. Buna göre;

$$DL = \frac{3C}{N_p} \sqrt{\frac{N_b}{t}} \quad (1)$$

Burada; C_i , i. elementin konsantrasyonunu, N_b background için sayım oranını, N_p sayım pikini ve t sayım zamanıdır (Van Grieken ve Markowicz, 1993).

Epsilon 5 EDXRF cihazının kalibrasyonu yapıldıktan sonra, Referans Kimya Limitet şirketi aracılığı ile temin ettiğimiz sediment (NRCMESS-3) örneği sertifikalı referans malzemesi sistemde 3 tekrarlı olarak okutulmuş ve cihazın doğruluğu tespit edilmiştir. Sertifika edilmiş konsantrasyon değerleri ve EDXRF sisteminde okunan değerler Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Sertifikalı referans malzeme sediment (NRCMESS-3) örneğinin kimyasal analiz sonuçları.

Element	Sertifika Edilmiş Konsantrasyon ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ölçülen Konsantrasyon ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Doğruluk (%)
Mn	324 ± 12 (312 – 336)	315	97,2
Fe	% 4,34 (%4,23 - %4,45)	% 4,40	101,4
Cu	33,9 ± 1,6 (32,3 - 35,5)	35,4	104,4
Zn	159 ± 8 (151-159)	157	98,7
Pb	21,1 (20,4 - 21,8)	19,2	91,0

2.5. Zenginleşme Faktörü (EF)

Zenginleşme faktörü (EF) hesabı genellikle topraktaki metallerin antropojenik kökenli olup olmadığını belirlemek için yapılır. EF yöntemi, ölçülen metalleri, eser elementleri, nadir toprak elementlerini ve aktinit içeriğini Fe veya Al gibi bir örnek referans metale göre normalleştirme yöntemidir (Yarahmadi ve Ansari, 2018). Bu çalışmada jeokimyasal normalizasyon için referans element olarak demir (Fe) kullanılmıştır (Jahan ve Strezov, 2018). Pek çok araştırmacı, ortalama Şeyl değerlerini veya ortalama kabuksal bolluk verilerini referans olarak kullanmaktadır

(Chandrasekaran vd., 2015). Bu çalışmada, ağır metaller için referans (background) değerleri olarak Turekian and Wedepohl (1961) tarafından Şeyl için rapor edilen metallerin (Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, As ve Pb için sırasıyla; % 4,72, 850 $\mu\text{g g}^{-1}$, 70 $\mu\text{g g}^{-1}$, 45 $\mu\text{g g}^{-1}$, 95 $\mu\text{g g}^{-1}$, 13 $\mu\text{g g}^{-1}$ ve 20 $\mu\text{g g}^{-1}$) dünya ortalaması konsantrasyonu değerleri kullanılmıştır (Turekian ve Wedepohl, 1961).

Zenginleşme faktörü aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$EF = \frac{(C_X/C_{Fe})_{\text{sediment}}}{(C_X/C_{Fe})_{\text{referans}}} \quad (2)$$

EF : Zenginleşme Faktörü

$(C_X/C_{Fe})_{\text{sediment}}$: Sediment örneğinde incelenilen metal konsantrasyonunun Fe konsantrasyonuna oranı

$(C_X/C_{Fe})_{\text{referans}}$: Referans örneğinde incelenilen metal konsantrasyonunun Fe konsantrasyonuna oranı

Hesaplanan EF değeri Sutherland'e göre 5 ayrı kirlilik sınıfında incelenmektedir. Bu kirlilik sınıfın içeriği Tablo 5'te verilmiştir

Tablo 5. Zenginleşme Faktörü (EF) sınıflaması (Sutherland, 2000).

EF	Açıklama
$EF < 2$	Az Zenginleşme
$2 \leq EF < 5$	Orta Zenginleşme
$5 \leq EF < 20$	Önemli ölçüde zenginleşme
$20 \leq EF < 40$	Çok yüksek zenginleşme
$EF \geq 40$	Aşırı Zenginleşme

Genel olarak, hesaplanan EF değerleri $0,5 \leq EF \leq 1,5$ aralığında ise söz konusu metallerin tamamen doğal aşınma süreçlerinden kaynaklandığını yani metallerin kabuksal (litojenik) kaynaklı olduğunu; EF değerinin $EF > 1,5$ olması durumunda ise metallerin kabuksal kaynaklı olmadığını; bu eser elementlerin noktasal ya da noktasal olmayan kirlilik kaynaklarından (antropojenik) geldiğini göstermektedir (Bergamaschi vd., 2002).

2.6. Meyve ve Yaprak Örneklerine Metal Transfer Faktörlerinin Hesaplanması

Topraktan meyve ve yaprak örneklerine Metal Transfer Faktörü (MTF) aşağıda verilen bağıntı ile hesaplanır (Rehman vd., 2018; Khan vd., 2010).

$$MTF = \frac{C_{\text{Meyve/Yaprak}}}{C_{\text{Toprak}}} \quad (3)$$

Burada, $C_{\text{meyve/yaprak}}$ ilgili elementin meyve/yapraktaki konsantrasyonu, C_{toprak} ise ilgili elementin topraktaki konsantrasyonudur. Eğer, $MTF < 1$ ya da $MTF = 1$ olduğu zaman ağır metallerin bitkide birikme olmadığını, $MTF > 1$ olduğunda ise bitkilerde birikme olduğunu göstermektedir. Ayrıca, topraktan bitki örneklerine transfer faktörü değerleri ne kadar yüksek olursa, bu bitkiler topraktaki ağır metal seviyelerinin azaltılması (fitoremediasyon) için kullanılabilirler (Mirecki vd., 2015).

2.7. Metallerin İnsanlar Tarafından Günlük Alımı (GA)

Karayemiş meyvesini tüketmeden kaynaklı olarak insanlar için metallerin tahmini günlük alımı aşağıdaki denkleme göre hesaplanır (Rehman vd., 2018; Khan vd., 2010).

$$GA = \frac{C_m \times C_f \times IR_{\text{meyve}}}{B_w} \quad (4)$$

Burada, C_m , C_f , IR_{meyve} ve B_w katsayıları sırasıyla meyvedeki ilgili elementin konsantrasyonu, dönüşüm faktörü (0,085), kişi başına meyvenin günlük tüketimi ve ortalama vücut ağırlığıdır. Hesaplamalarda, ortalama vücut ağırlığı 70 kg ve karayemiş meyvesinin günlük tüketimi 2,74 g olarak alınmıştır (Baltas vd., 2017; Korkmaz Görür vd., 2012).

2.8. Sağlık Riski İndeksi (SRI)

Besin zinciri vasıtasıyla metallerle kirlenmiş meyve tüketiminden kaynaklanan, insanların maruz kaldığı sağlık riskini değerlendirmek için aşağıdaki denklem kullanılır (Rehman vd., 2018; Khan vd., 2010).

$$SRİ = \frac{GA}{R_fD} \quad (5)$$

Burada, R_fD USEPA tarafından her bir metal için belirlenen oral referans doz değeridir. Mn, Fe, Cu, Zn ve Pb için oral referans doz değerleri sırasıyla, 0,014, 0,7 0,04, 0,3 ve 0,0035 olarak alınmıştır (USEPA, 2015; USEPA, 2011). Eğer, her bir metal için SRİ<1 ise maruz kalan insanlar için herhangi bir sağlık riski yok demektir.

2.9. İstatistiksel Analiz

Toprak, yaprak ve meyve örneklerinin metal konsantrasyon sonuçları µg g⁻¹ olarak verilmiştir. Belirlenen metal konsantrasyon değerlerinin normal dağılışa uygunluğu SPSS (IBM SPSS Statistics 21) programında Kolmogorov-Smirnov testi ile test edilmiştir. İstasyonlar arası normallik sağlayan grupların önemlilik testi tek yönlü varyans analizini (ANOVA) izleyen Tukey testi ile değerlendirilmiştir. Normallik sağlamayan grupların önemlilik testi ise Kruskal-Wallis testini izleyen Mann-Whitney U testi ile değerlendirilmiştir. Metal konsantrasyonlarında illere göre, farklılıklar test edilmiştir. Toprak, meyve ve yaprak örnekleri için tüm istasyonlardaki metal konsantrasyon değerleri arasındaki ilişkinin yönünü, derecesini ve önemini istatistiksel olarak ortaya koyan Pearson korelasyon analizleri de yapılmıştır. Ayrıca, toprak örneklerinde metallerin kirlilik kaynaklarını belirlemek için çok değişkenli istatistiksel yöntemlerden Temel Bileşenler Analizi (PCA) gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Toprak, Meyve ve Yaprak Örneklerinde Belirlenen Ağır Metal Konsantrasyonları

EDXRF spektrometresiyle toprak, meyve ve yaprak örneklerinde belirlenen bazı ağır metallerin konsantrasyon sonuçları sırasıyla Tablo 6-8' de verilmiştir.

Tablo 6. Toprak örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).

İstasyon Kodu	Mn	Fe (%)	Cu	Zn	Pb
TRABZON					
T1	802,798 \pm 3,876	4,156 \pm 0,006	56,022 \pm 0,354	71,123 \pm 0,205	20,080 \pm 0,171
T2	261,142 \pm 1,192	1,972 \pm 0,005	203,421 \pm 0,433	26,937 \pm 0,255	10,252 \pm 0,109
T3	338,679 \pm 0,866	1,571 \pm 0,001	17,034 \pm 0,141	29,286 \pm 0,281	11,509 \pm 0,074
T4	502,953 \pm 2,644	2,939 \pm 0,010	63,452 \pm 0,139	112,192 \pm 0,193	38,639 \pm 0,400
T5	823,496 \pm 3,748	4,671 \pm 0,010	59,123 \pm 0,281	62,695 \pm 0,368	9,271 \pm 0,206
Ortalama	545,814	3,062	79,810	60,446	17,950
RİZE					
R1	526,414 \pm 2,683	5,660 \pm 0,017	154,010 \pm 0,270	63,140 \pm 0,267	34,574 \pm 0,151
R2	830,370 \pm 2,216	5,100 \pm 0,010	84,959 \pm 0,515	82,806 \pm 0,285	25,123 \pm 0,432
R3	806,103 \pm 5,384	4,830 \pm 0,029	59,297 \pm 1,106	61,674 \pm 0,865	37,811 \pm 0,572
R4	999,513 \pm 6,529	7,354 \pm 0,027	124,193 \pm 0,236	77,699 \pm 0,116	23,566 \pm 0,172
R5	462,019 \pm 7,733	5,278 \pm 0,017	44,012 \pm 0,076	53,848 \pm 0,264	11,949 \pm 0,474
R6	1219,271 \pm 7,615	6,126 \pm 0,031	93,439 \pm 0,404	266,406 \pm 1,162	30,913 \pm 0,659
R7	170,478 \pm 0,270	3,758 \pm 0,019	24,369 \pm 0,653	39,401 \pm 0,232	19,981 \pm 0,152
Ortalama	716,310	5,444	83,468	92,139	26,274
ARTVİN					
A1	947,982 \pm 7,577	6,267 \pm 0,066	64,151 \pm 0,704	51,378 \pm 0,896	11,654 \pm 0,061
A2	363,010 \pm 1,034	2,696 \pm 0,003	40,215 \pm 0,276	70,611 \pm 0,465	22,880 \pm 0,144
Ortalama	655,496	4,482	52,183	60,994	17,267
Minimum	170,478	1,571	17,034	26,937	9,271
Maksimum	1219,271	7,354	203,421	266,406	38,639
Genel Ortalama	646,731\pm313,527	4,456\pm1,702	77,693\pm51,662	76,371\pm58,990	22,014\pm10,390

Tablo 7. Karayemiş meyvesi örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).

İstasyon Kodu	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
TRABZON					
T1	14,004 \pm 0,156	47,067 \pm 0,572	7,755 \pm 0,166	10,128 \pm 0,189	0,883 \pm 0,076
T2	82,784 \pm 0,151	21,560 \pm 0,148	8,699 \pm 0,117	11,200 \pm 0,127	0,983 \pm 0,117
T3	98,352 \pm 1,321	34,161 \pm 0,572	10,500 \pm 0,247	13,183 \pm 0,279	1,006 \pm 0,138
T4	17,581 \pm 0,025	41,525 \pm 0,373	12,250 \pm 0,661	13,780 \pm 0,105	1,069 \pm 0,186
T5	6,414 \pm 0,151	30,767 \pm 0,117	9,409 \pm 0,116	11,432 \pm 0,010	0,971 \pm 0,068
Ortalama	43,827	35,016	9,723	11,944	0,982
RİZE					
R1	37,995 \pm 0,328	28,272 \pm 0,296	9,026 \pm 0,071	11,491 \pm 0,056	0,965 \pm 0,098
R2	14,389 \pm 0,794	19,570 \pm 0,924	3,317 \pm 0,115	2,876 \pm 0,163	0,376 \pm 0,071
R3	58,860 \pm 0,302	30,534 \pm 0,224	8,530 \pm 0,102	10,720 \pm 0,075	1,038 \pm 0,029
R4	192,331 \pm 2,844	36,923 \pm 0,459	8,142 \pm 0,093	11,118 \pm 0,174	0,918 \pm 0,009
R5	122,921 \pm 1,364	25,058 \pm 0,307	10,328 \pm 0,095	11,474 \pm 0,109	1,061 \pm 0,068
R6	9,192 \pm 0,538	7,499 \pm 0,219	3,537 \pm 0,183	3,080 \pm 0,204	0,773 \pm 0,097
R7	40,730 \pm 1,396	25,491 \pm 0,802	6,037 \pm 0,237	8,642 \pm 0,294	0,962 \pm 0,060
Ortalama	68,060	24,764	6,988	8,486	0,870
ARTVİN					
A1	31,543 \pm 0,036	28,198 \pm 0,246	10,546 \pm 0,008	10,186 \pm 0,045	0,955 \pm 0,107
A2	22,581 \pm 0,196	35,096 \pm 0,223	9,139 \pm 0,167	10,700 \pm 0,111	0,877 \pm 0,020
Ortalama	27,062	31,647	9,842	10,443	0,916
Minimum	6,414	7,499	3,317	2,876	0,376
Maksimum	192,331	47,067	12,250	13,780	1,069
Genel Ortalama	53,548\pm53,632	29,409\pm9,800	8,373\pm2,559	10,001\pm3,224	0,917\pm0,174

Tablo 8. Karayemiş yaprağı örneklerinde bazı ağır metallerin konsantrasyon değerleri ($\mu\text{g g}^{-1}$) (\pm SS).

İstasyon Kodu	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
TRABZON					
T1	57,552 \pm 0,413	103,167 \pm 1,041	2,713 \pm 0,054	8,269 \pm 0,100	0,524 \pm 0,031
T2	332,167 \pm 5,346	50,512 \pm 0,999	3,251 \pm 0,060	14,354 \pm 0,290	0,587 \pm 0,020
T3	265,000 \pm 2,646	44,895 \pm 0,425	2,803 \pm 0,034	7,852 \pm 0,097	0,593 \pm 0,035
T4	45,845 \pm 0,650	43,597 \pm 0,658	2,954 \pm 0,021	7,929 \pm 0,154	0,435 \pm 0,005
T5	18,212 \pm 0,260	30,855 \pm 0,345	2,307 \pm 0,014	6,048 \pm 0,082	0,483 \pm 0,020
Ortalama	143,755	54,605	2,806	8,890	0,524
RİZE					
R1	173,667 \pm 0,764	61,456 \pm 0,492	2,941 \pm 0,014	10,782 \pm 0,070	0,620 \pm 0,023
R2	42,416 \pm 1,711	7,444 \pm 0,410	1,549 \pm 0,067	1,348 \pm 0,065	0,229 \pm 0,012
R3	280,333 \pm 3,215	55,575 \pm 0,570	2,908 \pm 0,021	6,646 \pm 0,093	0,646 \pm 0,034
R4	482,167 \pm 3,329	56,896 \pm 0,405	3,195 \pm 0,056	8,790 \pm 0,016	0,591 \pm 0,049
R5	901,667 \pm 5,299	50,631 \pm 0,304	3,392 \pm 0,010	15,209 \pm 0,131	0,582 \pm 0,011
R6	399,500 \pm 1,803	42,790 \pm 0,267	3,719 \pm 0,033	12,112 \pm 0,064	0,883 \pm 0,045
R7	303,333 \pm 0,764	54,752 \pm 0,110	3,366 \pm 0,157	8,555 \pm 0,004	0,649 \pm 0,089
Ortalama	369,012	47,078	3,010	9,063	0,600
ARTVİN					
A1	199,333 \pm 2,843	98,017 \pm 1,421	5,015 \pm 0,059	8,578 \pm 0,162	0,571 \pm 0,025
A2	162,000 \pm 1,323	49,252 \pm 0,194	3,652 \pm 0,028	8,929 \pm 0,078	0,507 \pm 0,013
Ortalama	180,667	73,634	4,333	8,754	0,539
Minimum	18,212	7,444	1,549	1,348	0,229
Maksimum	901,667	103,167	5,015	15,209	0,883
Genel Ortalama	261,657\pm232,285	53,560\pm23,996	3,126\pm0,779	8,957\pm3,467	0,564\pm0,142

3.1. Hesaplanan Zenginleşme Faktörü (EF) Değerleri

Toprak örnekleri için örnekleme istasyonlarına göre hesaplanan Zenginleşme Faktörü değerleri Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Toprak örneklerinde metallerin zenginleşme faktörü (EF) değerleri.

İstasyon Kodu	Mn	Cu	Zn	Pb
T1	1.073	1.414	0.850	1.140
T2	0.735	10.821	0.679	1.227
T3	1.197	1.137	0.926	1.729
T4	0.950	2.265	1.897	3.103
T5	0.979	1.328	0.667	0.468
R1	0.516	2.854	0.554	1.442
R2	0.904	1.747	0.807	1.163
R3	0.927	1.288	0.634	1.847
R4	0.755	1.771	0.525	0.756
R5	0.486	0.875	0.507	0.534
R6	1.105	1.600	2.161	1.191
R7	0.252	0.680	0.521	1.255
A1	0.840	1.074	0.407	0.439
A2	0.748	1.564	1.301	2.003
Minimum	0,252	0.680	0.407	0.439
Maksimum	1.197	10.821	2.161	3.103
Ortalama	0,819	2,173	0,888	1,307

3.2. Topraktan Meyve ve Yaprak Örneklerine Metal Transferi Faktörleri (MTF)

Topraktan karayemiş meyve ve yaprak örneklerine bazı ağır metallerin hesaplanan transfer faktörleri Tablo 10-11’de verilmiştir.

Tablo 10. Karayemiş meyve örneklerinde metallerin transfer faktörü değerleri.

İstasyon Kodu	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
T1	0,017	0,001	0,138	0,142	0,044
T2	0,317	0,001	0,043	0,416	0,096
T3	0,291	0,002	0,617	0,450	0,087
T4	0,035	0,001	0,193	0,123	0,028
T5	0,008	0,001	0,159	0,182	0,105
R1	0,072	0,000	0,059	0,182	0,028
R2	0,017	0,000	0,039	0,035	0,015
R3	0,073	0,001	0,144	0,174	0,027
R4	0,192	0,001	0,066	0,143	0,039
R5	0,266	0,000	0,235	0,213	0,089
R6	0,008	0,000	0,038	0,012	0,025
R7	0,239	0,001	0,248	0,219	0,048
A1	0,033	0,000	0,164	0,198	0,082
A2	0,062	0,001	0,227	0,152	0,038
Minimum	0,008	0,000	0,038	0,012	0,015
Maksimum	0,317	0,002	0,617	0,450	0,105
Ortalama	0,116	0,001	0,169	0,189	0,054

Tablo 11. Karayemiş yaprak örneklerinde metallerin transfer faktörü değerleri

İstasyon Kodu	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
T1	0,072	0,002	0,048	0,116	0,026
T2	1,272	0,003	0,016	0,533	0,057
T3	0,782	0,003	0,165	0,268	0,052
T4	0,091	0,001	0,047	0,071	0,011
T5	0,022	0,001	0,039	0,096	0,052
R1	0,330	0,001	0,019	0,171	0,018
R2	0,051	0,000	0,018	0,016	0,009
R3	0,348	0,001	0,049	0,108	0,017
R4	0,482	0,001	0,026	0,113	0,025
R5	1,952	0,001	0,077	0,282	0,049
R6	0,328	0,001	0,040	0,045	0,029
R7	1,779	0,001	0,138	0,217	0,032
A1	0,210	0,002	0,078	0,167	0,049
A2	0,446	0,002	0,091	0,126	0,022
Minimum	0,022	0,000	0,016	0,016	0,009
Maksimum	1,952	0,003	0,165	0,533	0,057
Ortalama	0,583	0,001	0,061	0,166	0,032

3.3. Hesaplanan Günlük Alım (GA) ve Sağlık Risk İndeksi (SRİ) Değerleri

Karayemiş meyvesinin tüketiminden kaynaklı insanların metalleri hesaplanan günlük alımı (GA), sağlık riski indeksi (SRİ) değerleri ve USEPA tarafından önerilen yaşam boyu alınması gereken oral referans doz (R_fD) değerleri Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo 12. Karayemiş meyvesinin tüketimi vasıtasıyla çalışılan bölgede yaşayan insanlar için ağır metallerin günlük alımı (GA) (mg/kg/gün) ($\times 10^{-6}$), sağlık riski indeksi (SRİ) ($\times 10^{-6}$) ve referans doz değerleri (R_fD) (mg/kg/gün).

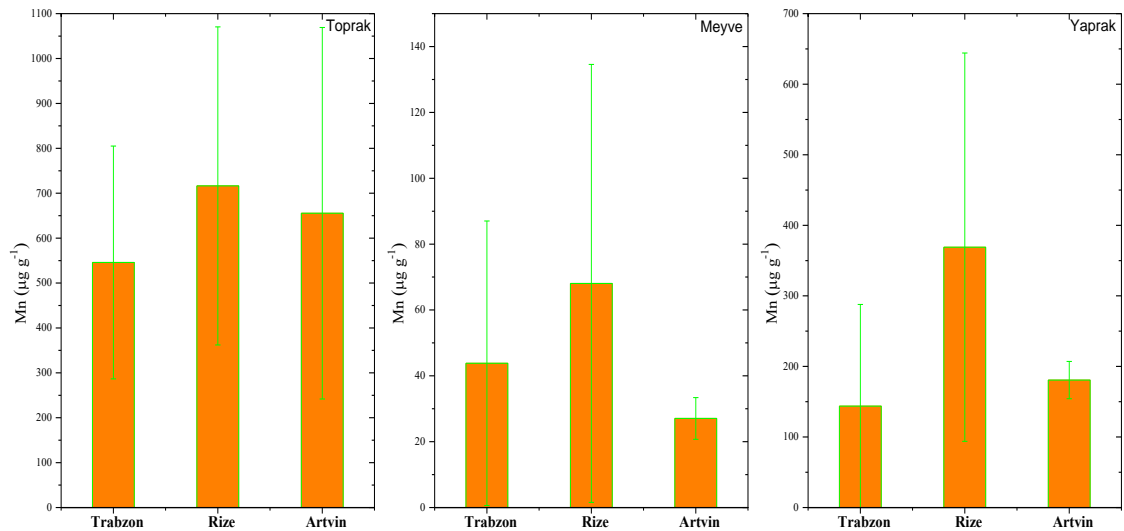
İstasyon Kodu		Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
TRABON	GA	146	117	32,3	39,7	3,27
	SRİ	1040	166	809	132	934
RİZE	GA	226	82,4	23,3	28,2	2,90
	SRİ	1620	118	581	94,1	827
ARTVİN	GA	90	105	32,7	34,7	3,05
	SRİ	643	150	819	116	871
R_fD		0,14	0,7	0,04	0,3	0,0035

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

4.1. Ağır Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

4.1.1. Mangan (Mn)

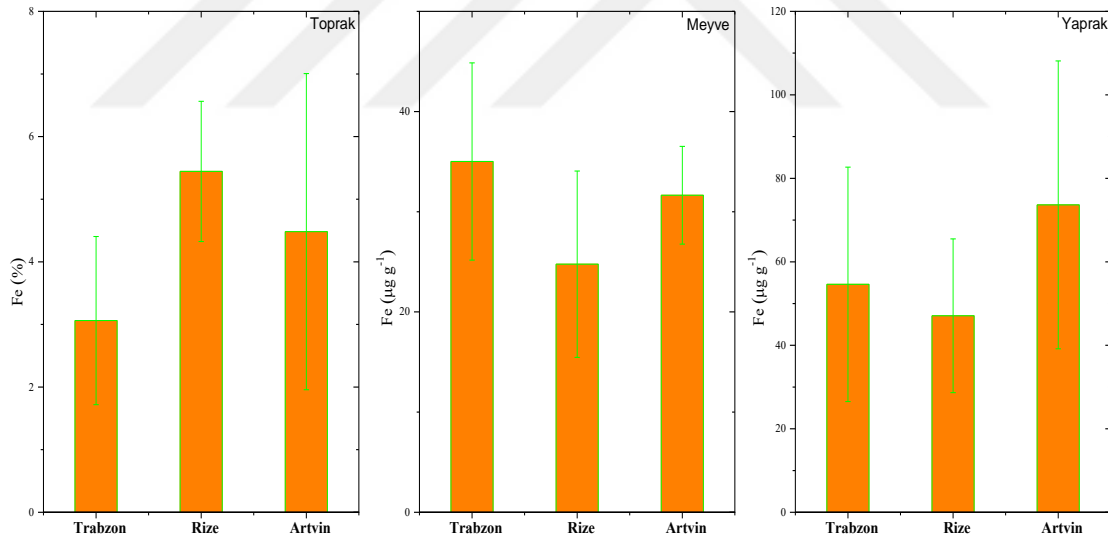
Toprak örneklerinde Mn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 13) en yüksek ortalama konsantrasyonun $716,310 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $545,814 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. Meyve örneklerinde Mn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 13) en yüksek ortalama konsantrasyonun $68,060 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $27,062 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin ilinde olduğu görülmüştür. Yaprak örneklerinde Mn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 13) en yüksek ortalama konsantrasyonun $369,012 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $143,755 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. SPSS paket programında kullanılan Anova ve Kruskal-Wallis testlerin sonucunda Mn konsantrasyonlarındaki iller arasındaki farklılıklar; meyve ve toprak örneklerinde istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($p>0,05$), yaprak örneklerinde ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).



Şekil 13. Mn konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.

4.1.2. Demir (Fe)

Toprak örneklerinde Fe konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 14) en yüksek ortalama konsantrasyonun % 5,444 ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun % 3,062 ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. Meyve örneklerinde Fe konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 14) en yüksek ortalama konsantrasyonun $35,016 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon, en düşük ortalama konsantrasyonun $24,764 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize ilinde olduğu görülmüştür. Yaprak örneklerinde Fe konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 14) en yüksek ortalama konsantrasyonun $73,634 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin, en düşük ortalama konsantrasyonun $47,078 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize ilinde olduğu görülmüştür. SPSS paket programında kullanılan Anova ve Kruskal-Wallis testlerin sonucunda Fe konsantrasyonlarındaki iller arasındaki farklılıklar; yaprak örneklerinde istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($p>0,05$), toprak ve meyve örneklerinde ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

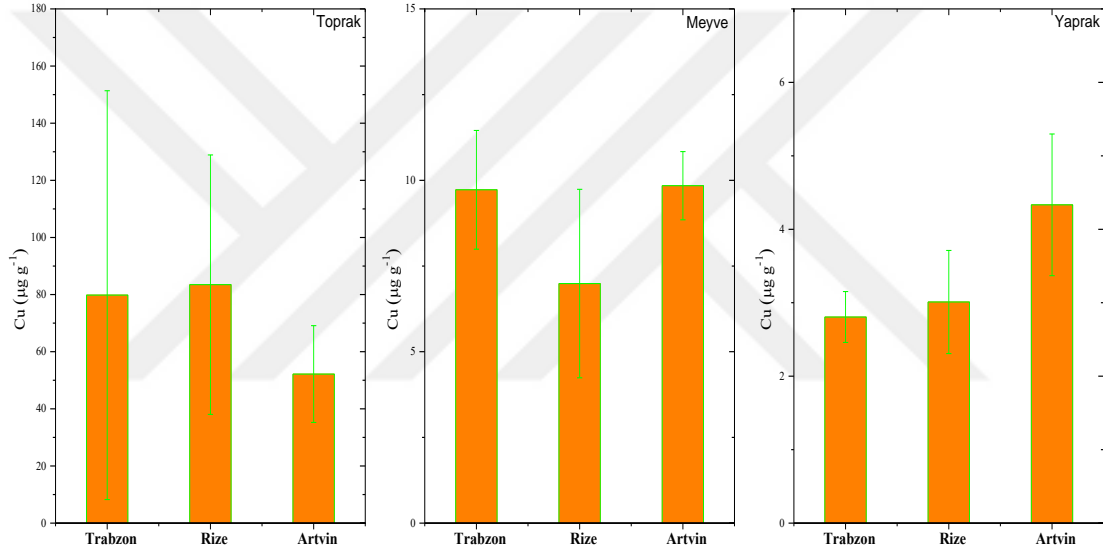


Şekil 14. Fe konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.

4.1.3. Bakır (Cu)

Toprak örneklerinde Cu konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 15) en yüksek ortalama konsantrasyonun $83,468 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $52,183 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin ilinde olduğu görülmüştür. Meyve örneklerinde Cu konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 15) en

yüksek ortalama konsantrasyonun $9,842 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin, en düşük ortalama konsantrasyonun $6,988 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize ilinde olduğu görülmüştür. Yaprak örneklerinde Cu konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 15) en yüksek ortalama konsantrasyonun $4,333 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin, en düşük ortalama konsantrasyonun $2,806 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. SPSS paket programında kullanılan Anova ve Kruskal-Wallis testlerin sonucunda Cu konsantrasyonlarındaki iller arasındaki farklılıklar; toprak örneklerinde istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($p>0,05$), yaprak ve meyve örneklerinde ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur ($p<0,05$).

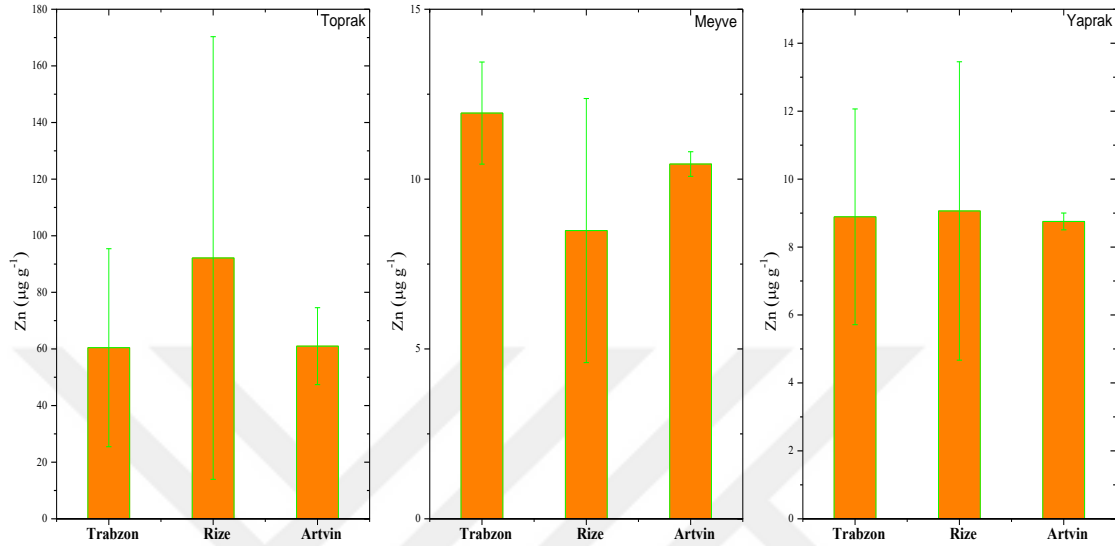


Şekil 15. Cu konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.

4.1.4. Çinko (Zn)

Toprak örneklerinde Zn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 16) en yüksek ortalama konsantrasyonun $92,139 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $60,446 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. Meyve örneklerinde Zn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 16) en yüksek ortalama konsantrasyonun $11,944 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon, en düşük ortalama konsantrasyonun $8,486 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize ilinde olduğu görülmüştür. Yaprak örneklerinde Zn konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 16) en yüksek ortalama konsantrasyonun $9,063 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $8,754 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin ilinde olduğu görülmüştür. SPSS paket programında kullanılan

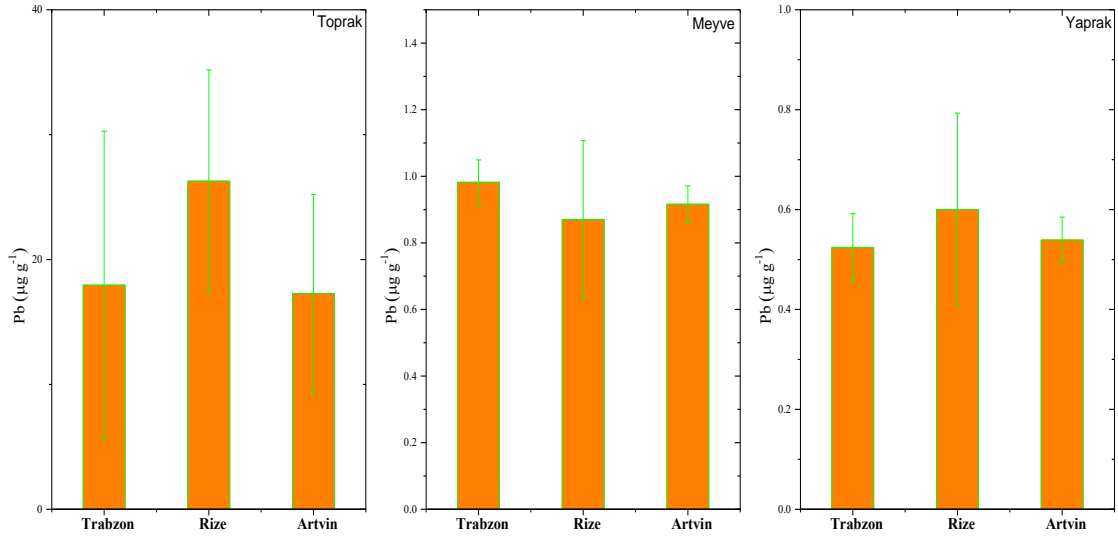
Anova ve Kruskal-Wallis testlerin sonucunda Zn konsantrasyonlarındaki iller arasındaki farklılıklar; yaprak ve toprak örneklerinde istatistiksel açıdan önemli bulunmazken ($p>0,05$), meyve örneklerinde ise istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. ($p<0,05$)



Şekil 16. Zn konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.

4.1.5. Kurşun (Pb)

Toprak örneklerinde Pb konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 17) en yüksek ortalama konsantrasyonun $26,274 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $17,267 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Artvin ilinde olduğu görülmüştür. Meyve örneklerinde Pb konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 17) en yüksek ortalama konsantrasyonun $0,982 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon, en düşük ortalama konsantrasyonun $0,870 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize ilinde olduğu görülmüştür. Yaprak örneklerinde Pb konsantrasyonunun illere göre değişimine bakıldığında (Şekil 17) en yüksek ortalama konsantrasyonun $0,600 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Rize, en düşük ortalama konsantrasyonun $0,524 \mu\text{g g}^{-1}$ ile Trabzon ilinde olduğu görülmüştür. SPSS paket programında kullanılan Anova ve Kruskal-Wallis testlerin sonucunda Pb konsantrasyonlarındaki iller arasındaki farklılıklar; yaprak, toprak ve meyve örneklerinde istatistiksel açıdan önemli bulunmamıştır ($p>0,05$).



Şekil 17. Pb konsantrasyonlarının ortalama değerlerinin illere göre değişimi.

4.2. Korelasyon Analiz Sonuçları

Meyve, yaprak ve toprak örneklerinde tespit edilen metal konsantrasyonları arasında illere göre korelasyon katsayılarının sonuçları Tablo 13-15’de verilmiştir.

Tablo 13’e göre toprak örneklerinde elementler arası illere göre korelasyon katsayıları istatistiksel olarak incelendiğinde, Fe-Zn ($r=0,367$) arasında pozitif yönde bir ilişki, Mn-Fe ($r=0,763$), Mn-Zn ($r=0,627$), Zn-Pb ($r=0,468$) arasında pozitif yönde yüksek bir ilişki görülmüştür.

Tablo 14’e bakıldığında karayemiş ağaçlarından toplanan meyve örneklerinde elementler arasında korelasyon katsayıları istatistiksel olarak, Mn-Zn ($r=0,349$) ve Fe-Pb ($r=0,333$) arasında pozitif yönde bir ilişki, Fe-Cu ($r=0,615$), Fe-Zn ($r=0,700$), Cu-Zn ($r=0,936$), Cu-Pb ($r=0,678$), Zn-Pb ($r=0,663$) arasında pozitif yönde yüksek bir ilişki gözlemlenmiştir.

Tablo 15’e göre yaprak örneklerinde elementler arası illere göre korelasyon katsayıları istatistiksel olarak incelendiğinde, Mn-Cu ($r=0,337$) ve Fe-Pb ($r=0,314$) arasında pozitif yönde bir ilişki, Mn-Zn ($r=0,699$), Mn-Pb ($r=0,452$), Fe-Cu ($r=0,609$), Cu-Zn ($r=0,533$), Cu-Pb ($r=0,550$), Zn-Pb ($r=0,617$) arasında pozitif yönde yüksek bir ilişki görülmüştür.

Tablo 13. Toprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.

	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Mn	1				
Fe	0,763**	1			
Cu	0,087	0,165	1		
Zn	0,627**	0,367*	0,054	1	
Pb	0,225	0,206	0,094	0,468**	1

** Korelasyon 0,01 değerinde önemli.

* Korelasyon 0,05 değerinde önemli.

Tablo 14. Meyve örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.

	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Mn	1				
Fe	0,119	1			
Cu	0,227	0,615**	1		
Zn	0,349*	0,700**	0,936**	1	
Pb	0,249	0,333*	0,678**	0,663**	1

** Korelasyon 0,01 değerinde önemli.

* Korelasyon 0,05 değerinde önemli.

Tablo 15. Yaprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.

	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Mn	1				
Fe	0,026	1			
Cu	0,337*	0,609**	1		
Zn	0,699**	0,302	0,533**	1	
Pb	0,452**	0,314*	0,550**	0,617**	1

** Korelasyon 0,01 değerinde önemli.

* Korelasyon 0,05 değerinde önemli.

4.3. Temel Bileşenler Analizi (PCA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tablo 16’da toprak örneklerinde ağır metallerin Temel Bileşen Analizi (PCA) sonuçları verilmiştir.

Toprak örneklerinin Temel Bileşen Analizi sonucunda özdeğeri 1’den büyük 2 faktör bileşeni elde edilmiştir. Oluşan faktör bileşeni ile tüm veri setinin % 67,900’ü açıklanabilmektedir. Birinci faktör bileşeni varyansın % 46,321’ini açıklayabilmektedir ve bu bileşende, yüksek ve orta dereceli faktör yüklerine (>0,7 (yüksek dereceli), >0,5 (orta dereceli)) sahip elementler Mn (0,858), Fe (0,721), Zn (0,840) ve Pb (0,596) olarak gözlenmektedir. Bu metallerin yer kabuğunda doğal olarak bulunduğu bilinmektedir. Ayrıca, bu metaller kıyasal erozyon ve kaya aşınmaları gibi doğal kaynaklardan ileri gelmektedir (Savitha vd., 2017). Dolayısıyla birinci faktör bileşeninin (PC1) litojenik yani doğal kaynaklı olduğu söylenebilir.

İkinci faktörde bileşeninde (PC2) yer alan element ise varyansın % 21,580’ini açıklamaktadır. Bu grupta Cu (0,911) yüksek dereceli faktör yüküne sahip bileşen olarak gözlenmiştir. Bu metalin doğal ve antropojenik (gübreler, tarım ilaçları, evsel atıklar ve madencilik faaliyetleri) kaynakların karışımı ile çevrede artış gösterdiği söylenebilir. Dolayısıyla ikinci faktör bileşeninin (PC2) antropojenik yani insan kaynaklı olduğu söylenebilir (Tepanasyon vd., 2008; Baltas vd., 2017; Lu vd., 2017).

Ayrıca, hesaplanan zenginleşme faktörü değerlerinin temel bileşenler analizi sonuçlarını desteklediği görülmüştür.

Tablo 16. Toprak örneklerinde Temel Bileşenler Analizi sonuçları.

Element	PC1	PC2
Mn	0,858	0,239
Fe	0,721	0,404
Cu	-0,008	0,911
Zn	0,840	-0,074
Pb	0,596	-0,152
Özdeğer	2,316	1,079
Varyans (%)	46,321	21,580
Kümülatif (%)	46,321	67,900

4.4. Metallerin Transfer Faktörlerinin Değerlendirilmesi

Tablo 10’da istasyonlara göre topraktan karayemiş meyvesine ağır metallerin transfer faktörü verilmiştir. Mn, Fe, Cu, Zn ve Pb için ortalama metal transfer faktörleri sırasıyla, 0,116, 0,001, 0,169, 0,189 ve 0,054 olarak hesaplanmıştır. İncelenen metaller arasında ortalama en yüksek transfer faktörü Zn elementi için bulunmuştur. İncelenen tüm metaller için transfer faktörü değerleri 1’in altında tespit edilmiştir ve bu yüzden karayemiş meyvesi incelenen tüm metaller için hiper biriktirici özelliği göstermemiştir. Metal transfer faktörü değerleri arasındaki farklılıkların nedeni, toprak yapısındaki farklılıklar, meyve fizyolojisi ve örnekleme noktaların çevresel durumları olarak söylenebilir (Rehman vd., 2018).

Tablo 11’de çalışılan bölgedeki topraktan karayemiş yaprağına ağır metallerin transfer faktörleri verilmiştir. Mn, Fe, Cu, Zn ve Pb için ortalama metal transfer faktörleri sırasıyla, 0,583, 0,001, 0,061, 0,166 ve 0,032 olarak hesaplanmıştır. İncelenen metaller arasında ortalama en yüksek transfer faktörü Mn için bulunmuştur. İncelenen tüm metaller için transfer faktörü değerleri 1’in altında tespit edilmiştir ve bu yüzden karayemiş yaprağı bu metaller için hiper biriktirici özelliği göstermemiştir (Rehman vd., 2018).

Metal transfer faktörü, besin zinciri vasıtasıyla insanların ağır metallere maruziyetini değerlendirmek için hayati parametrelerden biri olarak düşünülmektedir. Metal transfer faktörü değerleri birin altında olduğunda bitki örneklerinin tüketimi insanlar için güvenlidir. Ölçüm sonuçlarından, genel olarak hem yaprak hem de meyve örnekleri için metallerin hesaplanan transfer faktörü değerleri 1'in altında tespit edilmiştir. Bu yüzden karayemiş meyve ve yaprak örneklerinin bu metalleri bünyesinde biriktirmediği söylenebilir ve karayemiş meyvesini tüketmek insanlar için son derece güvenlidir. Toprak örneklerinde araştırılan metaller arasında, Fe elementinin ortalama konsantrasyonu en yüksek tespit edilmiştir. Fe elementi bitkiler için önemli bir mikro besleyici olmasına rağmen yüksek konsantrasyonlarda oldukça toksik olabilir (Del Pilar Moralejo ve Acebal, 2014). Fakat hem meyve hem de yaprak örneklerinde hesaplanan ortalama transfer faktörü değerlerine bakıldığında, Fe elementinin transfer faktörü en düşük bulunmuştur. Bu durum açıklanabilir ki, toprakta Fe konsantrasyonu oldukça yüksek olduğunda bitkinin bu metali bünyesine alımında oldukça düşüktür (Mirecki vd., 2015).

4.5. Karayemiş Meyve Örneklerinde Metallerin Günlük Alım ve Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi

Karayemiş meyvesinin tüketimi nedeniyle çalışılan bölgede yaşayanlar için hesaplanan metallerin ortalama günlük alımı ve sağlık riski indeksleri Tablo 12'de illere göre verilmiştir. Çalışılan meyvelerde incelenen her bir element için hesaplanan günlük alım değerleri, toksikolojik olarak kabul edilebilir seviye olan oral referans doz (R_fD) değerleri ile karşılaştırılmıştır. İller göre en yüksek günlük alım değerleri Mn için Rize, Fe için Trabzon, Cu için Artvin, Zn için Trabzon ve Pb için ise Trabzon ilinde tespit edilmiştir. Tablo 12'ye bakıldığında bütün günlük alım değerleri 1'in altındadır. Karayemiş meyvesinin tüketiminden dolayı ağır metallerin günlük alımı USEPA tarafından önerilen oral referans doz limiti değerlerinden tüm iller için oldukça düşük bulunmuştur.

Sağlık riski indeksleri incelendiğinde illere göre hesaplanan ortalama değerlerin hepsi 1'den düşük bulunmuştur. İllere göre en yüksek SRİ indeksi değerleri günlük alım değerleri ile paralellik göstermiştir. Sonuç olarak hem günlük alım değerleri hem de

sağlık riski indeksi değerlerine bakıldığında hesaplanan tüm değerler izin verilebilir seviyenin çok altında bulunmuştur. Bu yüzden araştırılan bölgede karayemiş meyvesinin tüketimi insanlar için güvenli bulunmuştur ve herhangi bir sağlık riski görülmemiştir.

4.6. Sonuçların Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Toprak Örnekleri;

Mn için; Tablo 17’de tüm iller için Mn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Trakya Bölgesi’ndeki çalışmadan yüksek, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan ve dünya şeyl ortalamasından düşük çıktığı gözlemlenmiştir. WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Fe için; Tablo 17’de tüm iller için Fe ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Trakya Bölgesi’ndeki çalışmadan yüksek, dünya şeyl ortalaması değerinden düşük çıktığı gözlemlenmiştir. WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Cu için; Tablo 17’de tüm iller için Cu ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Gebze’deki çalışmadan düşük, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan ve dünya şeyl ortalaması değerinden yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Zn için; Tablo 17’de tüm iller için Zn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Gebze’deki çalışmadan ve dünya şeyl ortalaması değerinden düşük, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Pb için; Tablo 17’de tüm iller için Pb ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Kütahya’daki çalışmadan ve dünya şeyl ortalaması değerinden

yüksek, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan düşük çıktığı gözlemlenmiştir. WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Meyve Örnekleri;

Mn için; Tablo 18'de tüm iller için Mn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan çalışmalardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin üstünde olduğu gözlemlenmiştir.

Fe için; Tablo 18'de tüm iller için Fe ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan çalışmalardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir.

Cu için; Tablo 18'de tüm iller için Cu ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Trabzondaki çalışmadan düşük, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin üstünde olduğu gözlemlenmiştir.

Zn için; Tablo 18'de tüm iller için Zn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan çalışmalardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Pb için; Tablo 18'de tüm iller için Pb ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Manisa ve Libyadaki çalışmalardan yüksek, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan düşük çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin üstünde olduğu gözlemlenmiştir.

Yaprak Örnekleri;

Mn için; Tablo 19'da tüm iller için Mn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Artvin'deki çalışmadan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO'nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Fe için; Tablo 19’da tüm iller için Fe ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Manisa Bölgesin ’deki çalışmadan yüksek çıktığı, Artvin’de yapılan çalışmadan ise düşük çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin üstünde olduğu gözlemlenmiştir.

Cu için; Tablo 19’da tüm iller için Cu ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Manisa’daki çalışmadan yüksek, yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan düşük çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Zn için; Tablo 19’da tüm iller için Zn ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan Manisa ve Libya bölgesindeki çalışmadan yüksek, Artvin’de yapılan çalışmadaki sonuçtan düşük çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Pb için; Tablo 19’da tüm iller için Pb ortalama konsantrasyon değerinin literatürde yapılan diğer çalışmalardaki sonuçlardan yüksek çıktığı gözlemlenmiştir. FAO/WHO’nun belirlemiş olduğu izin verilebilir seviyenin altında olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 17. Toprak örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Referans	Çalışma Alanı	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
Coşkun vd., 2006	Trakya Bölgesi	600	26900	20	45	33
Özkul, 2016	Kütahya			19,6	57,9	21,2
Yaylalı Abanuz, 2011	Gebze	1824		95,88	632	246
Chiroma vd., 2014	WHO	2000	50000	100	300	100
Turekian and Wedepohl, 1961	Şeyl ortalaması	850	47200	45	95	20
Bu çalışma	Rize	646,731	44560	77,693	76,371	22,014

Tablo 18. Meyve örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Referans	Çalışma Alanı	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
FAO/WHO, 2002				4,5		0,1
FAO/WHO, 1984		2		3	27,4	
Kolayli vd., 2003	Trabzon	22,7		0,9	1,6	8
Bagdatlioglu vd., 2010	Manisa		3,54	0,65	0,99	0,006
Korkmaz Görür vd., 2012	Rize	17,46	11,67	3,34	5,26	
Eken vd., 2017	Trabzon		7,94	11,99	3,75	
Elbagermi vd., 2012	Libya			2,63	3,7	0,473
Bu çalışma	Rize	53,548	29,409	8,373	10,001	0,917

Tablo 19. Yaprak örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının yapraklı sebzeler üzerine yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırılması ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Referans	Çalışma Alanı	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb
FAO/WHO, 2003			30	5	50	2
FAO/WHO, 2007		500				
Bagdatlioglu vd., 2010	Manisa		50,59	2,12	5,11	0,108
Elbagermi vd., 2012	Libya			3,36	8,15	0,25
Ugulu vd., 2016	Artvin	43	565	8,16	23	0,34
Bu çalışma	Rize	261,657	53,560	3,126	8,957	0,564

5. ÖNERİLER

Bu çalışmada sahil kesimine yakın 14 adet örnekleme istasyonundan toprak, karayemiş meyvesi ve karayemiş yaprağı örnekleri toplanarak bazı ağır metallerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Tüketime bağlı olarak karayemiş meyvesi örnekleri için herhangi bir sağlık riski olmadığı tespit edilmiştir.

- 1- Bu doğrultuda, gelecek çalışmalarda deniz mesafesinden farklı uzaklıklarda ve yükseltilerde farklı karayemiş türlerinin meyve, yaprak ve toprak örneklerinde bu çalışma daha kapsamlı olarak yapılabilir ve Doğu Karadeniz bölgesinde Karayemiş için kirlilik haritası çıkarılabilir.
- 2- Bu bölgeye ait farklı meyve ve sebze örneklerinde metal konsantrasyonları araştırılabilir ve metal transfer faktörü değerleri karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Addo, M.A., Darko, E.O., Gordon, C., Nyarko, B.J.B., Gbadago, J.K., Nyarko, E., Affum, H.A. and Botwe, B.O., 2012.** Evaluation of heavy metals contamination of soil and vegetation in the vicinity of a cement factory in the Volta Region, Ghana. *International Journal of Science and Technology*, 2 (2012), 40-50.
- Aldjain, I.M., Al-Whaibi, M.H., Al-Showiman, S.S. and Siddiqui, M.H., 2011.** Determination of heavy metals in the fruit of date palm growing at different locations of Riyadh. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 18(2), 175-180. DOI:10.1016/j.sjbs.2010.12.001
- Ayaz, F.A. and Kadioglu, A., 2000.** Changes in fatty acid composition of cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Globigemmis') fruit during maturation. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 28, 209-212.
- Bagdatlioglu, N., Nergiz, C. and Ergonul, P.G. 2010.** Heavy metal levels in leafy vegetables and some selected fruits. *Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 5(3-4), 421-428. DOI: 10.1007/s00003-010-0594-y
- Baltaş, H., 2006.** YBaCuO ve BiPbSrCaCuO süperiletkenlerinin soğurma katsayılarının incelenmesi. Doktora Tezi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, Türkiye, 88 s., 15-19.
- Baltaş, H., Kiris, E., Dalgic, G. and Cevik, U., 2016.** Distribution of ¹³⁷Cs in the Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*) in Eastern Black Sea Coast of Turkey. *Marine Pollution Bulletin*, 107, 402-407. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.03.032
- Baltas, H., Sirin, M., Dalgic, G., Bayrak, E. Y. and Akdeniz, A., 2017.** Assessment of metal concentrations (Cu, Zn, and Pb) in seawater, sediment and biota samples in the coastal area of Eastern Black Sea, Turkey. *Marine pollution bulletin*, 122(1-2), 475-482. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2017.06.059
- Bergamaschi, L., Rizzio, E., Valcuvia, M.G., Verza, G., Profumo, A. and Gallorini, M., 2002.** Determination of trace elements and evaluation of the enrichment factors in Himalayan lichens. *Environmental Pollution*, 120, 137-144.
- Beyhan, O., 2010.** A study on selection of promising native cherry laurel (*Prunus laurocerasus* L.) genotypes from Sakarya, Turkey. *The Journal of Animal and Plant Sciences*, 20(4), 231-233.
- Brouwer, P., 2003.** Theory of XRF, PANanalytical B.V., Lelyweg 1,7602 EA Almelo. Netherlands, ISBN: 90-9016758-7 s.
- Bukhari, I.H., Ramzan, M., Riaz, M., Bokhari, T.H. and Munir, S., 2013.** Determination of trace heavy metals in different varieties of vegetables and fruits available in local market of Shorkot Pakistan. *International Journal of Pharmaceutical Research*, 5(2), 101-105.

- Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., Harikrishnan, N., Satapathy, K.K., Prasad, M.V.R. and Kanagasabapathy, K.V., 2015.** Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India Spectroscopical approach. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 137, 589-600. DOI: 10.1016/j.saa.2014.08.093.
- Chibowski, S., 2000.** Studies of radioactive contaminations and heavy metal contents in vegetables and fruit from Lublin, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 9(4), 249-254.
- Chiroma T. M., Ebewele R. O. and Hymore F.K., 2014.** Comparative assesment of heavy metal levels in soil, vegetables and urban grey waste water used for irrigation in Yola and Kano. *International Refereed Journal of Engineering and Science*, 3, 01-09 ISSN: 2319-183X
- Colak, A., Özen, A., Dincer, B., Güner, S. and Ayaz, F.A., 2005.** Diphenolases from two cultivars of cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.) fruits at an early stage of maturation. *Food chemistry*, 90(4), 801-807.
- Coşkun, M., Steinnes, E., Frontasyeva, V.M., Sjobakk, T.E. and Demkina, S., 2006.** Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 119, 545-556. DOI: 10.1007/s10661-005-9042-3
- Çalışır, S. and Aydın, C., 2004.** Some physico-mechanic properties of cherry laurel (*Prunus lauracerasus* L.) fruits. *Journal of Food Engineering*, 65(1), 145-150.
- Del Pilar Moralejo, M. and Acebal, S.G., 2014.** The transfer of Cu, Zn, Mn and Fe between soils and *Allium* plants (garlic and onion), and tomato in the Southwest of the Buenos Aires Province, Argentina. *American Journal of Plant Sciences*, 5(04), 480.
- Demirezen, B., 2014.** Polimerik azometin bileşikleri ve geçiş metal komplekslerinin XRF ve XRD ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 67 s., 19.
- Eken, A., Baldemir A., Ünlü Endirlik B., Bakır E. and İlgün S., 2017.** Essential element and metal content of Cherry Laurel (*Laurocerasus Officinalis* Roem.) fruit and seeds. *Sağlık Bilimleri Dergisi Journal of Health Sciences*, 26(1), 1-4.
- Elbagermi, M.A., Edwards, H.G.M. and Alajtal, A.I., 2012.** Monitoring of heavy metal content in fruits and vegetables collected from production and market sites in the Misurata area of Libya. *ISRN Analytical Chemistry*, 2012, 1-5. DOI: 10.5402/2012/827645
- Elmastaş, M., Genc, N., Demirtas, I., Aksit, H. and Aboul-Enien, H.Y., 2013.** Isolation and identification of functional components in seed of Cherry Laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.) and investigation of their antioxidant

capacity. Journal of Biologically Active Products from Nature, 3(2), 115-120.
DOI: 10.1080/22311866.2013.817736

Erdoğrul, Ö., Tosyalı, C. and Erbilir, F., 2005. Kahramanmaraş'ta yetişen bazı sebzelerde demir, bakır, mangan, kadmiyum ve nikel düzeyleri. KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 8(2), 27.

Erol İ., 2007. Gıda Hijyeni ve Mikrobiyolojisi. Pozitif Matbaacılık, ISBN: 975-0013-10-7, 392s., 312-317.

Ertürk, F.A., 2013. Ağır Metallerin Neden Olduğu Genetik ve Epigenetik Değişikliklerin Moleküler Yöntemlerle Belirlenmesi. Doktora Tezi. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 128 s., 3.

FAO/WHO, 1984. Contaminants. In: Codex Alimentarius, vol. XVII, Edition 1. FAO/WHO, Codex Alimentarius Commission, Rome.

FAO/WHO, 2002. Codex Alimentarius general Standards for Contaminants and Toxins in Food. Schedule 1 Maximum and Guideline Levels for Contaminants and Toxins in Food. Reference CX/FAC 02/16. Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Committee, Rotterdam, The Netherlands.

FAO/WHO, 2003. Codex Alimentarius International Food Standards Codex Stan-179. Codex Alimentarius commission,

Hamurcu, M., Özcan, M. M., Dursun, N. and Gezgin, S., 2010. Mineral and heavy metal levels of some fruits grown at the roadsides. Food and Chemical Toxicology, 48(6), 1767-1770.

Hasan, B.A., Kabir, S., Selim, R.A.H.M., Zaman, M.N., Ahsan, A. and Rashid, M., 2013. Enrichment factor and geo-accumulation index of trace metals in sediments of the ship breaking area of Sitakund Upazilla (Bhatiary–Kumira), Chittagong, Bangladesh, Journal of Geochemical Exploration, 125, 130-137.

Ismail, F., Anjum, M. R., Mamon, A. N. and Kazi, T.G., 2011. Trace metal contents of vegetables and fruits of Hyderabad retail market. Pakistan Journal of Nutrition, 10(4), 365-372.

Jahan, S. and Strezov, V., 2018. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metals in the sediments of seaports of NSW, Australia. Marine Pollution Bulletin, 128, 295-306.

Karahalil, F.Y. and Şahin, H., 2011. Phenolic composition and antioxidant capacity of cherry laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem.) sampled from Trabzon Region, Turkey. African Journal of Biotechnology, 10(72), 16293-16299.

Khan, S., Rehman, S., Khan, A.Z., Khan, M.A. and Shah, M.T., 2010. Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73(7), 1820-1827.

- Kolayli, S., Küçük, M., Duran, C., Candan, F. and Dinçer, B., 2003.** Chemical and antioxidant properties of *Laurocerasus officinalis* Roem.(cherry laurel) fruit grown in the Black Sea region. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(25), 7489-7494.
- Kootbodien, T., Mathee, A., Naicker, N. and Moodley, N., 2012.** Heavy metal contamination in a school vegetable garden in Johannesburg. *SAMJ: South African Medical Journal*, 102(4), 226-227.
- Korkmaz Görür, F., Keser, R., Akçay, N., Dizman, S., As, N. and Okumuşoğlu, N.T., 2012.** Radioactivity and heavy metal concentrations in food samples from Rize, Turkey. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 92(2), 307-312.
- Koz, B., Cevik, U. and Akbulut, S., 2012.** Heavy metal analysis around Murgul (Artvin) copper mining area of Turkey using moss and soil. *Ecological Indicators*, 20, 17-23.
- Lu, J., Li, A. and Huang, P., 2017.** Distribution, sources and contamination assessment of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea and northern part of the East China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 124(1), 470-479.
- Margui, E., Padilla, R., Hidalgo, M., Queralt, I. and Van Grieken, R., 2006.** High-energy polarized-beam EDXRF for trace metal analysis of vegetation samples in environmental studies. *X-Ray Spectrometry: An International Journal*, 35(3), 169-177.
- Mirecki, N., Agic, R., Sunic, L., Milenkovic, L. and Ilic, S., 2015.** Transfer factor as indicator of heavy metals content in plants. *Fresenius Environmental Bulletin*, 24(11c), 4212-4219.
- Osma, E., Serin, M., Leblebici, Z. and Aksoy, A., 2013.** Assessment of Heavy Metal Accumulations (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) in Vegetables and Soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(5).
- Özkul, C., 2016.** Heavy metal contamination in soils around the Tunçbilek Thermal Power Plant (Kütahya, Turkey). *Environ. Monit. Assess.*, 284 DOI: 10.1007/s10661-016-5295-2
- Prior, R.L., Cao, G., Martin, A., Sofic, E., McEwen, J., O'Brien, C., Lischner, N., Ehlenfeldt, M., Kalt, W., Krewer, G. and Mainland, C.M., 1998.** Antioxidant capacity as influenced by total phenolic and anthocyanin content, maturity, and variety of *Vaccinium* species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7), 2686-2693.
- Radwan, M.A. and Salama, A.K., 2006.** Market basket survey for some heavy metals in Egyptian fruits and vegetables. *Food and Chemical Toxicology*, 44(8), 1273-1278.

- Rehman, Z. U., Sardar, K. H. A. N., Shah, M. T., Brusseau, M. L., Khan, S. A. and Mainhagu, J., 2018.** Transfer of Heavy Metals from Soils to Vegetables and Associated Human Health Risks at Selected Sites in Pakistan. *Pedosphere*, 28(4), 666-679.
- Savitha, S., Srinivasalu, S., Suresh, S. and Jayamoorthy, K., 2017.** Distribution of heavy metals in the marine sediments of various sites in Karaichalli Island, Tuticorin, Gulf of Mannar, India. *Silicon*, 1-7.
- Singh, J. and Kalamdhad, A.S., 2011.** Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, 1(2), 15-21.
- Sobukola, O.P., Adeniran, O.M., Odedairo, A.A. and Kajihausa, O.E., 2010.** Heavy metal levels of some fruits and leafy vegetables from selected markets in Lagos, Nigeria. *African Journal of Food Science*, 4(6), 389-393.
- Subramanian, R., Gayathri, S., Rathnavel, C. and Raj, V., 2012.** Analysis of mineral and heavy metals in some medicinal plants collected from local market. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2(1), S74-S78.
- Sutherland, R.A. 2000.** Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental geology*, 39(6), 611-627.
- Tepanosyan, G., Sahakyan, L., Belyaeva, O., Asmaryan, S. and Saghatelyan, A., 2018.** Continuous impact of mining activities on soil heavy metals levels and human health. *Science of The Total Environment*, 639, 900-909.
- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H., 1961.** Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geology Society America Bulletin*, 72, 175-192.
- Tuzluca, F.N., 2007.** Bazı Elementlerin L Tabakasından M ve N Tabakasına Boşluk Geçiş İhtimallerinin Ölçülmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, Türkiye, 63s., 1, 15-17.
- Türkdoğan, M.K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I. and Uygan, I., 2003.** Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental toxicology and pharmacology*, 13(3), 175-179.
- Ugulu, I., Unver, M.C. and Dogan, Y., 2016.** Determination and comparison of heavy metal accumulation level of *Ficus carica* bark and leaf samples in Artvin, Turkey. *Oxid Commun*, 39(1), 765-775.
- USEPA, 2011.** Risk-based concentration table. Available at (<http://www.epa.gov/reg3hwmd/risk/human/index.htm>).
- USEPA, 2015.** Risk Based Screening Table. Composite Table: Summary Tab 0615. Accessible at. [http://www2.epa.gov/risk/risk based screening table generic tables](http://www2.epa.gov/risk/risk%20based%20screening%20table%20generic%20tables).

- Valvi, S.R. and Rathod, V.S., 2011.** Mineral composition of some wild edible fruits from Kolhapur district. *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Technology*, 2(1), 392-396.
- Van Grieken, R. and Markowicz, A.A., 1993.** *Handbook of X-ray spectrometry*, marcell dekker, New York, 704.
- Vural, H., 1993.** Ağır metal iyonlarının gıdalarda oluşturduğu kirlilikler. *Ekoloji*, 8, 3-8.
- WHO/FAO 2007.** Joint FAO/WHO Food Standard Programme Codex Alimentarius Commission 13th Session. Report of the Thirty Eight Session of the Codex Committee on Food Hygiene, Houston, United States of America, ALINORM 07/30/13.
- Yalçın, V., 2014.** Bazı Ağır Metallerin (Pb, Cd, Ni) Sucul Bitkiler (Salvinia natans (L.) All., Lemna minor L.) Üzerinde Yaptığı Stres ve Biyolojik Yanıtlar. Yüksek Lisans Tezi. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nevşehir, Türkiye, 95 s., 7-9.
- Yarahmadi, S.S. and Ansari, M.R., 2018.** Ecological risk assessment of heavy metals (Zn, Cr, Pb, As and Cu) in sediments of Dohezar River, North of Iran, Tonekabon city. *Acta Ecologica Sinica*, 38(2), 126-134.
- Yaylalı Abanuz, G., 2011.** Heavy metal contamination of surface soil around Gebze industrial area, Turkey, *Microchemical Journal*, 99, 82-92, DOI: 10.1016/j.microc.2011.04.004
- Yılmaz, E., Baltas, H., Kırıs, E., Ustabas, I., Cevik, U. and El-Khayatt, A.M., 2011.** Gamma ray and neutron shielding properties of some concrete materials. *Annals of Nuclear Energy*, 38, 2204-2212.

ÖZGEÇMİŞ

Recep DELİHASAN 20/07/1977 tarihinde Rize’de doğdu. İlkokulu Muradiye ilkokulunda, Ortaokulu Muradiye ortaokulunda ve 1995 tarihinde Rize Lisesini tamamladı. 2002 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Rize Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü tamamladı. 2004 yılında askerliğini tamamladı. 2005 yılında Nobel İlaç Sanayii ve Ticaret A.Ş.’de ürün tanıtım sorumlusu olarak işe başladı. 2009 yılında Biofarma İlaç Sanayii ve Ticaret A.Ş.’de ürün tanıtım sorumlusu olarak iş hayatına devam etti. 2012 yılında Rize Green Hotel Ltd. Şti. kurucularından olup halen bu işi yürütmektedir. 2013 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimi halen devam ettirmektedir. Recep DELİHASAN, evli ve üç çocuk babasıdır.