



**T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**RİZE İLİNDE ÇAY BİTKİSİ ÖRNEKLERİNDE BAZI
METALLERİN KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ
VE ÇAY TÜKETİMİNE BAĞLI OLARAK SAĞLIK
RİSKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Ali TERZİ

**Danışman
Prof. Dr. Hasan BALTAŞ**

**RİZE
2023**

KABUL VE ONAY

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalında, Prof. Dr. Hasan BALTAŞ danışmanlığında, Ali TERZİ tarafından hazırlanan *Rize İlinde Çay Bitkisi Örneklerinde Bazı Metallerin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Çay Tüketimine Bağlı Olarak Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi* adlı bu tez çalışması, 27/07/2023 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği/oy çokluğuyla başarılı bulunarak jürimiz tarafından **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı SOYADI	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Gökhan APAYDIN	
Üye	: Prof. Dr. Hasan BALTAŞ	
Üye	: Doç. Dr. Murat ŞİRİN	

ETİK BEYAN

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Lisansüstü, Fizik Tezli Yüksek Lisans Programından mezun olmak üzere teslim ettiğim “Rize İlinde Çay Bitkisi Örneklerinde Bazı Metallerin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Çay Tüketimine Bağlı Olarak Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi” adlı tezim, bilim ve araştırma etiği prensiplerine riayet edilerek tarafımdan yazılmıştır.

Tez çalışmamda, başka kaynaklardan aktarılan bütün bilgi ve alıntılar, Enstitünüz Tez Yazım Kılavuzuna uygun olarak açıkça gösterilmiştir. Kaynağı gösterilenler dışında kalan bütün bilgiler uygun araştırma yöntemi kullanılarak tarafımdan edinilmiş ve esere bu şekilde yansıtılmıştır. Şahsıma ait olmayan hiçbir bilgi, kasıt veya kusurlar, şahsıma aitmiş gibi gösterilmemiştir. İnternet kaynakları dâhil, sahibine/kaynağına atıf yapılmaksızın hiçbir bilgi kullanılmamıştır. Aksinin ortaya çıkması halinde doğacak bütün hukuki, idari, akademik ve etik sorumluluk tarafıma ait olacaktır. Eserin tesliminden sonra herhangi bir zamanda, bilim etiğine aykırılık tespit edilmesi ve / veya eserimle ilgili intihal veya intihal şeklinde anlaşılacak bir durumun ortaya çıkması halinde; Üniversiteniz ve eğitim kadronuzun hiçbir şekilde sorumlu tutulmayacağını hür irademle kabul, beyan ve taahhüt ederim.

27/07/2023

Ali TERZİ

ÖN SÖZ

Rize İlinde Çay Bitkisi Örneklerinde Bazı Metallerin Konsantrasyonlarının Belirlenmesi ve Çay Tüketimine Bağlı Olarak Sağlık Risklerinin Değerlendirilmesi için yapılan bu çalışma, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Yüksek Lisans Tezi" olarak hazırlanmıştır. Toprak ve çay örneklerinin ağır metal konsantrasyonlarının ölçümü için hazır hale getirilme çalışmaları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin metal analizleri ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı ve Uygulama Araştırma Merkezinde bulunan, ICP-OES spektrometresi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın her aşamasında desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hasan BALTAŞ' a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca ilgilerini ve desteklerini esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Murat ŞİRİN'e ve Fatih DEVRAN'a emeklerinden ötürü teşekkür ederim.

Ayrıca doğduğum günden bu zamana kadar hep yanımda olan destekleyen aileme ve eşim Canan ÜLGEN TERZİ 'ye teşekkür ederim.

Ali TERZİ
RİZE/2023

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	I
ETİK BEYAN.....	II
ÖN SÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VII
ABSTRACT.....	VIII
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	4
1.1. Literatür Özeti	4
1.2. Çay Bitkisi.....	9
1.3. Metaller	10
1.3.1. Çalışmada Araştırılan Metaller	10
1.3.1.1. Alüminyum (Al).....	10
1.3.1.2. Bakır (Cu)	11
1.3.1.3. Çinko (Zn).....	12
1.3.1.4. Demir (Fe).....	13
1.3.1.5. Kurşun (Pb).....	14
1.3.2. Metallerin Toprağa Etkisi.....	14
1.3.3. Metallerin Bitkilere Etkisi	14
1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP- OES).....	15
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	18
2.1. Çalışma İstasyonları	18
2.2.1. Toprak Örneklerinin Alınması	19
2.1.2. Gübre Örneklerinin Alınması	20
2.1.3. Yeşil Çay Örneklerinin Toplanması ve Siyah Çaya Dönüştürülmesi	21
2.1.4. Farklı Ülkelerden Elde Edilen Siyah Çay Örnekleri	22
2.1.5. Siyah Çay Örneklerinin Demlenmesi.....	23

2.2. Yöntem.....	24
2.2.1. Örneklerin Metal Analizi İçin Hazırlanması	24
2.2.2. Çay ve Toprak Örneklerinin Metal Konsantrasyonun Belirlenmesi	27
2.2.3. Toprak Örneklerinde Bazı Fizikokimyasal Parametrelerin Belirlenmesi	28
2.2.3.1. Toprak Organik Karbon (TOC) Değerlerinin Belirlenmesi.....	28
2.2.3.2. Toprak Örneklerinde pH Ölçümü	28
2.2.3.3. Tane Boyutunun Belirlenmesi	28
2.2.3.4. Elektriksel İletkenlik	29
2.2.4. Toprak Örneklerinde Metal Kirlilik Parametrelerinin Değerlendirilmesi	29
2.2.4.1. Zenginleştirme Faktörü (EF).....	29
2.2.4.2. Jeobirikim indeksi (Igeo)	30
2.2.4.3. Kirlilik faktörü (C _f)	31
2.2.4.4. Kirlilik yük indeksi (PLI).....	32
2.2.3. Çay Tüketimine Bağlı Sağlık Riski Hesaplanması	32
2.2.4. Siyah Kuru Çaydan Demlenmiş Çay Solüsyonuna Geçiş Oranının Hesaplanması.....	34
2.2.5. Topraktan Siyah Çay Örneklerine Metal Transfer Faktörlerinin Hesaplanması.....	34
2.2.6. Verilerin İstatistiksel Yönden Değerlendirilmesi.....	35
3. BULGULAR.....	36
3.1. Toprak Örneklerinin Fiziko-Kimyasal Parametreleri	36
3.2. Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları	36
3.3.3. Toprak Örneklerinde Hesaplanan Kirlilik Parametreleri	37
3.4. Gübre Örneklerinde Metal Konsantrasyonları	37
3.5. Siyah Çay Örneklerinde Metal Konsantrasyonları	37
3.6. Demlenmiş Siyah Çay Solüsyonlarında Metal Konsantrasyonları	38
3.7. Çay Tüketimi Yoluyla Metallerin Günlük Alım Değerleri ve Sağlık Risk Parametreleri	39
1.5. Topraktan Siyah Çay Örneklerine Transfer Faktörü.....	40
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR	41

4.1. Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları	41
4.2. Toprak Örneklerinde Korelasyon Analizi sonuçları	41
4.3. Toprak Örneklerinde Metaller İçin Hesaplanan Kirlilik Parametrelerinin Değerlendirilmesi.....	42
4.4. Siyah Çay ve Demleme Solüsyon Örneklerinde Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi.....	43
4.5. Farklı Ülkelerden Elde Edilen Siyah Çay ve Demleme Solüsyon Örneklerinde Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi	45
4.6. Çay Tüketimi Yoluyla Metallerin Günlük Alım Değerleri ve Sağlık Risk Parametrelerinin Değerlendirilmesi	46
4.7. Topraktan Siyah Çay Örneklerine Transfer Faktörü.....	47
4.8. Sonuçların Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması.....	48
5. ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	52

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ana Bilim Dalı : Fizik

Tez Türü : Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Hazırlayan : Ali TERZİ

Yıl : 2023

Sayfa Sayısı : 59

ÖZET

RİZE İLİNDE ÇAY BİTKİSİ ÖRNEKLERİNDE BAZI METALLERİN KONSANTRASYONLARININ BELİRLENMESİ VE ÇAY TÜKETİMİNE BAĞLI OLARAK SAĞLIK RİSKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Dünya’da sudan sonra en çok tüketilen çay, dengeli bir diyetin vazgeçilmez ve önemli bir parçası olarak bilinir. Bununla birlikte çay, atık su, endüstriyel atıklar, lağım çamuru, araç emisyonları, endüstriyel atıklar ve atmosferik birikim dahil olmak üzere birçok yol ile metallerle kirlenebilir. Bu çalışmada, Rize ili bölgesinde altı farklı çay tarlasından toplanan toprak, yeşil çay yapraklarından üretilen siyah çay, demlenmiş çay solüsyonu ve 8 farklı ülkenin siyah çay örneklerinde alüminyum (Al), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) ve kurşun (Pb) elementlerinin konsantrasyonları İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP- OES) kullanılarak ölçülmüştür. Toprak örneklerinde belirlenen Al, Fe, Cu, Zn ve Pb’nun ortalama konsantrasyon değerleri sırasıyla 62005,76 µg/g, 48539,41 µg/g, 72,21 µg/g ve 158,37 µg/g ve 24,26 µg/g aralığında olduğu belirlenmiştir. Metallerin demleme ile çay solüsyonuna geçme oranı sırasıyla Al için % 0,42-% 0,74, Fe için % 0,08-% 0,21, Cu için % 1,02-% 1,43, Zn için % 1,16-% 2,26 ve Pb için % 1,55-% 5,47 aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Toprak örneklerinde belirlenen konsantrasyon sonuçlarından zenginleştirme faktörü (EF), jeobirikim indeksi (I_{geo}), kirlilik faktörü (C_f) ve kirlilik yük indeksi (PLI) parametreleri hesaplanarak ağır metal kirlilik seviyeleri belirlenmiştir. Buna ilaveten, çay tüketimine bağlı sağlık risk parametreleri ve topraktan siyah çay örneklerine metal transfer faktörleri hesaplanmıştır. Sonuçlardan çay tüketimine bağlı olarak Cu, Fe ve Zn’nin insan sağlığına olumsuz bir etkisinin olmadığı fakat Al ve Pb’nin insan sağlığı açısından güvenli olmadığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, Pb için hesaplanan kanserojen risk değerinin kabul edilebilir değerler arasında olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metal, ICP-OES, Çay Bitkisi, Demleme, Kanserojen Risk

Recep Tayyip Erdogan University Institute of Graduate Studies

Department : Physics

Thesis Type : Master's Thesis

Supervisor : Prof. Dr. Hasan BALTAŞ

Author : Ali TERZİ

Years : 2023

Pages : 59

ABSTRACT

DETERMINATION OF CONCENTRATIONS OF SOME METALS IN TEA PLANT SAMPLES IN RIZE PROVINCE AND ASSESSMENT OF HEALTH RISKS ASSOCIATED WITH TEA CONSUMPTION

Tea is known as the most consumed beverage after water on Earth, and it is considered an essential and important part of a balanced diet. However, tea can be contaminated with metals through various pathways, including wastewater, industrial waste, sewage sludge, vehicle emissions, industrial waste, and atmospheric deposition. In this study, the concentrations of aluminum (Al), iron (Fe), copper (Cu), zinc (Zn), and lead (Pb) elements were measured using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) in soil samples collected from six different tea fields in the Rize province, black tea produced from green tea leaves, brewed tea solution, and black tea samples from 8 different countries. The average concentration values of Al, Fe, Cu, Zn, and Pb determined in the soil samples were found to be 62005,76 µg/g, 48539,41 µg/g, 72,21 µg/g, 158,37 µg/g, and 24,26 µg/g, respectively. The transfer rates of metals to the tea solution through brewing were determined to be in the range of 0,42 %-0,74 % for Al, 0,08 %-0,21 % for Fe, 1,02 %-1,43 % for Cu, 1,16 %-2,26 % for Zn, and 1,55 %-5,47 % for Pb.

The heavy metal pollution levels were determined by calculating the Enrichment Factor (EF), Geoaccumulation Index (Igeo), Contamination Factor (Cf), and Pollution Load Index (PLI) parameters based on the concentration results obtained from the soil samples. In addition, health risk parameters associated with tea consumption and metal transfer factors from soil to black tea samples were calculated. According to the results, it was observed that Cu, Fe, and Zn do not have a negative impact on human health due to tea consumption, but Al and Pb are considered unsafe for human health. Furthermore, it has been determined that the calculated carcinogenic risk value for Pb falls within acceptable limits.

Keywords: Metal, ICP-OES, Tea Plant, Brewing, Carcinogenic Risk

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μg	: Mikrogram
ADI	: Ortalama Günlük Alım
Cf	: Kirlilik Faktörü
cm	: Santimetre
EF	: Zenginleştirme Faktörü
g	: Gram
GPS	: Küresel Konumlandırma Sistemi
HQ	: Kanser Olmayan Risk
Hz	: Frekans
ICP- OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
Igeo	: Jeobirikim İndeksi
K	: Kelvin
mg	: Miligram
MIP	: Mikrodalga İle Güçlendirilen Plazmalar
MTF	: Metal Transfer Faktörü
PLI	: Kirlilik Yük İndeksi
ppb	: Milyarda Bir
ppm	: Milyonda Bir
THQ	: Toplam Kanser Olmayan Risk
USEPA	: Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Örneklem istasyonları ait koordinatlar.....	19
Tablo 2. Sertifikalı referans malzeme sediment (NRCMESS-3) ve çay yaprağı (INCT-TL-1) örneğinin kimyasal analiz sonuçları.....	27
Tablo 3. Bazı jeolojik kayaçların referans metal içerikleri.....	29
Tablo 4. Zenginleşme faktörü (EF) sınıflaması.....	30
Tablo 5. Jeobirikim indeksinin (Igeo) sınıflanması.....	31
Tablo 6. Kirlilik faktörü Cf sınıflandırması.....	31
Tablo 7. Toprak örneklerinin fizikokimyasal özellikleri.....	36
Tablo 8. Toprak örneklerinde tespit edilen metal konsantrasyonları (ppm).....	36
Tablo 9. Toprak örneklerinin istasyonlara göre kirlilik parametre değerleri.....	37
Tablo 10. Siyah ve beyaz gübre örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm).....	37
Tablo 11. Siyah çay örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm).....	38
Tablo 12. Farklı ülkelerden elde edilen siyah çay örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm).....	38
Tablo 13. Beş (5) dk demlenmiş siyah çay solüsyonlarında metal konsantrasyon değerleri (ppb).....	39
Tablo 14. Beş (5) dk demlenmiş farklı ülkelerden elde edilen siyah çay solüsyonlarında metal konsantrasyon değerleri (ppb).....	39
Tablo 15. 6 istasyondan toplanan çay solüsyonlarındaki metallerin kanserojen olmayan ve kanserojen riskinin günlük ortalama alımı (mg/kg gün).....	40
Tablo 16. Topraktan siyah çay örneklerine transfer faktörünün değerleri.....	40
Tablo 17. Toprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları.....	42
Tablo 18. Toprak örneklerinin metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması (ppm).....	50
Tablo 19. Siyah çay örneklerinin metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması (ppm).....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Çay bitkisinin görünüşü.....	9
Şekil 2. ICP-OES cihazının temel bileşenleri.....	17
Şekil 3. Rize ilinde örnekleme yapılan istasyonlar.....	18
Şekil 4. Toprak örneklerinin alımı.....	19
Şekil 5. (a) Toprak örneklerinin alüminyum kaplara konulması (b) Etüvde kurutulması (c) 200 µm' lik elekten elenmesi (d) Polietilen kaplara konulması.....	20
Şekil 6. Ölçüme hazır hale getirilen gübre örnekleri.....	21
Şekil 7. Çay örneklerinin toplanması.....	21
Şekil 8. (a) Örneklerin kıvırma işlemi (b) Fermantasyon işlemi (c) Fırınlama işlemi (d) Polietilen kaplara konulan örnekler.....	22
Şekil 9. Farklı ülke çay örneklerinin hazır hale getirilmesi.....	23
Şekil 10. (a) Kuru çay örneklerinin demleme işlemi (b) Çay solüsyonlarının süzgeçten geçirilme işlemi (c) Çay solüsyonlarının şiringa ile alınması işlemi (d) Çay solüsyonlarının 45µm filtreden geçirilme işlemi.....	24
Şekil 11. (a) Örneklerin mikro dalga cihazına konulması, (b) Mikro dalga cihazı, (c) Örneklerin mikro dalga cihazına yerleştirilme düzeni, (d) Örneklerin 0,45µm' lik filtreden geçirilmesi, (e) Örneklerin falkon tüplere yerleştirilmesi.....	26
Şekil 12. ICP-OES Spektrometresi.....	28
Şekil 13. İstasyonlara göre metallerin ortalama değişimi.....	41
Şekil 14. Siyah Çay ve Demlenmiş Siyah Çay Solüsyonlarında İstasyonlara Göre Metal Konsantrasyonların Ortalama Değişimi.....	45
Şekil 15. Farklı Ülkelerin Siyah Çay ve Demlenmiş Siyah Çay Solüsyonlarında Ülkelere Göre Metal Konsantrasyonların Ortalama Değişimi.....	46

GİRİŞ

Çay (*Camellia sinensis*), dünya çapında geniş bir kitle tarafından tüketilen popüler bir içecektir (Cheng vd., 2020). Üretim ve demlenme özelliklerine bağlı olarak çeşitlilik göstermekle birlikte, altı çay türü bulunur: siyah, yeşil, oolong, beyaz, koyu ve sarı çay (Başaran vd., 2023). Dünya genelinde tüketilen çayın yaklaşık %78'i siyah çay, %20'si yeşil çay ve %2'si oolong çaydır (Grove ve Lambert, 2010; Kang vd., 2019). Çay, hoş aroması ve rengiyle bireylerin duyuşal özelliklerine hitap etmesinin yanı sıra sosyalleşmenin önemli bir aracıdır (Choi, 2020). Çay, kateşinler ve fenolik bileşikler bakımından zengindir ve antioksidan, antikanser, antibakteriyel ve antimutajenik etkileri nedeniyle birçok hastalığa karşı koruyucu etkisi çeşitli çalışmalarda kanıtlanmıştır (Zhao vd., 2019; de Noronha vd., 2022). Çay, manganez açısından zengin bir kaynak olarak kabul edilir ve yüksek miktarda potasyum içeriği ile birlikte hipertansiyon hastaları için faydalıdır (Seenivasan vd., 2008; Nejatolahi vd., 2014).

Tüm bitkilerde olduğu gibi, çay bitkisinin büyüme ve gelişimi için gerekli olan elementler topraktan, havadan ve sudan emilmektedir (Başaran vd., 2023). Bu da topraktaki ağır metallerin çay bitkisine taşınabileceği anlamına gelmektedir (Wen vd., 2018). Çay bitkisinde ağır metal birikimine neden olan diğer faktörler ise pestisitlerin ve kimyasal gübrelerin kullanımıdır (Xie vd., 2019; Heshmati vd., 2021). Kentleşme, sanayileşme, motorlu araçlar, makine ve ekipmanlar ile kullanılan ambalaj malzemeleri tarafından oluşturulan atık yükü de çaydaki ağır metal yükünü artıran diğer faktörlerdir (Einolghozati vd., 2022). Besin yolu ile vücuda alınan ağır metaller, mutajenik, teratojenik ve kanserojenik toksisiteye neden olabilir. Bu nedenle ağır metaller, küresel bir halk sağlığı sorunu olarak kabul edilmektedir (Wang ve Matsushita, 2021). Ağır metallerle kirlenmiş gıdaların tüketimi insan sağlığı için zararlıdır ve birçok ülke gıda ve içeceklerde ağır metal konsantrasyonlarının varlığını sınırlamak için ciddi gıda yasaları uygulamıştır (Seenivasan vd., 2008; Nejatolahi vd., 2014). Günümüzde, gıda ve içeceklerdeki kimyasal kirlenmeler küresel bir endişe olarak geniş çapta tartışılmaktadır (Djedjibegovic vd., 2012; Nejatolahi vd., 2014). Bununla birlikte, çay bitkisinin düşük dozlarda bile toksik olabilen ağır metaller içerebileceği bildirilmektedir (Khan vd., 2017; Li vd., 2019; He vd., 2020; Jeong vd.,

2020; Tembo vd., 2021). Bu konu, çay tüketicileri açısından oldukça dikkat çekmiştir. Aslında, bazı ağır metallerin (Pb, Cd, Zn ve Cu) ayda kritik bir sınıra ulaşması durumunda kirleticiler insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Tipik olarak, çay bitkilerinin büyümesi sırasında ve çay işleme sürecinde kurşun ve arsenik gibi ağır metallerle kirlenebilir. Son zamanlarda birçok ülkede, bazı çay demlerindeki toksik metallerin maksimum izin verilen sınırları aştığı bildirilmiş ve bu konu küresel olarak dikkat çekmiştir (Karak vd., 2010; Lv vd., 2012).

Türkiye'nin kuzeydoğusunda yer alan Artvin, Rize, Trabzon ve Giresun illerinde, Doğu Karadeniz bölgesi olarak adlandırılan yaklaşık 83.450 hektarlık bir alanda çay üretimi yapılmaktadır. Türkiye'de uzun yıllardır çay üretiminde % 25,0 oranında azot (N) içeren 25.5.10 adı verilen kimyasal gübreler kullanılmaktadır. Gıda ve Tarım Örgütü'ne (2020) göre, Türkiye ay üretiminde dünya genelinde dördüncü sırada yer almakta (255 bin ton) ve kişi başına düşen çay tüketiminde birinci sırada bulunmaktadır (kişi başına 4 kg tüketim). Doğu Karadeniz bölgesi maden yatakları bakımından da oldukça zengindir. Bu madenler arasında özellikler Cu, Zn ve Pb önemli bir yer tutmakta ve Türkiye ekonomisine önemli bir katkı sağlamaktadır (Çevik vd., 2008). Ancak sağladığı katkılarının yanında bu madenlerin atıkları çay tarımı yapılan toprakları, yer üstü ve yer altı sularını önemli ölçüde kirlletmektedir. aydaki toksik bileşikler, özellikle yüksek çay tüketiminin olduğu ülkelerde genel nüfus için potansiyel sağlık riskleri taşımaktadır (de Oliveira vd., 2018; Başaran vd., 2023). Bu nedenle, Türkiye gibi yüksek çay tüketiminin olduğu ülkelerde çay tüketimine bağlı olarak ağır metal maruziyetinin gelecekteki sağlık politikaları açısından araştırılması önemlidir. Bununla birlikte, literatürdeki az sayıda çalışma, çay tüketimine bağlı olarak ağır metal maruziyetinden kaynaklanan potansiyel sağlık risklerini sistematik ve kapsamlı bir şekilde değerlendirmektedir (Zhang vd., 2018; Tao vd., 2021; Yao vd., 2022; Rahmani vd., 2022; Başaran vd., 2023).

Rize'de üretilen çay yapraklarının ağır metal içeriği hakkında çok az sayıda çalışma yapılmış ve çay tarlalarının topraklarındaki ağır metal hakkında çok az bilgi bulunmaktadır (Yaylalı Abanuz ve Tüysüz, 2009; Görür vd., 2011; Balcı vd., 2016; Başaran vd., 2023). Ayrıca, Rize'de üretilen çay bitkilerinin farklı yaşam alanları arasındaki ağır metal içerik farklılığı ve toprak ile yapraklar arasındaki bazı ağır metallerin ilişkisi hakkında herhangi bir araştırma bulunmamaktadır. Bu nedenle,

Rize’de üretilen çay yapraklarında ve bu çayların üretimini yapıldığı toprak örneklerinde bu metallerin kirlilik düzeyini analiz etmek ve değerlendirmek son derece önemli ve faydalıdır.

Günlük hayatımızda sudan sonra en çok tükettiğimiz demlenmiş çaya ağır metallerin geçiş oranlarının deneysel olarak belirlenmesi ile tüketime bağlı olarak kanserojen risk parametrelerinin hesaplanıp, insan sağlığı açısından risklerinin yorumlanması bu tez çalışmasının ana amacını oluşturmuştur. Hazırlanan bu tez çalışmasında, araştırma alanı olarak seçilen Rize bölgesinde 3 ilçenin her birinden deniz seviyesi ve yüksek noktalar olmak üzere iki istasyondan (toplam 6 istasyon); bazı ağır metal (Al, Fe, Cu, Zn ve Pb) konsantrasyon seviyelerini belirlemek amacıyla toprak ve çay bitkisi yaprağı örnekleri toplanmıştır. Ayrıca, sekiz farklı ülke ve bizim ülkemizde ÇAYKUR tarafından üretimi yapılan bir paket çay örneği olmak üzere dokuz paket çay örneği toplanmıştır. Böylece, 6 farklı istasyondan toplanan yeşil çay yaprakları siyah çaya dönüştürelerek ve farklı ülke siyah aylarında ağır metal konsantrasyon seviyeleri belirlenmiş ve toprak örneklerinden siyah çay örneklerine metallerin transfer faktörleri (TF) hesaplanarak fizikokimyasal parametreler yardımıyla yorumlanmıştır. Buna ilaveten, 6 farklı istasyondan çay yaprakları toplanarak üretilen siyah kuru çay örnekleri ve sekiz ülkeye ait olan paket çay örnekleri 5 dakika süreyle demlemeye tabi tutularak çay tüketimi nedeniyle oluşabilecek potansiyel insan sağlığı riskleri hesaplanarak ayrıntılı bir şekilde ilk defa bu tez çalışmasında hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Literatür Özeti

Türkiye gibi yüksek çay tüketiminin olduğu ülkelerde çay tüketimine bağlı olarak ağır metal maruziyetinin gelecekteki sağlık politikaları açısından araştırılması son derece önemlidir. Bununla birlikte, literatürdeki az sayıda çalışma, çay tüketimine bağlı olarak ağır metal maruziyetinden kaynaklanan potansiyel sağlık risklerini sistematik ve kapsamlı bir şekilde değerlendirmektedir. Toprakten çay tüketicisine kadar ağır metallerinin geçişi hakkında Türkiye’de herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu tez çalışmasında, topraktan çay tüketicisine kadar ağır metal kirliliği uygulamalı bir şekilde araştırılmış ve tartışılmıştır. Ayrıca, Türkiye ve Dünya literatüründe yapılan çalışmaların bir kısmının kısa özeti aşağıda verilmiştir.

Yaylalı Abanuz ve Tüysüz (2009), 2003 yılında Doğu Karadeniz’de Of, Sürmene, Çayeli, Hopa ve Tunca Bölgelerinden çay yaprağı, kökü ve toprağı örneklemesi yaparak bazı mineral ve ağır metallerin (Cu, Pb, Zn, Fe, Cd, P, Al, Na, K ve S) konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Al hariç analiz edilen elementlerin çoğunun konsantrasyonlarını bazaltik ve tortul kayalarda daha yüksek bulmuşlardır. Çay bitkisi tarafından Cu, Pb, Zn, Mn ve Al elementlerinin kullanılabilirliği ile pH arasında negatif korelasyonlar bulmuşlardır. Yüksek metal içeriğine sahip topraklarda yetişen çay bitkisinin bazı toksisite belirtileri gösterdiğini göstermişlerdir. Özellikle amonyum sülfat gübresinin kullanıldığı topraklarda, toprağın aşırı asidik karakteri sonucunda çay bitkisinin metal alımının önemli ölçüde daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Atasoy vd. (2019), Türkiye’de piyasada bulunan çay ürünlerindeki temel element içeriklerini ve toksik ağır metal konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla dokuz adet ticari Seylan çayı ve on bir adet ticari Türk çayı, demlenmelerindeki Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Çay içenlere ilişkin sağlık risklerini, yetişkinler ve çocuklar için Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı’nın Kabul Edilebilir Günlük Alım (TDI) değerlerine göre hesaplamışlardır. Piyasadan satın alınan tüm siyah çaylarda temel elementler arasında en yüksek konsantrasyonda K bulunduğunu, bunu Mg, Ca ve Al gibi elementlerin izlediğini belirtmişlerdir. Birkaç çay örneğinin Pb ve Mn içeriğini kabul edilebilir günlük alım seviyelerinin üzerinde tespit etmişlerdir.

Başaran vd. (2023), Türkiye'de üretilen 10 farklı markaya ait demlenmiş siyah çaylarda ağır metaller, nitrat, nitrit, N-nitrozaminler ve akrilamid düzeylerini araştırmışlar ve siyah çay tüketimine bağlı olarak nörotoksik, kanserojenik ve kanserojenik olmayan sağlık riskleri açısından insanların maruziyet düzeyini değerlendirmişlerdir. Çalışma kapsamında, bireylerin çay tüketim alışkanlıkları ve uzman görüşleri göz önünde bulundurularak, 10 farklı markanın siyah çaylarından toplamda 20 demleme yapmışlardır. Demlenmiş siyah çaylarda As, Cd, Hg ve Pb gibi ağır metalleri tespit edememişlerdir. Çay tüketimine bağlı maruziyeti en yüksek oranda 19-64 yaş aralığındaki bireylerde belirlemişlerdir. Genel nüfus (15+ yaş) için hesaplanan tehlike indeksi (HI) değerlerine göre, potansiyel kanserojenik olmayan riski en yüksek fazla demlenen çayda tespit etmişlerdir.

Balcı vd. (2016), çay tarımı alanlarının dağılımını göz önüne alınarak Artvin, Rize, Trabzon ve Giresun illerinden eş zamanlı olarak toplam 532 toprak ve yaşlı çay yaprağı örnekleme yapmışlardır. Çay tarımı yapılan topraklarda bitkiye yarayışlı demir ve manganın yeterli olduğunu, buna karşın toprakların % 11,1'inde bakırın ve % 49,6'sında ise çinkonun noksan olduğu saptamışlardır. Çay yapraklarında ise mangan konsantrasyonunun yeterli olduğu belirlerken, yaprak örneklerinin % 98,9'sinde toplam demirin, % 97,0'sinde bakırın, % 97,6'sında çinkonun noksan olduğu belirlemişlerdir.

Tao vd. (2021), Çin'deki tipik bir çay üretim bölgesi olan Anhui eyaletinden ana materyal (PM), toprak ve çay örnekleri toplanmışlardır. Ağır metallerin çayda ve toprakta dağılım özelliklerini ve transfer süreci için etkileyen faktörleri belirlemek için dikim faktörleri, toprak özellikleri ve jeolojik arka plan değişkenlerini dikkate almışlardır. Çayın büyümesi için asidik ortamda toprakta ağır metallerin en önemli salınım kaynağı olarak pedojenik hava koşullarının etkili olduğunu tespit etmişlerdir. Toprakta Cd, Hg, Pb ve Zn'nin % 75'ten fazlasını yer kabuğu için verilen sınır değerleri aştığını belirlemişlerdir. Ancak çay örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarını, Çin, WHO ve AB standartlarının altında bulmuşlardır. Toprağın organik madde ve redoks potansiyelinin, As, Pb, Cd ve Hg'nin toprakta ve çayda dağılımını ve transferini etkilediğini bildirmişlerdir. Çay tüketimi yoluyla kanserojenik olmayan (HQ) ve kanser riski (Risk) faktörlerinin öncelikli olarak sırasıyla Pb ve Cd tarafından oluşturulduğunu belirtmişlerdir. Çaydan kaynaklanan potansiyel sağlık riskini

azaltmak için organik ve/veya bileşik gübre uygulamasının, çay plantasyonu için etkili bir yönetim stratejisi olarak düşünülmüşlerdir.

Rahmani vd. (2022), İran'ın Meşhed şehrinde pazarlanan altı farklı ithal siyah çay markasındaki bakır (Cu), çinko (Zn), kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) düzeylerini araştırmışlardır. Genel olarak, Cu, Zn, Pb ve Cd içeriğini sırasıyla 6,81-35,21 mg/kg (ortalama = 15,87 mg/kg), 14,61-164,84 mg/kg (ortalama = 47,68 mg/kg), 0,038-1,62 mg/kg (ortalama = 0,72 mg/kg) ve 0,006-0,19 (ortalama = 0,05 mg/kg) aralığında bulmuşlardır. Zn'nin bazı marklarda İran ve WHO tarafından önerilen standart seviyeleri aştığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, zarar endeksi (HI) tahminine göre, incelenen çay örneklerinin tüketimi sonucunda olası olumsuz sağlık etkisi bulunmadığını belirtmişlerdir ($HI < 1$). Bununla birlikte, Pb için hesaplanan yaşam boyu kanser riskini (ELCR) limit değerlerin üzerinde tespit etmişlerdir.

Nejatolahı vd. (2014), İran'ın kuzeyindeki çay tarlalarının yaprak ve toprak örneklerindeki Cu, Zn, Cd ve Pb elementlerinin konsantrasyonları alev ve grafit fırın atomik emisyon spektrometresi kullanılarak belirlemişlerdir. Çaydaki bakır ve kurşun içeriğini, İran Standartları ve Endüstri Araştırma Enstitüsü (ISIRI) mevzuatına göre izin verilen sınırın önemli ölçüde altında bulmuşlardır. Buna karşılık, kadmiyum konsantrasyonu değerlerinin izin verilen sınırdan önemli ölçüde yüksek olduğunu bulmuşlardır ($P < 0,5$). Sonuç olarak, araştırma sonuçları ile literatür değerleri arasında karşılaştırma yapmışlardır.

Bidgoli vd. (2020), Kashan şehir mağazalarından satın alınan 29 marka kuru çay örneğinin demlemelerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarını (demir, çinko, bakır, kurşun, nikel, krom, kadmiyum, arsenik) araştırmışlardır. Krom, kadmiyum, bakır, nikel, kurşun, arsenik, çinko ve demir gibi ağır metallerin ölçümünü ICP-OES spektrometresi ile yapmışlardır. Demlenmiş çayın tüm örneklerinde bakır, çinko ve arsenik konsantrasyonlarının standart değerlerin altında olduğunu, ancak bazı örneklerde kurşun, krom, kadmiyum ve nikel konsantrasyonunun ve tüm çalışılan örneklerde demir konsantrasyonunun, İran Ulusal Standart ve WHO tarafından belirlenen maksimum izin verilen sınır değerleri aştığını ortaya koymuşlardır. Ayrıca, risk değerlendirme analizi sonucunda ortalama olarak (günde 1 litre) incelenen siyah çayın tüketiminin çay tüketicilerinin sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını göstermişlerdir. Araştırmanın sonuçları, incelenen siyah çayın ortalama olarak (günde

1 litre) tüketiminin çay tüketicilerinin sağığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığını göstermiştir. Ayrıca, siyah çay örneklerindeki ağır metal konsantrasyonunun sürekli olarak izlenmesinin önemli olduğunu bildirmişlerdir.

Askari vd. (2022), 2019 yılında Neyshabur pazarında satılan kuru siyah çay ve çay demlerinde kurşun, krom, nikel, kadmiyum, alüminyum ve arsenik düzeylerini incelemişlerdir. Çay tüketimi ile ağır metal alımlarının Geçici Kabul Edilebilir Günlük İndeks (PTDI) ve Tehlike Katsayısı (HQ) düzeyleri hesaplanarak tüketiciler için sağıık riskini tahmin etmişlerdir. Kurşun, krom, nikel, arsenik, alüminyum ve kadmiyumun siyah çay yaprakları ve çay demlerindeki ortalama konsantrasyonlarını sırasıyla 1,96, 3,05, 3,68, 0,048, 2,195, 0,03 mg/kg ve 0,07, 0,17, 0,88, 0,03, 0,53, 0,003 mg/kg olarak bulmuşlardır. Krom ve alüminyum için hedef tehlike katsayısını (THQ) 1'den daha yüksek bulmuşlardır. Kuru çay örneklerinde ve çay demlerinde, krom ve alüminyum konsantrasyonlarının İran Sağıık Bakanlığı ve WHO yönergelerini aştığını tespit etmişlerdir. Nikel ve kurşun miktarının ise İran Ulusal Standartlar Organizasyonu'nun talimatlarını aştığını belirtmişlerdir. Krom ve alüminyum için elde edilen HQ değerlerinin birden daha yüksek olduğunu ve çay tüketicilerinin sağıığı üzerinde olumsuz etkileri göstereceğini ifade etmişlerdir. Bu nedenle, çay örneklerindeki toksik metal konsantrasyonlarının belirlenmesi için sürekli izlemenin önemli olduğunu önermişlerdir.

Bedir (2014), Bu çalışmada, Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, ve Pb metallerinin aktarlardan alınan açık ve paket çaylardan deme geçen derişimlerini ICP-OES cihazı ile incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm çay örneklerinde deme geçen metallerin insan vücuduna alınması gereken miktarların üzerinde olduğu görölmüştür. Bu metal miktarlarının paket çaylarda çok fazla olduğu, açık çaylarda ise paket çaylara göre nispeten daha az olduğu görölmüştür. Ayrıca açık ve poşet çaylardaki metal miktarları 2, 5, 10 dakikalık sürelerle deme geçen süreleri karşılaştırılmıştır. Çaylar, demlenme sürelerine göre içerdiiği ağır metal miktarları karşılaştırıldığında, demleme süresi arttığında çaya geçen metal miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

Efe (2017), Bu tez çalışmasında Diyarbakır ilinde marketlerde paketlenmiş olarak satılan ticari 5 Seylan ve 5 Türk siyah çayı olmak üzere toplam 10 siyah çay (*Camellia sinensis*) örneğini temin etmiştir. Siyah çayları hem kuru olarak hem de 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika demlemeye tabi tutarak analiz etmiştir. Siyah çaylarda;

mineral madde miktarları (Fe, Cu, K, Mn, Ca, Mg ve Zn), antioksidan aktiviteleri (DPPH ve ABTS), toplam fenolik ve flavonoid madde miktarı, fenolik asitler (kuinik asit, gallik asit, salisilik asit, klorojenik asit, 4-OH-benzoik asit), kateşinler (kateşin, epikateşin gallat, epigallo kateşin ve epigallokateşin gallat), hesperedin, teaflavin (TF), tearubigin (TR), alkaloidler (teofilin, kafein ve teobromin) ve deme geçen toplam madde miktarı analizlerini yapmıştır. Seylan siyah çay örneklerinde bakır, potasyum, magnezyum, çinko miktarlarını daha yüksek belirlemişken, Türk siyah çay örneklerinde demir, mangan ve kalsiyum miktarlarını daha yüksek belirlemiştir. Demlenmiş siyah çaylarda; Hem Seylan hem de Türk siyah çaylarda deme geçen demir ve bakırın en yüksek değeri 5 dakika demlemede, çinkonu en yüksek değerini 15 dakika demlemede, potasyum, mangan, kalsiyum ve magnezyumun en yüksek değerini 60 dakika demleme sonunda belirlemiştir.

Acar (2019), insanlar tarafından fazla miktarda tüketilen siyah çayın bazı elementlerce ne durumda olduğunu ve insan sağlığına olası etkilerinin neler olabileceğinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu çalışmada materyal olarak Şanlıurfa il merkezindeki piyasalarda satılan ve farklı satış noktalarından toplanmış 13 adet ithal, 2 adet Rize çayı olmak üzere toplamda 15 farklı çay örneği kullanılmıştır. Çay örneklerinin ağır metal (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Mn, Pb, Zn) içeriği “Kuru Yakma Yöntemi” uygulanarak ICP-OES ile saptanmıştır. Ortalama değerlere göre siyah çay örneklerinin, Al içeriği 403,3-1307,5, Cu içeriği 7,73-16,88, Cr içeriği 0,72-3,86, Fe içeriği 54,89-142,9, Mn içeriği 219,5-655, Co içeriği 0,03-0,16, Ni içeriği 4,06-1,35, Pb içeriği ise 4,02-12,66 Aralığında saptanmıştır. Araştırma sonucunda, çay örneklerindeki Pb içeriğinin 1 ve 12 nolu örneklerde, verilen sınır değeri aştığını, kalan diğer örneklerin Pb içeriğinin verilen sınır değerin altında olduğu saptanmıştır. Cu içeriğinin ise, 8 ve 11 nolu örnekler hariç, bildirilen sınır değerlerden daha yüksek seviyede olduğu saptanmıştır.

Nkansah vd. (2016), Gana'nın Kumasi bölgesinde 15 farklı markanın çayındaki ağır metallerin ve minerallerin konsantrasyonu, tüketimleriyle ilişkili sağlık riskini değerlendirmek amacıyla bu çalışmaya yapmışlardır. Minerallerin ve metal içeriklerinin (Fe, Cu, Zn, Pb, As, Cd) analizini atomik emisyon spektrofotometresi (Z-8100 polarize Zeeman kullanılarak yapmışlardır. Örneklerdeki Ca, Fe, Zn, Pb, Cd ve As ortalama içeriklerini sırasıyla 94,08, 6,15, 0,20, 0,16, 0,36 ve 1,66 mg/kg olarak

belirlemişlerdir. Tüm mineraller ve ağır metallerin konsantrasyonlarını, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Amerika Birleşik Devletleri Farmakopesi (USP) tarafından belirlenen maksimum izin verilen sınırların altında bulmuşlardır. Hem hedef tehlike katsayısı (THQ) hem de tehlike indeksi (HI) düzeylerini yeşil çayda 1'den çok daha düşük bulmuşlardır. Bununla yeşil çay tüketiminin insan sağlığı için potansiyel bir risk oluşturmadığını gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ancak, arsenik için kanserojen risk düzeylerini yüksek bulmuşlardır ($R > 10^{-6}$). Sonuç olarak, Kumasi'deki halkın bu ağır metaller ve minerallere maruz kalma riski altında olduğunu belirtmişlerdir.

1.2. Çay Bitkisi



Şekil 1. Çay bitkisinin görünüşü

Çay bitkisi (Şekil 1), dünya genelinde en popüler içeceklerden biri olarak kabul edilir ve içme suyundan sonra en çok tüketilen içecektir. Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesi, ülkenin çay tedarikinin tamamını (% 100) karşılar; bunun % 65'i Rize ili tarafından sağlanır ve bu bölge ana bitki örtüsü çay bitkisi olarak bilinir. Siyah ve yeşil çay, pazarlanan ticari markalar tarafından en çok tüketilen ve en yaygın çay çeşitleridir. Dünya genelinde her yıl üç milyon tondan daha fazla çay üretimi yapıldığı tahmin edilmektedir. Türkiye'de kuru çay üretimi 2019 yılında yaklaşık 140.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Ülkemizde çay, kişi başına düşen tüketim miktarıyla dünya genelinde en yüksek seviyededir ve bu miktar ortalama olarak 3,5 kg'dır (ÇAYKUR, 2018).

1.3. Metaller

Biyosferdeki ağır metal kirliliği, 20. yüzyıldan itibaren önemli ölçüde artış göstermiştir. Uzun dönemde atmosferdeki bu metallerin belirgin bir şekilde artması, çevre ve insan sağlığı için ciddi tehlikeler oluşturmuştur. Bugün artan nüfus, kentleşme ve endüstrileşme, tüm canlıların ağır metallerle temasını artırmıştır. Ağır metaller, yaygın kullanımları nedeniyle en zararlı çevresel kirleticiler arasında yer alır. Günümüzde çevre kirliliği, özellikle ağır metal kirliliği üzerinde yoğun çalışmalar yürütülmektedir (Yaşar, 2009:5).

Ağır metaller, atom numarası 20'den büyük olan, yoğunluğu 5 g/cm³'ün üzerinde olan ve toksisite ile kirlilik oluşturan metaller olarak tanımlanabilir. Bu gruba kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) gibi metallerdir. Ağır metaller, diğer toksik elementlerden farklı olarak insanlar tarafından üretilemez veya yok edilemez özelliklere sahiptir. Bu nedenle, toprakta, sedimantasyonda, temiz su kaynaklarında ve deniz suyunda birikmeye eğilimlidirler. Ağır metaller, çevre kirliliği açısından büyük bir öneme sahiptir. Farklı kaynaklardan atmosfere salınan ağır metaller, kuru ve ıslak çökeller yoluyla toprağa, yüzey sularına ve ardından yer altı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilme potansiyeline sahiptir (Seven vd., 2018:92).

Ağır metallerin yaşama alanlarında karşılaştırmalı ölçümü, izlenmesi, insan ve çevre sağlığı açısından son derece önemlidir. Vücuda alınıp miktarına ve doğasına bağlı olarak, ağır metallere maruz kalan kişilerde, mide bulantısı, kusma, ishal, mide sancısı, baş ağrısı şikâyetleri, ağızda metalik tat duygusu, kavrama ve konuşma becerilerinde zafiyetler gözlenebilmektedir. Serum, idrar, saç, tırnak, diş ve doku örnekleri, ağır metallere maruz kalan bireylerin dokularındaki metal seviyelerinin ölçümü ve izlenmesi için kullanılmaktadır (Çelik vd., 2009:71).

1.3.1. Çalışmada Araştırılan Metaller

1.3.1.1. Alüminyum (Al)

Alüminyum (Al), doğada yaygın olarak bulunan bir metaldir ve insanlar sıklıkla maruz kalmaktadır. Alüminyum havada, suda, bitkilerde ve gıdalarda bulunur. İnsan vücudu genellikle 50-150 mg arasında alüminyum içerir ve daha yüksek

miktarlar genellikle yaşıllık döneminde görülür. Alüminyum, gıdalarla solunum yoluyla ve deriye temas ederek vücuda alınır. Alüminyumun suyla çözünen iyonlarının zararlı etkileri bulunmaktadır. Ancak, Alüminyumun doğadaki rolü hakkında biyolojik fonksiyonlar hakkında hala bilinmeyenler vardır (Tosun, 2009:22).

Alüminyum eksikliği durumunda herhangi bir problem gözlenmez (Tosun, 2009:22).

Alüminyum fazlalığı durumunda ise, osteomalazi (kemik yumuşaması), mikrositik anemi, bunama, hafıza kaybı, halsizlik ve titreme gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Alüminyum toksisitesinin tam mekanizması henüz tam olarak bilinmemektedir, ancak mevcut kanıtlar, oksidatif ve inflamatuvar süreçleri hızlandırarak dokuları tahrip ettiğini göstermektedir. Alüminyum beyin hücrelerinde birikerek merkezi sinir sistemini etkileyebilir ve ansefalopati (beyin hastalığı), Parkinson hastalığı ve Alzheimer hastalığı gibi durumların ortaya çıkmasına neden olabilir (Tosun, 2009:22).

1.3.1.2. Bakır (Cu)

Bakır canlı organizmada çeşitli kimyasal fonksiyonlarda rol alır. Vücuttaki bakır miktarı genellikle 100-150 mg arasındadır. İnsan vücudu besinlerdeki bakırın çoğunu emebilmektedir, yaklaşık olarak % 5 kadarını alabilir. (Devran, 2018:5).

Bakır, doğada oldukça yaygın bir elementtir. İnsanlar bakırı endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde yaygın bir şekilde kullanmaktadır. Son yıllarda bakır üretiminin gelişmesiyle birlikte doğadaki bakır miktarı artmıştır. Bakır, birçok gıda, içme suyu ve hava gibi kaynaklarda bulunabilmektedir, bu nedenle günlük yaşantımızda yeme, içme ve solunum yoluyla önemli miktarda bakır alırız. Vücutta, bakır farklı formlarda var olabilir, genellikle Cu^{1+} ve Cu^{2+} iyonları olarak bulunur. Bakır, oksidasyon ve indirgeme reaksiyonlarında elektron alışverişi yapabilme özelliği sayesinde son derece önemli bir elementtir (Seven vd., 2018:93).

Eksikliği durumunda, vücutta yeterli düzeyde bakır bulunmaması, birçok enzimin etkinliğinin azalmasına, kansızlık, bağışıklık sisteminin zayıflamasına, güçsüzlük, deri problemleri (yara ve egzama gibi), saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve çarpıntı gibi sorunlara yol açabilir. Ayrıca, bakır eksikliği kemiklerin ve dokuların

yapısını olumsuz etkileyebilir. Bazı durumlarda, fazla çinko alımı nedeniyle bakır eksikliği de ortaya çıkabilir gözlenebilir (Devran, 2018:6).

Fazla bakır alımı, vücut için toksik olabilir ve bazı enzimlerin çalışmasını engelleyebilir. Fazla bakır seviyeleri kanser riskini artırabilir ve ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açabilir, depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi. Ayrıca, aşırı bakır alımı bulantı, kusma ve diyare gibi belirtiler ortaya çıkarabilir (Devran, 2018:6).

1.3.1.3. Çinko (Zn)

Çinko, enzimatik aktiviteler için gerekli olan bir eser elementtir. Yetişkin insan vücudunda ortalama olarak 2-3 g çinko bulunur. Vücutta önemli bir kısmı karaciğer, kemikler, epitel dokular, pankreas ve böbreklerde birikir. Kandaki çinkonun % 75'i kan hücrelerinde bulunur (Devran, 2018:7).

Çinkonun çözünebilir formları, suyla çözünen kloratlar, klorürler, sülfatlar ve nitratlar şeklindedir. Daha az çözünebilen formları ise oksitler, karbonatlar, fosfatlar ve silikatlardır. Çinkonun emilimi toprakta önemli bir faktör olan çinko konsantrasyonu tarafından yönetilir ve toprak pH'ı, kil mineral içeriği, toprak organik maddesi ve toprak tipi gibi faktörlerden etkilenir. Çinko genellikle klorür (Cl^-), fosfat (PO_4^-), nitrat (NO_3^-) ve sülfat (SO_4^{2-}) gibi iyonlarla bileşik oluşturur (Seven vd., 2018:94).

Çinko eksikliği durumunda, bağışıklık sistemi zayıflar ve halsizlik, yaraların geç iyileşmesi, tat ve koku duyularının bozulması, cücelik, karaciğer ve dalak büyümesi, saçlarda zayıflama ve dökülme gibi belirtiler ortaya çıkabilir. Ayrıca, gelişme geriliği, iştahsızlık, öğrenme ve dikkat eksikliği gibi durumlar da görülebilir. Tırnaklarda beyazlama da çinko eksikliğinin bir belirtisi olabilir. Sindirim, solunum ve iskelet sistemleri de etkilenebilir. Çinko yeterli düzeyde alınmadığında, bazı enzimlerin farklı organlarda azaldığı gözlemlenebilir (Saldamlı, 1998; Naidu vd., 1999; Tosun, 2009:25).

Çinko fazlalığı durumunda, yüksek miktarlarda alındığında vücutta toksik etkilere yol açabilir. Bu durum bulantı, kusma, ishal, huzursuzluk, terleme ve titreme gibi sorunlara ve kolesterol dengesizliğine neden olabilir. Ayrıca, bağışıklık sisteminin zayıflamasına ve aşırı kullanımlarda tümör oluşumuna katkıda bulunabilir. Çinkonun

geniş bir güvenlik aralığı olsa da aşırı çinko alımı toksisiteye yol açabilir (Saldamlı, 1998; Tosun, 2009:26).

1.3.1.4. Demir (Fe)

Demir, vücudumuz için sentez edilemeyen ve besinler aracılığıyla alınması gereken bir mineraldir. Demirin yeterli miktarda alınması vücudun sağlıklı işleyişi için hayati öneme sahiptir (Baysal, 2002).

Vücuttaki demir miktarı 4-5 gramdır ve diğer minerallere kıyasla eser miktarlarda bulunur. Demir, B vitaminlerinin kullanımı, bakır ve kalsiyum emilimi, hemoglobin, miyoglobin ve enzim üretimi için gereklidir. Demirin emilimi, mide salgıları ve C vitamini tarafından kolaylaştırılır. Demirin başlıca işlevi, oksijen taşınması ile ilgilidir. Akciğerlerden hücrelere oksijen, hücrelerden akciğerlere ise karbondioksit taşınmasını sağlar. Demir minerali aynı zamanda bağışıklık sistemini güçlendirerek hastalıklardan korunmamıza yardımcı olur. Vücudun büyümesine katkıda bulunur, özellikle çocukların vücut ve beyin gelişimi için önemlidir. Demir karaciğer, dalak ve kemik iliğinde depolanır (Devran, 2018:8).

Demir eksikliği durumunda çeşitli sorunlar ortaya çıkabilir. Bunlar arasında kansızlık (anemi), konsantrasyon bozukluğu, halsizlik, kalp çarpıntısı, yorgunluk, solgunluk, sinirlilik, bağışıklık sisteminin zayıflaması, saçlarda ve kemiklerde kırılabilirlik gibi belirtiler yer alır. Ayrıca, demir eksikliği saç dökülmesine, saçlarda ve tırnaklarda çatlamalara, dudak kenarlarında yaralara ve yutma güçlüğü gibi şikayetlere de yol açabilir. Demir eksikliği durumunda demir takviyeleri ve demir açısından zengin besinler tüketmek önemlidir (Devran, 2018:8).

Demirin fazlası insanlar için toksiktir ve zararlı etkilere yol açabilir. Yüksek miktarda demir alımı, demir birikimine ve demir yüklenmesine neden olabilir. Bu durumda, demirin dokularda birikmesi, oksidatif stresin artması ve doku hasarının oluşması gibi etkiler görülebilir. Bu durumda, demir birikimi, damar sertliği, hücrelerin erken yaşlanması ve yağlanması gibi sorunlara neden olabilir. Bunun sonucunda doku parçalanması, koroner kalp rahatsızlığı ve kanser riski artabilir. Ayrıca, fazla demir alımı siroz, şeker hastalığı, kalp büyümesi, halsizlik, iştahsızlık, kilo kaybı, bulantı, kusma ve nefes darlığı gibi belirtilere neden olabilir (Devran, 2018:8).

1.3.1.5. Kurşun (Pb)

Kurşun canlı organizmalar için gerekli bir element değildir bununla beraber yüksek toksit etkisi ve birikme özelliğiyle dikkat gerektirir (Bakır, 2016:30).

Kurşun, insan faaliyetleriyle ekolojik sisteme ciddi zarar veren öncelikli ağır metallerden biridir. Yumuşak, mavimsi veya gümüş grisi renkte olan bir metaldir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO), çalışma ortamında kabul edilebilir sınırın 0,1 mg/m³ olduğunu belirtmektedir (Seven vd., 2018:92).

Eksikliğinde herhangi bir problem görülmemektedir (Tosun, 2009:29).

Fazlalığında, kan basıncında artış, kardiyovasküler hastalıklarda artış, böbrek tümörleri, öğrenme kabiliyetinde azalma, zihinsel bulanıklık, düşük riski, kas zayıflığı, beyin hasarı, üreme sistemi sorunları, saldırganlık, dürtü kontrolünde güçlük ve çocuklarda davranış bozukluğu gibi belirtiler görülebilir. Ayrıca, enzimatik aktivitelerde azalma, yorgunluk, halsizlik, uyuşukluk ve uyku problemleri de ortaya çıkabilir (Devran, 2018:10).

1.3.2. Metallerin Toprağa Etkisi

Ağır metal kirliliği ile toprakta gerçekleşmekte olan faaliyetler engellenmekte, toprak ekosistemi olumsuz etkilenmekte ve bu olumsuz etki tüm ekosistemlere kolayca yansımabilmektedir (Yerli vd., 2020:105).

Ağır metaller, toprakta karmaşık yapılar oluşturarak toksisiteyi artırabilirler. Bu durum canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkilere neden olabilir. Ağır metaller, toprak mikroorganizmalarının aktivitesini bozarak toprak faunasının dengesini etkileyebilir. Bu da nitrifikasyon, toprak solunumu, enzim aktivitesi ve organik maddenin mineralizasyonu gibi biyolojik süreçleri olumsuz etkileyebilir. Bu etkileşimler sonucunda toprak verimsizleşebilir ve özellikleri değişebilir. Bitki büyümesi ve gelişimi üzerinde olumsuz etkiler yaratarak bitki verimini ve kalitesini azaltabilir. Dolayısıyla, ağır metal kirliliği toprak sağlığını ve tarımsal üretimi olumsuz etkileyebilir (Yerli vd., 2020:105).

1.3.3. Metallerin Bitkilere Etkisi

Bitkiler, topraktan ve su kaynaklarından alınan besinlerle büyür ve gelişirler. Ancak ağır metaller, bitkilerin su ve besin alımı sürecinde sorunlara neden olabilir.

Özellikle toprak ve su kaynaklarında bulunan ağır metaller bitki kökleri tarafından emilebilir ve bitki bünyesine geçebilir. Bunun yanı sıra, atmosferdeki ağır metallerin toz partikülleri şeklinde bitkilerin üzerine düşmesiyle de bitkilerde ağır metal birikimi görülebilir. Bitki bünyesine giren ağır metaller, bitkilerin fizyolojik süreçlerini olumsuz etkiler. Bu metaller bitkilerin temel fonksiyonlarını engelleyebilir veya değiştirebilir. Bitkilerde biriken ağır metaller zamanla bitkinin ölümüne kadar ilerleyebilir. Ağır metallerin bitkilerde birikmesi, bitkisel verim ve kaliteyi ciddi şekilde azaltan önemli bir etkidir (Yerli vd.,2020:106).

Toprakta biriken ağır metaller, bitkilerin ihtiyaç duyduğu besin elementlerini almasını engelleyebilir. Bu durum, bitkilerin sağlıklı bir şekilde büyüyüp gelişmelerini engeller. Ağır metale maruz kalan bitkilerde, temel besin maddelerinin eksikliği nedeniyle kök ve gövde boyları daha kısa olur, yaprak sayısı azalır ve yaprak alanı küçülür. Ağır metallerin kök uzunluğu üzerinde olumsuz etkisi, oksidatif hasar ve hücre membranlarının bozulmasıyla ilişkilidir. Bu durum, bitki kök hücrelerinin bölünme ve çoğalma süreçlerini engeller, köklerin sağlıklı bir şekilde gelişmesini engeller. Aynı zamanda, ağır metale maruz kalan bitkilerin kök yüzeylerinde, su miktarını sınırlayan bir bileşik olan suberin miktarının artmasıyla birlikte köklerde kahverengileşme görülebilir. Bu da bitki-su ilişkisini bozar ve bitki gelişiminde aksaklıklara neden olur. Ağır metallerin bitkiler üzerindeki etkisi, bitkilerin besin alımını engelleyerek büyüme ve gelişmelerini olumsuz etkiler. Bu da bitkilerin verim ve kalitesini düşürür (Yerli vd.,2020:106).

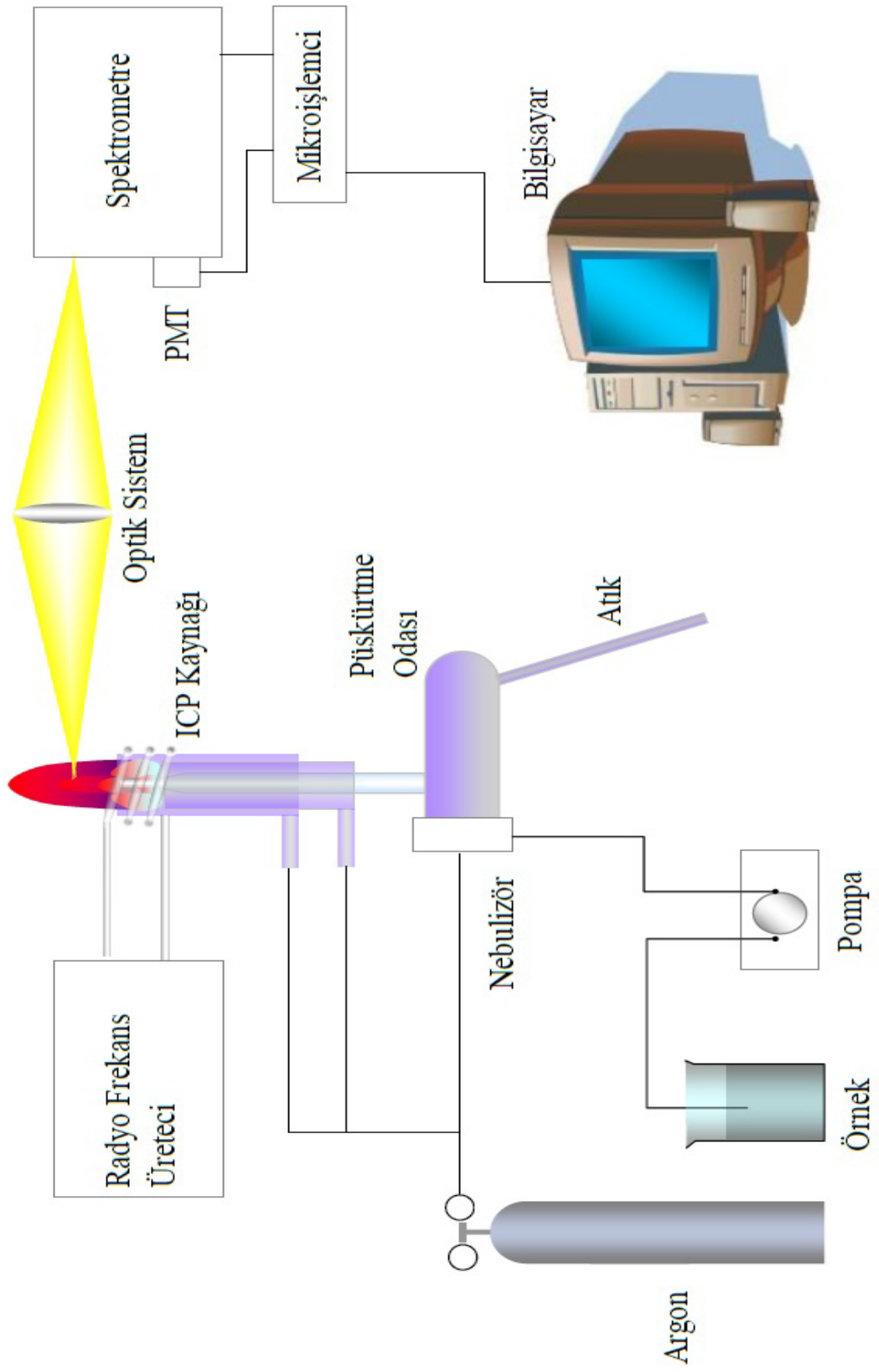
1.4. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP- OES)

ICP-OES cihazının temel prensibi, yüksek derişimde katyon ve elektron içeren bir plazma ortamında atomların ve iyonların uyarılmasıyla yaydıkları emisyonun ölçülmesidir. Plazma, alev gibi bir görüntüye sahip olsa da bir yanma olayı içermez. ICP kaynağı, genellikle argon gazı ile iyonlaşmış bir gaz akışı ve güçlü bir radyo frekans alanının eşleştirilmesiyle oluşturulur (27 veya 40 MHz frekans kullanılır). Örnek, genellikle sıvı fazda bulunur ve yüksek sıcaklıktaki plazmaya aerosol şeklinde enjekte edilir. Bu aerosol tanecikleri plazmada kurur, parçalanır, atomlaşır ve iyonlaşır. Oluşan atomlar ve iyonlar uyarılır. Analiz edilecek elementin atomik ve iyonik çizgileri, bir spektrometre ve uygun bir bilgisayar yardımıyla değerlendirilerek

analiz tamamlanır. ICP-OES, çeşitli endüstrilerde, çevre analizinde, gıda ve içecek analizinde, metalürjide ve diğer birçok uygulama alanında yaygın olarak kullanılan güvenilir ve hassas bir analitik yöntemdir (Yılmaz, 2013:19-20).

ICP-OES cihazına ait şematik gösterim Şekil 2’de yer almaktadır (Devran, 2018:14).





Şekil 2. ICP-OES cihazının temel bileşenleri

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Çalışma İstasyonları

Rize, kuzeydoğu Anadolu'da yer almaktadır. Doğu Karadeniz kıyı şeridinin doğusunda 40°-22' ve 41°-28' doğu meridyenleri ile 40°-20' ve 41°-20' kuzey paralelleri arasında bulunur. Batıda Trabzon'un Of ilçesi, güneyde Erzurum'un İspir ilçesi, doğuda Artvin'in Yusufeli ve Arhavi ilçeleri ve kuzeyde ise Karadeniz ile çevrilidir. Rize'nin yüzölçümü, göller hariç, 3920 km²'dir (URL-1). Araştırma alanı olarak Rize ilindeki Merkez (2 örnek), İyidere (2 örnek) ve Pazar (2 örnek) ilçelerinden toplam 6 örnekleme istasyonu seçilmiştir. Bu istasyonlar, Doğu Karadeniz Bölgesi'nin temsil edilmesi ve araştırma alanının çeşitliliğini yansıtmayı amacıyla belirlenmiştir. Ayrıca, örnekleme istasyonlarının haritası Şekil 3'te ve örnekleme sırasında GPS (Küresel Konumlandırma Sistemi) cihazı ile tespit edilen 6 örnekleme istasyonunun koordinat bilgileri Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Rize ilinde örnekleme yapılan istasyonlar (Gür, 2022: 13)

Tablo 1. Örnekleme istasyonları ait koordinatlar

	İstasyon	İstasyon Kodu	Enlem	Boylam
RİZE	Merkez	S1	40° 56' 48"	40° 32' 40"
	Merkez	S2	41° 02' 64"	40° 34' 87"
	Pazar	S3	41° 09' 12"	40° 52' 67"
	Pazar	S4	41° 10' 13"	40° 53' 53"
	İyidere	S5	40° 59' 35"	40° 20' 04"
	İyidere	S6	40° 59' 09"	40° 21' 28"

2.2.1. Toprak Örneklerinin Alınması

Mayıs 2021'de Rize ilindeki belirlenen örnekleme noktalarındaki çay tarlalarındaki (Tablo 1) çay köklerinden yaklaşık 0-10 cm derinlikten el çapası ve kürek yardımıyla (Şekil 4) dikkatlice toprak örnekleri alındı (Qing vd., 2015).



Şekil 4. Toprak örneklerinin alımı

Her bir örnekleme noktasından yaklaşık 5 kg toprak örneği alınmıştır. Örnekleme noktalarının koordinatları, GPS cihazı kullanılarak kaydedilmiştir. Ardından bu toprak örnekleri etiketlenmiş polietilen naylon kilitli poşetlere konularak laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara getirilen toprak örnekleri, kalın taş parçacıklarının ayrıştırılması için 200 µm'lik elek kullanılarak temizlenmiştir. Böylece toprak dışı kalıntılar temizlenmiştir. Daha sonra, örneklerin ağırlığının sürekli olmasını sağlamak için toprak örnekleri alüminyum kaplara yerleştirilerek etüvde 24 saat boyunca 105 °C'de kurutulmuştur. Kurutulmuş toprak örnekleri homojen olması

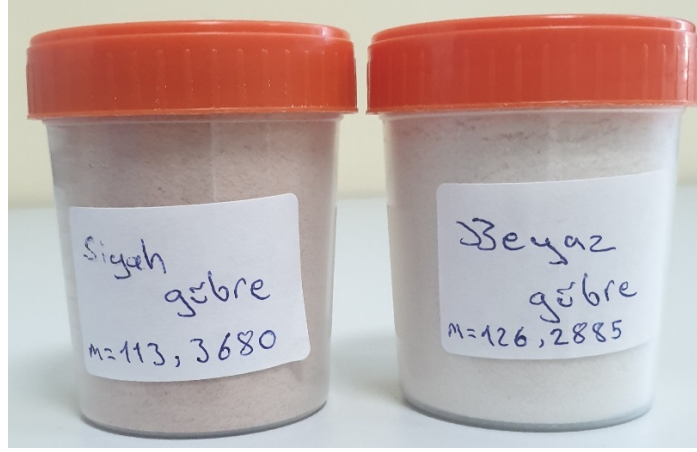
için porselen bir havan yardımıyla iyice ezip polietilen kaplara konularak mikro dalga yöntemi ile yakma işlemi için hazır hale getirilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. (a) Toprak örneklerinin alüminyum kaplara konulması (b) Etüvde kurutulması (c) 200 µm' lik elekten elenmesi (d) Polietilen kaplara konulması (Gür, 2022: 14)

2.1.2. Gübre Örneklerinin Alınması

Rize ilinde çay hasadı öncesinde, çay tarımıyla uğraşan çiftçiler, çay bitkisinin köklerine verim artışını hedefleyerek iki farklı tür kimyasal gübreyi kullanmaktadır. Piyasada satılan bu gübre çeşitleri satıcılardan temin edilmiştir. Daha sonra bu gübre örnekleri etiketlenmiş polietilen naylon kilitli poşetlere konularak laboratuvara getirilmiştir. Laboratuvara getirilen gübre örnekleri, ağırlıklarının sabit kalması amacıyla etüvde 24 saat boyunca 105 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan gübre örnekleri, homojen bir yapıya sahip olması için porselen havan yardımıyla iyice karıştırılarak polietilen kaplara yerleştirilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Ölçüme hazır hale getirilen gübre örnekleri

2.1.3. Yeşil Çay Örneklerinin Toplanması ve Siyah Çaya Dönüştürülmesi

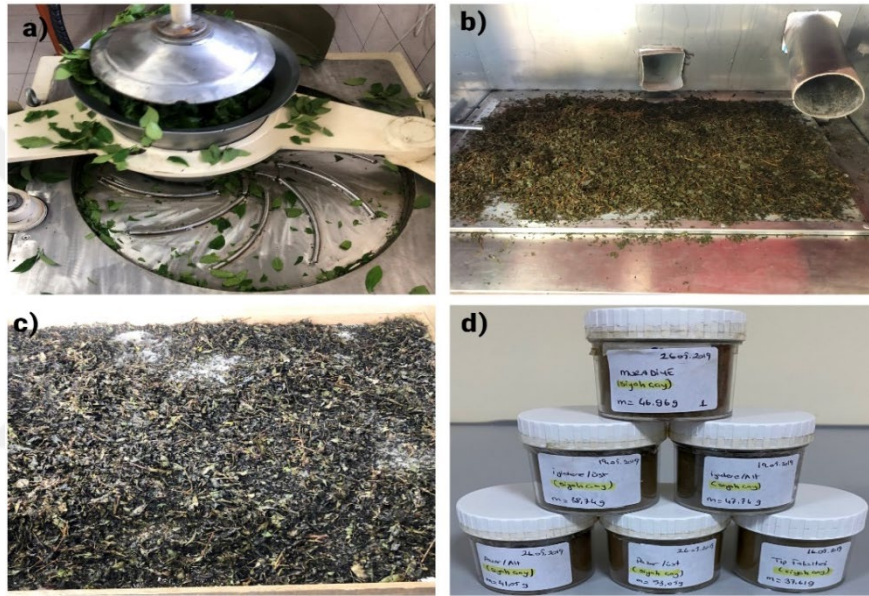
Çay yaprağı örnekleri belirlenen 6 istasyondan (Tablo 1) çay makası yardımıyla yaklaşık 8 kg olarak toplanmıştır (Şekil 7). Çay yaprağı örnekleri toprak örneklerinin alındığı istasyonlardan toplanmıştır.



Şekil 7. Çay örneklerinin toplanması

Toplanan çay örnekleri temiz büyük çöp poşetlerine yerleştirilerek etiketlenmiş ve ÇAYKUR Genel Müdürlüğü'ne bağlı Atatürk Çay ve Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü'ne ait mini siyah kuru çay üretim bölümünde kuru siyah çay şeklinde üretime tabi tutulmuştur. Toplanan yeşil çay yaprağı örnekleri, soldurma, kivrırma ve fermentasyon aşamalarının ardından kurutma işlemine tabi tutularak siyah

ay haline getirilmiştir (şekil 8). Bu süreçte yeşil çay yaprakları oksidasyona uğrayarak rengini değiştirmiş ve karakteristik siyah çay aromasını elde etmiştir. Böylece, siyah çay üretim işlemi tamamlandıktan sonra hazırlanan kuru siyah çay örnekleri, istasyonlara göre etiketlenmiş ve kğit paketlere konulmuştur. Daha sonra bu örnekler laboratuvara getirilerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Etiketlenen kuru çay örnekleri, koruma amacıyla alüminyum folyo kaplara yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca etüvde 55 ± 5 °C'de kurutulmuştur. Kurutulan ay örnekleri daha sonra havanda ğtlerek toz haline getirilmiş ve polietilen kaplara konulmuştur.



şekil 8. (a) rneklerin kıvrırma işlemi (b) Fermantasyon işlemi (c) Fırınlama işlemi (d) Polietilen kaplara konulan rnekler (Gr, 2022: 17)

2.1.4. Farklı lkelerden Elde Edilen Siyah ay rnekleri

Arjantin, Endonezya, Hindistan, Kenya, Sri Lanka, Tanzanya, Tayvan, Türkiye, Vietnam lkelerinin piyasada bulunan kuru çay paketleri aktarlardan alınarak laboratuvara getirilmiştir. lke isimlerine göre etiketlenip polietilen kaplara konulmuştur (şekil 9).



Şekil 9. Farklı ülke çay örneklerinin hazır hale getirilmesi

2.1.5. Siyah Çay Örneklerinin Demlenmesi

Türkiye'de siyah kuru çay için genellikle 10-12 dakika arasında bir demleme süresi önerilmektedir (Gür, 2022:17). Siyah çayın antioksidan salınımının en yüksek olduğu ideal demleme süresini 5 dakika olarak önermektedir (Hajiaghaalipour vd., 2015). Avrupa Birliği mevzuatına göre, çay demleme oranı genellikle 1 litre suya 20 gram kuru çay olarak belirlenmiştir (Zehringer vd., 2018). Bu yöntemler doğrultusunda, demlenmiş çay solüsyonlarında ağır metal konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla, cam demlikte 85 °C 100 mL musluk suyuna 2 gr kuru çay eklenerek 5 dakika demlenmesi için beklenmiştir. Demleme işleminden sonra, solüsyonda bulunan çay yaprakları kaba filtre kâğıdı ile süzölmüştür. Süzölme işleminden sonra yeni dereceli cam behere alınan çay solüsyonu örnekleri 5ml şiringa ile çekilerek 45 µm filtreden geçirilerek yakma işlemi için 15 ml falkon tüplere konuldu (Şekil 10). Bu demleme işlemi kuru siyah çay şeklinde üretimi yapılan 6 siyah çay örneği ve aktarlardan alınan 9 farklı ülke siyah çayı için aynı şekilde tamamlanmıştır.



Şekil 10. (a) Kuru çay örneklerinin demleme işlemi (b) Çay solüsyonlarının süzgeçten geçirilme işlemi (c) Çay solüsyonlarının şiringa ile alınması işlemi (d) Çay solüsyonlarının 45µm filtreden geçirilme işlemi

2.2. Yöntem

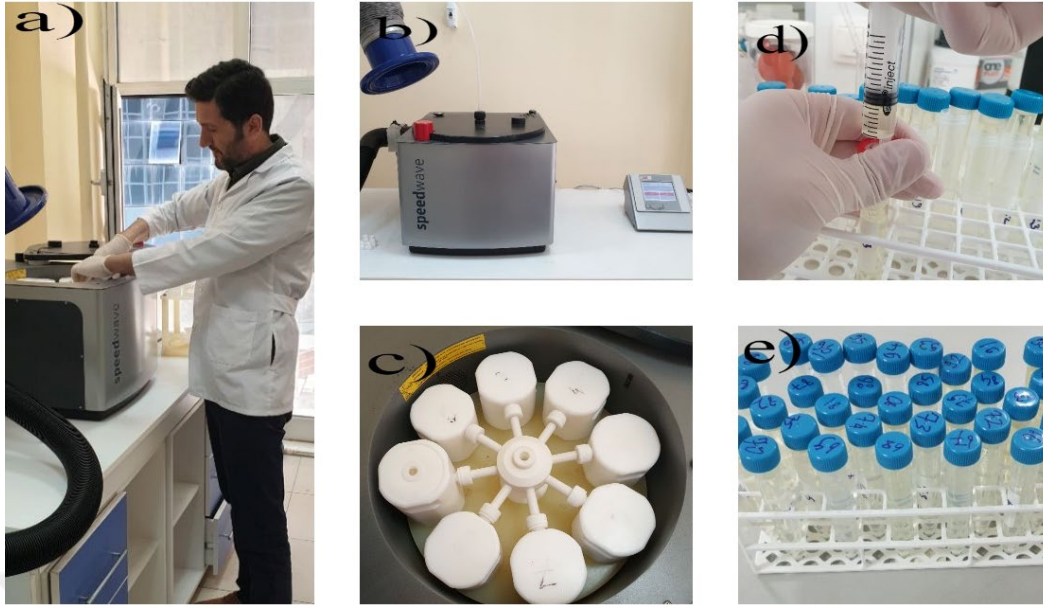
2.2.1. Örneklerin Metal Analizi İçin Hazırlanması

Toprak, çay yaprağı ve çay solüsyonu örneklerinin ICP-OES spektrometresinde metal analizlerinin yapılabilmesi için, mikrodalga çözünürleştirme (bozundurma) sisteminde (Speedwave™ MWS-3+; Bergof Products+ Instruments GmbH, Eningem, Germany) ön işlemleri yapılmıştır. Mikro dalga bozundurma işleminden önce, bütün cam ve plastik kaplar 24 saat boyunca %20'lik nitrik asit solüsyonunda bekletilip daha sonra ultra saf su ile durulanmıştır. Çalışmada kullanılan tüm asitler suprapur kalitede seçilmiştir. Toprak örneklerinin çözünürleştirme işleminde USEPA tarafından önerilen EPA 3051 A metodu dikkate alınmıştır (USEPA, 2007). Bu yöntemin amacı, çoğu matris için uygun, makul bir asit kombinasyon seçimi ile toplam örnek ayrıştırma işlemidir. Her istasyon için yaklaşık 0.25 g olan toprak örneği doğrudan PTFE-TFM parçalama kaplarının içinde tartılmıştır. Örneklerin tartıldığı her teflon kaba 9 mL derişik nitrik asit (%65 lik HNO_3), 3 mL derişik hidroflorik asit (%40 lik HF), 2 mL derişik hidroklorik asit (%30 lik HCl) ve 1 mL hidrojen peroksit (%30 lik H_2O_2) bir mikro pipet yardımıyla ilave edilerek mikro dalga bozundurma işlemi 220 °C sıcaklık, 55 Bar basınç ve %90 güç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Bozundurma işleminden sonra solüsyonların bir çeker ocak içinde 20 dakika süreyle soğuması beklenip 50 ml'lik volumetrik falkon tüplere alınmıştır. Daha sonra elde edilen solüsyonlar PTFE 0.45 mikronluk şiringa

filtrelerden süzöldü ve süzülen solösyonlar tekrardan 50 mL lik falkon tüplere koyulmuştur. Süzme işleminden sonra falkon tüplere alınan solösyonlar ICP-OES okumalarından önce seyreltme işlemi için ultra saf su ile 50 ml'lik hacme tamamlanmıştır (Ustaoğlu vd., 2022; Cöce vd., 2022; Aydın vd., 2023; Aydın vd., 2023).

Çay yaprağı örnekleri için, her biri yaklaşık 0,3 g olan çay tozu örnekleri doğrudan PTFE-TFM parçalama kaplarının içinde tartılmıştır. Örneklerin tartıldığı her teflon kaba 5 mL derişik nitrik asit (% 65 lik HNO_3) ve 3 mL hidrojen peroksit (% 30 lik H_2O_2) mikro pipet yardımı ile ilave edilerek mikro dalga bozundurma işlemi 190 °C sıcaklık, 50 Bar basınç ve % 90 güç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Bozundurma işleminden sonra solösyonların bir çeker ocak içinde 20 dakika süreyle soğuması beklenip 50 ml'lik volumetrik falkon tüplere alınmıştır. Daha sonra elde edilen solösyonlar PTFE 0,45 mikronluk şırınga filtrelerden süzöldü ve süzülen solösyonlar tekrardan 50 mL lik falkon tüplere koyulmuştur. Süzme işleminden sonra falkon tüplere alınan solösyonlar ICP-OES okumalarından önce seyreltme işlemi için ultra saf su ile 25 ml'lik hacme tamamlanmıştır (Gomes vd., 2019).

Şekil 11'de solösyon örnekleri için, 1 mL'lik çay solösyonu örnekleri otomatik pipet yardımı ile çekilerek teflon kaplara boşaltılmıştır. Her teflon kaba 9 mL derişik nitrik asit (% 65 lik HNO_3) ve 1 mL hidrojen peroksit (% 30 lik H_2O_2) mikro pipet yardımı ile ilave edilerek mikro dalga bozundurma işlemi 190 °C sıcaklık, 50 Bar basınç ve % 90 güç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Bozundurma işleminden sonra solösyonların bir çeker ocak içinde 20 dakika süreyle soğuması beklenip 15 ml'lik volumetrik falkon tüplere alınmıştır. Daha sonra elde edilen solösyonlar PTFE 0.45 mikronluk şırınga filtrelerden süzöldü ve süzülen solösyonlar tekrardan 15 mL lik falkon tüplere koyulmuştur. Süzme işleminden sonra falkon tüplere alınan solösyonlar ICP-OES okumalarından önce seyreltme işlemi için ultra saf su ile 15 ml'lik hacme tamamlanmıştır (Başaran vd., 2023). Daha sonra ICP-OES ölçümleri için hazır hale getirilen solösyonlar +4 °C de ölçüm gününe kadar saklanmıştır.



Şekil 11. (a) Örneklerin mikro dalga cihazına konulması, (b) Mikro dalga cihazı, (c) Örneklerin mikro dalga cihazına yerleştirilme düzeni, (d) Örneklerin 0,45µm' lik filtreden geçirilmesi, (e) Örneklerin falkon tüplere yerleştirilmesi

Örneklerin metal ölçümlerine geçmeden önce, Referans Kimya Ltd. Şti. aracılığıyla temin ettiğimiz toprak örnekleri ölçümü için sertifikalı göl sedimenti referans madde örneği (NWWQB-1) ve çay örnekleri ölçümü için sertifikalı çay yaprağı referans madde örneği (INCT-TL-1) örneklerle aynı şekilde mikro dalga bozundurma işlemine tabi tutularak ölçüm için hazır haline getirilmiştir ve ICP-OES sisteminde 3 tekrarlı olarak okutulmuştur. Böylelikle, cihazın doğruluğu ve kesinliği tespit edilmiştir (Tablo2).

Tablo 2. Sertifikalı referans malzeme sediment (NRCMESS-3) ve çay yaprağı (INCT-TL-1) örneğinin kimyasal analiz sonuçları

Element	Sertifika Konsantrasyon (ppm)	Edilmiş Ölçülen Konsantrasyon (ppm)	Geri Kazanım (%)
NRCMESS-3			
Al	78134	77336	99,0
Fe	47358	46856	98,9
Cu	79,6	85,4	107,3
Zn	275	263,4	95,8
Pb	83,7	81,7	97,6
INCT-TL-1			
Al	0,229	0,218	95,2
Fe	432	422	97,7
Cu	20,4	21	102,9
Zn	34,7	32,5	93,7
Pb	1,78	1,65	92,7

2.2.2. Çay ve Toprak Örneklerinin Metal Konsantrasyonun Belirlenmesi

Mikrodalga yakma sisteminde bozundurulmuş toplam 51 adet örnekte bulunan bazı metal konsantrasyonlarını (Al, Fe, Cu, Zn, ve Pb) ölçmek amacıyla Şekil 12’de gösterilen Perkin Elmer Optima 7000 DV markalı ICP-OES Cihazı kullanıldı. Bu yöntem metallerin plazmada atomlaşması ve plazma ışığının emisyonunun ölçülmesine dayanır. Argon gazı bir radyo frekans halkasının içerisinde geçirilerek plazma oluşturur. Plazma sıcaklığı 6000 K ile 8000 K arasında değişir. Numuneler bir ebulayzerde aerosolleştirilerek plazmaya verilir. Örneklerin ölçümü yapılmadan önce, analizi yapılacak metalleri içeren multi element standartları uygun aralıklarla hazırlanarak bir kalibrasyon eğrisi çizildi. Ölçülecek metallerin analizlerinde metal hidrürleri oluşturarak analizler yapıldı (Bedir, 2010:36).



Şekil 12. ICP-OES Spektrometresi

2.2.3. Toprak Örneklerinde Bazı Fizikokimyasal Parametrelerin Belirlenmesi

2.2.3.1. Toprak Organik Karbon (TOC) Değerlerinin Belirlenmesi

Shimadzu marka SSM5000A model Toplam Organik Karbon Analizörü cihazı, toprak örneklerinin toplam organik karbon (TOC) seviyesini belirlemek için kullanılmıştır. Örneklerdeki TOC içeriği, toplam karbon (TC) ve inorganik karbon (IC) değerleri arasındaki fark yardımıyla belirlenmiştir (Gür, 2022:25).

2.2.3.2. Toprak Örneklerinde pH Ölçümü

pH ölçümü için, 5 g toprak örneği 2mm'lik elekten geçirilerek ve 105 °C de etüvde kurutulmuş, 50mL erlene konulduktan sonra 25 mL saf su eklenerek bir saat karıştırılıp daha sonra da HQ40 D su analiz setinde bulunan pH probuyla ölçümler yapılmıştır (Gür, 2022:25).

2.2.3.3. Tane Boyutunun Belirlenmesi

Toprak örnekleri tane boyutu analizi için, AS 200 titreşimli elek çalkalayıcı (Retsch, Almanya) sistemi kullanılmıştır. Eleme işlemleri bittikten sonra toprak

örnekleri tane boyutuna göre Kum (0,063-2mm) ve silt +kil (<0,063 mm) olarak sınıflandırılmıştır (Gür, 2022:25).

2.2.3.4. Elektriksel İletkenlik

HACH marka HQ 40d model Multiparametre probu kullanılarak, elektriksel iletkenlik değerleri 1:5 (toprak:su oranı) solüsyonunda ölçülmüştür. Burada, hassas terazi kullanılarak tartılan 5 g toprak örneği, üzerine 25 mL saf ilave su kullanılarak birleştirilmiş ve otomatik çalkalayıcı sistemine alınmıştır. Karışım, 180 rpm hızında 1 saat boyunca karıştırıldıktan sonra, ölçümler solüsyonunun üst kısımda berraklaşan sıvı bölgesinde gerçekleştirilmiştir (Gür, 2022:25).

2.2.4. Toprak Örneklerinde Metal Kirlilik Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada topraklardaki metal kirlilik seviyelerini belirlemek için Zenginleştirme faktörü (EF), Jeobirikim indeksi (Igeo), Kirlilik faktörü (Cf) ve Kirlilik yük indeksi (PLI) hesaplamaları yapılmıştır. Hesaplamalarda referans değer olarak Taylor, (1964) tarafından belirlenen yer kabuğu değerleri kullanılmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Bazı jeolojik kayaçların referans metal içerikleri

Element	Yerkabuğu Ortalaması (ppm)
Al	82300
Fe	56300
Cu	55
Zn	75
Pb	12,5

2.2.4.1. Zenginleştirme Faktörü (EF)

Çalışma alanlarında insan kaynaklı kirlenme ve kirleticilere bağlı metal kirliliğinin değerlendirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Normalizasyon işlemleri için özellikle Al ve Fe elementleri kullanılmaktadır. Zenginleştirme faktörü aşağıdaki formül (Denklem 1) ile hesaplanmaktadır (Hasan vd., 2013);

$$EF = \frac{(C_X/C_{Fe})_{\text{Toprak}}}{(C_X/C_{Fe})_{\text{referans}}} \quad (1)$$

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

Referans örneğin metal konsantrasyonu yer kabuğundaki elementlerin bolluğudur (Taylor, 1964). Örneklerden elde edilen EF değerleri Tablo 4’de göre yorumlanmıştır.

Tablo 4. Zenginleşme faktörü (EF) sınıflaması (Chen vd., 2007)

EF	Açıklama
<1	Zenginleştirme yok
<3	Küçük zenginleştirme var
=3–5	Ortalama zenginleştirme var
=5–10	Ortalama-şiddetli arası zenginleştirme var
=10–25	Şiddetli zenginleştirme var
=25–50	Çok şiddetli zenginleştirme var
>50	Çok fazla zenginleştirme var

2.2.4.2. Jeobirikim indeksi (I_{geo})

Jeobirikim indeksi (I_{geo}) toprak örneklerinde metal kirliliğini belirlemek için kullanılacaktır. Jeobirikim indeksinin formülü aşağıdaki gibi (Denklem 2) verilir.

$$I_{\text{geo}} = \log_2 \left(\frac{C_n}{1.5 \cdot B_n} \right) \quad (2)$$

Burada, C_n toprak örneğinde n. ağır metalin ölçülen konsantrasyonu, B_n ise n. elementin yer kabuğu ortalamasındaki jeokimyasal background (referans) değeri ve 1,5 litojenik etkilerden kaynaklanan background matris düzeltme faktörüdür (Al-haidarey vd., 2010).

Örneklerden elde edilen I_{geo} değerleri Tablo 5’e göre yorumlanmıştır.

Tablo 5. Jeobirikim indeksinin (I_{geo}) sınıflandırması (Loska vd., 1997)

I_{geo} Değeri	I_{geo} Sınıfı	Açıklama
$I_{geo} \leq 0$	0	Kirlenme yok
$0 < I_{geo} < 1$	1	Kirlenme yok ile ortalama kirlenme arası
$1 < I_{geo} < 2$	2	Ortalama kirlenme var
$2 < I_{geo} < 3$	3	Ortalama-şiddetli kirlenme var
$3 < I_{geo} < 4$	4	Şiddetli kirlenme var
$4 < I_{geo} < 5$	5	Şiddetli-Çok şiddetli arası kirlenme var
$5 < I_{geo}$	6	Çok fazla kirlenme var

2.2.4.3. Kirlilik faktörü (C_f)

Çalışma alanı toprak örneklerindeki metal kirliliğinin boyutu ayrıca kirlilik faktörü (C_f) yöntemi ile hesaplanmış ve değerlendirilmiştir. Buna göre her bir örnekleme noktasındaki metal içeriğinin o metale ait yer kabuğundaki elementin bolluk değerine oranı ile kirlilik faktörü (C_f) hesaplanmıştır. C_f aşağıda verilen denklem (Denklem 3) ile bulunmaktadır (Hakanson, 1980).

$$C_f = \frac{C_{metal}}{C_o} \quad (3)$$

C_{metal} : Toprak örneğindeki metal konsantrasyonu,

C_o : Yer kabuğundaki metalin referans değeri (Tablo 3).

Hesaplanacak C_f değeri 4 ayrı kirlilik sınıfında incelenecektir (Tablo 6) (Hakanson, 1980).

Tablo 6. Kirlilik faktörü C_f sınıflandırması

C_f Değeri	Açıklaması
$C_f < 1$	Az kirlenme
$1 < C_f < 3$	Orta Kirlenme
$3 < C_f < 6$	Önemli ölçüde kirlenme
$C_f > 6$	Çok yüksek kirlenme

2.2.4.4. Kirlilik yük indeksi (PLI)

Kirlilik yük indeksi (PLI), farklı yerlerin kirlilik durumlarını karşılaştırmak, kirlilik boyutunu ve farklı numune istasyonları boyunca değişimi belirlemek için Tomlinson vd., (1980) tarafından oluşturulmuş bir indekstir. Tomlinson vd., (1980) tarafından geliştirilen kirlilik yük indeksi (PLI) aşağıdaki denklemle (Denklem 4) verilmektedir.

$$PLI = \sqrt[n]{C_{f1} \times C_{f2} \times C_{f3} \times \dots \times C_{fn}} \quad (4)$$

C_f: Kirlilik faktörü

n: Metal sayısı

Chakravarty vd. (2009)'ne göre, elde edilen PLI değeri > 1 ise kirlilik var, PLI değeri < 1 ise kirlilik yok demektir.

2.2.3. Çay Tüketimine Bağlı Sağlık Riski Hesaplanması

ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından önerilen sağlık maruziyet riski değerlendirme yöntemi (USEPA, 1989; USEPA, 2011) bu çalışmada kullanıldı. Bu yöntem, insan sağlığı maruziyet riskini dermal (cilt), solunum sistemi ve oral (ağız yoluyla) alım olmak üzere üç ana yol üzerinden değerlendirir. Çay tüketiminden kaynaklanan sağlık riski, oral alım yoluyla meydana gelir. USEPA insan sağlığı risk değerlendirmesi protokolüne göre, tüm değerlendirme indeksleri ortalama günlük alım (ADI) (mg/kg. gün) hesaplamasına (Denklem 5) dayanır:

$$ADI = \frac{C \times IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (5)$$

Burada, C, çay yapraklarında bulunan belirli metalin konsantrasyonunu ifade eder (mg/kg); IR, çayın günlük tüketim miktarını ifade eder. Türkiye Cumhuriyeti Sağlık Bakanlığı Halk Sağlığı Genel Müdürlüğü'nün 2019 yılında yaptığı çalışmaya göre 19-64 yaş aralığında Türkiye günlük çay tüketim miktarı bayan ve erkekler için ortalama 515 mL olarak verilmiştir. EF maruziyet sıklığını temsil eder ve yılda 365 gün olarak kabul edilir; ED maruziyet süresi (yıl) olarak kabul edilir ve 57 yıl olarak

varsayılmıştır (yerel ve ABD anketlerine göre (Mitchell vd., 2014), düzenli olarak çay içen kişilerin yaşları 15'in üzerindedir ve ortalama ömürleri 72 yıldır); AT zaman periyodudur (gün) ve $AT = ED \times 365$ gün olarak hesaplanabilir; BW maruz kalan kişilerin vücut ağırlığıdır ve 19-64 yaş aralığındaki yetişkinler bayan ve erkekler için ortalama 76,4 kg olarak kabul edilmiştir (Başaran vd., 2023). Çaydaki belirli bir metal için kanser olmayan risk, denklem (6) ile hesaplanan tehlike katsayısı (HQ) tarafından değerlendirildi ve birden fazla metal için toplam kanser olmayan risk (THQ), ağır metaller için tüm HQ değerlerinin toplamı olarak hesaplandı, denklem (7) ile takip edildi:

$$HQ_i = ADI_i / RfD_i \quad (6)$$

$$THQ = \sum_{i=1}^n HQ_i \quad (7)$$

RfD_i, belirli bir metal için referans oral dozunu (mg/kg/gün) ifade eder. Al, Fe, Cu, Zn ve Pb için oral referans doz değerleri sırasıyla, 0,143, 0,7 0,04, 0,3 ve 0,0035 olarak alınmıştır (Rehman vd., 2018; Khan vd., 2010; Qu vd., 2012). USEPA'nın kriterlerine göre, eğer HQ ve/veya THQ 1'den büyükse, maruz kalan kişilerin olumsuz sağlık etkileri yaşayabileceği düşünülür. Eğer HQ ve/veya THQ 1'den küçükse, çaydaki ağır metal konsantrasyonunun insan sağlığı için güvenli olduğu düşünülür (USEPA, 1989).

$$Risk_i = ADI_i \times SF_i \quad (8)$$

$$Risk_{total} = \sum_{i=1}^n Risk_i \quad (9)$$

Kanserojen risk, kanser eğim faktörü (SF) kullanılarak değerlendirilir. Belirli bir metalin neden olduğu risk, denklem (8) ile hesaplanabilir ve toplam risk, Denklem (9) kullanılarak tüm ağır metallerin risklerinin toplamıdır.

Burada, Risk_i, belirli bir kanserojen metalin sağlık riskini ifade eder. Kanser eğim faktörü SF (kg·gün/mg), USEPA Entegre Risk Bilgi Sistemi (IRIS)'ne göre As için 1.5, Cr için 0.5, California OEHHA Toksisite Kriterleri Veritabanı'na göre Pb için 0.0085 ve Cd için 15 olarak seçilmiştir (Zhang vd., 2015). Risk_{total}, tüm metallerin Risk_i değerlerinin toplamıdır. Risk_i veya Risk_{total} için kanserojen risk şu şekilde sınıflandırılır: önemli bir risk yok (<10⁻⁶); kabul edilebilir/toleranslı (10⁻⁶ ile 10⁻⁴ arası); veya kabul edilemez (>10⁻⁴) (USEPA, 2001).

2.2.4. Siyah Kuru Çaydan Demlenmiş Çay Solüsyonuna Geçiş Oranının Hesaplanması

Kuru siyah çaydan demlenmiş çay solüsyonuna her bir metalin yüzde geçiş oranı (% T) denklem (10) kullanılarak hesaplandı.

$$\% (T) = C_{\text{Solüsyon}} \times V_{\text{Solüsyon}} \times \frac{100}{C_{\text{kuru çay}} \times M} \quad (10)$$

Burada C_{solüsyon} ve C_{kuru çay} sırasıyla demlenmiş çay solüsyonu (ppb) ve kuru siyah çaydaki her bir metal konsantrasyonunu (ppm) temsil eder. V_{solüsyon} ve M ise sırasıyla demleme yapılan hacmi (0,1 L) ve demlemek için kullanılan çay örneğinin miktarını ifade eder (2 g) (Zhang vd., 2018; Yao vd., 2022).

2.2.5. Topraktan Siyah Çay Örneklerine Metal Transfer Faktörlerinin Hesaplanması

Topraktan meyve ve yaprak örneklerine Metal Transfer Faktörü (MTF) aşağıda verilen bağıntı (Denklem 11) ile hesaplanır (Rehman vd., 2018; Khan vd., 2010).

$$MTF = \frac{C_{\text{çay yaprağı}}}{C_{\text{Toprak}}} \quad (11)$$

Burada, C_{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 (Prabasiwi vd., 2020).

2.2.6. Verilerin İstatistiksel Yönden Değerlendirilmesi

Tüm istatistiksel analizler SPSS (IBM SPSS Statistics 21) programı ile yapılmıştır. Siyah çay ve demleme sölüsyon örneklerinde istasyonlar arasında normallik sağlayan grupların önemlilik testi tek yönlü varyans analizini (ANOVA) izleyen Duncan testi ile değerlendirilmiştir. Böylelikle, çay ve demleme sölüsyon örneklerinde istasyonlara göre ölçülen metal konsantrasyon sonuçlarında farklılıklar test edilmiştir. Buna ilaveten, tüm örnekleme istasyonlarından toprak örnekleri için metal konsantrasyonu değerleri arasındaki ilişkiyi ortaya koyan Pearson korelasyon analizleri yapılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Toprak Örneklerinin Fiziko-Kimyasal Parametreleri

Toprak örneklerinde tespit edilen Elektriksel iletkenlik (EC), pH, Toplam organik karbon (TOC), Oksidatif redoks potansiyeli (ORP) ve tane boyutu (Kum, kil ve silt) gibi bazı fiziko-kimyasal parametrelerinin değerleri Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. Toprak örneklerinin fizikokimyasal özellikleri

İstasyon kodu	EC(μ s/cm)	pH	TOC(%)	ORP(mV)	%Kum	% Silt+ Kil
S1	307	4,58	4,754	108,2	80,78	19,21
S2	286	4,57	5,207	89,2	82,14	17,85
S3	942	4,68	6,991	201,7	82,69	17,30
S4	350	3,73	4,491	352,5	78,65	21,34
S5	197	5,18	2,996	193,1	88,63	11,36
S6	234	4,01	7,249	235,1	78,18	21,81
Minimum	197	3,73	2,996	89,2	78,18	11,36
Maksimum	942	5,18	7,249	352,5	88,63	21,81
Ortalama	386	4,45	5,281	196,6	81,84	18,14

3.2. Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

İstasyonlardan toplanan toprak örneklerinde ölçülen Al, Fe, Cu, Zn, ve Pb metal konsantrasyon değerleri Tablo 8’ de verilmiştir.

Tablo 8. Toprak örneklerinde tespit edilen metal konsantrasyonları (ppm)

Konsantrasyon (ppm)					
İstasyonlar	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
S1	51220,77 $\pm$ 376,72	38606,44 $\pm$ 409,05	51,82 $\pm$ 0,47	126,46 $\pm$ 1,39	29,21 $\pm$ 1,14
S2	28155,73 $\pm$ 226,42	33815,48 $\pm$ 464,31	62,71 $\pm$ 0,62	215,67 $\pm$ 2,18	21,89 $\pm$ 3,46
S3	46907,72 $\pm$ 335,44	29463,78 $\pm$ 529,51	47,86 $\pm$ 1,02	291,17 $\pm$ 2,31	33,20 $\pm$ 1,98
S4	89819,12 $\pm$ 731,92	72105,97 $\pm$ 733,37	90,51 $\pm$ 1,15	140,48 $\pm$ 2,03	22,86 $\pm$ 3,73
S5	70269,78 $\pm$ 448,97	61480,79 $\pm$ 1089,26	89,54 $\pm$ 0,96	85,90 $\pm$ 0,85	15,10 $\pm$ 2,39
S6	85661,45 $\pm$ 493,18	55764,01 $\pm$ 913,19	90,85 $\pm$ 0,82	90,54 $\pm$ 1,43	23,34 $\pm$ 2,61
En Düşük	28155,73 $\pm$ 226,42	29463,78 $\pm$ 529,51	47,86 $\pm$ 1,02	85,90 $\pm$ 0,85	15,10 $\pm$ 2,39
En Yüksek	89819,12 $\pm$ 731,92	72105,97 $\pm$ 733,37	90,85 $\pm$ 0,82	291,17 $\pm$ 2,31	33,20 $\pm$ 1,98
Ortalama	62005,76 $\pm$ 435,42	48539,41 $\pm$ 689,78	72,21 $\pm$ 0,84	158,37 $\pm$ 1,69	24,26 $\pm$ 2,55

3.3.3. Toprak Örneklerinde Hesaplanan Kirlilik Parametreleri

Toprak örneklerinin metal kirlilik seviyelerinin belirlenmesi için istasyonlara göre hesaplanan Zenginleştirme faktörü (EF), Jeobirikim indeksi (Igeo), Kirlilik faktörü (Cf), Kirlilik yük indeksi (PLI) değerleri Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Toprak örneklerinin istasyonlara göre kirlilik parametre değerleri

Kirlilik parametreleri		Al	Fe	Cu	Zn	Pb
EF	En düşük	0,57		1,28	1,12	1,11
	En yüksek	1,09		1,90	7,95	5,08
	Ortalama	0,88		1,56	3,28	2,64
Igeo	En düşük	-2,13	-1,52	-0,79	-0,29	-0,31
	En yüksek	-0,46	-0,23	0,14	1,47	0,82
	Ortalama	-1,10	-0,88	-0,24	0,45	0,33
CF	En düşük	0,34	0,52	0,87	1,23	1,21
	En yüksek	1,09	1,28	1,65	4,16	2,66
	Ortalama	0,75	0,86	1,31	2,26	1,94
PLI	En düşük		En yüksek		Ortalama	
	1,05		1,53		1,24	

3.4. Gübre Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

Gübre örneklerinde ölçülen Al, Fe, Cu, Zn, ve Pb metal konsantrasyon değerleri Tablo 10’ da verilmiştir.

Tablo 10. Siyah ve beyaz gübre örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm)

Konsantrasyon (ppm)					
	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
Siyah gübre ort.	2344,29±54,34	2119,75±38,17	4,09±0,33	571,22±4,35	14,20±2,03
Beyaz gübre ort.	T.E.	68,29±0,54	1,24±0,36	10,51±0,46	3,37±2,42

*T.E. (Tespit Edilemedi)

3.5. Siyah Çay Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

Toplanan altı istasyon ve aktarlardan alınan farklı ülke siyah çay örneklerinde ölçülen Al, Fe, Cu, Zn, ve Pb metal konsantrasyon değerleri sırasıyla Tablo 11 ve 12’ de verilmiştir.

Tablo 11. Siyah ay örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm)

Konsantrasyon (ppm)					
İstasyonlar	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
S1	577,57±5,38	226,00±3,03	8,28±0,04	24,34±0,33	1,58±0,55
S2	867,43±10,26	198,62±1,57	6,69±0,18	30,21±0,30	1,29±0,73
S3	1009,56±14,14	162,81±2,47	8,75±0,04	24,54±0,30	1,09±0,05
S4	1167,67±20,64	139,10±1,58	8,00±0,04	20,19±0,16	1,02±0,15
S5	719,17±7,47	125,33±1,55	11,00±0,04	23,87±0,12	1,65±0,62
S6	903,38±8,92	120,54±0,59	8,44±0,08	20,60±0,12	1,66±0,78
En Düşük	577,57±5,38	120,54±0,59	6,69±0,18	20,19±0,16	1,02±0,15
En Yüksek	1167,67±20,64	226,00±3,03	8,75±0,04	30,21±0,30	1,66±0,78
Ortalama	874,13±11,13	162,06±1,79	8,52±0,07	23,95±0,22	1,38±0,48

Tablo 12. Farklı ülkelerden elde edilen siyah çay örneklerinde metal konsantrasyon değerleri (ppm)

Konsantrasyon (ppm)					
lkeler	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
Arjantin	2160,51±30,6	90,90±1,10	19,66±0,22	23,00±0,35	0,39±0,20
Endonezya	1518,61±29,74	223,39±2,29	22,70±0,28	28,87±0,35	0,33±0,25
Hindistan	1123,16±22,17	102,37±1,72	20,72±0,13	38,54±0,66	0,84±0,28
Kenya	357,29±6,24	81,45±0,73	4,93±0,04	11,22±0,16	0,44±0,05
Sri-Lanka	1220,17±28,28	255,57±0,55	17,42±0,08	34,92±0,57	0,16±0,05
Tanzanya	1189,29±13,31	157,37±1,33	9,98±0,12	28,71±0,23	0,73±0,51
Tayvan	1210,31±17,97	115,45±1,11	11,83±0,04	24,79±0,12	0,22±0,02
Türkiye	1487,56±30,25	188,65±0,95	9,85±0,10	25,22±0,18	1,47±0,42
Vietnam	1240,03±9,91	343,09±3,07	18,21±0,38	27,76±0,14	1,38±0,75
En düşük	357,29±6,24	81,45±0,73	4,93±0,04	11,22±0,16	0,16±0,05
En yüksek	2160,51±30,60	343,09±3,07	22,7±0,28	38,54±0,66	1,47±0,42
Ortalama	1278,54±20,94	173,13±1,42	15,03±0,15	27,01±0,30	0,66±0,28

3.6. Demlenmiş Siyah ay Solüsyonlarında Metal Konsatrasyonları

5 dakika süreyle demlenmiş 6 istasyondan toplanan ve dokuz farklı lke Siyah ay örneklerinde llen Al, Fe, Cu, Zn, ve Pb metal konsantrasyon değerleri Tablo 13 ve 14’ de verilmiştir.

Tablo 13. Beş (5) dk demlenmiş siyah çay solüsyonlarında metal konsantrasyon değerleri (ppb)

Konsantrasyon (ppb)					
İstasyonlar	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
S1	54,42±1,16	6,66±0,04	1,92±0,12	7,99±0,29	0,49±0,11
S2	73,30±1,71	3,08±0,04	1,92±0,80	6,99±0,16	1,41±0,49
S3	99,18±0,12	6,00±0,04	2,17±0,24	11,07±0,24	0,59±0,09
S4	171,90±2,04	5,66±0,04	1,92±0,04	8,32±0,08	0,59±0,08
S5	84,95±1,60	5,08±0,08	2,25±0,04	8,24±0,08	1,16±0,35
S6	125,55±2,52	5,08±0,04	2,17±0,04	7,24±0,31	1,17±0,41
En Düşük	54,42±1,16	3,08±0,04	1,92±0,04	6,99±0,16	0,49±0,11
En Yüksek	171,9±2,04	6,66±0,04	2,25±0,04	11,07±0,24	1,41±0,49
Ortalama	101,55±1,53	5,26±0,05	2,05±0,21	8,30±0,19	0,90±0,26

Tablo 14. Beş (5) dk demlenmiş farklı ülkelerden elde edilen siyah çay solüsyonlarında metal konsantrasyon değerleri (ppb)

Konsantrasyon (ppb)					
Ülkeler	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
Arjantin	374,74±2,19	6,41±0,04	2,42±0,08	6,41±0,33	0,58±0,27
Endonezya	211,83±3,16	4,41±0,04	3,58±0,12	6,99±0,22	0,52±0,12
Hindistan	156,50±0,64	2,92±0,04	3,58±0,08	8,99±0,04	2,20±0,41
Kenya	96,85±0,75	2,58±0,04	2,08±0,12	9,41±0,12	1,58±0,11
Sri-Lanka	147,19±2,42	2,25±0,08	2,42±0,04	6,24±0,17	1,58±0,44
Tanzanya	167,65±2,16	3,17±0,08	1,59±0,14	6,99±0,00	0,70±0,05
Tayvan	234,80±3,07	3,42±0,08	2,17±0,08	6,00±0,04	1,09±0,41
Türkiye	101,55±1,53	5,26±0,05	2,05±0,21	8,30±0,19	0,67±0,46
Vietnam	145,02±0,73	4,41±0,09	3,00±0,04	6,99±0,14	0,92±0,49
En düşük	96,85±0,75	2,25±0,08	1,59±0,14	6,00±0,04	0,52±0,12
En yüksek	374,74±2,19	6,41±0,04	3,58±0,12	9,41±0,12	2,20±0,41
Ortalama	181,79±1,85	3,87±0,06	2,54±0,10	7,36±0,12	1,09±0,30

3.7. Çay Tüketimi Yoluyla Metallerin Günlük Alım Değerleri ve Sağlık Risk Parametreleri

5 dakika süreyle demlenmiş 6 istasyondan toplanan çay solüsyonlarının metallerin kanserojen olmayan (HQ) ve kanserojen riskinin günlük alım değeri (ADI) tablo 15’ de verilmiştir.

Tablo 15. 6 istasyondan toplanan çay solüsyonlarındaki metallerin kanserojen olmayan ve kanserojen riskinin günlük ortalama alımı (mg/kg gün)

Elementler	Günlük Alım (ADI)			HQ			Risk		
	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük	En yüksek	Ortalama	En düşük ($\times 10^{-5}$)	En yüksek ($\times 10^{-5}$)	Ortalama ($\times 10^{-5}$)
Al	0,37	1,16	0,70	2,57	8,10	4,92			
Fe	0,02	0,04	0,03	0,03	0,06	0,05			
Cu	0,01	0,02	0,01	0,32	0,38	0,35			
Zn	0,05	0,07	0,06	0,16	0,25	0,19			
Pb	0,00	0,01	0,01	0,94	2,72	1,74	2,81	8,08	5,17
Toplam Σ			THQ	4,07	9,80	7,11	2,81	8,08	5,17

1.5. Topraktan Siyah Çay Örneklerine Transfer Faktörü

İstasyonlardan alınan Toprak örneklerinden siyah çay örneklerine metal geçiş transfer faktör değerleri hesaplanarak tablo 16’ da verilmiştir.

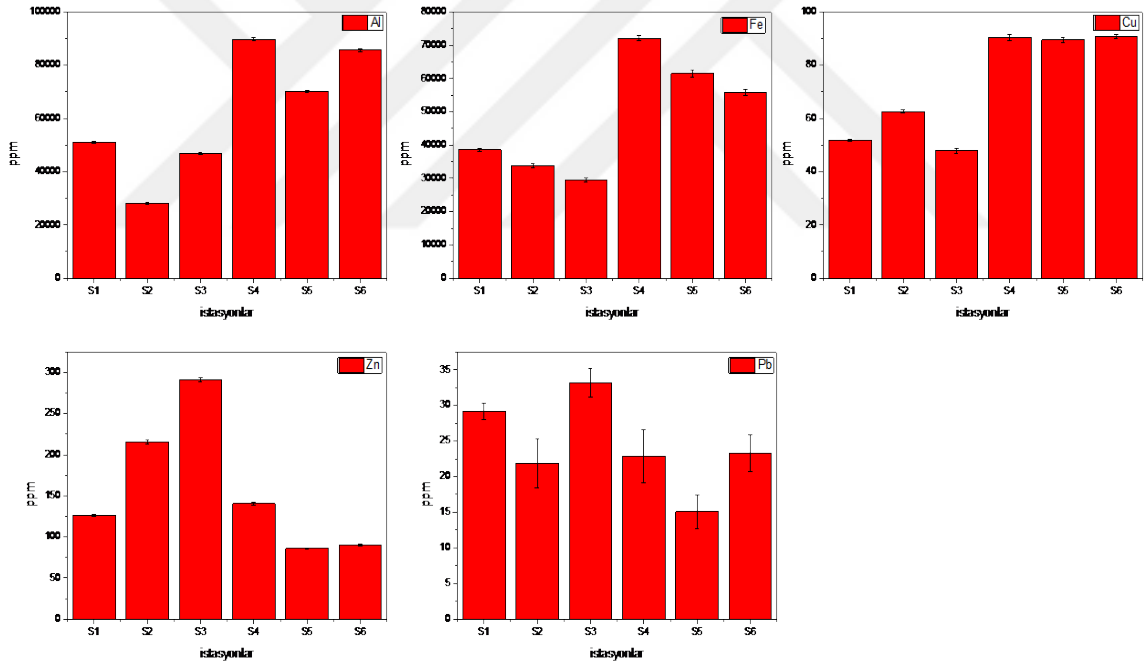
Tablo 16. Topraktan siyah çay örneklerine transfer faktörünün değerleri

İstasyonlar	Transfer faktörü				
	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
S1	0,011	0,006	0,160	0,192	0,054
S2	0,031	0,006	0,107	0,140	0,059
S3	0,022	0,006	0,183	0,084	0,033
S4	0,013	0,002	0,088	0,144	0,045
S5	0,010	0,002	0,123	0,278	0,109
S6	0,011	0,002	0,093	0,228	0,071
Ortalama	0,016	0,004	0,126	0,178	0,062

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

4.1. Toprak Örneklerinde Metal Konsantrasyonları

Tablo 8’de istasyonlara göre değerlendirildiğinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb ortalama metal konsantrasyonlarının sırasıyla 62005,76, 48539,41, 72,21, 158,37 ve 24,26 ppm olduğu görülmektedir. Toprak örneklerinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metallerinin istasyonlara göre ortalama konsantrasyon değerleri Şekil 13’de gösterilmektedir Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyonların sırasıyla 89819,12, 72105,97, 90,85, 291,17 ve 33,20 ppm ile S4, S4, S6, S3 ve S3 istasyonlarında olduğu görülmüştür. En düşük metal konsantrasyonlarının ise sırasıyla 28155,73, 29463,78, 47,86, 85,90 ve 15,10 ppm ile S2, S3, S3, S5 ve S5 istasyonlarında olduğu görülmüştür.



Şekil 13. İstasyonlara göre metallerin ortalama değişimi

4.2. Toprak Örneklerinde Korelasyon Analizi sonuçları

Tablo 17’ye göre toprak örneklerinde elementler ve fiziko prametler arası korelasyon katsayılarına bakıldığında, Al-ORP ($r=0,851$), Fe-Al ($r=0,891$), Cu-Al ($r=0,816$), Zn-EC ($r=0,856$) ve Pb-Kil+Silt ($r=0,895$) arası pozitif yönde bir ilişki; Cu-

Kil+Silt ($r=-0,833$) arasında negatif yönde bir ilişki; Cu-Fe ($r=0,918$) arasında pozitif yönde yüksek bir ilişki görülmüştür.

Tablo 17. Toprak örneklerinde elementler arası korelasyon katsayıları

	EC	Ph	TOC	ORP	Kum	Kil+Silt	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
EC	1										
Ph	0,774	1									
TOC	0,520	-0,398	1								
ORP	0,074	-0,632	0,031	1							
Kum	0,176	0,539	0,126	-0,210	1						
Kil+Silt	0,645	0,146	0,342	-0,300	0,427	1					
Al	-0,309	-0,538	-0,062	0,851*	0,079	-0,373	1				
Fe	-0,538	-0,413	-0,440	0,773	-0,184	-0,636	0,891*	1			
Cu	-0,626	-0,344	-0,290	0,640	-0,151	-0,833*	0,816*	0,918**	1		
Zn	0,856*	0,112	0,444	-0,205	-0,197	0,468	-0,654	-0,718	-0,731	1	
Pb	0,774	-0,177	0,656	-0,121	0,170	0,895*	-0,324	-0,641	-0,778	0,654	1

** Korelasyon 0,01 değerinde önemli.

* Korelasyon 0,05 değerinde önemli.

4.3. Toprak Örneklerinde Metaller İçin Hesaplanan Kirlilik Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Metaller için hesaplanan zenginleşme faktörü (EF) değerleri Tablo 9'da verilmiştir. Toprak örneklerindeki ortalama EF faktörleri incelendiğinde, Zn'nin (3,28) en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir, ardından Pb (2,64), Cu (1,56) ve Al (0,88) sıralanmaktadır. Sadece, Al için zenginleşme faktörü değeri ortalama 1,5'den daha düşük bulunmuştur. Bu durum, Al metalinin kabuk kökenli veya doğal aşınma süreçlerinden kaynaklandığını göstermektedir. Cu, Pb ve Zn metalleri için hesaplanan EF değerleri ise 1,5'ten daha büyük olarak tespit edilmiştir. Bu da bu metallerin zenginleşmesinin ana kaynağının insan etkinlikleri (antropojenik kökenli) olduğunu göstermektedir. Al ve Cu metalleri için ortalama zenginleşme faktörü 2'nin altında olduğu için az zenginleşme olduğu belirlenmiştir. Pb ve Zn için ortalama EF değerleri ise 2 ile 5 arasında olduğundan orta derecede zenginleşme olduğu görülmektedir.

Tablo 9'da metaller için hesaplanan jeobirikim (Igeo) indeksi değerleri verilmiştir. Ortalama jeobirikim indeksleri incelendiğinde, Zn'nin (0,45) en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir, ardından Pb (0,33), Cu (-0,24), Fe (-0,88) ve Al (-1,10) sıralaması gelmektedir. Tüm metaller için ortalama jeobirikim indeksleri 1'den daha küçük bulunmuştur. Loska vd., (1997) tarafından geliştirilen skalaya göre, jeobirikim indeksi 1'den daha küçük olduğunda, incelenen bölgenin metaller tarafından kirlenmediği tespit edilmiştir.

Tablo 9'da metaller için hesaplanan kirlilik faktörü (C_f) ve kirlilik yük indeksi (PLI) değerleri verilmiştir. Toprak örneklerindeki ortalama kirlilik faktörleri incelendiğinde, Zn'nin (2,26) en yüksek kirlilik faktörüne sahip olduğu görülmektedir, ardından Pb (1,94), Cu (1,31), Fe (0,86) ve Al (0,75) sıralaması gelmektedir. Fe ve Al için ortalama kirlilik faktörü $C_f < 1$ 'in altında olduğu için bu elementler için araştırılan bölgede çok düşük kirlilik tespit edilmiştir. Cu, Pb ve Zn için ise ortalama kirlilik faktörü $1 < C_f < 3$ arasında bulunmuştur, bu da orta derecede kirlilik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ortalama PLI değeri 1,24 olarak bulunmuştur. Ortalama kirlilik yük indeksi 1'in üstünde olduğu için, araştırılan bölgede metaller tarafından kirlilik olduğu tespit edilmiştir.

4.4. Siyah Çay ve Demleme Solüsyon Örneklerinde Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Siyah çay örneklerinin Tablo 11'de istasyonlara göre değerlendirildiğinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb ortalama metal konsantrasyonlarının sırasıyla 874,13, 162,06, 8,52, 23,95 ve 1,38 ppm olarak görülmektedir. Siyah çay örneklerinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal değerlerinin istasyonlara göre ortalama konsantrasyon değerlerinin değişimi Şekil 14'de verilmiştir. Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal konsantrasyonunun istasyonlara göre değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyonların sırası ile 1167,67, 226,00, 8,75, 30,21 ve 1,66 ppm ile S4, S1, S3, S2 ve S6 istasyonlarında olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonların ise 577,57, 120,54, 6,69, 20,19 ve 1,02 ppm ile S1, S6, S2, S4 ve S4 istasyonlarında olduğu görülmüştür.

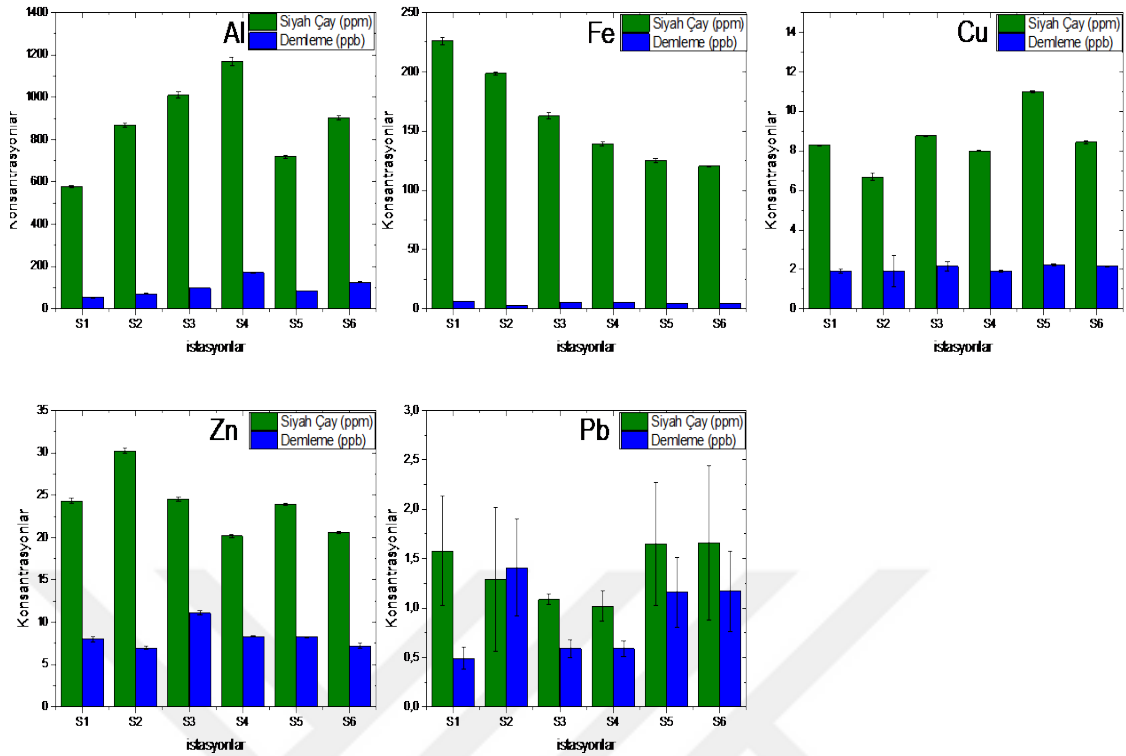
Demleme solüsyon örneklerinin Tablo 13'te istasyonlara göre değerlendirildiğinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb ortalama metal konsantrasyonlarının sırasıyla 101,55, 5,26, 2,05, 8,30 ve 0,90 ppb olarak görülmektedir. Demlenmiş siyah

ay örneklerinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal değerlerinin istasyonlara göre ortalama konsantrasyon değerlerinin değişimi şekil 14’de verilmiştir. Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal konsantrasyonunun istasyonlara göre değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyonların sırası ile 171,90, 6,66, 2,25, 11,07 ve 1,41 ppb ile S4, S1, S5, S3 ve S2 istasyonlarında olduğu grlmştr. En düşük konsantrasyonların ise 54,42, 3,08, 1,92, 6,99 ve 0,49 ppb ile S1, S2, S4, S2 ve S1 istasyonlarında olduğu grlmştr.

ay demleme yöntemi, çay solüsyonundaki metal seviyeleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir ve ayrıca bu elementlerin geçiş oranları üzerinde de etkili olmaktadır (Zhang vd., 2018). Bu yüzden gerçekleştirilen demleme sürecinde çay solüsyonuna geçen alüminyum miktarı %0,42 ile %0,74, demir miktarı oranı %0,08 ile %0,21, bakır miktarı %1,02 ile %1,43, çinko miktarı %1,16 ile %2,26 ve kuşun miktarı %1,55 ile %5,47 arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak, metallerin geçiş oranları, bileşiğin demlemede daha fazla çözünür olup olmadığı veya matrise güçlü bir şekilde bağlı olup olmadığına bağlı olarak değişim göstermiştir (Zhang vd., 2018; Yao vd., 2022). Bu veriler, demlenmiş çayın ağır metal kirliliği açısından incelenmesi ve izlenmesi gerektiğini göstermektedir. Ağır metallerin çaya geçme oranları, çayın toksikolojik değerlendirmesi ve tüketiminde dikkate alınması gereken faktörlerden biridir. Sağlık açısından önemli olan ağır metal miktarlarının belirlenmesi ve kabul edilebilir limitlerin belirlenmesi için daha fazla araştırma yapılması son derece önemlidir.

Ayrıca, Siyah ay için yapılan ANOVA testinin sonucuna göre Al, Fe, Cu, Zn konsantrasyonlarındaki farklılıklar istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bulunmuşken. ($p < 0,05$) Pb konsantrasyonlarındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ($p > 0,05$).

Demleme solüsyonları için yapılan ANOVA testinin sonucuna göre Al, Fe, Cu, Zn konsantrasyonlarındaki farklılıklar istasyonlar arasında istatistiksel olarak önemli bulunmuşken. ($p < 0,05$) Pb konsantrasyonlarındaki farklılıklar önemli bulunmamıştır ($p > 0,05$).



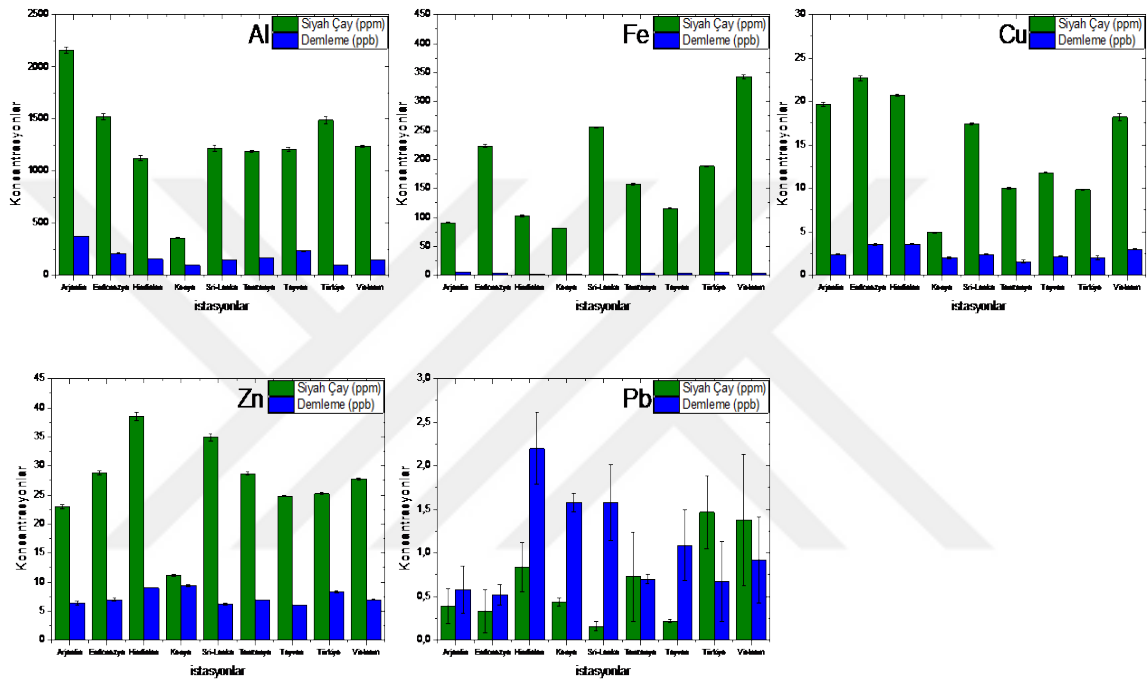
Şekil 14.Siyah Çay ve Demlenmiş Siyah Çay Solüsyonlarında İstasyonlara Göre Metal Konsantrasyonların Ortalama Değişimi

4.5. Farklı Ülkelerden Elde Edilen Siyah Çay ve Demleme Solüsyon Örneklerinde Metal Konsantrasyonlarının Değerlendirilmesi

Farklı ülkelerin siyah çay örneklerinin Tablo 12’de ülkelere göre değerlendirildiğinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb ortalama metal konsantrasyonlarının sırasıyla 1278,54, 173,13, 15,03, 27,01 ve 0,66 ppm olarak görülmektedir. Siyah çay örneklerinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal değerlerinin ülkelere göre ortalama konsantrasyon değerlerinin değişimi Şekil 15’de verilmiştir. Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal konsantrasyonunun istasyonlara göre değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyonların sırası ile 2160,51, 343,09, 22,70, 38,54 ve 1,47 ppm ile Arjantin, Vietnam, Endonezya, Hindistan ve Türkiye ülkelerinde olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonların ise 357,29, 81,45, 4,93, 11,22 ve 0,16 ppm ile Kenya, Kenya, Kenya, Kenya ve Sri-Lanka ülkelerinde olduğu görülmüştür.

Demleme solüsyon örneklerinin Tablo 14’te ülkelere göre değerlendirildiğinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb ortalama metal konsantrasyonlarının sırasıyla 181,79, 3,87, 2,54, 7,36 ve 1,09 ppb olarak görülmektedir. Demlenmiş siyah çay örneklerinde Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal değerlerinin ülkelere göre ortalama konsantrasyon değerlerinin

değişimi Şekil 15’de verilmiştir. Al, Fe, Cu, Zn ve Pb metal konsantrasyonunun ülkelere göre değişimine bakıldığında en yüksek konsantrasyonların sırası ile 374,74, 6,41, 3,58, 9,41 ve 2,20 ppb ile Arjantin, Arjantin, Endonezya, Kenya ve Hindistan ülkelerinde olduğu görülmüştür. En düşük konsantrasyonların ise 96,85, 2,25, 1,59, 6,00 ve 0,52 ppb ile Kenya, Sri-Lanka, Tanzanya, Tayvan ve Endonezya ülkelerinde olduğu görülmüştür.



Şekil 15. Farklı Ülkelerin Siyah Çay ve Demlenmiş Siyah Çay Solüsyonlarında Ülkelere Göre Metal Konsantrasyonların Ortalama Değişimi

4.6. Çay Tüketimi Yoluyla Metallerin Günlük Alım Değerleri ve Sağlık Risk Parametrelerinin Değerlendirilmesi

Metaller için hesaplanan günlük alım (ADI) değerleri Tablo 15’de verilmiştir. Örneklerdeki ortalama ADI değerleri değerlendirildiğinde; Al (0,70) > Zn (0,06) > Fe (0,03) > Cu (0,01) = Pb (0,01) şeklinde sıralanmaktadır. Pb metali için ortalama ADI değerleri RfD değerinden büyük bulunduğu için, insan sağlığı açısından güvenli olmadığı görülmektedir.

Metaller için hesaplanan HQ ve Risk parametre değerleri Tablo 15’te verilmiştir. Örneklerdeki ortalama HQ değerleri değerlendirildiğinde; Al (4,92) > Pb (1,74) > Cu (0,35) > Zn (0,19) > Fe (0,05) şeklinde sıralanmaktadır. Al ve Pb metalleri

için ortalama HQ değerleri 1'den büyük bulunduğundan dolayı, insan sağlığı açısından güvenli olmadığı görülmektedir fakat Cu, Zn ve Fe için ortalama HQ değerleri 1'den küçük bulunduğundan dolayı çaydaki insan sağlığı için olumsuz bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.

Pb için hesaplanan ortalama kanserojen risk parametresi 10^{-4} ile 10^{-6} değerleri arasında olduğu için kabul edilebilir bulunmuştur.

4.7. Toprakten Siyah Çay Örneklerine Transfer Faktörü

Metaller için hesaplanan transfer faktörü değerleri Tablo 16'da verilmiştir. Örneklerdeki ortalama transfer faktör değerleri değerlendirildiğinde; Zn (0,178)> Cu (0,126)> Pb (0,062)> Al (0,016)> Fe (0,004) şeklinde sıralanmaktadır.

Bu değerlere göre, çay bitkisi topraktaki Zn'yi daha fazla biriktirmekte ve çaya daha yüksek oranda transfer etmektedir. Sırasıyla, Cu, Pb, Al ve Fe' de çay bitkisi tarafından topraktan emilebilmekte, ancak daha düşük oranda çaya transfer edilmektedir.

Yapılan değerlendirme sonucunda, bütün metaller için hesaplanan ortalama transfer faktörü değerlerinin 1'den küçük olduğu belirlenmiştir. Bu durum, çay bitkisinin bu metalleri sınırlı bir şekilde biriktirebildiğini ve bu metallerle daha az etkileştiğini göstermiştir. Yüksek transfer faktörü değerleri, bitkinin topraktaki metalleri daha etkin bir şekilde emdiğini ve çaya daha yüksek oranda transfer ettiğini gösterirken, düşük transfer faktörü değerleri ise bitkinin bu metalleri daha az oranda emdiğini ve çaya daha az transfer ettiğini açıklamaktadır.

Bu sonuçlara göre, çay bitkisinin metaller açısından bir filtreleme ve biriktirme mekanizmasına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Çay bitkisi, topraktaki metalleri kısmen absorbe edebilir, ancak bunları çaya geçirme yeteneği sınırlıdır.

Sonuç olarak, çay bitkisinin topraktaki metalleri sınırlı bir şekilde biriktirdiği ve çaya daha az transfer ettiği görülmektedir. Ancak, çayın metal kirliliği açısından düzenli olarak izlenmesi ve güvenli tüketim için standartlara uygun olmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

4.8. Sonuçların Diğer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Toprak örnekleri;

Tablo 18’de bu çalışmada belirlenen metal konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ve sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Al konsantrasyonu Adıyaman ilinin tarımsal toprakları için Yılmaz (2023) tarafından belirlenen değerden yüksek bulunurken, Taylor (1964) tarafından yer kabuğu için belirlenen ortalama değerden daha düşük bulunmuştur.

Fe konsantrasyonu Adıyaman ve Sinop ilinin tarımsal toprakları için Yılmaz (2023) ve Baltas (2020) tarafından belirlenen ortalama değerlerden yüksek bulunurken, Taylor (1964) tarafından yer kabuğu için belirlenen ortalama değerden daha düşük bulunmuştur.

Cu, Zn ve Pb konsantrasyonu Sinop, Eskişehir ve Adıyaman ilinin tarımsal toprakları için Baltas vd., (2020), Taşpınar (2022) ve Yılmaz (2023) tarafından belirlenen ortalama değerlerden ve Taylor (1964) tarafından yer kabuğu için belirlenen değerden daha yüksek bulunurken, Türkiye toprak kirliliği ve kontrolü yönetmeliği (SPRC, 2005) tarafından belirlenen sınır değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu metallerin yer kabuğu değerlerini aşması bölgede insan kökenli girdilerin arttığını göstermektedir ve hesaplanan kirlilik parametreleri (EF ve Cf) değerlerine göre Cu, Zn ve Pb metalleri için araştırılan bölgede insan kaynaklı (antropojenik) girdiler olduğu tespit edilmesi bu durumu desteklemiştir. Doğu Karadeniz bölgesi maden yatakları bakımından da oldukça zengindir. Bu madenler arasında özellikle Cu, Zn ve Pb önemli bir yer tutmakta ve Türkiye ekonomisine önemli bir katkı sağlamaktadır (Cevik vd., 2008). Ancak sağladığı bu katkıların yanında atıkları ya doğrudan çevreye salınmakta ya da gerek yer üstü ve yer altı suları ile toprak bünyesine girmekte böylelikle bitki örtüsüne taşınmaktadır. Bu yüzden, bu metallerin Doğu Karadeniz bölgesinde yoğun olarak faaliyet gösteren madencilik faaliyetleri sonucunda toprak yapısında artış gösterdiğini söyleyebiliriz (Çevik vd., 2008).

Siyah çay örnekleri;

Tablo 19’da bu çalışmada belirlenen metal konsantrasyonları literatürde yapılan diğer çalışmalar ve sınır değerlerle karşılaştırılmıştır. Al ve Fe konsantrasyonu Şanlıurfa ve Sakarya’da paket siyah çaylar için Abanuz ve Tüysüz (2009) ve Bedir

(2010) tarafından belirlenen değerden yüksek bulunurken, Fe konsantrasyonu WHO tarafından belirlenen sınır değerden daha düşük bulunmuştur.

Cu ve Zn konsantrasyonu Tao (2021) tarafından yapılan çalışma hariç literatürdeki diğer çalışmalar ve WHO tarafından belirlenen sınır değerden düşük bulunmuştur.

Pb konsantrasyonu ise Abanuz ve Tüysüz (2009), Tao (2021) ve Rahmani vd. (2022) tarafından belirlenen değerden yüksek bulunurken, WHO tarafından belirlenen sınır değer ve diğer çalışmalardan daha düşük bulunmuştur. Ayrıca, araştırılan metaller için elde edilen değerler Dünya Sağlık rgt (WHO) tarafından önerilen limit değerlerden düşük bulunmuştur. Bu nedenle bu çalışmada üretimi yapılan siyah çaylar tüketim için insan sağlığı açısından güvenlidir.

Tablo 18. Toprak örneklerinin metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması (ppm)

Referans	Çalışma Alanı	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
SPCR, 2005*	Türkiye			140	300	300
Taylor, 1964	Yer kabuğu	82300	56300	55	75	12,5
Baltas vd., 2020	Sinop		39848	43,19	65,10	17,01
Taşpınar vd., 2022	Eskişehir			24,24	52,33	16,46
Yılmaz, 2023	Adıyaman	28986	45380	52,67	66,25	10,75
Bu çalışma	Rize	62005	48539	72,21	158,37	24,26

* Türkiye toprak kirliliği kontrol yönetmeliği

Tablo 19.Siyah çay örneklerinin metal konsantrasyonlarının diğer çalışmalarla karşılaştırılması (ppm)

Referans	Çalışma Alanı	Al	Fe	Cu	Zn	Pb
Abanuz ve Tüysüz (2009)	Şanlıurfa, Türkiye	2300	2000	11,4	23,93	0,74
Bedir, 2010	Sakarya, Türkiye	1762	254	13		6
Tao, 2021	Çin			4	8,66	0,64
Rahmani vd., 2022	İran			15,87	47,68	0,72
Askari vd., 2022	İran					1,96
Dabanovic vd., 2016	WHO		450	10	50	10
Bu çalışma	Rize	874,13	162,06	8,52	23,95	1,38

5. ÖNERİLER

Çay bitkisindeki metal kirliliğini değerlendirmek için;

1. Çay bitkisinin yetiştiği bölgenin jeolojik özelliklerini ve çevresel faktörleri göz önünde bulundurarak, muhtemel metal kontaminasyon kaynaklarını belirlemek yararlı olacaktır.
2. Çay bitkisinin topraktaki metalleri absorbe etme kapasiteleri detaylı araştırılmalıdır.
3. Çayın farklı işleme aşamalarında (öğütme, fermentasyon, kurutma vb.) metal düzeylerindeki değişimlerin takip edilmesi faydalı olacaktır. Çay işleme yöntemlerini optimize ederek metal kirliliğini azaltma yollarını araştırmak.
4. Çay üretiminde metal kirliliğinin önemine dikkat çekebilir ve çay sektöründe kalite kontrol ve çevresel yönetim açısından önlemler alınmasını teşvik edilmelidir. Bu, çay üreticileri, işleme tesisleri ve düzenleyici kurumlar tarafından dikkate alınması gereken bir konudur.
5. Siyah çay örneklerinde bu çalışmada bulunan değerler Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediği sınır değerlerden düşük ve kansorejen risk değerleride kabul edilebilir limit değerden düşük bulunmuştur. Bu nedenle, insanların düzenli çay tüketmesi özellikle insan vücudu için yararlı metaller olan Al, Fe, Cu ve Zn alımını destekleyeceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acar, S. (2019). *Şanlıurfa’da tüketilen siyah çay çeşitlerinin ağır metal içeriklerinin saptanması*. Yüksek Lisans Tezi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, Türkiye.
- Al-Haidarey, M. J. S., Hassan, F. M., Al-Kubaisey, A. R. A., & Douabul, A. A. Z. (2010). The geoaccumulation index of some heavy metals in Al-Hawizeh Marsh, Iraq. *E-Journal of Chemistry*, 7(S1), S157-S162.
- Atasoy, A. D., Yesilnacar, M. I., Yildirim, A., & Atasoy, A. F. (2019). Nutritional Minerals and Heavy Metals in Tea Infusions and Daily Intake of Human Body. *Turkish Journal of Agriculture- Food Science and Technology*, 7(2), 234. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v7i2.234-239.2217>
- Aydın, H., Tepe, Y., & Ustaoglu, F. (2023). A holistic approach to the eco-geochemical risk assessment of trace elements in the estuarine sediments of the Southeastern Black Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 189, 114732. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2023.114732>
- Bakır, A., (2016). *Van Gölü’ne Dökülen Akarsuların Geçtiği Alanlardaki Su ve Çamur Örneklerinde, Ağır Metal Miktarlarının Farklı İklim Koşullarındaki Değişimlerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van, Türkiye.
- Balcı, M., Taşkın, M. B., Kaya, E. C., Soba, M. R., Özer, P., Kabaoğlu, A., Turan, M. A., & Taban, S. (2016). Doğu Karadeniz Bölgesi’nde Çay Tarımı Yapılan Toprakların ve Çay Bitkisinin Demir, Bakır, Çinko ve Mangan Durumları. *Toprak Su Dergisi*, 5(2), 65-74. <https://doi.org/10.21657/topraksu.269370>
- Baltas, H., Sirin, M., Gökbayrak, E., & Ozcelik, A. E. (2020). A case study on pollution and a human health risk assessment of heavy metals in agricultural soils around Sinop province, Turkey. *Chemosphere*, 241, 125015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125015>
- Basaran, B., Abanoz, Y. Y., Şenol, N. D., Oral, Z. F. Y., Öztürk, K., & Kaban, G. (2023). The levels of heavy metal, acrylamide, nitrate, nitrite, N-nitrosamine compounds in brewed black tea and health risk assessment: Türkiye. *Journal of Food Composition and Analysis*, 120, 105285. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105285>
- Baysal, A., (2002). *Beslenme*, 9. Baskı, Hatiboğlu Yayınevi, no: 93, Ankara.
- Bedir, N. (2010). *Açık ve Paket Çaylarda Bulunan Ağır Metallerin ICP-OES ile Analizleri*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye.

- Chakravarty, M., & Patgiri, A. D. (2009). Metal pollution assessment in sediments of the Dikrong River, NE India. *Journal of Human Ecology*, 27(1), 63-67.
- Chen, C. W., Kao, C. M., Chen, C. F., & Dong, C. D. (2007). Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Chemosphere*, 66(8), 1431-1440.
- Cheng, W. C., Kao, Y. M., Shih, D. Y. C., Chou, S. S., & Yeh, A. I. (2020). Validation of an improved LC/MS/MS method for acrylamide analysis in foods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 17(3). <https://doi.org/10.38212/2224-6614.2604>
- Choi, J. (2020). Motivations Influencing Caffeine Consumption Behaviors among College Students in Korea: Associations with Sleep Quality. *Nutrients*, 12(4), 953. <https://doi.org/10.3390/nu12040953>
- Cüce, H., Kalipci, E., Ustaoglu, F., Baser, V., & Türkmen, M. (2022). Ecotoxicological health risk analysis of potential toxic elements accumulation in the sediments of Kızılırmak River. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(11) 10759-10772. doi.org/10.1007/s13762-021-03869-z
- ÇAYKUR, 2018. *İstatistik bülten*, <http://www.caykur.gov.tr> (16 Haziran 2022).
- Çelik, A., Abalı Y., Edgünlü, G., Uzunoğlu S., Tirtom, V.N. (2009). İnsan saçında bulunan (Manisa ilinin üç farklı yerleşim bölgesinde) bazı ağır metallerin ICP-OES yöntemi ile tayini. *Ekoloji*, 19(73), 71-75.
- Çevik, U., Damla, N., Kobya, A. I., Bulut, V. N., Duran, C., Dalgıç, G., & Bozacı, R. (2008). Assessment of metal element concentrations in mussel (*M. Galloprovincialis*) in Eastern Black Sea, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2-3), 396-401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.010>
- Dabanovic, V., Soskic, M., Durovic, D., & Mugosa, B. (2016). Investigation of heavy metals content in selected tea brands marketed in podgorica, montenegro. *Int J Pharm Sci Res*, 7(12), 4798-4704. [https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7\(12\).4798-04](https://doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.7(12).4798-04)
- De Noronha, M. C., Cardoso, R. R., dos Santos D'Almeida, C. T., Vieira do Carmo, M. A., Azevedo, L., Maltarollo, V. G., Júnior, J. I. R., Eller, M. R., Cameron, L. C., Ferreira, M. S. L., & Barros, F. A. R. d. (2022). Black tea kombucha: Physicochemical, microbiological and comprehensive phenolic profile changes during fermentation, and antimalarial activity. *Food Chemistry*, 384, 132515. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132515>
- Devran, F. (2018). *Rize İlinde Yaşayan Bazı İnsanların Diş Örneklerinde Ağır Metal ve Radyoaktivite Seviyelerinin Belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye.
- Djedjibegovic, J., Larssen, T., Skrbo, A., Marjanović, A., & Sober, M. (2012). Contents of cadmium, copper, mercury and lead in fish from the Neretva river

- (Bosnia and Herzegovina) determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). *Food Chemistry*, 131(2), 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.09.009>
- Efe, A. (2019). *Siyah çayların farklı demleme sürelerine göre kimyasal bileşiminin araştırılması*. Doktora Tezi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, Türkiye.
- Einolghozati, M., Talebi-Ghane, E., Khazaei, M., & Mehri, F. (2022). The Level of Heavy Metal in Fresh and Processed Fruits: A Study Meta-analysis, Systematic Review, and Health Risk Assessment. *Biological Trace Element Research*, 201(5), 2582-2596. <https://doi.org/10.1007/s12011-022-03332-1>
- Ghale Askari, S., Oskoei, V., Abedi, F., Motahhari Far, P., Naimabadi, A., & Javan, S. (2020). Evaluation of heavy metal concentrations in black tea and infusions in Neyshabur city and estimating health risk to consumers. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 7928-7937. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1842388>
- Gomes, D. A. S., Alves, J. P. d. S., da Silva, E. G. P., Novaes, C. G., Silva, D. S., Aguiar, R. M., Araújo, S. A., dos Santos, A. C. L., & Bezerra, M. A. (2019). Evaluation of metal content in tea samples commercialized in sachets using multivariate data analysis techniques. *Microchemical Journal*, 151, 104248. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104248>
- Grove, K. A., & Lambert, J. D. (2010). Laboratory, Epidemiological, and Human Intervention Studies Show That Tea (*Camellia sinensis*) May Be Useful in the Prevention of Obesity. *The Journal of Nutrition*, 140(3), 446–453. <https://doi.org/10.3945/jn.109.115972>
- Gür, Y. (2022). *Sezyum (¹³⁷Cs) ve Potasyum (⁴⁰K) Radyonüklidlerinin Topraktan Çay Bitkisine (Camellia Sinensis) ve Tüketicisine Geçişinin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, Türkiye.
- Hajiaghaalipour, F., Sanusi, J., & Kanthimathi, M. S. (2016). Temperature and time of steeping affect the antioxidant properties of white, green, and black tea infusions. *Journal of food science*, 81(1), H246-H254.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water research*, 14(8), 975-1001.
- 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.

- He, H., Shi, L., Yang, G., You, M., & Vasseur, L. (2020). Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals and Pesticide Residues in Tea Plantations. *Agriculture*, 10(2), 47. <https://doi.org/10.3390/agriculture10020047>
- Heshmati, A., Mehri, F., & Mousavi Khaneghah, A. (2020). Simultaneous multi-determination of pesticide residues in black tea leaves and infusion: a risk assessment study. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 13725–13735. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11658-3>
- Jeong, H., Hwang, S., & Kwon, H. (2020). Survey for acrylamide in processed foods from Korean market and individual exposure estimation using a non-parametric probabilistic model. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 37(6), 916–930. <https://doi.org/10.1080/19440049.2020.1746410>
- Kang, S., Yan, H., Zhu, Y., Liu, X., Lv, H.-P., Zhang, Y., Dai, W.-D., Guo, L., Tan, J.-F., Peng, Q.-H., & Lin, Z. (2019). Identification and quantification of key odorants in the world's four most famous black teas. *Food Research International*, 121, 73–83. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.03.009>
- Karak, T., & Bhagat, R. M. (2010). Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Research International*, 43(9), 2234–2252. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.08.010>
- Khan, M. R., Alothman, Z. A., Naushad, M., Alomary, A. K., Alfadul, S. M., Alsohaimi, I. H., & Algamdi, M. S. (2017). Occurrence of acrylamide carcinogen in Arabic coffee Qahwa, coffee and tea from Saudi Arabian market. *Scientific Reports*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/srep41995>
- Khan, S., Rehman, S., Zeb Khan, A., Amjad Khan, M., & Tahir Shah, M. (2010). Soil and vegetables enrichment with heavy metals from geological sources in Gilgit, northern Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(7), 1820–1827. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2010.08.016>
- Korkmaz Görür, F., Keser, R., Akçay, N., Dizman, S., & Okumuşoğlu, N. T. (2011). Radionuclides and heavy metals concentrations in Turkish market tea. *Food Control*, 22(12), 2065–2070. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2011.06.005>
- Li, Z., Wang, J., Chen, X., Hu, S., Gong, T., & Xian, Q. (2019). A novel molecularly imprinted polymer-solid phase extraction method coupled with high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for the determination of nitrosamines in water and beverage samples. *Food Chemistry*, 292, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.04.036>
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar, J., Wiechuła, D., & Kwapuliński, J. (1997). Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93, 347–365.

- Lv, H.-P., Lin, Z., Tan, J.-F., & Guo, L. (2013). Contents of fluoride, lead, copper, chromium, arsenic and cadmium in Chinese Pu-erh tea. *Food Research International*, 53(2), 938–944. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.06.014>
- Mitchell, D. C., Knight, C. A., Hockenberry, J., Teplansky, R., & Hartman, T. J. (2014). Beverage caffeine intakes in the U.S. *Food and Chemical Toxicology*, 63, 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.10.042>
- Naidu, G. R. K., Denschlag, H. O., Mauerhofer, E., Porte, N. and Balaji, T., (1999). Determination of Macro, Micro Nutrient And Trace Element Concentrations in Indian Medicinal and Vegetable Leaves Using Instrumental Neutron Activation Analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 50, 947 – 953. DOI: 10.1016/S0969-8043(98)00113-4.
- Nejatolahi, M., Mortazavi, S., & Ildoromi, A. (2014). Levels of Cu, Zn, Pb, and Cd in the leaves of the tea plant (*Camellia sinensis*) and in the soil of Gilan and Mazandaran farms of Iran. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 8(4), 277–282. <https://doi.org/10.1007/s11694-014-9186-3>
- Nkansah, M. A., Opoku, F., & Ackumey, A. A. (2016). Risk assessment of mineral and heavy metal content of selected tea products from the Ghanaian market. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(6). <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5343-y>
- Prabasiwi, D. S., Sukirno, Murniasih, S., & Rozana, K. (2020). Transfer factor as indicator of heavy metal content in plants around adipala steam power plant. *Journal of Physics: Conference Series*, 1436(1), 012133. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1436/1/012133>
- Qing, X., Yutong, Z., Shenggao, L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. *Ecotoxicology and environmental safety*, 120, 377-385.
- Qu, C.-S., Ma, Z.-W., Yang, J., Liu, Y., Bi, J., & Huang, L. (2012). Human Exposure Pathways of Heavy Metals in a Lead-Zinc Mining Area, Jiangsu Province, China. *PLoS ONE*, 7(11), Article e46793. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0046793>
- Rahmani, A., Kalteh, S., Derakhshan Jazari, M., Baziar, M., & Karimaei, M. (2022). Trace elements in imported black tea products in Iran: quantification and probabilistic health risk assessment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–16. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2070014>
- Rehman, Z. U., Khan, S., Shah, M. T., Brusseau, M. L., Khan, S. A., & 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. [https://doi.org/10.1016/s1002-0160\(17\)60440-5](https://doi.org/10.1016/s1002-0160(17)60440-5)
- Saldamlı, İ., (1998). *Gıda Kimyası*. Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.

- Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N. N., & Selvasundaram, R. (2008). Heavy metal content of black teas from south India. *Food Control*, 19(8), 746–749. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.07.012>
- Seven, T., Büşra, C. A. N., Darende, B. N., & Sevda, O. C. A. K. (2018). Hava ve toprakta ağır metal kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103.
- SeyyediBidgoli, N., Mostafaii, G. R., Akbari, H., Mohammadzadeh, M., Hesami Arani, M., & Miranzadeh, M. B. (2022). Determination of the concentration of heavy metals in infused teas and their assessment of potential health risk in Kashan, Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(19), 7673-7683.
- SPCR. 2005. Soil pollution control regulation. republic of turkey ministry of environment and forestry. *Official Gazette* No, 25831.
- Tao, C., Song, Y., Chen, Z., Zhao, W., Ji, J., Shen, N., Ayoko, G. A., & Frost, R. L. (2021). Geological load and health risk of heavy metals uptake by tea from soil: What are the significant influencing factors? *CATENA*, 204, 105419. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105419>
- Taşpınar, K., Ateş, Ö., Özge Pınar, M., Yalçın, G., Kızılaslan, F., & Fidantemiz, Y. F. (2021). Soil contamination assessment and potential sources of heavy metals of alpu plain Eskişehir Turkey. *International Journal of Environmental Health Research*, 1–9. <https://doi.org/10.1080/09603123.2021.1876218>
- Taylor, S.R., 1964. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28, 1273-1285
- Tembo, Z. N., Şeker Aygun, F., & Erdoğan, B. Y. (2020). Simultaneous determination of nitrate, nitrite and bromate by capillary zone electrophoresis in tea infusions grown in the Black Sea region of Turkey. *SEPARATION SCIENCE PLUS*, 4(1), 45–53. <https://doi.org/10.1002/sscp.202000074>
- Tomlinson, D. L., Wilson, J. G., Harris, C. R., & Jeffrey, D. W. (1980). Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer meeresuntersuchungen*, 33, 566-575.
- Tosun, E. (2009). Hastalık Tedavisinde Kullanılan Bazı Meyve ve Sebzelerin Dokularında Eser Element ve Mineral Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Malatya, Türkiye.
- URL-1. <https://rize.tarimorman.gov.tr/Menu/12/Cografı-Yapı>. (1 Haziran 2023).
- USEPA, 2007. *Method 3051A: Microwave Assisted Digestion of Sediments, Sludges, Soils And Oils. Test Methods*. U.S. Environmental Protection Agency.

- USEPA, Regional Screening Level (RSL) Summary Table
https://www.epa.gov/sites/proDUCTION/files/2016-06/documents/master_sl_table_run_may2016.pdf, 2016.
- USEPA, *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual Supplemental Guidance Vol. I*. Washington DC., 1989.
- USEPA, *Risk Assessment Guidance for Superfund: Volume III- Part A, Process for Conducting Probabilistic Risk Assessment*. Washington DC., 2001.
- Ustaoglu, F., Islam, M. S., & Tokatli, C. (2022). Ecological and probabilistic human health hazard assessment of heavy metals in Sera Lake Nature Park sediments (Trabzon, Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 15(7). <https://doi.org/10.1007/s12517-022-09838-1>
- Wang, H., & Matsushita, M. T. (2021). Heavy metals and adult neurogenesis. *Current Opinion in Toxicology*, 26, 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.03.006>
- Wen, B., Li, L., Duan, Y., Zhang, Y., Shen, J., Xia, M., Wang, Y., Fang, W., & Zhu, X. (2018). Zn, Ni, Mn, Cr, Pb and Cu in soil-tea ecosystem: The concentrations, spatial relationship and potential control. *Chemosphere*, 204, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.026>
- Xie, S., Feng, H., Yang, F., Zhao, Z., Hu, X., Wei, C., Liang, T., Li, H., & Geng, Y. (2018). Does dual reduction in chemical fertilizer and pesticides improve nutrient loss and tea yield and quality? A pilot study in a green tea garden in Shaoxing, Zhejiang Province, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(3), 2464–2476. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3732-1>
- Yao, Q., Huang, M., Zheng, Y., Chen, M., Huang, C., & Lin, Q. (2022). Prediction and Health Risk Assessment of Copper, Lead, Cadmium, Chromium, and Nickel in Tieguanyin Tea: A Case Study from Fujian, China. *Foods*, 11(11), 1593. <https://doi.org/10.3390/foods11111593>
- Yaşar, Ü. (2009). *Cersis Siliquastrum L. Subsp. Siliquasturum (Fabaceae)’un Ağır metal kirliliğinde biomonitor olarak kullanımı*, Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Yaylalı-Abanuz, G., & Tüysüz, N. (2009). Heavy metal contamination of soils and tea plants in the eastern Black Sea region, NE Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 59(1), 131–144. <https://doi.org/10.1007/s12665-009-0011-y>
- Yerli, C., Çakmakcı, T. Sahin, U. & Tüfenkçi, Ş. (2020). Ağır Metallerin Toprak, Bitki, Su ve İnsan Sağlığına Etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 2020 Ekim TDFD Özel Sayısı, 103-114. DOI: 10.46810/tdfd.718449
- Yılmaz, C. H. (2023). Heavy metals and their sources, potential pollution situations and health risks for residents in Adıyaman province agricultural lands, Türkiye. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(6), 3521-3539. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01423-5>

- Yılmaz, N. S. (2013). *Aydın ve Çevresindeki Jeotermal Sulardaki Bazı Elementlerin ve İyonların İcp-Oes ve İc İle Analizi*, Yüksek Lisans Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, Türkiye, 58s.
- Zehring, M., Kammerer, F., & Wagmann, M. (2018). Radionuclides in tea and their behaviour in the brewing process. *Journal of environmental radioactivity*, 192, 75-80.
- Zhang, J., Yang, R., Chen, R., Peng, Y., Wen, X., & Gao, L. (2018). Accumulation of Heavy Metals in Tea Leaves and Potential Health Risk Assessment: A Case Study from Puan County, Guizhou Province, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(1), 133. <https://doi.org/10.3390/ijerph15010133>
- Zhang, L., Mo, Z., Qin, J., Li, Q., Wei, Y., Ma, S., Xiong, Y., Liang, G., Qing, L., Chen, Z., Yang, X., Zhang, Z., & Zou, Y. (2015). Change of water sources reduces health risks from heavy metals via ingestion of water, soil, and rice in a riverine area, South China. *Science of The Total Environment*, 530-531, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.100>
- Zhao, C.-N., Tang, G.-Y., Cao, S.-Y., Xu, X.-Y., Gan, R.-Y., Liu, Q., Mao, Q.-Q., Shang, A., & Li, H.-B. (2019). Phenolic Profiles and Antioxidant Activities of 30 Tea Infusions from Green, Black, Oolong, White, Yellow and Dark Teas. *Antioxidants*, 8(7), 215. <https://doi.org/10.3390/antiox8070215>