

KASIM 2020

Doktora Tezi-Biyoloji

EYLEM KINA

**TÜRKİYE CUMHURİYETİ
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GAZİANTEP İLİNDE SANAYİ ATIKLARINA MARUZ KALAN
TARIM ALANLARINDAN ALINAN TOPRAK VE BİTKİ
ÖRNEKLERİNDEKİ METALLERİN KİMYASAL TÜRLEMESİ
VE BİYOYARARLANIMI**

**BİYOLOJİ
DOKTORA TEZİ**

**EYLEM KINA
KASIM 2020**

**GAZİANTEP İLİNDE SANAYİ ATIKLARINA MARUZ KALAN
TARIM ALANLARINDAN ALINAN TOPRAK VE BİTKİ
ÖRNEKLERİNDEKİ METALLERİN KİMYASAL TÜRLEMESİ
VE BİYOYARARLANIMI**

Gaziantep Üniversitesi

Biyoloji

Doktora Tezi

Danışman

Prof. Dr. Muhittin DOĞAN

İkinci Danışman

Prof. Dr. Halim AVCI

Eylem KINA

Kasım 2020

©2020 [Eylem KINA]

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilmek suretiyle tezde yer aldığını beyan ederim.

Eylem KINA

ABSTRACT

CHEMICAL SPECIFICATION AND BIOAVAILABILITY OF METALS IN SOILS AND PLANTS SAMPLES TAKEN FROM AGRICULTURAL AREAS EXPOSED TO INDUSTRIAL WASTE IN GAZIANTEP PROVINCE

KINA, Eylem

Ph.D. in Biology

Supervisor: Prof. Dr. Muhittin DOĞAN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Halim AVCI

November 2020

262 pages

The main purpose of this thesis is to investigate the effects of chemical pollutants (metals) from industrial and domestic wastewaters in Gaziantep on soil and plant. In the researches carried out on agricultural soils irrigated by wastewaters and food crops grown in these lands, the following objectives are focused on: (1) To investigate the forms and species of metals in soils, determine their bioavailable and phytotoxic levels for plants, and (2) To examine effectiveness (or suitability) of the structure the geochemical structure of soils on natural remediation of metals. For this; (1) Physicochemical properties of soil such as pH, cation exchange capacity (CEC) and organic matter (OM) were determined. (2) Bureau Reference Committee (BCR) sequential extraction procedure and single extraction processes were applied to soils. (3) X-ray diffraction (XRD) mineralogical analyzes of soil samples were performed. When the results of all these processes are evaluated together, desorption of them is difficult under natural conditions since heavy metal pollutants are strongly sorption on calcite mineral in Gaziantep. Thus, it was concluded that heavy metal ions were subjected to natural remediation in the soil of the region. Metal concentrations of 'clean' and 'dirty' groups of the soils and plants of the region are very close to each other. It was determined that some of them had higher average concentrations in the 'dirty' group and in others the 'clean' group. In addition, it was determined that the element concentrations determined from Gaziantep soil and plant samples did not exceed the allowed national and international standard concentration values in most of the samples. This situation can be explained by several factors such as: (1) The transformation of heavy metal ions into immobile (unfavorable) forms for plants by sorption on soil components, (2) Factors such as the accumulation of heavy metal species in other regions without being transported to the consumed parts of the plants.

Key Words: Heavy Metals, Soil, Plants, Natural Remediation, Chemical Pollutants, Waste Water, Bioavailability.

ÖZET

GAZİANTEP İLİNDE SANAYİ ATIKLARINA MARUZ KALAN TARIM ALANLARINDAN ALINAN TOPRAK VE BİTKİ ÖRNEKLERİNDEKİ METALLERİN KİMYASAL TÜRLEMESİ VE BİYİYARARLANIMI

KİNA, Eylem

Doktora Tezi, Biyoloji

Danışman: Prof. Dr. Muhittin DOĞAN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Halim AVCI

Kasım 2020

262 sayfa

Bu tezin temel amacı, Gaziantep'te endüstriyel ve evsel atık sulardan kaynaklanan kimyasal kirleticilerin (metallerin) toprak ve bitki üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Atıksularla sulanan tarımsal topraklar ve bu topraklarda yetiştirilen gıda ürünleri üzerinde yapılan araştırmalarda aşağıdaki hedefler üzerinde durulmaktadır: (1) Topraktaki metallerin formlarını ve türlerini araştırmak, bitkiler için biyolojik olarak kullanılabilir ve fitotoksik seviyelerini belirlemek ve (2) Toprağın jeokimyasal yapısının metallerin doğal ıslahı üzerindeki etkinliğini (veya uygunluğunu) incelemek. Bunun için; (1) Toprağın pH, kation değişim kapasitesi (KDK) ve organik madde (OM) gibi fizikokimyasal özellikleri belirlendi. (2) Bureau Referans Komitesi (BCR) ardışık ekstraksiyon prosedürü ve tekli ekstraksiyon prosesleri toprağa uygulandı. (3) Toprak örneklerinin X-ışını kırınımı (XRD) mineralojik analizi yapıldı. Tüm bu işlemlerin sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, Gaziantep'te ağır metal kirleticiler kalsit mineraline kuvvetli bir şekilde sorpsiyona uğradığından, doğal koşullarda bunların desorpsiyonu zordur. Böylelikle ağır metal iyonlarının bölge topraklarında doğal ıslah işlemlerine tabi tutulduğu sonucuna varılmıştır. Bölgedeki toprak ve bitkilerin 'temiz' ve 'kirli' gruplarının metal konsantrasyonları birbirine çok yakındır. Bazılarında 'kirli' grubu, bazılarında ise 'temiz' grubu ortalama konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edildi. Ayrıca Gaziantep toprak ve bitki örneklerinden belirlenen element konsantrasyonlarının örneklerin çoğunda izin verilen ulusal ve uluslararası standart konsantrasyon değerlerini aşmadığı tespit edilmiştir. Bu durum aşağıdaki gibi birkaç faktörle açıklanabilir: (1) Ağır metal iyonlarının toprak bileşenleri üzerinde sorpsiyona uğrayarak bitkiler için hareketsiz (elverişsiz) formlara dönüşmesi, (2) Ağır metal türlerinin bitkilerin tüketilen kısımlarına taşınmadan diğer bölgelerde birikmesi gibi faktörler.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metaller, Toprak, Bitki, Doğal Remediasyon, Kimyasal Kirleticiler, Atık Su, Biyoyararlanım.



"Canum aileme"

TEŞEKKÜR

Bu çalışma süresince tüm bilgilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tez çalışmamda büyük emeği olan, Gaziantep Üniversitesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyelerinden danışman hocam, Sayın **Prof. Dr. Muhittin DOĞAN**'a ve ikinci danışman hocam Kilis 7 Aralık Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Prof. Dr. Halim AVCI**'ya sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın gerek laboratuvar ve gerekse yazım aşamasında hertürlü desteklerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Gaziantep Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ** ve Kilis 7 Aralık Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Doç. Dr. Metin AÇIKYIDIZ**'a,

Tezimin düzeltme aşamasında her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli hocalarım Kilis 7 Aralık Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Mehmet AKYÜZ**'e ve Gaziantep Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Mustafa PEHLİVAN**'a,

Tezime yapmış olduğu katkılarından dolayı değerli arkadaşım, Iğdır Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Muhittin KULAK**'a,

Tezimin yazım aşamasında her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli arkadaşım, Hatay Mustafa Kemal Üniversitesi Arş. Gör. Dr. **Aziz KILIÇ**'a,

Ayrıca tezimin harita oluşturma aşamasında yardımlarını esirgemeyen Iğdır Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın **Mehmet Ali ÇELİK**'e ve Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Dr. **Uğur Erdem DOKUZ**'a,

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan **TÜBİTAK**'a (215O538 no'lu proje),

ve çalışmalarım süresince beni her zaman destekleyen ve bana güvenen çok sevdiğim **biricik aileme** ve özellikle de kardeşim **Özlem KINA**'ya

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ABSTRACT	viii
ÖZET.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
BÖLÜM I	1
GİRİŞ	1
1.1. Gıda ve Çevre Kirliliği	1
1.2. Eser Elementler (Ağır Metaller) ve Metal Kirliliği	2
1.3. Ekstraksiyon Yöntemleri ve Çözeltileri.....	7
1.4. Topraklarda Eser Elementler.....	9
1.4.1. Mangan	9
1.4.2. Demir.....	12
1.4.3. Kurşun	14
1.4.4. Kadmiyum	18
1.4.5. Bakır	19
1.4.6. Krom.....	24
1.4.7. Çinko	31
1.4.8. Nikel.....	33
1.5. Bitkilerde Eser Elementler	34
1.5.1. Mangan	34
1.5.2. Demir.....	36
1.5.3. Kurşun	39
1.5.4. Kadmiyum	40
1.5.5. Krom.....	42
1.5.6. Çinko	42
1.5.7. Nikel	47

1.6. Çalışmanın Amacı	48
BÖLÜM II.....	50
LİTERATÜR ÖZETLERİ	50
BÖLÜM III	57
MATERYAL VE METOD	57
3.1. Çalışma Bölgeleri	57
3.1.1. Çalışma Bölgelerinde Kirletici Faktörler	58
3.1.2 Çalışma Bölgelerinin Toprak Yapısı ve Toprak Haritaları	60
3.1.3. Çalışma Bölgelerinin Mineralojik ve Jeolojik Yapısı.....	61
3.1.4. Toprakların Genel Fizikokimyasal Özellikleri	62
3.1.5. Toprakların XRD Mineralojik Analizleri ve Mineralojik Yapısı	62
3.1.5.1. Topraklarda Kalsit Mineralinin Metal Türlerini Sorplama Yeteneği..	63
3.1.6. Çalışma Bölgesinin Genel Jeolojik Yapısı.....	66
3.2. Örneklemelerin Yapılması.....	68
3.3. Eser Elementlerin Topraklarda Sorpsiyonu	72
3.3.1. Eser Element İyonlarının Toprak Mineralleri Üzerinde Sorpsiyon Mekanizmaları	73
3.4. Ön Hazırlık İşlemleri	75
3.4.1. Toprak	75
3.4.2. Mısır	75
3.4.3. Patlıcan ve Biber	76
3.5. Çözünürleştirme Yöntemleri ve Analizler	77
3.5.1. Örneklerin Çözünürleştirilmesi.....	77
3.5.1.1. Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi.....	77
3.5.1.2. Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi	77
3.5.2. Örneklerin Analize Hazırlanması/Analiz Edilmesi.....	78
3.5.2.1. Bitki ve Toprak Örneklerinden Element Analizleri	78
3.5.2.1.1. Bitki örneklerinin analiz edilmesi	78
3.5.2.1.2. Toprak örneklerinin analiz edilmesi.....	78
3.6. Toprak Örneklerine BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Uygulanması...79	
3.7. Toprak Örneklerine Tekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Uygulanması.....81	
3.8. Toprak Örneklerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Tayini	83
3.8.1. Organik karbon tayini (Walkley-Black Metodu).....	83
3.8.2. Organik madde tayini.....	83

3.8.3. Tekstür (bünye sınıfı) analizi.....	83
3.8.4. Kireç tayini (% CaCO ₃).....	84
3.8.5. Katyon değişim kapasitesi (KDK)	85
3.8.6. İletkenlik.....	85
3.8.7. pH tayini	85
3.9. Analitik Performans.....	86
BÖLÜM IV	89
BULGULAR VE TARTIŞMA	89
4.1. Bitkilerin Eser Element Konsantrasyonları	89
4.1.1. Mangan.....	92
4.1.2. Demir.....	93
4.1.3. Çinko	94
4.1.4. Bakır	95
4.1.5. Krom.....	96
4.1.6. Nikel	98
4.1.7. Kurşun	99
4.1.8. Kobalt	100
4.1.9. Kadmiyum	100
4.2. Bitki Örneklerindeki Eser Elementler İçin Transfer Faktör Değerleri	102
4.3. Bitkilerde Eser Element Konsantrasyonları Arasındaki Korelasyonlar	106
4.3.1. Patlıcan	107
4.3.2. Biber	109
4.4. Toprakların Eser Element Konsantrasyonları	116
4.4.1. Toprakların Metal Konsantrasyonları ve Fizikokimyasal Özellikler ile İlişkisi.....	122
4.4.1.1. Mangan.....	122
4.4.1.2. Demir	123
4.4.1.3. Çinko.....	125
4.4.1.4. Bakır.....	126
4.4.1.5. Krom	127
4.4.1.6. Nikel.....	128
4.4.1.7. Kurşun.....	129
4.4.1.8. Kobalt.....	130
4.4.1.9. Kadmiyum.....	131

4.4.2. BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması.....	134
4.4.2.1. BCR Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü Fraksiyonları	135
4.4.2.2. BCR Fraksiyonlarındaki Metal Form ve Konsantrasyonları	140
4.4.2.2.1. Manganez	142
4.4.2.2.2. Demir	150
4.4.2.2.3. Kurşun	155
4.4.2.2.4. Kadmiyum	160
4.4.2.2.5. Bakır	165
4.4.2.2.6. Krom.....	173
4.4.2.2.7. Çinko	178
4.4.2.2.8. Nikel	183
4.4.2.2.9. Kobalt	186
4.4.3. Tekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Toprak Örneklerine Uygulanması ..	195
4.5. Toprak Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri	198
4.5.1. Kireç (CaCO_3) Oranı	198
4.5.2. Toprak Reaksiyonu (pH)	199
4.5.3. İletkenlik.....	200
4.5.4. Organik Madde (OM).....	201
4.5.5. Toprak Tekstürü (Toprağın cinsi) (Bünyesi)	202
4.5.6. Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) ($\text{meq Na}^+/\text{100 g toprak olarak}$)	203
BÖLÜM V	205
SONUÇ VE ÖNERİLER	205
KAYNAKLAR.....	213
EKLER.....	254
ÖZGEÇMİŞ (CV).....	260

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1	Türkiye’de değişik bölgelerin zirai topraklarında tespit edilen element konsantrasyonları.	3
Tablo 1.2	Kirletilmiş ve kirletilmemiş topraklarda bazı ağır metallerin toplam konsantrasyonu ve bitkiler için toksik olan seviyeleri.	4
Tablo 1.3	Atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen bazı sebzelerin yenen kısımlarında tayin edilen bazı ağır metal konsantrasyonları ve standart kuruluşlarının belirlediği en yüksek değerler.	5
Tablo 1.4	Topraklardan DTPA testi ile ekstrakte edilebilen çinko seviyeleri. ...	33
Tablo 1.5	Pirinçte Zn eksikliğinin teşhisi için kriterler.	44
Tablo 3.1	Gaziantep Başpınar Sanayi Bölgesi’ndeki firmaların sektörel dağılımı	59
Tablo 3.2	2016-2017 yıllarında toplanan örnek tür ve sayıları	68
Tablo 3.3	Toprak örneklerinin bünye sınıflandırması için saturasyon aralıkları.....	84
Tablo 3.4	Standart referans toprak (NCS ZC 73005) örneğine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile tayin edilen element konsantrasyonları.	88
Tablo 4.1	Gaziantep bölgesinden atık sulardan etkilenen (A) ve etkilenmeyen (T) zirai alanlardan 2016 ve 2017 yıllarında alınan bitkilerin tüketilen kısımlarında tayin edilen metallerin ortalama konsantrasyonları ve standart sapma değerleri.	90
Tablo 4.2	Gaziantep’ten 2017 yılında toplanan bitki örneklerinin transfer faktör değerleri.....	105
Tablo 4.3	Gaziantep patlıcan örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar.	110

Tablo 4.4	Gaziantep patlıcan örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar.....	111
Tablo 4.5	Gaziantep biber örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar. ...	112
Tablo 4.6	Gaziantep biber örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar.....	113
Tablo 4.7	Gaziantep mısır örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar. ...	114
Tablo 4.8	Gaziantep mısır örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar.....	115
Tablo 4.9	2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten alınan toprak örneklerinde tayin edilen elementlerin konsantrasyonları için istatistiksel sonuçlar ve değişik ülkelerin standart konsantrasyon değerleriyle karşılaştırılması.	117
Tablo 4.10	Gaziantep Bölgesinde bitki örnekleri ile eş zamanlı ve aynı noktalardan toplanan toprak örneklerinde tayin edilen element konsantrasyonları arasında ve element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal parametreleri arasındaki istatistiksel ilişkiler.	133
Tablo 4.11	Gaziantep toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile her bir fraksiyonun çözeltilerinden tayin edilen ortalama pH değerleri ve toprak süspansiyonu pH(1/2,5) değerleri.	136
Tablo 4.12	Gaziantep'ten toplanan toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile tayin edilen metallerin ortalama konsantrasyonları.	141
Tablo 4.13	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Mn konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Mn konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.	148
Tablo 4.14	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Fe konsantrasyonları ile BCR ardışık	

	ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Fe konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	155
Tablo 4.15	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Pb konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Pb konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	160
Tablo 4.16	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Cd konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Cd konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	165
Tablo 4.17	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Cu konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Cu konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	172
Tablo 4.18	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Zn konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Zn konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	182
Tablo 4.19	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Ni konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Ni konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	186
Tablo 4.20	Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Co konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Co konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar.....	187
Tablo 4.21	2016 yılında bölgenin toprak örneklerine uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi ile her bir fraksiyondan tayin edilen ortalama metal konsantrasyonları.....	189
Tablo 4.22	Gaziantep'te 2017 yılında tarımsal alanlardan bitki örnekleri ile eş zamanlı ve aynı noktalardan toplanan toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile ilk üç fraksiyondan (F1, F2, F3) tayin edilen metal konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel ilişkiler.....	190

Tablo 4.23	Toprak örneklerinden eser elementlerin ekstraksiyonu için kullanılan farklı ekstraktantların etkinliklerinin karşılaştırılması.....	197
Tablo 4.24	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin kireç (CaCO_3) oranına göre sınıflandırılması.	198
Tablo 4.25	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin kireç (CaCO_3) oranına göre sınıflandırılması.	198
Tablo 4.26	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin pH değerlerine göre sınıflandırılması.....	199
Tablo 4.27	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin pH değerlerine göre sınıflandırılması.....	200
Tablo 4.28	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması.	201
Tablo 4.29	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması.	201
Tablo 4.30	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde (OM) yüzdesi.	202
Tablo 4.31	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde (OM) yüzdesi.	202
Tablo 4.32	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin tekstürüne göre sınıflandırılması.....	203
Tablo 4.33	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin tekstürüne göre sınıflandırılması.....	203
Tablo 4.34	2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) değerlerine göre sınıflandırılması.	204

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	Topraktaki ağır metal ekstraksiyonunda tekli ve ardışık ekstraksiyon uygulamalarının karşılaştırılması.	9
Şekil 3.1	Gaziantep atık sularının aktığı güzergâhlar-Sacı Deresi ve Nizip Çayı.	59
Şekil 3.2	Gaziantep Bölgesi toprak yapısı haritası.	61
Şekil 3.3	Gaziantep Bölgesi hidro-jeolojik haritası.	66
Şekil 3.4	Gaziantep Bölgesinde mineral analizleri yapılan toprak örneklem noktaları.	67
Şekil 3.5	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde mısır örneklemelerinin yapıldığı noktalar.	69
Şekil 3.6	2016 yılında Gaziantep Bölgesinde patlıcan ve biber örneklemelerinin yapıldığı noktalar.	70
Şekil 3.7	Bir alüminosilikat tabakasının iç ve dış kürde komplekslerin sorpsiyon noktaları ve iyonların tabaka üzerinde dağılımı.....	73
Şekil 3.8	Farklı örnekler için yürütülen bazı ön hazırlık işlemleri.	76
Şekil 4.1	2017 yılında Gaziantep'ten alınan toprak örneklerinde tayin edilen metal konsantrasyonlarına göre oluşturulan kirlilik haritaları.	121
Şekil 4.2	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Mn yüzdeleri.	144
Şekil 4.3	Mangan için tahmini Eh-pH stabilite alanı.	147
Şekil 4.4	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Fe yüzdeleri.	151
Şekil 4.5	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Pb oranları.	156

Şekil 4.6	(A) pH'ın bir fonksiyonu olarak kurşunun sulu ortamdaki tahmini kimyasal formları. (B) Kurşun için öngörülen Eh-pH stabilite alanı.157
Şekil 4.7	(A) Tipik bir kireçli toprak ($P_{CO_2}=0,01$ atm) çözeltisi içinde pH 4-9 arasında kadmiyum türlerinin hesaplanan dağılımı; (B) Kadmiyum sulu türlerinin pH'ın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış dağılımı....162
Şekil 4.8	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cd oranları.164
Şekil 4.9	Toprak çözeltisinde toplam çözünebilir bakır miktarı üzerine pH değerinin etkisi.....167
Şekil 4.10	Cu bileşik ve türlerinin çözünürlüğünün toprak pH değerlerine bağlılığı.....168
Şekil 4.11	Bakırın toprak bileşenleriyle pH'ın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyonu.....169
Şekil 4.12	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cu oranları.170
Şekil 4.13	Cr(III) ve Cr(VI)'nın çözünürlüğünün toprak çözeltisindeki pH değerlerine bağlılığı.....174
Şekil 4.14	(A) Cr(III) türlerinin $Cr(OH)_2$ ile denge durumunun pH değerlerine bağlılığı (B) Sulu sistemlerde krom türleri için tahmini Eh-pH stabilite alanı.....175
Şekil 4.15	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cr oranları. 176
Şekil 4.16	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Zn oranları.179
Şekil 4.17	Çinkonun sulu ortamın pH değerlerine bağlı olarak kimyasal türlerine göre dağılımı.....180
Şekil 4.18	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Ni oranları.184
Şekil 4.19	Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Co oranları.187
Şekil 4.20	Doğal remediasyon.....206

BÖLÜM I

GİRİŞ

1.1 Gıda ve Çevre Kirliliği

Gıda ve çevre kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye içinde gün geçtikçe artan boyutlarıyla önemli bir sorundur. Kirliliğe neden olan etkenlerin başında ise evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Kontrolsüz ve düzensiz olarak çevreye deşarj edilen bu toksik metaller sulara karışarak kirliliğin boyutunu arttırmaktadır. Su kütlelerinin kirlilik tehlikesi, küresel iklim değişikliği nedeniyle su kaynaklarının miktar olarak da azalması ve nüfus artışına paralel olarak artmaya devam eden su ihtiyacı su kaynaklarının önemini hayati boyutlara taşımıştır.

Kimyasal kirleticilerin toprak, su, bitki ve hava gibi çevre faktörleri üzerindeki etkileri günümüzde belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir. Toprak ve bitkilerin kirlenmesine neden olan oldukça çeşitli antropojenik (insan kaynaklı) faktörler mevcuttur. Günümüzde antropojenik faaliyetler sonucu zirai topraklar, sedimentler, dere, nehir ve göller gibi ekosistemler her geçen gün daha da kirlenmektedir. Bu ekosistemlerin kimyasal kirleticilerle kirlenmesinin önemli kaynaklarının başında atık suları, endüstriyel atıklar ve gübreler gelir. (Avcı, 2013; Çelebi vd., 2014). Atıksu ve endüstriyel atıkların etkilediği alanlarda yetiştirilen bitkilerde ağır metallerin çok farklı seviyelerde olabileceği bir çok çalışmada rapor edilmiştir. Literatürden elde edilen bu tür sonuçlar, biri derleme olmak üzere (Avcı, 2013) iki çalışmada (Avcı, 2012) özetlenmiştir. Literatür taramaları ve çalışmaların sonuçlarından anlaşılmaktadır ki, genelde toprakların fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak, atıksularla sulanan topraklarda yetiştirilen bazı bitki türlerinden bazı elementler kabul edilebilen sınırların üzerindeki konsantrasyonlarda olabilmektedir. Bu durum toprakların fizikokimyasal yapısına bağlı olup, genelde kumlu ve/veya asitli topraklarda kendini göstermektedir (Senesil vd., 1999).

1.2 Eser Elementler (Ağır Metaller) ve Metal Kirliliği

Eser elementler aynı zamanda ağır metal olarak adlandırılır ve bunların yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksiktir. Co, Se gibi diğer bazı eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir, fakat bu elementler insan ve hayvanlar için gereklidir. Pb, Cd, As, Ni, Hg, Be, Cr (özellikle Cr⁶⁺) ve Tl gibi kanserojen ve/veya toksik metallerin gıda örneklerinde müsaade edilen sınır konsantrasyonları ppb (ng/g) düzeylerindedir. İnsanların maruz kaldığı ağır metallerin büyük kısmının besinlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu metallerin konsantrasyonları müsaade edilebilir değerlerin üzerinde bulunduğu zaman insan sağlığı bundan doğrudan etkilenmekte ve kanser başta olmak üzere çeşitli hastalıkların oluşmasına neden olmaktadır (Kaya vd., 2010; Avcı, 2013; Çelebi vd., 2014; Şengörür vd., 2015).

Türkiye'nin hemen her bölgesinde hızla artan kent nüfusu ve kent merkezlerinde yoğunlaşan ekonomik faaliyetler, diğer insan kaynaklı (antropojenik) ve doğal faktörler; toprak ve bitki gibi çevresel faktörler üzerinde önemli derecelerde ağır metal ve diğer kimyasallar bakımından kirliliğe neden olmaktadır. Türkiye'de değişik bölgelerin zirai topraklarından analiz edilen ağır metal konsantrasyonları Tablo 1.1'de verilmiştir. Tablo 1.1'de görüldüğü gibi ağır metal konsantrasyonları doğal ve antropojenik faktörlere bağlı olarak çok farklı düzeylerde olabilmektedir. Örneğin Pb'un ortalama konsantrasyonları 1.5-337 mg/kg gibi çok geniş bir aralıkta rapor edilmiştir.

Pb'un topraktaki kimyasal özelliklerini aşağıdaki olaylar belirler;

(1) çeşitli katı fazlarda spesifik olarak Pb'un adsorplanması, (2) çözünme-çökelme olayları; çözünürlüğü çok düşük olan Pb bileşiklerinin toprak ortamında çökmesi, (3) OM'ye olan yüksek affiniten dolayı nispeten kararlı Pb-OM kompleks veya şelatlarının oluşması (Adriano, 2001).

Türkiye'de atık suların etkisinde kalan tarım ekosistemlerine örnek olarak Gaziantep verilebilir. Gaziantep çevresindeki yaklaşık 150 bin ha tarım arazisi evsel ve/veya sanayi atık sularından değişik derecelerde etkilenmektedir. Gaziantep'te atık suların etkilediği tarımsal araziler ve buralarda yetiştirilen bitkisel ürünlerin güvenilirliği çoğu kez yerel ve ulusal medyaya konu olmuş ve TBMM'de görüşülmüştür (Nizip Denge Gazetesi, 2009; Milliyet Gazetesi, 2014).

Tablo 1.1 Türkiye’de değişik bölgelerin zirai topraklarında tespit edilen element konsantrasyonları*

Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ni	Pb	Co	Cd	Kaynak
570	2,4	58	27	73	109	14	15	0,7	Avcı ve Deveci (2013), Avcı ve Yaman (2014)
1667		477	40	125	158	81		2	Aydinalp ve Marinova (2003)
657-1226		86-173	42-81	32-63	32-57	51-86	26-38	1,1-2,8	Bakircioglu vd., (2011)
		11-28				1,45		78-527	Bakirdere ve Yaman (2008)
272-786	2,7-3,9	11-506	9-70			34-337		0,5-7	Celik vd., (2005)
600	2,7	45	20	173	50	33	11	0,2	Coskun vd., (2006)
487		56,6	31,8	51,2	209	17,1	16,6	1,3	Guler vd., (2010)
390	4,1	152		260				0,7	Guvenc vd., (2003)
407	3,2	77		337	76				Kumru ve Bakac (2003)
		320	38	97	54	43		1,9	Odabasi vd., (2010)
		47,9	7,2	16,1	9,3	1,8		0,1	Onder vd., (2007)
340-530	1,1	8-36	0,8-13						Sabudak vd., (2007)
264-864	1,4-4,1	70-237	21-54	11-24	26-161	20-36	10-21	1-5	Tokalioglu vd., (2003)
171		12	20		22	80	48	6	Turkdogan vd., (2002)
1824		632	96	118		246		4,4	Yaylalı-Abanuz (2011)
800	3,1	72	33	61		37	22		Yilmaz vd., (2003)
	0,5	117	34	81		32	22	0,8	Zorer vd., (2009)
			60-150	50-200			20-50	1-5	Kabata-Pendias ve Mukherjee (2007) ^(a)
			60-500	50-450			30-100	2-10	Kabata-Pendias ve Mukherjee (2007) ^(b)

Tarımsal topraklardaki eser elementlerin izin verilen maksimum konsantrasyon (a) ve kritik değer aralıkları (b) *(mg/kg, Fe için %)

Atık sulara uzun süre maruz kalmış topraklarda eser element seviyeleri yüksek düzeylere ulaşabilmektedir (Tablo 1.2).

Tablo 1.2 Kirletilmiş ve kirletilmemiş topraklarda bazı ağır metallerin toplam konsantrasyonu ve bitkiler için toksik olan seviyeleri (mg/kg) (Adriano, 2001)

Element	Kirletilmemiş Toprak	Kirletilmiş Toprak	Ortalama Normal Toprak Değerleri	Toksik Konsantrasyon Aralıkları
Cd	0,12-1,06	0,12-22,0	0,35	3-8
Cr	48,3-89,7	26,8-92,4	70	75-100
Cu	12,3-85,0	12,5- 58	30	60-125
Ni	19,0-36,1	8,04-39,0	50	100
Pb	19,5-86,3	25,3-4969	35	100-400

Atık sulara maruz kalmış olan tarımsal alanlarda yetiştirilen bazı sebzelerin yenen kısımlarında tayin edilen bazı ağır metal konsantrasyonları Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3. Atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen bazı sebzelerin yenen kısımlarında tayin edilen bazı ağır metal konsantrasyonları ve standart kuruluşların belirlediği en yüksek değerler*

Bitki	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Kaynak
Patlıcan	0,01-0,34 (0,163)	1,6-4,8 (2,55)	7,8-60,5 (20,2)	0,6-2,7 (1,60)	0,33-4,48 (1,28)	Avci, 2012
Biber	0,01-0,37 (0,16)	1,4-4,4 (2,26)	7,4-20,5 (13,2)	1,7-5,7 (3,64)	0,08-1,39 (0,40)	
Domates	0,02-0,52 (0,21)	2,0-24,2 (2,75)	9,3-19,8 (14,5)	1,8-6,1 (3,5)	0,17-0,67 (0,31)	
Patlıcan	0,23-0,32	-	0,96 -2,18	-	0,10-0,18	Zhuang vd., 2009
Biber	0,05-0,07		0,85-0,61		0,05-0,09	
Domates	0,05	-	0,76-0,79	-	0,06-0,07	
Patlıcan	0,0088	0,17	0,78	-	0,011	Cao vd., 2010
Biber	0,0046	0,13	0,66		0,011	
Patlıcan	0,17	-	27,53	0	1,43	Bigdeli ve Seilsepour, 2008
Biber		-	21,8	0	1,56	
Domates	0,01	-	39,99	0,03	1,94	
Patlıcan	0,5	0,5	6,5	0,5	0,4	Singh vd., 2010
Domates	0,4	0,75	7,5	0,75	0,5	
Biber	0,055	-	1,65	-	0,008	Zheng vd., 2007
Domates	0,036	-	0,97	-	0,017	
Biber	0,18	5,55	17,21	5,38	-	Prabu, 2009
Domates	0,115	4,91	13,21	2,21	-	
Patlıcan	0,13	0,18	0,45	1,68	0,26	Akan vd., 2008
Domates	0,11	0,21	0,33	2,32	0,23	
Biber	2,75	5	85	3,1	2,8	Muchuweti vd.,

Domates	1,5	11	80	3,8	5,1	2006
Patlıcan	3,59	439,45	17,21	-	51,64	Wang vd., 2003
Biber	4,8	548,06	18,4	-	78,2	
Patlıcan	0,003-0,032	-	-	-	0,09-0,15	Angelova vd., 2009
Biber	0,004-0,041	-	-	-	0,11-0,22	
Domates	0,002-0,013	-	-	-	0,07-0,12	
Patlıcan	0,43	-	37,38	4,6	7,2	Demirezen ve Aksoy, 2006
Biber	0,62	-	37,06	1,8	5,3	
Domates	0,41	-	32,6	3,1	9,7	
WHO/FAO	0,02-0,2	-	5	0,2	0,5-1,0	
WHO/EU	0,01	0,1	0,2	0,2	5	

*mg/kg, kuru ağırlık esasına göre

1.3 Ekstraksiyon Yöntemleri ve Çözeltileri

Eser elementlerin topraktaki toplam konsantrasyonlarının tayin edilmesi sadece elementlerin birikimi hakkında bilgi sağlar. Topraktaki toplam eser element içeriği bitki tarafından alınabilir ve hareketli miktarını göstermez. Eser elementlerin bitkiler tarafından alınabilir türlerinin konsantrasyonlarının tespit edilmesi uygun ekstraksiyon yöntemleriyle mümkündür. Bitki için hareketli formlarda olan metal türlerinin seviyeleri bilindiğinde ancak o zaman metallerin bitki için toksik ya da yararlı etkilerinden söz edilebilir. Metalin topraktaki toplam konsantrasyonu bazen yüksek olduğu halde bitki tarafından alınabilen formlarının konsantrasyonu düşük olabilir. O takdirde o toprakta uygun bitkilerin yetiştirilebilmesi için bilimsel veriler ve öneriler sunulabilir. Uygun ekstraksiyon yöntemleriyle ancak bitki besin elementlerinin tarımsal açıdan eksikliği ve fazlalığı belirlenebilir. Ürün verimi, gübreleme çeşidi ve ürün türü için yapılan çalışmalarda, bitkiler tarafından alınabilen metal türlerinin seviyeleri önemlidir. Literatürde bitkiler için yararlı (phytoavailable) kullanılan ekstraksiyon çözeltileri genel olarak dört gruba ayrılmıştır; Bunlar mineral asit çözeltilerinin seyreltik çözeltileri (HCl, H₂SO₄ gibi), şelatlayıcı (ya da kompleksleştirici) reaktif çözeltileri (EDTA, DTPA gibi), tamponlanmış tuz çözeltileri (asetik asit/amonyum asetat gibi) ve nötral tuz çözeltileridir [CaCl₂, MgCl₂, NH₄NO₃, Sr(NO₃)₂] (Adriano, 2001; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Bu çalışmada Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen dört basamaklı ardışık ekstraksiyon prosedürü toprak örneklerine uygulanmıştır. BCR prosedürünün toprak numunelerine uygulanmasıyla metallerin hareketli türleri ve/veya bitkiler için yararlı olan türlerinin konsantrasyonları hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Topraklarda farklı form veya türlerde bulunan metallerin hareketli (mobil) ve/veya bitkiler için yararlı (bioavailability) olan türlerinin konsantrasyonları Avrupa Birliği Referans Komisyonu (European Community Bureau of Reference) tarafından geliştirilen BCR ardışık ekstraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir. BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründe belirlenecek element fraksiyonları: (1) değişebilir, karbonatlar, (2) organik-bağlı, (3) inorganik-bağlı (Fe-Mn oksitler) ve (4) artakalanlar olmak üzere dört fraksiyondan oluşmaktadır. Her bir fraksiyondaki bir metalin seviyesi toprak özelliklerine göre değişir ve bu seviyeler toprakta eser elementlerin hareketliliğini ve yararlılığını belirler (Yaman, 2000; Gleyzes vd.,

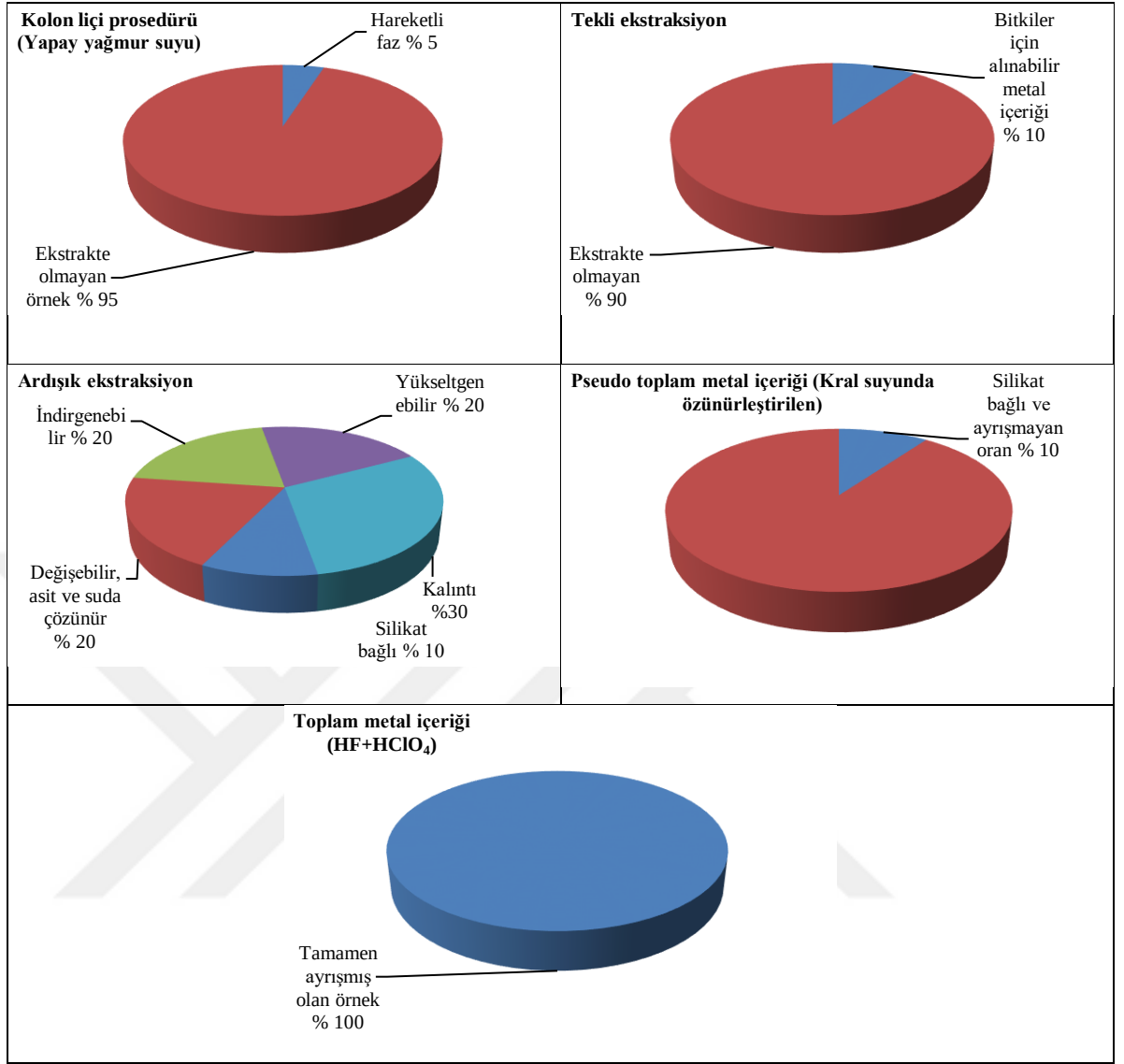
2002; Quevauviller, 2002; Rao vd., 2008; Bakırcıoğlu, 2009; Kaplan ve Yaman, 2009; Akkuş vd., 2013).

Ardışık ekstraksiyon için en çok kullanılan ve uygulanan prosedür, Tessier (1979) tarafından önerilendir. Bu prosedürde elementler beş jeokimyasal fraksiyona bölünmüştür. Bu fraksiyonlar değişebilir, karbonatlar (asitte çözünebilir), Fe ve Mn oksitler (indirgenebilir), organik madde (oksitleyici) ve artakalan kısımdan oluşur. Sınıflandırma yapılmasının amacı her kısım için farklı reaktif kullanımıdır.

Ardışık ekstraksiyonun, tek basamaklı ekstraksiyona olan esas üstünlüğü, faz türlemesinin geliştirilmesidir. İyi hazırlanmış ardışık ekstraksiyon şema kombinasyonu ve elde edilen sonuçların türleme (speciation) çalışmaları çevredeki eser element transferine bir bakış açısı verecektir (Şekil 1.1).

Topraktaki alınabilir eser element form ve konsantrasyonlarının tespiti için çok sayıda ekstraksiyon yöntemi önerilmiştir. Fakat bitkiler tarafından bu elementlerin alınabilirliği toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinden başka iklimsel faktörler ve bitki türü gibi birçok değişkene bağlıdır. Bundan dolayı değişen toprak, iklim ve bitki koşullarında sadece bir kimyasal metodun uygulanması mümkün değildir. Belli şartlardaki topraklarda bir elementin türlemesi (speciation) için geçerli olan kimyasal ekstraksiyon şartları başka bir element ve başka toprak şartlarında geçerli olmayabilir (Yaman, 2000; Adriano, 2001; Gleyzes vd., 2002; Quevauviller, 2002; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007; Rao vd., 2008; Bakırcıoğlu, 2009; Kaplan ve Yaman, 2009; Akkuş vd., 2013). Örneğin EDTA ile asitli topraklarda, EDDHA ile ise kireçli topraklarda sırası ile 2.4 ve 2 kat daha fazla Fe ekstrakte edilir (Wallace ve Hemaidan, 1962).

Yukarıdaki örnekten de görüldüğü gibi metallerin topraklardaki konsantrasyon ve formları toprağın mineral yapısı ve fizikokimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır. Çalışmada bu tür farklılıklar Gaziantep topraklarında bazı elementler için tespit edilmiştir (Bölüm 4.5). Bu bakımdan her bir elementin topraklardaki durumu ayrı başlıklar altında yorumlanmıştır.



Şekil 1.1 Topraktaki ağır metal ekstraksiyonunda tekli ve ardışık ekstraksiyon uygulamalarının karşılaştırılması (Rao vd., 2008)

1.4 Topraklarda Eser Elementler

Toprakta eser elementlerin sadece küçük bir kısmı bitkiler için gereklidir. Eser elementlerin mobilitesi ve availabilitesi (elde edilebilirliği) ve formları toprağın fizikokimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır (Adriano, 2001; Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

1.4.1 Mangan

Toprak profilinde mangan adsorpsiyonu eser elementlere göre nispeten daha karmaşıktır. Çünkü pH-Eh özelliklerine bağlı olarak çözünmez oksitler oluşturur.

Bu, adsorpsiyon reaksiyonları hakkında oldukça yetersiz bilgiler verir. Ancak, Mn biyoyararlanımı ve bitki alımı üzerine pH-Eh'nin etkisi ile ilgili veriler elde edilmiştir (Adriano, 2001).

Mn'nin adsorpsiyonu, toprak pH'sının yanı sıra diğer toprak özelliklerinden de etkilenir. A₂ (29-45 cm) üzerindeki A₀ yüzeyinin (0-4 cm) yüksek adsorpsiyon kapasitesi, daha yüksek KDK'ya ve bu toprağın daha yüksek OM ve amorf Fe-oksit içeriğine bağlıdır. Mangan, kil mineralleri tarafından güçlü bir şekilde adsorbe edilebilir ve artan pH ile kaolinit, illit ve bentonit tarafından değiştirilemez bir şekilde tutulan miktarı artar. İllit ve bentonit mineralleri nemli ve kuru koşullarda önemli miktarlarda Mn'yi sorbe eder. Toprağın Mn'ı sorbe etmesi, Mn'nin yükseltgenme basamağı, toprağın fizikokimyasal parametreleri, toprağın nemi ve sıcaklığı gibi şartlara bağlıdır (Adriano, 2001).

Manganın topraktaki formları I, II, III, IV, VI ve VII yükseltgenme basamaklarında bulunur. Mangan en kararlı bileşiklerinde II, IV, VI ve VII değerliklerindedir. Küçük değerlikli oksitler (MnO ve Mn₂O₃) bazik, daha yüksek değerlikli oksitleri ise asidik karakterlidir. Manganez mineralleri geniş çapta dağılmıştır; en yaygın olarak oksitler, karbonatlar ve silikatlar bulunur. Mn (II) asit çözeltilerde, MnO₂ ise O₂ varlığında alkali çözeltilerde çok karardır. Mn²⁺ iyonu diğer eser metal iyonları kadar ligandlarla güçlü kompleks oluşturamaz (Adriano, 2001).

Mn bileşikleri toprağın çok önemli bileşenleridir. Çünkü bu metal bitki beslenmesinde temel bir etken olup toprağın mikrobiyal aktivitesini kontrol eder. Mn'nin topraklardaki hareketliliği büyük ölçüde pH ve redoks potansiyeline bağlıdır. Matematiksel modeller vasıtasıyla tahmin edilen Mn çözünürlüğü, topraktaki gerçek Mn hareketliliğine karşılık gelmez. Çünkü topraktaki Mn davranışını etkileyen çok sayıda faktörden söz edilebilir. Topraktaki Mn'in çözünürlüğü çok önemlidir. Çünkü bitki beslemesi için gerekli olan miktarlar topraklarda çözünebilir Mn türlerinden karşılanabilir. Bazı toprak faktörleri, bitkilerde Mn seviyelerini etkiler. Abiyotik ve biyotik toprak parametreleri arasında kök sızıntıları ile kompleks oluşumu ve Fe oksitleri ile çapraz etkileşimler önemli rol oynar (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Mangan'ın katyonik ve anyonik formları aşağıda verilmiştir:

Katyonik formlar: Mn^{2+} , $MnOH^+$, $MnCl^+$, $MnHCO_3^+$, $Mn_2(OH)_2^{2+}$, Mn_2OH^{3+}

Anyonik formlar: MnO_4^- , $HMnO_2^-$, $Mn(OH)_3^-$, $Mn(OH)_4^{2-}$

Mangan redoks aktif bir metal olduğundan dolayı hem jeokimyasal, hem de biyolojik süreçlere aracılık eder. Bu nedenle Mn'nin yükseltgenme basamağı topraklardaki biyoyararlanımını oldukça etkiler. Hem indirgeme ve hem de yükseltgeme özelliklerini birlikte bulunduran mangan oksit bileşikler bazı eser elementlerin topraktaki hareketliliğini artırabilir. Bu nedenle Mn, çökme/çözünme süreçleri aracılığıyla eser inorganik kirleticilerin hareketliliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Hem Mn, hem de Fe oksitleri, dünya yüzeyinin mikrobiyal metabolizmasında anaerobik terminal elektron alıcıları olarak görev yapabilen bileşikler olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle son zamanlarda mikroorganizmaların Mn döngüsünde önemli bir rol oynadığı fark edilmiştir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Diğer mikro besinlerde olduğu gibi, topraklardaki Mn'nin bitkiler için yararlı türlerini belirleyebilen genel bir metot yoktur. Topraklardaki toplam Mn, elementin biyoyararlanımının (bitkiler için yararlı veya hareketli) güvenilir bir belirleyicisi olamaz. Bu amaçla, çeşitli ülkelerde kullanılan yöntemler büyük ölçüde bitki türlerine ve toprağın özelliklerine bağlıdır. Toprak faktörleri arasında, pH değeri uygun bir ekstraktör seçiminde önemli bir rol oynar (Adriano, 2001).

Suda çözünür ve değiştirilebilir Mn, potansiyel toksisiteyi ve alımı tahmin etmek için kullanılabilir. Değiştirilebilir Mn'nin, bitkilerin Mn alımı ile yakından ilişkili olduğu gösterilmiştir ve genel olarak bitkilerdeki Mn eksikliğinin ortaya çıkması ile yakından ilişkilidir (Adriano, 1986). Toprakta kolayca indirgenebilen (1 N NH_4OAc , pH 7'de % 0,2 hidrokinon ile belirlenebilir) Mn seviyesi, birkaç yıl boyunca bitkiler için yararlı olan Mn ile ilgili değerlendirmeler yapmak için kullanılmıştır (Sherman vd., 1942; Leeper, 1947; Jones ve Leeper, 1951). Değişik şelatlama reaktifleri, özellikle DTPA son zamanlarda daha popüler hale gelmiştir (Lindsay ve Norvell, 1978). Ekstrakte edilebilir Mn için toprak testlerinin, toprak özelliklerine ve bitki faktörlerine olan duyarlılığı, çeşitli araştırmalardan elde edilen farklı sonuçlarla tespit edilmiştir. Yaygın olarak kullanılan iki yöntemle (suda çözünür ve NH_4OAc ile

ekstrakte edilebilir) topraktan ekstrakte edilen Mn seviyeleri ile kırmızı barbunya, Fransız fasulyesi ve bezelye dokusundaki Mn seviyeleri arasında iyi korelasyonlar bulunduğu bildirilmiştir. Bununla birlikte, ekstrakte edilebilir fraksiyon ve bitki tepkisi arasındaki ilişkilerin değişken olduğu rapor edilmiştir. Genel olarak, ekstrakte edilebilir Mn, soya fasulyesi ve küçük taneler için gübreleme işlemine ürünün tepkisini anlamak amacıyla, birçok çalışmada kullanılmıştır (Sims ve Johnson, 1991).

ABD'deki çoğu toprak test laboratuvarlarında, Mn'in biyoyararlanımını belirlemek için asidik ekstraktantlar (örneğin Mehlich-1, Mehlich-3, 0,1M HCl veya 0,03M H₃PO₄) kullanılmıştır. Toprak faktörleri arasında toprağın pH değeri, uygun bir ekstraktant seçiminde önemli bir rol oynar. Örneğin, asidik Güneydoğu ABD toprakları için, pH'sı 4,8 olan topraklarda yetişen bitkiler için yararlı Mn'ı tespit etmek için saf su uygun iken, pH değerleri 5,8-6,8 arasında olan topraklar için yararlı Mn'ı tespit etmek için ise DTPA'nın en iyi reaktif olduğu tespit edilmiştir (Shuman ve Anderson, 1974). Topraklardan ekstrakte edilen Mn miktarı ile bitkilerde bulunan Mn miktarı arasındaki korelasyonlar toprağın pH değerine bağlı olduğundan, tahmin denklemleri toprağın pH değerini içermelidir (Randall vd., 1976; Salcedo vd., 1979b).

1.4.2 Demir

Demirin kolayca çözünebilen ve değiştirilebilir fraksiyonlarının içeriği, toplam demir içeriğiyle karşılaştırıldığında çok düşüktür. Ardışık ekstraksiyon yöntemleri kullanıldığında, kolayca çözünebilen Fe türleri, toplam Fe'in % 0,01-0,1 aralığını, değişebilir ve değiştirilebilir Fe türlerinin ise toplam Fe'in % 0,05-0,21 aralığını oluşturduğu belirtilmiştir (Kabala ve Wilk 2004). Toprak çözeltilerinde yaygın olarak görülen iyonik Fe türleri şunlardır (Kabata-Pendias ve Sadurski 2004):

Katyonik formlar: Fe²⁺, FeCl⁺, Fe(OH)₂⁺, FeH₂PO₄⁺

Anyonik formlar: Fe(OH)₃⁻, Fe(SO₄)₂⁻, Fe(OH)₄²⁻

Atık sularıyla kirlenmiş topraklarda hem abiyotik, hem de biyotik faktörler Fe³⁺'ün Fe²⁺'ye indirgenmesine neden olabilir. Böylece topraktaki hareketli Fe formlarının konsantrasyonları artar. Asit yağmurları, asit gübreleri, yüksek organik madde girdisi gibi bazı antropojenik faktörler de çoğu toprakta Fe hareketliliğini arttırabilir.

Jeokimyasal ve pedo-kimyasal olaylara bağı olan Fe hareketliliği, Fe döngüsü ile önemli ölçüde değişebilir (Zonn 1982).

Çoğu toprak koşulunda Fe hareketliliği düşük olmasına rağmen Fe, hareketli organik kompleksler ve şelatlar oluşturma eğilimi gösterir. Bu bileşikler, toprak tabakaları arasındaki Fe göçünden ve Fe'nin toprak profillerinden süzdürülmesinden büyük ölçüde sorumludur ve Fe'nin bitki kökleri tarafından alınmasında önemlidirler (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Bazı mahsul bitkileri için topraklarda Fe eksikliği alanları nispeten yaygındır. Ancak bu Fe eksikliği çoğu zaman topraktaki çözünebilen Fe formlarının düşük konsantrasyonlarına bağlanabilir. Fe eksikliği olan topraklar genellikle kurak iklimin hakim olduğu yerlerde olur. Aynı zamanda kireçli, alkali veya diğer özel topraklarda yetişen bazı bitkilerde genelde Fe eksikliği görülebilir. Nemli iklim bölgelerindeki asidik topraklarda Fe eksikliği görülmez (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Bitkilerde demir eksikliğini tespiti için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Ancak hala bitkilerde Fe seviyelerini değerlendirmek için uygun yöntemler bulunmamaktadır (Mortvedt vd., 1991). DTPA ve EDTA gibi şelatlama reaktifleri bitkilerdeki Fe'nin seviyelerini veya eksikliğini tespit etmek için sıklıkla önerilmektedir. Fakat Kreij vd. (1996) kullanılan bütün ekstraksiyon reaktiflerinin (H_2O ve $CaCl_2$ de dahil olmak üzere) bitki çözeltilerinden tayin edilen Fe seviyeleri ile test bitkilerindeki Fe seviyeleri arasındaki korelasyonların zayıf olduğunu rapor etmişlerdir. Houba vd. (1999) 0,01 M $CaCl_2$ çözeltisinin bu amaç için nispeten uygun sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Bu araştırmacılar ekstraksiyon sonrasında 0,01 M $CaCl_2$ çözeltisinden tayin edilen Fe seviyeleri ile bazı bitkilerin Fe seviyeleri arasında kısmen doğrusal korelasyonlar tespit etmişlerdir.

Demir, kirleticilerin etkisiz hale getirilmesi (çevresel iyileştirme) için mükemmel bir yapı arz etmektedir. Çünkü güçlü ve toksik olmayan bir indirgendir ve inorganik kirletici maddelerin çökeltilmesi ve tutulmasında etkilidir (Kaplan vd., 2002). Demir oksit ve diğer bazı Fe bileşikleri ağır metallerin immobilizasyonunda etkili olduğundan, ağır metaller ile kirletilmiş topraklar için demir oksit bileşikleri önerilmiştir. Mench vd. (1998) tarafından önerilen yönteme göre Fe ve Mn oksitler, çözelti ortamındaki birçok eser elementi adsorplama ve sıkı bir şekilde tutabilme özelliğine sahiptir.

Demirin jeokimyası karasal ortamda çok karmaşık olup büyük ölçüde fizikokimyasal koşullara bağlıdır. Demir kimyasal olarak çok reaktiftir. Bu yönüyle diğer bazı metallere özellikle Co ve Ni'ye benzer. Fe davranışları ayrıca O, S ve C döngüsüyle yakından ilişkilidir. Değişken çevre koşullarında Fe çeşitli özellikleri ortaya koymaktadır; bu özellikleri siderofilik, kalkopik veya litofilik olabilmektedir. Yerkabuğunun kabuk yüzeyinin yakınında oluşan minerallerin çoğunda Fe, ferrik (Fe^{3+}) iyonu olarak bulunur, oysa daha derin kayalarda Fe^{2+} iyonu baskındır. Yerküre kabuğunun yüzeyinde meydana gelen iki adet Fe döngüsü vardır: (1) Eksojenik olaylar: yerkabuğunun yüzeyinde meydana gelen su ve havadaki olayları içerir (2) Endojenik olaylar: Dünya yüzeyinin altında yer alan olaylar örneğin erime, metamorfizma gibi jeolojik süreçleri içerir. Belli başlı Fe cevheri mineralleri toprakta meydana gelenler de dahil olmak üzere demir oksitleri (örneğin hematit) veya hidratlanmış demir oksit (goetit) ve çeşitli dimorf minerallerdir. Ayrıca önemli Fe mineral yatakları siderit, $FeCO_3$ gibi diğer Fe minerallerinden (pirit, FeS_2 ; ve ilmenit ($FeO.TiO_2$)) oluşabilir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Fe'in ayrışma süreçleri, büyük ölçüde Eh-pH sistemine ve Fe bileşiklerinin yükseltgenme basamağına bağlıdır. Fe'nin davranışını düzenleyen genel şartlar şunlardır; (1) Fe'nin çökmesini arttıran yükseltgenme ve alkali şartlar, (2) Fe bileşiklerinin çözünürlüğünü (veya mobilizasyonunu) teşvik eden indirgenme ve asidik şartlardır. Fe'in, yükseltgenme-indirgenme olaylarına katılması ile ilgili jeokimyasal olaylar karmaşıktır. Bu karmaşık olayların sonucunda çok sayıda Fe-oksit, Fe-hidroksit türleri oluşur. Amorf Fe bileşikleri çeşitli kation ve anyonların reaksiyonlarına katılan geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Organik ligandlara sahip demir kompleksleri, metallerin çökme-ayrışma süreçleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Farklı jeokimyasal ve pedokimyasal ortamlarda çeşitli hümik ve hümik olmayan organik bileşikler Fe hareketliliğine katılmaktadır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

1.4.3 Kurşun

Toprak profilinde kurşun dağılımını pedojenik süreçler, iklimsel ve topografik etkiler ve mikrobiyal aktiviteler etkileyebilmektedir. Genel olarak, Pb toprak yüzeyinde, çoğunlukla en üst kısımlardaki birkaç santimetre içinde birikir ve derinliklerde azalır. Araştırmacılar, yüzeydeki bu birikimin nedeninin antropojenik kaynaklardan ziyade bitkilerin topraktaki dönüşümü nedeniyle yüzeyde biriken organik maddeye bağlı

olduğunu belirtmişlerdir. Antropojenik kökenli Pb, genellikle yüzey tabakaları üzerinde benzer şekilde birikir, ancak bazı durumlarda daha derin katmanlara da göç edebilir. Ayrıca, Rains (1975) otlak ekosistemlerinin toprak profillerinde Pb'un OM (organik madde) ile birlikte çözündüğünü bu nedenle de yakın ilişkilerin olduğunu belirtmiştir. Benzer şekilde Andersson (1977) orman ekosistemlerinin profillerinde Pb ve OM arasında yakın ilişkiler tespit etmiştir. Yine Elsokkary vd., (1995), Mısır Nil Deltası'nda kirlenmiş topraklarda yüzey toprağın, yüzey altı toprağa göre oldukça yüksek seviyelerde Pb içerdiğini gözlemlemişlerdir.

OM'nin (organik madde) Pb'a olan kuvvetli afinitesi nedeniyle, Pb'un toprak yüzey tabakalarında birikmesi beklenebilir. Örneğin, otomobil emisyonlarından toplanan Pb'un tamamı, toprak profilinin birkaç santimetre yüzeyinde kalmıştır. (Page ve Ganje, 1970; Milberg vd., 1980; Chalabi ve Hawker, 2000). Chang vd. (1984), 6 yıl boyunca sürekli olarak belediye kanalizasyon çamurunu topraklara uygulandıktan sonra Pb'un 0-15 cm arasındaki toprakta % 90'dan daha büyük oranlarda biriktiğini tespit etmişlerdir. Ancak toprak profilinin 30 cm altında, ağır metal içeriğinde istatistiksel olarak anlamlı bir artış tespit edemediklerini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Williams vd. (1984) atık çamur uyguladıkları topraklardaki (0-20 cm derinlikte) Pb, Cd ve Cu metallerinin hareketli formlarının alttaki derinliklerde sınırlı olduğunu saptamışlardır.

Kurşunun toprak bileşenlerine adsorpsiyonu genellikle Langmuir veya Freundlich izotermine uygundur. Griffin ve Au (1977) toprakta adsorplanan Pb seviyeleri (0-1200 ppm) ile kil miktarları arasında adsorpsiyon izotermine Langmuir'inkine uyduğunu belirtmişlerdir. Soldatini vd. (1976), toprakların Pb adsorpsiyonunun, geniş bir konsantrasyon aralığında Langmuir veya Freundlich izotermine uyduğunu saptamışlardır. Araştırmacılar yaptıkları istatistiksel analizler ile OM ve kilin, Pb adsorpsiyonuna katkıda bulunan baskın bileşenler olduğunu gösterirken, Mn-oksitleri gibi diğer adsorpsiyon fazlarının etkisinin de ihmal edilebilir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Santillan-Medrano ve Jurinak (1975), kireçsiz topraklarda Pb'un çözünürlüğünün, pH değerine bağlı olarak $Pb(OH)_2$ ve kurşun-fosfat bileşikler tarafından kontrol edildiğini rapor etmişlerdir. Kireçli topraklarda $PbCO_3$ önem kazanabilir (Sposito vd., 1982; Elkhatib vd., 1991).

Diğer durumlarda, Mn ve Fe oksitleri topraklarda Pb adsorpsiyonu üzerinde baskın bir rol oynayabilir. McKenzie (1980), çeşitli eser elementlerin sentetik Mn ve Fe oksitleri tarafından adsorpsiyonunun ölçülmesinde Mn oksitleri tarafından Pb adsorpsiyonunun Fe oksitlerinkinden 40 kat daha fazla olduğunu ve Pb'un diğer metallerden (Co, Cu, Mn, Ni ve Zn) daha güçlü bir şekilde adsorbe olduğunu belirtmiştir. Bu durum, topraktaki Mn-oksitlerde Pb'un toplanmasıyla ilgili daha önceki bulgularla tutarlıdır (Taylor ve McKenzie, 1966; Norrish, 1975). Mn-oksitleri tarafından kurşunun bağlanması üç olası mekanizma ile açıklanabilir: (1) Kuvvetli spesifik adsorpsiyon, (2) Mn-oksitlerine karşı Pb'nin özel bir afiniteye sahip olabilmesi (Mn-oksitlerin Co için olan affinitesi gibi) (McKenzie, 1970, 1975) (3) Koronadit ($Pb(Mn_4^{+6}Mn_3^{+2})O_{16}$) gibi bazı spesifik Pb-Mn mineralinin oluşumu. Su sistemlerinde (örneğin akarsular) Pb, sulu Fe-oksit üzerindeki adsorpsiyonundan dolayı partikülata formda taşınabilmektedir (Erel vd., 1991). Çözünmez OM'yi içeren reaksiyonlar, Pb'nin toprak tarafından adsorpsiyonunda baskın rol oynayabilir. Bu durumda, $PbCO_3$ olarak çökme ve sulu oksitler üzerinde adsorpsiyonu ikincil öneme sahip olur (Zimdahl ve Skogerboe, 1977). Toprak OM'si spesifik adsorpsiyon reaksiyonları yoluyla Pb'u hareketsiz kılabilirken, Pb'un mobilizasyonu da DOC (çözünmüş organik karbon) veya fulvik asitlerle kompleksleştirilerek kolaylaştırılabilir (Stevenson ve Welch, 1979; Saar ve Weber, 1980; Pinheiro vd., 1999). Bittel ve Miller (1974) tarafından saf kil sistemleri (montmorillonite, illit ve kaolinit) kullanılarak yapılan rekabetçi adsorpsiyon verileri, Pb^{2+} 'nin tercihen Ca^{2+} üzerinde adsorbe edildiğini göstermektedir.

Farklı fizikokimyasal özellikleri nedeniyle, metaller toprak bileşenlerine emilim için afinitelerine göre değişirler. Genel olarak, Pb; silikat killer, turba ve Fe oksitler alışılmış topraklara en güçlü afiniteye sahiptir. Örneğin, bazı topraklarda aşağıdaki afinite sıralaması gözlemlenmiştir; $Pb > Cu > Ni \geq Cd = Zn$ (Basta ve Tabatabai, 1992a,b). Aynı şekilde Sauve vd. (2000), ferrihidrat, doğal oksitler, topraklar ve OM için Pb'nin adsorpsiyon afinite sıralamasını ferrihidrat > doğal oksitler > topraklar > OM şeklinde önermişlerdir.

Kurşunun fosfatlarla kompleks oluşturması biyoyararlılığını veya hareketliliğini etkileyen çok önemli etkidir. Serbest Pb^{2+} iyonları ile karşılaştırıldığında, Pb-kompleks formlarının biyoyararlılığının daha düşük olduğu kabul edilmektedir. Kurşun fosfatlar oldukça karardır ($Pb_2(PO_4)_3$ için $K_{sp} = 1,0 \cdot 10^{-57}$). Toprak-yüzey

koşullarında Pb-fosfatların çözünürlükleri Pb'un oksit, hidroksit, karbonat ve sülfatlı bileşiklerinden daha düşüktür (Ruby vd., 1994).

Çoğu eser elementte olduğu gibi, topraktaki toplam Pb'da genellikle biyoyararlanım için iyi gösterge değildir. Bu nedenle ancak, ekstrakte edilebilir Pb seviyeleri bitki tarafından alınabilir Pb için belirleyici olabilir. Bitkiler için biyoyararlı olan Pb'u tahmin etmek için birçok ekstraktant (HCl, HNO₃, NH₄OAc, CaCl₂ ve bazı organik asitler gibi) kullanılmıştır. Bitkiler için biyoyararlı olan Pb'u doğru tespit etmek özütleyici türü, toprağın fizikokimyasal özellikleri (özellikle pH) ve bitki türü gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Misra ve Pandey (1976)'e göre dört ekstraktan ile (Grigg reaktifi ,HCl, EDTA ve NH₄OAc) Pb ekstre edebilme sıralaması Grigg reaktifi> 0,1 N HCl >0,02 M EDTA> 1 N NH₄OAc şeklindedir.

Hem Grigg reaktifi, hem de NH₄OAc ekstraktantları, buğdaydaki Pb konsantrasyonları ile anlamlı korelasyon göstermiştir. Benzer şekilde, HCl, DTPA ve Chelex reçinesi ekstraksiyonları buğday bitkisindeki Pb konsantrasyonları ile önemli korelasyonlar gösterirken, CaCl₂ için bu korelasyonun olmadığı tespit edilmiştir (Lee ve Zheng, 1994). Pb alımının öngörülebilirliği ayrıca önemli oranda bitki türüne de bağlıdır. Örneğin, bitkilere yarayışlı Pb'u tespit etmek için kullanılan ekstraktantlar arasında sadece 1 N HNO₃'ün maruldaki Pb konsantrasyonları ile anlamlı korelasyonlar verdiği, 1 N NH₄OAc, 0,10 N HNO₃ ve 0,01 N HNO₃'ün ise, yulaf sürgünlerinde Pb ile anlamlı korelasyonlar verdiği bildirilmiştir (John, 1972).

Topraklardaki bitkiye yarayışlı Pb konsantrasyonlarını tespit etmek için yaygın olarak NH₄HCO₃-DTPA çözeltisi kullanılmaktadır. Bu çözeltideki Pb konsantrasyonları ile marul ve ıspanak bitkileri tarafından alınan Pb konsantrasyonları arasında güçlü bir korelasyon (r = 0,95) olduğu belirtilmiştir (Boon ve Soltanpour, 1992).

Topraklardaki Pb'un ekstrakte edilebilirliği, çeşitli toprak özelliklerinden etkilenir. Yüksek pH değerine sahip olan topraklarda ekstre edilebilir Pb konsantrasyonları daha düşüktür seviyelerdedir (Misra ve Pandey, 1976). Ayrıca, yüksek fosfat (MacLean vd., 1969) ve yüksek OM ya da kil içeriğine sahip topraklarda da (Scialdone vd., 1980) ekstrakte edilebilir Pb konsantrasyonları düşük seviyelerdedir.

1.4.4 Kadmiyum

Toprak profilinde kadmiyum oldukça hareketsizdir. Bir İskoç toprak profili incelemesi sonucuna göre, Zn gibi Cd'un da, temel magmatik kayaçlar üzerinde oluşan topraklardaki seviyelerinin diğer kayaçlardan oluşan topraklardaki seviyelerinden biraz daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Berrow ve Mitchell, 1980). Ayrıca kirlenmiş topraklar toprak profilinde Cd'un genel hareketsizliğini de gösterir. Maden eritme işlemleri ile kirlenmiş olan toprakların 30-40 cm derinliklerinden alınan örneklerdeki Cd konsantrasyonlarının civar yerlerin temiz toprak örneklerinin seviyelerine yakın olduğu tespit edilmiştir (John vd., 1972; Kobayashi, 1979). Çamurlu topraklara, 12 yıllık bir süre boyunca 84 ton/ha kanalizasyon çamuru uygulamasının ardından hemen hemen tüm Cd miktarları, toprağın 20 cm yüzeyinde kalmıştır (Andersson ve Nilsson, 1972). Başka çalışmalarda McGrath ve Lane, (1989), Dowdy vd., (1991), Yingming ve Corey, (1993) uzun vadede tarım topraklarında atık çamurların uygulanmasından sonra topraklardaki Cd'un hareketliliğinin önemsiz oranlarda olduğunu teyit etmişlerdir. Bunun, çamur OM'sine ve Cd üzerindeki sekestrasyon (*sequestration*; alıkoyma) etkisine bağlı olup olmadığı tartışmalıdır.

Topraklarda biyoyararlı kadmiyum seviyelerinin tespiti için çeşitli kimyasal ekstraktantlar denenmiştir. CdCl₂ ile işleme tabi tutulmuş topraklarda 1 N NH₄OAc ile ekstrakte edilen toprak çözeltilerindeki Cd ile bitkilerdeki (turp ve marul) Cd konsantrasyonları arasında anlamlı bir ilişki tespit edilmiştir. Ancak böyle bir ilişki 1 N HCl ve 1 N HNO₃ çözeltileri için tespit edilememiştir (John vd., 1972).

NH₄OAc ile ekstrakte edilen Cd, değiştirilebilir formda olduğu gibi kabul edilirken, topraklardan HCl ve HNO₃ çözeltileri ile ekstrakte edilen Cd konsantrasyonlarının, toplam Cd konsantrasyonları ile yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Benzer şekilde, NH₄OAc çözeltisinden ekstrakte edilen toprak çözeltilerindeki Cd konsantrasyonları ile yulaftaki Cd konsantrasyonları arasında da doğrusal ilişkiler tespit edilmiştir (Andersson ve Nilsson, 1974; Haghiri, 1974).

Dokuz farklı ekstraktantı değerlendirirken, 0,5 N HOAc, regresyon denkleminde toprak pH'sı eklendiğinde, bitkide kullanılabilir Cd'u tahmin etmek için en iyi ekstraktant olduğu bildirilmiştir (Haq vd., 1980). Yedi çeşitli ekstraktant kullanılarak, turp içindeki Cd konsantrasyonu ve ekstrakte edilebilir Cd arasındaki en

önemli ilişki, tamponlanmamış 1 N NH_4NO_3 çözeltisinden elde edilmiştir (Symeonides ve McRae, 1977). 1 N NH_4NO_3 çözeltisinin daha yüksek verimliliği, toprağın doğal nötral pH değerlerinin korunmasındaki kabiliyetinden kaynaklanmıştır. Bu da Cd fitoavabilitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Norveç'te endüstriyel olarak kirlenmiş toprakların test edilmesinde ise ekstraktant olarak 1.0 N HNO_3 çözeltisinin seçilmesi önerilmiştir (Lag ve Elsokkary, 1978). Kanada'nın Ontario eyaletinde kirlenmiş topraklarında, Cd'nin değiştirilebilir, kompleks ya da HNO_3 'te çözünebilir fraksiyonları veya bu üç fraksiyonun toplamı, bitkiler tarafından alınan Cd konsantrasyonunu tahmin etmede kullanılmıştır (Soon ve Bates, 1982). Araştırmacılardan bir grup, bitkideki Cd seviyelerini tahmin etmek için uygun bir ekstraktant olarak 0,1 N HCl'yi kullanmışlardır (Jones vd., 1973; Takijima vd., 1973). Başka araştırmacılar ise bu amaçla DTPA ekstraksiyon çözeltisini kullanmışlardır (Street vd., 1978; Bidwell ve Dowdy, 1987). Benzer şekilde, DTPA'nın tütün ve fıstık için öngörülen Cd konsantrasyonlarının, Güneydoğu Amerika'da yaygın olarak kullanılan Mehlich-3 ekstraksiyon çözeltisinden daha uygun olduğunu belirtmişlerdir (King ve Hajjar, 1990). Ayrıca, dört toprak testinin değerlendirilmesinde, bitki ürünündeki Cd konsantrasyonlarını tahmin etmede, 0,005 M DTPA'nın, 0,05 M CaCl_2 , 1 M NH_4NO_3 ve 0,05 M EDTA'dan daha üstün olduğu kanıtlanmıştır (Jackson ve Alloway, 1991). Başka bir örnekte, 0,1 M CaCl_2 ekstraksiyonu ile yüzey toprağındaki (0-20 cm) toprak Cd ve tarlada yetiştirilen soya fasulyesi tohumunun Cd içeriği arasında oldukça anlamlı doğrusal ilişkiler elde edilmiştir (Bell vd., 1997). Ancak, yer fıstığı çekirdeğinin Cd ve 0.1 M CaCl_2 ile ekstre edilen toprak Cd arasında anlamlı bir ilişki bulunmamıştır. Bu durum, daha duyarlı olan soya fasulyesi ile Cd birikimindeki türler arası varyasyonları gösterir. Cd'un kültür bitkilerine olan biyoyararlanımının, toprağın toplam Cd içeriğinden ziyade, uygun ekstraktantlar kullanılarak daha doğru bir şekilde tahmin edilebileceği bildirilmiştir (Adriano, 2001).

1.4.5 Bakır

Toprak profilinde bakır genellikle hakim jeolojik formasyonlar ve diğer doğal faktörlere bağlıdır. Toprak profilindeki toplam ve ekstrakte edilebilir Cu'nın seviyesi ve dağılımının, toprakların oluştuğu ana kayaç tipi ve diğer toprak özellikleri ile değişmesi beklenebilir. Cu ile toprak bileşenleri arasında kompleksleşme, sorpsiyon,

adsorpsiyon, kemisorpsiyon gibi olayların biri ya da bir birkaçı hakim olabilir (Adriano, 2001).

Çoğu mineral toprakta Cu, kil-metal-organik kompleks olarak bağlanabilir. Çünkü bu topraklarda OM, kile sıkı bir şekilde bağlıdır. Yüksek topraklar yüksek oranda OM içerdiğinde, adsorpsiyon çoğunlukla organik yüzeylerde meydana gelir. Dolayısıyla, toprakta normal olarak bulunan Cu için, özellikle OM'ye özel adsorpsiyonun, toprak çözeltisindeki Cu konsantrasyonunun kontrol edilmesinde, spesifik olmayan adsorpsiyondan (yani, katyon değişim prosesi) daha önemli bir süreç olduğu görülmektedir. Gerçekten de, sorpsiyon izotermi, toprağın kil fraksiyonu ile ilişkili olarak OM üzerine Cu'nun tercihli adsorpsiyonunu göstermiştir (Wu vd., 1999).

Bu da Mn oksit ve OM'nin Cu^{2+} 'yi topraklarda değiştirilemez bir formda bağlama olasılığının yüksek olduğunu göstermektedir. Pb^{2+} ve Cu^{2+} olası istisnalar ile birlikte, Fe ve Al oksitler ve oksihidroksitler üzerindeki tüm geçiş metallerini kuvvetli bir biçimde adsorbe ederler (McBride, 1981). Genel olarak, topraklar için metal afinitesi şu sırayı takip eder: $Pb > Cu > Zn = Cd \geq Ni$ (Basta ve Tabatabai, 1992; Harter, 1983). Toprakların Cu sorpsiyon kapasitesi büyük oranda katyon değişim kapasitesine (KDK) bağlıdır, bunu topraktaki OM, Fe ve Mn oksitlerinin miktarları yakından takip edebilir. Bununla birlikte, OM tek başına toprağın sorpsiyon kapasitesinin iyi bir göstergesi olmayabilir (Harter, 1979; Kuo ve Baker, 1980).

Stevenson ve Fitch (1981) topraklarda, Cu-OM komplekslerinin oluşumunun etkilerini aşağıda özetlemektedir: (1) Toprak çözeltisindeki Cu konsantrasyonu, kil-humus kompleksi yoluyla veya hümitik asitlerle çözünmeyen komplekslerin oluşumu yoluyla azaltılabilir. Çözünebilir ligandlar, Cu'nun katı fazlı formlarının çözünmüş formlara dönüştürülmesinde büyük önem taşıyabilir; (2) Yüksek pH değerlerine sahip topraklarda, kompleksleşme, Cu'nun çözünmüş formlardaki devamlılığını destekleyebilir; (3) Aşırı Cu varlığında, kompleksleşme Cu^{2+} konsantrasyonunu toksik olmayan seviyelere indirebilir; (4) Doğal kompleksleştirici ajanlar (yani, hümitik ve fulvik asitler), topraklarda Cu'nun taşınması ve hareketliliğine dahil olabilir.

Yukarıdaki tartışmalardan anlaşılmaktadır ki, OM, Cu kimyasında çift taraflı bir rol oynar; (1) Cu'nun hareketliliğini azaltması; OM Cu'nun hareketliliğini azaltan özgül bir adsorpsiyon bölgesine (partikül OM olarak) sahiptir, (2) Cu'nun hareketliliğini

artırması; OM, alkali pH değerlerinde Cu'nun topraktaki çözünürlüğünü arttıran doğal ajan olarak (çözünür OM olarak) rol oynar.

Cu'nun topraklar ve toprak bileşenleri üzerine sorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich izotermine benzemektedir (Adriano, 1986; Harter, 1991). Langmuir izoterm analizlerinden, montmorillonit yüzeyinin, Cu için üç tip adsorpsiyon alanı sağladığı tespit edilmiştir (Takahashi ve Imai, 1983).

- I. Cu^{2+} , topraklarda Cd^{2+} 'dan çok daha güçlü bir şekilde adsorbe edilir. Böylece Cd^{2+} 'nin toprak profilinde Cu^{2+} 'dan daha hareketli olması muhtemeldir.
- II. Toprak çözeltileri, genellikle bu ağır metallerin en az çözünebilir mineral fazlarına göre doymuştur. Bu da çökeltmenin yüzey topraklarında metal çözünürlüğünü kontrol etmediğini gösterir.
- III. Ca^{2+} gibi rakip iyonlar Cd^{2+} için adsorpsiyon dengesini ciddi bir şekilde değiştirir. Cu^{2+} üzerinde daha az etkiye sahiptir. Bu da iyon değişiminin Cd^{2+} adsorpsiyonundan sorumlu olduğunu gösterir. Fakat Cu^{2+} daha spesifik olarak bağlanabilir.
- IV. Düşük pH'lı topraklar, Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'yi çözeltiden çıkarmada, nötr topraklara veya kalsiyum karbonat içeren topraklara kıyasla daha az etkilidir.
- V. Cu^{2+} 'nın çözünür metal-organik kompleksleri, toprak çözeltilerindeki Cd^{2+} 'dan daha yaygındır. Ancak asidik topraklar, bu çözünebilir komplekslerin oluşumuna dair daha az kanıt gösterir.

Asidik topraklarda, OM'deki fonksiyonel grupların büyük bir kısmı protonlar veya Al^{3+} ile ilişkilidir. Böylece toprağın Cu^{2+} 'yi adsorbe etme kabiliyeti azalır. Hodgson vd. (1966), toprak çözeltilesindeki Cu'nun %98'inden fazlasının organik kompleks formda olduğunu göstermiştir. Bu da nötral topraklarda adsorpsiyon için sadece küçük miktarlarda serbest Cu^{2+} iyonlarının mevcut olduğunu göstermektedir. Cu^{2+} için hidroliz sabiti ($\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$) $10^{-7,6}$ 'dır. Bu da 7'nin üzerindeki pH değerlerinde hidrolize olan CuOH^+ türünün adsorpsiyon için Cu^{2+} 'dan daha önemli olduğunu göstermektedir (Ellis ve Knezek, 1972). CuOH^+ 'nın adsorbe edilmiş hidroksil iyonu olduğu ileri sürülse de (Menzel ve Jackson, 1950), çözelti hidroliz verileri $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ve $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ 'nin muhtemelen daha önemli türler

olduğunu göstermektedir (Baes ve Mesmer, 1976). Gerçekten de, Harter (1991), nötr-alkali pH aralığında $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ 'in baskın olduğunu göstermiştir.

Topraktaki Cu'nun biyoyararışlılığı: Cu elementinin ekstrakte edilebilir bazı fraksiyonları ile Cu'nun biyoyararışlılığının ilişkili olabileceği yaygın olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, zamanla ekstrakte edilebilirlik terimi için değerlendirmeler yapılırken, kullanılan kimyasal ekstraktant ve diğer ekstraksiyon koşullarındaki değişkenlikler de dikkate alınmalıdır. Cu için ekstraksiyon teknikleri üç grupta özetlenebilir: (1) Suda çözünür ve değiştirilebilir, örneğin sıcak su ve NH_4NO_3 , MgCl_2 vb. gibi NH_4^+ , Mg^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının tuzları (2) seyreltik asitler, örneğin seyreltik HCl ve HNO_3 ; (3) Şelatlaştırıcı ajanlar, örneğin EDTA, DTPA vb. (Baker, 1974).

Bir toprak grubundan çözünebilen Cu (0,01 M CaCl_2 ile ekstrakte edilmiş), pH'a bakılmaksızın, tek başına toplam Cu içeriğiyle orantılıdır (Sauve vd., 1997). Bununla birlikte, serbest Cu^{2+} miktarlarını tahmin etmede toplam Cu ve toprak pH değerleri kullanılabilir. Ekstrakte edilebilir Cu, bitkilerde Cu eksikliği olan koşulları belirlemek için sıklıkla bir teşhis aracı olarak kullanılır. Fakat, Zn'dan farklı olarak, Cu için belirlenmiş bitkiler nadirdir ve spesifik durumlarda (örneğin, yüksek OM içeren topraklarda) meydana gelir (Sims ve Johnson, 1991). Cu için toprak testleri çok özel çaba ya da yöntem gerektirmemiştir, ekstrakte edilebilen Cu'nun genellikle diğer eser elementlerle aynı prosedürlerle belirlendiği bildirilmiştir.

Bitkisel köklere Cu tedarik edilmesini düzenleyen organik olarak bağlı Cu'nun önemi nedeniyle, Cu'nun biyoyararlanımını tespit etmek için şelatlaştırıcı reaktiflerin daha uygun olduğu kabul edilmektedirler (Baker, 1974; Robson ve Reuter, 1981). Mikro besin testleri için şelat seçiminde ilk çalışmalar EDTA üzerinde odaklanmıştır. Trierweiler ve Lindsay (1969) kireçli topraklardaki Zn'nun bitki tarafından alımı için EDTA- $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ekstraktantını geliştirmişlerdir. Araştırmacılar bu yöntemde ekstraktant çözeltisindeki Zn konsantrasyonları ile bitkilerdeki Zn konsantrasyonları arasında yüksek oranda ilişkiler tespit etmişlerdir ($r > 0.81$, kritik değer = 1,4 ppm). Lindsay ve Norvell (1978) tarafından nötrale yakın ve kireçli olan topraklar için DTPA toprak testi geliştirilirken, eş zamanlı olarak dört mikro besin katyonunu (Fe, Mn, Cu ve Zn) ekstrakte etmek için kullanılan EDTA yönteminden faydalanılmıştır.

Yukarıda açıklandığı gibi bakırın bitkilere olası yanıtını anlamak için sadece ekstrakte edilebilir Cu seviyeleri ile değerlendirmeler yapmak bazen yeterli olmayabilir, aynı zamanda pH, OM, CaCO_3 içeriği gibi toprak özellikleri de değerlendirmelere katılmalıdır.

Metallerin göçünü arttıran doğal kompleks oluşturunca ajanlar gibi, sentetik şelatlama ajanları da (örneğin EDTA, DTPA gibi) toprak çözeltisindeki metallerle birleşerek onların hareketliliğini dolayısıyla da biyoyararlanımlarını arttırmaları. Bununla birlikte, metal-sentetik şelatlama ajanlarının stabilitesi büyük oranda toprak pH değerine bağlıdır. Çinko-DTPA kompleks yapısı gibi bakır-DTPA da asidik topraklarda kararsız, hafif asitli topraklarda orta derecede kararlı ve alkali ve kireçli topraklarda kararlı olması beklenir (Norvell, 1991). Aksine, Cu-EDTA, nötrale yakın ve hafif asidik topraklarda çok kararlıdır (pH 6,1-7,3). Asitli topraklarda (pH 5,7'den küçük) Fe, CuEDTA yapısındaki Cu'nun yerini alır, alkali topraklarda ise (pH 7,85'ten büyük) Ca, CuEDTA yapısındaki Cu'nun yerini alır ve böylece CuEDTA kararsız hale gelir. Çeşitli toprak bileşenlerinde ve toprak süspansiyonundaki bakırın davranışlarının pH ile olan ilişkisi Şekil 4.9-4.11'de özetlenmiştir.

Norvell (1984), asidik ve metal açısından zengin topraklara uygulanabilirliğini arttırmak için DTPA toprak testini değiştirmiştir. Değişiklikler, pH 5,3'e tamponlamayı ve daha yüksek şelatlama kapasitesi ve pH kontrolü sağlamak için 2:1 ile 5:1 arasında çözelti/toprak oranını arttırmak olarak bildirilmiştir. Walsh vd. (1972), 0,1 N HCl, EDTA ya da DTPA ekstraktant çözeltilerindeki Cu ile taze fasulyenin verimi arasında çok önemli negatif korelasyonlar bulmuşlardır. Başka bir deyişle, bu ekstraktantlar ile bitki dokularında fitotoksik seviyelere kadar olan Cu konsantrasyonları arasında ise oldukça anlamlı pozitif korelasyonlar tespit etmişlerdir. Gupta ve MacKay (1966), 0.1 N HCl ile ekstraksiyonun sonunda 0.2 M amonyum oksalat (pH 3) kullanımını önermiştir. Genelde ekstraktant olarak NH_4OAc (pH 4.8) kullanılmasına rağmen, FiskeIl (1965) 50 ppm'i aşan toksik Cu seviyelerini belirlemede hızlı bir test için sitrat-EDTA kullanmıştır.

Wisconsin toprakları için 1 N NH_4OAc (pH:7)/0,01 M EDTA ekstraktantı, Cu, Zn ve Mn'nin eşzamanlı tespitleri için uygulanmıştır (Dolar ve Keeney, 1971; Dolar vd., 1971). Genel olarak kireçli topraklardan Cu ekstraksiyonu için HCl gibi asidik

ekstraktantlar pek uygun değildir, bu yöntemle doğru ve tekrarlanabilir sonuçlar almak zordur (Robson and Reuter, 1981).

Robson ve Reuter (1981) Cu'a duyarlı koşulları tanımlamak için aşağıdaki toprak test prosedürlerini kullanmışlardır.

- I. Borggaard (1976) tarafından tavsiye edildiği gibi, asidik ve nötrale yakın topraklar için (serbest CaCO_3 içermeyen) 1 M NH_4OAc 'de (pH=7) 0,02 M EDTA.
- II. Lindsay ve Norvell (1978) tarafından tavsiye edildiği gibi, nötral ve kireçli topraklar için 0,01 M CaCl_2 ve 0,1 M trietanolamini (pH=7,3) içeren 0,005 M DTPA.
- III. Clayton ve Tiller (1979) tarafından tavsiye edildiği gibi, kirlenmiş veya potansiyel olarak kirli topraklar için NH_4OH ile pH 6'a ayarlanan 0,1 M EDTA.

Özet olarak, Cu'a karşı bitkilerin doğru tepkilerini (kritik değeri 0,30-0,60 ppm Cu arasında olan) anlamak için kullanılan en uygun ekstraktantlar EDTA ve DTPA bazlı ekstraktantlar olmuştur.

1.4.6 Krom

Topraktaki Cr'un genel kimyasal davranışı redoks potansiyeli, elektron verici veya alıcıların varlığı, yükseltgenme basamağı, pH, toprak mineralleri, rakip iyonlar, kompleks reaktif türler ve benzerleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler, toprak ve jeolojik ortamlarda katı ve sulu fazlar arasında Cr dağılımını belirleyen çeşitli süreçleri kontrol etmektedir. Bu işlemler; Cr(III)'ün hidrolizi, Cr(III) ve Cr(VI)'nın çökmesi/çözünmesi, Cr(VI) ve Cr(III)'ün redoks reaksiyonları ve Cr(VI)'nın adsorpsiyon/desorpsiyon durumlarını içerir (Adriano, 2001).

Krom formlarının türü ve topraklardaki dönüşümü çevre sağlığı açısından önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle, Cr'un topraklarda ve Cr ile kirlenmiş topraklarda türlemesi ve çözünürlüğü yaygın bir araştırma konusu olmuştur. Krom türlerinin topraklarda ki dönüşümü nispeten hızlı ve anlamlı etkilere sahip olmaktadır. Dudka vd. (1993), Tessier'in yöntemini kullanarak, toprağa kanalizasyon çamuru olarak eklenmiş organik maddenin (tınlı-kumlu, pH 6,1) Cr türlerinde önemli bir değişime neden olduğunu göstermiştir. Değiştirilebilir formlar %8'den %52'ye yükselmiş ve

organik madde bağılı formlar ise toplam Cr içeriği içinde %9-31 arasında artmıştır. Ancak bu tür mobil Cr konsantrasyonu bitkilere toksik olabilmektedir. Kromun büyük bir kısmı esas olarak çözünmez fazlara geçer. Krom ultramafik topraklarda, doğal bitki örtüsü altında ve toprak çözeltisinde 2,7-10 µg/L aralığında tespit edilmiştir. Oysa fosforlu gübrelerin etkilerinden dolayı, toprak çözeltisindeki konsantrasyonları 700 µg/L'ye kadar ulaşmıştır (Becquer vd., 2003). Toprakta kolayca çözünebilen Cr^{6+} , hem bitkiler hem de hayvanlar için toksiktir. Bununla birlikte, Cr^{6+} 'nın toksik etkileri toprak özellikleri, toprak mineral yapısı ve pH'a büyük ölçüde bağlıdır. Cr^{6+} bileşikleri, *Bacillus subtilis* üzerinde güçlü bir mutajenik etki gösterirken, Cr^{3+} bileşikleri, bu mikrobiyal türlerle düşük seviyelerde etkiler göstermektedir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Kromun yükseltgenme basamağı (+2 ile +6 arasında değişen) oldukça değişken olduğu için karmaşık anyonik ve katyonik kompleks türlerin yanı sıra karmaşık organik kompleksler de oluşturmaktadır. Doğal olarak oluşan Cr bileşikleri, +3 (kromik) ve +6 (kromat) temel değerlerine sahiptir. Toprak ortamında tahmin edilen çözünebilir kompleks iyon türleri şunlardır: $CrOH_2^+$, CrO_4^{2-} , $HCrO_4^-$, $HCrO_3^{2-}$, $Cr(OH)_4^-$, $Cr(CO_3)_3^{3-}$ (Kabata-Pendias ve Sadurski 2004). Cr^{3+} sulu fazlarda $Cr(H_2O)_6^{3+}$ kompleks iyonu şeklinde bulunur ve bu kompleks iyon hidrasyon suyunu yavaş değiştirme özelliğine sahip olduğundan toprak çözeltisi ortamında nispeten etkisiz kabul edilmektedir (Raspor 2004). Ayrıca, Cr çeşitli organik kompleksler de oluşturmaktadır. Dolayısıyla, Cr'un bu iyonik türleri, bu metalin topraktaki davranışını yöneten yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarına oldukça duyarlıdır (Bartlett 1999).

Kromun topraktaki formlarını, hareketliliğini ve biyoyararlanımını etkileyen en önemli faktörler; pH, yükseltgenme basamağı, yükseltgen-indirgen türlerin varlığı, Fe, Mn oksitler, redoks potansiyeli gibi özelliklerdir. Bu faktörler aşağıda ayrı ayrı ele alınmıştır. Toprak pH değerleri Cr formlarının türünü belirleyen önemli bir etkidir. Nötr pH'da kirlenmemiş topraklarda Cr hareketliliği düşük olduğu için bitki besini olarak kolayca alınmaz. Bununla birlikte, çeşitli toprak faktörleri ve özellikle organik maddeler Cr formları ve davranışları üzerinde çok önemli etkilere sahiptir. Keza toprak pH değerlerinin Cr türleri ve çözünürlüğü üzerinde etkisi vardır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Kromun topraklarda biyoyararlanımını etkileyen faktörlerin başında pH gelir. pH değerlerinin; kromun yükseltgenme

basamağı, formu, türü ve dolayısıyla çözünürlüğü üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Yani, kromun çevresel ortamdaki hareketliliğini etkileyen en önemli faktörlerin başında pH gelir.

Kromun topraklarda biyoyararlanımı: Cr(III) insanlar ve hayvanlar için gerekli bir element olmasına karşın Cr (VI) gerekli değildir. Diğer eser elementler gibi, ekstrakte edilebilir Cr formu bitkilerin Cr biyoyararlılığını göstermek için kullanılan en yaygın formdur. Çoğu zaman, bir eser elementin ekstrakte edilebilir formu doğrudan topraktaki toplam içerikle ilişkili değildir. Genel olarak, topraktaki toplam Cr'nin sadece çok küçük fakat değişken bir fraksiyonu ekstrakte edilebilir. Diğer faktörler aşağıda ele alınmıştır.

Krom'un yükseltgenme basamağı: Cr'un hareketliliği, bitki ve insan beslenmesindeki rolüne bağlı olarak çok önemlidir. Kromun altı değerlikli formu, daha önce açıklandığı gibi bitki ve insan için toksiktir ve aynı zamanda yüzey ve yüzey altı ortamlarında üç değerlikli formundan daha hareketli olduğu bilinmektedir. Cr (III) çevresel atıklarda ciddi sorun oluşturmaz, ancak Cr(VI)'nın düşük pH değerlerinde bile ciddi ekotoksikolojik özellikleri vardır. Bundan dolayı Cr(III) formlarının Cr(VI)'ya yükseltgenmesi ciddi sorun oluşturabilir. Cr(VI), aerobik koşullarda Cr(III)'den önce elüe edilmiştir (Artiole ve Fuller, 1979). İki form arasındaki bu fark, Cr(VI) türlerinin anyonik doğasından kaynaklanır. Cr(III) bir katyon olarak bulunur ve hidrolitik formları yaklaşık pH 4,5'ten başlayarak çöker.

Yükseltgen ve indirgen maddelerin varlığı: Cr (VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi, büyük ölçüde belli toprak koşulları altında meydana gelebilir. Mn-oksitlerin varlığı, yükseltgenmenin anahtarı olarak görünmekle birlikte, indirgenme olayının oluşması için elektron vericileri de aynı şekilde gereklidir. Organik madde ve Fe(II) topraklarda ve sedimentlerde elektron verici olarak görev yapabilirler. Bu yüzden, düşük OM ve/veya çözünür Fe^{2+} içerikleri bakımından zayıf olan topraklarda indirgenme çok düşük veya etkisiz olabilir (Adriano, 2001).

Demir ve mangan oksitler: Aerobik topraklarda Mn-oksitler, killerin Fe-oksitlerinin yüzeylerini kaplamış olarak yerini alır. Mn-oksitleri, geniş yüzey alanları ve yüksek negatif yükleri nedeniyle ağır metaller için yüksek adsorpsiyon kapasitelerine sahiptirler. Yüksek oranlarda serbest durumda olan Fe ve Mn oksitlere sahip olan topraklar, Cr(VI)'nın göçünü önemli ölçüde geciktirir. Oysa Fe oksitlerin (amorfe

veya kristal yapıları) varlığı, Cr'un adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Bununla birlikte, adsorpsiyon bölgeleri için yarışan SO_4^{2-} ve çözülmüş organik karbon gibi rakip iyonların varlığı Cr adsorpsiyonunu azaltabilmektedir (Adriano, 2001).

Redoks potansiyeli: Cr(III)'ün Cr(VI)'ya dönüştürülmesi, belediye atık depolama alanlarının anaerobik toprak ve sediment gibi ortamlarında çok yavaş veya ihmal edilebilir durumlardadır. Ayrıca bu durum, yüksek değerlikli Mn ve Fe gibi elektron alıcılarının yokluğundan da kaynaklanabilir (Adriano, 2001).

Kromun çevresel kaynakları: Kromun çevresel kaynakları; kâğıt ürünleri, petrokimyasallar, organik kimyasallar ve inorganik kimyasallar, gübreler, metal işletmeciliği ve dökümhaneler, tekstil değirmeni ürünleri, deri tabaklama ve terbiye ve enerji santralleri gibi başlıca endüstri kollarıdır. Atmosferik ve sulu emisyonlar, arazi uygulamaları ve atıklar çevrede bulunan kromun diğer en önemli kaynaklarıdır (Adriano, 2001).

Asidik şartlar altında Cr (VI)'nın sulu konsantrasyonları adsorpsiyon ile kontrol edilebilir. Altı değerlikli Cr türleri; Fe, Mn, Al-oksitler, kaolinit ve montmorillonit gibi yapıların yüzeylerinde bulunan hidroksil gruplarına bağlanarak toprakta adsorbe edilirler (Griffin vd., 1977; Davis ve Leckie, 1980; Rai vd., 1986; Zachara vd., 1987, 1988). Bu yüzeyler üzerindeki Cr(VI)'nın adsorpsiyonu, hidroksil gruplarının protonlanmasına bağlı olarak azalan pH ile artmaktadır. Bu durumda adsorban yüzeyleri düşük ve nötr pH değerlerinde pozitif yüklü hale gelir. Pozitif yüklü hale geldiği için Cr(VI) (CrO_4^{2-}) bu yüzeylerde adsorplanmaktadır. Bu adsorpsiyon olayı CrO_4^{2-} ve HCrO_4^- gibi Cr(VI)'in negatif yüklü türleri ile yüzey hidroksil bölgeleri arasında bir yüzey kompleksleştirme reaksiyonu olarak tarif edilebilir:

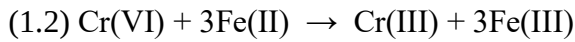


Burada S-OH bir mineral hidroksil bölgesidir (örneğin Fe, Mn veya Al oksitlerde veya tabaka silikatların kenarlarında) ve $\text{S-OH}_2^+-\text{CrO}_4^{2-}$ yüzey kompleksidir (yani, adsorban-Cr kompleksi). Cr(VI) için güçlü bir afiniteye sahip olan adsorbanlar, Al ve Fe oksitler, kaolinit ve montmorillonit içeren yapılardır. Bu adsorbanlar arasında, Fe oksitler CrO_4^{2-} için en güçlü afiniteyi gösterirken, bunların ardından Al_2O_3 , sonra kaolinit ve montmorillonit gelmektedir (Zachara vd., 1989). Diğer katyonik metaller gibi Cr(III) de hızlı ve spesifik olarak Fe ve Mn oksitler ve kil mineralleri tarafından

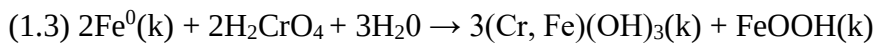
adsorbe edilir. Reaksiyon oldukça hızlıdır ve eklenen Cr'un yaklaşık %90'ı 24 saat içinde oksit ve kil mineralleri tarafından adsorplanır. Cr(III)'ün adsorpsiyonu, artan pH ve toprak OM içeriği ile artar. Çözeltideki rakip katyonların veya çözünmüş organik ligandların varlığında ise azalır. Hem Langmuir hem de Freundlich izotermi, katı fazlar üzerinde Cr'un adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır (Griffin vd., 1977; Stollenwerk ve Grove, 1985; Palmer ve Wittbrodt, 1991).

Cr'un yükseltgenme basamağı, toprak pH değerleri ve kompleks ajanların yapısı (organik çürüme atıkları-çöp sızıntıları) gibi faktörlerin Cr'un kil mineralleri üzerinde sorpsiyonuna etkileri açıklanmıştır (Griffin vd., 1977). HCrO_4^- formundaki Cr(VI)'nın adsorpsiyonu pH arttıkça, pH=8,5'in üzerinde azaldığı, pH=1,0-9,0 aralığında ise Cr(VI) çökmesinin gözlenemediği bildirilmiştir. Kromun toprak ve sedimentlerdeki türleri ortamdaki yükseltgenme-indirgenme olayları ve pH değerlerine oldukça bağlıdır. Kromun çevre için önemli türleri olan Cr(VI) ve Cr(III), ortamın redoks potansiyeli ve pH değerlerindeki değişmelere karşı duyarlıdır. Yükseltgenme-indirgenme olayları Cr(III) türünü, Cr(VI)'ya dönüştürebilir. Doğal ortamda, her ikisi de aynı anda meydana gelse de indirgeme reaksiyonları normal olarak tercih edilir. Krom (VI), yüksek redoks potansiyelleri altında ve indirgeyici yokluğunda güçlü bir yükseltgendir. Tatlı su sistemlerinde, tipik yükseltgenler O_2 ve yüksek değerlikli Mn oksitleri içerebilir. İndirgeyiciler OM, diğer organik bileşikler, Fe^{2+} ve sülfürleri içerebilmektedir (Adriano, 2001).

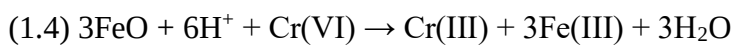
Cr(VI)'nın Fe^{2+} iyonları tarafından indirgenmesi aşağıdaki reaksiyon ile gösterilebilir:



Cr(VI) bulunan ortama demir metali (Fe) eklendiğinde (Ponder vd., 2000):



Veya daha farklı bir Fe kaynağı olduğunda (örneğin biyotit veya hematit) aşağıdaki reaksiyon oluşur (Rai vd., 1989):

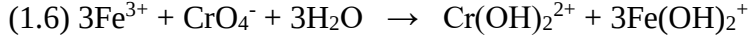


Biyotit ve hematit içindeki çok küçük oranlarda Fe(II) bile sulu Cr(VI) miktarlarını azaltabilmektedir. Bu da (Fe, Cr) $(\text{OH})_3$ şekilde çökmeye neden olur (Eary ve Rai,

1989) veya ortamdaki toprak organik karbonu (C) (veya saf karbon (C⁰) ile aşağıdaki reaksiyon olur:



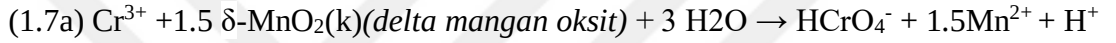
Sulu ortamda bulunan Fe²⁺ iyonları ile de aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



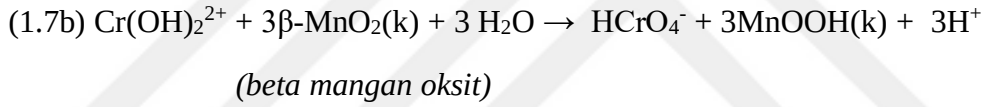
Ortamda bulunan yüksek-değerlikli mangan oksitleri Cr(III) formunu Cr(VI)'ya yükseltgeyebilir. Bu olay aşağıdaki genel bir reaksiyon ile gösterilebilir:



Ve daha özel olarak,



veya



Burada $\delta\text{-MnO}_2(\text{k})$ birnessite mineralini ve $3\beta\text{-MnO}_2(\text{k})$ pirolusit mineralini temsil etmektedir.

Önceki reaksiyonlardan da anlaşılacağı gibi OM, Fe(II) ve Mn(III ve IV) hidroksitler ve oksitler nispeten bol olduğunda hem yükseltgenme, hem de indirgenme eşzamanlı olarak topraklarda da meydana gelebilir (James, 1996). Bu iki yönlü reaksiyonların yüzey topraklarında ve sığ su sistemlerinde meydana gelmesi beklenebilir. Ancak yeraltı ortamlarında (yeraltı suyu dahil) ve elverişsiz koşullardan kaynaklanan oksijensiz sedimentlerde olması beklenemez.

Dönüşüm yönü de büyük ölçüde pH (yani bir ana değişken olarak) tarafından belirlenir. OM ve diğer indirgeyiciler tarafından Cr(VI)'nın indirgenmesi, pH değerleri <6 ile desteklenir ve hem indirgenme hem de yükseltgenme daha alkali koşullar altında engellenebilir (James, 1994). Özetle, Cr'un çevre kimyası ile ilgili olarak aşağıdaki genel açıklamalar yapılabilir (Adriano, 2001):

1. Normal yüzey topraklarında, daha yüksek miktarlarda indirgeyici maddeler olduğu için, Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi daha çok tercih edilir.
2. Cr(III), yüksek değerlikli Mn oksitler (örneğin, Birnessite, δ -MnO₂) gibi güçlü yükseltgenlerin varlığında doğal ortamda Cr (VI)'ya yükseltgenebilir.
3. Doğal sistemlerde Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi ancak OM, Fe(II) ve sülfidler gibi indirgeyiciler (yani elektron vericiler) varlığında meydana gelebilir.
4. Sulu Cr(III) konsantrasyonları öncelikle çökme-çözünme reaksiyonları ile kontrol edilirken, sulu Cr(VI) konsantrasyonları adsorpsiyon-desorpsiyon ve/veya çökme-çözünme reaksiyonları ile kontrol edilir.
5. Cr(III) türlerinin katyonik davranışları ve Cr(VI) türlerinin anyonik davranışları nedeniyle, Cr(III) ve Cr(VI)'nın adsorpsiyonu sırasıyla yüksek ve düşük pH değerlerinde tercih edilir.
6. Yüzey altı ortamda Cr(VI)'nın indirgenmesinin (örneğin yeraltı suyu ıslahında) indirgeyici bileşikler eklenmedikçe gerçekleşmesi beklenemez.

(1) Toprak ortamında Cr (VI)'nın indirgenebildiği durumlar

- Sulu inorganik türlerle redoks reaksiyonları ile
- Minerallerin yüzeylerde elektron transferi ile
- Karbonhidratlar ve proteinler gibi hümkik olmayan organik maddelerle reaksiyonlar ile
- Topraktaki hümkik maddelerle indirgenme.

(2) Toprakların organik fraksiyonundaki elektron vericiler Cr(VI)'nın indirgenmesini sağlar.

Çoğu topraktaki organik fraksiyonun çoğunluğunu oluşturan, Cr(VI) indirgenmesi için önemli bir elektron donörü rezervuarını temsil etmektedir. Genel olarak, yükseltgeme kapasitesinin killi topraklar için en yüksek, kumlu topraklar için ise en düşük olması beklenir (Kozuh vd., 2000). Yükseltgeme derecesi Mn(IV) oksitlerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Ancak aynı zamanda toprakların indirgeyici

kapasitesine de bağılıdır. Mn(IV) oksitleri yüksek seviyelerde ve OM'si düşük seviyelerde olan topraklarda çözünabilir Cr(III) için iyi bir yükseltgeyici ortam sunmaktadır. Yani böyle bir ortamda Cr(III)'ün yükseltgenmesi için oldukça uygundur. Aksine, OM'si yüksek ve Mn(IV) oksitleri düşük olan topraklar, çözünabilir Cr(VI) indirgenmesi için yüksek bir indirgeyici kapasitesine sahiptirler. Sıradan topraklarda, çözünür Cr için indirgeme kapasitesi tipik olarak yükseltgeme kapasitesinden daha yüksektir. İstisnai durumlar ise, yüksek Mn(IV) oksitler içeriğine ve düşük OM içeriğine sahip topraklardır. Genel olarak, Cr(VI)'ün indirgeme kapasitesinin turba topraklarında en yüksek ve düşük OM topraklarında ise en düşük olması beklenir (Adriano, 2001).

1.4.7 Çinko

Topraklarda Zn sorpsiyonu, toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonunu ve bitkilere Zn biyoyararışlılığını yöneten önemli bir faktördür. Topraklardaki Zn'nin sorpsiyonu pH, kil minerali, KDK, OM ve toprak tipi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Kil mineralleri, sulu oksitler, karbonatlar ve OM Zn'nun topraktaki sorpsiyonunu etkileyen bileşikler olarak bilinmektedir. Kil mineralleri, KDK, spesifik yüzey alanı ve bazik yapısal karakterdeki farklılıkları nedeniyle Zn sorpsiyon kapasitelerinde farklılık gösterir.

Çinkonun topraklarda biyoyararışlılığı: Toprakta, suda çözünabilen ve kolloidal yapıdaki maddelerin üzerinde adsorbe olabilen çinko formları bitkiler için yararışlı kabul edilmektedir. Suda çözünabilir Zn formlarının seviyeleri genelde ihmal edilebilirler. NH_4OAc gibi bir değiştirici ile alınabilen Zn miktarı ise çok düşüktür. Ancak yoğun kirlenmiş topraklarda Zn'nin bu formları (suda çözünen ve değiştirilebilen) önemli olabilirler. Toprakta bitkiye yararışlı olan Zn'nin tahmini için sadece toplam miktarın bir kısmını alabilen ekstraktantların kullanımı konusunda araştırmacılar arasında bir fikir birliği vardır. Bitkiler için yararışlı olabilen (fitoyararışlı) Zn'yi tayin veya tespit etmek için kullanılan ekstraktantlar (tuz çözeltileri, asitler, bazlar ve şelatlar gibi) hakkında geniş bir literatür bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan Zn ekstraktantları Zn'yi topraktan ekstrakte edebilme kabiliyetleri bakımından oldukça farklılıklar göstermektedir. Bu ekstraktantlarla 0 ile bir kaç ppm'e kadar değişik seviyelerde Zn ekstrakte edilmiştir (Bauer, 1971).

Ekstraktantlardan birini kullanarak yapılan toprak testleri şu amaçlar için yapılır: (1) Zn seviyesinin yeterli olup olmadığını ve toprağın Zn ile gübreleme gerektirmediğini belirlemek, (2) Zn seviyesinin aşırı olup olmadığını ve çamurlu topraklarda veya yoğun kirlenmiş topraklarda olduğu gibi fitotoksisteye neden olup olmayacağını belirlemek. İkinci durumda, toprak pH değerinin ayarlanması, toprağa uygun eklemelerin yapılması, bitki türlerinin seçimi gibi değişik yönetimler gerekir. Fitoyararışlılık tayini için her yerde geçerli genel bir Zn ekstraktantı yoktur. İhtiyaçlar ülkeye, ürüne ve toprak tipine göre değişir. Genelde ekstrakte edilebilir Zn miktarlarını belirlemek için inorganik asitler (Bidwell ve Dowdy, 1987; Nelson vd., 1959; Wear ve Evans, 1968) nötral tuzlar (Bell vd., 1991; Sanders vd., 1987) ve şelatlayıcı ajanlar (Trierweller ve Lindsay, 1969; Brown vd., 1971; Lindsay ve Norvell, 1978) kullanılmıştır. Asitle ekstrakte edilebilen Zn, genellikle nötrale yakın ve alkali topraklarda, biyoyararışlı Zn'nin zayıf bir göstergesidir. EDTA, DTPA ve ditizon ile ekstrakte edilebilen çinko, mısır bitkisinin büyümesine dayanan nötrale yakın ve alkali topraklarda yetersiz Zn ve yeterli Zn tespitinde kullanılmıştır (Brown vd., 1971; Trierweiler ve Lindsay, 1969). Son zamanlarda DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn, bitkilerin Zn beslenmesinde bir teşhis aracı olarak daha fazla ilgi görmektedir.

Bitkinin doğru ihtiyaç duyduğu Zn miktarlarını tespit etmek için yeterli toprak testleri ve bitki dokusu analizleri çoğu zaman gerekebilir. Örneğin ABD'nin birkaç eyaletinde DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn testi kabul edilmektedir. DTPA testi ile ekstrakte edilebilir çinko seviyeleri ve ilgili yorumların bir özeti Tablo 1.4'te verilmiştir.

Bu yöntem ile yapılan analiz ve yorumlamalar sonucunda topraklarda belirli ürünler için ekstrakte edilebilir Zn'nin kritik seviyeleri oluşturulmuştur. Örneğin, DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn için 0,50 ppm değeri, mısır, sorgum, soya fasulyesi ve barbunya yetiştirmek için ABD'nin bazı orta batı eyaletlerinde topraklardaki eksiklik için kritik seviyedir (Whitney vd., 1973; Whitney, 2000). Kaliforniya'da, DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn için kritik seviye de 0,50 ppm'dir (Brown vd., 1971). Virjinya'da, EDTA ile ekstrakte edilebilir Zn için 0,80 ppm değeri, mısır için kritik kabul edilir (Alley vd., 1972). Lindsay ve Norvell (1978) Kolorado'daki DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn'nin 0,80 ppm değerinin altında olması halinde mısır için kritik olduğunu rapor etmişler. Pirinç için bu ekstraktant kullanılarak bulunan kritik seviye

1,65 ppm'dir (Gangwar ve Chandra, 1976). Sakai vd. (1982), DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn miktarını kireçli topraklarda 0,34-3,42 ppm, pirinç yapraklarında 15-50 ppm arasında ve kritik Zn seviyesini ise 0,78 ppm olarak tespit etmişlerdir.

Tablo 1.4 Topraklardan DTPA testi ile ekstrakte edilebilen çinko seviyeleri

DTPA ile ekstrakte edilebilir çinko (ppm)	Test sıralaması	Yorumlar
0-0,50	Düşük	Uygun yapılarak yönetilen işlemler ile, mısır, sorgum, soya fasulyesi ve barbunya için Zn'nin tepki verme olasılığı iyidir.
0,51-1,00	Orta	Sorgulanabilir bir aralıktır. Zn'ye olumsuz koşullar altında tepkiler bu aralıkta oluşabilir.
>1,00	Yüksek	Zn'ye tepkinin oluşması olası değildir.

Kaynaklar: Whitney, 2000 (Agronomi Bölümü, Kansas Devlet Üniv.). DTPA ile ekstraksiyon prosedürü, Lindsay ve Norvell'den (1978) uyarlanmıştır.

1.4.8 Nikel

Shewry ve Peterson (1976) belirli bazı ekstraktantların, Ni'in yarayırlılığını tahmin etmede yetersiz olduğunu rapor etmişlerdir. Fakat, DTPA çözeltisi gibi bazı ekstraktantlar ile bitkinin bu elementi alımı bildirilmiştir. (Valdares vd., 1983). Bazı araştırmacılar ise DTPA ile ekstrakte edilebilir Ni ve toprağa eklenen bu elementin toplam miktarı arasında oldukça iyi bir korelasyon olduğunu rapor etmişlerdir. Nikelin ekstrakte edilebilirliği asidik (pH 5,5) ve nötr topraklarda (pH 7,0) birbirine yakın veya benzerdir. Ancak kireçli topraklarda (pH 7,7) ise oldukça düşüktür (Hickey ve Kittrick, 1984).

Nikelin topraklarda kimyasal türleri: Nikel toprakların katı fazında değişim bölgelerinde tutunma, spesifik olarak adsorpsiyon, Fe, Mn oksitler üzerinde sorpsiyon, kil veya diğer minerallerin örgü yapısında sabitlenme, toprak organik maddesi ile kovalent bağlanma vs. gibi çok değişik şekillerde bulunur. Nikel sulu fazda (yani toprak çözeltisi) serbest iyonik formda (Ni^{2+}) ve kompleks formlarda (organik ve inorganik ligandlarla) oluşur. Topraklarda metallerin işlevsel olarak tanımlanmış fraksiyonlarını (veya formlarını) tanımlamanın en yaygın tekniği, seçici

kimyasal reaktiflerle ardışık ekstraksiyonun kullanılmasıdır. Topraklarda Ni fraksiyonlarının şu şekilde özetlenebileceği rapor edilmiştir: Yaklaşık %50 kadarı kalıntı fraksiyonunda (HF ve HClO₄ karışımında çözünen), %20 kadarı Fe-Mn oksit fraksiyonunda, geri kalanın büyük bir kısmı organik fraksiyonda ve karbonat fraksiyonundadır. Değiştirilebilir formları ise toplam fraksiyon içinde çok az bir oranı oluşturur (Hickey ve Kittrick, 1984). Chang vd. (1984) tarafından yapılan bir çalışmada, kompost çamur ile 7 yıl süreyle kumlu balçık toprağı muamele edildikten sonra Ni fraksiyonlaması %41 sülfür/kalıntı, %34 karbonat ve %23 organik formları şeklinde elde edilmiştir.

1.5 Bitkilerde Eser Elementler

1.5.1 Mangan

Mangan, bitki beslenmesinde önemli bir mikro besindir ve çeşitli işlevlere sahiptir. Organik asitlerin, P ve N'nin metabolizmasında yer alan birçok enzim reaksiyonunu aktive etmektedir. Yüksek bitkilerde Mn, nitritin hidroksilamin ile amonyağa indirgenmesini aktive eder. Dünya'nın her yerinde, çeşitli ürünlerde mangan eksiklikleri gözlenmiştir. Mangan eksikliği yulafta gri benek, ıspanakta sarılık, şeker pancarı içinde benekli sarılar, bezelyede bataklik yeri, pamukta kırışık yaprak, patatesten şiddetli çizgi nekrozu, şeker kamışında çizgi hastalığı, cevizde farekulağı ve elmada iç kabuk nekrozu olarak bilinmektedir. Hububat, fasulye, mısır, patates, şeker pancarı, soya fasulyesi ve birçok sebze mahsulünde Mn eksikliği yaygındır (Rumpel vd., 1967). Toprak altlarını örten ince turba toprakları, kireçli siltler ve killler gibi kireçli ana malzemelerden elde edilen alüvyonlu topraklar ve bataklik toprakları, yüksek OM içeriğine sahip zayıf drene edilmiş kireçli topraklar, kireçli siyah kumlar ve geri kazanılmış asit çalılık toprakları, eski otlaktan yeni sürülmüş kireçli topraklar, gübre ve kirecin uzun yıllar düzenli olarak uygulandığı siyah bahçe topraklarında toplam Mn düşüktür, asit kumlu mineral topraklarda ise Mn eksikliği meydana gelebilir. (Reuter vd., 1988).

Michigan eyaletinde Mn eksikliği, pH>6,5 olan mineral topraklarda toprak reaksiyonu ile yakından ilişkilidir. pH>5,8 olan organik topraklarda Mn'a tepki oluşabilir (Rumpel vd., 1967). Genel olarak, Mn eksikliği tarıma elverişli hale getirilen doğal nemli alanlarla ilgilidir (NAS, 1977).

Aşağıdaki toprak koşulları ve toprak yönetimi uygulamaları Mn eksikliğini indükleyebilir veya hafifletebilir:

1. pH>6,5 değerindeki topraklar, Mn'nin çözünürlüğünü ve bitkilere biyoyararlılığını sınırlayan Mn(II)'nin Mn(IV)'e oksidasyonunu desteklemektedir.
2. Mangan, kuvvetli asidik topraklardan sızmaya yatkındır ve bu da yetersizliğe neden olur.
3. Asidik toprakların aşırı kireçlenmesi, Mn eksikliğinin yaygın bir nedenidir.
4. Organik toprakların, özellikle de kireçlenenlerin yakılması alkali bir durum oluşturur ve Mn eksikliğine neden olabilir.
5. Bazı topraklar, Mn eksikliğinin gelişmesini destekleyen, sulama ile daha alkali hale gelir.
6. Mangan eksikliği genellikle kararsız redoks koşullarına sahip bölgelerde oluşur. Toprağın su emmesi, Mn'yi çözer ve sonraki sızıntı Mn^{2+} iyonlarını temizler; topraklar kuruduktan sonra Mn'nin hızlı oksidasyonu için koşullar baskın olabilir ve bunu Mn eksikliği takip edebilir.
7. Kötü tamponlu kumlu toprakların kireçlenmesi genellikle Mn eksikliğine neden olur.

Dünya çapında; bitkisel ürünlerde Mn toksisitesi, eksikliğinden daha önemli bir sorun olarak kabul edilmektedir. Arazi koşullarında, zayıf drenajlı asidik topraklarda bitkilerde Mn toksisitesi oluşabilir. Mangan toksisitesi, Al toksisitesi ile sıklıkla görülür. Alüminyum ve Mn toksisiteleri, birçok asit toprakta en önemli büyüme sınırlayıcı faktörlerdir (Foy ve Campbell, 1984). İyi drene edilmiş topraklarda, Mn toksisitesi genellikle pH<5,5 değerine sahip topraklarda oluşmaktadır. Su altındaki topraklarda, indirgeyici koşullar, çok daha yüksek pH değerlerinde bile toksik seviyelere yaklaşan Mn^{2+} iyonlarının seviyelerini tetiklemektedir.

Çoğu ürün türünün dokularında 200 ppm kadar manganı toksik etkisine maruz kalmadan tolere ettiği bildirilmiş (White vd., 1970) ve manganın patates yapraklarında 250 ppm'den yüksek değerlerde (White vd., 1970), pirinç bitkilerinin

sürgünlerinde 300-1000 ppm ve köklerinde ise 200-600 ppm arasında toksisiteye neden olduğu rapor edilmiştir (Chino, 1981)

1.5.2 Demir

Bitkilerde Fe'in alımın mekanizmaları ve taşınmasına ilaveten metabolik fonksiyonları hakkında çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fe, bitki hücrelerinin sentezinde ve diğer yaşam süreçlerinde anahtar metal olduğundan metabolik fonksiyonları (alımı, taşınması mekanizması,) hakkında çok sayıda çalışmada çalışma yapılmıştır. Bu konudaki mevcut bilgiler farklı bilim adamları tarafından kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmiş ve Kabata-Pendias ve Pendias (2001) tarafından derlenmiştir. Bitkilerin Fe alımının temel özellikleri ve bitki organları arasındaki Fe taşınımı aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Çeşitli türler, esas olarak Fe^{2+} , aynı zamanda Fe^{3+} ve Fe şelat olarak absorbe edilebilir.
- Bitki kökleri, çoğu bitki tarafından Fe absorpsiyonunda temel olan Fe^{3+} 'ü Fe^{2+} 'ye indirgeyebilir.
- Fe eksikliği koşullarında, kökler (özellikle tahıllar ve diğer Gramineae familyası) Fe'i harekete geçirmede etkili olan mugineik asitleri (protein oluşturmayan amino asitler) serbest bırakır.
- tarafından alımı güç olan demir gibi mikro elementler ile kileyt oluşturarak alımını kolaylaştırmaktadır.
- Ksilem sızıntılarında Fe, esas olarak şelatsız formlarda görülür.
- Fe taşınmasına büyük ölçüde sitrat şelatlar ve çözünebilir ferritinler (transferrinler) aracılık eder.

Fe eksikliği koşullarında, bazı bitkilerin kökleri Fe'i harekete geçirmede etkili olan fitosiderofor formlarında Fe^{3+} ve/veya şelatlaşmanın indirgenmesi yoluyla Fe çözünürlüğünün artmasından sorumlu çeşitli mekanizmalar geliştirebilir (Marschner vd., 1989). Poaceae kökleri tarafından rizosfer içine salınan fitosideroforlar özellikle Fe ve muhtemelen diğer metallerin yarayışlılığını ve alımını etkiler (Reichman ve Parker 2005). Boganegra vd. (2004) bitkiler için Fe-hümat komplekslerinin demir

bakımından iyi bir kaynak olduğunu rapor etmişlerdir. Fe'in bitki biyokimyasındaki temel rolü aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Ağırlıklı olarak transferrinler, ferritinler ve sideroforlar olmak üzere birçok Fe-proteinleri taşınım, depolama ve bağlayıcı sistemlerde yer alır.
- Fe Hem ve non-Hem proteinlerde bulunur ve esas olarak kloroplastlarda yoğunlaşır.
- Klorofil oluşumu Fe tarafından etkilenir.
- Organik Fe kompleksleri fotosentez elektron transfer mekanizmalarında yer almaktadır.
- Non-Fe proteinleri nitritlerin ve sülfatların indirgenmesinde rol oynar.
- Fe doğrudan nükleik asitlerin metabolizmasında rol oynar
- Her iki katyon, Fe^{3+} ve Fe^{2+} , de çeşitli reaksiyonlarda katalitik bir rol oynayabilir.

Fe ile diğer eser ve ana elementler arasındaki etkileşimler çok komplekstir ve bitkilerin yanı sıra kök yüzeyinde de oluşabilir. Çoğu durumda bunlar antagonistik ilişkilerdir ve aşağıdaki gibi sunulabilir:

- Fazla miktarlarda Mn, Ni ve Co, Fe'nin absorpsiyon ve translokasyonunda bir indirgenmeye neden olur ve bu da klorofilin azalmasıyla sonuçlanır.
- Büyüme ortamındaki Fe bileşiklerinin yüksek seviyeleri, Mn, Ni ve Co ağırlıklı olmak üzere çeşitli iz metallerinin alımını azaltma ile sonuçlanır.
- Hem büyüme ortamında hem de bitki dokularında Fe ve Mn arasındaki etkileşimler, bitki metabolizması üzerinde en önemli etkiye sahiptir.
- Fe-Zn'nun etkileşimi, her iki metalin yarayışlılığını azaltan franklinite mineralinin ($ZnFe_2O_4$) çökmesi ile ilişkili gibi görünmektedir.
- Fe ve Si ile Fe ve Se arasında antagonistik etkileşimler gözlenmiştir.
- Fe-P etkileşimleri hem bitkilerde, hem de topraklarda, esas olarak $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 'nun çökmesiyle ilişkilidir. Ayrıca, P anyonlar Fe için bitkiler

ile rekabet eder ve Fe alımı ve taşınmasına müdahale eder. Uygun P / Fe oranı bitki sağlığı için temeldir.

- K eksikliği olan bitkilerde Fe, Fe^{2+} 'nin Fe^{3+} 'e yükseltgenmesi bozulduğu için toksik hale gelebilir.
- Hem bitkide, hem de toprakta Fe-Ca etkileşimleri çok komplekstir. Fakat Ca'nın önemli etkisi Fe biyoyararışlılığını baskılamaktır ve bu nedenle kireçli topraklarda bitkilerdeki Fe klorozuna yol açabilir.
- Fe-S etkileşimleri, düşük S'li toprakta düşük Fe biyoyararışlılığına neden olurken, yüksek bir S içeriği de toprak ortamlarına bağlı olarak düşük bir Fe çözünürlüğüne neden olabilir.

Fe toksisitesinin fizyolojisi ve bu metalin fazlalığına karşı bitki direnci aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Yüksek bitkilerdeki besinler, özellikle Ca ve SiO_2 , artan Fe seviyelerini tolere edebilir.
- Pirinç kökleri (diğer bitkilerin kökleri de) Fe'i oksitleyebilir ve kök yüzeyinde biriktirebilir.
- Mikorizalar, Fe'i ya kök yüzeyinde ya da kök hücrelerde bağlamak için önemli bir role sahiptir.
- Çeşitli faktörlere göre kök hasarı, köklerin oksitleyici gücünü yok eder ve Fe biyoyararışlılığını ve dolayısıyla Fe toksisitesini şiddetlendirir.
- Aşırı Fe'e karşı bitki direnci, hareketli Fe formlarının kökler tarafından immobilizasyonu ve dışlanması gibi farklı reaksiyonlarla ilişkilidir.
- Sulak koşullara adapte olmuş bitkiler, iyi havalandırılan topraklarda yetiştirilen bitkilerden yüksek Fe seviyelerine karşı genellikle daha toleranslıdır.

Yukarıdaki özetler çok basitleştirilmiş ve genelleştirilmiş, ancak bitki hücrelerinin redoks reaksiyonlarındaki aktif Fe rollerine ek olarak, Fe'in ayrıca bitkilerde diğer temel işlevleri yerine getirdiğini gösteren bazı bilgiler verir. Fe toksisitesine veya

eksikliğine karşı bitki tepkisi, genotipler ve bitki türleri arasında oldukça değişkendir. Bu nedenle, bitkilerde genetik dönüşümler, Fe'nin bitki beslenmesindeki sorunlarının çözümünde ümit verici olarak görünmektedir.

Bitkilerde uygun demir içeriği hem bitki metabolizması için, hem de bitkilerin insan ve hayvanlar için besin kaynağı olmasından dolayı gereklidir. Bitkinin Fe'i absorbe etme kabiliyeti değişkendir ve değişen toprak ve iklim koşullarından, bitkinin büyüme aşamalarından ve spesifik genotip özelliklerinden etkilenir. Örneğin, Alyssum bertoloni gibi bazı bitkiler Fe'i absorbe etmek için özel bir kabiliyet sergiler ve demiri köklerde yaklaşık 4000 mg/kg ve yapraklarda ise 1300 mg/kg kadar biriktirebilirler (Brooks 1998).

Tahıl tanelerindeki ortalama Fe'in 31-98 mg kg⁻¹ arasında değiştiği (yulaf, arpa, buğday ve çavdardan daha yüksek) ve en yüksek ortalama değerinin 48 mg kg⁻¹ olarak belirlendiği bildirilmiştir (Kabata-Pendias ve Pendias 2001).

Toprak ve iklim koşulları etkisinde yem bitkilerinin (ot ve yonca) demir içeriği büyük ölçüde değişiklik göstermektedir. Avustralya, Macaristan ve Yeni Zelanda'daki otlarda ortalama Fe'in 43-376 mg kg⁻¹ arasında, yoncada 117-400 mg kg⁻¹ arasında, Norveç'te yetişen yosunlarda (ortalama 660 mg kg⁻¹) 120-21.000 mg kg⁻¹ arasında değiştiği ve otlak hayvanlarının beslenme gereksiniminin genellikle 50-100 mg kg⁻¹ arasında değişen Fe içeriğinden karşılandığı bildirilmiştir. (Berg ve Steinnes 1997).

1.5.3 Kurşun

Büyük ölçüde, aşağıdaki faktörler bitki örtüsünün Pb alımını etkileyebilir: (1) Aerosol özellikleri (parçacık boyutu, kimyasal bileşim), (2) yaprak yüzey özellikleri (pürüzlülük, tüylenme, nem ve yapışkanlık), (3) meteorolojik faktörler (bağıl nem, bulut yoğunluğu ve rüzgâr hızı). Bu faktörler, Pb partiküllerinin, bitki örtüsünün yüzeyinde birikmeleri ve tutulma derecelerini etkilerler. Atmosferik Pb'nin, öncelikle partikül birikimi ile bitki örtüsünün Pb içeriğini arttırdığına dair genel bir fikir birliği vardır. Marul bitkilerini otomobil egzozuna maruz bırakmak, yaprak dokusunun Pb içeriğini neredeyse iki katına çıkarmıştır (Bassuk, 1986). Tek başına su ile yıkamak, biriken Pb'nin sadece az bir kısmını giderirken, sirke (asetik asit) veya sıvı deterjanla yıkamak, Pb içeriğini, maruz bırakılmayan bitkilerle aynı seviyeye düşürmüştür (Page vd., 1971; Höll ve Hampp, 1975; Rains, 1975). Yüzey yapılarındaki

farklılıklar nedeniyle bitki türleri arasında aerosol birikiminde büyük farklılıklar meydana gelebilir (Page vd., 1971; Wedding vd.,1975). Pürüzlü tüylü yüzey morfolojisi olan bitki dokuları, pürüzsüz yüzeyli dokulardan en az yedi kat daha fazla Pb biriktirebilir. Bu nedenle, kaba tüylü dokular üzerinde biriken Pb'nin kolayca yıkanabilir olmadığı makul şekilde beklenebilir.

Pb'un fosfatla kompleksleştirilmesi, ortamdaki Pb'u hareketsiz kılabilen bir mekanizmadır. Yüksek seviyelerde fosfata sahip olan topraklardan bitkilerin daha az Pb aldıkları bildirilmiştir (Adriano, 1986). Aynı şekilde, yapılan bir çalışmada kum kültüründe, mısır bitkisinin Pb'u çöktürmek için çözeltide yeterli fosfat olduğu sürece Pb'u hemen hemen hiç almadığı belirtilmiştir (Miller ve Koeppe, 1970). Yüksek seviyede fosfat eklendiğinde birkaç ağaç türü tarafından Pb alımında yaklaşık %50'lik bir azalma meydana geldiği bildirilmiştir (Rolfe, 1973).

Kurşunun fitotoksitesi diğer eser elementlerle karşılaştırıldığında nispeten düşüktür. Pirinç bitkilerinde, azalan düzende fitotoksite (Chino, 1981) sırası: $Cd > Cu > Co \sim Ni > As \sim Cr > Zn > Mn \sim Fe \geq Pb$ şeklinde bulunmuştur (Hewitt, 1953). Basitçe belirtmek gerekirse, Pb'nin topraklara güçlü şekilde emilmesi, bitki alımı için daha az biyoyararlanım sağlamaktadır.

Pb toksisitesine karşı bitki duyarlılığı büyük ölçüde değişmektedir. Yulaf ve domates bitkilerinde, toksiteye neden olmak için $Pb(NO_3)_2$ olarak 25 mg/l Pb konsantrasyonuna ihtiyaç duyulmuştur (Berry, 1924). Pirinç bitkilerinde aşırı Pb toksik seviyeleri sürgünlerde 50 ile 2000 ppm ve köklerde 300 ile 3000 ppm olarak bulunmuştur (Chino, 1981).

1.5.4 Kadmiyum

Kadmiyum, kökler tarafından alınmasını takiben bitki boyunca oldukça kolay yer değiştirir. Kökler ve sürgünler arasındaki dağılım, bitki türlerine, köklenme ortamına ve işlem süresine göre farklılık gösterir. Pirinçte, bitkilerin aldığı toplam Cd'nin yaklaşık %99'unun geniş bir redoks potansiyeli ve pH aralığında sürgünlerde olduğu bulunmuştur (Reddy ve Patrick, 1977). Ortamdaki Cd konsantrasyonu, ortam sıcaklığı ve ışık şiddeti gibi bazı çevresel faktörler, pirinç bitkisinin sürgünleri ve kökleri arasındaki metalin dağılımını etkileyebilir (Chino ve Baba, 1981). Genel olarak, kökler sürgünlerde bulunan Cd konsantrasyonlarının en az iki katını içerebilmektedir (Koeppe, 1977).

Cd ve Zn'nin jeolojik birikimlerinin yakın ilişkisi ve iki elementin kimyasal benzerliği biyolojik sistemlere taşınmaktadır. Kadmiyumun bilinen biyolojik bir işlevi yoktur. Ancak Zn ise gerekli bir elementtir. Çinkonun Cd toksisitesi üzerindeki hafifletici etkileri hesaba katıldığında, belirli organik ligantlar için *in vivo* olarak rekabet ederler. Cd, protein kompleksleri oluştururken Zn ile yarıştığı için, ikisi arasında negatif bir ilişki beklenebilir (Vallee ve Ulmer, 1972). Bu nedenle, bitki dokularındaki bu iki element arasındaki oranın biyolojik olarak önemli olduğu düşünülmektedir.

İşlenen çoğu topraklarda yetiştirilen bitki dokularındaki Cd/Zn oranı genellikle 0,01 veya daha azdır (Dowdy ve Larson, 1975; Kelling vd., 1977). Bununla birlikte bazı durumlarda ise, yenilebilir dokular için daha yüksek bir oran olan 0,03 değeri elde edilmiştir (Schauer vd., 1980). Tarımsal koşullar altında, ABD'de ki 19 eyaletten toplanan olgunlaşmamış buğday ve çim numuneleri içeren bir araştırmaya dayanarak ürünlerin daha düşük Cd/Zn oranlarına sahip olması beklenebilir (Huffman ve Hodgson, 1973). Buğday için biraz daha yüksek bir oran ile ortalama bir Cd/Zn oranı 0,008 olarak elde edilmiştir. Bu oranın, çamurla işlenmiş topraklarda yetiştirilen ürünlerin (turp, patates, bezelye ve mısır) yenilebilir bölümlerinde daha düşük olma eğiliminde olduğu bildirilmiştir (Dowdy ve Larson, 1975).

Cd ve Zn arasındaki etkileşim ya antagonistik ya da sinerjiktir. Cd ile işlem görmüş kanalizasyon çamurunun kireçli bir toprağa (pH 7,4) eklenmesi, incelenen ürünlerin çoğunun sürgünlerindeki Zn konsantrasyonlarını azaltmıştır (Bingham vd., 1975).

Çinko uygulaması, Zn eksikliği olan koşullar altında yetiştirilen pirinç tanelerinde Cd konsantrasyonlarını azaltmıştır (Honma ve Hirata, 1978). Benzer şekilde Zn'nin 20 mg.kg⁻¹ ZnSO₄ olarak saksı topraklara eklenmesi, makarnalık buğdayın sürgünlerindeki Cd konsantrasyonlarını azaltmıştır (Choudhary vd., 1994). Dolayısıyla, topraklara Zn eklendiği zaman, bitkilerin Cd alımı üzerindeki antagonistik etkisinin daha belirgin olması muhtemeldir.

Cd-Zn etkileşimine ek olarak, Cd'nin diğer iyonlarla da bitkilerde etkileştiği bilinmektedir. Kadmiyum, bitkiler tarafından Mn alımını baskılamıştır (Iwai vd., 1975; Root vd., 1975; Patel vd., 1976). Kadmiyum, bitkilerde bir çeşit Fe eksikliğine neden olur (Root vd., 1975). Aynı zamanda diğer iyonların (Ca, Mg ve N) alımını da azaltabilir (Iwai vd., 1975; Cunningham, 1977). Fe-EDDHA olarak Fe eklenmesi,

kalkerli ve nötr topraklarda saksıda yetişen ketenlerde Cd alımını yaklaşık %17 azaltmıştır (Moraghan, 1993). Öte yandan, Se (Francis ve Rush, 1973) ve Ca'nın (Tyler ve McBride, 1982) Cd alımını düşürdüğü gösterilmiştir. Çoğu zaman, Cd ve Pb, madencilik ve eritme işlemleri, kanalizasyon, çamur, enerji malzemelerinin yanması gibi aynı emisyon kaynaklarından çıktığından, bu elementler birlikte incelenmiştir.

1.5.5 Krom

Krom hayvan ve insan beslenmesinde gerekli olan bir elementtir (Mertz, 1969, 1993). Genellikle küçük, kararsız ve çoğunlukla yetersiz olmasına rağmen, eser miktarlarda Cr'nin bitki büyümesi üzerindeki uyarıcı etkileri de bildirilmiştir (Pratt, 1966). Cr'nin bitki büyümesi üzerindeki uyarıcı etkisi, Mo iyonları için Cr iyonlarının sınırlı bir substitüsyonu olarak yorumlanmıştır (Warington, 1946). Tarla ya da kum kültüründe yetiştirilen bitkilerin büyümesi ya da veriminin uyarılması konusunda çok sayıda rapor olmasına rağmen, bitki büyümesindeki tepkilerin Cr ilavesiyle ilişkilendirilmesi zordur. Çünkü Cr'yi temel bir element olarak ya da yararlı bir element olarak doğrulamak için yeterli kanıt yoktur (Huffman ve Allaway, 1973a).

Absorbe edilen Cr, bitkilerde görünüşte zayıf bir şekilde yer değiştirmiştir. Gerçekte, kültür çözeltilerinde yetiştirilen bitkiler tarafından absorbe edilen Cr esas olarak kökler içinde kalmıştır ve sürgünlere düşük seviyede taşınmıştır (Huffman ve Allaway, 1973b). Olgunlukta, fasulye bitkileri yaklaşık %55 ve buğday yaklaşık %81 oranında eklenmiş Cr içerir. Bununla birlikte, fasulye kökleri yaklaşık %92 ve buğday kökleri %95 oranında bitkideki toplam Cr'yi içermiştir. Benzer şekilde, absorbe edilen Cr(III) ve Cr(VI)'nın >%99'u kültür çözeltilerinde yetiştirilen pirinç köklerinde akümüle olmuştur (Myttenaere ve Mousny, 1974).

Cr'nin sürgünlere düşük translokasyonuna rağmen, topraktaki varlığı bu dokuların Cr içeriğini hala arttırabilir. Örneğin, nötr bir toprağa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ eklenmesi, fasulye sürgünlerinin Cr içeriğini arttırmıştır (James ve Bartlett, 1984).

1.5.6 Çinko

Çinko bitkiler için gerekli bir mikro elementtir. Çinko bitki beslenmesinde çok önemlidir. Çünkü bir dizi metalloenzimler, sitoplazmik ribozomların ve kök hücre plazma zarının stabilitesinde gereklidir. Çinko oksidasyon sürecini katalize eder ve

protein sentezi, oksin indol asetik asit (IAA) sentezi ve karbonhidratların dönüşümü için gereklidir (Romheld ve Marsehner, 1991; Kochian, 1993). Çinko eksikliği hem tropikal, hem de ılıman iklimlerde diğer tüm mikrobelerin eksikliğinden daha yaygındır. Demir eksikliğinden farklı olarak, Zn eksikliği asit topraklarda oldukça yaygındır (örneğin, Brezilya'daki Cerrado toprakları). Amerika Birleşik Devletleri'nde, 39 eyalette Zn eksikliği rapor edilmiştir (Sparr, 1970). Zn eksikliğinin Kanada, Avustralya, Yeni Zelanda, Afrika, Asya, Güney Amerika ve Avrupa'da ve muhtemelen ticari bitkilerin yetiştirildiği tüm alanlarda, tropik bölgelerde (Brezilya, Nijerya, Hindistan ve Filipinler) (Sillanpaa ve Vlek, 1985). Nijerya ve diğer ülkelerde ortaya çıktığı bildirilmiştir (Kang ve Osiname, 1985). Çinko eksikliği temel olarak üç faktörden kaynaklanır: (1) Topraklarda Zn'nin düşük içeriği; (2) toprakta mevcut bulunan Zn'nin bitkilere ulaşamaması ve (3) Zn biyoyararlanımını veya alımını azaltan yönetim uygulamaları. Çoğu durumda, mevcut Zn'nun toplam miktarı yüksektir. Ancak Zn'nun çoğu yararlanılamayan bir biçimde meydana gelmektedir. Mevcut olan ekstre edilebilir Zn, normal bitki büyümesini sürdürmek için yetersiz kalmaktadır. Bu durum, Zn'nun çoğunlukla yararlanılamayan formlarda olduğu yüksek pH, yüksek-OM içeren topraklarda görülmektedir. Bitkiler, farklı türler ve çeşitler arasında bile Zn için optimum gereksinimlerine göre değiştiğinden, tek bir kritik değer oluşturmak zordur. Bununla birlikte, kuru dokularda 20 ppm değerinin altında Zn içeriği olan bitkilerin Zn eksikliği olduğundan şüphelenilebilir. Normal Zn değerleri 25-150 ppm arasındadır (Jones, 1972).

Lucas (1967), Zn için aşağıdaki yeterlilik aralıklarını (ppm kuru ağırlık) vermiştir: mısır, püsküllü yaprak kulağı, 20-70; yonca, üst 15 cm, 20-70; soya fasulyesi, üst tamamen açık yapraklar, 20-50 ve sebzeler, üst tamamen açık yapraklar, 30-100. 182 narenciye bahçesinde yapılan bir araştırma da, yaprakların ortalama Zn içeriğinin 34 ppm olduğu belirtilmiştir (Stewart vd., 1955).

Kireçli topraklarda, Zn eksikliğinden ötürü görsel yaprak sararması, benzer yaprak semptomları üreten Fe eksikliği ile karıştırılabilir (Crowley vd., 1996). Fizyolojik olarak Zn eksikliği yaprak klorofil içeriğini, stoma iletkenliğini ve net fotosentezi olumsuz etkileyebilir (Hu ve Sparks, 1991).

Pirinçte Zn eksikliğinin teşhisi için kriterler Tablo 1.5'te sunulmuştur. Çinko eksikliği Çin'de, özellikle kireçli topraklarda ve kireçli çeltik topraklarında yaygındır

(Liu vd., 1983). Bu topraklar, Ls Platosu ve Kuzey Çin Ovası'nda yaygındır. DTPA ile ekstrakte edilebilir ortalama 0,37 ppm (iz aralığı 3 ppm'ye kadar) Zn konsantrasyon değerine sahiptir. 0,37 ppm'lik ortalama değer, Zn eksikliği için kabul edilen 0,50 ppm kritik değerin altındadır. Bu topraklarda çinko uygulaması pirinç, mısır, baklagiller ve meyve ağaçlarının verimini arttırmıştır.

Tablo 1.5 Pirinçte Zn eksikliğinin teşhisi için kriterler

Bütün sürgünlerde Zn (ppm)	Teşhis
<10	Kesin eksikliği
10-15	çok olası eksikliği
15-20	Olası eksikliği
>20	Olası olmayan eksikliği

Bir makro besin elementi olarak P, genellikle toprak analizi veya mahsul ihtiyaçları tarafından belirlenen miktarlarda ekimden önce uygulanır. Bitki dokularında (kökler ve sürgünler) ortaya çıkan yüksek konsantrasyonlarda P, bazen mikrobelerin, özellikle de Zn'nin alımının azalmasıyla ilişkilidir. İndirgenmiş Zn konsantrasyonunun yüksek P konsantrasyonu ile bu şekilde birleşmesi, P-indüklü Zn eksikliği olarak bilinmektedir. Fosfor-Zn etkileşimi birçok ülkede yoğun araştırmalara konu olmuştur. Sonuçlar, konunun karmaşıklığını yansıtarak oldukça değişken ve çelişkili olmuştur. P-Zn etkileşiminin bitki büyümesi üzerinde zararlı etkiler gösterdiği bildirilmiştir. P-Zn etkileşiminin nedenleri hakkında çeşitli hipotezler sunulmuştur: Bunlar (1) Toprakta, ya toprak-kök arayüzeyinde ya da adsorpsiyonda P-Zn etkileşimi, (2) bitki sürgünlerindeki Zn konsantrasyonu üzerine basit seyreltme etkisi, P için büyüme tepkisine neden olur. (3) P ile karşılaştırıldığında Zn'nin köklerden sürgünlere translokasyon hızı daha düşüktür. (4) P ve Zn arasındaki bir dengesizlik ile ilişkili bitki hücreleri içindeki bir metabolik bozukluk ve (5) P'nin köklerin mikorizal enfeksiyonu üzerindeki etkisidir.

Araştırmacıların çoğu indüklenmiş Zn eksikliği veya bitki Zn konsantrasyonu açısından önemli P-Zn etkileşimini bildirmiş olsa da (Ehis vd., 1964) diğer alışmalar, P uygulamasının Zn alımını arttırdığı sinerjik etkileşimleri rapor etmiştir

(Watanabe vd., 1965; Pauli vd., 1968; Chaudhry vd., 1977). Örneğin, bir arazi deneyinde, Peck vd. (1980), P gübresinin Zn gübresi ile kombine edildiği zaman, P gübresinin olmadığı durum ile karşılaştırıldığında bezelye, fasulye, lahana ve yemeklik kırmızı pancar dokularında Zn konsantrasyonlarının arttığını bulmuşlardır. Bununla birlikte, Zn'siz uygulanan P gübresi, bitki dokusunda Zn konsantrasyonunu azaltmıştır. Ayrıca, P içeren Zn gübresi, P içermeyen Zn gübresinden daha fazla bitki dokusunda Zn'yi arttırmıştır. Mısır, P-Zn etkileşimine eğilimli başka bir önemli mahsuldür. En şiddetli antagonistik etkileşimler, P'nin yüksek uygulama oranlarının, topraktaki marjinal veya eksik Zn seviyeleri üzerine eklendiği durumlarda gözlemlenmiştir. Mısır verimindeki azalmalar veya bitkilerin zayıf büyümesi, P gübrelemesinin bir sonucu olarak Zn beslenme bozukluğuna bağlanmıştır (Ganiron vd., 1969; Adriano ve Murphy, 1970).

P'nin yüksek doku konsantrasyonları ile ilişkili düşük Zn konsantrasyonlarına rağmen verimin etkilenmediği diğer çalışmalarda ki sonuçlarda varyasyonlar kaydedilmiştir (Stukenholtz vd., 1966; Adriano vd., 1971; Edwards ve Kamprath, 1974; Giordano ve Mortvedt, 1978). Tarla ve sera çalışmalarında tane ve kuru madde verimindeki varyasyonlar, P-Zn etkileşiminin, iklim koşullarını da içeren bir dizi başka faktörlere bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Toplu olarak, sonuçlar, ürünlerde P ile indüklenen Zn eksikliğinin, topraklarda çözünmez P-Zn bileşikler olarak Zn çökeltisine atfedilemeyeceğini göstermektedir (Olsen, 1972). Olsen (1972), bu tür indüklenmiş Zn eksikliğinin çeşitli olası nedenlerini incelemiştir. Uygulanmış P'ye karşı büyüme tepkisi ile zaten düşük bir Zn konsantrasyonunun seyreltilmesinin, bu gibi indüklenen Zn eksikliklerinin başlıca nedeni olduğu sonucuna varmıştır. Köklerde Zn absorpsiyonunun P inhibisyonu veya Zn'nin köklerden yapraklardaki metabolik bölgelere translokasyonu ile etkileşimi için kanıt da mevcuttur (Paulsen ve Rotimi, 1968; Soltanpour, 1969; Khan ve Zende, 1977; Youngdahl vd., 1977). P-Zn etkileşimine bağlı ek fizyolojik dengesizlik teorileri olayın tüm yönlerini yeterince tanımlamamıştır (Watanabe vd., 1965; Boawn ve Brown, 1968). Sonuç olarak, etkileşimin açıklanması oldukça belirsiz kalmaktadır.

Fosfor alımı ve translokasyonun artışı Zn eksikliği için spesifiktir ve Fe, Mn veya Cu içeriği eksik olan bitkilerde görülmemiştir. Böylece Zn, P'nin köklerden sürgüne kadar taşınmasında ve P alımında belirli işlevlere sahip gibi görünmektedir. Welch vd. (1982) Zn eksikliği olan buğday köklerinin, fosfat ve klorür için membran

geçirgenliğini arttırdığını göstermiştir. Bu durum, Zn eksikliği olan bitkilerde anyonlar için membran geçirgenliğinde spesifik bir artışa işaret edebilir. Parker vd. (1992) yaptıkları çalışma sonuçlarında, kontrolsüz doku P birikimi ve kök membran sızıntısında artışa neden olan Zn eksikliği arasındaki bağlantıyı içeren birçok fizyolojik yönün hala çözülmediğini bildirmişlerdir.

Zn ve Cd'nin biyojeokimyasal benzerliğinden dolayı, toprakta veya bitki içerisinde etkileşime girmeleri beklenebilir. Sonuçlar değişken olsa da Zn'nin eksik olduğu veya marjinal topraklarda Zn uygulandığı zaman Zn ve Cd arasındaki antagonistik etkileşim için bir eğilim olduğu görülmektedir (Oliver vd., 1994). Değişken sonuçlar, bitki türlerine, toprak tipine, Zn durumuna, uygulanan Zn veya Cd'nin kaynağına ve seviyesine ve büyüme ortamındaki Cd/Zn oranına bağlıdır. Zn'nin Cd beslenmesi üzerindeki antagonistik etkisi sıklıkla gözlemlense de tersi böyle değildir (Smilde vd., 1992). Bitki beslemesinde Zn ve Cd arasındaki antagonistik etkileşim, bu iki metalin eş zamanlı olarak sorpsiyon bölgeleri için rekabetçi nitelikleri nedeniyle mevcut olduğu zaman azaltılmış adsorpsiyonları ile kısmen açıklanabilir.

Potansiyel Zn fitotoksitesisi, Zn'nin fazladan toprağa girmesiyle oluşur. Çünkü Zn toprakta oldukça hareketsizdir ve Zn'nin yarıyışlı olmayan formlara dönüşümü topraklarda yavaşça gerçekleşir. Çinko fitotoksitesisi, ürün verimi ve kalitesinin azalması, Zn fitotoksitesisinin düzeltilmesindeki zorluk ve Zn'nin gıda zincirine geçme olasılığı nedeniyle istenmeyen bir durumdur. Zn toksitesisinin oluşumu Zn çözünmesi (Singh ve Lag, 1976), doğal olarak yüksek lokalize Zn konsantrasyonları (Staker ve Cummings, 1941) veya çok büyük miktarlarda Zn'yi topraklara katan üretim uygulamaları ile ilişkilendirilmiştir. Birçok bitki türü için, yapraktaki Zn konsantrasyonları >100 ppm değeri, Fe klorozuna benzer fitotoksite semptomları veya verim azalması ile sonuçlanabilir. Tarımsal türler için, olgun yaprak dokusunda normal bir Zn aralığı 27-150 ppm olarak bildirilmiştir (Jones, 1991). Morfolojik toksite semptomları gösteren bitkiler için dokudaki Zn konsantrasyonları (ppm kuru ağırlık olarak): Pamuk ve portakal, 200; *Vernicia fordii*, 485; domates, 526; ve yulaf, 1700 olarak bildirilmiştir (Chapman, 1966; Ohki, 1975). Zn'nin bitki yaprağındaki seviyeleri 400 ppm değerini aştığında, toksiteler beklenebilir (Jones, 1972).

1.5.7 Nikel

Nikel, yüksek seviyelerde organizmalar için toksik olmasına rağmen, bu elementin eser miktarları, çeşitli biyolojik süreçler için gereklidir. Örneğin, Ni, dört enzimin bir bileşenidir. Bunlar üreaz, metil koenzim M redüktaz, hidrojenaz ve karbon monoksit dehidrojenazdır (Hausinger, 1992). Bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalardaki Ni için diğer önemli biyolojik roller bilinmektedir. Yüksek bitkiler için Ni'nin gerekli bir element olduğu bildirilmiştir (Brown vd., 1987a,b; Eskew vd., 1983). Bitkilerde Ni'nin temel işlevleri hakkında çok az şey bilinmesine rağmen, üreaz enziminin temel bir bileşeni olan rolü kesin olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, Ni eksikliği, bitkilerde N'nin yanı sıra amino asit metabolizmasının bozulmasına neden olabilir. Nikel eksikliğinin bitkilerde çeşitli fizyolojik etkilere neden olduğu gösterilmiştir (Eskew vd., 1983). Benzer şekilde, düşük Ni ile besleme koşullarında yetiştirildiğinde, domates bitkilerinin en genç yapraklarında kloroz gelişmiş ve bu da meristematik dokularının nekrozuna yol açmıştır. Ni eksikliğinin en dikkat çekici etkilerinden bazıları (büyümenin baskılanması, erken olgunlaşma ve dokudaki Fe seviyelerinin düşmesi) tahıllarda (buğday, yulaf ve arpa) gözlenmiştir. (Brown vd., 1987). Buna ek olarak, Ni eksikliği, kökler, sürgün ve arpa taneleri içinde malat ve çeşitli inorganik anyonların bozulmasına neden olmuştur (Brown vd., 1990).

Normal topraklarda yetişen bitkilerde Ni konsantrasyonları nadiren 5 ppm değerini aşmaktadır. Bu durum peridotit veya serpantinit gibi ultrabazik substratı olan ortamlarda geçerli değildir. Serpantin bölgelerinden vejetasyondaki kuru madde içindeki Ni içeriği genellikle <50 ppm'dir ve nadiren kuru ağırlık bazında 100 ppm değerini geçmektedir (Brooks ve Radford, 1978).

Bugüne kadar, 76'sının Brassicaceae familyasından olduğu 240'tan fazla Ni-hiperakümülatörleyici takson rapor edilmiştir. Bu aile büyük ölçüde *Alyssum* (48 takson) ve *Thlaspi* (23 takson) cinsleri ile sınırlıdır. Bu türlerin bazıları, yaprak kuru maddesinde %3 oranına kadar Ni biriktirebilir (Reeves, 1992).

Bitki beslenmesinde, elementler sinerjik veya antagonist olarak etkileşime girebilirler. Serpantin toprakları genellikle Fe, Co, Cr, Ni ve Mg'nin yüksek seviyelerine sahiptir. Yüksek Mg içerikleri bitkiler tarafından Ca alımını engelleyebilir. Ni'nin bitkiler tarafından alım davranışları besin iyonlarının özelliği olduğundan, Ni diğer besin iyonları ile etkileşime girebilir. Bu amaçla, Co^{2+} , Cu^{2+} ,

Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} ve Zn^{2+} varlığında veya yokluğunda soya fasulyesi bitkileri tarafından Ni^{2+} alım oranı belirlenmiştir (Cataldo vd., 1978a). İncelenen iyonlardan Mg^{2+} ve Mn^{2+} , Ni^{2+} absorpsiyonunu inhibe etmezken, Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} ve Zn^{2+} ise inhibe etmiştir. Son dört elementin mevcudiyetinde, Ni^{2+} alımı kontrol davranışları için bulunan oranları %25-42'si oranında azaltılmıştır. Buna ek olarak, Cu^{2+} 'nin Ni^{2+} alımının rekabetçi bir inhibitörü olduğu ve Cu^{2+} 'nin Zn^{2+} 'den daha iyi bir Ni^{2+} rakibi olduğu görülmüştür. Serpantin toprakta yetiştirilen bazı bitkiler, Cu/Ni oranı 1'e eşit veya daha büyük olduğunda veya Fe/Ni oranı 5'e eşit veya daha büyük olduğunda herhangi bir Ni toksisite belirtisi sergilememiştir (Mizuno, 1968).

Düşük oranlarda Fe/Ni ve Cu/Ni içeren fasulye, soya fasulyesi, lahana ve yonca gibi mahsuller Ni toksisitesine aşırı derecede duyarlı iken, yüksek oranlarda Fe/Ni ve Cu/Ni içeren patates ve mısır gibi ürünler ise etkilenmemiştir. Serpantin topraklarında yetiştirilen dut bitkilerinde Ni toksisite semptomlarının şiddeti, Fe ve Zn bileşikleriyle ya toprağın üst tabakası veya yaprağa püskürtme ile hafifletilebilir (Iizuka, 1975). Genç arpa bitkilerinde Cu, Ni ve Zn arasındaki etkileşimler önemsizdir (Beckett ve Davis, 1978). Bununla birlikte, daha yüksek konsantrasyonlarda, etkileşimler daha büyük ve daha karmaşık hale gelmiştir.

Kültür çözeltilisinde artan Fe seviyesinin, Ni toksisite semptomlarında bir azalma meydana getirdiği bildirilmiştir (Crooke vd., 1954). Ayrıca, nekrotik semptomların Ni içeriği ile ve bitkideki Ni/Fe oranı ile korelasyonu dikkate alınmıştır. Nikel yulaf ve domates bitkilerinin köklerinin ve sürgünlerinin Fe içeriğini sürekli olarak azaltmıştır (Crooke, 1955). Hem Nikel, hem de Cu, köklerden sürgüne translokasyonu inhibe ederek gerçek bir Fe eksikliğine neden olabilmektedir (Foy vd., 1978).

1.6 Çalışmanın Amacı

Türkiye'de sanayi kaynaklı kimyasal kirleticilerden etkilenen bölgeler için verilebilecek en iyi örneklerden biri de Gaziantep Bölgesidir. Bu bakımdan bu bölge için üretilen bilgiler Türkiye'de benzeri birçok bölge için de geçerli olabilir. Bu çalışmanın temel amacı Gaziantep'teki sanayi atık sularında bulunan kimyasal kirleticilerin (metaller) çevre faktörleri (toprak, bitki) üzerindeki etkilerini incelemektir.

Atıksularla sulama yapılan tarım ekosistemindeki olası toprak kirlilik seviyeleri araştırılmıştır. Sanayi atıklarının deşarj edildiğı bölgelerdeki metal türlerinin kirlilik düzeylerini ve olası ekotoksik seviyelerini tespit etmek için ekstraksiyon işlemleri toprak örneklerine uygulanmıştır. Topraklardaki eser elementlerin bitkiler için biyoyarayırlılığı, fitotoksikliği ve/veya bitki beslenmesinde olası eksikliği araştırılmıştır.



BÖLÜM II

LİTERATÜR ÖZETLERİ

Avci ve Deveci (2013) ile Avci ve Yaman (2014) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 570 mg/kg, Fe 2,4 (%), Zn 58 mg/kg, Cu 27 mg/kg, Cr 73 mg/kg, Ni 109 mg/kg, Pb 14 mg/kg, Co 15 mg/kg, Cd 0,7 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Aydinalp ve Marinova (2003) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 1667 mg/kg, Zn 477 mg/kg, Cu 40 mg/kg, Cr 125 mg/kg, Ni 158 mg/kg, Pb 81 mg/kg, Cd 2 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Bakircioglu vd. (2011) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 657-1226 mg/kg, Zn 86-173 mg/kg, Cu 42-81 mg/kg, Cr 32-63 mg/kg, Ni 32-57 mg/kg, Pb 51-86 mg/kg, Co 26-38 mg/kg, Cd 1,1-2,8 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Bakirdere ve Yaman (2008) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Cu 11-28 mg/kg, Pb 1,45 mg/kg, Cd 78-527 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Celik vd. (2005) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 272-786 mg/kg, Fe 2,7-3,9 (%), Zn 11-506 mg/kg, Cu 9-70 mg/kg, Pb 34-337 mg/kg, Cd 0,5-7 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Coskun vd. (2006) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 600 mg/kg, Fe 2,7 (%), Zn 45 mg/kg, Cu 20 mg/kg, Cr 173 mg/kg, Ni 50 mg/kg, Pb 33 mg/kg, Co 11 mg/kg, Cd 0,2 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Guler vd. (2010) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 487 mg/kg, Zn 56,6 mg/kg, Cu 31,8 mg/kg, Cr 51,2 mg/kg, Ni 209 mg/kg, Pb 17,1 mg/kg, Co 16,6 mg/kg, Cd 1,3 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Guvenç vd. (2003) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 390 mg/kg, Fe 4,1 (%), Zn 152 mg/kg, Cr 260 mg/kg, Cd 0,7 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Kumru ve Bakac (2003) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 407 mg/kg, Fe 3,2 (%), Zn 77 mg/kg, Cr 337 mg/kg, Ni 76 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Odabasi vd. (2010) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Zn 320 mg/kg, Cu 38 mg/kg, Cr 97 mg/kg, Ni 54 mg/kg, Pb 43 mg/kg, Cd 1,9 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Onder vd. (2007) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Zn 47,9 mg/kg, Cu 7,2 mg/kg, Cr 16,1 mg/kg, Ni 9,3 mg/kg, Pb 1,8 mg/kg, Cd 0,1 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Sabudak vd. (2007) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 340-530 mg/kg, Fe 1,1 (%), Zn 8-36 mg/kg, Cu 0,8-13 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Tokalioglu vd. (2003) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 264-864 mg/kg, Fe 1,4-4,1 (%), Zn 70-237 mg/kg, Cu 21-54 mg/kg, Cr 11-24 mg/kg, Ni 26-161 mg/kg, Pb 20-36 mg/kg, Co 10-21 mg/kg, Cd 1-5 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Turkdogan vd. (2002) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 171 mg/kg, Zn 12 mg/kg, Cu 20 mg/kg, Ni 22 mg/kg, Pb 80 mg/kg, Co 48 mg/kg, Cd 6 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Yaylalı-Abanuz (2011) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 1824 mg/kg, Zn 632 mg/kg, Cu 96 mg/kg, Cr 118 mg/kg, Pb 246 mg/kg, Cd 4,4 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Yılmaz vd. (2003) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Mn 800 mg/kg, Fe 3,1 (%), Zn 72 mg/kg, Cu 33 mg/kg, Cr 61 mg/kg, Pb 37 mg/kg, Co 22 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Zorer vd. (2009) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Fe 0,5 (%), Zn 117 mg/kg, Cu 34 mg/kg, Cr 81 mg/kg, Pb 32 mg/kg, Co 22 mg/kg, Cd 0,8 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Kabata-Pendias ve Mukherjee (2007)^(a) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Cu 60-150 mg/kg, Cr 50-200 mg/kg, Co 20-50 mg/kg, Cd 1-5 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Kabata-Pendias ve Mukherjee (2007)^(b) yaptıkları çalışmada, Türkiye'nin değişik bölgelerinin zirai topraklarında metal konsantrasyonlarını; Cu 60-500 mg/kg, Cr 50-450 mg/kg, Co 30-100 mg/kg, Cd 2-10 mg/kg olarak tespit etmişlerdir.

Adriano (2001) yapmış olduğu çalışmada kirletilmemiş ve kirletilmiş topraklarda bazı ağır metallerin toplam konsantrasyonunu ve bitkiler için toksik olan seviyelerini belirlemiştir. Araştırmacı kirletilmemiş ve kirletilmiş topraklarda sırasıyla; Cd'u 0,12-1,06 (mg/kg) ve 0,12-22,0 (mg/kg), Cr'u 48,3-89,7 (mg/kg) ve 26,8-92,4 (mg/kg), Cu'ı 12,3-85,0 (mg/kg) ve 12,5- 58 (mg/kg), Ni'i 19,0-36,1 (mg/kg) ve 8,04-39,0 (mg/kg), Pb'u 19,5-86,3 (mg/kg) ve 25,3-4969 (mg/kg) arasında tespit etmiştir. Söz konusu metallerin bitkiler için toksik konsantrasyonlarını ise Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb için sırasıyla 3-8 (mg/kg), 75-100 (mg/kg), 60-125 (mg/kg), 100 mg/kg, 100-400 (mg/kg) olarak belirlenmiştir.

Avci (2012) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan, biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,01-0,34 (mg/kg), 1,6-4,8 (mg/kg), 7,8-60,5 (mg/kg), 0,6-2,7 (mg/kg) ve 0,33-4,48 (mg/kg), biber için 0,01-0,37 (mg/kg), 1,4-4,4 (mg/kg), 7,4-20,5 (mg/kg), 1,7-5,7 (mg/kg) ve 0,08-1,39 (mg/kg) ve domates için 0,02-0,52 (mg/kg), 2,0-24,2 (mg/kg), 9,3-19,8 (mg/kg), 1,8-6,1 (mg/kg) ve 0,17-0,67 (mg/kg) olarak tespit etmiştir.

Zhuang vd. (2009) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan, biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cu ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,23-0,32 (mg/kg), 0,96-2,18 (mg/kg) ve

0,10-0,18 (mg/kg), biber için 0,05-0,07 (mg/kg), 0,85-0,61 (mg/kg) ve 0,05-0,09 (mg/kg) ve domates için 0,05 (mg/kg), 0,76-0,79 (mg/kg) ve 0,06-0,07 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Cao vd. (2010) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan ve biberin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,0088 (mg/kg), 0,17 (mg/kg), 0,78 (mg/kg) ve 0,011 (mg/kg), biber için 0,0046 (mg/kg), 0,13 (mg/kg), 0,66 (mg/kg) ve 0,011 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Bigdeli ve Seilsepour (2008) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan, biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,17 (mg/kg), 27,53 (mg/kg), 0 (mg/kg) ve 1,43 (mg/kg), biber için 0 (mg/kg), 21,8 (mg/kg), 0 (mg/kg) ve 1,56 (mg/kg) ve domates için 0,01 (mg/kg), 39,99 (mg/kg), 0,03 (mg/kg) ve 1,94 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Singh vd. (2010) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,5 (mg/kg), 0,5 (mg/kg), 6,5 (mg/kg), 0,5 (mg/kg) ve 0,4 (mg/kg) ve domates için 0,4 (mg/kg), 0,75 (mg/kg), 7,5 (mg/kg), 0,75 (mg/kg) ve 0,5 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Zheng vd. (2007) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cu ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; biber için 0,055 (mg/kg), 1,65 (mg/kg) ve 0,008 (mg/kg) ve domates için 0,036 (mg/kg), 0,97 (mg/kg) ve 0,017 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Prabu (2009) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu ve Ni konsantrasyonlarını sırasıyla; biber için 0,18 (mg/kg), 5,55 (mg/kg), 17,21 (mg/kg) ve 5,38 (mg/kg) ve domates için 0,115 (mg/kg), 4,91 (mg/kg), 13,21 (mg/kg) ve 2,21 (mg/kg) olarak tespit etmiştir.

Akan vd. (2008) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,13 (mg/kg), 0,18 (mg/kg), 0,45 (mg/kg), 1,68 (mg/kg) ve

0,26 (mg/kg) ve domates için 0,11 (mg/kg), 0,21 (mg/kg), 0,33 (mg/kg), 2,32 (mg/kg) ve 0,23 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Muchuweti vd. (2006) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; biber için 2,75 (mg/kg), 5 (mg/kg), 85 (mg/kg), 3,1 (mg/kg) ve 2,8 (mg/kg) ve domates için 1,5 (mg/kg), 11 (mg/kg), 80 (mg/kg), 3,8 (mg/kg) ve 5,1 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Wang vd. (2003) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan ve biberin yenen kısımlarından Cd, Cr, Cu ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 3,59 (mg/kg), 439,45 (mg/kg), 17,21 (mg/kg) ve 51,64 (mg/kg) ve biber için 4,8 (mg/kg), 548,06 (mg/kg), 18,4 (mg/kg), ve 78,2 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Angelova vd. (2009) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan, biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,003-0,032 (mg/kg) ve 0,09-0,15 (mg/kg), biber için 0,004-0,041 (mg/kg) ve 0,11-0,22 (mg/kg) ve domates için 0,002-0,013 (mg/kg) ve 0,07-0,12 (mg/kg) olarak tespit etmişlerdir.

Demirezen ve Aksoy (2006) atık sular ve diğer sanayi atıklarından etkilenen alanlarda yetiştirilen patlıcan, biber ve domatesin yenen kısımlarından Cd, Cu, Ni ve Pb konsantrasyonlarını sırasıyla; patlıcan için 0,43 (mg/kg), 37,38 (mg/kg), 4,6 (mg/kg) ve 7,2 (mg/kg), biber için 0,62 (mg/kg), 37,06 (mg/kg), 1,8 (mg/kg) ve 5,3 (mg/kg) ve domates için 0,41 (mg/kg), 32,6 (mg/kg), 3,1 (mg/kg) ve 9,7 (mg/kg) olarak tespit etmiştir.

Kabata-Pendias ve Wiacek (1985) yaptıkları çalışmada, yaygın pH değerlerinde toprak çözeltilisindeki Fe konsantrasyonunun, 30-550 µg/L arasında değiştiğini, fakat çok asitli topraklarda 2000 µg/L değerini geçebileceğini tespit etmişlerdir. Kireçli ve tınlı topraklarda (pH 7-7,8 aralığı), Fe içeriklerinin 100-200 µg/L arasında ve asidik kumlu topraklarda ise (pH 2,5-4,5 aralığı), 1000-2223 µg/L arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Berrow ve Mitchell (1980) HOAc özütünü; Pb, Co, Ni ve Zn gibi eser elementlerin değiştirilebilen ve seyreltik asitte çözünebilir fraksiyonlarını tahmin etmek için

başarıyla kullanmıştır. Reaves ve Berrow (1984b) İskoç topraklarında HOAc çözeltisinde ekstrakte edilebilir Pb konsantrasyonlarını 0,016-3,4 ppm aralığında ve ortalama 0,24 ppm olarak rapor etmişlerdir.

Baker (1974) normal ekilebilir topraklarda toplam Cu konsantrasyon değerinin 1-50 ppm arasında değiştiğini, Cu'nun biyoyararlanımının ise kullanılan ekstraktant türüne bağlı olarak sadece 0,1-10 ppm arasında değişebildiğini tespit etmiştir.

Follett ve Lindsay (1970), DTPA yöntemiyle belirlenen Cu konsantrasyon değerinin 0,14-3,18 ppm değerleri arasında değiştiğini, toplam Cu konsantrasyon değerinin ise 2-92 ppm arasında değiştiğini tespit etmişler ve toplam Cu seviyeleri ile DTPA ile ekstrakte edilebilir Cu seviyeleri arasında korelasyon saptandığını ($r=0.67-0.76$) bildirmişlerdir

Mitchell (1964), 0.5 M EDTA ile ekstrakte edilebilir İskoç topraklarının 0,30-10,0 ppm arasındaki değerlerde Cu içerdiğini belirtmiştir.

Bazı ekstraktantlar için kritik Cu seviyeleri literatürlerde aşağıdaki şekilde tespit edilmiştir:

Lindsay ve Norvell (1978) 0,005 M DTPA, 0,20 ppm

Soltanpour ve Schwab (1977) $\text{NH}_4\text{HC}_3\text{-DTPA}$ çözeltisi (AB-DTPA), 0,50 ppm

FiskeII ve Leonard (1967) 1 N HCl, 1,9 ppm

Mitchell (1964) 0,05 M EDTA, 0,60 ppm.

Connor vd. (1957) ve Bartlett (1999) kromun toprak profilindeki dağılımı ve sorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda, kromun toprak profilindeki dağılımının oldukça değişken olduğunu, dağılım modelleri arasında tutarsızlık görüldüğünü bildirmişlerdir. ABD podzol topraklarının bazılarında, Cr dahil olmak üzere incelenen metallerin çoğunun, A horizon topraklarına kıyasla B veya C horizon topraklarında daha yüksek olma eğiliminde olduğunu ve kromun C horizon topraklarında A horizon topraklarına göre yaklaşık 2,5 ile 4 kat daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

Swaine ve Mitchell (1960) İskoçya'da, çoğu toprakların yüzey horizonlarının Pb konsantrasyonlarının yüzey altı horizonların Pb konsantrasyonlarından oldukça yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Whitby vd. (1978) ise Ontario'daki bazı tarımsal toprakların (A=53 ppm; B=55 ppm; ve C=49 ppm) daha homojen bir profil dağılımı sergilediklerini tespit etmişlerdir.

Roberts (1980)'ın Batı Newfoundland'daki serpantin toprakları üzerine yaptığı çalışmada Whitby vd. (1978) yapmış olduğu çalışmayı desteklemektedir.

Stewart ve Berger (1965) ortalama toplam Zn içeriği 55,2 ppm olan topraklardan 0,1 N HCl ile 4,5 ppm ve 2 N $MgCl_2$ ile 0,81 ppm Zn ekstrakte etmişlerdir. Ekstrakte edilen Zn miktarlarının, toplam Zn içeriğinin sadece küçük bir kısmını oluşturduğunu bildirmişlerdir.

Trierweiler ve Lindsay (1969) da benzer şekilde, toplam Zn'nin ortalama 59 ppm değerine sahip olan topraklarda sırasıyla 0,1 N HCl, EDTA- $(NH_4)_2CO_3$ ve NH_4OAc ve ditizon kullanarak yaklaşık 5, 1,6 ve 1,0 ppm ekstrakte olabilen Zn değerlerini tespit etmişlerdir. En yüksek toplam Zn içeriğine sahip toprakların, en yüksek miktarda fitoyararışlı Zn'ya sahip olmayabileceğini ve ekstrakte edilebilirliği etkileyen doğal toprak faktörlerinin yanısıra çok sayıda faktörün de etkili olduğunu vurgulamışlardır.

Lopez ve Cox (1977) Brezilya Cerrado'da yaygın bitki örtüsünün olduğu yerlerden aldıkları toprak örneklerini ekstrakte etmek için çift asitler (0,05 N HCl + 0,025 N H_2SO_4) kullanmışlardır ve ekstrakte edilen Zn'yi 0,20-2,2 ppm aralığında ve ortalama 0.60 ppm olarak tespit etmişlerdir ve söz konusu topraklar için kritik Zn seviyesini yaklaşık 0,80 ppm olarak belirlemişlerdir.

BÖLÜM III

MATERYAL VE METOD

3.1 Çalışma Bölgeleri

Örnekleme noktalarının tespiti için 2016 yılında kurumlar ile sahada yapılan görüşmelerde alınan notlardan ve edinilen deneyimlerden ve ayrıca 2017 yılı örneklemleri yapılırken de yararlanılmıştır. 2016 yılında Tarım Müdürlükleri, Orman ve Su İşleri Müdürlükleri, Çevre ve Şehircilik Müdürlükleri, Belediyeler gibi bazı resmî kurumlardaki ilgili ve uzman kişilerin görüşleri alınmıştır.

Topraklar olası ‘kirli’ ve ‘temiz’ diye ayırım yapılırken yöre çiftçi ve mühendislerine danışılmıştır. Çiftçi ve mühendisler bitkiye verilen sulama suyunun kirli olup olmadığını gözlemleyerek değerlendirmişlerdir. Kirli sular için sudaki renk ve koku değişimi tespit edilmiştir. Ayrıca kirli sular toprakta da renk değişimlerine neden olmuştur.

Her örnekleme noktasının bulunduğu yerleşim yerindeki kişilerin bilgi ve fikirleri alınmıştır. Bu amaçla başta Köy Muhtarlıkları, Köy Kahvehaneleri, Köy Misafir Odalarında yerel halktan yardım alınmıştır. Örnekleme noktaları sulu tarım yapılmakta olan veya önceki yıllarda sulu tarımın yapıldığı noktalardan seçilmiştir. En az beş yıl atık sular ile sulamanın yapıldığı noktalardan alınan bitki ve toprak örnekleri ‘kirli’ (veya kirletici faktörlere maruz kalan) olarak tanımlanmıştır. ‘Temiz’ (veya atık sulara maruz kalmamış) olarak adlandırdığımız noktalardan örneklemler hem kuru, hem de sulu tarım yapılan yerlerden seçilmiştir. Burada önceliğimiz (1) kirletici faktörlere maruz kalmamış alan olması, (2) Coğrafi ve fiziki özelliklerinin ‘kirli’ örneklemlerin yapıldığı alanlara benzerlik taşıması olmuştur.

Böylece örnekleme noktasının ‘kirli’ mi yoksa ‘temiz’ mi olduğuna alanda karar verildi. Örnekler genellikle halkın veya tarla sahiplerinin eşliğinde ve yardımlarıyla alındı.

3.1.1 Çalışma Bölgelerinde Kirletici Faktörler

Gaziantep için kirletici faktör (1) Başpınar Sanayi Bölgesi (OSB*) (2) Gaziantep Büyükşehir Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi (GASKİ**)’dir. 2016-2017 örnekleri kirletici faktörlere en yakın noktalardan başlanarak numaralandırıldı.

Gaziantep’te Başpınar Sanayi Bölgesi, atık suları ve evsel atık sularının etkisinin yoğun olarak görüldüğü bir bölgedir. Bu etki birçok kez yerel ve ulusal basında konu olmuştur. Yörede atık sulardan etkilenmeler bazı ağaç türlerinde oldukça belirgin haldedir. Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Sacır Deresi ve Nizip Çayı Su Kalitesi İyileştirilmesi Eylem Planını, Ekim 2015’te yayınlamıştır. Bu bölüm bu eylem planından yararlanılarak hazırlanmıştır. Gaziantep’te atık sular iki havzada akan derelere (çaylara) deşarj edilmektedir; (1) Nizip Çayı Havzası; Samözü Deresi ve bu çayın ileri kolu olan Nizip Çayı ile bu çayların beslediği Hancağız Barajı, (2) Sacır Deresi Havzası; Sacır Deresi ve bu derenin beslediği Kayacık Barajı (Şekil 3.1)

*OSB: Başpınar Organize Sanayi Bölgesi atık sularının geçtiği güzergâhtan alınan atık su örnekleri (ilgili haritaya bakınız)

**GASKİ: Gaziantep Büyükşehir Belediyesi Atıksu Arıtma Tesisi atık suları ve bazı orta ve küçük ölçekli sanayi işletmeleri atık sularının geçtiği güzergâhtan alınan atık su örnekleri (ilgili haritaya bakınız)

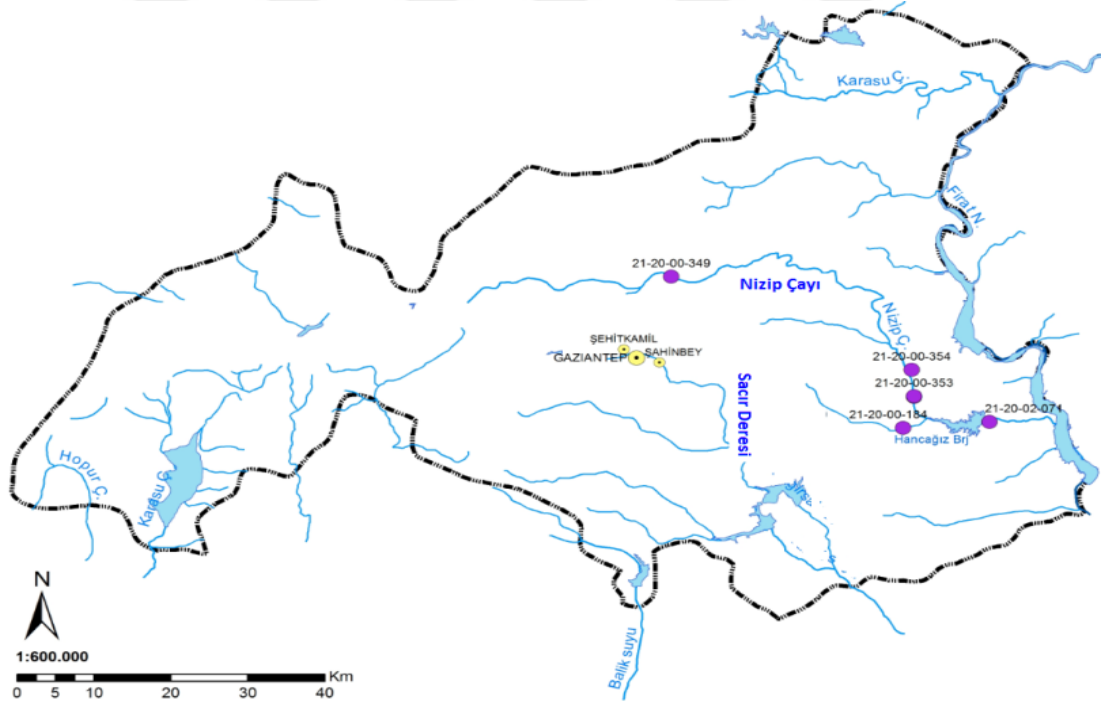
*(1) Nizip Çayı Havzası: Nizip Çayı (Sacır Deresi) Güzergâhı: Gaziantep Başpınar Organize Sanayi Bölgesi (OSB)'nin atık sularının geçtiği güzergâhta yaklaşık 65 bin ha tarımsal arazide söz konusu atıksuları ile sulama yapılmış veya yapılmaktadır. Bu alan Gaziantep şehir merkezine 15-85 km arası uzaklıktadır. Gaziantep Başpınar OSB'nin atık suları Nizip Çayına akıtılmaktadır. OSB atık suyunun aktığı Nizip Çayı (veya Sacır Deresi) Hancağız Barajı’na dökülmektedir. Hancağız Baraj Gölü’ne gelen atıksuların taşıdığı maddelerin birikmesi neticesinde oluşan dip çamuru hidrojen sülfür gibi tehlikeli gazların oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sular civar köylerde sulama amaçlı kullanılmaktadır. Yörede atıksulardan etkilenmeler birçok yerde gözle fark edilebilir boyutlardadır. Nizip Çayı ve Hancağız Barajı Su Kalitesi İyileştirme Eylem Planı çerçevesinde değişik noktalardan alınan atıksu örneklerinin bazı fizikokimyasal parametrelerinin genelde IV. sınıf su kalitesinde olduğu rapor

edilmiştir. (Avcı, 2013; Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Sacır Deresi ve Nizip Çayı Su Kalitesi İyileştirilmesi Eylem Planı, 2015).

Gaziantep Başpınar Sanayi Bölgesi'ndeki firmaların sektörel dağılımı aşağıdaki tabloda özetlenmiştir (Tablo 3.1) (<http://www.gaosb.org/index.php/hakkimizda/>).

Tablo 3.1. Gaziantep Başpınar Sanayi Bölgesi'ndeki firmaların sektörel dağılımı (<http://www.gaosb.org/index.php/hakkimizda/>)

Sektörel Firma Dağılımı		İstihdam	
Tekstil	445	I. Bölge	20.000
Gıda	208	II. Bölge	35.000
Plastik	81	III Bölge	33.000
Kimya	65	IV. Bölge	32.000
Diğer	141	V. Bölge	10.000
Toplam	940	Toplam	130.000



Şekil 3.1 Gaziantep atık sularının aktığı güzergâhlar olan Sacır Deresi ve Nizip Çayı (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Sacır Deresi ve Nizip Çayı Su Kalitesi İyileştirilmesi Eylem Planı, 2015)

**** (2) Sacır Deresi Havzası: Alleben Deresi Güzergâhı (veya Oğuzeli güzergâhı) (GASKİ):** Gaziantep merkez kanalizasyon ve küçük ölçekli sanayi atık suları uzun yıllardan beri Bağırsak Deresi'ne ve oradan da Oğuzeli Ovası'ndaki zirai tarlalara akmaktadır. Bu güzergâhta Suriye sınırına kadar olan yaklaşık 85 bin ha tarım arazisinde şehir atık sularıyla sulama yapılmış ya da hala yapılmaktadır (Avcı, 2013). Sacır deresi, Fırat Nehri Havzası'ndadır. Gaziantep ilinden doğup, Suriye'de Fırat Nehri'ne dökülmektedir. Memba kısmını teşkil eden Alleben Deresi, Soft Dağları'ndan doğmaktadır. Bazı noktalarda GASKİ'ye ait kanalizasyon boruları kırılarak atıksuyu alınmakta, sulama amaçlı kullanılmaktadır. Merkez Atıksu Arıtma Tesisi, Gaziantep şehrinin evsel nitelikli atıksularının arıtılması maksadıyla projelendirilmiş olup, tesis organik kirliliğin giderildiği fiziksel ve biyolojik arıtma ile kojenerasyon ünitelerini kapsamaktadır. Bu atık suların geçtiği güzergahı izleyen kolektör hatları kırılıp, ham atık suları sulamada kullanılmaktadır (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Sacır Deresi ve Nizip Çayı Su Kalitesi İyileştirilmesi Eylem Planı, 2015).

3.1.2 Çalışma Bölgelerinin Toprak Yapısı ve Toprak Haritaları

Gaziantep Bölgesi'nde örneklemelerin yapıldığı yerlerde kırmızımsı kahverengi, kolüvyal ve kahve renkli topraklar değişik dağılımlar gösterir. Allaben Deresi'nin çevresi çoğunlukla kolüvyal toprak grubundan oluşmaktadır. Oğuzeli'nden Gaziantep şehir merkezine doğru olan tarım arazileri kırmızımsı kahverengi topraklardan oluşmaktadır ve bu bölgedeki bazı örneklem noktalarında kısmen de olsa bazaltik toprak grubu bulunmaktadır (Şekil 3.2).

Kolüvyal toprak grubu çalışma alanının önemli bir kısmını kaplamaktadır. Allaben Deresi, Kayacık Barajı, Nizip Çayı ve Sacır Deresi'nin bir bölümü kolüvyal toprak grubundan oluşmaktadır. Sacır Deresi'nin Nizip Çayı'na doğru yer alan, nehre yakın tarım arazileri kolüvyal toprak grubundan oluşmakta iken, büyük bir kısmı kırmızımsı kahverengi toprak grubundan oluşmaktadır. Kırmızımsı kahverengi topraklar toprak taksonomisine göre Aridisol Ordosu'na girmektedir. Bölgede yer yer çatlayıp büzülme yeteneğinde olan Vertisoller de görülmektedir. Bu topraklar çamur akıntılarından oluşmuş alüvyial ana materyalli, düz düze yakın eğimli, derin topraklardır. Tipik kırmızı profilleri killi bünyelidir. Üst toprak orta köşeli blok, sonra granüller, alt toprak kuvvetli iri prizmatik sonra kuvvetli orta köşeli blok

3.1.4 Toprakların Genel Fizikokimyasal Özellikleri

Toprak tekstürü sonuçlarına göre, Gaziantep topraklarının büyük çoğunluğunun tınlı ve killi-tınlı olduğu görülmektedir. Toprak örneklerinin analizi sonucunda Gaziantep topraklarının *zengin kireçli* ve *marn* toprağı yapısına sahip olduğu tespit edildi.

İletkenlik değerlerine göre, Gaziantep topraklarının büyük kısmının *tuzlu-çok tuzlu* sınıfında olduğu görülmektedir.

2017 yılında bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde miktarları bakımından; Gaziantep topraklarının önemli bir kısmının *zengin*, bir kısmının ise *orta-fakir* ve *çok fakir* organik madde miktarına sahip olduğu görülmektedir.

Bölgede örneklemeler nehir tabanlarına yakın tarlalardan alınmıştır. Bu tarlaların çoğunun düzlük olduğu görüldü. Bu alanlarda çoğunlukla sulu tarım yapılmakta ve erozyona uğrama ihtimalleri civar tarlalara göre daha düşük olabilir. Bütün bu vb. nedenlerden dolayı örneklemeye noktalarının civar bölgelere göre daha yüksek organik maddeye sahip olduğu düşünülmektedir.

Tayin edilen pH değerlerine göre, Gaziantep topraklarının genellikle *hafif alkali* ve *orta alkali* olduğu tespit edildi.

3.1.5 Toprakların XRD Mineralojik Analizleri ve Mineralojik Yapısı

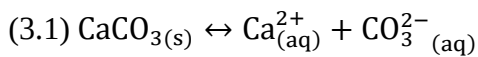
Topraklar genelde eser element (veya ağır metal) iyonları gibi kimyasal kirleticiler için çok güçlü tutucu (sorplayıcı) faktörlere sahiptir. Bu nedenle toprakların mineralojik yapısı ve diğer fizikokimyasal özellikleri (pH, KDK, OM seviyesi, kireç oranı ve iletkenlik gibi) bu türlerin çevresel döngüsünde önemli bir rol oynarlar. Eser elementlerin bitkiler için yararışlı olan form ve seviyeleri, elementlerin toprak mineralleri ile olan etkileşimleri (sorpsiyon/desorpsiyon) ve toprak fizikokimyasal özellikleriyle oldukça ilişkilidir. Topraktaki antropojenik veya doğal kaynaklı metal iyonlarının biyoyararlanımı ve toksitesinin kontrol edilmesi günümüzde gittikçe önemi artan bir konudur. Kimyasal kirleticilerin toprak bileşenlerindeki sorpsiyon/desorpsiyon mekanizmaları birçok moleküller arası etkileşimleri farklı derecelerde içeren karmaşık olayları içerir.

Eser elementlerin bitkiler için yararlı olan form ve seviyeleri, eser elementin toprak mineralleri ile olan etkileşimleri (sorpsiyon/desorpsiyon) ve toprak fizikokimyasal özellikleriyle oldukça ilişkilidir. Bu amaçla çalışma bölgelerinin toprak örneklerinin mineralojik yapısını anlamak için XRD analizleri yapıldı (Tablo A.2-Şekil A.1). Gaziantep topraklarında çok yüksek oranlarda (ortalama % 37) kalsit minerali etkindir. Bu toprakların büyük çoğunluğu ‘çok kireçli’ veya ‘marn’ sınıfı topraklardır. Kuvarstan başka kalsitten çok daha düşük seviyelerde zeolit, mika, bentonit ve anordit gibi alüminyum silikat mineralleri tespit edildi. Eser element iyonlarının topraklardaki akıbetini ve sorpsiyon/desorpsiyon olaylarını daha iyi anlamak için toprak örneklerinin pH, KDK, OM seviyesi, kireç oranı ve iletkenlik gibi fizikokimyasal özellikleri tayin edildi. Jeolojik haritalarda işaretlenen noktalara ait toprak örnekleri (<100 mesh’lik) XRD analizleri için Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)’den hizmet alımı yapılmıştır. Her bölgenin 25 tane toprak örneğinin XRD analiz sonuçlarına göre etkin olan mineraller aşağıda açıklanmıştır.

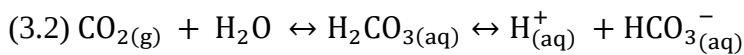
Gaziantep toprak örneklerinin tümünde XRD mineralojik analiz sonuçlarına göre temel mineraller olarak *kalsit* 1. sırada, *kuvars* 2.sırada yer alıyor. Tespit edilen diğer mineraller; 6 tanesinde *zeolit* (A, X veya Y), 5 tanesinde *mika*, (Iron lithium fluoride phyllo-silicate) ve daha düşük seviyelerde diğer mineraller bulunur. Sekiz tane toprak örneğinde sadece *kalsit* ve *kuvars* mineralleri vardır. 17 tanesinde başta *zeolit*, *mika* ve diğerleri (*bentonit*, *ferrotapiolite*, *anortit* gibi mineraller) değişik seviyelerde bulunmaktadır (Tablo A.2).

3.1.5.1 Topraklarda Kalsit Mineralinin Metal Türlerini Sorplama Yeteneği

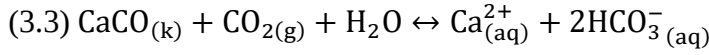
Kalsit mineralinin (CaCO₃) sulu ortamda CO₂’den bağımsız olarak çözünme denge reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



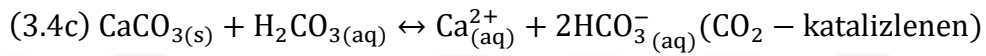
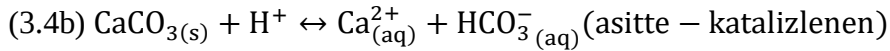
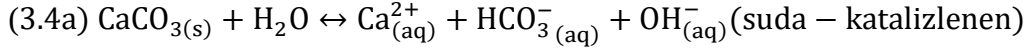
Ancak kalsitin doğal ortamda çözünmesi bağımsız değildir, ortamdaki CO₂ gazı ve ortamın pH değerlerine bağlıdır. CO₂ gazının suda çözünmesiyle (sıcaklık ve basınca bağlı olarak) karbonik asit oluşur. Yani ortamın asitliği artar.



Uygun şartlarda oluşan asidik ortam kalsit mineralinin kısmen çözünmesine neden olur.



Plummer vd. (1978) CaCO_3 'ün çözünme mekanizmalarını aşağıdaki reaksiyonlarla açıklamışlardır;



Topraklarda bulunan serbest CaCO_3 toprak pH değerlerini arttırdığı için eser elementlerin (veya metaller; M) çözünürlüğünü azaltır. Bu durumda OH^- iyonları ile eser element iyonları arasında $\text{M}(\text{OH})_x$ ve/veya M_yO_z gibi formlar oluşur ve eser element iyonları toprak ortamında çöker.

Yukarıdaki reaksiyonlarda verildiği gibi CaCO_3 'ün doğal ortamda kısmen çözünmesiyle $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ iyonları oluşur. Bu iyonların varlığında çözünürlüğü düşük olan metal-karbonat formu (MCO_3) toprak ortamında çöker. Bu nedenle topraklarda bulunan kalsit minerali (CaCO_3), pH üzerindeki etkisi ve metal-karbonatlarının oluşumu yoluyla eser elementlerin (M) çözünürlüğünü ve K_d değerlerini kontrol eder (Alloway, 1995). Karbonat fazları üzerinde metal türleri sorpsiyona uğrar. Bu sorpsiyon olayı sayesinde eser elementlerin çözünürlükleri düşer. Bu durum da özellikle Cd ve Cu'nın çökmesi gözlenmiştir (Cavallaro ve McBride, 1978). Ayrıca, karbonatlar indirgenmiş ortamlarda elementlerin çözünürlüklerini kontrol eder (Gao vd., 1997). Bor ve arsenat, pH 10'un altındaki değerlerde ligand değişimi veya kemisorpsiyon ile karbonatlı mineraller yüzeylerine önemli ölçüde sorpsiyon olur (Goldberg, 1997; Sadiq, 1997). pH 10'un üzerinde karbonatların negatif bir yük kazanmalarından dolayı sorpsiyon bu yüksek pH'da azalır (Sadiq, 1997).

Eser elementler karbonatlar ile birlikte çökebilir, yapılarına dahil edilebilir, karbonatlar veya diğer toprak parçacıkları üzerinde çökelen oksitler (başlıca Fe ve Mn) tarafından sorpsiyona uğrayabilirler. Karbonatlar ile reaksiyon için en büyük afinite Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U ve Zn için gözlenmiştir. Bu işlemler genellikle metaller ile kirlenmiş topraklarda gözlenir. Çeşitli pedokimyasal ortamlarda çok çeşitli elementler, nodüler (yumrulu) kalsitlerde farklı oranlarda Ca'un yerini alabilir. Karbonatlar toprak ortamında eser elementler için baskın bir şekilde tutucu (çöktürücü) olabilir. Ancak, bu durum toprağın pH değerinin değişmesi ile değişebilir (Shaheen vd., 2012).

Cave ve Talens-Alession (2005) yaptıkları çalışmada, kalsiyum karbonatın önemli oranlarda metal-hidroksi veya metal-karbonat türlerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir. Oluşan hidroksit ve karbonat türleri (MCO_3 , $M(OH)_2$) $CaCO_3$ 'ün çekirdeğini çevreleyip bir kabuk oluştururlar. Metaller yüksek oranlarda $CaCO_3$ üzerinde birikiyorsa, bu birikimin gözenekli kabuklarda olduğunu gösterir. Birikim (M 'nin $CaCO_3$ üzerinde) daha düşük seviyelerde ise bu durum adsorpsiyon alanlarının bloke edildiğini gösterir. Bu işlem kimyasal olarak yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar ile oluşan kütle transferidir. Bu kütle transferi temel (veya büyük) fazdan sınır tabakalarına kadar olur. Bu işlem, ya (1) değişim/çökme tepkimesi, ya (2) parçacık etrafında hidrodinamik sınır tabakası boyunca olan difüzyon veya (3) parçacık etrafındaki moleküler difüzyon tabakası (sınır tabakası ve gözenekli tabaka) ile sınırlıdır. Başlangıçta her iki tabaka da aynı olacak, ancak metal-hidroksit veya metal-karbonat birikimi sonucunda ya difüzyona (bir gözenek aracılığıyla difüzyon) direnç gösterecek veya daha gelişmiş bir reaktif yüzey oluşacaktır.

Mangan kalsit üzerinde sürekli olarak adsorbe edilir. Kalsit otamında Fe ve Cr gibi bazı metallerin hidroksit formları oluşur. Cu karbonat veya hidroksokarbonat (malakit) olarak çöker. Fe, diğer katyonların bu ortamda katyon değişim reaksiyonları vermelerine katkılar yapar ve böylece kalsit üzerinde metal türünün adsorpsiyonu kolaylaştırılır (Cave ve Talens-Alession, 2005).



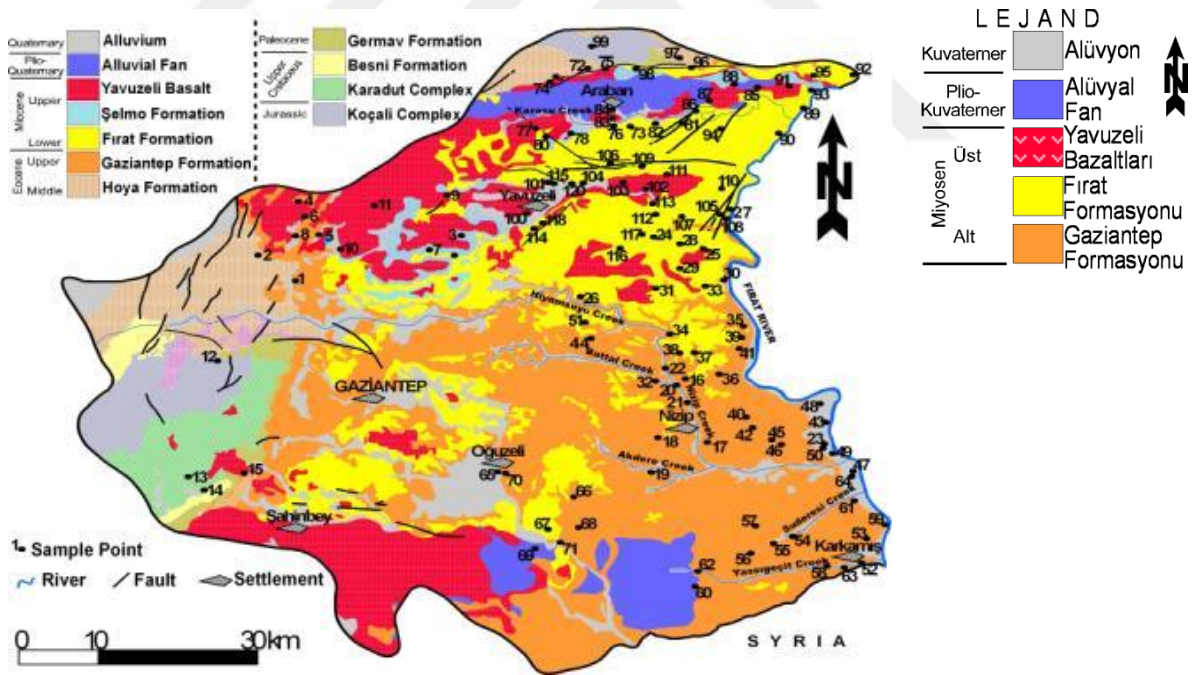
Fe'nin yanındaki çift çubuk, katı yüzeydeki Fe bağlarını gösterir. M 'nin önündeki çift çubuk, iki değerlikli katyonun katı yüzeye bağını gösterir. Bu mekanizma, adsorplanan katyon, hidroksi formunda olduğu sürece oluşmaya devam eder.

Katyonun karbonat halinde çökmesi durumunda, kalsit üzerindeki adsorpsiyon mekanizması aşağıdaki gibi gösterilebilir;



3.1.6 Çalışma Bölgesinin Genel Jeolojik Yapısı

Çalışma alanının genel jeolojik özellikleri Ulu vd. (1992) ve Terlemez vd. (1992) tarafından incelenmiş ve haritalandırılmıştır. Çalışma alanında Jura'dan günümüze kadar değişen yaşlara sahip tortul kayaçlar yoğun olarak görülmekte olup, çalışma alanının tabanında ofiyolitik birimler mevcuttur. Arap Plakası'nın Anadolu Plakası'na bindirmesi sonucu oluşan allokton birimler aşağıdaki haritada güneybatıda yüzeylenmektedir. Bölgede genel olarak sedimanter birimler yaygın olmakla birlikte, Orta-Üst Miyosen döneminde bazaltik volkanizma etkin olmuştur (Şekil 3.3).



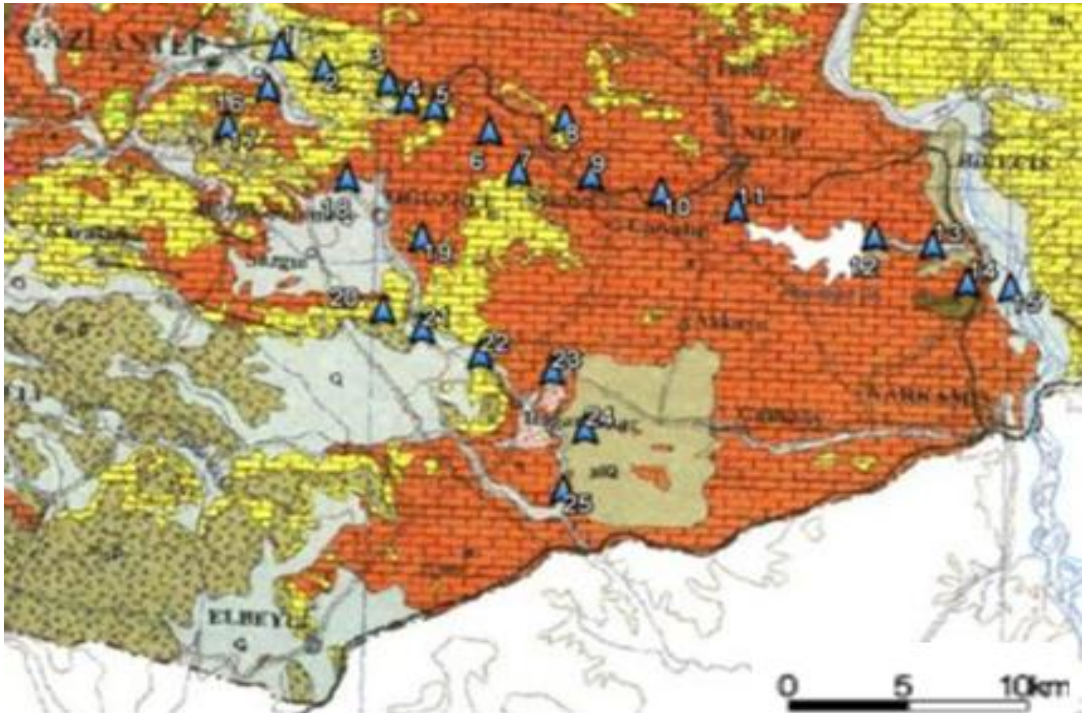
Şekil 3.3 Gaziantep Bölgesi hidro-jeolojik haritası

Çalışma alanının genelinde Orta Eosen-Alt Miyosen döneminde çökelmiş karbonatlı birimler geniş yayılım göstermektedir. Bunlardan Hoya Formasyonu dolomitik, Gaziantep Formasyonu killi, Fırat Formasyonu ise resifal kireçtaşlarından

oluşmaktadır. Karbonatlı birimler tabakalı, kırıklı-çatlaklı ve yer yer karstlaşma gösteren yapısı nedeniyle yüksek geçirimliliğe sahiptir ve akifer özelliği taşımaktadır. Bölgede bu birimlerden oluşan akiferler yoğun olarak işletilmekte ve yüksek debiyle su alınabilmektedir. Bölgede üst Miyosen'de de olivin bazalt bileşimindeki Yavuzeli bazaltları yayılım göstermektedir.

Dinç vd. (1988) bölgede yaptıkları çalışmaya göre, toprakların pH'ları 7,3-7,6 arasında değişmekte olup, KDK'ları yüksektir (39,6-48,1 meq/100 g). Organik madde içeriği yüzey horizonunda %2,7 olup en alt C3 horizonunda bu değer %0,3 olarak belirlenmiştir. Serinin yüzey horizonu tın bünyeli olup alt horizonları kil bünyelidir. Toprak taksonomisi sınıflandırma sistemine göre toprak serisinin sıcak kuru iklim koşullarında oluşması nedeniyle Torrifluvent büyük grubunda ve tipik Torrifluvent alt grubunda sınıflandırılmıştır.

Gaziantep Bölgesinde çalışma alanının jeolojik/mineralojik yapısı hakkında bilgi edinmek için aşağıdaki haritada işaretli olan noktaların toprak örneklerinin XRD (X ışınları kırınımı) spektroskopisi ile mineral yapıları analiz edildi. Bu amaçla 2016 yılında patlıcan-biber yetiştirilen alanlardan alınan 25 tane toprak örneği seçildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 Gaziantep Bölgesinde mineral analizleri yapılan toprak örneklem noktaları

3.2 Örneklemelerin Yapılması

2016-2017 yılında Gaziantep bölgesinde patlıcan, biber ve mısır örnekleri olgunlaşma dönemlerinin son iki haftasında alınmıştır (Tablo 3.2). Bitkilerin yenen kısımları temiz bez torbalar içerisinde ilgili laboratuvara taşınarak orada temizlendi ve kurutuldu. Gaziantep Bölgesi örnekleri Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya ve Biyoloji Bölümü Araştırma Laboratuvarlarına taşınmıştır. İlgili ön işlemler bu üniversitenin laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tablo 3.2. 2016-2017 yıllarında toplanan örnek tür ve sayıları

Bölge	Mısır	Patlıcan	Biber	Toplam örnek sayısı
Gaziantep- 2016	48	66	44	158
Gaziantep- 2017	38	79	65	182

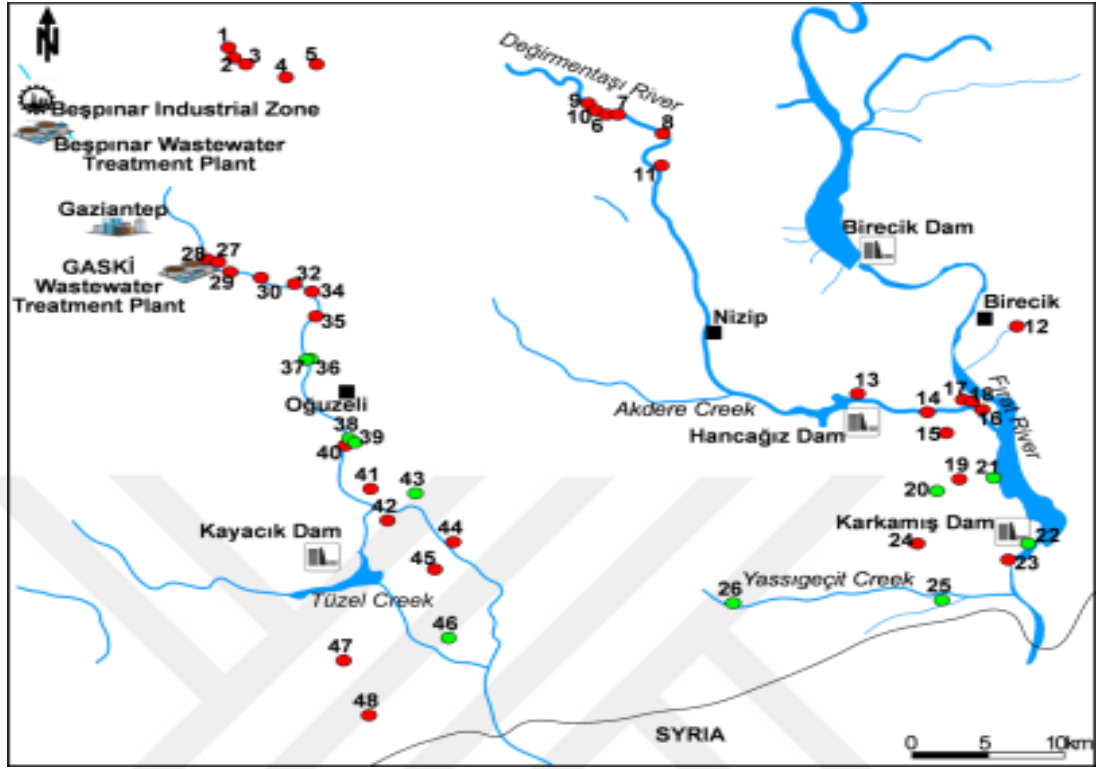
Bitkilerin toplandığı noktalardan toprak örnekleride alınmıştır. Patlıcan ve biberin çoğunun toprak örneklemeleri ayrıdır.

2016 yılı her bitki türü örneklemeleri için örnekleme noktalarının haritaları düzenlendi (Şekil 3.5ve 3.6).

Gaziantep Bölgesi örneklemeleri önce OSB'ye en yakın noktalardan başlanarak numaralandırıldı (Nizip Çayı (Sacır Deresi) güzergâhı). Nizip Çayı güzergahındaki bir tür için bütün örnekler numaralandırıldıktan sonra Alleben Deresi güzergâhındaki (Oğuzeli güzergahı) numaralandırmalar yapılmıştır. Örneğin Nizip Çayı Güzergahındaki mısır örnekleme gM1, gM2, gM3, gM20 şeklinde numaralandırıldıktan sonra, Alleben Deresi güzergâhındaki numaralandırma, GASKİ'ye en yakın noktadan başlanarak, gM21, gM22, gM23 şeklinde numaralandırıldı. 2017 yılı örneklemeleri numaralandırılması da yukarıda açıklandığı gibi yapılmıştır. Gaziantep için g garfi örneklerin kodlanmasında kullanılmıştır. Gaziantep (g) Bölgesi örnek numaraları için 'temiz'- 'kirli' birlikte 1-99 arasındaki sayılar kullanıldı.

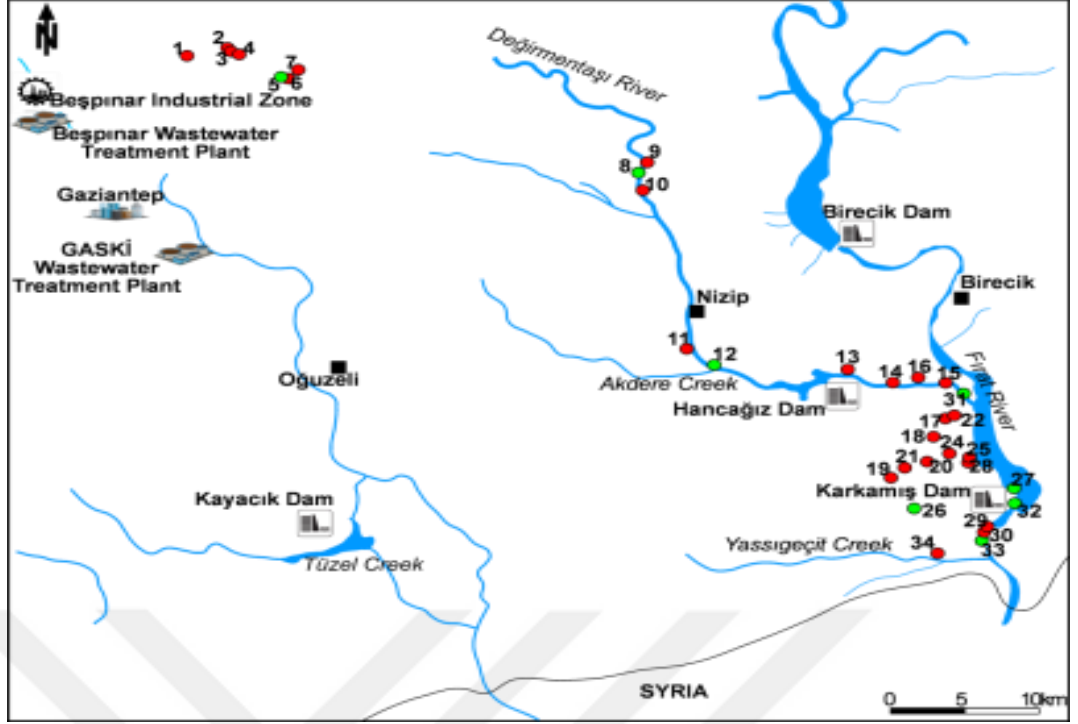
Bölgenin mısır-toprak örnekleri atık sulara maruz kaldığı ve kalmadığı tespit edilen alanlardan alındı (Şekil 3.5). Örnekleme noktasının 30-35 değişik noktalarından her bir mısır fidanından birer koçan alındı. Aynı noktalardan toprak örnekleri de alındı.

Bu koçanlardan yaklaşık 1/4'lük kısımlar bez torbalara konuldu. Diğer kısımlar alanda bırakıldı.



Şekil 3.5 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde mısır örneklemelerinin yapıldığı noktalar

Patlıcan ve biber örneklerinin çoğu aynı tarladan alındı (Şekil 3.6). Dolayısıyla iki bitkinin çoğu örneğinin toprak örneklemeleri aynıdır. Her örnekleme noktasından 30-40 tane patlıcan-biber bitkisinden birer meyve örneği alındı. Meyveler ayrı ayrı bez torbalara konularak aynı gün içerisinde laboratuvara taşındı, hemen temizlendi ve kurutuldu. Patlıcan ve biber örnekleri atık sulara maruz kaldığı ve kalmadığı tespit edilen alanlardan alındı.



Şekil 3.6 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde patlıcan ve biber örneklemelerinin yapıldığı noktalar (**Not:** Oğuzeli Bölgesinden alınan 35-67 arasında numaralanan örnekler yeniden düzenlenmiş ancak haritaya yansıtılmamıştır.)

Bölgede bütün örnekleme noktalarında hemen hemen her yıl sulu tarım yapılmıştır. 2017 yılı örnekleme noktalarının alınması için, 2016 yılında edinilen bilgi ve tecrübelerden yararlanıldı, yerel halk ile kurulan iletişimler sürdürüldü. 2016 yılında sahada tutulan notlar ve kaydedilen koordinatlardan da yararlanılmıştır. Kısaca çalışma bölgelerini çok daha iyi tanıdığımız için 2017 yılı örnekleme noktalarının daha etkin olduğu düşünülebilir.

2016 yılında olduğu gibi 2017’de de, örnekleme için asıl önemli bilgiler alanda edinildi. Her örnekleme noktasının bulunduğu yerleşim yerindeki kişilerin bilgi ve fikirleri alındı. Bu amaçla başta Köy Muhtarlıkları, Köy Kahvehaneleri, Köy Misafir Odalarında yerel halk ile konuşuldu. Örnekleme noktaları sulu tarım yapılmakta veya önceki yıllarda sulu tarım yapıldığı noktalardan seçildi. Atık sularla en az 5 yıl sulama yapılan tarlalardan bitki ve toprak örnekleri alındı. Bu örnekler ‘kirli’ olarak tanımlandı.

‘Temiz’ (veya atık sulara maruz kalmamış) olarak adlandırdığımız noktalardan örneklemeler hem kuru, hem de sulu tarım yapılan yerlerden seçildi. Burada önceliğimiz (1) Kirletici faktörlere maruz kalmamış alan olması, (2) Coğrafik ve fiziki yapının ‘kirli’ örneklemelerin yapıldığı alanlara yakın olması oldu.

Böylece örneklem noktasının ‘kirli’ grubuna alınıp alınamayacağına alanda karar verildi. Örnekler genellikle halkın veya tarla sahiplerinin eşliğinde ve yardımlarıyla alındı. Yerel halk ile yeterli diyalogların kurulması için 2016 yılında olduğu gibi, önemli mesailer harcandı. Bir örneklem noktasının ‘kirli’ gruba alınması hakkında şüpheler olduğunda, o örneklem yapılmamıştır. Patlıcan, biber ve mısır üretimi sulu tarım yapılan arazilerde üretilmektedir.

Gaziantep Bölgesinde buğday+sebze, buğday+pamuk, mercimek+pamuk üretilmektedir. Gaziantep Bölgesinde 2016 yılında bazı mısır örnekleri ikinci ürün olarak Ekim ayında alınmıştır. 2016 yılında birkaç mısır örneği ikinci ürün olarak Ekim ayında alınmıştır. Patlıcan ve biber dolmalık çeşididir. Bazı biber örnekleri salçalık çeşididir.

2017 yılı örneklemelerinin örneklem noktaları, örneklem zamanları ve koordinatları Tablo A.1’de verilmiştir.

3.3 Eser Elementlerin Topraklarda Sorpsiyonu

Topraklar genelde eser element iyonları (veya ağır metaller) için çok güçlü tutucu faktörlere sahiptir. Bu nedenle toprakların mineralojik yapısı ve fizikokimyasal özellikleri eser elementlerin çevresel döngüsünde önemli bir rol oynarlar. Toprak minerallerinin bu elementlerle ilişkisi çok yönlü olabilir. Eser element iyonlarının toprakta tutulması olayı için genel olarak *sorpsiyon* terimi (emme, tutma, soğurma) kullanılır.

Topraklarda eser element iyonlarının sorpsiyonu aşağıdaki moleküller arası etkileşimleri içerir; iyon-değişimi, van der Waals' kuvvetleri, iyon-dipol kuvvetleri, hidrofobik ve hidrojen bağları ve kemisorpsiyon.

Toprakta her zaman meydana gelen adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonları temel toprak özelliklerini kontrol eder. Sorpsiyon'daki temel mekanizma metal iyonu ile toprak bileşenleri arasındaki (hem inorganik hem organik) katyon-değişimidir (Sparks, 1999).

Toprağın her bir bileşeni eser element iyonları için farklı oranlarda aktiftir. Toprak bileşenleri ile eser element iyonu arasındaki çökme-çözünme, adsorpsiyon-desorpsiyon gibi mekanizmalar eser elementin topraktaki akibetini (veya sorpsiyon derecesini) belirler.

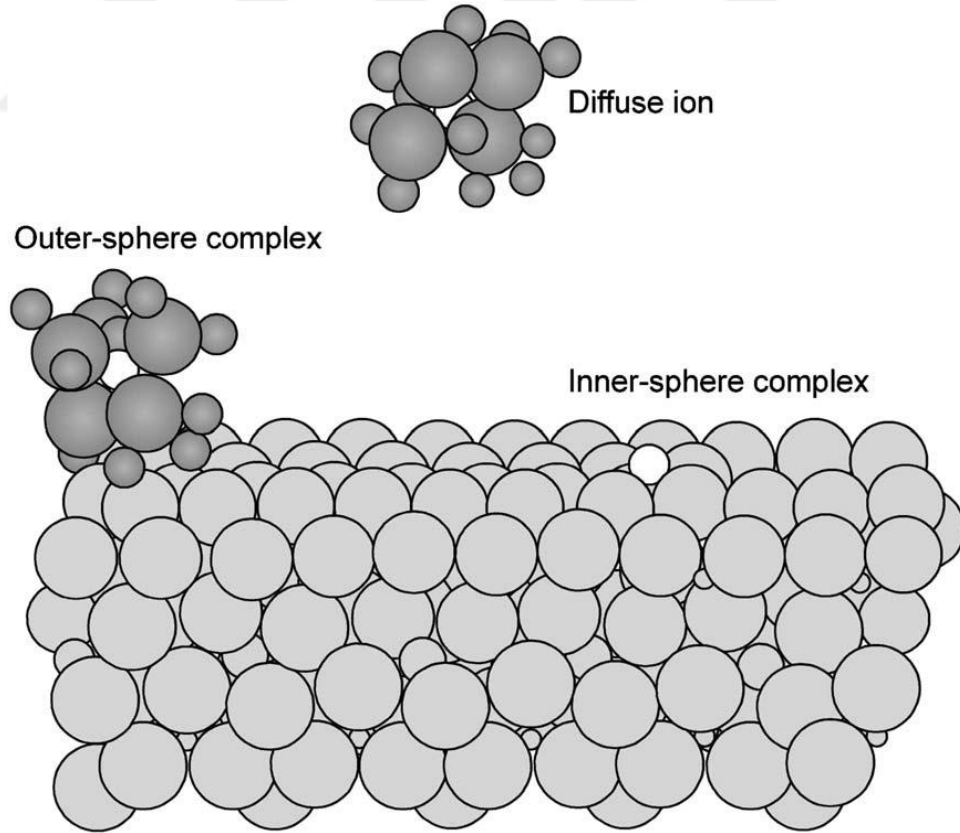
Eser elementlerin topraktaki sorpsiyonunu etkileyen toprağın temel bileşenleri şunlardır; (1) Fe ve Mn oksitler, daha az ölçüde Al ve Si oksitler, (2) Kil mineralleri, (3) Organik madde ve biyota ve (4) Karbonatlar, fosfatlar, sülfürler ve bazık tuzlar. Bu bileşenlerden kil mineralleri hidroksitler ve organik madde, her bir eser elementin topraktaki sorpsiyonuna farklı oranlarda katkı yapar. Toprak ana bileşenlerinin eser element iyonlarını bağlama kapasiteleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Kabata-Pendias, 2011).

- Organik madde ile olan bağlar (i) Cr, Fe, Pb ve Hg için çok kuvvetli (ii) Cd, Ni ve Co kuvvetli, (iii) Mn ve Zn için zayıf
- Killer (i) Fe için çok kuvvetli (ii) Cd, Co ve Ni için nispeten kuvvetli (iii) diğer eser elementler için yaklaşık yakın seviyelerde kuvvetli
- Oksitler/hidroksit (seskioksit) eser elementleri özellikle Cr, Hg ve Pb olmak üzere eser elementleri çok kuvvetli bir şekilde tutarlar.

- Eser elementler iyonları killer mineralleri [(zeolit, bentonit gibi) (Smectites or montmorillonites)], feldispatlar grubu mineralleri (albit, anordit), mika grubu mineralleri (muskovit) gibi toprağın inorganik bileşenleri tarafından güçlü bir şekilde tutulurlar (Kabata-Pendias ve Glebozn, 1968; Tiller, 1996; Sanchez vd., 1999). Çünkü eser elementler toprağın bu tür minerallerine karşı çok güçlü affiniteye sahiptir.

3.3.1 Eser Element İyonlarının Toprak Mineralleri Üzerinde Sorpsiyon Mekanizmaları

Eser element iyonlarının başta killer, feldspat grubu gibi toprak mineralleri tarafından adsorpsiyonu yukarıda sözü edilen değişik moleküller arası etkileşimleri farklı derecelerde içeren karmaşık olaylardır. Mineral üzerinde sorpsiyon olan (alınan) eser element miktarı kation değişimi, doğrudan iç kürede sorpsiyon, dolaylı dış kürede sorpsiyon, yüzeyde çökme, yüzeyde kompleksleşme gibi işlemlerin toplam etkisine bağlıdır. Mineral yüzeyi ile sulu fazdaki eser element iyonları arasında oluşan etkileşim aşağıda şekil üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Bir alüminosilikat tabakasının iç ve dış kürede komplekslerin sorpsiyon noktaları ve iyonların tabaka üzerinde dağılımı (Bergaya vd., 2006)

Özel adsorpsiyon oluşturan yüzey kompleksleşmesi mineralin kenar bölgelerinde gerçekleşir. Metal iyonları ile ara yüzey OH grupları ve O atomları arasında doğrudan kuvvetli iyonik ve kovalent bağlar oluşur (McBride, 1991). Mineral-metal iyonu arasındaki bu etkileşimler tamamen tersinir olmayıp, kinetik etkileri yansıtan bir dizi etkileşimdir. (McBride, 1991). Ağır metal katyonları alüminosilikat yapısının değişik noktalarında adsorplanır. Bir metal iyonu adsorplandığı noktada başka bir metal iyonu ile yer değiştirebilir. Undabeytia vd. (2002) bakır iyonunun *montmorillonit* mineralinin hem kenarlarında, hem de ara katmanlardaki noktalarda adsorplanabileceğini tespit etmişlerdir. Metal iyonlarının her biri için tercih edilen bölge farklı şekillerde ve farklı boyutlarda aşağıdaki faktörlere bağlıdır; iyonik karakter, toprak pH değeri ve toprak çözeltisi içindeki anyonlar ve diğer kimyasal türler. Kadmiyum genelde katyonik olmayan kompleksler formlarında ve klorür kompleksleri şeklinde mineralin düzlemsel (ara tabaka) bölgelerinde adsorplanır. Öte yandan CuCl^+ kompleks yapısının oluşabileceği durumda bakırın adsorpsiyonu, pH ve Cl^- konsantrasyonlarından etkilenmektedir (Undabeytia vd., 2002). Cd^{2+} 'dan farklı olarak, Cu^{2+} 'nın desorpsiyonu kesiklik veya gecikme gösterir. Bu durum Cu^{2+} iyonun mineral üzerindeki adsorpsiyonun hem kenarda, hem de düzlemsel bölgelerde meydana geldiğini gösterir. Bu da Cu^{2+} kısmen tersinmez olduğunu gösterir.

Metal iyonunun hidroksit fazları toprak pH'nın nötr veya alkaliye yakın olduğu durumlarda mineral yüzeylerinde üzerinde çökelti oluşturabilir (Jackson, 1998). Ancak, katı-çözelti etkileşimlerinin sonuçlarını sadece çökelti ile açıklamak zordur. Bunun yerine iyon değişimi, OH^- iyonun adsorpsiyonu, metal iyonunun hidrolize uğramasından sonra adsorpsiyonu veya yüzey kompleksleşmesi gibi olayların her biri farklı oranlarda metal iyonu-mineral etkileşimlerinde etkili olabilir (Tiller, 1996). McBride (1991)'e göre adsorpsiyon izotermelerini, kemisorpsiyon etkileri, çökeltme, metal hidroksitlerin yüzeyde çekirdeklenmesi faktörlerinin toplamı belirler. Oysa Scheidegger ve Sparks (1996)'a göre, yüzeydeki kompleksleşme (adsorpsiyon olarak anlaşılmalı) ile yüzeydeki çökeltme arasında devamlılık vardır.

Toprak ortamının pH değeri genellikle adsorpsiyonun derecesi üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir, çünkü pH metal iyonunun doğasını etkiler. Genel olarak, yüksek pH'da metal-hidroksi fazı oluşumu yoluyla adsorpsiyonu desteklemektedir (Jackson, 1998). Örneğin, kurşun çökeltmenin olduğu pH değerlerinde ancak kil mineralleri tarafından güçlü bir şekilde tutunur (Yong vd., 1990). Oysa pH değerlerinde artışlar

olduğunda cıvanın mineraller tarafından tutulmasında azalma olur (Farrah ve Pickering, 1978). Yüksek pH değerlerinde alkali toprak iyonlarına göre ağır metal iyonları için alüminyum silikat kaynaklı mineralleri daha büyük seçiciliğe sahiptir. Bunun nedeni muhtemelen ağır metal iyonlarının hidroliz olma eğilimlerinin daha büyük olmasıdır (McBride, 1991).

3.4 Ön Hazırlık İşlemleri

Örneklerin hazırlanmasında olası kirliliklerden korunmak amacıyla önlemler alınmaya dikkat edildi. İnce plastik eldivenler giyildikten sonra saf su ile eller yıkandı. Oda atmosferinin havalanmasına ve laboratuvar ortamının temiz olmasına özen gösterildi. Nemli havalarda laboratuvar ortamı sık sık havalandırıldı. Laboratuvar çalışanlarının maske, eldiven, gözlük vs gerekli eşyaları kullanmaları sağlandı.

3.4.1 Toprak

Laboratuvara getirilen toprak örnekleri, temiz polietilen küvetler içine serildi, taş ve bitki parçacıkları ayıklandı ve havada kurumaya bırakıldı. Kuruyan topraklar tahta tokmaklarla dövülerek 2 mm'lik (10 mesh) plastik elekten geçirildi. Parçacık boyutu < 2 mm olan bu örnekler, fizikokimyasal özelliklerin tayininde kullanıldı.

Bu örneklerden bir kısım 100 mesh'lik (0,15 µm) plastik elek ile elendikten sonra, etüvde 65 °C'de 24 saat kurutuldu ve hava almaz temiz örnek saklama poşetlerine konuldu. Ekstraksiyon işlemleri ve metal analizleri için parçacık boyutu < 0,15 µm olan toprak örnekleri kullanıldı.

3.4.2 Mısır

Her koçandan bir miktar mısır çelik bıçakla sıyrıldı ve 1000 ml'lik cam behere alındı. Beş defa saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 65 °C'de 2-3 gün kurutuldu. Daha sonra hava almaz temiz örnek saklama poşetlerine konuldu.

Mısır örnekleri *titanyum-nitrür kaplamalı kahve öğütücü* ile öğütüldükten 100 mesh'lik plastik elek ile elendi. Olası metal kirliliğine neden olmamak için çelik bıçaklı öğütücüler kullanılmadı. 100 mesh'lik plastik elek ile elenen mısır örnekleri, çözünürleştirme işlemleri için hava almaz temiz örnek saklama poşetlerine konuldu ve derin dondurucuda bekletildi.

3.4.3 Patlıcan ve Biber

Laboratuvara taşınan patlıcan ve biber örnekleri hemen plastik bir leğende çeşme suyunda yıkandı ve 0,1 mol/L hidroklorik asit çözeltisi ilave edildi. Asit çözeltisi ile bir kaç saniye yıkandıktan sonra saf su ile beş defa durulandı ve çelik bıçak ile her bir meyvenin belirli bir kısmı alınıp birkaç parçaya bölündü, daha sonra süzgeç kâğıdı üzerinde yayıldı. Oda şartlarında bir süre bekletilen öğütülmüş patlıcan ve biber örnekleri, süzgeç kâğıdına sarılı bir halde etüvde 65 °C’de 24-48 saat kurutuldu ve hava almaz temiz örnek saklama poşetlerine konuldu. Daha sonra, patlıcan ve biber örneklerini öğütmek için *titanyum-nitrür kaplamalı kahve öğütücü* kullanıldı. Plastik mutfak unu eleği ile elenen patlıcan ve biber örnekleri, çözünürleştirme işlemleri için hava almaz temiz örnek saklama poşetlerine konuldu ve derin dondurucuda saklandı.



Titanyum-nitrür kaplamalı kahve öğütücü 100 mesh’lik elek ile elenmiş toprak

Çelik bıçak ile doğranmış patlıcan örnekleri
(Doğrama işleminden sonra etüvde kurutuldu)



Çelik bıçak ile doğranmış patlıcan örnekleri
(Doğramadan ve kurutulmadan önceki aşama)

Çeşme suyundan sonra saf su ile durulanmış biber örnekleri
(Doğramadan ve kurutulmadan önceki aşama)

Şekil 3.8. Farklı örnekler için yürütülen bazı ön hazırlık işlemleri

3.5 Çözünürleştirme Yöntemleri ve Analizler

Bütün çözünürleştirme, seyreltme ve çözelti hazırlama işlemlerinde iki defa damıtılmış saf su (ultra saf su) kullanıldı. Çözünürleştirme işlemlerinde kullanılan kimyasalların teknik özellikleri aşağıda verilmiştir.

Bitki örneklerinin çözünürleştirilmesinde ileri düzeyde saf (suprapur) nitrik asit (% 65, Merck, 100441) ve hidrojen peroksit (% 30, Merck, 107298) kullanılmıştır.

Toprak örneklerinin çözünürleştirilmesinde analitik saflıkta nitrik asit (% 65, Merck, 100456) ve ileri düzeyde saf (suprapur) hidroklorik asit (% 30, Merck, 100318) kullanılmıştır.

3.5.1 Örneklerin Çözünürleştirilmesi

Çözünürleştirme işlemlerinde TÜBİTAK projesi kapsamında temin edilen Mikrodalga Çözünürleştirme Sistemi (Milestone Ethos Easy) kullanılmıştır. Bu sistem, yaş küllemenin yanı sıra, organik türlerin ekstraksiyonu için de kullanılabilir. Çalışmamızda *Mikrodalga Fırında Yaş Çözünürleştirme Yöntemi* kullanıldı.

3.5.1.1 Bitki Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Bitki örnekleri aynı yöntem ile çözünürleştirilmiştir. Üretici firmanın bu tür bitkiler için önerdiği yöntem uygulanmıştır. Bunun için 0,500 g öğütülmüş ve elenmiş bitki örneği 8,0 ml nitrik asit ve 2,0 ml hidrojen peroksit karışımında üretici firmanın önerdiği şartlarda çözünürleştirildi. Çözünürleştirme işleminden sonra bitki örnekleri 50 ml'lik tüplere alındı ve 70 °C de su banyosunda yaklaşık 24 saat bekletildi ve bütün sıvı kısım buharlaştırıldı. Buharlandırdıktan sonra tüplere 0,1 M HNO₃ çözeltisinden 10 ml ilave edildi ve vortekslendi. Birkaç gün bu tüplerde bekletilen örnekler daha sonra 15 ml'lik başka tüplere alındı. Metallerin kantitatif tayinleri ICP-MS ile tayin edildi.

3.5.1.2 Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

Tanecik boyutu 100 mesh'ten (<0.15 µm) küçük olan 0,5000 g örnek mikrodalga fırında 9 ml nitrik asit ve 3 ml hidroklorik asit karışımında üretici firmanın önerdiği şartlarda çözünürleştirildi (US EPA METHOD 3052)

Çözünürleştirme işleminden sonra çözelti 50 ml'lik *şeffaf-konik tabanlı-vida kapaklı santrifüj tüpünde* 15 dakika 2500 devirde santrifüj edildikten sonra çözeltiler 15 ml'lik *şeffaf-konik tabanlı-vida kapaklı* tüplere alındı. Elementlerin kantitatif analizleri bu çözeltilerden ya direkt olarak veya değişik oranlarda seyreltme işlemlerinden sonra yapıldı. Metallerin kantitatif analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) Cihazı ile yapıldı.

3.5.2 Örneklerin Analize Hazırlanması/Analiz Edilmesi

3.5.2.1 Bitki ve Toprak Örneklerinden Element Analizleri

Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) Cihazı (Agilent 240FS) ile çoklu veya tekli element analizleri yapıldı. Bu cihazda bulunan Fast Sequential özelliği ile diğer AAS sistemleri ile yapılamayan aynı çözeltiden ve aynı anda çoklu element analizleri yapılabilmektedir. Örneklerdeki elementlerin konsantrasyonu 'Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi (ANOVA)' ile karşılaştırılmış ve belirlenen istatistiksel farklılıklar ($p<0,05$) farklı harflerle belirtilmiştir.

3.5.2.1.1 Bitki örneklerinin analiz edilmesi

Bitki örneklerindeki toplam metallerin kantitatif tayinleri hizmet alımı yoluyla 2016 yılında Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'dan 2017 yılında ise Manisa Celal Bayar Üniversitesi Deneysel Fen Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (DEFAM)'dan ICP-MS ile yapıldı. Bu laboratuvarlarda Pb, Ni, Cr, Cu, Mn, Co, Zn, Fe, Cd elementleri analiz edildi.

3.5.2.1.2 Toprak örneklerinin analiz edilmesi

Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen basamaklı ardışık ekstraksiyon işlemleri toprak örneklerine uygulandıktan sonra çözeltilerden metallerin kantitatif tayinleri AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi; Agilent Marka, 240FS Model) cihazı ile yapıldı. Keza toprak örneklerindeki toplam metal konsantrasyonları da aynı şekilde yapıldı. Çözelti ortamında bulunan elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak 2-9 arasında metal birlikte analiz edildi (Fast Sequential AAS). Bu amaçla elementlerin çözeltideki konsantrasyonlarına bağlı olarak, değişik duyarlıktaki dalga boyları seçildi (Fe ve Mn için). Yüksek konsantrasyonlarda, elementin düşük duyarlıktaki dalga boyu seçilmiştir.

Metallerin çözeltilerdeki konsantrasyonlarına bağlı olarak farklı dalga boyları kullanıldı. Cu, Cr, Cd, Co, Pb, Ni ve Zn için duyarlılığın en yüksek olduğu dalga boyları ve hava-asetilen alevi kullanıldı.

1000 mg/L'lik hazır standart çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltilerden elemente bağlı olarak değişik konsantrasyonlarda mix standartlar oluşturuldu. Cu, Cr, Cd, Co, Pb, Ni ve Zn elementleri için çoğunlukla 10 µg/L (ppb) ile 5000 µg/L arasında değişen standart çözeltiler kullanıldı. Mn ve Fe için kullanılan dalga boyları ve çözelti ortamındaki konsantrasyonlarına bağlı olarak daha yüksek konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı.

Çoklu/tekli oyuk katot lambaları kullanıldı. AAS ile yapılan analizlerde üretici firmanın önerdiği şartlara uyulmuştur. Ayrıca tarafımızdan bazı parametreler için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.6 Toprak Örneklerine BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Uygulanması

Ardışık ekstraksiyon yöntemi (Modifiye BCR) kullanılarak yapılan çalışmalarda kullanılan çözeltiler ve her bir basamakta kullanılan prosedürler aşağıda verilmiştir:

Çözelti A: (0,11 M CH₃COOH)

Çözelti B: (hidroksilamonyum klorür, 0,5 M; HONH₂.HCl): Bu çözelti ekstraksiyon yapılacak olan günde taze olarak hazırlanmıştır.

Çözelti C: (hidrojen peroksit, 8,8 M; H₂O₂)

Çözelti D (amonyum asetat, 1,0 M; CH₃COONH₄): Bu çözeltinin pH'ı 2,0±0,1 olacak şekilde derişik nitrik asitle asitlendirildi.

Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen ardışık ekstraksiyon işlemi 2016-2017 yıllarında alınan bütün toprak örneklerine uygulanmıştır. BCR prosedür fraksiyonları; F1: değişebilir, karbonatlar, F2: indirgenebilir/Fe-Mn bağlı, F3: oksitlenebilir/organik madde ve sülfid bağlı, F4: kalan kısım.

F1, F2, F3, F4; sırasıyla birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü fraksiyonlardaki ortalama metal konsantrasyonları (mg/kg). DT: Direkt tayin yöntemi ile tespit edilen toplam metal konsantrasyonu FT: Fraksiyonlardaki toplam metal konsantrasyonu;

$$(4.1) F_T = F_1 + F_2 + F_3 + F_4$$

(4.2) Bir fraksiyona geçen metal yüzdesi; $\%F_i = \frac{F_i}{F_T} 100$

(4.3) BCR ardışık ekstraksiyon verimi = $FT/DT \times 100$ formülü ile hesaplanmıştır.

BCR ardışık ekstraksiyonu işlemleri için 1,000 g toprak örneği 50 ml'lik şeffaf-konik tabanlı-vida kapaklı santrifüj tüplerine alındı. Bütün ardışık ekstraksiyon işlemleri bu tüplerde uygulandı. Her örnek için 4. basamağa kadar örnekler tüplerden çıkartılmadan ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulandı. 4. basamak çözeltisi santrifüjlenip alındıktan sonra tüplerdeki atık örnek olduğu gibi tüplerde bırakıldı. Bu atık örnekler daha sonra florürleri şeklinde bulunan element formlarının tayinleri için kullanıldı.

Toprak örneklerinin toplam element konsantrasyonları için tanecik boyutu 100 mesh'ten ($<0,15 \mu m$) küçük olan 0,5000 g örnek, mikrodalgada üretici firmanın önerdiği şartlarda yaş yöntem ile çözünürleştirildi ve AAS ile element analizleri yapıldı.

BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün toprak örneklerine uygulanmasıyla her bir fraksiyonun berrak çözeltisinden Mn, Fe, Cr, Co, Cu, Ni, Cd, Pb ve Zn metallerinin analizleri alevli AAS ile yapılmıştır. Çözelti ortamında bulunan elementlerin konsantrasyonlarına bağlı olarak 2-9 arasında metal birlikte analiz edildi (Fast Sequential AAS). (<https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-6666EN.pdf>)

1.Fraksiyon (F1) (değişebilir fraksiyon; su ve asitlerde çözünebilir, karbonatlar): 1 g toprak numunesi tartılarak 50 ml'lik santrifüj tüpüne aktarıldı ve üzerine 40 mL A çözeltisi konularak 16 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Ekstraktant santrifüjleme ile katı fazdan süzülerek polietilen saklama kabına konarak analiz için buzdolabında saklandı. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım 20 mL saf su ile 15 dakika çalkalanarak yıkandı ve yıkama suyu atıldı. Bu işlem iki kez tekrarlanarak katı kısım ya açık havada ya da düşük sıcaklıkta (40 °C) etüvde kurutuldu (2. fraksiyonda hacim hatalarından kaçınmak için).

2. Fraksiyon (F2) (indirgenabilir fraksiyon; Fe-Mn oksitler): 1. fraksiyondan elde edilen kurutulmuş katı örnek üzerine 40 mL taze hazırlanmış B çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığında su banyosunda 16 saat mekanik olarak çalkalanarak 15 dakika santrifüjlendi. Elde edilen çözelti süzülerek polietilen saklama kabına konarak

analize kadar buzdolabında bekletildi. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım 20 mL saf su ile 15 dakika çalkalanarak yıkandı ve yıkama suyu atıldı. Bu işlem iki kez tekrarlanarak katı kısım açık havada ya da düşük sıcaklıkta (40 °C) etüvde kurutuldu (3. fraksiyonda hacim hatalarından kaçınmak için).

3. Fraksiyon (F3) (oksitlenebilir fraksiyon; organik madde ve sülfidler): 10 mL C çözeltisi basamak 2'den elde edilen kurutulmuş toprak örneği üzerine ilave edildi. Santrifüj tüpünün kapağı kapatılarak çözünürleştirme için oda sıcaklığında 1 saat çalkalandı. Daha sonra çözünürleştirme işlemi tüplerin ağzı açık şekilde 1 saat 85 °C'de su banyosunda sürdürüldü. Sıvı kısmı buharlaştırmak için çözelti hacmi az bir miktar kalana kadar (2-3 ml) çözünürleştirme işlemine devam edildi. İşlem bittiğinde C çözeltisinden 10 mL daha ilave edildi ve tüplerin kapakları kapatılarak tekrar su banyosunda 85 °C'de 1 saat ısıtıldı ve daha sonra tüplerin kapakları açılarak çözelti hacmi 1 mL kalana kadar buharlaştırmaya devam edildi. Çökeltinin tamamen kurumamasına dikkat edildi. Tüpler soğutulduktan sonra 40 mL D çözeltisi ilave edildi ve 16 saat oda koşullarında su banyosunda çalkalandı. Basamak 1'de belirtildiği gibi tüpler santrifüjlendi ve daha sonra süzüldü. Süzüntüler saklama kabına konularak analize kadar buzdolabında saklandı. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım 20 mL saf su ile 15 dakika çalkalanarak yıkandı ve yıkama suyu atıldı.

4. Fraksiyon (F4) (Artakalan basamak; artık): En son ardışık ekstraksiyondan kalan numune üzerine tüme yakın (kral suyu ile ekstrakte edilebilen) metal konsantrasyonu için mikro dalga çözünürleştirme yöntemi uygulandı. Bunun için numuneler teflon kaplara aktararak mikro dalga fırında HCl/HNO₃ (3:1, v/v) ile çözünürleştirildi (mikro dalga fırını yakma programı üretici firmaların önerdiği şartlarda uygulandı). Teflon kaptan 100 ml'lik Pyrex behere alınarak ısıtıcıda sıvı kısım buharlaştırıldı. Sıçrama kayıplarını önlemek için düşük sıcaklık uygulandı ve beherlerin ağzı saat camı ile kapatıldı. Buharlaşma işlemi tamamlandıktan sonra soğutulan örneğe 10 ml 1 M Nitrik asit çözeltisi ilave edildi ve santrifüjlendi. Berrak kısım polietilen kaplara alındı ve eser element analizleri için buzdolabında saklandı.

3.7 Toprak Örneklerine Tekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Uygulanması

Çeşitli tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak ekstrakte edilebilen metal formu konsantrasyonları tayin edildi. Bu amaçla kullanılan ekstraksiyon çözeltileri ve ekstraksiyon işlemlerinin detayları aşağıda verilmiştir;

Çözeltiler 25 tane Antep örneğine uygulanmıştır. Toprak örneklerinin boyutu < 100 mesh'dir. Bütün tekli ekstraksiyon işlemlerinden sonra santrifüjlenerek ayrılan çözeltilerin pH değerleri tespit edildi. Amaç, metal iyonlarının toprakta bulunabilen formlarının tespit edilmesidir. Uygulanan tekli ekstraksiyon yönteminin detayları aşağıda verilmiştir;

1 N HCl çözeltisi: 1 g toprak, 20 ml HCl çözeltisinde çözüldü ve çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında 2 saat çalkalandıktan sonra süzüldü ve bu süzüntüden element analizi yapıldı.

0,05 M EDTA (pH: 7) çözeltisi: Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi (organik bağlı kısım); Toprak numunelerine 1:10 (a/h) oranında 0,05 M EDTA çözeltisi ilave edildi ve 24 saat su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı, süzüldü ve süzüntüler element analizleri yapılncaya kadar buzdolabında saklandı.

0,005 M DTPA (pH: 7,3) çözeltisi: Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi (organik bağlı kısım); 2 g toprak, 20 ml 0,005 M DTPA (pH:7,3) çözeltisinde çözüldü ve 2 saat çalkalamalı su banyosunda çalkalandıktan sonra süzüldü ve element analizine kadar buzdolabında saklandı.

0,01 M CaCl₂ çözeltisi: 2 g toprak, 20 ml çözelti 0,01 M CaCl₂ çözeltisinde çözüldü ve 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı, süzüldü ve element tayini için süzüntü buzdolabında saklandı.

0,01 M CaCl₂/0,005 M DTPA (pH: 7,3) çözeltisi: 2 g toprak, 20 ml 0,01 M CaCl₂/0,005 M DTPA (pH: 7,3) çözeltisinde çözüldü ve 2 saat çalkalamalı su banyosunda çalkalandıktan sonra süzüldü ve element analizine kadar buzdolabında saklandı.

1 M NaOAc/HOAc (pH: 5) tamponu: 2 g toprak, 20 ml 1 M NaOAc/HOAc (pH: 5) tamponunda çözüldü ve 6 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı, süzüldü ve element tayini için süzüntü buzdolabında saklandı.

1 M NH₄OAc çözeltisi (pH: 7): 2 g toprak, 20 ml 1 M NH₄OAc çözeltisi (pH: 7) çözeltisinde çözüldü ve 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı, süzüldü ve element tayini için süzüntü buzdolabında saklandı.

0,43 M CH₃COOH çözeltisi: (Toprağa sıkı bağlı olanlar) 2 g toprak, 20 ml 0,43 M CH₃COOH çözeltisinde çözündü ve 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı, süzüldü ve element tayini için süzüntü buzdolabında saklandı.

Su ekstraksiyonu: 2 g toprak, 20 ml saf suda 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı. Süzme işleminden sonra element analizine kadar süzüntü buzdolabında saklandı.

3.8 Toprak Örneklerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Tayini

3.8.1 Organik karbon tayini (Walkley-Black Metodu)

0,4-0,5 g toprak numunesi üzerine 10 mL 1N K₂Cr₂O₇ ilave edilerek karıştırıldı ve 20 mL derişik H₂SO₄ ilave edildi, tekrar karıştırmaya devam edildi. Soğuması için 30 dakika beklendi. 200 mL destile su, 10 mL H₃PO₄ ve 3-4 damla indikatör (0,025M ferroin indikatörü: 14,85 g orto-phenanthroline monohidrat ile 6,95 g FeSO₄.7H₂O su içerisinde çözülür ve 1L'ye tamamlanır) ilave edildi ve 0,5 N FeSO₄ ile titre edildi. Titrasyon işlemine renk değişimine kadar devam edildi.

3.8.2 Organik madde tayini

Toprakların organik madde miktarı, % organik-C'un 1,724 (1/0,58 = 1,724) faktörü ile çarpılmasından hesaplanmaktadır. Bu faktörün belirlenmesinde organik maddenin % 58 C içerdiği gözönüne alınmıştır.

3.8.3 Tekstür (bünye sınıfı) analizi

Toprağın belli kurallar çerçevesinde saf su ile doyurulması ve bu topraktan kabaca toprağın bünye sınıflarının tespiti için yapılan bu analizde 2 mm'lik elekten geçirilen 100,0 g toprak örneği porselen potaya aktarılmış, içerisine bürette bulunan saf su azar azar ilave edilerek spatül yardımıyla karıştırılmıştır. Bu işlem hiç toprak kalmayacak şekilde spatül ile ezilerek tamamlanmıştır. Hazırlanan çamurun istenilen özelliklere ulaşp ulaşmadığı; çamur yüzeyinin parlaklığı, porselen pota yana eğildiğinde çamurun kıvamlı şekilde akması, pota düz bir yüzeye hafifçe vurulduğunda çamur yüzeyinin düz bir satıh oluşturup oluşturmadığı, potadaki çamurun ortası spatül ile açıldığında tekrar birleşip birleşmediği, pürüzsüz ve temiz bir spatülden çamurun hiç artık bırakmayacak şekilde akıp akmadığı kontrol edilerek belirlenmiştir. Bu kontroller sonrasında harcanan su miktarı (V_{su}) belirlenerek ve bu

miktarın %10 fazlası (toprakta bulunduğu kabul edilen su miktarı) hesaplanarak toprağın bünyesi belirlenmiştir.

$$(3.7) \text{ Saturasyon} = V_{su} + 0,10 \cdot V_{su}$$

Tablo 3.3 Toprak örneklerinin bünye sınıflandırması için saturasyon aralıkları

Saturasyon	Bünye Sınıfı
30 mL'den az	Kumlu
31–50 mL	Tınlı
51–70 mL	Killi-tınlı
71–110 mL	Killi
110 mL ve üzeri	Ağır killi

3.8.4 Kireç tayini (% CaCO₃)

Kireç tayini Scheibler Kalsimetresi kullanılarak HCl'in toprakla reaksiyonu sonucu açığa çıkan CO₂ gazının ölçekli boruda tutulan hacminin ölçülmesi esasına dayanmaktadır.

Bu amaçla 1,00 g toprak örneği kalsimetre şişesine konulmuştur. 5 mL 1+3'lük HCl konulan kalsimetre tüpü pens yardımıyla toprağa temas ettirilmeden kalsimetre şişesine eklenmiştir. Kalsimetre şişesinin tıpası kapatıldıktan sonra U borusundaki su seviyeleri ayarlanarak dış musluk kapatılmıştır. Şişe içerisindeki asit ve toprak örneği hafif hafif çalkalanarak gaz çıkışı tamamlanıncaya kadar karıştırılmıştır. Dereceli borudan açığa çıkan gaz hacmi okunarak ortam sıcaklığı ile kaydedilmiş ve toprak örneklerindeki % kireç miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$(3.8) \% \text{ Kireç} = \frac{(V_0 \cdot 0,4464)}{A} \quad V_0 = \frac{[V_t \cdot (b - e) \cdot 273]}{760 \cdot (273 + t)}$$

bu eşitliklerde;

V_t: Kalsimetrede okunan gaz hacmini(cm³),

b: Barometre basıncını (mm-Hg),

e: t sıcaklığındaki suyun buhar basıncını,

A: Tartılan toprak miktarını (g) göstermektedir.

3.8.5 Katyon değişim kapasitesi (KDK)

4 g toprak santrifüj tüpüne konuldu, 33 mL sodyum asetat (1N) çözeltisi ilave edildi ve tüpün ağzı kapatılarak 5 dakika çalkalandı. Çalkalamadan sonra çözeltinin üst kısmı berraklaşınca kadar santrifüj edildi. Üstteki berrak sıvı döküldü. Bu işlem iki kez daha uygulandı. 33 mL etil alkol ilave edilir, 5 dakika ağzı kapalı bir şekilde çalkalandı. Üstteki sıvı berrak olana kadar santrifüj edildi ve üstteki berrak sıvı döküldü. Bu işlem 4 defa daha uygulandı. Daha sonra toprağa 33 mL amonyum asetat ilave edildi ve 5 dakika çalkalandı ve santrifüjlendi. Santrifüj işleminden sonra üstteki berrak sıvı 100 mL'lik balon jodede toplandı. Amonyum asetat ilavesi 2 defa daha uygulandı ve sıvılar balon jodede toplanarak balon amonyum asetat ile 100 mL'ye tamamlandı. Gerekli seyreltmeler yapıldı ve sodyumun konsantrasyonu duyarlılığının düşük olduğu dalga boylarında Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tayin edilerek KDK hesaplandı (EPA METHOD 9081).

3.8.6 İletkenlik

Elektriksel iletkenlik için toprak/su oranı 1:2 (a/h) kullanılarak iletkenlik tayini yapıldı.

İlk önce 10 g'lık toprak örneklerine 20 ml (5 g toprak örnekleri için 10 ml) saf su ilave edildi. 30 dakika çalkalandı. 20-30 dakika durulamaya bırakıldı. Daha sonra iletkenlik ölçer cihazı ile iletkenlik değerleri tayin edildi.

3.8.7. pH tayini

Belli oranlarda su ile karıştırılan veya doygun hale getirilen toprağın hidrojen iyonu aktivitesinin pH metre ile ölçülmesi prensibine dayanır. Toprakta pH tayinleri pH metre kullanılarak yapıldı. Toprak pH'sı tayini için toprak/su 1:2,5 (a/h; ağırlık/hacim) oranı kullanıldı.

3.9 Analitik Performans

Kimyasal bir analiz için analitik performansın bazı kriterleri vardır. Kantitatif bir analiz için en önemli üç kriter doğruluk, kesinlik (veya tekrarlanabilirlik) ve duyarlılıktır. Çalışmalarımızda doğruluk ve kesinlik için çalışma kapsamında aşağıdaki Standart Referans Maddeleri (CRM veya SRM) * alınmış ve analizleri yapılmıştır.

***SRM:** Homojen olarak karıştırılmış aynı örneklerin en az elli değişik laboratuvar ve/veya yöntem ile analizleri yapılmıştır.

- Toprak örneklerinde aşağıdaki SRM** maddeleri analiz edilmiştir;

****National Water Research Institute • Environment Canada-Certified Reference Waters for Trace Elements (TM-23.3):** <https://www.ec.gc.ca/inre-nwri/default.asp?lang=En&n=D3D76BEC-1>

SRM maddeleri örnekler ile birlikte çözünürleştirilmiş ve analiz edilmiştir. Analizlerden doğruluk ve kesinlik hesaplanmıştır. SRM örneklerine toprak örnekleri ile birlikte ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulandı. Her bir fraksiyon basamağından elde edilen çözeltiye Mn, Zn, Ni, Pb ve Fe elementleri analiz edildi. Elementten elemente değişen değerlerde doğruluk ve tekrarlanabilirlikler (kesinlik) hesaplandı (Tablo 3.4).

Doğruluk Yüzde Bağlı Hata (Bh: mutlak hatanın gerçek değere oranının 100 ile çarpılması) ile hesaplanmıştır. % Bağlı Hata değerleri direkt element tayinlerinde bütün elementler için 5'den küçük tayin edilmiştir. Ardışık ekstraksiyon işlemlerinde ise % Bağlı Hata değerleri elementten elemente bağlı olarak 0,5-10 arasında değişmektedir.

Tekrarlanabilirlikler (kesinlik) en az beş tekrarlı analiz sonuçlarının standart sapma değerleri hesaplandıktan sonra Rölatif Standard Sapma (% RSD) değerleri direkt element tayinlerinde bütün elementler için 5'den küçük tayin edilmiştir. Ardışık ekstraksiyon işlemlerinde % RSD değerleri elemente bağlı olarak değişmekte olup 0,5-10 arasındadır.

Bu işlemlerde 1,000 g CRM örneği her bir fraksiyonda değişik reaktifler ile ekstrakte edildikten sonra santrifüjlenmiştir. Berrak çözeltiden alev-AAS ile metal konsantrasyonları tayin edilmiştir.

F1, F2, F3, F4; sırasıyla birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü fraksiyonlardaki metal konsantrasyonları (mg/kg)

FT: Fraksiyonlardaki toplam metal konsantrasyonu; $F_T = F_1 + F_2 + F_3 + F_4$

DT: Direkt tayin yöntemi ile tespit edilen toplam metal konsantrasyonları. 0,5000 g CRM örneği 9 ml derişik HNO_3 + 3 ml derişik HCl içerisinde mikrodalga fırında çözünürleştirildikten sonra santrifüjlenmiş, uygun seyreltmelerden sonra alev-AAS ile metal analizleri yapılmıştır.

Fraksiyonlar arasında fark olup olmadığını belirlemek için tek yönlü varyans analizi yapılmıştır. Daha sonra fraksiyonlardan elde edilen toplam metal konsantrasyonu (FT) ile direkt tayin yöntemi ile tespit edilen toplam metal konsantrasyonları (DT) arasında fark olup olmadığını belirlemek içinde bağımsız t-testi yapılmıştır (Tablo 4.12).

Tablo 3.4 Standart referans toprak (NCS ZC 73005) örneğine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile tayin edilen element konsantrasyonları

NCS ZC 73005 Toprak CRM Örneği*	Mn						Fe						Ni					
	F1	F2	F3	F4	FT	DT	F1	F2	F3	F4	FT	DT	F1	F2	F3	F4	FT	DT
1. Ölçüm	387,3	220,0	38,4	119,1	764,8	690,2	0,013	3,20	34,85	24,34	62,41	70,89	4,2	4,96	4,08	13,1	26,34	30,01
2. Ölçüm	412,3	211,2	36,4	121,5	781,4	705,2	0,014	2,92	34,37	24,26	61,56	73,29	0,0	2,46	4,44	12,26	19,16	28,45
3. Ölçüm	392,8	217,2	52,4	119,8	782,3	791,3	0,012	3,10	33,49	28,69	65,29	70,35	0,0	4,08	3,04	17,14	24,26	32,85
4. Ölçüm	402,2	213,2	43,6	170,8	829,8	840,5	0,011	3,43	34,24	24,89	62,58	71,75	4,2	0,00	2,20	14,57	20,97	28,42
Ortalama Kons.	398,6	215,4	42,7	132,8	789,6	756,8	0,013	3,16	34,24	25,55	62,96	71,57	2,1	2,88	3,44	14,27	22,68	29,93
Belgelenen Kons.	-	-	-	-	-	688,0	-	-	-	-	-	76,0	-	-	-	-	-	33
NCS ZC 73005 Toprak CRM Örneği*	Pb						Zn											
	F1	F2	F3	F4	FT	DT	F1	F2	F3	F4	FT	DT						
1. Ölçüm	0	11,28	2,68	11,88	25,8	28,2	28,7	14,4	14,5	46,7	104	102,0						
2. Ölçüm	0	10,92	1,84	17,15	29,9	26,4	32,2	15,2	13,3	47,3	108	107,0						
3. Ölçüm	0	12,12	1,36	17,14	30,6	29,8	27,5	14,6	14,9	49,2	106	100,1						
4. Ölçüm	0	11,20	1,28	11,22	23,7	28,7	33,9	14,8	8,8	52,5	110	104,2						
Ortalama Kons.	0	11,38	1,79	14,35	27,5	28,3	30,6	14,8	12,9	48,9	107	103,3						
Belgelenen Kons.	-	-	-	-	-	31,0	-	-	-	-	-	96,0						

(mg/kg; Fe için FT ve DT g/kg).

*NCS ZC 73005: Toprak için standart referans materyal(<http://www.ncsstandard.com/upload/file/201606088392.pdf>)

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Bitkilerin Eser Element Konsantrasyonları

Gıda ve çevre kirliliği diğer ülkelerde olduğu gibi Türkiye’de de gün geçtikçe artan boyutlara ulaşmıştır. Kirliliğe neden olan etkenlerin başında ise evsel ve sanayi atıklarındaki toksik metaller gelmektedir. Toprak ve bitki örneklerinin kirlenmesine neden olan antropojenik faktörler oldukça çeşitlidir. Eser elementler aynı zamanda ağır metal olarak adlandırılır ve bunların yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksiktir. Co, Se gibi bazı eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir, fakat bu elementler insan ve hayvanlar için gereklidir. Pb, Cd, As, Ni, Hg, Be, Cr (özellikle Cr⁶⁺) ve Tl gibi kanserojen ve/veya toksik metallerin gıda örneklerinde müsaade edilen sınır konsantrasyonları ppb (ng/g) düzeyleri civarındadır. İnsanların maruz kaldığı ağır metallerin büyük kısmının besinlerden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu metallerin konsantrasyonları müsaade edilebilir değerlerin üzerinde bulunduğu zaman insan sağlığı bundan doğrudan etkilenmekte, başta kanser olmak üzere çeşitli hastalıkların oluşmasına neden olmaktadır (Kaya vd., 2010; Avci, 2013; Çelebi vd., 2014; Şengörür vd., 2015).

Gaziantep’te 2017 yılında toplanan (a) atık sulara maruz kalan alanlardan alınan (‘*kirli*’) ve (b) atık sulara maruz kalmadığı öğrenilen alanlardan alınan (‘*temiz*’) bitki örneklerinin yenen kısımlarında tayin edilen ortalama element konsantrasyonları ve standart sapma değerleri aşağıdaki çubuk grafiklerde özetlenmiştir (Şekil 4.1). Ayrıca, 2016 ve 2017 yıllarında toplanan bitki örneklerinin yenen kısımlarında tayin edilen ortalama element konsantrasyonları Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Gaziantep bölgesinden atık sulardan etkilenen (A) ve etkilenmeyen (T) zirai alanlardan 2016 ve 2017 yıllarında alınan bitkilerin tüketilen kısımlarında tayin edilen metallerin ortalama konsantrasyonları ve standart sapma değerleri

Element	Yıl		Biber			Patlıcan			Mısır			Standart Konsantrasyon Değerleri (mg/kg)
			n	Ort.±SD	Min-Max	n	Ort.±SD	Min-Max	n	Ort.±SD	Min-Max	
Mn (mg/kg)	2016	A	33	11,4±1,9 ^a	7,8-15,6	41	(20,4±3,4) ^b	14,7-28,9	36	12,6±5,5 ^a	5,9-24,4	Ref.1= 500
		T	11	11,5±4,01 ^a	2,1-17,0	21	(18,7±3,3) ^b	14,0-26,4	11	9,6±3,3 ^{ab}	5,1-16,0	
	2017	T	21	4,8±1,6 ^b	2,3-9,3	19	11,5±3,8 ^c	6,8-21,8	16	4,0±1,4 ^c	1,8-6,3	
		A	35	11,4±4,2 ^a	1,6-21,9	38	23,4±7,1 ^a	11,0-46,1	22	6,7±5,1 ^{bc}	1,1-19,3	
Fe (g/kg)	2016	A	28	55,9±20,1 ^c	33,2-131,2	29	53,3±12,1 ^c	40,5-96,2	11	47,9±9,7 ^b	27,7-66,8	Ref.1=425
		T	7	68,5±27,1 ^{bc}	42,6-113,1	14	49,9±9,7 ^c	43,0-78,2	0	-	-	
	2017	T	21	78,7±26,5 ^b	33,4-159,5	19	93,6±31,2 ^b	55,5-189,1	16	55,9±29,9 ^{ab}	29,9-151,8	
		A	35	174,1-68,2 ^a	24,3-315,6	38	195,1±63,0 ^a	109,9-368,3	22	67,7±44,2 ^a	20,0-182,9	
Zn (mg/kg)	2016	A	33	19,0±3,0 ^a	13,8-28,2	41	26,3±3,9 ^{ab}	15,9-36,6	36	36,5±18,3 ^a	14,2-82,7	Ref.2=60 Ref.3=50 Ref.4=100
		T	11	17,8±6,4 ^a	0,9-25,5	21	24,9±4,0 ^b	16,6-31,9	11	23,4±7,1 ^b	13,6-33,1	
	2017	T	21	7,9±2,3 ^b	5,0-13,1	19	15,8±3,3 ^c	9,1-22,2	16	11,5±4,4 ^c	5,5-22,2	
		A	35	20,1±5,9 ^a	3,1-31,7	38	27,9±5,2 ^a	16,5-41,6	22	16,2±12,7 ^{bc}	1,9-52,9	
Cu (mg/kg)	2016	A	33	7,7±1,4 ^a	5,5-12,3	41	9,6±2,1 ^a	4,5-14,4	36	2,9±1,0 ^a	1,2-5,5	Ref.2=40 Ref.3=30 Ref.4=20
		T	11	7,5±2,7 ^a	0,42-10,1	21	8,7±1,5 ^a	5,3-11,3	11	2,5±0,91 ^a	1,4-4,9	
	2017	T	21	2,8±0,78 ^b	1,7-4,3	19	4,6±1,0 ^b	2,8-6,5	16	0,85±0,23 ^b	0,43-1,5	
		A	35	6,8±2,5 ^a	0,85-12,3	38	8,5±3,0 ^a	2,9-14,1	22	1,5±1,6 ^b	0,44-7,1	
Cr (mg/kg)	2016	A	33	0,28±0,21 ^a	0,08-1,1	41	0,25±3,2 ^b	0,14-13,5	36	(0,18±0,22) ^a	0,05-1,1	Ref.2=5
		T	11	0,22±0,15 ^{ab}	0,04-0,57	21	0,49±1,8 ^a	0,14-8,1	11	(0,08±0,03) ^b	0,04-0,15	Ref.3=20

Ni (mg/kg)	2017	T	21	0,07±0,15 ^c	0,02-0,72	19	0,07±0,04 ^c	0,03-0,18	16	0,08±0,07 ^b	0,02-0,33	Ref.4=0,5
		A	35	0,15±0,13 ^b	0,03-0,78	38	0,18±0,14 ^b	0,06-0,71	22	0,23±0,32 ^a	0,03-1,3	
	2016	A	33	3,2±1,6 ^a	0,84-8,1	41	1,4±0,55 ^a	0,44-3,0	36	1,1±0,56 ^a	0,44-2,8	Ref.3=1,5 Ref.4 =10 Ref.5= 1,5
		T	11	3,5±1,9 ^a	0,19-5,8	21	1,4±0,39 ^a	0,92-2,3	11	0,86±0,39 ^a	0,44-1,7	
2017	T	21	1,4±0,80 ^b	0,54-3,5	19	0,55±0,31 ^b	0,15-1,2	0				
	A	35	3,4±1,5 ^a	0,55-8,3	38	1,4±0,58 ^a	0,49-2,5	0				
Pb (mg/kg)	2017	T	21	0,05±0,08 ^b	0,01-0,35	19	0,04±0,03 ^a	0,01-0,11	16	0,13±0,08 ^b	0,04-0,31	Ref.1=0,3; Ref.3=2,5 Ref.6= 0,2; Ref.7=0,1 Ref.8=0,1
		A	35	0,20±0,19 ^a	0,02-0,77	38	0,22±0,14 ^a	0,04-0,64	22	0,24±0,17 ^b	0,05-0,73	
Co (mg/kg)	2016	A	33	0,81±0,28 ^a	0,34-1,4	41	0,21±0,08 ^a	0,07-0,49	36	0,16±0,1 ^a	0,07-0,58	Ref.9= 0,05-0,1
		T	11	0,8±0,51 ^a	0,03-1,7	21	0,17±0,06 ^a	0,09-0,35	11	0,12±0,04 ^a	0,04-0,17	
	2017	T	21	0,21±0,12 ^c	0,06-0,52	19	0,07±0,03 ^c	0,03-0,11	16	0,02±0,01 ^b	0,01-0,04	
		A	35	0,47±0,35 ^b	0,07-1,4	38	0,13±0,08 ^b	0,04-0,33	22	0,03±0,01 ^b	0,01-0,06	
Cd (mg/kg)	2016	A	33	0,23±0,28 ^a	0,05-1,4	38	(0,13±0,20) ^b	0,05-1,1	1		<0,01-0,05	Ref.1= 0,1 Ref.3=1,5
		T	9	0,14±0,06 ^b	0,04-0,23	21	(0,11±0,06) ^b	0,05-0,24	1		<0,01-0,05	
	2017	T	21	0,03±0,03 ^c	0,01-0,15	19	0,05±0,04 ^c	0,01-0,17	16	0,01±0,00 ^{öd}	0,01-0,02	Ref.4=0,2 Ref.7=0,05-0,1
		A	35	0,13±0,13 ^b	0,02-4,4	38	0,26±0,34 ^a	0,02-1,6	22	0,01±0,01 ^{öd}	0,00-0,04	

Ref. 1: WHO/FAO, 2001; **Ref. 2:** WHO, 1991; **Ref. 3:** Indian standards, 2000; **Ref. 4:** SEPA, 2005; **Ref. 5:** WHO/FAO, 2007; **Ref. 6:** China food hygiene standard, 1994; **Ref. 7:** Türk Gıda Kodeksi, 2008; **Ref. 8:** Food standards Australia-New Zealand, 2002; **Ref. 9:** ATSRD, 1994; **Ref. 10:** ATSRD, 2003; **Ref. 11:** WHO/FAO, 1995; **Ref. 12:** ATSRD, 1992; **Ref. 13:** ATSRD, 2012; **Ref. 14:** MAFF, 1999; **Ref. 15:** USDA, 2006 **Ref. 16:** Ministry of Health of the People's Republic of China, 2012

n: Element belirlenen örnek sayısı **öd:** Önemli değil

4.1.1 Mangan

Gaziantep'te 2016 ve 2017 yıllarında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Mn konsantrasyonu en düşük mısırdaki (4,0 mg/kg), en yüksek ise patlıcanda (23,4 mg/kg) tayin edildi. Gaziantep'ten toplanan 2017 yılı biber, patlıcanın ($p<0,01$) ve mısırın ($p<0,05$); 2016 yılı mısır ve patlıcanın ($p<0,10$) tüketilen kısımlarında tayin edilen ortalama Mn konsantrasyonları bakımından 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında değişik güven seviyelerinde istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır. Bu güven seviyelerinden %90 ($p<0,10$) istatistiksel karşılaştırmalarda zayıf ve %99 ($p<0,01$) güçlü olarak kabul edilmektedir. 2016 yılı Mn ortalama konsantrasyonları biberde 'temiz' grubu, patlıcan ve mısırdaki ise 'kirli' grubu örneklerinde daha yüksek bulunmuştur. Örneğin en yüksek Mn konsantrasyonu patlıcanın 'kirli' grubunda (20,4mg/kg) tayin edilmiştir. 2017 yılında Mn ortalama konsantrasyonları biber, patlıcan ve mısır örneklerinin 'kirli' gruplarında daha yüksek bulunmuştur. Örneğin en yüksek Mn konsantrasyonu patlıcanın 'kirli' grubunda (23,4mg/kg) tayin edilmiştir. Ortalama Mn konsantrasyonları karşılaştırıldığında, bazılarında 'temiz' grubun konsantrasyonlarının, bazılarında ise 'kirli' grubun konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu belirlendi, bu ise gruplar arasındaki farkın antropojenik (insan aktivite prosesleri) kaynaklı değil, doğal kaynaklı olduğunu göstermektedir. Gaziantep'te her iki yıl içinde 'kirli' ve 'temiz' grupların bütün örneklerinde ortalama Mn konsantrasyonları WHO/FAO (2001) referansın üst limit konsantrasyon değeri olan 500 mg/kg değerinin altındadır (Tablo 4.1).

Diğer çoğu elementte olduğu gibi manganın bitkilerdeki konsantrasyonları da toprak yapısı ve fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Mn konsantrasyonları bitki türüne bağlı olarak değişir. Yine bitkinin kök, gövde, yaprak gibi kısımlarında da Mn konsantrasyonları değişiklik gösterir. Besin bitkileri arasında yüksek Mn konsantrasyonları tahıl tanelerinde ortalama 27 ile 50 mg/kg arasında rapor edilmiştir. Meyvelerde ise manganın nispeten daha düşük konsantrasyonlarda (1,3 ile 1,5 mg/kg) belirlendiği bildirilmiştir (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Mn içeriklerinin Polonya'daki domateslerde 0,6 mg/kg FW (taze veya yaş ağırlık esasına göre), yeşil bezelyelerde ise 20 mg/kg FW olarak belirlendiği rapor edilmiştir (Kunachowicz vd.,1998). Çeşitli siyah çay yapraklarında Mn oldukça yüksek konsantrasyonlarda (ortalama 560-1366 mg/kg) tespit edilmiştir (Smiechowska vd., 2004).

Çeşitli büyüme ortamlarında yetiştirilen ürünlerde Mn'nin eksiklik, yeterlilik ve toksisite aralıkları belirlenmiştir. Jones (1972), çoğu ürün için belirtilen Mn düzeylerini ppm olarak şu şekilde genelleştirmiştir: yetersiz < 20; yeterli 20-500 ve toksik > 500. Bazı ürünler için kritik Mn seviyeleri (ppm cinsinden) şu şekilde rapor edilmiştir: mısır 15; soya fasulyesi 20; buğday 30 ve yonca 25 (Melsted vd., 1969).

Jones (1972) tarafından bitkilerde Mn eksikliği <20 ppm olarak rapor edilmiştir. Buna göre Gaziantep biber ve mısır bitkilerinin tüketilen kısımlarında ortalama Mn konsantrasyonları 20 mg/kg değerinin altında tespit edildi. Bazı patlıcan gruplarında ortalama Mn konsantrasyonları 20 mg/kg üzerinde (20,4-23,4 mg/kg) tespit edildi.

4.1.2 Demir

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Fe konsantrasyonları en düşük mısır (47,9 g/kg), en yüksek ise patlıcan için (195,1 g/kg) tayin edilmiştir. 2016 yılında iki bölgeden (temiz-kirli) toplanan bütün bitkilerin 'temiz' ve 'kirli' gruplarının Fe konsantrasyonları arasında istatistiksel ($p < 0,10$) olarak fark yoktur. 2017 yılına ait biber ve patlıcan bitkilerinin Fe konsantrasyonları bakımından 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak %99 ($p < 0,01$) seviyesinde anlamlı bir fark vardır. Bu güven seviyesi (%99 ($p < 0,01$)) istatistiksel karşılaştırmalarda güçlü olarak kabul edilmektedir. Gaziantep'te toplanan biber, patlıcan ve mısır örneklerinin Fe konsantrasyonları WHO/FAO (2001)'nin önerdiği maksimum konsantrasyon değeri olan 425 mg/kg'ın altındadır. (Tablo 4.1).

Fe, hücre sentezleri ve diğer yaşam süreçleri için gerekli olan enerji dönüşümünün anahtar metalidir. Ağırlıklı olarak transferrin, ferritin ve sideroforlar olmak üzere birçok Fe-proteinleri taşınım, depolama ve bağlayıcı sistemlerde yer alır. Fe proteinlerde bulunur ve esas olarak kloroplastlarda yoğunlaşır. Fe toksisitesine veya eksikliğine karşı bitki tepkisi, genotipler ve bitki türleri arasında oldukça değişkendir. Bu nedenle, bitkilerde genetik dönüşümler, Fe'nin bitki beslenmesindeki sorunlarının çözümünde ümit verici olarak görünmektedir. Bitkilerde Fe'nin uygun içeriği, hem bitki metabolizması hem de insanlara ve hayvanlara besin kaynağı olarak gereklidir. Bitkinin Fe'yi absorbe etme kabiliyeti değişkendir ve değişen toprak ve iklim koşullarından, bitkinin büyüme aşamaları ve spesifik genotip özelliklerinden etkilenir (Brooks 1998).

Çeşitli tahıl tanelerinin Fe konsantrasyonları arasında pek farklılıklar görülmez. Tanedeki ortalama Fe konsantrasyonları 31-98 mg/kg arasında değişir. Yulaf ve arpanın Fe konsantrasyonları genelde buğday ve çavdarinkinden daha yüksektir. Tanelerde Fe için en yüksek ortalama değer 48 mg/kg olarak tahmin edilmiştir (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Buna göre Gaziantep mısır bitkisinin tüketilen kısımlarında tayin edilen ortalama Fe konsantrasyonları 2016 yılı mısır ‘kirli’ grubu hariç 48 mg/kg değerinin üstünde tespit edildi (Tablo 4.1).

Seçilen gıda bitkilerinin yeraltı kısımlarındaki (kökler, soğanlar, yumru kökler) ortalama Fe konsantrasyonları 34-46 mg/kg ve 3.3-3.7 mg/kg FW arasında değişir. Sebzelerin toprak üzerinde bulunan yeşil kısımları (özellikle ıspanak) diğer bitki kısımlarından daha fazla miktarda Fe içerir. Yem bitkilerinin (ot ve yonca) demir konsantrasyonları, toprak ve iklim koşullarının etkisini göstermesiyle büyük ölçüde değişir. Otlardaki ortalama Fe konsantrasyonları, Avustralya, Macaristan ve Yeni Zelanda’da en yüksek 43-376 mg/kg arasında belirlenmiştir. Yoncadaki ortalama Fe konsantrasyonlarının 117-400 mg/kg arasında değiştiği bildirilmiştir. Otlayan hayvanların beslenme ihtiyacı genellikle yaklaşık 50 ile 100 mg/kg arasında değişen Fe konsantrasyonlarından karşılanır. Norveç’te yetişen yosunlardaki Fe konsantrasyonlarının, atmosferik birikimin etkisini gösterdiği, ortalama 660 mg/kg ve 120-21.000 mg/kg arasında tespit edildiği ve oldukça değişken olduğu bildirilmiştir (Berg ve Steinnes 1997). Nieminen vd. (2004), havadan biriktirilen Fe’in (çam iğnelerinde Fe: 883 mg/kg), kök alım yolu üzerinde (çam iğnelerinde Fe: 69 mg/kg) baskın olduğunu belirtmişlerdir.

4.1.3 Çinko

2016-2017 yıllarında Gaziantep’ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Zn konsantrasyonları en düşük olarak biberde (7,9 mg/kg) ve en yüksek ise mısırdaki (36,5 mg/kg) tayin edilmiştir. 2016 yılı mısır ve 2017 yılı biber, patlıcan ($p<0,01$), 2016 yılı patlıcan ($p<0,10$) bitkilerinin ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır. Gaziantep’te her iki yıl içinde ‘kirli’ ve ‘temiz’ alanlardan toplanan örneklerin Zn ortalama konsantrasyonları WHO (1991) (60 mg/kg), Hindistan standartları (2000) (50 mg/kg) ve SEPA (2005) (100 mg/kg) referans değerlerinin altındadır (Tablo 4.1).

Bitkilerdeki Zn seviyeleri çeşitli ekosistemler, genotipler ve diğer faktörlerden etkilenir. Ancak bazı gıda ve yem bitkilerinde çinko konsantrasyonu oldukça benzerdir (Siegert vd., 1986). Dünya çapında elde edilen tahıl tanelerinde, ortalama Zn konsantrasyonları 18-33 mg/kg arasında değişmekte olup, pirinçte en düşük ve yulafta en yüksektir. Yüksek Zn konsantrasyonları yalnızca Nijerya'dan gelen manyok tahıllarında ve Hindistan'ın sanayi bölgelerindeki pirinçlerde gözlenmiştir. Sebzelerde, Zn; ayrıca belirli bir bitkide birikim göstermez, fakat meyvelerde nispeten çok düşüktür. Tahıllardaki çinko, yüksek fitat içeriğine ve ayrıca yüksek seviyede lif, hemiselülozlar ve amino asit-karbonhidrat komplekslerine dayanan nedenlerden dolayı güçlü bir şekilde bağlanır ve bu da hayvanlarda yarıyışlılığının azalmasına neden olur. Otlarda çinkonun ortalama konsantrasyonları 25-47 mg/kg arasında değişmektedir ve yoncadakilere oldukça benzerdir. (Case ve Hambidge 1980). Eisler (1997) tarafından yapılan araştırmalar, bitki kısımlarındaki Zn konsantrasyonunun kökler> yapraklar> dal> gövde şeklinde takip ettiğini göstermiştir. Küçük yan kökler diğer bitki örtüsü bileşenlerinden daha fazla Zn içerir (Eisler, 1997).

4.1.4 Bakır

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Cu konsantrasyonları en düşük mısırdaki (0,85 mg/kg) en yüksek ise patlıcanda (9,6mg/kg) tayin edilmiştir. 2016 yılında bölgeden toplanan bütün bitkilerin 'temiz' ve 'kirli' gruplarının Cu konsantrasyonları arasında istatistiksel ($p<0,10$) olarak fark yoktur. Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarında tayin edilen ortalama Cu konsantrasyonlarının 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar tespit edilmiştir (biber ve patlıca %99 ($p<0,01$) seviyesinde, mısır %90 ($p<0,10$) seviyesinde. Bu güven seviyelerinden %99 ($p<0,01$) istatistiksel karşılaştırmalarda güçlü olarak kabul edilirken, %90 ($p<0,10$) zayıf olarak kabul edilmektedir. Gaziantep'te her iki yıl içinde 'kirli' ve 'temiz' grup örneklerinin ortalama Cu konsantrasyonları WHO (1991) (40 mg/kg), Hindistan standartları (2000) (30 mg/kg) ve SEPA (2005) (20 mg/kg) referans değerlerin altındadır. Gaziantep'te patlıcan, biber ve mısır bitkilerinin Cu içerikleri hem 2016, hem de 2017 yılında 'kirli' bölgelerde daha yüksektir (Tablo 4.1).

Bitkilerdeki bakır konsantrasyonları büyük ölçüde değişiklik gösterir. Topraklarda ve bitkilerde bulunan bakır konsantrasyonları, hareketli Cu havuzu tarafından kontrol

edilir. Bu hareketli Cu havuzunu ise değişik faktörler etkiler. Çeşitli ülkelerdeki kültür bitkileri oldukça benzer miktarlarda Cu içerir, örneğin buğday tanelerindeki ortalama konsantrasyonları 3.8-6.7 mg/kg arasında değişir, yapraklı sebzeler ise 3 ile 8 mg/kg arasında Cu içerir. Çeşitli besin bitkilerinde ortalama Cu konsantrasyonları ülkeler arasında nispeten küçük bir değişiklik göstermektedir. Daha yüksek Cu konsantrasyonlarının otlarda (2-10 mg/kg) ve yoncalarda (7-15 mg/kg) aralıklarında değiştii bildirilmiştir. Son zamanlarda yenilebilir bitkilerde Cu seviyelerine yönelik bazı projeler gerçekleştirilmiştir. Çünkü yetişkinlerin günlük Cu alımının yaklaşık %30'u besin bitkilerinden karşılanır (Ensminger vd., 1995).

Ensminger vd. (1995) ABD'deki besin bileşimi için, bazı bitkisel besin kategorilerinde Cu için şu değerleri vermektedir (mg/kg FW; yaş ağırlık esasına göre): Sebzelerde 0.1-3.2 aralığında (en düşük kereviz köklerinde, en yüksek sarımsak dişlerinde), meyvelerde 0.3-4 aralığında (en düşük üzümelerde, en yüksek avokadolarda), tahıllarda 0.3-13 aralığında (en düşük yulaflarda, en yüksek çavdarlarda), kuruyemişlerde 0.2-23.8 aralığında (en düşük hindistan cevizi içinde, en yüksek Brezilya fındıklarında).

Bitkilerde temel metal olan bakır, birçok enzim için “anahtar” bir bileşendir ve bazı fizyolojik süreçlerde (fotosentez, solunum, karbonhidrat ve nitrat metabolizmaları, su geçirgenliği, üreme ve hastalık direnci) önemli rol oynar.

4.1.5 Krom

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Cr konsantrasyonu en düşük patlıcan (0,07 mg/kg) ve biber için (0,07 mg/kg) ve en yüksek patlıcan için (0,49 mg/kg) tayin edilmiştir. 2016-2017 yılları mısır ($p<0,05$), 2017 yılı biber ($p<0,10$) ve patlıcan ($p<0,01$) bitkilerinin ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır. Gaziantep'te toplanan biber, patlıcan ve mısır örneklerinin Cr konsantrasyonları WHO (1991) (5 mg/kg), Hindistan standartları (2000) (20 mg/kg) ve SEPA (2005) (0,5 mg/kg) referans değerlerinin altındadır.

Rapor edilen Cr fitotoksisite vakalarının çoğu, ya çözelti kültüründe ya da yüksek seviyede Cr ile belirli topraklarda kontrollü deney koşulları altında gözlemlenmiştir. Ancak tarla koşulları altında, Cr fitotoksisitesi, muhtemelen ultrabazik veya serpantinli kayalardan türetilen topraklar dışında görülmemiştir. Bu tür toprakların Ni ve Cr seviyeleri karakteristik olarak yüksektir ve büyük olasılıkla Cr'den daha çok

Ni'in toksisiteye neden olması beklenir. Bununla birlikte, yüksek Cr seviyeleri ile ilişkili fitotoksisite bazı durumlarda tespit edilmiştir. Toprak çözeltisindeki Cr konsantrasyonu 1-5 ppm olan Cr (III) veya Cr (VI) formları bir dizi bitki türü için kritik seviyelerdir (NRCC, 1976).

Bitkilerin yapraklarındaki Cr konsantrasyonu, topraktaki toplam Cr ile çok az ilişki gösterir. Kontrollü çalışmalar, Cr (III) ve Cr (VI)'nın kültür çözeltisinde yetiştirilen bitkilere pratik olarak eşit ölçüde biyoyararışlı olabileceğini göstermiştir (Breeze, 1973; Huffman ve Allaway, 1973b). Bununla birlikte Cr'un, yükseltgenme basamağına bağlı olarak kum kültürü üzerinde yetiştirilen şeker pancarında fitotoksisiteye neden olmuş ve Cr(VI) formunun fitotoksisiteye etkisinin daha fazla olduğu gözlenmiştir (Hewitt, 1953). Benzer şekilde, Cr(VI)'nın, çalı fasulyelerine (Wallace vd., 1977) ve saksı kültürü üzerinde yetiştirilen mısır için Cr(III)'den biraz daha toksik olduğu bulunmuştur (Mortvedt ve Giordano, 1975).

Cr'un bitki metabolizmalarında gerekli olduğu konusunda net bir kanıt yoktur ve bu nedenle, Cr uygulamasının bitki büyümesi ve gelişimi üzerindeki olumlu etkileri, yapay ürünler için olabilir. Krom bitkiler için çok az yararlıdır ve bitkiler içinde kolayca yer değiştirmez, bu nedenle temel olarak köklerde yoğunlaşır. Bitkiler için en yararlı form normal toprak koşulları altında en kararsız form olan Cr^{6+} 'dır. Ayrıca, Cr^{3+} ve birkaç kompleks Cr anyonlarının (örneğin, CrO_4^{2-}) bitkilere kolay yararlı olduğu görülmektedir. Bitkilerdeki Cr konsantrasyonu, insanın metabolik süreçlerinde önemli bir mikro besin maddesi olarak öneminin bilinmesinin yanı sıra, aynı zamanda kanserojen etkileri nedeniyle çok fazla ilgi görmüştür. Böylece, yeterli besleyici Cr oranı önemli bir konu haline gelmiştir. Cr fitotoksitesine dair bazı kanıtlar vardır ve Chatterjee ve Chatterjee (2000), bitkilerde fazla miktarda Cr'nin, N metabolizmasının bozulmasından kaynaklanan zayıf protein oluşumuna neden olduğunu bildirmiştir. Tahıl taneleri ve sebze mahsüllerinde Cr konsantrasyonu oldukça tekdüzedir. Tahıl tanelerindeki Cr konsantrasyonu oldukça stabil görülmektedir ve 0,01 ile 0,35 mg/kg (Kabata-Pendias ve Pendias 2001) veya 0,07 ile 0,41 mg/kg (Bratakos vd., 2002) arasında değişmektedir. İsveç'te yetişen kışlık buğday ve arpa taneleri sırasıyla 0,01 ve 0,02 mg/kg ortalama değerlerinde Cr içerir (Eriksson 2001a). 1998 yılında Fransa'da örneklenmiş tahıl taneleri 0,04 ile 0,25 mg/kg aralığında Cr içermektedir (Baize vd., 2003). En yüksek Cr konsantrasyonu havuç (0,13 mg/kg), soğan (0,16 mg/kg) ve lahana (0,13 mg/kg) örneklerinde tespit

edilmiştir. Yapraklı sebzeler ve meyveler 0,04-0,08 mg/kg aralığında Cr içerir. Fındıkta (0,16 mg/kg) ve bademlerde (0,11 mg/kg) nispeten daha yüksek miktarlarda Cr bulunur (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

4.1.6 Nikel

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Ni konsantrasyonları en düşük patlıcan (0,55 mg/kg) en yüksek ise biber örneklerinde (3,5 mg/kg) tayin edilmiştir. 2017 yılı biber ve patlıcan ($p<0,01$) bitkilerinin 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır. Gaziantep'ten toplanan örneklerin Ni konsantrasyonları SEPA (2005)'nın önerdiği değerin (10 mg/kg) altındadır. Patlıcan ve mısır örneklerinde Ni konsantrasyonları Hindistan standartları (2000) ve WHO/FAO (2007) referans değerinin (1,5 mg/kg) altındadır (Tablo 4.1).

Ni her türlü toprakta değişik seviyelerde bulunduğundan, bitki dokularının normal bir bileşenidir. Tarlada yetiştirilen ürünlerin ve doğal bitki örtüsünün nikel konsantrasyonu, kuru madde esasına göre 0,05-5,0 ppm arasında değişmektedir (Vanselow, 1965). Yaklaşık 2000 örnek tarla ürünü ve ABD'den doğal bitki örtüsü için yaklaşık 0,20-4,5 ppm ortalama nikel değerleri rapor edilmiştir (Connor vd., 1975). Normal bitkilerde otlarda (0,10-1,7 ppm DW), yoncalarda (1,2-2,7 ppm), sebzelerde (0,20-3,7 ppm), tahıllarda (ortalama 0.50 ppm) nikel değerleri belirlenmiştir. Genel olarak, fitotoksisite üretebilen çoğu bitki türünde Ni seviyesi, 10-100 ppm arasında değişir (Kabata-Pendias ve Pendias, 1992).

Bitkilerdeki Ni konsantrasyonu, toprak özellikleri ve orijini tarafından yüksek derecede kontrol altında tutulmaktadır. Ancak Ni'yi güçlü bir şekilde absorbe eden bitkiler de vardır (örneğin, akümülatörler ve hiperakümülatörler). Farklı ülkelerin tahıl tanelerindeki ortalama Ni konsantrasyonları 0,34-14,6 mg/kg arasında değişmektedir ve yulaf taneleri, özellikle Finlandiya'da yetişen yulaflarda en yüksek nikel konsantrasyonu tespit edilmiştir. İsveç'e ait arpa ve buğday taneleri, sırasıyla 0.15 ve 0.16 mg/kg ortalama değerlerinde Ni içerir (Eriksson, 2001a). Bitki besin maddelerinin Ni konsantrasyonu, elmalarda en düşük ve salatalık meyvelerinde en yüksek değere sahip olup, 0.06-2 mg/kg arasında değişmektedir. Çeşitli ülkelerden elde edilen yoncanın ortalama Ni konsantrasyonu 1.2-2.7 mg/kg arasında değişirken, çimen için bu değerler 0.13 ile 1.7 mg/kg arasındadır. Batı Sibirya'nın Tayga

Bölgesinden çayır otu (13-75 mg/kg) ve orman otu (10-100 mg/kg) için çok daha yüksek Ni konsantrasyonu rapor edilmiştir (Niechayeva, 2002).

4.1.7 Kurşun

2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin ortalama Pb konsantrasyonu en düşük patlıcanda (0,04 mg/kg) ve en yüksek mısırdada (0,24 mg/kg) tayin edilmiştir. Biber, patlıcan ve mısır bitkilerinin 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır ($p < 0,05$) (Tablo 4.1).

Gaziantep'ten alınan önemli sayıda bitki örneğinin (hem 'kirli' hem de 'temiz' grubundan) tüketilen kısımlarından tayin edilen Pb konsantrasyonları WHO/FAO (0,3 mg/kg), Çin Gıda Standartları (0.2 mg/kg), Türk Gıda Kodeksi (0.1 mg/kg) ve Avustralya-Yeni Zelanda Gıda Standartları'nın (0.1 mg/kg) üst limit konsantrasyon değerlerinden yüksektir. Sadece Hindistan Standartlarından (2.5 mg/kg) düşüktür. Burada önemli olan Türk Gıda Kodeksinin 0.1 mg/kg olan üst limit konsantrasyon değeridir. Türk Gıda Kodeksinin Pb için tesis ettiği bu değerin en azından çalışma bölgelerimiz için gerçekçi olmadığı düşünülmektedir.

Kabata-Pendias ve Pendias (2001), tüketilen bazı bitkilerin ortalama Pb konsantrasyonlarını aşağıdaki şekilde rapor etmiştir; buğday tanelerinde 0.5 mg/kg, arpa tanelerinde 0.2 mg/kg, tatlı mısır tanelerinde 1.4 mg/kg, marul yapraklarında 2.4 mg/kg ve domates meyvesinde 1.7 mg/kg.

Bitkilerde eser elementlerin dağılımı üç gruba ayrılabilir: (1) Kökler ve sürgünler arasında eşit olarak dağılmıştır, örneğin Zn, Mn, Ni ve B, (2) Köklerde sürgünlerden daha fazla bazen orta ile bazen sürgünlerde büyük miktarlarda, örneğin Cu, Cd, Co ve Mo (3) Sürgünlerde çok az miktarda çoğunlukla köklerde, örneğin Pb, Sn, Ti, Ag, Cr ve V (Wallace ve Romney, 1977). Ancak bu grupta bitki türlerine, toprağa ve çevre koşullarına göre değişebilir.

Bitkilere topraktan veya yapraktan Pb uygulaması yapıldığında bitkiler bu elementi alarak bünyelerinde biriktirebilirler. Ancak, sonuçlar bitki türlerine, uygulama dönemine ve deney koşullarına göre değişir. Pb'nin esas olarak köklerde biriktiği ve diğer bitki kısımlarına zayıf bir şekilde yer değiştirdiği konusunda genel bir fikir birliği vardır. Örneğin, arpa bitkilerinin yapraklarında sadece < 3 ppm Pb birikmiştir,

fakat 800 ppm kadar Pb içeren toprakta büyürken bazı bitkilerin köklerinde ise 800 ppm'ye kadar biriktiği rapor edilmiştir (Keaton, 1937).

Bitkilerde bulunan kurşun hem toprak, hem de atmosferik kirlilikten kaynaklanmaktadır. Bitkilerin Pb konsantrasyonu çevresel faktörlerden oldukça etkilenir. Bitkiler kirlenmemiş bölgelerde yetiştirildiğinde, Pb seviyesi nispeten değişmez. Kök ve yumrulardaki düşük Pb konsantrasyonu 1 mg/kg'dır. Ayrıca kurşun yapraklı sebzelerde ve yem bitkilerinde yüksek miktarda (>2 mg/kg) bulunur. Eriksson (2001a) buğday taneleri için, 0,005-0,011 mg/kg (ortalama 0.007 mg/kg) ve arpa taneleri için 0,007-0,028 mg/kg (ortalama 0.013 mg/kg) arasında çok düşük Pb konsantrasyonlarını rapor etmiştir. Kurşunun bütün bitkilerde doğal olarak bulunduğu, ancak bitki metabolizmalarında önemli bir rol oynadığı henüz gösterilememiştir. Bu konuyla ilgili bazı tartışmalar yapılmış ve nihai sonuç, Pb'nin bitkiler için gerekli olması halinde, 2-6 µg/kg düşük seviyede olabileceği yönünde olmuştur (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Çeşitli ülkelerdeki gıdalar ve besin bitkilerindeki ortalama Pb konsantrasyonları şu şekilde özetlenmiştir; buğday: 0.5 mg/kg, arpa: 0.2 mg/kg, tatlı mısır (tane): 1.4 mg/kg

4.1.8 Kobalt

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından ortalama Co seviyesi en düşük mısır için (0.02 mg/kg) ve en yüksek ise biber için (0.81 mg/kg) tayin edilmiştir. 2017 yılı biber, patlıcan ($p<0,01$) ve mısır ($p<0,05$) bitkilerinin 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı farklar vardır (Tablo 4.1).

Gıda veya tüketilen bitkilerdeki kobalt için standart konsantrasyon değerlerine ATSRD (1994) (0,05-0,1 mg/kg olan) dışında karşılaşılmalıdır. Bölgenin bazı bitkilerinin tüketilen kısımlarındaki ortalama Co konsantrasyonları ATSRD (1994)'nin sözkonusu değerlerinden yüksek iken bazılarındaki düşüktür.

4.1.9 Kadmiyum

2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarının ortalama Cd konsantrasyonu en düşük mısır için (0.01 mg/kg) ve en yüksek patlıcan için (0.26 mg/kg) tayin edilmiştir. 2017 yılı biber, patlıcan ($p<0,01$) ve 2016 yılı patlıcan bitkilerinin 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı

farklar vardır. Geriye kalanların ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı fark yoktur (Tablo 4.1).

Gaziantep biber ve patlıcan ‘kirli’ ve ‘temiz’ gruplarının ortalama Cd konsantrasyonları WHO/FAO (2001) (0,1 mg/kg), SEPA (2005) (0,2 mg/kg), Türk Gıda Kodeksi (2008) (0,05-0,1 mg/kg), Hindistan (2000) (1,5 mg/kg) standart değerlerine yakın seviyelerdedir. Hindistan Standartlarının gıda maddeleri için önerdiği üst limit konsantrasyon değeri (125 mg/kg Cd) diğer standartların değerlerinden oldukça yüksektir.

Kadmiyum bitki beslenmesinde gereksiz bir elementtir. Normal şartlar altında, bitkiler topraktan düşük seviyelerde Cd alırlar. Amerika Birleşik Devletleri'nde buğday ve çok yıllık bitki örneklerinde Cd seviyeleri 0.30 ppm (mg/kg) olarak rapor edilmiştir (Huffman ve Hodgson, 1973). Kadmiyum kökler tarafından kolayca alınır ve üst organlara taşınabilir. Kadmiyumun bitkiler tarafından alınması toprak pH, KDK, redoks potansiyeli, OM, diğer metaller ve gübreleme gibi faktörlerden etkilenmektedir. Tür ve genotip gibi bitki faktörleri de Cd alımını etkiler. Bu faktörlere ek olarak, büyüme ortamındaki Cd seviyesi de genellikle alımı etkilemektedir. Bu nedenle, belirli bir aralıkta, ortamda eklenen Cd seviyeleri ve bitki dokularında ortaya çıkan Cd seviyeleri arasında pozitif, neredeyse doğrusal bir korelasyon bulunduğu dair fikir birliği vardır (Adriano, 2001).

Bitkilerin Cd için metabolik bir gereksinimi yoktur, ancak bitkilere nispeten kolay yarıyışlı olması ciddi sağlık riskini ortaya çıkarmaktadır. Gıdalarda, özellikle gıda ve yem bitkilerinde, konsantrasyonları büyük endişe vericidir. Gıda bitkilerinde Cd konsantrasyonu 5-400 µg/kg aralığında değişmektedir; yapraklı sebzelerde ve köklerde, bitkilerin diğer kısımlarına göre biraz daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Kadmiyum çimlerde 50-320 µg/kg ve benzer şekilde yoncada ise 20-350 µg/kg'larda bulunmaktadır (Kabata-Pendias ve Pendias 2001). Dolayısıyla, kadmiyumun bitkilere yarıyışlılığının bitki türlerinden ziyade toprak parametrelerine bağlı olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, bitki türleri, kök aktivitesi ve ürün yetiştiriciliği gibi biyotik faktörlerin, bitkilerin Cd alımını etkileyebileceğine dair çeşitli göstergeler vardır (Guo vd., 1996; Welch ve Norvell 1999; Lebeau vd., 2002). Genellikle, Cd konsantrasyonu köklerde en yüksektir ve bitkilerin tepesine doğru azalır (Welch ve Norvell 1999). ABD'de 29 pirinç numunesi analiz edilmiş ve

numunedeki Cd'un geometrik ortalama konsantrasyonu 7.43 µg/kg bulunmuştur (IARC 1993). Tahıl tanelerinde Cd dağılımı aşağıdaki sıraya göre rapor edilmiştir: buğday> yulaf> arpa (Eriksson vd., 1996). İsveç'te, buğday taneleri için Cd konsantrasyonu yulaf ve çavdar gibi diğer tahıllar için 0.2 mg/kg ve 0.1 mg/kg'nin altındadır. Bu veriler AB'nin limit değerinin altındadır. İsveç patateslerinde ve havuçlarında Cd konsantrasyonları sırasıyla 0.049 mg/kg ve 0.30 mg/kg olarak belirlenmiştir (Olsson vd., 2005).

4.2 Bitki Örneklerindeki Eser Elementler İçin Transfer Faktör Değerleri

Gıda güvenliği dünya çapında büyük bir sağlık sorunudur. Gıda ve gıda güvenliğine yönelik artan talepler, araştırmacıların dikkatini pestisit, ağır metal ve/veya toksinlerle kontamine gıda maddelerinin tüketimi ile ilgili risklere çekmektedir (DMello, 2003; Gholizadeh vd., 2009). Ağır metal kontaminasyonu önemli bir çevre problemidir ve aynı zamanda gıdaların da en önemli kirleticilerindendir (Gholizadeh vd., 2009; Khair, 2009). Bu sorun tüm dünyada, özellikle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde giderek önem kazanmaktadır. Ağır metaller biyolojik yarı ömürleri uzun ve bitkilerin farklı organlarında birikme potansiyeline sahiptir. Bu nedenle canlılarda istenmeyen sorunların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Jarup, 2003; Sathawara vd., 2004; Ata vd., 2009). Örneğin ağır metallerin insan vücudunda aşırı birikmesi kardiyovasküler, böbrek, sinir ve kemik hastalıklarına neden olabilmektedir (WHO, 1992a; WHO, 1992b; Steeland ve Boffetta, 2000). İnsan vücudunda Cd ve Pb gibi ağır metallerin birikiminin artması sonucu ciddi sistemik problemlerin gelişebileceği bilinmektedir (Oliver, 1997). Ağır metaller çevrede kalabilir, biyolojik olarak parçalanamazlar ve termo-bozunmazlar. Bu nedenle de birikimleri kolayca toksik seviyelere ulaşabilmektedir (Bohn, 1992).

Ağır metallerin çoğu, yer kabuğunun doğal bileşenleridir. Bunlar bitkiler tarafından alınırlar ve gıda zincirine aktarılırlar. Bunun yanında metal konsantrasyonları topraktan toprağa değişiklik göstermektedir (Kabata-Pendias ve Pendias, 1984). Bu zararlı kimyasalların denize, nehlere, göllere ve hatta sulama kanallarına salınması sonucu, kirlenmiş toprak ve su nedeniyle toksik kimyasal elementlerle bitkilerin önemli ölçüde kirlenmesi gözlenmiştir. Daha sonra, kontamine sebzelerin tüketimi, hayvan ve insan maruziyetinin önemli bir yolunu oluşturmaktadır. Gübreleme ve diğer antropojenik faaliyetlerin uygulanması ile ağır metal kirliliği bölgeden bölgeye

farklılık göstermiştir. Fosfat gübrelere toprak ağır metal kirliliğinin (özellikle Cd) ana kaynağı olduğu belirtilmiştir. Bu gübrelere büyük çapta uygulanması, topraktaki ağır metal kirlenmesiyle sonuçlanmaktadır (Zhou, 1994).

Bitkiler elementleri iyonik değişim, redoks reaksiyonları, çöktürme-çözünme gibi yollarla alırlar. Bu tepkimelerin bir sonucu olarak eser elementlerin çözünürlüğünün farklı faktörlere bağlı olduğu söylenebilir. Bu faktörler arasında topraktaki mineraller (karbonatlar, oksit, hidroksit vb.), toprak organik maddeleri (hümitik asitler, fulvik asitler, polisakkaritler ve organik asitler), toprak pH'sı, redoks potansiyeli, içerik, besin dengesi, topraktaki diğer eser elementlerin konsantrasyonu, toprağın fiziksel ve mekanik özellikleri, toprak sıcaklığı ve nem gibi sayılabilir (Tarradellas vd., 1996).

Ayrıca aynı toprakta yetiştirilen farklı bitki türleri, aynı elementin farklı derişimlerini içerebilirler (İbrahim vd., 2014). Bazı araştırmacılar, bitki çeşitlerinde, yaşlarında, organlarında ve dokularında ağır metal birikimindeki farklılıkların varlığını bildirmişlerdir (Krstic vd., 2007; Naser vd., 2011; Filipovic-Trajkovic vd., 2012; Jolly vd., 2013). Bitkilerin organları arasında metal akümülayon düzeyleri farklılıklar gösterir. Örneğın en yüksek metal konsantrasyonları kökler ve yapraklarda, en düşük metal konsantrasyonları ise meyve ve tohumlardadır. Ayrıca bitki organının farklı bölümlerinde de metal içerikleri farklılıklar göstermektedir. Örneğın, tohum kabuğında tohum embriyosuna kıyasla daha fazla Pb birikiminin olması, embriyonun metal toksisitesinin korunmasını sağlar. Bunun yanında, karasal bitki türlerinde kökler kirlenmiş topraktaki ağır metal kirliliğinin düzeyinin derecesi hakkında ipuçları verebilir (Ilic vd., 2015).

Köklere absorpsiyon hem aktif (metabolik), hem de pasif (metabolik olmayan) yollarla olabilir. Bununla birlikte, her durumda, eser element alımının oranı, kök yüzeyindeki mevcut (hareketli) havuz ile pozitif ilişkilidir. Bitkilerin bulundukları ortamdan element alımı, bitkideki element konsantrasyonunun toprakta element konsantrasyonuna oranı ile değerlendirilir ve buna Biyolojik Absorpsiyon Katsayısı (BAC), Biyoakümülayon İndeksi (IBA) ve/veya Transfer Faktörü (TF) denir. Bu indekslerin değerleri hem bitkiler, hem de elementler için oldukça farklıdır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Genel olarak karasal bitkilerde elementlerin biyo-yararlanımı aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

10^1 : Cd

1: B, Br, Cs, Rb

10^{-1} : Ag, As, Co, Cu, Ge, Hg, Mo, Pb, Sr, Te, Zn

10^{-2} : Be, Cr, Li, F, I, Mn, Ni, Sb

10^{-3} : Ba, Bi, Ga, Fe, Sc, Se, V, Tl, Zr

Sheppard (2003) bitki/toprak konsantrasyon oranlarındaki büyük değişkenliği tartışmış ve jenerik verilerin önemini vurgulamıştır. Aktarım işlemleri birçok değişebilir parametre tarafından kontrol edilir ve böylece veriler genel verilerden önemli ölçüde farklı olabilir. Örneğin, *Vaccinium*'daki Cs için TF değerlerinin, Polonya ve Kanada'da sırasıyla 0.7-2.7 arasında değiştiği bildirilmiştir. Vasküler bitkiler için bu değer 1 olarak önerilmektedir. IUR/IAEA'ya göre ise 0.05'dir. Genellikle, bitkilerde eser element konsantrasyonları, büyüme ortamının kimyasal bileşimi ile oldukça yakından ilişkilidir. Bu ilişkiye dayanarak, piyasalarda satılan ve gıda olarak tüketilen bitkilerinin kaynağını belirleme olasılığı vardır (Szefer ve Nriagu 2006). TF, bitki örneklerindeki metallerin konsantrasyonunun toprağın metal konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanır (Rangnekar vd., 2013a). Daha yüksek TF değerleri (≥ 1), bitki tarafından metalin topraktan yüksek oranda absorplandığını ve bitkinin fitoekstraksiyon ve fitoremediasyon için daha uygun olduğunu gösterir. Aksine, daha düşük değerler bitkilerin metal absorpsiyonuna karşı zayıf yanıtını gösterir. Bu durum, özellikle toksik metaller içindir ve böyle bitki ve/veya bitki organlarının insan tüketimi için kullanılabileceğini gösterir (Rangnekar vd., 2013b).

Tablo 4.2'de Gaziantep'ten toplanan ve özellikle insani tüketim amacıyla kullanılan bitki örneklerinin metal transfer faktörleri verilmiştir. Buna göre, Gaziantep örneklerinin elementlerinin ortalama TF'lerinin $Cu > Zn > Cd > Mn > Pb > Ni > Co > Fe > Cr$ şeklinde olduğu belirlenmiştir. Gaziantep ili örnekleri için en yüksek TF'ler Mn için 0,041 (patlıcan), Fe için 0,006 (patlıcan), Cr için 0,002 (patlıcan ve mısır), Cu için 0,39 (patlıcan), Co için 0,036 (biber), Ni için 0,032 (biber), Cd için 0,299 (ptlıcan), Pb için 0,024 (patlıcan ve mısır) ve Zn için 0,265 (patlıcan) olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitki örneklerinin transfer faktör değerleri

Gaziantep	Mn	Fe	Cr	Cu	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
Biber	0,019	0,005	0,001	0,287	0,036	0,032	0,162	0,021	0,174
Patlıcan	0,041	0,006	0,002	0,39	0,012	0,013	0,299	0,024	0,265
Mısır	0,011	0,002	0,002	0,059	0,002		0,041	0,024	0,160
Genel ort.	0,024	0,004	0,002	0,245	0,016	0,022	0,167	0,023	0,200

Literatürde insani tüketim amacıyla yetiştirilen bitkilerde benzer bulgular rapor edilmiştir. Bazı metallerin TF'sinin toprakta daha yüksek derişimli kirlilik bulunduğunda, bitkilerin büyüme ve gelişimlerinde azalmalar görülmüştür. Bu durum metalin fizyolojik ve biyokimyasal olaylar üzerindeki toksik etkisinin sonucu ortaya çıkabilir. Metallerin kök alımına dayalı olarak toprak ve bitkiler için genel bir transfer katsayısı vermiştir. Yapraklı sebzeler, diğer sebzelerle karşılaştırıldığında çok daha fazla ağır metal biriktirir. Bunun nedeni yapraklı sebzelerin diğer sebzelere göre daha yüksek translokasyon ve transpirasyon oranlarına sahip olmalarıdır. Bu yöntemde, metallerin kökten sapa ve daha sonra meyveye ve akabinde tohumu geçişi daha uzun olmaktadır ve bu da yapraklı sebzelerle göre daha düşük ağır metal birikimine neden olmaktadır (Zhuang vd., 2009). Bulgulara göre metallerin TF değerleri bitki türleri, lokasyonları ve toprak kirliliği arasında büyük ölçüde değişiklik göstermiştir. Gaziantep'teki örneklerin en yüksek TF değerlerinin biber (Cu=0,287; Cd=0,162; Zn=0,174), patlıcan (Cu=0,39; Cd=0,299; Zn=0,265) ve mısırdaki (Zn= 0,160) Cu, Cd ve Zn'da ve en düşük TF değerlerinin ise biber (Fe=0,005; Cr=0,001), patlıcan (Fe=0,006; Cr=0,002) ve mısırdaki (Fe=0,002; Cr=0,002; Co=0,002) Fe, Cr ve Co'da gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum, kökten meyveye ve/veya tohumu bu elementlerin translokasyonunun sınırlandırıldığı bir göstergesidir.

Toprak çözeltisinde Zn hem serbest, hem de kompleks iyon formlarında bulunur. Katyonik formları Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnOH^+$, $ZnHCO_3^+$ gibi türler iken, anyonik formları ise ZnO_2^{2-} , $Zn(OH)_3^-$ ve $ZnCl_3^-$ gibi türlerdir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

pH değeri 7.7'in altında olan çözelti ortamında başlıca hakim türün Zn^{2+} olması beklenir. Bu pH değerlerinin üzerinde ise $ZnOH^+$ türü daha etkindir. pH değeri 9.1'in üzerinde olduğunda $Zn(OH)_2^0$ temel form olur. Tipik toprak pH aralığında $Zn(OH)_3^-$ ve $Zn(OH)_4^{2-}$ türleri önemli seviyelerde bulunmazlar (Adriano, 2001). Büyük çoğunlukta orta derecede bazik olan Gaziantep Bölgesi topraklarında Zn'nun kaytonik türleri ($ZnCl^+$ ve $ZnOH^+$)'nin önemli oranda bulunması beklenir. Gaziantep Bölgesi toprakları *kalsit* minerali bakımından zengin olduğu için bu topraklarda $ZnHCO_3^+$ türü de hakim olur. Çinkonun bu katyonik türleri genellikle bitkiler için yararlıdır. Bütün eser elementler için olduğu gibi çinkonun da topraklarda bitkiler için yararlı olan formları ve bu formların konsantrasyonları, bitki türünden başka toprağın fizikokimyasal özelliklerine ve mineral yapısına da bağlıdır.

Toprakların çoğunda, Cd %99 oranında toprak koloit yapısında bulunur. Kadmiyum toprak ve sedimentlerde bazı kompleks iyon formlarında bulunur. Kadmiyum'un toprak çözeltilerindeki formu ve potansiyel yararlı konsantrasyonları artan pH değerleri ile azalır. pH 6.0-8.2 değerleri arasında Cd karbonat ($CdHCO_3^+$ ve $CdCO_3^0$) türleri hakim olur. pH 8.2-10.0 değerleri arasında neredeyse bütün Cd türlerinin $CdCO_3^0$ formuna dönüşmesi beklenir (Adriano, 2001). Cd'un bitkiler tarafından alımı bazı faktörlerin kontrolündedir, topraklardaki Cd konsantrasyonu ve toprakların pH değerleri en önemli faktörlerdendir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Orta derece bazik ve kireçli topraklarda $CdCO_3$ ve $Cd(OH)_3$ formlarının hakim olması beklenir. Ancak kireçli-bazik toprakların çözeltilerinde $CdHCO_3^+$, $CdOH^+$, $Cd(OH)_3^-$ ve $Cd(OH)_4^{2-}$ iyonları değişik seviyelerde etkin olabilir. Yine bazı mineraller Cd türlerini kuvvetlice sorpsiyona uğratarak, bitkiler için hareketliliğini kısıtlayabilir. Burada Cd ile mineralin fonksiyonel grupları arasında değişik kuvvetlerde kimyasal bağlar oluşabilir. Bitki türü ve kısımları (kök, gövde, meyve, dal gibi)'da bitkilerden tayin edilen Cd konsantrasyonlarını etkileyen faktörlerdir.

4.3 Bitkilerde Eser Element Konsantrasyonları Arasındaki Korelasyonlar

Örneklerin alındığı toprakların genel ve tarımsal uygulamaları ile ilgili bazı özellikleri aşağıda özetlenmiştir.

1. Sulama Faaliyeti: Bölgede yetiştirilen sebzeler karık sulama veya damla sulama yöntemiyle yaz dönemi dört günde bir sulanmaktadır.

2. Gübreleme İşlemleri: Bölgede yetiştirilen yazlık sebzelere damla sulama ile birlikte fertigasyon gübreleme yapılmaktadır. Bu işlemde fide dikimi ve çiçeklenmede %33'lük amonyum nitrat, çiçeklenme ve meyve tutumunda mono amonyum fosfat (MAP), ilk hasat ve son hasat süresince Ca ve Zn'li gübreler gübre tankında eritilerek sulama ile birlikte verilmektedir. Karık sulama yapılan yerlerde ise toprak analizi sonuçlarına göre, fide dikiminden önce toprağın 15-20 cm derinliğine 20-20-0 kompoze gübresi verilir ve toprağa karıştırılır. Üst gübre olarak kalsiyum amonyum nitrat (CAN) gübresi uygulanır. Üst gübre 3'e bölünerek verilmektedir, birincisi ara çapada, ikincisi meyve tutumunda, üçüncüsü ise meyve irileşme döneminde karık sulamadan önce verilir.

3. Toprak İşleme: Bölgede yetiştirilen sebzelerde toprak işleme olarak çapa yapılmaktadır. Fide dikiminden önce fosfor içeren taban gübrelemesi yapılır ve toprak işleme ile tüm araziye karıştırılır. Tarla bitkilerinde ise tohum ekilmeden önce taban gübresi verilir ve toprak işlenerek karıştırılır.

Bitkilerdeki element konsantrasyonlarının bitki ve toprak özellikleriyle ilişkileri incelendi. Bu amaçla;

(a) Bitki element konsantrasyonları arasında ve

(b) Bitki element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasında korelasyonlar incelendi.

Bütün bu korelasyon sonuçları Tablo 4.3-4.4-4.5-4.6-4.7 ve 4.8'de verilmiştir.

Aşağıda patlıcan ve biberdeki Mn ve diğer element konsantrasyonları ile toprağın fizikokimyasal özellikleri arasındaki korelasyonlar yazılmıştır.

4.3.1 Patlıcan

Patlıcan örneklerinde (n=57) tayin edilen Mn konsantrasyonları ile Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co ve Cd elementleri arasında istatistiksel olarak anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Patlıcan Mn konsantrasyonları toprak fizikokimyasal özelliklerinden CaCO_3 , pH, Ca değerleri arasında anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler, EC, KDK, Fe, Mn ve Su değerleri arasında anlamlı negatif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$) (Tablo 4.3 ve 4.4).

Patlıcan örneklerinde tespit edilen Fe konsantrasyonları ile Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co ve Cd elementleri arasında istatistiksel olarak anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). Fe konsantrasyonları ile CaCO_3 ve Ca değerleri

arasında anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler, K, Fe, Mn ve Su (bünye için harcanan su miktarı) değerleri arasında anlamlı negatif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). Patlıcan örneklerinde analiz edilen Mn ve Fe konsantrasyonlarının neredeyse çoğu element konsantrasyonu ile doğrusal ilişki göstermesi ve bu iki elementin bitki ve toprak faktörleriyle çok yakın istatistiksel ilişkiler göstermesi dikkat çekicidir.

Farklı toprak ve/veya bitki türlerinde makro ve eser elementler arasındaki etkileşimler, zaman zaman hem antogenistik, hem de sinerjik olabilir. Bu etkileşimlerin çoğu bitkilerdeki fizyolojik süreçlerle ilişkili olmasına rağmen, bazı reaksiyonlar da pedokimyasal süreçlerle ilgilidir. Bitkilerdeki bu etkileşimler bazı eser elementlerin topraklardaki dağılım ve formları üzerindeki etkileridir. Genel olarak topraklarda mikrobiyotaya ile ilişkili antogenistik etkileşimler (veya ilişkiler) aşağıda özetlenmiştir; (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

- Ca ve B ile; Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Li, Mn, Ni, Pb, Sr ve Zn arasında,
- P ve As ile; Cr, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se ve Zn arasında,
- Mg ve Cr ile; Mn, Zn, Ni, Co ve Cu arasında,
- Fe ve Co ile; Ni, Mn, Mo, Cr ve Zn arasında,
- Mn ve As ile; Cr, Cu, Mo, Ni, V ve Zn arasında,
- Cu ile Mo arasında,
- Cd ile Zn arasında antogenistik etkileşimler vardır.

Topraktaki elementler arasındaki etkileşimler çok değişken karakterdedir. Ancak temel olarak bu ilişkiler toprak fizikokimyasal yapısı ve bazı bitki faktörlerine bağlanmaktadır. Fe ile diğer eser ve makro elementler arasındaki etkileşimler karmaşıktır. Bu etkileşimler bitkilerin yanı sıra kök yüzeyinde de oluşabilir. Hem büyüme ortamlarında, hem de bitki dokularında Fe ve Mn arasındaki etkileşimler bitki metabolizması üzerinde en önemli etkiye sahiptir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Adriano (2001), Fe-Mn etkileşimlerinin türe bağlı olabileceğini belirtmiştir. Mn ve Fe'nin topraklardaki hareketliliği benzer kök işlemlerinden etkilendiği durumlarda, Mn ve Fe alımı pozitif yönde ilişkili olabilir. Fe ile Mn arasındaki kuvvetli anlamlı ilişkiler bütün bitkilerde tespit edildi; Gaziantep'te toplanan patlıcan ($r=0,88$), biber ($r=0,88$) ve mısır ($r=0,81$) olmak üzere bütün bitkilerde bu ilişkilerin olması dikkat çekicidir. Yukarıda anılan bütün bitkilerde

tain edilen her bir elementin konsantrasyonu ile diğr element konsantrasyonları arasındaki ilişkilerin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığı önemlidir. Olası ilişkilerin toprak fizikokimyasal özelliklerine bağılılığının irdelenmesi gerekmektedir.

Çalışmanın kapsamı nedeniyle yukarıda anılan ilişkilerin her bir bitkide ve her bir element için açıklanması mümkün olmamıştır. Ancak bitkilerde konsantrasyonu tespit edilen elementler arasındaki ve bitkideki element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasında istatistiksel çalışma yapılmıştır. Bu çalışma Tablo 4.3 ve 4.4’de verilmiştir.

4.3.2 Biber

Biber örneklerinde (n=56) tain edilen Mn konsantrasyonları ile Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Pb, Co ve Cd elementleri arasında istatistiksel olarak anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Biber Mn konsantrasyonları toprağın fizikokimyasal özelliklerinden CaCO_3 , $\text{pH}_{1/2,5}$ değrleri arasında anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler, EC, OM, Fe ve Mn değrleri arasında anlamlı negatif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$) (Tablo 4.5 ve 4.6).

****Fizikokimyasal parametreler:** Kireç oranı (% CaCO_3 olarak), $\text{pH}_{(1/2,5)}$, $\text{EC}_{1/2}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$), KDK (meq Na/100 g örnek), OM(%), Ca (%), Mg (%), K (%) ve su (ml); **su:** bünye tayini için harcanan su miktarı (ml) + bu miktarın %10’unun toplamı. **pH1, pH2, pH3:** BCR ardışık ekstraksiyon yönteminin toprak örneklerine uygulanması sonucu F1, F2, F3 fraksiyonlarının çözeltinin pH değrleri. **KDK:** Katyon değışim kapasitesi, **OM:** Organik madde

***(R:** Korelasyon katsayısı, **p:** Güven seviyesi veya güven aralığı, bu güven aralığı için **a:** $p<0.01$ (%99 güven aralığı), **b:** $p<0.05$ (% 95 güven aralığı). **N:** Aralarında korelasyonun incelendiğı örnek sayısı)

Tablo 4.3 Gaziantep patlıcan örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar

		Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Co	Cd
Mn	R		0,882 ^a	0,866 ^a	0,787 ^a	0,605 ^a	0,761 ^a	0,786 ^a	0,785 ^a	0,582 ^a
	P		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N		57	57	57	57	57	57	57	57
Fe	R	0,882 ^a		0,769 ^a	0,824 ^a	0,640 ^a	0,775 ^a	0,771 ^a	0,717 ^a	0,635 ^a
	P	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	57		57	57	57	57	57	57	57
Cu	R	0,866 ^a	0,769 ^a		0,794 ^a	0,452 ^a	0,768 ^a	0,811 ^a	0,818 ^a	0,413 ^a
	P	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
	N	57	57		57	57	57	57	57	57
Zn	R	0,787 ^a	0,824 ^a	0,794 ^a		0,533 ^a	0,736 ^a	0,776 ^a	0,556 ^a	0,646 ^a
	P	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	57	57	57		57	57	57	57	57
Cr	R	0,605 ^a	0,640 ^a	0,452 ^a	0,533 ^a		0,493 ^a	0,511 ^a	0,389 ^a	0,515 ^a
	P	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,003	0,000
	N	57	57	57	57		57	57	57	57
Ni	R	0,761 ^a	0,775 ^a	0,768 ^a	0,736 ^a	0,493 ^a		0,769 ^a	0,698 ^a	0,579 ^a
	P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
	N	57	57	57	57	57		57	57	57
Pb	R	0,786 ^a	0,771 ^a	0,811 ^a	0,776 ^a	0,511 ^a	0,769 ^a		0,665 ^a	0,604 ^a
	P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000
	N	57	57	57	57	57	57		57	57
Co	R	0,785 ^a	0,717 ^a	0,818 ^a	0,556 ^a	0,389 ^a	0,698 ^a	0,665 ^a		0,206
	P	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000		0,125
	N	57	57	57	57	57	57	57		57
Cd	R	0,582 ^a	0,635 ^a	0,413 ^a	0,646 ^a	0,515 ^a	0,579 ^a	0,604 ^a	0,206	
	P	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,125	
	N	57	57	57	57	57	57	57	57	

Tablo 4.4 Gaziantep patlıcan örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar

		CaCO ₃	pH	EC	KDK	OM	Ca	K	Fe	Mn	Su	pH1	pH2	pH3
Mn	R	0,680 ^a	0,310 ^b	-0,336 ^b	-0,293 ^b	-0,278	0,685 ^a	-0,138	-0,388 ^a	-0,327 ^b	-0,149	0,556 ^a	0,527 ^a	0,414 ^a
	P	0,000	0,024	0,014	0,030	0,051	0,000	0,307	0,003	0,013	0,274	0,000	0,000	0,001
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Fe	R	0,694 ^a	0,192	-0,251	-0,216	-0,266	0,709 ^a	-0,103	-0,359 ^a	-0,327 ^b	-0,129	0,447 ^a	0,511 ^a	0,430 ^a
	P	0,000	0,167	0,070	0,113	0,062	0,000	0,445	0,006	0,013	0,342	0,001	0,000	0,001
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Cu	R	0,597 ^a	0,299 ^b	-0,360 ^a	-0,334 ^b	-0,170	0,619 ^a	-0,304 ^b	-0,353 ^a	-0,410 ^a	-0,214	0,505 ^a	0,446 ^a	0,355 ^a
	P	0,000	0,030	0,008	0,013	0,238	0,000	0,022	0,007	0,002	0,113	0,000	0,001	0,007
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Zn	R	0,750 ^a	0,154	-0,345 ^b	-0,254	-0,215	0,762 ^a	-0,117	-0,348 ^a	-0,332 ^b	-0,092	0,504 ^a	0,557 ^a	0,573 ^a
	P	0,000	0,271	0,011	0,061	0,134	0,000	0,386	0,008	0,012	0,498	0,000	0,000	0,000
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Cr	R	0,408 ^a	0,309 ^b	-0,233	-0,126	-0,137	0,395 ^a	-0,037	-0,156	-0,100	0,028	0,235	0,293 ^b	0,227
	P	0,002	0,024	0,093	0,358	0,345	0,003	0,785	0,248	0,461	0,839	0,085	0,027	0,089
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Ni	R	0,545 ^a	0,210	-0,299 ^b	-0,064	-0,243	0,526 ^a	-0,195	-0,243	-0,259	-0,118	0,360 ^a	0,387 ^a	0,330 ^b
	P	0,000	0,131	0,029	0,641	0,089	0,000	0,146	0,068	0,052	0,388	0,007	0,003	0,012
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Pb	R	0,722 ^a	0,271 ^b	-0,347 ^b	-0,228	-0,323 ^b	0,747 ^a	-0,230	-0,454 ^a	-0,392 ^a	-0,069	0,480 ^a	0,524 ^a	0,475 ^a
	P	0,000	0,050	0,011	0,094	0,022	0,000	0,085	0,000	0,003	0,616	0,000	0,000	0,000
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Co	R	0,451 ^a	0,307 ^b	-0,220	-0,268 ^b	-0,203	0,466 ^a	-0,313 ^b	-0,302 ^b	-0,409 ^a	-0,167	0,443 ^a	0,370 ^a	0,165
	P	0,000	0,025	0,113	0,048	0,157	0,000	0,018	0,022	0,002	0,218	0,001	0,005	0,221
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57
Cd	R	0,502 ^a	0,239	-0,283 ^b	-0,018	-0,347 ^b	0,495 ^a	0,221	-0,127	0,066	0,057	0,216	0,303 ^b	0,359 ^a
	P	0,000	0,085	0,040	0,899	0,014	0,000	0,098	0,348	0,627	0,679	0,114	0,022	0,006
	N	56	53	53	55	50	54	57	57	57	56	55	57	57

Tablo 4.5 Gaziantep biber örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar

		Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Co	Cd
Mn	R		0,880 ^a	0,901 ^a	0,867 ^a	0,667 ^a	0,756 ^a	0,609 ^a	0,809 ^a	0,639 ^a
	p		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N		56	56	56	56	56	52	55	56
Fe	R	0,880 ^a		0,860 ^a	0,875 ^a	0,818 ^a	0,820 ^a	0,676 ^a	0,697 ^a	0,708 ^a
	p	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	56		56	56	56	56	52	55	56
Cu	R	0,901 ^a	0,860 ^a		0,928 ^a	0,662 ^a	0,822 ^a	0,656 ^a	0,697 ^a	0,650 ^a
	p	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	56	56		56	56	56	52	55	56
Zn	R	0,867 ^a	0,875 ^a	0,928 ^a		0,750 ^a	0,828 ^a	0,632 ^a	0,585 ^a	0,724 ^a
	p	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	56	56	56		56	56	52	55	56
Cr	R	0,667 ^a	0,818 ^a	0,662 ^a	0,750 ^a		0,676 ^a	0,523 ^a	0,381 ^a	0,589 ^a
	p	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,004	0,000
	N	56	56	56	56		56	52	55	56
Ni	R	0,756 ^a	0,820 ^a	0,822 ^a	0,828 ^a	0,676 ^a		0,669 ^a	0,588 ^a	0,737 ^a
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000	0,000
	N	56	56	56	56	56		52	55	56
Pb	R	0,609 ^a	0,676 ^a	0,656 ^a	0,632 ^a	0,523 ^a	0,669 ^a		0,536 ^a	0,564 ^a
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000		0,000	0,000
	N	52	52	52	52	52	52		52	52
Co	R	0,809 ^a	0,697 ^a	0,697 ^a	0,585 ^a	0,381 ^a	0,588 ^a	0,536 ^a		0,411 ^a
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000		0,002
	N	55	55	55	55	55	55	52		55
Cd	R	0,639 ^a	0,708 ^a	0,650 ^a	0,724 ^a	0,589 ^a	0,737 ^a	0,564 ^a	0,411 ^a	
	p	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	
	N	56	56	56	56	56	56	52	55	

Tablo 4.6 Gaziantep biber örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar

	R	CaCO ₃	pH	EC	KDK	OM	Ca	K	Fe	Mn	Su	pH1	pH2	pH3
Mn	p	0,623 ^a	0,340 ^b	-0,384 ^a	-0,211	-0,312 ^b	0,636 ^a	-0,140	-0,471 ^a	-0,271 ^b	-0,080	0,456 ^a	0,493 ^a	0,389 ^a
	N	0,000	0,013	0,005	0,122	0,033	0,000	0,302	0,000	0,043	0,557	0,001	0,000	0,003
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Fe	p	0,573 ^a	0,348 ^b	-0,441 ^a	-0,126	-0,295 ^b	0,586 ^a	-0,034	-0,332 ^b	-0,167	-0,021	0,368 ^a	0,405 ^a	0,324 ^b
	N	0,000	0,011	0,001	0,359	0,044	0,000	0,801	0,012	0,217	0,876	0,006	0,002	0,015
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Cu	p	0,558 ^a	0,374 ^a	-0,458 ^a	-0,174	-0,305 ^b	0,570 ^a	-0,123	-0,369 ^a	-0,222	-0,032	0,410 ^a	0,433 ^a	0,348 ^a
	N	0,000	0,006	0,001	0,203	0,037	0,000	0,366	0,005	0,100	0,814	0,002	0,001	0,009
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Zn	p	0,621 ^a	0,356 ^a	-0,462 ^a	-0,216	-0,344 ^b	0,639 ^a	-0,077	-0,388 ^a	-0,203	-0,041	0,417 ^a	0,497 ^a	0,419 ^a
	N	0,000	0,009	0,001	0,113	0,018	0,000	0,574	0,003	0,133	0,763	0,002	0,000	0,001
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Cr	p	0,508 ^a	0,305 ^b	-0,432 ^a	-0,155	-0,231	0,482 ^a	0,000	-0,319 ^b	-0,079	0,143	0,331 ^b	0,395 ^a	0,411 ^a
	N	0,000	0,026	0,001	0,259	0,119	0,000	0,996	0,017	0,563	0,293	0,014	0,003	0,002
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Ni	p	0,487 ^a	0,374 ^a	-0,467 ^a	-0,012	-0,225	0,496 ^a	0,047	-0,223	-0,045	0,043	0,224	0,308 ^b	0,279 ^b
	N	0,000	0,006	0,000	0,929	0,129	0,000	0,733	0,099	0,740	0,754	0,103	0,021	0,038
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56
Pb	p	0,351 ^b	0,299 ^b	-0,340 ^b	-0,207	-0,127	0,329 ^b	0,035	-0,166	-0,045	0,041	0,271	0,254	0,180
	N	0,012	0,037	0,017	0,146	0,411	0,023	0,806	0,240	0,753	0,774	0,055	0,069	0,200
	R	51	49	49	51	44	48	52	52	52	52	51	52	52
Co	p	0,303 ^b	0,298 ^b	-0,214	-0,117	-0,182	0,293 ^b	-0,103	-0,217	-0,155	-0,054	0,244	0,226	-0,009
	N	0,026	0,032	0,129	0,401	0,226	0,037	0,453	0,112	0,257	0,694	0,079	0,097	0,947
	R	54	52	52	54	46	51	55	55	55	55	53	55	55
Cd	p	0,455 ^a	0,402 ^a	-0,408 ^a	0,024	-0,265	0,437 ^a	0,099	-0,139	0,076	-0,029	0,218	0,218	0,200
	N	0,000	0,003	0,002	0,864	0,072	0,001	0,468	0,309	0,579	0,829	0,114	0,106	0,139
	R	55	53	53	55	47	52	56	56	56	56	54	56	56

Tablo 4.7 Gaziantep mısır örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları arasındaki istatistiksel korelasyonlar

		Mn	Fe	Cu	Zn	Cr	Pb	Co	Cd
Mn	R		0,808 ^a	0,528 ^a	0,886 ^a	0,002	-0,158	-0,104	0,061
	p		0,000	0,001	0,000	0,989	0,345	0,533	0,715
	N		38	38	38	38	38	38	38
Fe	R	0,808 ^a		0,534 ^a	0,868 ^a	0,098	-0,004	-0,022	0,037
	p	0,000		0,001	0,000	0,557	0,983	0,895	0,827
	N	38		38	38	38	38	38	38
Cu	R	0,528 ^a	0,534 ^a		0,515 ^a	0,119	0,163	0,024	0,359 ^b
	p	0,001	0,001		0,001	0,475	0,329	0,887	0,027
	N	38	38		38	38	38	38	38
Zn	R	0,886 ^a	0,868 ^a	0,515 ^a		-0,005	-0,114	-0,123	-0,022
	p	0,000	0,000	0,001		0,976	0,495	0,462	0,895
	N	38	38	38		38	38	38	38
Cr	R	0,002	0,098	0,119	-0,005		0,592 ^a	0,541 ^a	0,271
	p	0,989	0,557	0,475	0,976		0,000	0,000	0,099
	N	38	38	38	38		38	38	38
Pb	R	-0,158	-0,004	0,163	-0,114	0,592 ^a		0,838 ^a	0,394 ^b
	p	0,345	0,983	0,329	0,495	0,000		0,000	0,014
	N	38	38	38	38	38		38	38
Co	R	-0,104	-0,022	0,024	-0,123	0,541 ^a	0,838 ^a		0,368 ^b
	p	0,533	0,895	0,887	0,462	0,000	0,000		0,023
	N	38	38	38	38	38	38		38
Cd	R	0,061	0,037	0,359 ^b	-0,022	0,271	0,394 ^b	0,368 ^b	
	p	0,715	0,827	0,027	0,895	0,099	0,014	0,023	
	N	38	38	38	38	38	38	38	

Tablo 4.8 Gaziantep mısır örneklerinin yenen kısımlarından tayin edilen element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki istatistiksel korelasyonlar

		CaCO ₃	pH	EC	KDK	OM	Ca	Mg	K	Fe	Mn	Su	pH1	pH2	pH3
Mn	R	0,024	-0,291	-0,034	-0,418 ^b	-0,025	-0,010	-0,256	-0,240	-0,102	-0,099	-0,336	0,169	0,097	0,317
	p	0,899	0,133	0,862	0,027	0,887	0,957	0,172	0,147	0,544	0,554	0,069	0,311	0,561	0,053
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Fe	R	-0,067	-0,307	0,039	-0,397 ^b	-0,172	-0,172	-0,120	-0,265	-0,063	-0,133	-0,278	0,289	0,117	0,297
	p	0,722	0,112	0,844	0,037	0,315	0,373	0,526	0,108	0,705	0,425	0,137	0,079	0,483	0,070
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Cu	R	-0,008	-0,192	0,157	-0,637 ^a	-0,031	-0,100	-0,172	-0,355 ^b	-0,102	-0,151	-0,342	0,192	0,151	0,083
	p	0,964	0,327	0,424	0,000	0,858	0,606	0,362	0,029	0,544	0,366	0,065	0,248	0,365	0,622
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Zn	R	0,073	-0,369	-0,067	-0,507 ^a	-0,036	-0,058	-0,314	-0,370 ^b	-0,214	-0,203	-0,234	0,282	0,190	0,358 ^b
	p	0,698	0,053	0,735	0,006	0,836	0,767	0,091	0,022	0,198	0,222	0,214	0,086	0,254	0,027
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Cr	R	0,129	-0,041	0,033	-0,066	0,065	0,049	-0,218	-0,114	-0,053	0,025	-0,305	-0,026	0,313	0,208
	p	0,488	0,837	0,867	0,740	0,706	0,799	0,246	0,497	0,753	0,883	0,101	0,877	0,056	0,211
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Pb	R	0,116	0,066	-0,159	-0,065	-0,121	-0,045	0,061	-0,165	0,028	0,072	-0,377 ^b	-0,062	0,202	0,070
	p	0,534	0,740	0,420	0,742	0,482	0,816	0,748	0,321	0,866	0,668	0,040	0,709	0,224	0,678
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Co	R	0,103	0,188	-0,329	0,151	-0,097	0,052	0,106	-0,064	0,187	0,335 ^b	-0,205	-0,280	-0,026	-0,066
	p	0,581	0,338	0,087	0,445	0,574	0,788	0,577	0,701	0,262	0,040	0,278	0,088	0,877	0,696
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38
Cd	R	0,179	-0,103	0,121	0,051	-0,107	0,056	0,079	-0,269	0,107	0,240	-0,121	-0,049	-0,115	-0,053
	p	0,336	0,602	0,540	0,796	0,536	0,774	0,679	0,103	0,521	0,146	0,523	0,772	0,491	0,752
	N	31	28	28	28	36	29	30	38	38	38	30	38	38	38

4.4 Toprakların Eser Element Konsantrasyonları

2017 yılında Haziran ve Ekim olmak üzere iki dönemde Gaziantep’te alınan toprak örneklerinden tayin edilen metal konsantrasyonlarına göre kirlilik haritaları oluşturuldu (Şekil 4.1). 2016 ve 2017 yıllarında Gaziantep’te atık sulardan etkilenen ziraî alanlardan (‘kirli’) ve atık sulardan etkilenmeyen alanlardan (‘temiz’) alınan toprak örneklerinde tayin edilen ortalama ağır metal konsantrasyonları arasında yapılan istatistik sonuçları Tablo 4.9’da verilmiştir. Ayrıca, toprak örneklerinden tayin edilen metal konsantrasyonları değişik ülke standartlarıyla karşılaştırılmıştır.

2017 yılına ait toprak örneklerinde tayin edilen element konsantrasyonları arasında ve element konsantrasyonları ile fizikokimyasal parametreler arasındaki istatistiksel karşılaştırmalar Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.9 2016-2017 yıllarında Gaziantep'ten alınan toprak örneklerinde tayin edilen elementlerin konsantrasyonları için istatistiksel sonuçlar ve değişik ülkelerin standart konsantrasyon değerleriyle karşılaştırılması

Element	Örnekleme Türü	n	Ort.	STD	Min.	Max.	Standart konsantrasyon değerleri
Mn (mg/kg)	2016 'temiz'	45	809,08 ^a	375,41	245,47	1645,2	Ref.6: 200-3000. Ref.8: 20-10000 (545)*
	2016 'kirli'	125	807,48 ^a	384,48	272,4	2069,39	
	2017 'temiz'	66	585,23 ^b	167,09	295	1148	
	2017 'kirli'	113	518,23 ^b	178,87	203,7	985,3	
Fe (g/kg)	2016 'temiz'	45	25,48 ^{ab}	9,75	10,52	54,58	Ref.6: 38**
	2016 'kirli'	125	22,88 ^a	7,82	8,94	62,64	
	2017 'temiz'	66	36,44 ^c	13,16	14,12	79,73	
	2017 'kirli'	113	28,60 ^b	9,32	10,19	64,17	
Cr (mg/kg)	2016 'temiz'	45	70,62 ^a	21,82	27,95	125,37	Ref.1: 100; Ref.3: 200; Ref.5: 250; Ref.6: 5-1000; ef.7: 50 Ref.8: 5-1500 (70)*
	2016 'kirli'	125	82,11 ^a	40,61	29,09	272,4	
	2017 'temiz'	66	104,50 ^b	35,12	46,48	292,2	
	2017 'kirli'	113	99,76 ^b	47,23	42,76	389,9	
Cu (mg/kg)	2016 'temiz'	45	31,33 ^a	9,98	15,89	55,72	Ref.1: 50-140; Ref.2: 135-270; Ref.3: 100; Ref.4: 50-140 Ref.5: 100; Ref.6: 2-100; Ref.7: 100 Ref.8: 2-150 (30)*
	2016 'kirli'	125	33,48 ^a	13,82	10,12	107,42	
	2017 'temiz'	66	20,29 ^b	4,9	11,84	29,32	
	2017 'kirli'	113	22,36 ^b	9,54	9,74	60,31	

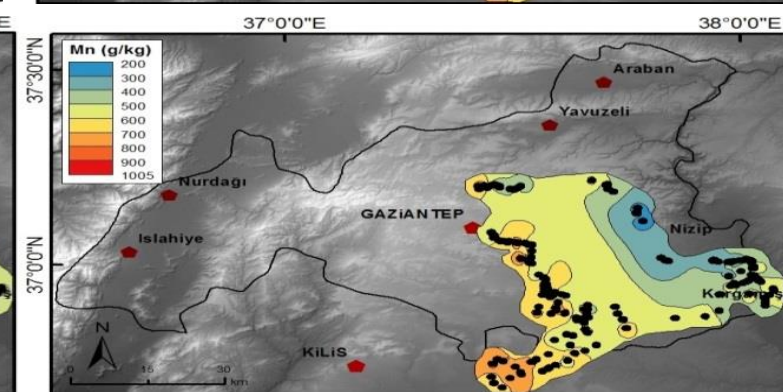
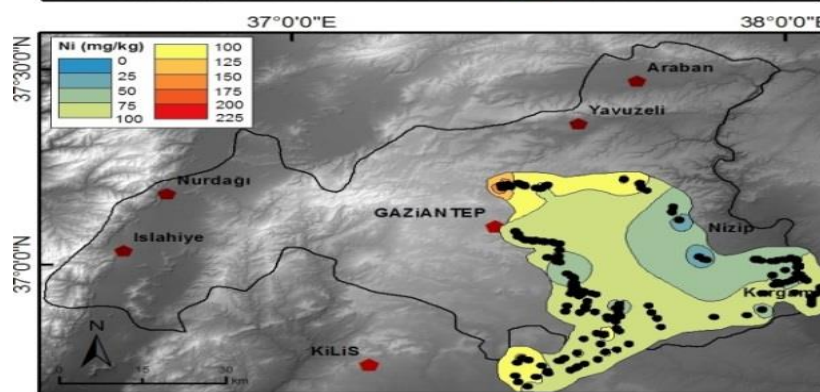
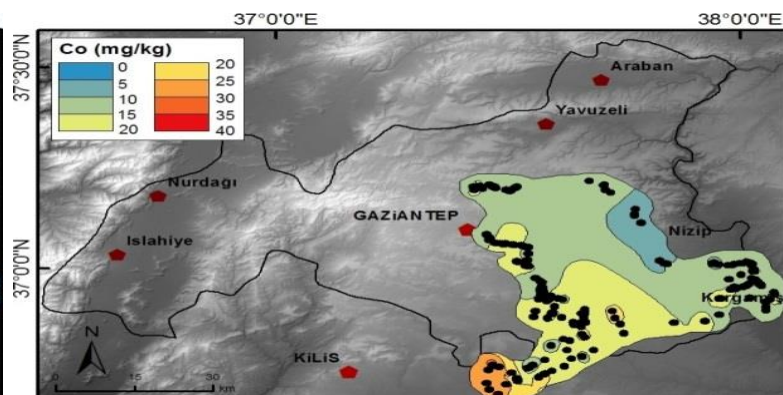
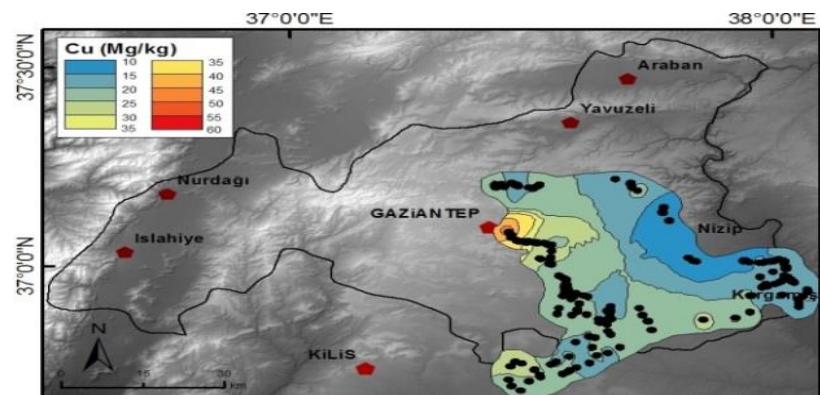
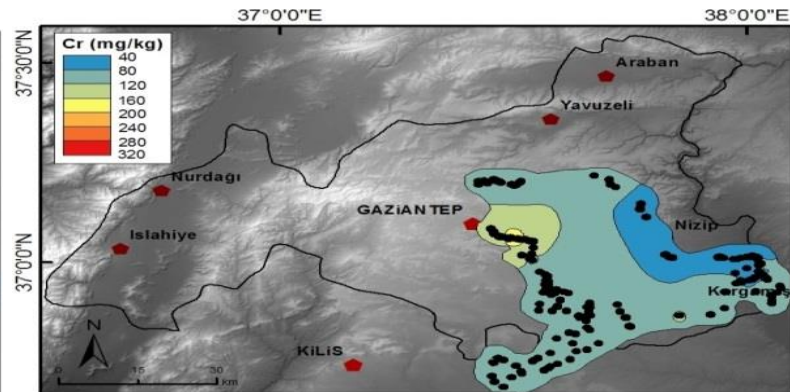
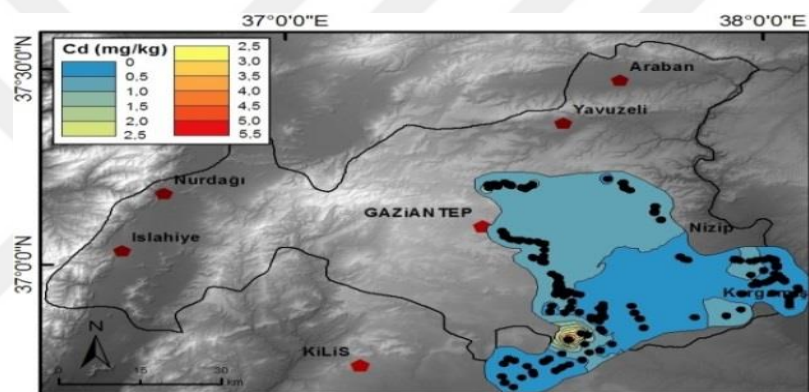
Co (mg/kg)	2016 ‘temiz’	45	12,65 ^a	4,07	4,82	22,94	Ref.2: 6-110 Ref.6: 1-40 Ref.8: 0,05-65
	2016 ‘kirli’	125	12,68 ^a	6,24	3,86	58,78	
	2017 ‘temiz’	65	15,14 ^b	4,85	6,24	27,98	
	2017 ‘kirli’	113	13,26 ^a	5,32	4,37	32,59	
Ni (mg/kg)	2016 ‘temiz’	45	110,28 ^a	40,77	41,52	224,56	Ref.1: 30-75; Ref.2: 75-150; Ref.4: 30-75 Ref.5: 60; Ref.6: 1-200; Ref.7: 60 Ref.8: 2-750 (50)*
	2016 ‘kirli’	125	122,56 ^a	53,78	41,64	326,68	
	2017 ‘temiz’	66	87,49 ^b	26,22	36,05	189,7	
	2017 ‘kirli’	111	81,00 ^b	37,08	37,49	293,2	
Cd (mg/kg)	2016 ‘temiz’	45	0,56 ^a	0,13	0,31	0,91	Ref.1: 1-3; Ref.2: 0,6 Ref.3: 0,6; Ref.4: 1-3; Ref.5: 0,6; Ref.6: 0,01-3; Ref.8: 0,01-2 (0,35)*
	2016 ‘kirli’	125	0,72 ^a	0,57	0,31	6,38	
	2017 ‘temiz’	66	0,56 ^a	0,88	0,1	5,44	
	2017 ‘kirli’	113	0,64 ^a	0,28	0,17	1,91	
Pb (mg/kg)	2016 ‘temiz’	45	7,03 ^a	4,58	2,14	27	Ref.1: 50-300; Ref.2: 250-500; Ref.3: 300; Ref.4: 50-300 Ref.5: 350; Ref.6: 3-189; Ref.7: 100 Ref.8: 2-300 (35)*
	2016 ‘kirli’	125	8,61 ^a	6,16	0,94	32,82	
	2017 ‘temiz’	64	8,46 ^a	3,7	3,02	19,45	
	2017 ‘kirli’	113	12,34 ^b	8,85	2,06	45,22	

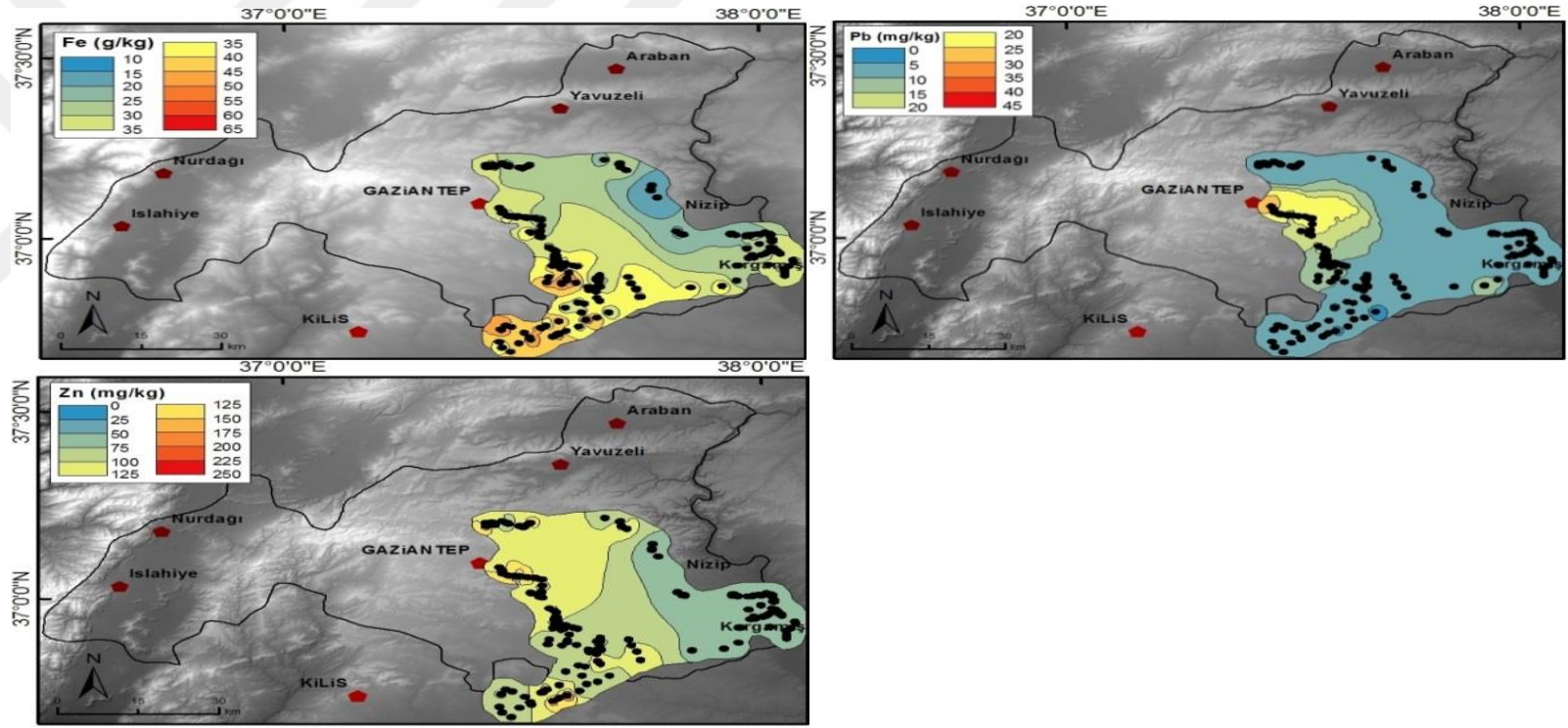
Zn (mg/kg)	2016 ‘temiz’	45	81,63 ^a	31,39	33,76	165,44	Ref.1: 150-300; Ref.2: 300-
	2016 ‘kirli’	125	96,91 ^b	45,53	23,04	252,98	600; Ref.3: 250; Ref.4: 150-300
	2017 ‘temiz’	66	81,14 ^a	29,65	38,71	246,9	Ref.5: 300; Ref.6: 10-300;
	2017 ‘kirli’	111	94,12 ^{ab}	44	39,55	249,9	Ref.7: 300 Ref.8: 1-900 (90)*

N: Örnek sayısı, STD: standart sapma.

Ref. 1: Toprak kirliliği Yönetmeliği, 2005; **Ref. 2:** Indian standards, 2000; **Ref. 3:** NEPAC, 1995; **Ref. 4:** ECC 1986, ; **Ref. 5:** SEPA, 2005; **Ref. 6:** Pais ve Jones, 1997; **Ref. 7:** Kabata-Pendias ve Pendias, 1992; **Ref. 8:** Bowen, 1979. *Dünya topraklardaki ortalama derişimi. **Ref.9:** European Union (2002) Heavy metals in wastes, European commission on environment.

<http://www.ec.europa.eu/environment/waste/studies/pdf/heavymetalsreport.pdf>





Şekil 4.1 2017 yılında Gaziantep'ten alınan toprak örneklerinde tayin edilen metal konsantrasyonlarına göre oluşturulan kirlilik haritaları

4.4.1 Toprakların Metal Konsantrasyonları ve Fizikokimyasal Özellikler ile İlişkisi

4.4.1.1 Mangan

Gaziantep’te alınan toprak örneklerinin Mn konsantrasyonlarının yıllara ve bitkilerin yetiştikleri alanlara göre farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir (Tablo 4.1). 2017 yılında iki bölgeden (temiz-kirli) alınan toprak örneklerinden tayin edilen Mn konsantrasyonlarına göre haritalar oluşturulmuştur (Şekil 4.1).

2016-2017 yıllarında, Gaziantep ilindeki patlıcan-biber yetişen toprakların örneklerinin Mn konsantrasyonları “temiz” bölgelerde daha yüksek bulunmuştur. Bunun aksine 2016-2017 yıllarında mısır yetiştirilen alanların Mn içeriklerinin ise ‘kirli’ alanlarda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Gaziantep ilinin analiz edilen topraklarının ortalama Mn konsantrasyonlarının 449-1280 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir. Türkiye’de değişik bölgelerin zirai topraklarında literatürde rapor edilen Mn konsantrasyonları (mg/kg) 171-1824 gibi geniş bir aralıktadır (Tablo 1.1). Proje kapsamında elde edilen tüm Mn sonuçları dikkate alındığında, toprakların Mn içeriklerinin kabul edilebilir limitlerde olduğu tespit edildi.

Gaziantep toprak örnekleri Mn konsantrasyonu açısından hem 2016 yılı, hem de 2017 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında istatistiksel olarak ($p < 0,05$) anlamlı bir fark olmadığı tespit edildi.

Mangan litosferde en bulunan metallere biridir. Mn topraklarda 10-9000 mg/kg, kayaçlarda 350-2000 mg/kg ve kireçli topraklarda ise 200-1000 mg/kg arasında bulunmaktadır. Dünyadaki topraklarda Mn ortalama 437 mg/kg olarak hesaplanmıştır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Gaziantep topraklarının yaklaşık %97’si zengin kireçli ve marn toprağı yapısına sahiptir. Aşağıda belirtildiği gibi Gaziantep topraklarındaki CaCO_3 miktarları (%) ile Mn konsantrasyonları arasında anlamlı negatif bir doğrusal ilişki vardır (Tablo 4.10).

Toprak örneklerindeki Mn konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Direkt tayin yöntemi (DT) ile Gaziantep Bölgesi topraklarında (n=267) tayin edilen Mn konsantrasyonu ile Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Pb ve Zn elementlerinin konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı doğrusal ilişkiler vardır. Yine aynı örneklerde

Mn konsantrasyonları ile KDK ve OM değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$). Toprak örneklerinde tayin edilen CaCO_3 miktarları (%) ile Mn konsantrasyonları arasında anlamlı azalan bir doğrusal ilişki vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.10).

Mn demir ailesinin bir üyesidir ve jeokimyasal süreçlerde Fe ile yakından ilişkilidir. Böylece, Mn döngüsü çeşitli jeokimyasal ortamlarda Fe döngüsünü takip eder. Yani jeolojik formasyonlarda Mn ve Fe cevherleri çoğunlukla birlikte bulunur (Adriano, 2001). Topraktaki Mn'nin bazı bileşikler, yükseltgenme-indirgenme şartları altında ve kation değişim reaksiyonları vasıtasıyla Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Sr ve Zn gibi iki değerlikli kationları bağlama yeteneğine sahiptir. Topraklarda en yaygın kation olan Mn^{2+} , diğer iki değerlikli kationların (Fe^{2+} , Mg^{2+} gibi) bağlanma noktalarını kolayca işgal eder (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Yani çoğu topraklarda Mn konsantrasyonları ile bazı metallerin konsantrasyonları arasında sinerjik etkiler vardır. Gaziantep topraklarında Mn ile Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Pb ve Zn metalleri arasındaki doğrusal ilişkiler bu sinerjik etkilere bağlanabilir.

Yüzey topraklarının Mn içeriğinin değişmesi, nadiren toprak sınıflandırması ile korelasyon gösterir. Ancak yüzey topraklarının Mn içeriği ile toprağın kil içerikleri arasında pozitif ilişki vardır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Yukarıda belirtildiği gibi Gaziantep topraklarında Mn konsantrasyonları ile KDK ve OM değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler vardır.

4.4.1.2 Demir

Gaziantep'ten alınan toprak örneklerinin Fe konsantrasyonları Tablo 4.1'de verilmiştir. 2017 yılında iki bölgeden (temiz-kirli) alınan toprak örneklerinden tayin edilen Fe konsantrasyonlarına göre kirlilik haritaları oluşturuldu (Şekil 4.1).

Gaziantep toprak örneklerinin Fe konsantrasyonlarının 'temiz' grubunda daha yüksek olduğu tespit edildi. Gaziantep topraklarının ortalama Fe konsantrasyonları 29-42 g/kg (%2,9-4,2) arasında değişmektedir. Literatürde Türkiye'de değişik bölgelerin zirai topraklarında tespit edilen Fe seviyeleri %0,5-4,1 gibi geniş bir aralıkta rapor edilmiştir (Tablo 1.1).

Gaziantep toprak örnekleri Fe konsantrasyonu açısından 2016 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı, 2017 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları

arasında ise %95 güven aralığında ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. 2016-2017 yılı ortalama Fe konsantrasyonları ‘temiz’ grubu örneklerinde ve 2017 yılında daha yüksek bulunmuştur (36,44-25,48 g/kg). En yüksek Fe konsantrasyonu 2017 yılı ‘temiz’ grubunda (79,73 g/kg) ve en düşük Fe konsantrasyonu da 2016 yılı ‘kirli’ grubunda (8,94 g/kg) tayin edilmiştir. (Tablo 4.1).

Demir en önemli metaldir ve litosferin ana bileşenlerinden biridir. Fe, topraklarda eser element olarak kabul edilmez, fakat bitkilerde, hayvanlarda ve insanlarda makro ve mikro besin maddeleri arasındaki orta konumdadır. Fe'nin jeokimyası karasal ortamda çok karmaşıktır ve büyük ölçüde fizikokimyasal koşullara bağlı olarak yükseltgenme basamağı kolay değişir. Yerkabuğundaki ortalama Fe içeriği yaklaşık %5'tir ve kireçli topraklarda %0,4-1,0 arasında bulunmaktadır. Bununla birlikte, Fe'nin kolayca çözünebilen fraksiyonlarının içeriği, toplam Fe içeriğiyle karşılaştırıldığında çok düşüktür (%0,01-0,21) (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Toprak örneklerindeki Fe konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep'te toplanan toprak örneklerinden direkt tayin yöntemi ile tayin edilen toplam Fe konsantrasyonları (DT) ile Mn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonları arasında pozitif anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$). Fakat Fe konsantrasyonları (DT) ile Ca ve CaCO_3 değerleri arasında azalan doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.10). Aynı toprak örneklerinde Mn için olan bütün anlamlı ilişkilerin Fe için de geçerli olması dikkat çekicidir.

Fe ve Mn döngüsü genelde birlikte olur veya birbirini takip eder. Jeolojik formasyonlarda Mn ve Fe cevherleri çoğunlukla birlikte bulunur (Adriano, 2001). Bölgenin toprak örneklerindeki Fe ve Mn konsantrasyonları arasında anlamlı doğrusal ilişkiler vardır. Fe ile diğer elementler arasında olan bu ilişkiler, Mangan için olduğu gibi topraklarda demir ile bu element konsantrasyonları arasındaki arasinerjik etkilerden kaynaklanıyor olabilir. Çünkü Fe ve Mn oksitleri ile bu elementlerin iki değerlikli katyonları bağlama yeteneğine sahiptir. Bu katyonlar topraklarda en yaygın katyonlar olan Mn^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} gibi iki değerlikli katyonların bağlanma noktalarını kolayca işgal edebilir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

4.4.1.3 Çinko

2016 yılına ait Gaziantep tarım topraklarının analiz sonuçlarına göre, ‘temiz’ grubunun ‘kirli’ grubuna göre daha yüksek Zn konsantrasyonlarına sahip olduğu tespit edildi (Tablo 4.1). Bunun aksine, 2017 yılı örneklerinde ise ‘kirli’ grubunun daha yüksek Zn konsantrasyonlarına sahip olduğu tespit edildi. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda Türkiye tarım topraklarının Zn konsantrasyonları için 8-506 mg/kg arasında değerler bildirilmiştir (Tablo 1.1). Elde ettiğimiz sonuçlara göre Gaziantep topraklarının Zn konsantrasyonlarının 70,0-118,4 mg/kg arasında değiştiği tespit edildi. Bölgenin topraklarındaki Zn konsantrasyon değerleri ‘Toprak Kirliliği Yönetmeliği’ (2005)’nin zirai topraklar için önerilen konsantrasyon aralığının (150-300 mg/kg) altındadır. Normal topraklarda toplam Zn için genel konsantrasyon aralığı 10-300 mg/kg’dır (Swaine, 1955). Ancak 1-900 mg/kg gibi daha geniş bir aralıkta ortalama 90 mg/kg değeri de verilmiştir. Dünya toprakları için ortalama Zn değeri 50 mg/kg olarak verilmiştir (Vinogradov, 1959). Daha yakın zamanlarda, dünya toprakları için ortalama Zn değeri 40 mg/kg olarak rapor edilmiştir (Berrow ve Reaves, 1984).

Gaziantep toprak örnekleri Zn konsantrasyonu açısından 2017 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı, 2016 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında ise %95 güven aralığında ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir.

Toprak örneklerindeki Zn konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarında ($n=264$) Zn konsantrasyonu ile Mn, Fe, Cr, Cu, Co, Ni, Cd, Pb ve K elementlerinin konsantrasyonları arasında ve KDK ve su değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.10).

Toprakların Zn içeriği; OM, tekstür, pH ve ana kayaçların doğasına bağlıdır. Dünya yüzeyinin ana malzemesi toprak olduğu için, bu ana malzemede bulunan elementler çeşitli seviyelerde bulunurlar. Bazik kayaçlardan oluşan topraklar granit, gnays vb. topraklar ile karşılaştırıldığında Zn bakımından daha zengin olduğu bildirilmiştir (Vinogradov, 1959).

Bitkinin metal alımı, hasat kaldırma yöntemleri, erozyon, yıkama ve toprak işleme sistemi gibi faktörler metallerin topraktan taşınmasını ve dağılımını etkileyen başlıca faktörlerdir. Zn'nin toprak profilindeki içeriği ve dağılımı, hava etkisiyle aşınma, OM, kil içeriği ve pH gibi faktörlerle ve de çeşitli toprak prosesleriyle ilişkilidir. Belirli bir toprak grubundaki topraklar benzer özelliklere sahip olsa da, lokal pedolojik ve biyolojik faktörlerdeki farklılıklardan dolayı toplam ve ekstrakte edilebilen Zn içerikleri geniş ölçüde farklılık gösterebilirler. Çamurlu topraklarda genelde OM'nin metallerin dikey hareketi üzerinde etkisi vardır. (Baveye vd., 1999; Liang ve Corey, 1993).

4.4.1.4 Bakır

Gaziantep tarım topraklarında analiz edilen Cu konsantrasyonlarının yıllara ve kirlenme durumuna göre değişiklik gösterdiği belirlenmiştir (Tablo 4.1). 2016 yılı analiz sonuçlarına göre, biber yetiştirilen toprakların Cu içeriklerinin 'kirli' alanlarda daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun aksine, 2016 yılında patlıcan ve mısır ekimi yapılmış topraklarda ise 'temiz' alanların daha yüksek derişimde Cu içerdiği bulunmuştur. 2017 yılı örneklemelerine göre ise, 'kirli' grubu topraklarının daha yüksek Cu içerdiği belirlenmiştir. Bu bulgulara göre, Gaziantep topraklarının ortalama 17,60-34,32 mg/kg Cu içerdiği tespit edilmiştir.

Gaziantep toprak örnekleri Cu konsantrasyonu açısından hem 2016 yılı, hem de 2017 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında anlamlı bir fark yoktur. (Tablo 4.1).

Toprak örneklerindeki Cu konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarında (n=268) analiz edilen toplam Cu konsantrasyonları (DT) ile Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cd, Pb ve Zn elementlerinin konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ ve $p<0,05$). Ancak Cu konsantrasyonu ile CaCO_3 ve eV değerleri arasında ise anlamlı ters doğrusal ilişkilerin olduğu saptandı ($p<0,05$) (Tablo 4.10).

Tüm dünyada farklı tipteki toprakların ortalama Cu konsantrasyonları 20-30 mg/kg arasında değişmektedir (Alloway 1995). Bununla birlikte, 10 mg/kg'nin altında Cu sık sık rapor edilmektedir. Bu nedenle global bir konsantrasyon aralığı ağır kumlu, kireçli ve asidik topraklarda 8 mg/kg-80 mg/kg arasında olduğu bildirilmiştir

(Kabata- Pendias ve Pendias 2001). Bazı kaynaklar (Aaseth ve Norseth 1986), topraklarda Cu için küresel aralık olarak 2-250 mg/kg vermişlerdir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Uygulanan veya biriken Cu, toprakta kalmaya devam eder. Çünkü OM, Fe ve Mn oksitleri ve kil mineralleri tarafından kuvvetli şekilde tutulur. Bu nedenle, bakır daha az hareketli bir eser elementtir. Böylece birçok toprak profilinde daha homojen bir şekilde dağılır (Adriano, 1986). Vejetasyon, OM birikimi ve pH gibi bazı faktörler toprak profilindeki Cu dağılımını etkileyebilir (Adriano, 2001).

4.4.1.5 Krom

2017 yılı Gaziantep toprak analiz sonuçları incelendiğinde, bitkilerin yetiştirildiği toprakların Cr konsantrasyonlarının ‘kirli’ alanlarda daha yüksek olduğu tespit edildi (Tablo 4.1). Gaziantep topraklarının ortalama Cr konsantrasyonları 90,4-119,0 mg/kg aralığındadır.

Türkiye’de farklı bölgelerde zirai veya antropojenik faktörlere maruz kalmış olan topraklarda tespit edilen Cr derişimlerinin 11-337 mg/kg arasında değiştiği rapor edilmiştir (Tablo 1.1). Bölgenin hem ‘kirli’, hem de “temiz” grubu Cr konsantrasyonları çoğu örnekte ‘Toprak Kirliliği Yönetmeliği’ (2005)’nin Cr için önerdiği 100 mg/kg değerinden yüksektir.

Gaziantep toprak örnekleri Cr konsantrasyonu açısından hem 2016 yılı, hem de 2017 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında %95 güven aralığında ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bir fark yoktur. 2016 yılı ortalama Cr konsantrasyonları ‘kirli’ grubu (82,11 mg/kg) ve 2017 yılı ortalama Cr konsantrasyonları da ‘temiz’ grubu (104,50 mg/kg) örneklerinde daha yüksek bulunmuştur.

Toprak örneklerindeki Cr konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarında ($n=267$) Cr konsantrasyonu ile Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Cd, Pb ve Zn elementlerinin konsantrasyonları arasında anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Aynı örneklerde Cr konsantrasyonları ile KDK, OM ve bünje tayini için harcanan su hacmi (ml) değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$). Toprak örneklerinde tayin edilen CaCO_3 miktarları (%) ile Cr

konsantrasyonları arasında anlamlı azalan bir doğrusal ilişki vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.10).

Topraklarda toplam krom seviyeleri temel kayaç yapısı tarafından belirlenir. Topraklarda Cr'un dünya ortalama seviyesi 54 mg/kg olarak rapor edilmiştir. Mafik kayalar ve killi tortullardan oluşan topraklarda genellikle yüksek seviyelerde Cr bulunur. Serpantin kayalardan oluşan topraklar yüksek seviyelerde Cr içerebilirler, bu değer bazen 100.000 mg/kg seviyesinin üzerine çıkar. Krom, temel olarak topraklarda hareketli olmayan formlardadır. Toplam krom konsantrasyonunun %80'inden fazlası bu hareketli olmayan formlarda bulunur (Kabata-Pendias ve Pendias 1999). Cr seviyeleri ile topraktaki ince granülometrik fraksiyon arasında pozitif bir ilişki vardır. Kumlu topraklar daha yüksek bir Cr içeriğine sahiptir. Kumlu ve hafif tınlı topraklarda krom 2-350 mg/kg aralığında bulunurken, ağır tınlı ve killi topraklarda 30-1100 mg/kg aralığında bulunur (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

4.4.1.6 Nikel

2016 yılında Gaziantep'te biber ve mısır örnekleri ile eş zamanlı toplanan toprakların Ni konsantrasyonları 'kirli' grupta yüksek bulunmuş iken, patlıcanın yetiştirildiği 'temiz' grubu topraklarının daha yüksek Ni derişimine sahip oldukları tespit edilmiştir. 2017 yılı örneklerinde ise mısır hariç, diğer bitkilerin topraklarının Ni konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu tespit edildi. Gaziantep toprakları 71,2-135,9 mg/kg aralıklarında Ni içermektedir. Buna göre Gaziantep toprak örneklerinin çoğunun Ni konsantrasyonları 'Toprak Kirliliği Yönetmeliği'nin (2005) üst limit değeri olan 30-75 mg/kg değerinin üzerinde tespit edilmiştir. Türkiye'de değişik bölgelerin zirai topraklarında rapor edilen Ni konsantrasyonları geniş bir aralıkta olup (9,3-209 mg/kg), genelde Toprak Kirliliği Yönetmeliğinin (2005) üst limit değerlerinin üzerindedir (Tablo 1.1). Bu durum, Toprak Kirliliği Yönetmeliğinin (2005) Zn için önerdiği değerlerin (30-75 mg/kg) güncellenmesini gündeme getirilebileceğini ortaya koymaktadır.

Gaziantep toprak örneklerinin Ni konsantrasyonu açısından hem 2016 yılı, hem de 2017 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı tespit edilmiştir ($p<0,05$).

Toprak örneklerindeki Ni konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarında (n=265) Ni konsantrasyonu ile Fe, Mn, Cr, Cu, Co ve Mg elementlerinin konsantrasyonları arasında anlamlı doğrusal ilişkiler saptandı ($p<0,01$). Aynı örneklerde Ni konsantrasyonları ile KDK ve bünye tayini için harcanan su hacmi (ml) değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$). Toprak örneklerinde tayin edilen CaCO_3 miktarları (%) ve Na konsantrasyonları ile Ni konsantrasyonları arasında anlamlı azalan doğrusal ilişkiler tespit edilmiştir ($p<0,01$ ve $p<0,05$) (Tablo 4.10).

4.4.1.7 Kurşun

2016 yılında Gaziantep'te patlıcan, biber ve mısır yetiştirilen toprakların Pb konsantrasyonları ‘temiz’ bölgelerde yüksek bulunmuş iken, 2017 yılında ise ‘kirli’ bölgelerde daha yüksek oldukları tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Gaziantep'te analiz edilen topraklarda Pb 5,2-13,5 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Türkiye’de daha önce yapılan çalışmalarda, analiz edilen topraklardaki Pb konsantrasyonlarının 1,5-337 mg/kg arasında olduğu rapor edilmiştir (Tablo 1.1). Gaziantep tarım topraklarının Pb konsantrasyonlarının önerilen referans değerlerden düşük olduğu görülmektedir.

Gaziantep toprak örnekleri Pb konsantrasyonu açısından 2016 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı, 2017 yılı ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında ise %95 güven aralığında ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu tespit edildi. En yüksek Pb konsantrasyonu 2017 yılı ‘kirli’ grubunda (45,22 mg/kg) ve en düşük Pb konsantrasyonu da 2016 yılı ‘kirli’ grubunda (0,94 mg/kg) tayin edilmiştir.

Topraklardaki Pb konsantrasyonları değişik bölgeler için farklılıklar göstermektedir. Kirlenmemiş topraklardaki ortalama Pb konsantrasyonları (mg/kg) aşağıdaki gibi rapor edilmiştir (Nriagu, 1978): Amerika Birleşik Devletleri, 18 mg/kg; Eski Sovyetler Birliği, 12 mg/kg; Kanada, 12 mg/kg; Avrupa’da 10-42 mg/kg (İspanya için 10 mg/kg, İskoç için 42 mg/kg), Avustralya ve Yeni Zelanda, 15mg/kg; Japonya, 11mg/kg; Afrika, Güney Afrika için 12mg/kg; Mısır toprakları için 21 mg/kg ve Antarktika, 8mg/kg. Organik topraklar mineral topraklara göre üç kat daha fazla Pb içermektedir (ortalama 44 mg/kg). Reaves ve Berrow (1984a), 8967 İskoç toprak profillerinden toplanan toprak numunelerindeki (n=3944) Pb konsantrasyonlarını

2,5-85 mg/kg aralığında ve ortalama 14 mg/kg olarak rapor etmişlerdir. Araştırmacılar elde ettikleri sonuçlara göre, organik toprakların ortalama Pb konsantrasyonlarının mineral topraklardaki konsantrasyonlarından çok daha yüksek olduğunu, fakat aynı zamanda çok daha fazla değişkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Tarımsal topraklar, doğal jeolojik ortamlar ve antropojenik faktörler gibi birçok faktöre bağlı olarak geniş bir Pb içeriğine sahiptir. Örneğin İngiltere ve Galler'de topraktaki Pb içeriği 5-1200 mg/kg aralığında olup ortalama 42 mg/kg'dir. (Archer, 1980). Kanada'daki normal tarım toprakları için rapor edilen Pb değerleri <1,0-12 mg/kg aralığındadır (Warren vd., 1969). Hollanda'da tarla zirai toprakları, ortalama olarak 25 mg/kg (n=673) Pb değerine sahipken; sera toprakları için bu değer 58 mg/kg'dir (n=147) (Wiersma vd., 1986). Tarımsal topraklardaki Pb seviyelerinin artmasına etki eden önemli antropojenik Pb kaynakları; otomobil emisyonları, endüstriyel atıklar ve kanalizasyon çamurlarıdır.

Toprak örneklerindeki Pb konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarında (n=265) Pb konsantrasyonu ile Mn, Fe, Cr, Cu, Cd ve Zn elementlerinin konsantrasyonları ve KDK ve bünye tayini için harcanan su hacmi (Su) (ml) değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Ancak Pb konsantrasyonu ile Mg konsantrasyonu ve CaCO_3 miktarları (%), pH ve eV değerleri arasında ise anlamlı negatif doğrusal ilişkilerin olduğu saptandı ($p<0,01$) ve $p<0,05$) (Tablo 4.10).

4.4.1.8 Kobalt

Gaziantep tarım topraklarının Co içeriklerinin önerilen referans değerlerine uygun olduğu görülmüştür (Tablo 4.1). Bunun yanında, 2016-2017 yılları dikkate alındığında, genelde 'temiz' ve 'kirli' toprakların Co içerikleri arasında ciddi bir farkın olmadığı tespit edilmiştir.

Gaziantep toprak örnekleri Co konsantrasyonu açısından 2016 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında anlamlı bir fark olmadığı ancak, 2017 yılı 'kirli' ve 'temiz' grupları arasında %95 güven aralığında ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. 2016 yılı ortalama Co değerleri 'kirli' grubu örneklerinde (12,68 mg/kg) ve 2017 yılı ortalama Co değerleri de 'temiz' grubu örneklerinde (15,14

mg/kg) daha yüksek bulunmuştur. En yüksek ve en düşük Co konsantrasyonu da 2016 yılı ‘kirli’ grubunda tayin edilmiştir (3,86 ve 58,78 mg/kg). (Tablo 4.1).

Toprak örneklerindeki Co konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Antep Bölgesi topraklarında (n=265) Co konsantrasyonu ile Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Mg, pH eV, KDK, OM ve Su değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı artan doğrusal ilişkiler saptandı ($p<0,01$). Aynı örneklerde Co konsantrasyonları ile CaCO_3 , EC ve Ca değerleri arasında anlamlı negatif doğrusal ilişkilerin varlığı tespit edildi ($p<0,01$) (Tablo 4.10).

4.4.1.9 Kadmiyum

2016 yılında Gaziantep topraklarının ortalama Cd konsantrasyonları ‘temiz’ bölgelerde yüksek iken, 2017 yılında ise mısır hariç, ‘kirli’ bölgelerde daha yüksek olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.1). Gaziantep topraklarında Cd 0,45-1,02 mg/kg aralıklarında tespit edilmiştir. Her iki yılda da Gaziantep toprak örneklerinde Cd konsantrasyonu açısından istatistiksel olarak anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir.

Toprak örneklerindeki Cd konsantrasyonları ile diğer özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep’te alınan toprak örneklerinden (n=264) analiz edilen toplam Cd konsantrasyonu ile Cr ve Cu elementlerinin konsantrasyonları arasında pozitif doğrusal ilişkiler vardır (Tablo 4.10).

Doğal topraklarda, Cd konsantrasyonu büyük ölçüde ana kayadaki Cd miktarından etkilenir. Ortalama Cd konsantrasyonları magmatik kayaların hakim olduğu topraklar, metamorfik kayaların toprakları ve tortul kayalardan oluşan topraklar için sırasıyla 0,10-0,30 mg/kg, 0,10-1,0 mg/kg ve 0,30-11 mg/kg olarak rapor edilmiştir. Genel olarak, tarım topraklarında Cd seviyesi yaklaşık 1 mg/kg veya daha düşüktür. Kirlenmemiş topraklardaki Cd seviyeleri tipik olarak <1 mg/kg olmasına rağmen, insan aktiviteleri ya da yüksek Cd içeriğine sahip ana kayaların hakim olduğu topraklarda Cd seviyesi önemli ölçüde yükselebilir (Adriano, 2001).

****Fizikokimyasal parametreler:** Kireç oranı (% CaCO₃ olarak), pH_(1/2.5), EC_{1/2} (µS/cm), KDK (meq Na/100 g örnek), OM (%), Ca (%), Mg (%), K (%) ve Su (ml); **Su:** bünye tayini için harcanan su miktarı (ml) + bu miktarın %10'unun toplamı. **KDK:** Katyon değişim kapasitesi, **OM:** Organik madde ***(r:** Korelasyon katsayısı, **p:** Güven seviyesi veya güven aralığı, bu güven aralığı için **a:** p<0.01 (%99 güven aralığı), **b:** p<0.05(% 95 güven aralığı). **N:** Aralarında korelasyonun incelendiği örnek sayısı)



Tablo 4.10 Gaziantep Bölgesinde bitki örnekleri ile eş zamanlı ve aynı noktalardan toplanan toprak örneklerinde tayin edilen element konsantrasyonları arasında ve element konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal parametreleri arasındaki istatistiksel ilişkiler

		Mn	Fe	Cr	Cu	Co	Ni	Cd	Pb	Zn	CaCO ₃	pH	EC	KDK	OM	Ca	Mg	K	Na	Su
Mn	r		0,805*	0,542*	0,538*	0,594*	0,571*	-0,013	0,307*	0,468*	-0,393*	0,031	0,076	0,557*	0,198*	-0,434*	0,413*	0,377*	-0,14	0,451*
	p		0	0	0	0	0	0,838	0	0	0	0,629	0,24	0	0,003	0	0	0	0,265	0
	N		267	268	268	266	265	267	265	264	258	244	244	253	226	248	119	268	65	251
Fe	R	0,805*		0,455*	0,536*	0,649*	0,592*	-0,12	0,182*	0,331*	-0,501*	0,008	0,046	0,571*	0,200*	-0,559*	0,604*	0,407*	-0,189	0,444*
	p	0		0	0	0	0	0,05	0,003	0	0	0,906	0,473	0	0,003	0	0	0	0,132	0
	N	267		267	267	265	264	266	264	264	258	244	244	253	225	248	119	267	65	251
Cr	R	0,542*	0,455*		0,699*	0,424*	0,538*	0,275*	0,505*	0,520*	-0,315*	-0,031	-0,027	0,341*	0,156**	-0,322*	0,031	0,227*	-0,217	0,365*
	p	0	0		0	0	0	0	0	0	0,635	0,673	0	0,019	0	0,735	0	0,082	0	
	N	268	267		268	266	265	267	265	264	258	244	244	253	226	248	119	268	65	251
Cu	R	0,538*	0,536*	0,699*		0,462*	0,497*	0,297*	0,579*	0,653*	-0,152**	-0,044	-0,064	0,360*	0,079	-0,208*	0,233**	0,272*	-0,165	0,371*
	p	0	0	0		0	0	0	0	0,015	0,491	0,32	0	0,238	0,001	0,011	0	0,188	0	
	N	268	267	268		266	265	267	265	264	258	244	244	253	226	248	119	268	65	251
Co	R	0,594*	0,649*	0,424*	0,462*		0,543*	-0,095	0,12	0,221*	-0,273*	0,209*	-0,273*	0,418*	0,213*	-0,413*	0,510*	0,506*	-0,197	0,317*
	p	0	0	0	0		0	0,121	0,052	0	0	0,001	0	0	0,001	0	0	0	0,117	0
	N	266	265	266	266		264	266	264	263	257	243	243	252	225	247	118	266	65	250
Ni	R	0,571*	0,592*	0,538*	0,497*	0,543*		0,081	0,107	0,359*	-0,344*	0,086	-0,083	0,380*	0,058	-0,391*	0,425*	0,11	-0,302**	0,201*
	p	0	0	0	0	0		0,19	0,084	0	0	0,181	0,197	0	0,39	0	0	0,074	0,014	0,001
	N	265	264	265	265	264		265	263	262	256	242	242	251	225	246	117	265	65	249
Cd	R	-0,013	-0,12	0,275*	0,297*	-0,095	0,081		0,426*	0,300*	0,106	-0,013	0,02	-0,160**	-0,048	0,166*	-0,454*	0,013	-0,028	-0,028
	p	0,838	0,05	0	0	0,121	0,19		0	0	0,088	0,845	0,751	0,011	0,471	0,009	0	0,836	0,826	0,664
	N	267	266	267	267	266	265		265	264	258	244	244	253	225	248	119	267	65	251
Pb	R	0,307*	0,182*	0,505*	0,579*	0,12	0,107	0,426*		0,508*	-0,106	-0,239*	0,12	0,189*	0,121	-0,121	-0,356*	0,150**	-0,097	0,118
	p	0	0,003	0	0	0,052	0,084	0		0	0,09	0	0,062	0,003	0,071	0,058	0	0,015	0,441	0,063
	N	265	264	265	265	264	263	265		262	256	242	242	251	225	246	117	265	65	249
Zn	R	0,468*	0,331*	0,520*	0,653*	0,221*	0,359*	0,300*	0,508*		0,098	-0,034	0,078	0,381*	-0,01	0,035	0,08	0,168*	-0,166	0,346*
	p	0	0	0	0	0	0	0			0,118	0,596	0,224	0	0,877	0,579	0,39	0,006	0,185	0
	N	264	264	264	264	263	262	264	262		256	242	242	251	223	248	119	264	65	249

(*p<0,01-**p<0,05)

4.4.2 BCR Ardışık Ekstraksiyon Yönteminin Toprak Örneklerine Uygulanması

Çalışmamızda toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama metal yüzdeleri Şekil 4.2, 4.4, 4.5, 4.8, 4.12, 4.15, 4.18 ve 4.19’da verilmiştir.

Bu amaçla elementlerin çözeltideki konsantrasyonlarına bağlı olarak, değişik duyarlıktaki dalga boyları (Fe ve Mn için), yüksek konsantrasyonlarda, elementin düşük duyarlıktaki dalga boyu, Cu, Cr, Cd, Co, Pb, Ni ve Zn için duyarlılığın en yüksek olduğu dalga boyları seçildi. Bu elementlerin tayini için hava-asetilen alevi ve 1000 mg/L’lik hazır standart çözeltileri kullanıldı. Bu çözeltilerden elemente bağlı olarak değişik konsantrasyonlarda karışık standart çözeltiler oluşturuldu. Cu, Cr, Cd, Co, Pb, Ni ve Zn elementleri için çoğunlukla 10 µg/L (ppb) ile 5000 µg/L arasında değişen standart çözeltiler, Mn ve Fe için dalga boyları ve çözelti ortamındaki konsantrasyonlarına bağlı olarak daha yüksek konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanıldı ve çoklu/tekli oyuk katot lambaları kullanıldı. AAS ile yapılan analizlerde üretici firmanın önerdiği şartlara uyulmuştur. Ayrıca tarafımızdan bazı parametreler için optimizasyon çalışmaları da yapılmıştır.

Metallerin her bir bitki türü için olası hareketli form veya konsantrasyonlarını belirlemek için bitkideki metal konsantrasyonu ile BCR fraksiyonundan tayin edilen metal konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar istatistiksel olarak ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$) değerlendirilmiştir.

Metallerin topraktan farklı fraksiyonlara geçmesi (veya ayırma verimliliği) kullanılan ekstraktlayıcı reaktiflere önemli oranda bağlıdır. Metalin bir fraksiyona geçmesi sadece reaktife değil, toprağın fizikokimyası ve jeokimyası ve daha başka faktörlere de (metal türü, çözelti pH’sı) bağlıdır. pH değeri düşürüldüğünde katyonik (Cu, Fe, Pb, Zn, Mn, Cd gibi) metallerin çözünürlüğü artar. Böylece metalin toprak bileşenleri üzerinde adsorpsiyonu düşer ve çözünürlük artar. Toprakta bulunan metal bileşiklerinin çözünürlük çarpımı değerleri (K_{sp}) metalin çözünürlüğünü etkileyen başka önemli bir faktördür.

Toprağın yüksek oranlarda kireçli (Gaziantep Bölgesi gibi) ve killi olması, yüksek seviyelerde Fe ve Ca içermesi, hem de anyonik metal veya metaloitler bakımından kirlenmesi Antropojenik faktörlerden dolayı, mineralojik veya diğer doğal farklılıkları, ekstraksiyon işleminde arta kalan fraksiyonunun yapısı ve bu

fraksiyondaki metallerin tür ve konsantrasyonları gibi faktörler, kimyasal prosesin verimliliğini, uygulanabilirliğini veya geçerliliğini etkileyen etkilere (BCR ardışık ekstraksiyon işlemleri gibi) (Gupta ve Mukherjee, 1990).

4.4.2.1 BCR Ardışık Ekstraksiyon Prosedürü Fraksiyonları

Başlangıçta BCR ardışık ekstraksiyon şeması sedimentlerde ağır metallerin analizi için geliştirilmiştir. Daha sonra referans materyallerin kullanımıyla kireçli, kirli ve yol kenarı toprakları ile endüstriyel kirliliğe uğramış topraklar ve kanalizasyon çamuru gibi çeşitli matriclere uygulanmıştır (Rao vd., 2008). Her bir fraksiyondaki katı-sıvı fazları santrifüjlendikten (50 ml'lik santrifüj tüplerinde) sonra, her bir toprak örneği için belirlenen pH değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir. Bu pH değerleri metalin çözeltide bulunabilen formu hakkında fikirler yürütmemizde faydalı olmuştur.

1.Fraksiyon (F1): Değişebilir Fraksiyon (asit ve suda çözünebilir metal formları)

Bu fraksiyonda çözeltiye geçebilen toprağın yüzeyinde zayıf elektrostatik etkileşimlerle tutunan (zayıf-sorbe) metal iyonlarıdır. Bu türler iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilirler. (Gupta ve Mukherjee 1990; Rao vd., 2008).

Asetat tuzlarıyla (özellikle amonyum asetat) ekstraksiyon toprak ve sediment çalışmalarında sık sık kullanılmaktadır. Genel olarak, iki değerlikli katyonlar değişebilir iyonları uzaklaştırmada tek değerlikli iyonlara göre daha etkilidir (Gupta ve Mukherjee 1990; Rao vd., 2008).

Çözelti ortamının iyonik kompozisyonundaki değişiklikler adsorpsiyon-desorpsiyon reaksiyonlarını etkiler veya pH'ının düşürülmesi ile bu fraksiyondaki metal iyonları yeniden hareketli formlara dönüşebilir.

Tablo 4.11 Gaziantep toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile her bir fraksiyonun çözeltilerinden tayin edilen ortalama pH değerleri ve toprak süspansiyonu pH_(1/2,5) değerleri

	Ortalama±SD	Min.-Mak.
pH _(1/2,5)	8,22±0,34	7,39-9,28
pH1	5,61±0,48	3,43 -7,28
pH2	4,90±0,85	2,43-5,72
pH3	2,53±0,56	1,93-3,82

pH1: F1, pH2: F2 ve pH3: F3 fraksiyonu çözeltisinin pH değerleridir

Değiştirilebilir fraksiyondaki metaller, genelde toplam metal miktarının %2'sinden daha azdır. Ancak K, Ca ve Mn gibi topraklarda majör seviyelerde bulunan elementler için bu durum farklıdır (Emmerson vd., 2000).

Çalışmamızda F1 fraksiyonunda kullanılan 0,011 M asetik asit çözeltisi ortamında metal-asetat komplekslerinin oluşma ihtimali yüksektir. Metal-asetat kompleksleri, metal-kloro komplekslerinden daha karardır. Bu olgu iyon-değişim reaksiyonunu destekler. Böylece metallerin çözelti ortamında çökmesini veya tekrar adsorpsiyonunu zayıflatır. Bu reaktifin, pH'daki değişimleri çözeltinin tamponlama kapasitesinden dolayı azalır. Ancak bu reaktif karbonatlı bileşenler ile reaksiyona girebilir. Bunu önlemek için BCR prosedüründe konsantrasyonu düşük asetik asit çözeltisi (0,011 M) kullanılır.

Ancak Gaziantep Bölgesinde olduğu gibi, kireç oranı yüksek topraklarda ekstraksiyon işlemlerinden sonra çözeltinin pH değerleri (pH1) yüksek oranlarda olabilmektedir.

Gaziantep toprak örneklerine (N=198) uygulanan BCR ardışık ekstraksiyon işleminde F1 fraksiyonu çözeltilerinin pH'ı (pH1) 3,4-7,3 arasında ortalama ve standart sapma ise 5,6±0,5 olarak tespit edilmiştir. Bu pH1 değerlerinde metallerin ekstrakte olma veya iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilme kabiliyetleri azalmaktadır.

Gaziantep Bölgesi örneklerindeki yüksek CaCO₃ yüzdelerinden dolayı (Bölüm 4.5.) metaller bu mineral üzerinde adsorplanma eğilimi gösterebilirler. Bu bakımdan CaCO₃ minerali çoğu metal için iyi bir adsorbandır. Metal-karbonat bağı gevşek bir

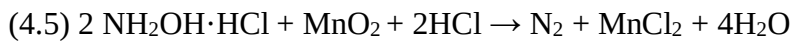
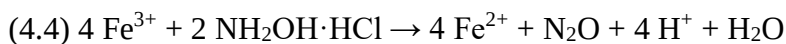
bağ olup, pH gibi çevresel faktörlere bağlıdır. Bu fraksiyon pH değişikliklerine duyarlı olup, pH değerleri 5'e yakın olan sulu ortamlarda metaller sulu ortama geçerler (Okoro vd., 2012).

2.Fraksiyon (F2): İndirgenebilir Fraksiyon (Fe, Mn ve Al hidrooksitlere bağlı fraksiyon metal formları)

Topraktaki Fe ve Mn oksitleri kimyasal kirleticilerin etkisiz hale getirilmesi için mükemmel temizleyiciler olarak kabul edilir. Ortamın Eh değerlerini ve reaktiflerin pH'ını kontrol ederek, bazı veya tüm metal oksit fazlarının çözünmesi sağlanabilir. Bu minerallerle ilişkili toplam metal iyon miktarını değerlendirmek için en başarılı reaktifler hem bir indirgeme reaktifi, hem de çözünebilir formda serbest kalan iyonları tutabilen bir ligandı içerir. Bu reaktivitenin etkinliği, indirgeme potansiyeli, Fe ve Mn oksihidroksitlerin farklı kristalin formlarını çözebilme yeteneğine bağlıdır (Pickering, 1986). Bu çözünme, şekilsiz veya kristalli Mn ve Fe oksitleri ayırarak bir, iki veya üç adımda gerçekleşebilir. Hidroksilamin, oksalik asit ve ditionit en yaygın kullanılan reaktiflerdir (Gleyzes vd., 2002).

Bu fraksiyonda, Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş olan indirgenebilir şartlar altında açığa çıkabilen metallerin formları çözeltiye geçer. Demir ve mangan oksitleri birlikte ekstrakte olma özelliğini gösterirler. Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş olan metaller birlikte çökme, adsorpsiyon, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi bazı mekanizmalar sayesinde ayrılabilirler. Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş metaller bu mekanizmaların biri ya da birkaçının birleşmesiyle çözelti fazına geçebilirler (Adriano, 2001; Rao vd., 2008).

Asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorür, mangan oksit fazından metalleri açığa çıkarır. Ancak bu reaktifin demir oksit fazını etkileyebilmesi için pH değerlerinin 1,5'ten küçük olması gerekir. Hidroksilamin indirgeyici bir reaktif olup, bu reaktifin Fe, Mn, Al gibi metal-oksitleri çözme yeteneği pH, reaktifin konsantrasyonu ve zamana bağlıdır.



Özellikle demir oksit için daha fazla olmak üzere düşük pH değerlerinde reaksiyonların sağa ilerleyişi daha güçlü olacaktır. Yani demir çözünürlüğü artmış olacaktır. Bu sayede Fe-oksit üzerinde tutunmuş olan diğer metallerin de çözünürlüğü artar.

Gaziantep örnekleri için 2. fraksiyona geçen metal yüzdelерinin daha düşük olmasının ilk nedeninin çözelti ortamının yüksek olan pH değerleri olduğu tahmin edilmektedir. Bu yüksek pH değerlerine neden olan ortamda kalan CaCO_3 miktarlarıdır.

Hidroksilamin hidroklorür çözeltisinin pH değeri HNO_3 ile 2'ye ayarlanmıştır. Bu ortamda bulunan NO_3^- iyonları demir oksit üzerinde tutunmuş metalleri kısmen çözebilir. Ancak ekstraksiyon ortamının pH değeri 2'den büyük olması durumunda demir oksit materyali ve bunun üzerinde tutunmuş olan metallerin çözünürlüğü azalacaktır. Buna büyük bir ihtimalle 1. fraksiyondan kalan CaCO_3 miktarlarının etki ettiği ve CaCO_3 'ın ekstraksiyon ortamındaki çözeltinin pH değerlerinin yüksek olmasına neden olabileceği düşünülmektedir.

Gaziantep toprak örnekleri (N=197) için 2. fraksiyonun çözeltilerinden tayin edilen pH değerleri (pH2) 2,4-5,7 aralığında ortalama ve standart sapma ile birlikte $4,9 \pm 0,85$ olarak tespit edilmiştir (Tablo 4.11).

3.Fraksiyon (F3): Yükseltgenebilir Fraksiyon (organik maddeye bağlı olan metal formları)

Oksitleyici fraksiyon

Eser elementler çok değişik durumlarda (canlı organizmalar, inorganik partiküllerin organik maddeler ile kaplanması, biyotik detritus ve başka kaynaklar) organik madde formunda bulunabilirler. Toprak ve sedimentlerde organik madde; hümik maddeler olarak bilinen karmaşık polimerik malzeme başta olmak üzere, karbonhidratlar, proteinler, peptitler, amino asitler, yağlar, mumlar, reçineler ve diğer ürünlerden oluşur (Pickering, 1986). Yükseltgen şartlarda, bu organik materyallerin parçalanmasıyla metallerin açığa çıkmasına neden olan bozulma eğilimi gösterirler. Dolayısıyla, ekstraksiyon işlemlerinde organik madde ile ilişkili olan kısmı ekstrakte etmek için için H_2O_2 ($E^0 = 1,77 \text{ V}$ veya NaClO ($E^0 = 0,90 \text{ V}$) gibi oksitleyici reaktifler sıklıkla kullanılır. Bununla birlikte, bazı oksitleyici maddeler aynı zamanda

herhangi bir sülfürün eşzamanlı olarak oksitlenmesini de sağlar. Bu nedenle bu adım daha çok "oksitleyici fraksiyon" olarak adlandırılır (Gleyzes vd., 2002).

Hidrojen peroksit: Hidrojen peroksit genellikle seyreltik nitrik asit çözeltilerinde kullanılır. Kullanım amacı, daha yüksek pH değerlerinde Fe hidroksitlerin oluşumuyla metallerin bu yapının üzerinde geri çökmesini önlemektir. Yükseltgenme süreci ısıtılarak yürütülür (Pickering, 1986). Ekstraksiyon sırasında açığa çıkan metallerin önemli bir kısmı tekrar adsorplanabilir. Bu tekrar adsorplamayı önlemek için yumuşatıcı olarak nitrik asitte hazırlanmış olan 1,0 M NH_4OAc (pH=2) çözeltisi kullanılır (Tessier vd., 1979).

H_2O_2 oksidasyonu yaygın olarak kullanılmasına rağmen, bazı dezavantajları da vardır. Bu koşullar altında H_2O_2 , organik maddeyi tamamen yok etmez ve sülfidler kısmen çözülür (Tessier vd., 1979). Bu nedenle bu adım organik maddeye bağlı metaller için spesifik olarak kabul edilemez. Organik maddenin parçalanması sırasında oluşan yan ürünlerin büyük bir bölümü oksalik asittir (Pickering, 1986). Oksalik asit bir miktar demir oksitleri çözebilir ve yine çözelti içindeki bazı metal iyonlarının çözünürlüğü düşük olan oksalatları şeklinde ($\text{CdC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ için $K_{sp} = 1,42 \cdot 10^{-8}$; CuC_2O_4 için $K_{sp} = 4,43 \cdot 10^{-10}$; PbC_2O_4 için $K_{sp} = 8,5 \cdot 10^{-9}$; $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ için $K_{sp} = 1,38 \cdot 10^{-9}$) çökmesine neden olabilir.

Bununla birlikte Gommy (1997), oluşan oksalatın H_2O_2 ile tamamen parçalanabileceğini ve buna bağlı ikincil bir reaksiyonun sonuçları değiştirmediğini tespit etmiştir. Couturas vd. (2000) toprakların organik fraksiyonlarının parçalanması için nitrik asitle asitleştirilmiş H_2O_2 ile elde edilen sonuçları incelemişlerdir. Maksimum verimin 2 M H_2O_2 çözeltisi ile 180 dakikada elde edildiğini ve organik madde parçalanmasının pH'daki artıştan önemli ölçüde etkilenmediğini bildirmişlerdir. Bu aşamada ekstrakte edilen katyonik metal türlerin miktarı pH, organik madde ve H^+ iyonlarına (diğer toprak fraksiyonlarından seçici olmayan metallerin ekstraksiyonu sonucunda açığa çıkan) bağlıdır (Shuman, 1979). Shuman (1979), OM-bağlı eser elementleri tahmin edebilmek için bir optimal pH değerine ihtiyaç duyulduğunu ve bunun her katyonik tür ve toprak numunesi için yapılması gerektiğini, fakat pratikte mümkün olmadığını belirtmiş ayrıca H_2O_2 'in indirgeme yeteneğine sahip olduğunu ve pH<5'de MnO_2 'i indirgeyebildiğini bildirmiştir.

BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün 3. fraksiyonunda yükseltgenabilir türlere bağlı olan metal iyonları çözeltiye geçer. Şekil 4.2, 4.4, 4.5, 4.8, 4.12, 4.15, 4.18 ve 4.19 incelendiğinde Cd topraklarda yüksek seviyelerde bu fraksiyonun çözeltisine geçmiştir. En düşük Mn seviyeleri bütün örnek türlerinde bu fraksiyonda tespit edilmiştir. 1., 2. ve 3. fraksiyonlara geçen Fe oranları oldukça düşüktür. Toprak için fraksiyonlara geçen Cu, Ni ve Zn sırasıyla %12, %19 ve % 9 olarak tespit edildi.

4.4.2.2 BCR Fraksiyonlarındaki Metal Form ve Konsantrasyonları

2016 ve 2017 yıllarında Gaziantep'te atıksulardan etkilenmiş ve etkilenmemiş zirai alanlardan bitki örnekleri ile birlikte alınan toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile (her bir fraksiyonda ayrı ayrı olarak) tayin edilen ortalama metal konsantrasyonları Tablo 4.12'de ve her bir fraksiyona geçen metal yüzdeleri ise Şekil 4.2, 4.4, 4.5, 4.8, 4.12, 4.15, 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

Gaziantep'te 2017 yılında tarımsal alanlardan bitki örnekleri ile eş zamanlı ve aynı noktalardan toplanan toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile ilk üç fraksiyondan (F1, F2, F3) tayin edilen metal konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri arasındaki korelasyonlar incelendi. İstatistik sonuçları Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.12 Gaziantep'ten toplanan toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile tayin edilen metallerin ortalama konsantrasyonları (mg/kg; Fe için FT ve DT g/kg)

Gaziantep			
Element	Fraksiyon	2016	2017
		Ortalama $\pm$ STD	Ortalama $\pm$ STD
Mn	F1	47,56 $\pm$ 19,12 ^c	77,67 $\pm$ 33,67 ^c
	F2	221,80 $\pm$ 93,28 ^b	261,50 $\pm$ 138,93 ^a
	F3	56,14 $\pm$ 32,85 ^c	48,61 $\pm$ 15,34 ^d
	F4	369,03 $\pm$ 301,04 ^a	192,00 $\pm$ 64,32 ^b
	FT	694,52 $\pm$ 337,15	575,01 $\pm$ 189,63
	DT	777,36 $\pm$ 366,16	559,44 $\pm$ 180,03
	t-test	p=0,000	p=0,287
	FT/DT	0,92 $\pm$ 0,20	1,04 $\pm$ 0,14
Fe	F1	4,82 $\pm$ 5,09 ^b	2,66 $\pm$ 2,57 ^b
	F2	70,75 $\pm$ 94 ^b	77,09 $\pm$ 138 ^b
	F3	158,94 $\pm$ 162 ^b	176,59 $\pm$ 87 ^b
	F4	22785 $\pm$ 5240 ^a	27461 $\pm$ 10008 ^a
	FT	23,09 $\pm$ 5,15	27,79 $\pm$ 10,00
	DT	23,94 $\pm$ 8,40	32,69 $\pm$ 12,03
	t-test	p=0,235	p=0,000
	FT/DT	1,01 $\pm$ 0,17	0,87 $\pm$ 0,18
Cr	F1	0,23 $\pm$ 2,02 ^c	0,34 $\pm$ 0,84 ^c
	F2	0,34 $\pm$ 1,46 ^c	1,15 $\pm$ 2,11 ^c
	F3	14,97 $\pm$ 14,26 ^b	23,16 $\pm$ 42,01 ^b
	F4	53,61 $\pm$ 16,60 ^a	60,67 $\pm$ 19,04 ^a
	FT	69,06 $\pm$ 26,27	85,32 $\pm$ 51,69
	DT	78,83 $\pm$ 34,72	100,03 $\pm$ 43,20
	t-test	p=0,01	p=0,01
	FT/DT	0,91 $\pm$ 0,20	0,85 $\pm$ 0,16
Cu	F1	1,11 $\pm$ 2,57 ^c	0,26 $\pm$ 0,53 ^c
	F2	1,40 $\pm$ 1,38 ^c	0,52 $\pm$ 0,79 ^c
	F3	2,70 $\pm$ 3,25 ^b	3,96 $\pm$ 5,38 ^b
	F4	21,14 $\pm$ 6,75 ^a	17,95 $\pm$ 4,90 ^a
	FT	26,35 $\pm$ 9,40	21,73 $\pm$ 9,13
	DT	32,60 $\pm$ 12,72	21,91 $\pm$ 8,11
	t-test	p=0,000	p=0,704
	FT/DT	0,83 $\pm$ 0,15	1,02 $\pm$ 0,22
Co	F1	0,31 $\pm$ 1,486 ^d	0,26 $\pm$ 0,54 ^c
	F2	3,31 $\pm$ 4,28 ^b	2,49 $\pm$ 3,93 ^b
	F3	1,64 $\pm$ 2,376 ^c	2,85 $\pm$ 1,76 ^b
	F4	9,10 $\pm$ 6,067 ^a	7,67 $\pm$ 3,64 ^a

	FT	14,36±6,377	13,08±5,26
	DT	12,38±5,527	14,37±5,94
	t-test	p=0,000	p=0,322
	FT/DT	1,17±0,331	0,97±0,34
Ni	F1	1,09±3,5526 ^d	1,28±1,18 ^d
	F2	6,91±7,63 ^c	4,00±5,51 ^c
	F3	23,03±14,50 ^b	16,42±9,06 ^b
	F4	71,67±23,88 ^a	61,34±17,79 ^a
	FT	102,63±38,71	82,85±25,52
	DT	117,89±50,35	86,62±33,09
	t-test	p=0,003	p=0,416
	FT/DT	0,89±0,14	1,00±0,18
Cd	F1	0,00-0,00 ^c	0,13±0,14 ^{ab}
	F2	0,02±0,09 ^c	0,14±0,22 ^a
	F3	0,27-0,27 ^b	0,12±0,13 ^{bc}
	F4	0,38±0,36 ^a	0,08±0,11 ^c
	FT	0,67±0,45	0,46±0,41
	DT	0,66±0,46	0,59±0,50
	t-test	p=0,142	p=0,037
	FT/DT	1,02±0,48	0,93±0,46
Pb	F1	0,43±1,75 ^b	0,13±0,34 ^c
	F2	0,88±2,59 ^b	0,44±0,85 ^c
	F3	1,48±3,04 ^b	5,23±3,75 ^a
	F4	5,41±3,84 ^a	4,74±4,53 ^b
	FT	8,20±6,72	10,47±7,66
	DT	7,86±5,59	10,61±7,53
	t-test	p=0,617	p=0,898
	FT/DT	1,02±0,26	1,02±0,26
Zn	F1	5,13±8,26 ^b	1,19±1,72 ^d
	F2	4,86±11,98 ^b	5,64±6,12 ^c
	F3	5,41±6,94 ^b	12,04±14,12 ^b
	F4	68,88±20,83 ^a	69,23±20,87 ^a
	FT	84,30±33,33	87,89±36,36
	DT	89,55±41,51	93,50±39,67
	t-test	p=0,106	p=0,112
	FT/DT	1,00±0,25	0,97±0,23

4.4.2.2.1 Mangan

BCR fraksiyonlarındaki Mn konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi toraklarına uygulanan BCR ardışık prosedürü sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Mn konsantrasyonu (n=196) ile EC ve Ca arasında

istatistiksel olarak anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). F1 fraksiyondaki Mn konsantrasyonu ile pH1 arasında azalan bir ilişki varsa da %95 güven ile ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı değildir. F2 fraksiyonundaki Mn konsantrasyonu ile KDK, OM, Mg, K ve Su değerleri arasında artan doğrusal ilişkiler var iken, CaCO_3 , Ca ve pH2 arasında azalan doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$). F3 fraksiyonundaki tayin edilen Mn konsantrasyonu ile KDK, Mg ve Su değerleri arasında artan doğrusal ilişkiler ($p<0,01$) gözlenirken, aynı fraksiyondaki Mn konsantrasyonu ile CaCO_3 , Ca ve pH3 arasında azalan doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p<0,01$) (Tablo 4.13) (Tablo 4.22).

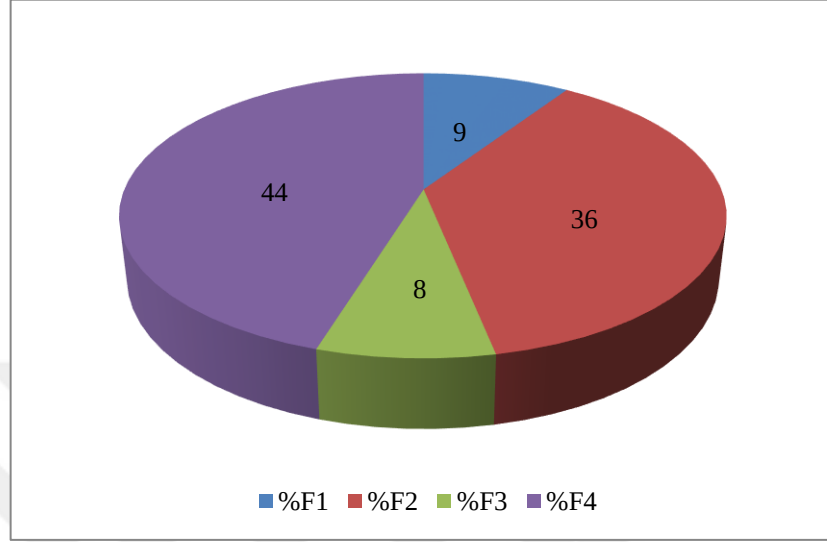
Mn'nin topraktaki formları değişik kimyasal ekstraksiyon prosedürleriyle işlevsel olarak belirlenip açıklanabilir. Kimyasal ekstraksiyonlarla Mn'nin formları genelde suda çözünür, değiştirilebilir, organik, kolayca indirgenebilir (Mn oksit)-Fe oksit ile birlikte olanlar ve geriye kalanlar şeklinde sınıflandırılmaktadır. Organik-Mn ve Mn-oksit formları toprakta Fe oksit ile birlikte olanlar ve geriye kalan Mn türlerinden daha çözünür olduğu için bu türlerin bitkiler için alınabilirliği (veya yararlılığı) de daha fazladır (Adriano, 2001).

Suda çözünür ve değiştirilebilir Mn, potansiyel toksisiteyi ve alımı tahmin etmek için kullanılabilir. Değiştirilebilir Mn'nin, bitkilerin Mn alımı ile yakından ilişkili olduğu belirtilmiştir (Adriano, 1986).

Mn biyokimyası aşağıdaki nedenlerden dolayı çok karmaşıktır: (a) topraklarda Mn çeşitli yükseltgenme basamaklarında bulunabilir, (b) Mn oksitleri birkaç kristal şeklinde veya psödokristal yapılarda bulunabilir, (c) oksitleri Fe oksitleri ile ortak çökeltiler oluşturabilir, (d) Fe ve Mn hidroksitler amfoterik davranışlar gösterirler, kationlarla olduğu kadar anyonlarla da özel olarak etkileşime girme eğilimi gösterirler, (e) Mn'yi içeren yükseltgenme-indirgenme reaksiyonları fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik faktörlerden etkilenir. Asit ve alkali toprakların çoğunda Mn'in çözelti ortamında bulunabilen baskın türü Mn^{2+} 'dir (Şekil 4.2). Nötr ve alkali topraklarda, çözünür Mn-silikatları bitki kökleri için önemli bir Mn kaynağı olabilir (Adriano, 2001).

BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründe araştırılan Mn fraksiyonları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Mn'in yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı sırasıyla verilmiştir. **F1:** Değişebilir olan Mn formları ve

karbonatlar (%); 9, 11, 22 ve 42. **F2**: İndirgenebilir fraksiyon (İnorganik-bağılı Mn formları, oksitler üzerinde sorplanan) (%); 36, 17, 57 ve 15. **F3**: Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidler bağlı olanlar) (%): 8, 13, 4 ve 4. **F4**: Artı kalanlar (geriye kalanlar) (%): 44, 50, 14 ve 24 (Şekil 4.2).



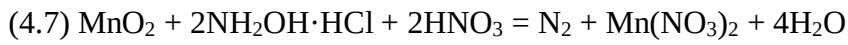
Şekil 4.2 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Mn yüzdeleri

F1 fraksiyonunda Mn; Gaziantep toprakları (n=198) BCR ekstraksiyonu (1. Fraksiyonu) çözeltisinin pH (pH1) değerleri 3,4-7,3 arasındadır ve ortalama 5,6'dır. F1 fraksiyonu çözeltisi olan 0,11 M asetik asit çözeltisinin pH değeri yaklaşık 2,9'dur. Çözelti ortamının pH değerlerinin yüksek olması toprak örneklerindeki (1,00 g) kireç oranının yüksek olmasına bağlanmıştır. Böyle bir ortamda, normalde 0,11 M asetik asitte çözünebilen Mn türlerinin bir kısmı $MnCO_3$ ($K_{sp} = 2,24 \cdot 10^{-11}$) olarak çökmüştür.

Kireçli topraklarda Mn, Ca ile kolayca yer değiştirebilir. Nötral pH'da hem Fe, hem de Ca, Mn ile yer değiştirebilir. Mn-EDTA ilişkisinde, toprakta tutunmuş olan Mn miktarlarında hızlı bir azalma olabilir. Esas olarak bu azalma pH 6,1-7,8'deki toprak süspansiyonlarından bir günden az bir sürede tamamlanabilir (Norvell ve Lindsay, 1969). Topraklardan Mn ekstrakte edebilmek için yaygın olarak EDTA, DTPA, EDDHA gibi reaktifler kullanılmaktadır. Ancak bunlardan hiçbiri topraklarda kararlı Mn-komplekslerini oluşturamaz. Çünkü Fe veya Ca ya da her ikisi de Mn'ın yerini alabilir, yani Mn ile yer değiştirme reaksiyonlarını verebilirler (Norvell, 1972). Mn^{2+}

iyonları daha sonra Mn-organik madde kompleksleri halinde gelebilir veya MnO₂ olarak çökebilir.

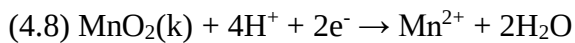
F2 fraksiyonunda Mn; Gaziantep toprak örnekleri için F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH değerleri 2,4-5,7 (ortalama 4,9) olarak belirlendi. Bu fraksiyona geçen CaCO₃ miktarı yüksek pH değerlerine neden olur. Çözelti pH değerlerinin 4-5 civarında olduğu ortamda MnCO₃, Mn-hidroksit ve Mn-oksit formlarının etkin olması beklenir. Hidroksilamin hidroklorür çözeltisi ortamındaki Mn-oksitlerin çözünmesi pH değerlerine oldukça bağlıdır. Asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorür, mangan oksit fazından metalleri açığa çıkarır.



Mangan, kil mineralleri (kaolinit, ilit ve bentonit vb) tarafından güçlü bir şekilde ve değiştirilemez formlarda tutulabilir. Bu durum toprak pH değerlerinin artmasıyla daha da güçlenir (Reddy ve Perkins, 1976). İllit ve bentonit kurak ve nemli koşullarda önemli oranda Mn'ı sorbe eder. Mn'ın topraklara sorpsiyonu daha yüksek değerlikli oksitlere yükseltgenmesi ve/veya toprakta çözünmeyen bileşikler şeklinde çökmesi, kil kafesinde fiziksel tutulma ve adsorpsiyon gibi mekanizmalarla kolaylaştırabilir (McBride, 1979). Kireçli topraklarda ise CaCO₃ yüzeyleri üzerinde Mn kemisorpsiyon olayı ile tutunur. Böylece toprakta Mn elementi MnCO₃ formunda çöker (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Ayrıca toprak ortamında cereyan eden diğer sorpsiyon/desorpsiyon mekanizmaları, yükseltgenme-indirgenme olayları (organik madde ve bazı toprak bileşenleri) hem Mn, hem de Fe'in toprak toprak çözeltisindeki konsantrasyon ve formlarını etkileyebilir.

Su altındaki toprak ortamında Mn formları arasındaki temel dönüşüm mekanizması Mn (IV)'nin Mn (II)'ye indirgenmesidir. Bu indirgenme olayı sonucunda Mn²⁺ iyonu konsantrasyonunda artış olur ve MnCO₃ bileşiği çöker.



Su baskınına uğrayan toprakta bulunan neredeyse tüm organik-Mn ve oksit bağlı Mn-oksit formlarının 1-3 hafta içinde indirgenmesi beklenebilir. Bu durum asitli

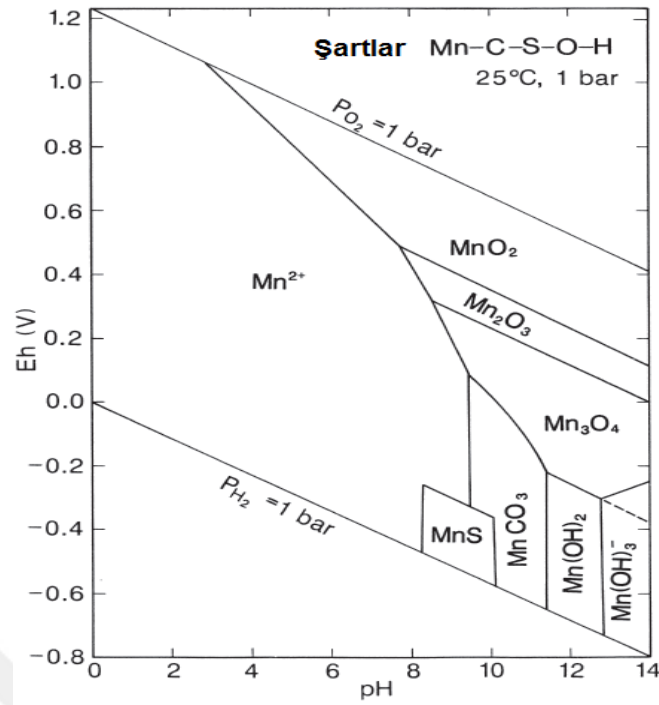
topraklar için geçerlidir. Ancak, alkali topraklarda herhangi bir taşkınlık döneminde nadiren 10 ppm'den fazla suda çözünür Mn^{2+} bulunur (Adriano, 2001).

F3 fraksiyonunda Mn; Bu fraksiyonun çözeltilerinde tayin edilen pH değerleri Gaziantep toprak örnekleri için 1,93-3,82 aralığındadır (ortalama 2,53). Ayrıca, Gaziantep'te oldukça etkin olan kalsit minerali üzerinde Mn türleri kuvvetli bir şekilde sorpsiyona uğrayabilir. Bu bölgede çok yüksek oranlarda (ortalama %37) *kalsit* minerali mevcuttur (Bölüm 4.5.). Bu toprakların büyük çoğunluğu '*çok kireçli*' veya '*marn*' sınıfı topraklarıdır.

Bu fraksiyonda çözeltiliye geçen metal iyonları seviyesi ve türlerinin miktarı, pH ve organik madde miktarı ve diğer toprak fraksiyonlarından seçici olmayan metallerin ekstraksiyonu sonucunda açığa çıkan H^+ iyonlarına bağlıdır. OM-bağlı eser elementleri tahmin edebilmek için optimal bir pH gerekir (Gleyzes vd., 2002).

Genel olarak, Mn'nin çözelti kimyası ne kompleksleşmiş ne de hidrolize uğramış Mn^{2+} tarafından yönetilir. Mn bileşiklerinin çözünmesi genellikle düşük pH ve redoks potansiyeli tarafından tercih edilir. Eser elementler arasında, Mn adsorpsiyonu nispeten daha karmaşıktır. Çünkü pH-Eh özelliklerine bağlı olarak çözünmez oksitler oluşturur. Bu, adsorpsiyon reaksiyonları hakkında oldukça yetersiz bilgiler verir. Ancak, Mn biyoyararlanımı ve bitki alımı üzerine pH-Eh'nin etkisi ile ilgili veriler tespit edilmiştir (Şekil 4.3) (Adriano, 2001).

Mn'ın kompleks yapıda olan çeşitli anyonik ve katyonik türleri vardır. Genel olarak toprak çözeltilisinde çözünür Mn formları aşağıdaki gibi kompleks yapılardadır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Bu yapılar yüksek oranlarda ortamın pH ve Eh değerlerine bağlıdır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 Mangan için tahmini Eh-pH stabilite alanı; $Mn=10^{-6}$, $C=10^{-3}$, $S=10^{-3}$ (Brookins, 1988)

Mn'nin topraklardaki seviyeleri farklılıklar gösterir ve genellikle toprak pH değerine bağlıdır. Düşük pH değerlerine sahip olan topraklar, genellikle yüksek miktarlarda suda çözünür, değişebilir ve organik bağlı Mn içerirler. Oysa yüksek pH değerine sahip topraklarda büyük miktarlarda indirgenebilen Mn bulunur. Mn oksitleri [esas olarak (MnO_2)] yükseltgenme ve nötr şartların altında hareketli değildir. Fe gibi Mn de asidik ve indirgenme şartları altında çözünür. Mn esas olarak sularda ve toprak çözeltilerinde iki değerlikli iyon (Mn^{2+}) olarak bulunur. Sudaki çözünürlükleri bakımından Mn türleri sıralanırsa; $Mn(II) \gg Mn(IV) > Mn(III)$. Su altındaki topraklarda, Mn'nin ana dönüşümü Mn (IV) 'ün Mn (II)' ye indirgenmesi şeklindedir. Bu durum da Mn^{2+} iyonu konsantrasyonunda bir artışa, mangan karbonatın çökmesine neden olur (Ponnamperuma, 1972).

Tablo 4.13'de görüldüğü gibi, Gaziantep bitki örneklerindeki Mn konsantrasyonları ile F1, F2 ve F3 fraksiyonlarından hiçbirisi ile anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edilemedi.

Tablo 4.13 Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Mn konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Mn konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

Gaziantep	Patlıcan			Mısır			Biber		
	MnF ₁	MnF ₂	MnF ₃	MnF ₁	MnF ₂	MnF ₃	MnF ₁	MnF ₂	MnF ₃
r	0,003	-0,184	-0,046	0,047	-0,136	0,191	-0,031	-0,158	0,025
p	0,985	0,170	0,736	0,793	0,416	0,252	0,825	0,243	0,853
N	53	57	57	34	38	38	54	56	56

a: p<0,05, b: p<0,01

F1 çözelti ortamında Mn türlerinin (suda çözünebilen ve değişebilen) çözelti ortamına geçmesi beklenir. Çoğu örnek çözeltisinde Mn(OH)₂ ($K_{sp}= 5,61 \cdot 10^{-12}$) olarak çökmesi beklenemez. Fe'in, Mn oksitler üzerinde sorpsiyon olayı, Mn'nin bitkiler tarafından alınımı engelleyebilecek faktörler arasında sayılabilir. Hem Fe, hem de Mn oksitler Mn ve diğer eser elementlerin tutulması için önemli substratlardır.

Manganın hareketliliğini ve biyoyararlanımı etkileyen faktörler:

pH: Mangan genellikle asidik topraklarda en önemli toksik metallerden biri olarak kabul edilir. Mn'in biyoyararlanımı üzerinde en büyük etkiye sahip faktör toprağın pH değeridir. Bunu OM ve nem takip eder. (Adriano, 2001). Toprak pH değeri 5,5'in altına düştüğünde Mn'nin biyoyararlanımında ciddi artışlar beklenebilir (Sims ve Johnson, 1991). Bununla birlikte, besin kültüründe Mn alımı pH 6,5'te en yüksek olma eğilimindedir (Godo ve Reisenauer, 1980). Düşük pH değerlerinde Mn'nin bitkiler tarafından alınmasındaki azalmanın nedeni ortamda bulunan H⁺ ve Fe²⁺ iyonları ile Mn²⁺ iyonu arasında bitkinin absorpsiyon bölgeleri için olan rekabetlerdir. Düşük pH değerlerinde H⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının konsantrasyonu böylece Mn'nin bitkiler tarafından alınmasında bir azalma olabilir. Topraktaki Mn'nin bitkiler için biyoyararlanımı sadece toprak veya bitki özellikleri tarafından kontrol edilmez. Bitki özelliklerinin toplam etkisi, toprak özellikleri ve rizosferdeki biyojeokimyasal süreçler birlikte değişik oranlarda etki ederler. Kök eksüdatları, hidroksikarboksilatlar gibi bileşiklerinin MnO₂'yi azaltarak ve Mn²⁺ iyonunu kompleks haline getirerek bitki tarafından Mn'in (bu aynı zamanda Fe için de geçerlidir) alınmasına katkılar yapabilir. (Warden ve Reisenauer, 1991).

Mangan-demir etkileşimi: Mn ve Fe arasındaki antagonizm (zıt etkiler), yüksek bitkilerde daha belirgin bir şekilde ortaya çıkan bir etkileşimdir. Ohki (1975), pamuk dokusundaki Mn konsantrasyonunun kritik Mn seviyesinden (fakat toksik olmayan) yüksek bir seviyeye yükselmesiyle, bitki dokularındaki Fe konsantrasyonu yüksek seviyeden orta seviyeye düştüğünü belirtmiştir. Mn'nin yüksek olduğu bazı vakalarda ananas kültüründe gözlemlendiği gibi Fe konsantrasyonunda azalmalar olabilir (Sideris ve Young, 1949). Diğer bazı araştırmacılar da Fe ve Mn arasındaki karşılıklı zıt ilişkileri soya fasulyesi, pirinç, arpa (Somers ve Shive, 1942; Vlamis ve Williams, 1964;) ve diğer bazı bitkiler (Dokiya vd., 1968; Gerald vd., 1959) için rapor etmişlerdir. Bitki türlerinin çoğunun beslenmesinde, Fe/Mn konsantrasyon oranı sağlıklı bitkiler için 1,5-2,5 arasında olmalıdır (Mulder ve Gerretsen, 1952). Bu oran 2,5'in üzerindeyse, Fe toksisitesi semptomları ortaya çıkabilir; 1,5'in altındaysa, bitki Mn toksisitesine uğramış olabilir. Etkileşimin başka yönleri vardır. Bazı bitkilerde Fe eksikliği rizosferde asidifikasyona ve organik asitlerin (indirgen) üretimine yol açar (Robson, 1988). Bu bitkilerde, Fe eksikliğine verilen bu tepkilerin toprağın Mn alımının artmasına neden olması beklenebilir. Fe: Mn etkileşimi ayrıca türe bağlı olabilir. Büyüme ortamına Fe ilavesi, bitkilere Mn toksisitesini azaltabilir. Kireçli topraklara eklenen Mn-EDTA'daki Mn, Ca^{2+} iyonları ile değiştirilebilir. Soya fasulyesi yetiştirilen 23 kireçli topraklara FeEDDHA (topraklar için pH: 7,7-8,4, kireç oranı: 18-46 $CaCO_3$ eşdeğeri olarak hesaplanan) eklenmiştir. Fe'in bitki Mn beslenmesi üzerindeki interferens etkisi, topraktan köklere ve/veya köklerden bitki filizlerine olan Mn translokasyonunun engellenmesi ile açıklanmıştır. Diğer rapor edilen Mn etkileşimleri P-Mn, Mn-B, Mn-Ca ve Mn-Mg çiftleri arasında bulunur (Roomizadeh ve Karimian, 1996).

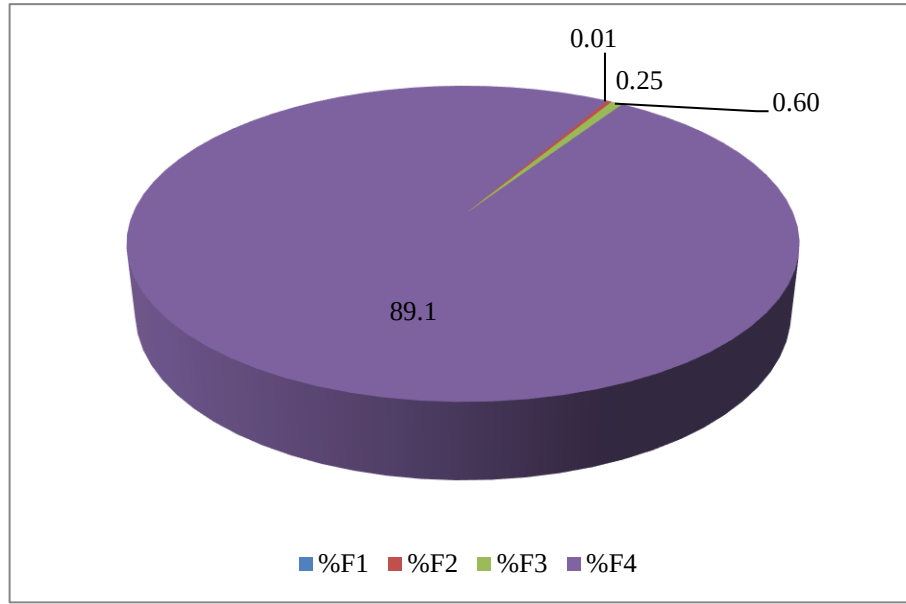
Redoks potansiyeli: Toprakların redoks yapısı Mn'in çözünürlüğünü ve biyoyararlanımını etkiler. III ve IV yükseltgenme basamağındaki Mn oksitlenmiş alkali ortamlarda çöker. II yükseltgenme basamağındaki Mn çözelti ve katı fazlarda indirgeyici koşullar altında baskındır (Şekil 4.3). Genel olarak, bir toprak seli olduğunda Mn'in çözünürlüğünü ve bitkilere biyoyararlanımını artırır. Bununla birlikte, bazı durumlarda, sel taşkınlıkları Fe'in çözünürlüğünü artırdığı için Fe-Mn arasındaki rekabetten dolayı bitkiler tarafından Mn alımını azaltabilir.

4.4.2.2.2 Demir

BCR fraksiyonlarındaki Fe konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarına uygulanan *BCR ardışık ekstraksiyon prosedürü* sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Fe konsantrasyonu ile EC, KDK ve Su değerleri arasında; F2 fraksiyonundaki Fe konsantrasyonu ile KDK, OM, Mg, K ve Su değerleri arasında; F3 fraksiyonundaki Fe konsantrasyonu ile Mg ve KDK değerleri arasında istatistiksel olarak pozitif anlamlı ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). Ancak F2 fraksiyonundaki Fe konsantrasyonu ile CaCO_3 ve pH2 değerleri arasında; F3 fraksiyonundaki Fe konsantrasyonu ile CaCO_3 ve pH3 değerleri arasında istatistiksel olarak negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Her üç fraksiyondaki Fe konsantrasyonları ile KDK ve Su değerleri arasında pozitif ilişkilerin olması dikkat çekicidir (Tablo 4.22).

BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründe araştırılan Fe fraksiyonları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Fe yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı sırasıyla verilmiştir (Şekil 4.4). **F1:** Değişebilir olan Fe formları ve karbonatlar (%); $<0,1$; $0,1$; $<0,1$ ve 1. **F2:** İndirgenebilir fraksiyon (Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan) (%); $<0,1$; $0,1$; 4 ve 3. **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidler bağlı olanlar): $<0,1$, $<0,1$; 6 ve 6. **F4:** Arta kalanlar (geriye kalanlar). Gaziantep toprak örneklerindeki Fe'in yaklaşık %99'u F4 fraksiyonunda tespit edildi.



Şekil 4.4 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Fe yüzdeleri

F1 fraksiyonunda Fe konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde tespit edildi. Gaziantep toprak örneklerinin F1 fraksiyonunda ortalama Fe konsantrasyonu 2,7 mg/kg olarak tespit edildi (Tablo 4.12)'dir. Bu fraksiyonda çözeltiye geçebilen toprağın yüzeyinde zayıf elektrostatik etkileşimlerle tutunan (zayıf-sorbe) metal iyonlarıdır. Bu tür metal iyonları iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilirler. (Gupta ve Mukherjee 1990; Rao vd., 2008).

Gaziantep'te yüksek seviyelerde CaCO_3 bulunmaktadır (ortalama %37, Bölüm 4.5.). Ancak toprak örneklerindeki CaCO_3 mineralinin 0,11 M asetik asit çözeltisinde çözünmeden katı fazda önemli oranlarda kaldığı tahmin edilmektedir. Gaziantep F1 çözelti fraksiyonu pH1 değerlerinin yüksek olarak tayin edilmesinin nedeni katı fazda kalan CaCO_3 miktarlarıdır. Gaziantep toprak örneklerine (N=198) uygulanan BCR ardışık ekstraksiyon işleminde F1 fraksiyonu çözeltilerinin pH (pH1) değerleri 3,4-7,3 $5,6 \pm 0,5$ olarak tespit edilmiştir. Gaziantep topraklarında çok yüksek oranlarda (ortalama %37) *kalsit* minerali mevcuttur. Bu toprakların büyük çoğunluğu 'çok kireçli' veya 'marn' sınıfı topraklarıdır. Bu yüzden F1 fraksiyonlarına önemli oranlarına CaCO_3 'ın geçebileceği stokiometrik olarak hesaplandı. Çözelti ortamının yüksek pH değerleri buna işaret etmektedir. Bu pH değerlerine sahip çözelti ortamında normalde zayıf elektrostatik etkileşimlerle tutunan ve iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilen Fe^{3+} iyonlarının büyük bir bölümünün $\text{Fe}(\text{OH})_3$

($K_{sp} = 2,8 \cdot 10^{-39}$) olarak çökmesi beklenir. Yine bu pH değerlerine sahip çözelti ortamındaki Fe^{3+} iyonlarının Fe, Mn oksitler üzerinde sorpsiyonu da beklenebilir.

F2 fraksiyonunda Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş olan indirgenebilir şartlar altında açığa çıkabilen metallerin formları çözeltiye geçer. Demir ve mangan oksitleri birlikte ekstrakte olma özelliğini gösterirler. Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş olan metaller bazı mekanizmalar sayesinde ayrılabilirler. Bu mekanizmalar birlikte çökme, adsorpsiyon, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişimidir. Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş metaller bu mekanizmaların biri ya da birkaçının birleşmesiyle çözelti fazına geçebilirler (Adriano, 2001; Rao vd., 2008).

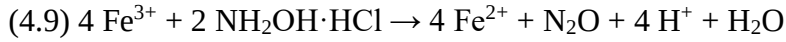
Asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorür, mangan oksit fazından metalleri açığa çıkarır. Ancak bu reaktifin demir oksit fazını etkileyebilmesi için pH değerleri 2 civarında olması gerekir. Hidroksilamin indirgeyici bir reaktif olup, bu reaktifin Fe, Mn, Al gibi metal-oksitleri çözme yeteneği pH, reaktif konsantrasyonu ve zamana bağlıdır.

Bu fraksiyonun pH değerleri Gaziantep toprak örneklerinde 2,4-5,7 aralığındadır. (Tablo 4.12).

Gaziantep örnekleri için 2. Fraksiyona geçen metal yüzdelерinin daha düşük olmasının ilk nedeninin çözelti ortamının yüksek pH değerlerine sahip olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu yüksek pH değerlerine neden olan ortamda kalan $CaCO_3$ miktarlarıdır.

Hidroksilamin hidroklorür çözeltisinin pH değeri HNO_3 ile 2'ye ayarlanmıştır. Bu ortamda bulunan NO_3^- iyonları demir oksit üzerinde tutunmuş metalleri kısmen çözebilir. Ancak ekstraksiyon ortamının pH değeri 2'den büyük olması durumunda demir oksit materyali ve bunun üzerinde tutunmuş olan metallerin çözünürlüğü azalacaktır. Bunun nedeni büyük bir ihtimalle 1. fraksiyondan kalan $CaCO_3$ miktarlarıdır. Çünkü kalan $CaCO_3$, ekstraksiyon ortamındaki pH değerlerinin yüksek olmasına neden olur. Yüksek $CaCO_3$ 'ın olduğu ve pH değerlerinin ortalama 4-5 civarında olduğu Gaziantep örnekleri için Fe türlerinin çok yüksek bölümünün (> %99) Fe-oksit, Fe-hidroksit ve Fe-karbonatları formlarında olduğu tahmin edilmektedir. Asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorür oksit fazından metalleri açığa

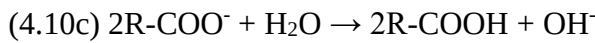
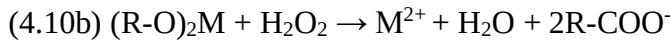
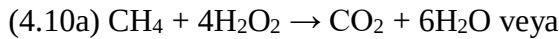
çıkartır. Ancak bu reaktifin demir oksit fazını etkileyebilmesi için pH değerlerinin 2 veya daha küçük olması gerekir.



Fe'nin topraktaki çözünürlüğü birçok tepkiyi içerir. Fakat hidroliz ve kompleksleşmiş türlerin oluşumu en önemlisidir. Fe^{3+} ve Fe^{2+} amorf sulu oksitlerin çözünürlüğü özellikle toprak Fe'nin hareketliliğini kontrol eder. Bununla birlikte, fosfatlar, sülfürler ve karbonatlar gibi diğer Fe bileşiklerinin oluşumu Fe'nin çözünürlüğünü büyük ölçüde değiştirir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

F3 fraksiyonunda Fe: Gaziantep toprakraklarında çok yüksek oranlarda (ortalama %37) *kalsit* minerali mevcuttur. Ancak bu fraksiyona geçen kalsitin, CaCO_3 yapısından daha çok CaO yapısında olması tahmin edilebilir. Önceki fraksiyonlarda oluşan CaO üzerine, diğer ağır metal iyon türleri gibi Fe türlerinin sorpsiyonu da beklenebilir. Özellikle Gaziantep örnekleri için tekrar adsorplanmanın (veya tekrar sorsiyonun) etkin olduğu düşünülmektedir.

Yükseltgeyici şartlarda organik maddeler bozunur. Bu yapılar bozunduğunda, bunlara bağlı olan metaller iyonları şeklinde serbest kalabilir. Yani metaller sulu faza geçer. Organik maddelerin H_2O_2 ile yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Bu fraksiyonun çözeltilerinde tayin edilen pH değeri Gaziantep toprak örnekleri için ortalama 2,53'dür.

Organik maddenin parçalanması sırasında oluşan yan ürünlerin büyük bir bölümü oksalik asittir. Oksalik asit bir miktar demir oksitleri çözebilir ve yine çözelti içindeki bazı metal iyonlarının çözünürlüğü düşük olan oksalatları şeklinde (MC_2O_4 formunda) çökmesine neden olabilir (Pickering, 1986). Keza demirin Fe^{2+} ve Fe^{3+} türleri de aynı şekilde oluşan ortamdaki $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ iyonları ile $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ gibi bir koordinasyon polimeri (Takuya ve Mitsuyoshi, 2008) oluşması beklenebilir. Bu

yapının sulu ortamdaki çözünürlüğü düşüktür. Örneklerde majör seviyede olan Fe'nin bir kısmı bu forma çökebilir. Ancak bazı araştırmacılar (Gommy, 1997; Couturas vd., 2000) oluşan oksalatın H_2O_2 ile tamamen parçalanabileceğini ve buna bağlı ikincil bir reaksiyonun sonuçları değiştirmedığını ileri sürmüşler.

Çoğu eser element topraklarda Mn ve Fe oksitlerle birlikte bulunur. Eser elementler (a) Mn ve Fe oksitlerle ile çeşitli inorganik bağlarla bağlı bulunabilir, (b) Mn ve Fe oksitleri ile sorpsiyon, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon olaylarından en az biri ile bulunabilir, (c) Mn ve Fe hidroksit veya oksitleri ile birlikte çökme olabilir. Kireçli topraklarda, $CaCO_3$ yüzeyleri üzerinde Mn kemisorpsiyon olayı ile tutunur. Böylece toprakta Mn elementi $MnCO_3$ formunda çöker. Sekonder Mn oksitleri (genellikle Fe oksitleri ile birlikte) topraklarda bazı formlarda (beton, tava, kaplama ve yalpa) oluşurlar. Bu formlar dünya topraklarında oldukça yaygındır ve bazen toprağın önemli bir bölümünü oluştururlar. Bu tür Fe-Mn çökeltileri, eser elementlerin jeokimyasal döngüsü, toprak ve sulardaki metal iyonlarının seviyelerini önemli derece etkileme yeteneğine sahiptir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

Bazı durumlarda Mn ve Fe, pH veya Eh'daki artışlara bağlı olarak oluşan kimyasal yükseltgenme reaksiyonları sonucunda çökeltilerler.

Fe minerallerinin ve bileşiklerinin toprak profillerindeki dağılımı oldukça değişkendir. Toprakların rengi büyük ölçüde Fe bileşiklerinin miktarları ve formları ile ilişkilidir. Bu nedenle Fe bileşiklerinin içerik ve profil dağılımı, toprak işlemlerinin tanımlanması ve toprak sınıflandırması için kullanılmıştır (Zonn, 1982).

Gaziantep bitki örneklerindeki Fe konsantrasyonları ile F1, F2 ve F3 fraksiyonlarından tayin edilen Fe seviyeleri arasında hiçbirisi ile anlamlı doğrusal ilişkiler tespit edilemedi (Tablo 4.14). Aksine 1. ve 2. Fraksiyonlarındaki Fe konsantrasyonlarının toplamı (F1+F2) ile patlıcan (n=57; $r = -0,26$) örneklerinin tüketilen kısımlarında analiz edilen Fe konsantrasyonları arasında anlamlı negatif ilişkiler tespit edildi. İstatistiksel olarak anlamlı olmasa da negatif doğrusal ilişkiler (F1+F2) toplam Fe konsantrasyonu ile biber ($r = -0,22$) ve mısır ($r = -0,30$)'da tayin edilen Fe konsantrasyonları arasında da elde edildi. F2 ve F3 fraksiyonlarının çözeltilerine geçen metal türleri, bitkiler için potansiyel biyoyararışlı veya hareketli formlar olarak kabul edilmektedir (Borgese vd., 2013). Gaziantep bitkilerinin tüketilen kısımlarındaki Fe konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon

fraksiyonlarından analiz edilen Fe konsantrasyonları arasındaki istatistiksel ilişkiler tabloda özetlenmiştir (Tablo 4.14).

Tablo 4.14 Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Fe konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Fe konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

Gaziantep	Patlıcan		Mısır		Biber	
	Fe (F ₁ + F ₂)	FeF ₃	Fe (F ₁ + F ₂)	FeF ₃	Fe (F ₁ + F ₂)	FeF ₃
r	-0,263 ^a	-0,225	-0,295	0,041	-0,218	-0,020
p	0,048	0,092	0,072	0,808	0,107	0,882
N	57	57	38	37	56	56

a: p< 0,05, b: p< 0,01

*F1 fraksiyonu; değişebilen Fe türlerini içerir. Bu fraksiyondaki metal türleri bitkiler için hareketli veya yarayırlı olarak tanımlanır.

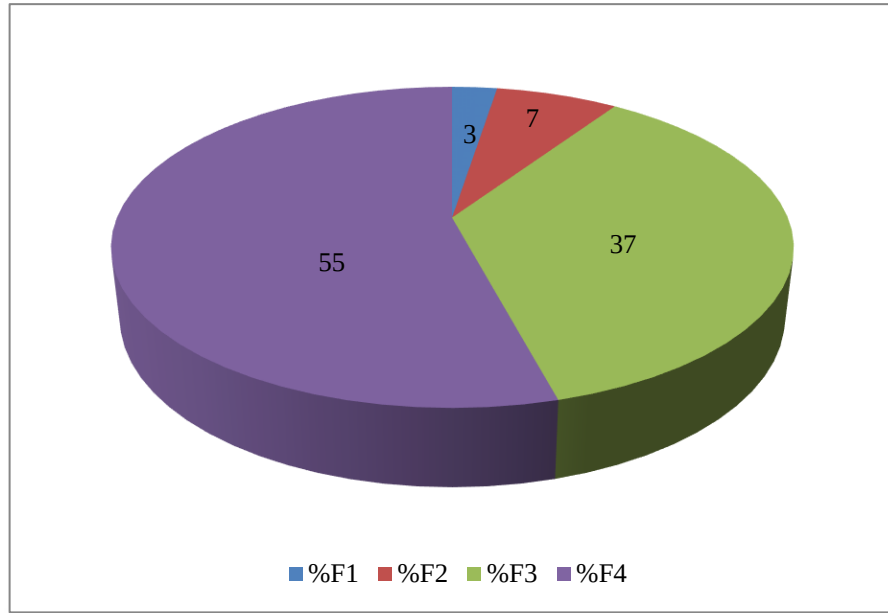
*F2+F3; potansiyel yarayırlı Fe formlarını gösterir. F2 ve F3 fraksiyonlarının çözeltilerine geçen metal türleri, bitkiler için potansiyel biyoyarırlı ve hareketli formlar olarak kabul edilmektedir (Borgese vd., 2013).

4.4.2.2.3 Kurşun

BCR fraksiyonlarındaki Pb konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep topraklarına uygulanan BCR ardışık işlemi sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Pb konsantrasyonları ile pH değerleri arasında (p<0,05) ve F2 fraksiyonundaki Pb konsantrasyonları ile Mg arasında negatif doğrusal ilişki vardır (p<0,01). F3 fraksiyonundaki Pb konsantrasyonları ile pH, Mg ve K değerleri arasında da aynı şekilde negatif doğrusal ilişkiler tespit edildi (p<0,01).

Toprak örneklerine *BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün* uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Pb oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Pb yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı sırasıyla verilmiştir (**Şekil 4.5**). **F1:** Değişebilir olan Pb formları ve karbonatlar (%); 3, 4, 4 ve 6. **F2:** İnorganik-bağlı Pb formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); 7, 8, 71 ve 54. **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidlere bağlı olan Pb formları); 37, 28, 21 ve 12. **F4:** Arta (geriye) kalanlar (%): 55, 51, 22, 31.



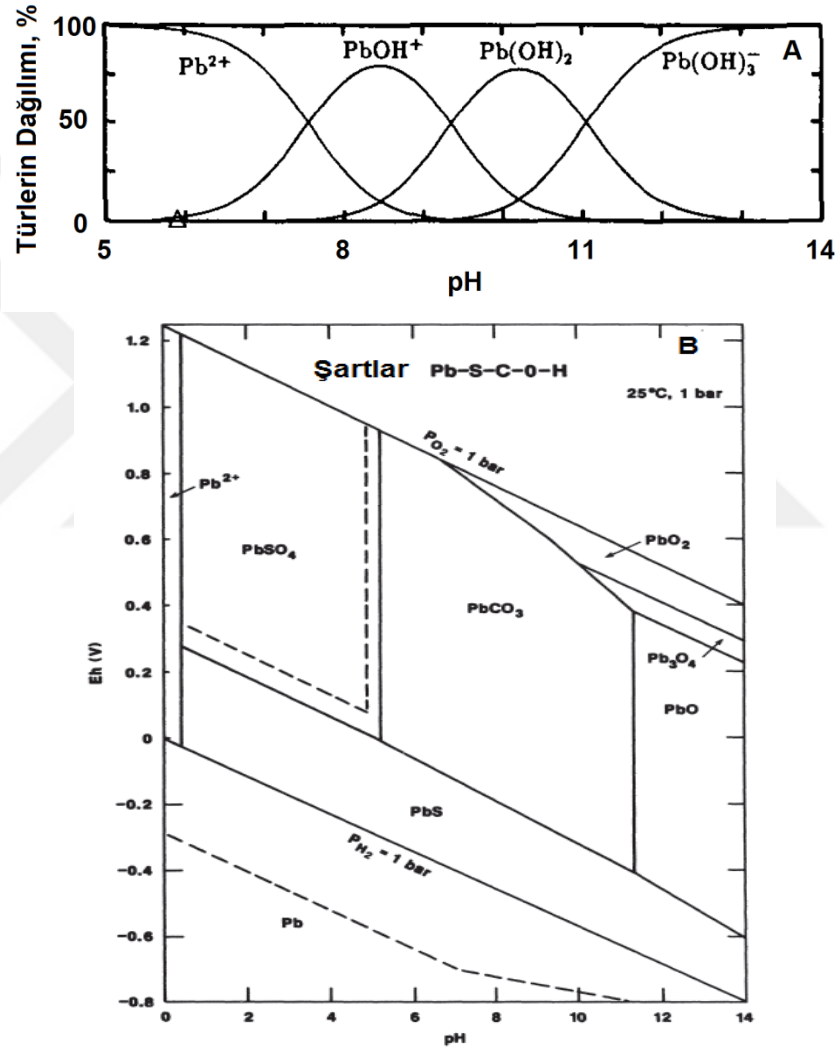
Şekil 4.5 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Pb oranları

F1 fraksiyonunda Pb: Topraklarda zayıf elektrostatik etkileşimlerle tutunan ve iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilen Pb türlerinin bu fraksiyonda çözelti ortamına geçmesi beklenir. Gaziantep toprak örnekleri için bu fraksiyon çözeltilerinin pH değerleri 3,4-7,3 (ortalama 5,6) arasındadır. (Tablo 4.11). Bu fraksiyonda çözelti ortamında olması beklenen Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$ ve daha düşük seviyelerde olmak üzere $PbOH^+$ türleri olup, bunların asidik bölgede olması beklenen Pb formlarıdır. Pb ayrıca, sulu ortamda kısmen $PbSO_4^0$ ($K_{sp} = 2,5 \cdot 10^{-8}$) formunda da olur (Adriano, 2001). Yüksek $CaCO_3$ oranlarına sahip olan Gaziantep topraklarında $PbHCO_3^+$ türünün etkin olması beklenmelidir. Çözelti pH değerleri de bunu desteklemektedir.

Bölgenin toprak süspansiyonu pH değerleri ($pH_{1/2,5}$) hafif, orta, normal ve şiddetli baziktir. Gaziantep toprak süspansiyonu pH değerleri 7,4-9,3 (ortalama 8,2) olarak tayin edildi.

Sulu ortamdaki Pb türlerinin pH ile değişimi Şekil 4.6’da verilmiştir. Bölgenin toprak süspansiyonu pH değerleri incelendiğinde toprak ortamında bölgede Pb^{2+} ve $PbOH^+$ formlarının yaygın olduğu anlaşılmaktadır. Ancak Gaziantep topraklarında yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı $PbHCO_3^+$ formunun da değişik seviyelerde etkin olması beklenebilir.

Kurşun düşük pH değerlerinde hidrolize uğrar ve toprak ortamındaki koşullarda çoklu hidroliz reaksiyonları gösterir. Termodinamik hesaplamalara göre $\text{Pb}(\text{OH})_2$ oluşumu pH 9'un üzerinde önemli iken, PbOH^+ pH 6-10 aralığında baskındır (Schulthess ve Huang, 1990). Sulu sistemler için, pH 7-8 aralığında Pb^{2+} iyonunun PbOH^+ çözünürlüğü ile belirlendiği ve PbOH^+ seviyelerinin ise arttığı bildirilmiştir (Schulthess ve Huang, 1990; Brookins, 1988). (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 (A) pH'in bir fonksiyonu olarak kurşunun sulu ortamdaki tahmini kimyasal formları. (B) Kurşun için öngörülen Eh-pH stabilite alanı; çözülmüş türler için, $\text{Pb}=10^{-6}$, $\text{S}=10^{-3}$, $\text{C}=10^{-3}$ ([B] Brookins, 1988; [A] Schulthess ve Huang, 1990)

Kurak ve yarı kurak bölgelerde, topraklar sadece alkali değil, aynı zamanda yüksek oranda klorlu tuzları da içerirler. Ayrıca, doğal toprak ortamında klorür her yerde bulunur ve metaller için çok hareketli ve kalıcı bir kompleksleştirici madde olarak kabul edilebilir. Bu durumda klorür iyonları Pb'nin kompleksleşme ve hareketlilik derecesini etkileyebilir (Roy vd., 1993).

Gaziantep toprak örneklerinde F2 fraksiyonunda Pb %7 olarak tayin edildi. Gaziantep örnekleri için F2 fraksiyonundaki (potansiyel hareketli) Pb seviyelerinin oldukça düşük olmasının birinci nedeni kalsit mineralinin etkinliği olmalıdır. F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH değerleri (pH2) Gaziantep toprak örnekleri için 2,4-5,7 (ortalama 4,9) aralığında belirlendi. F1 fraksiyonundan F2 fraksiyonuna geçen CaCO_3 miktarları pH değerlerinin yüksek olmasına neden olmuştur.

Gaziantep örnekleri için F2 fraksiyonunda Pb'nin PbCO_3 ($K_{sp} = 7,4 \cdot 10^{-14}$) ve Pb(OH)_2 ($K_{sp} = 1,43 \cdot 10^{-20}$) formlarında çökmesi beklenebilir. Ancak yukarıda da açıklandığı gibi (Schulthess ve Huang, 1990) termodinamik hesaplamalara göre Pb(OH)_2 oluşumu pH 9'un üzerinde önemlidir. Eğer ortamda Pb(OH)_2 olursa, kalsit kaynaklı olan H_2CO_3 ile aşağıdaki gibi bir reaksiyon vermesi beklenmelidir.

CaCO_3 'ın doğal ortamda kısmen çözünmesiyle $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ iyonları oluşur. Önceki bölümlerde açıklandığı gibi karbonat türlerinin etkinliği çözelti ortamındaki H^+ konsantrasyonu ve dolayısıyla pH değerlerine bağlıdır. F2 fraksiyonunu çözeltilerinin pH değerlerine göre Gaziantep toprakları için F2 fraksiyonunda $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ sisteminden daha çok H_2CO_3 daha etkindir. Böyle bir ortamda aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir ve PbCO_3 çöker. Gaziantep'te bununla birlikte PbO formu da bu fraksiyonda değişik seviyelerde oluşabilir.



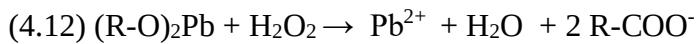
Böyle bir ortamda Pb türleri önemli oranlarda PbCO_3 ($K_{sp} = 7,4 \cdot 10^{-14}$) formunda serbest halde çökebilir, CaCO_3 minerali üzerinde sorpsiyon olabilir, başka karbonatlar ile birlikte çökebilir, yapılarına dahil edilebilir veya karbonatlar veya diğer toprak parçacıkları üzerinde çökelen oksitler (başlıca Fe ve Mn) tarafından sorpsiyona uğrayabilirler (Shaheen vd., 2012). Bu durumda Gaziantep örneklerinde Pb'un yüksek oranlarda PbCO_3 formunda çökmesi beklenir.

Soldatini vd. (1976), yaptıkları istatistiksel analizler de OM ve kilin, Pb adsorpsiyonuna katkıda bulunan baskın bileşenler olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, Pb formlarının Mn-oksitleri gibi diğer adsorpsiyon fazlarının etkisinin de ihmal edilebilir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir. Santillan-Medrano ve Jurinak (1975), kireçsiz topraklarda Pb'un çözünürlüğünün, pH değerine bağlı olarak Pb(OH)₂ ve kurşun-fosfat bileşikleri tarafından kontrol edildiğini rapor etmişlerdir. Sposito vd. (1982); Elkhatib vd. (1991) kireçli topraklarda PbCO₃'ın önem kazandığını belirtmişlerdir.

F3 fraksiyonunda Pb: Gaziantep toprak örneklerindeki Pb oranı %37 (Şekil 4.5), 2017 yılı toprak örneklerinin F3 fraksiyonundaki ortalama Pb konsantrasyonu 5,2 mg/kg (Tablo 4.12) ve bu fraksiyonun çözelti pH değerleri (pH₃) ise 1,9-3,8 (ort. 2.5) (Tablo 4.11) olarak belirlendi. Tablo 4.11 incelendiğinde toprak örneklerindeki Pb türlerinin önemli bir kısmının F2 fraksiyonunda PbCO₃ olarak çökmüş olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek oranlarda Pb'nin F2 fraksiyonundan F3 fraksiyonuna geçtiği tahmin edilebilir.

Dolayısıyla Gaziantep örnekleri için F3 fraksiyonunda tayin edilen Pb miktarlarının önemli bir kısmının Pb-OM formunda değil, PbCO₃ formunda olduğu tahmin edilmektedir.

Kurşun iyonları değişik şekillerde organik madde formunda bulunabilir. Oksitleyici koşullar altında, bu organik materyallerin parçalanmasıyla Pb²⁺ iyonu açığa çıkar. Pb-OM yapılarının nitrik asitli ortamda H₂O₂ ile yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Elsokkary vd. (1995), Alkali Nil Deltası (Mısır) kirlenmiş topraklarında yaptıkları bir çalışmada Pb'nin çoğunun, özellikle OM-sülfür fraksiyonunda biriktiğini ve Pb'un OM'ye karşı yüksek afinitesinin olduğunu tespit etmişlerdir. Buna karşılık, İspanya'daki Dofiana Ulusal Park'ında maden işletmeleri tarafından kirlenmiş alkali topraklardaki Pb'nin çoğunun Fe-Mn oksit fraksiyonu ve karbonat fraksiyonu (daha düşük seviyelerde) ile ilişkilendirildiği bildirilmiştir (Rarnos vd., 1994). Benzer şekilde, güneybatı Polonya'da kirlenmiş asidik topraklardaki Pb'un çoğunun Fe-Mn oksit fazı ve OM ile ilişkilendirildiği bildirilmiştir.

Birçok örnekte özellikle F1 ve F2 fraksiyonlarında Pb seviyeleri oldukça düşük tayin edildi. Bunun için yarayırlı ve potansiyel yarayırlı formlardaki konsantrasyonlar toplandı: F1+F2+F3

F1 fraksiyonunda yukarıda açıklandığı gibi zayıf elektrostatik etkileşimlerle tutunan ve iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilen Pb türleri mevcuttur. F2+F3; potansiyel yarayırlı Pb formlarını gösterir. F2 ve F3 fraksiyonlarının çözeltilerine geçen metal türleri, bitkiler için potansiyel biyoyarayırlı, hareketli veya toksik formlar olarak kabul edilmektedir (Borgese vd., 2013).

Tablo 4.15’de görüldüğü gibi, Gaziantep toprak örneklerindeki toplam yarayırlı ve potansiyel yarayırlı türlerin toplam Pb konsantrasyonu (F1+F2+F3) ile hiçbir bitkideki Pb konsantrasyonları ile anlamlı doğrusal istatistiksel ilişkiler tespit edilemedi. Ancak istatistiksel olarak anlamlı olmasa da bu toplam Pb konsantrasyonları mısırın tüketilen kısımlarındaki Pb konsantrasyonları arasında anlamlı pozitif doğrusal bir ilişki tespit edildi ($p<0,01$; $r=0,22$).

Tablo 4.15 Gaziantep’ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Pb konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Pb konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Patlıcan	Mısır	Biber
Gaziantep	Pb (F1+F2+F3)	Pb (F1+F2+F3)	Pb (F1+F2+F3)
r	-0,084	0,221	0,031
p	0,533	0,194	0,825
N	57	36	52

a: $p<0,05$, b: $p<0,01$

4.4.2.2.4 Kadmiyum

BCR fraksiyonlarındaki Cd konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki korelasyonlar

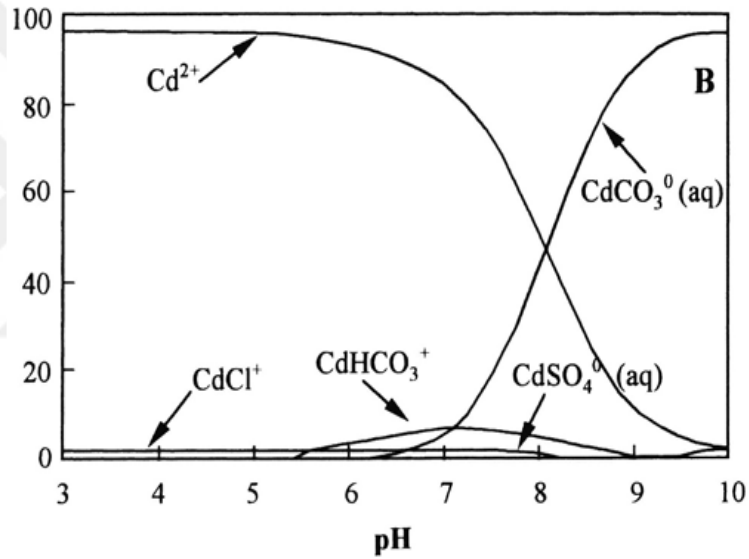
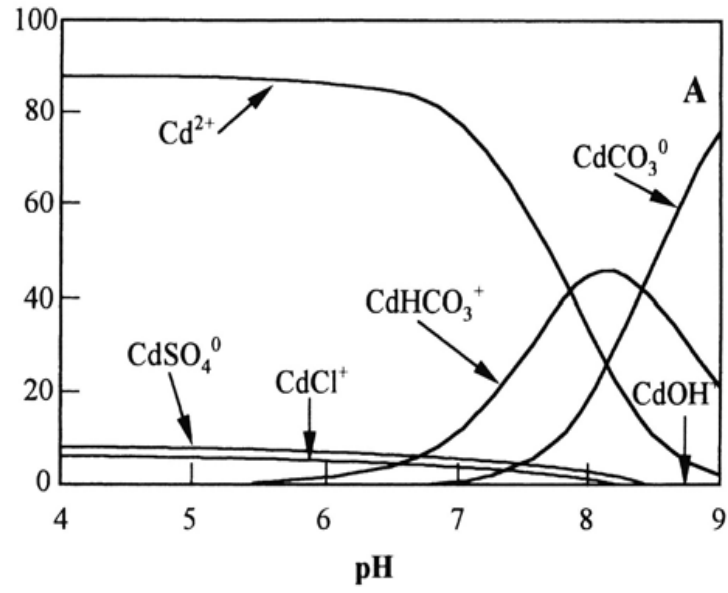
Gaziantep toprakları için yapılan BCR ardışık işlemi sonucunda F1 fraksiyonundan tayin edilen Cd konsantrasyonları ile OM ve Mg değerleri arasında negatif anlamlı doğrusal ilişkiler, pH1 ile de pozitif ilişkiler vardır ($p<0,05$). F2 fraksiyonundaki Cd

konsantrasyonları ile EC ve pH ile pozitif ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). F3 fraksiyonundaki Cd konsantrasyonları ile CaCO_3 , KDK, Ca ve K arasında negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$) (Tablo 4.22).

Topraklarda kadmiyumun formları ve kimyasal türleri büyük ölçüde topraktaki Cd'nin hareketliliğini ve biyoyararlanımını etkiler. Çok kirli topraklarda Cd'un en yüksek miktarları (%37) değiştirilebilir fraksiyonda tayin edilmiştir. Fe-Mn oksit ve kalıntı fraksiyonları ise sırasıyla, toplam Cd'nin %23 ve %15'ini oluşturmuştur. Geriye kalan Cd karbonat fraksiyonunda, önemsiz miktarda Cd ise organik fraksiyonda tespit edilmiştir. Hickey ve Kittrick (1984), geriye kalan (kalıntı) fraksiyonundaki Cd miktarlarını, tipik çok kirli olmayan topraklardan yaklaşık 50 kat daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir.

Yapılan bir çalışmada kadmiyumun 2. ve 3. sınıf olarak tanımlanan kirlenmiş topraklardaki değiştirilebilir fraksiyon ile daha fazla ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Metaller normal çevre ortamı seviyelerinde olduğu durumlarda, artık (geriye kalan) formun genellikle baskın olduğu ve birincil mineraller ile ilişkili olduğu belirtilmektedir. En çok kirlenmiş topraklar da (3. sınıf) kalan fraksiyonu sadece toplam Cd'un %12'sinin oluşturduğu bildirilmiştir (Adriano, 2001).

Topraklarda kadmiyumun kimyasal türleri öncelikle toprak fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Tatlı mısır, domates ve pazı bitkilerinin kadmiyum alımı ile ekstrakttaki toplam Cd veya Cd^{2+} konsantrasyonları arasında eşit derecede iyi korelasyonlar saptanmıştır (Mahler vd., 1980). Bununla birlikte, Cd seviyelerinin eşit olduğu kireçli ve asidik topraklar karşılaştırıldığında, kireçli topraklardan Cd alımının asidik topraklardan çok daha düşük olduğu belirtilmiştir. Toprak çözeltilisindeki Cd türleri ile toprak çözeltilisi pH değerleri arasındaki ilişkiler Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.7 (A) Tipik bir kireçli toprak ($P_{CO_2}=0,01$ atm) çözeltisi içinde pH 4-9 arasında kadmiyum türlerinin hesaplanan dağılımı; (B) Kadmiyum sulu türlerinin pH'nın bir fonksiyonu olarak hesaplanmış dağılımı (dünyadaki nehir sularının ortalama bileşimi (Hem,1985) esas alınmıştır) ([A] Hirsch ve Banin, 1990; [B] Krupka vd., 1999).

Çözeltlerinde çok yüksek Cl^- konsantrasyonlarının olduğu topraklarda, Cd'nin esas olarak, serbest bir katyon (Cd^{2+}) olmaktan ziyade Cd ile klorür iyonları arasında değişik Cd-kloro kompleksleri ($CdCl_2$, $CdCl_3^-$ ve $CdCl_4^{2-}$) şeklinde yapılar oluşur (Garcia-Miragaya ve Page, 1976). Bu yüzden kurak-tuzlu topraklarda, Cd'nin SO_4^{2-} ve Cl^- ile oluşturduğu kompleksler önemli hale gelmektedir (McLaughlin vd., 1996).

Gaziantep toprak süspansiyonu pH değerleri ($pH_{(1/2,5)}$) 7,4-9,3 (ortalama 8,2) arasında tayin edildi.

Asidik şartlardaki Cd formları, Cd^{2+} , $CdSO_4^0$ 'dır. Bazik şartlarda ise, Cd^{2+} , $CdSO_4^0$ ve $CdHCO_3^+$ formları mevcut olabilir (Adriano, 2001).

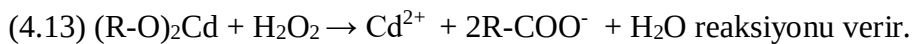
Toprak solüsyonu ortamda Cd türlerinin pH ile değişimi Şekil 4.7'de görülmektedir. İki bölgenin $pH_{1/2,5}$ değerleri incelendiğinde toprak süspansiyonunda sulu ortama geçebilen (hareketli) Cd türlerinin, Cd^{2+} ve $CdHCO_3^+$ iyonları olabileceği tahmin edilebilir. Gaziantep topraklarında Cd^{2+} ve $CdHCO_3^+$ iyonları değişik seviyelerde, $CdCO_3$ ise yüksek seviyelerde bulunabilir.

Toprak örneklerine *BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün* uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Gaziantep toprak örneklerindeki Cd yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı aşağıda özetlenmiştir. (Şekil 4.8). **F1:** Değişebilir olan Cd formları ve karbonatlar; %11 **F2:** İnorganik-bağlı Cd formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); %13. **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfütlere bağlı olan Cd formları); %28. **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %38.

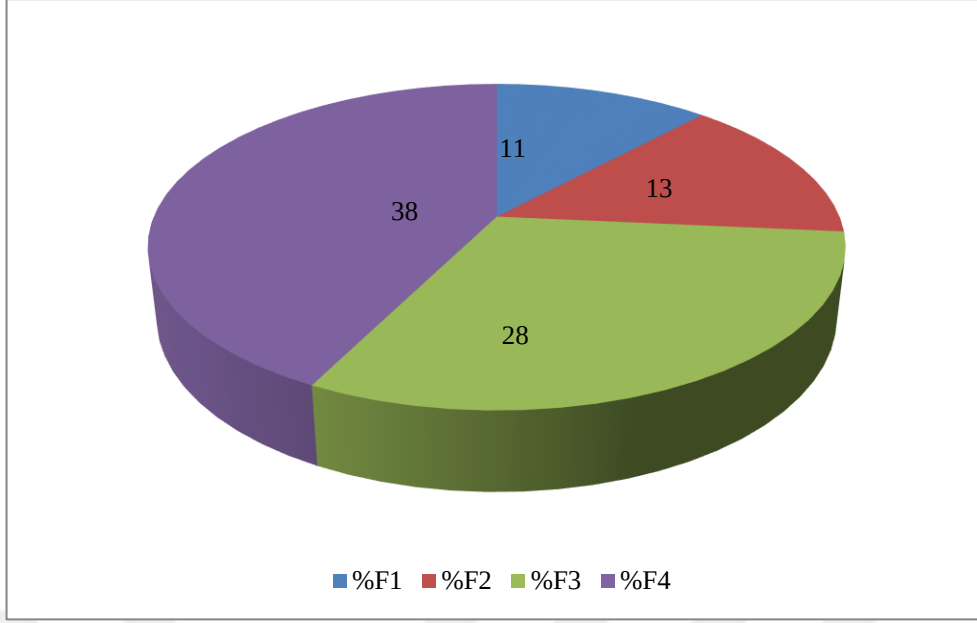
F1 fraksiyonunda Cd: F1 çözelti pH değerleri (pH_1) Gaziantep toprakları için 3,4-7,3 (ortalama 5,6) aralığındadır (Tablo 4.11). Bu fraksiyonda çözelti ortamında Cd^{2+} iyonun etkin olması beklenebilir.

F2 fraksiyonunda Cd: F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH değerleri (pH_2) toprak örnekleri için 2,4-5,7 (ortalama 4,9)'dir. Yüksek pH değerlerine neden olan, F1 fraksiyonundan F2 fraksiyonuna geçen $CaCO_3$ miktarlarıdır. Bu fraksiyonda bir miktar $CdCO_3$ çözülmüş olabilir. F1 fazında $CaCO_3$ üzerinde $CdCO_3$ formunda sorplanan Cd, F2 fraksiyonuna taşınmıştır.

F3 fraksiyonunda Cd: Yükseltgenebilir fraksiyon (OM-Cd formları) toprak için %28'dir (Şekil 4.8). Bu fraksiyonda Cd-OM formunda olan Cd, H_2O_2 ile asitli ortamda;



Sülfürleri formunda olanlar hariç (CdS için $K_{sp} = 1.10^{-27}$) bölgede Cd'nin yüksek oranlarda Cd-OM formunda olduğu söylenebilir.



Şekil 4.8 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cd oranları

Topraklarda Cd'nin hareketliliğini ve biyoyararlanımını etkileyen başlıca faktörler; pH, doku, OM, Cd konsantrasyonu, Cd türleri, Zn ve tuzluluk oranıdır.

Toprak pH değeri, bitkilerde Cd biyoyararlanımını belirleyen en önemli özelliktir. Bu nedenle, toprak pH değerinin, Cd içeren biyokatılardan alınan topraklarda 6,5 veya daha yüksek değerlerde tutulması tavsiye edilir. Genel olarak, bitkiler tarafından Cd alımı neredeyse her zaman azalan pH ile artar. Genellikle asidik topraklarda bitkiler tarafından alınan Cd seviyeleri, alkali veya kireçli topraklardaki bitkilerin alabildiği Cd seviyelerinden daha yüksektir. Asitli topraklarda (pH 4,8-5,7) yetiştirilen marul ve pazı bitkilerindeki Cd konsantrasyonları kireçli topraklarda (pH 7,4-7,8) yetişen aynı bitkilerdeki Cd konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Mahler vd., 1978). Buğdayın yetiştirildiği alanda kireçleme yapıldığında buğday tanelerinin Cd konsantrasyonunun yaklaşık %50 oranında azaldığı bildirilmiştir (Bingham vd., 1979).

Benzer şekilde pH değerinin artırılmasıyla Cd ile kirlenmiş topraklarda yetişen turp bitkisindeki Cd konsantrasyonu azalmıştır, çünkü toprak ortamında Cd hareketliliği azalmıştır (Lagerwerff, 1971). Aynı zamanda toprak pH değeri ile pirincin Cd içeriği

arasında negatif korelasyon tespit edilmiştir (Takijima vd., 1973; Bingham vd., 1980; Chino, 1981).

Kadmiyumun hareketliliğini ve biyoyararlanımını etkileyen diğer faktörler; katyon değişim kapasitesi (KDK), organik madde, redoks potansiyeli, kadmiyumun kimyasal formu, bitki türü, jeolojik yapı olarak sayılabilir.

Aşağıdaki tabloda özetlendiği gibi, Gaziantep toprak örneklerindeki toplam yarayışlı ve potansiyel yarayışlı türlerin toplam Cd konsantrasyonu ($F_1+F_2+F_3$) ile bütün bitkilerin yenen kısımları arasında farklı oranlarda doğrusal ilişkiler tespit edildi. Toplam Cd konsantrasyonları ($F_1+F_2+F_3$) ile mısır ($r=0,07$), biber ($r=0,16$) ve patlıcan ($p<0,01$, $r=0,50$) (kuvvetli doğrusal) bitkilerinin yenen kısımları arasında istatistiksel olarak doğrusal ilişkiler tespit edildi (Tablo 4.16).

Tablo 4.16 Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Cd konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Cd konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Patlıcan	Mısır	Biber
	Cd($F_1F_2F_3$)	Cd($F_1F_2F_3$)	Cd($F_1F_2F_3$)
r	0,498 ^b	0,073	0,160
p	0,000	0,736	0,249
N	57	24	54

a: $p<0,05$, b: $p<0,01$

4.4.2.2.5 Bakır

BCR fraksiyonlarındaki Cu konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün Gaziantep topraklarına uygulanması sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Cu konsantrasyonları ile EC ve Ca arasında istatistiksel olarak negatif anlamlı doğrusal anlamlı ilişkiler vardır ($<0,05$). F2 fraksiyonundan analiz edilen Cu konsantrasyonları ile $CaCO_3$ ve Ca arasında negatif anlamlı doğrusal anlamlı ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). F3 fraksiyonundaki Cu konsantrasyonları ile $CaCO_3$, Ca ve pH3 değerleri arasında anlamlı pozitif doğrusal ilişkiler var iken ($p<0,01$), KDK, OM, Mg, K ve Su

değerleri arasında negatif anlamlı doğrusal anlamlı ilişkiler vardır ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$) (Tablo 4.22).

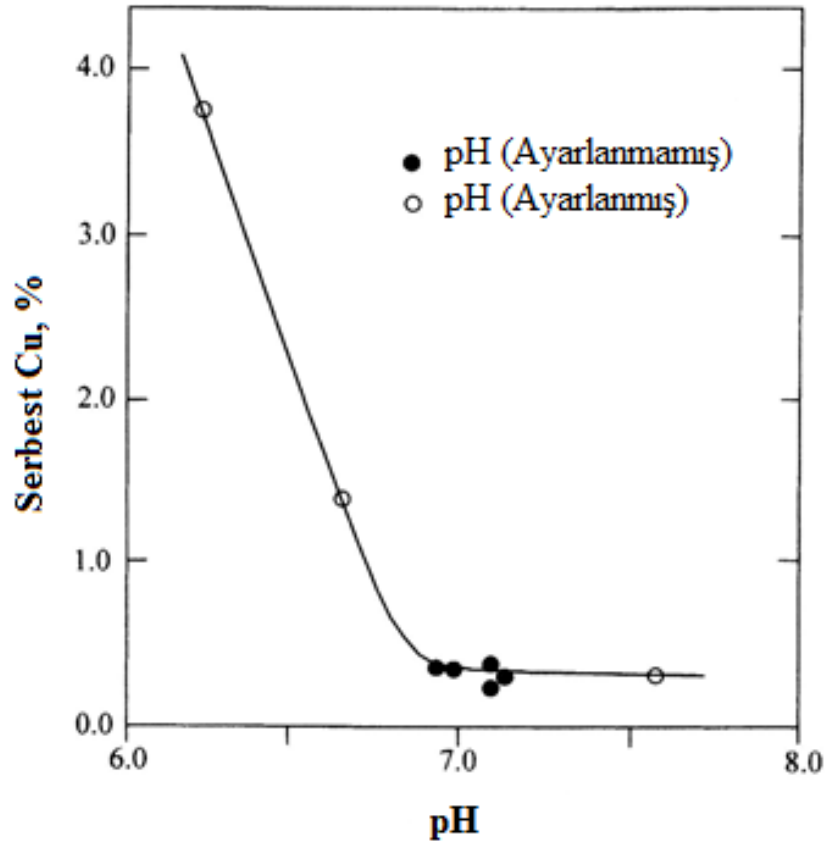
Bölgenin toprak süspansiyonu pH değerleri ($pH_{1/2,5}$) değişik seviyelerde olmak üzere (hafif, orta, normal ve şiddetli bazik) baziktir (Bölüm 4.5.). Gaziantep toprak süspansiyonu pH değerleri 7,4-9,3 (ortalama 8,2) olarak tayin edildi. Cu türlerinin pH ile değişimi Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görülmektedir.

Ksp değerlerine göre, Gaziantep topraklarında Cu'nun, $CuCO_3$ ($K_{sp} = 1,4 \cdot 10^{-10}$) ve $Cu(OH)_2$ ($K_{sp} = 4,8 \cdot 10^{-20}$) bileşikleri şeklinde kalsit minerali üzerinde sorpsiyona uğradığı tahmin edilmektedir. Bakır, kireçli topraklarda bulunan kalsitlerde Ca ile yer değiştirerek $CuCO_3$ bileşiği ile birlikte $Cu(OH)_2$ ve/veya $Cu_2(OH)_2CO_3$ (Ma vd. 2006), $Cu_3(PO_4)_2$ ($K_{sp} = 1,40 \cdot 10^{-37}$) gibi çözünürlüğü ve dolayısıyla yararışlılığı çok düşük formlarda bulunur.

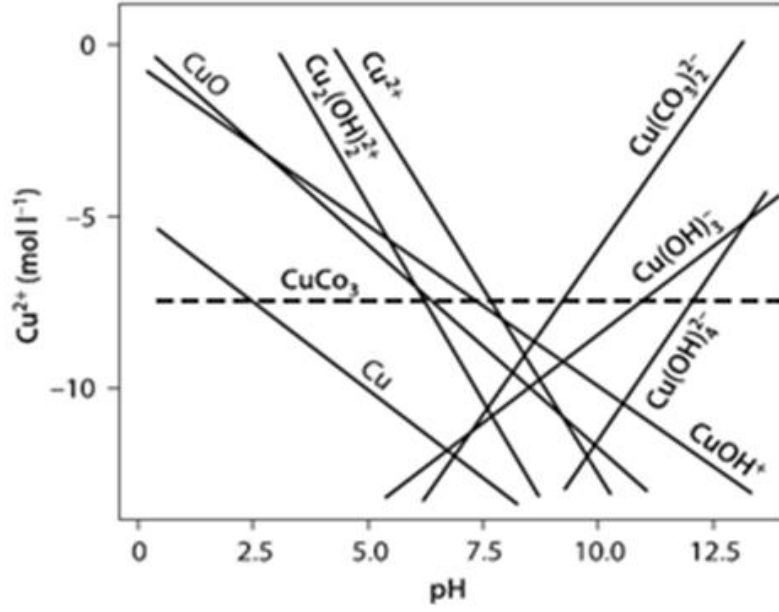
Asidik çevresel topraklarda Cu formları Cu^{2+} ve $CuCl^+$ 'dir. Bazik ortamlarda ise, $CuHCO_3^+$ ve $CuCO_3^0$ ($K_{sp} = 1,0 \cdot 10^{-12}$) formları genelde hâkim olur (Adriano, 2001). Gaziantep topraklarında yüksek kireç oranları ve genelde orta seviyede bazik olan pH değerlerinde, Cu'nun formları büyük oranlarda $CuHCO_3^+$ ve $Cu(OH)_2$ ve $CuCO_3$ olmalıdır. $CuHCO_3^+$ toprak süspansiyonunda hareketli veya bitkiler için yararışlı olabilirken, $Cu(OH)_2$ ve $CuCO_3$ düşük çözünürlüklerinden dolayı toprakta $CaCO_3$ (kalsit) üzerinde sorsiyona uğrar.

Toprakları kireçleme ile toprak çözeltisinin pH değerinin arttırılması, değişim alanları için farklı afinitelere sahip olan hidroliz ürünlerinin oluşumuna yol açabilir (Cavallaro ve McBride, 1980; Jarvis, 1981b). Cu'nun adsorbsiyonu, toprak pH değeri 4'ten 7'ye çıkarıldığında, önemli ölçüde artmıştır. pH değerinin arttırılması, değişim alanlarını işgal eden Al^{3+} iyonlarını da hidrolize edebilir. Böylece Al^{3+} iyonları tarafından işgal edilen alanların bir kısmı azalır ve daha fazla uygun değişim alanları oluşur. Kısacası, topraklardaki Cu çözünürlüğü, 6'nın üzerindeki pH değerlerinde Cu^{2+} 'nin hidrolizinden dolayı büyük oranda pH değerine bağlıdır. Asitli topraklarda da Cu çözünürlüğü, pH değeri arttıkça değişim alanlarından Al^{3+} ve H^+ iyonlarının uzaklaştırılmasına bağlıdır. Toprağın pH değeri, toprak çözeltisindeki Cu kompleksleşme derecesini de etkiler. Toprak çözeltisinin (veya turba ekstresi) pH değerinin arttırılması, çözünür Cu'nun kompleksleşme derecesini arttırır (Şekil 4.9, Şekil 4.10).

Cu seviyeleri, toprak dokusu ile yakından ilişkili olup, genellikle hafif kumlu topraklarda en düşük ve tınlı topraklarda en yüksek seviyelerdedir. Toprak tekstürüne ek olarak, özellikle pH ve OM, topraklarda Cu içeriğini kontrol eden önemli toprak fizikokimyasal parametreleridir. (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007). Bakırın topraklardaki davranışlarının önemli derecede toprak pH değerlerine bağlılığını gösteren diyagram Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilmiştir (Adriano, 2001).

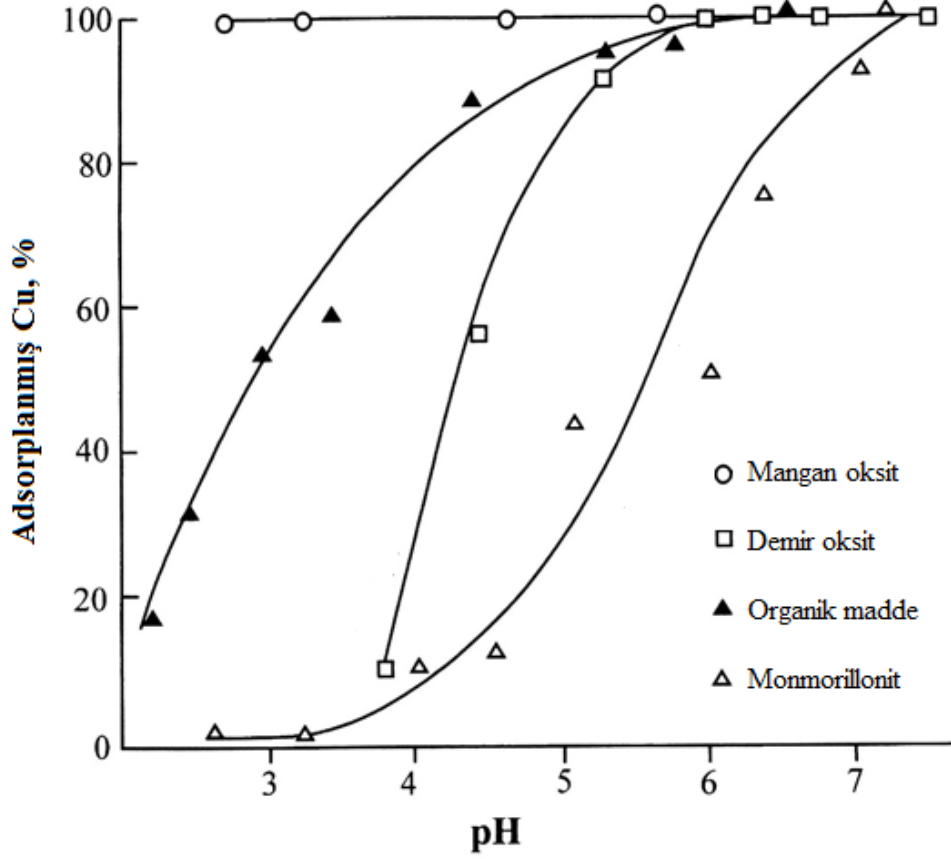


Şekil 4.9 Toprak çözeltisinde toplam çözünebilir bakır miktarı üzerine pH değerinin etkisi (Adriano, 2001)



Şekil 4.10 Cu bileşik ve türlerinin çözünürlüğünün toprak pH değerlerine bağlılığı (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007)

Çeşitli toprak bileşenlerinin göreceli absorpsiyon kapasiteleri ve bakırın topraktaki bazı türler üzerindeki sorpsiyonunun pH ile olan ilişkisi Şekil 4.11’de verilmiştir.

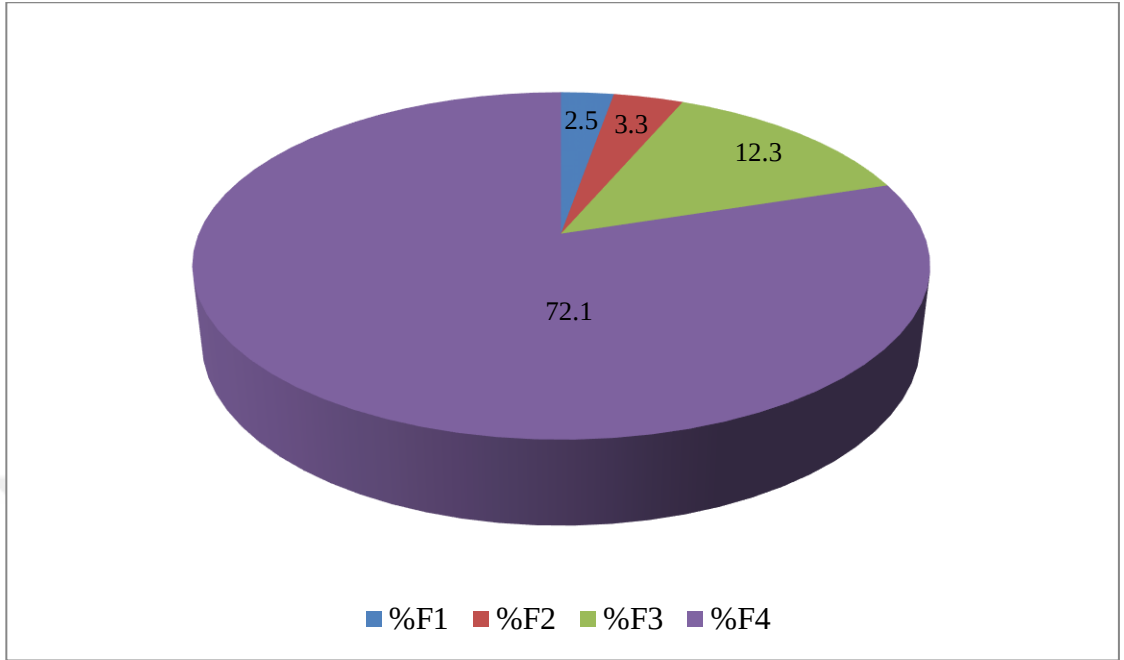


Şekil 4.11 Bakırın toprak bileşenleriyle pH'nın bir fonksiyonu olarak adsorpsiyonu (5 ppm Cu içeren 0,05 M CaCl₂ ile 200 ml ile dengelenmiş 1 g örnek). (Adriano, 2001)

Toprak örneklerine *BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün* uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Cu oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Cu yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 4.12). **F1:** Değişebilir olan Cu formları ve karbonatlar; %2,5. **F2:** İnorganik-bağlı Cu formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); %3,3. **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfitle bağlı olan Cu formları); %12,3. **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %72,1. Toprak örneklerinin her bir fraksiyonundan tayin edilen Cu konsantrasyonları ayrıca Tablo 4.12'de verilmiştir.

Gaziantep toprak süspansiyonu pH değerleri (pH1/2,5) 7,4-9,3 (ortalama 8,2) aralığında belirlenmiştir (Tablo 4.11). Cu'nın topraktaki hareketli veya bitkiler için yararlılığı (biyoyararlanımı) büyük ölçüde toprağın pH değerine bağlıdır.

Topraklarda özellikle pH<5’de Cu’ın hareketli formları mevcuttur. Biyoyararlanımı pH>7’de düşük ve pH<6’da ise yüksektir (Harmer, 1945).

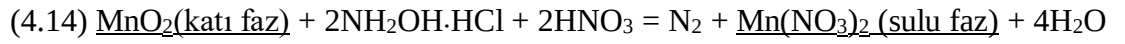


Şekil 4.12 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cu oranları

F1 fraksiyonunda Cu: F1 fraksiyonundaki Cu formları büyük çoğunlukta Cu^{2+} , CuCl^+ ve CuHCO_3^+ ’dır. Gaziantep topraklarında Cu^{2+} ve CuHCO_3^+ formlarının F1 fraksiyonun çözeltisine geçmiş olabileceği tahmin edilmektedir. Dolayısıyla bu formlar bitkiler için yararlı olabilecek Cu türleridir. F1 çözelti pH değerleri (pH1) toprak için 3,4-7,3 (ortalama 5,6) aralığında tespit edilmiştir (Tablo 4.11). Ancak F1 fraksiyonundaki Cu konsantrasyonları düşüktür. 2017 yılı Gaziantep toprak örnekleri için ortalama 0,26 mg/kg’dır (Tablo 4.12). Gaziantep’te toprak örnekleri için bu fraksiyonda daha düşük seviyelerde bakır tayin edildi. Gaziantep’te kalsit (CaCO_3) minerali oldukça etkin olduğu için, Cu’ın bir miktarı antropojenik kaynaklı da olsa, CuCO_3 formunda CaCO_3 üzerinde sorpsiyona uğramıştır.

Bu da göstermektedir ki, CaCO_3 mineralinin yüksek seviyelerde olduğu (ortalama % 37) Gaziantep’te Pb, Cd ve Mn gibi Cu’ın hareketli formlarının oranı düşüktür. Bu ve diğer ağır metal iyonları (M^{2+}) çevrede CaCO_3 minerali ile karşılaşınca MCO_3 formunda çöker ve/veya CaCO_3 minerali örgüsü içinde veya dış yüzeyinde sorpsiyona (veya adsorpsiyon) uğrar.

F2 fraksiyonunda Cu: İnorganik-bağlı Cu formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan) Gaziantep topraklarında %3,3 (0,5 mg/kg) oranındadır (Tablo 4.12). F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH değerleri (pH2) Gaziantep toprak örnekleri için 2,4-5,7 (ortalama 4,9) aralığındadır. Gaziantep için yüksek pH değerlerine neden olan, F1 fraksiyonundan F2 fraksiyonuna geçen CaCO_3 miktarlarıdır. F2 fraksiyonu çözeltilerinden tayin edilen Cu, Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan Cu formlarıdır. Fe-Mn oksitleri *hidroksilamin hidroklorür* ile indirgenince (veya çözününce) bu yapı üzerinde adsorplanmış olan metaller açığa çıkar. Yukarıda da verilen bu reaksiyon tekrar verilmiştir;



Açığa çıkan bu metal iyonları ortamın kimyasal özelliklerine bağlı olarak ya sulu fazda kalır veya katı faz bileşenleri üzerinde çöker. Burada sulu faza geçen Cu formlarının Cu^{2+} , CuCl^+ ve CuHCO_3^+ olduğu (asidik şartlar) (Adriano, 2001) tahmin edilmektedir. Gaziantep için CuHCO_3^+ formunun etkin olması beklenebilir.

F3 fraksiyonunda Cu: Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfitle bağlı olan Cu formları): Bu fraksiyondaki Cu-OM formu, H_2O_2 asitli ortamda reaksiyonunda Cu^{2+} olarak açığa çıkar. Gaziantep topraklarında Cu, %12,3 (4,0 mg/kg) oranındadır (Tablo 4.12). Gaziantep topraklarından F3 fraksiyonunda tayin edilen Cu'nın sadece Cu-OM formu olmayıp, değişik seviyelerde CuCO_3 formunda çözülmüş olabilir. Bu fraksiyonun çözeltilerinin ortalama pH değerleri (pH3) Gaziantep için 2,5 olarak tespit edilmiştir. F1 ve F2 fraksiyonu pH değerleri (pH1 ve pH2) incelendiğinde, Gaziantep toprak örneklerindeki Cu türlerinin bir kısmı bu fraksiyonlarda CuCO_3 formunda çökmüş ve/veya CaCO_3 üzerinde sorplanmış olduğu tahmin edilmektedir. F3 fraksiyonunun pH değerleri (pH3) incelendiğinde CuCO_3 formu da kısmen bu fraksiyonda çözülmüş olabilir. Shaheen vd. (2012) tarafından, karbonatlar ile reaksiyonda, en büyük afinitenin başta Co, Cd ve Cu (CuCO_3 $K_{sp}=1,0.10^{12}$) için olduğu rapor edilmiştir.

Bakırın topraklarda kompleks oluşturması büyük oranda toprak pH değerine bağlıdır. Önceleri, Coleman vd. (1956) toprak çözeltilisinde fazla miktarda sadece serbest Cu^{2+} iyonunun bulunması gerektiğini düşünmüşlerdir. Birçok çalışma, özellikle yüksek pH değerlerine sahip olan toprak çözeltilerinde Cu^{2+} 'nin, çözünür organik türler ile Cu-OM kompleksleri şeklinde bulunduğunu göstermiştir. (Hodgson vd., 1965, 1966;

Stevenson, 1991). Arıtma çamuru gibi organik malzeme ile ıslah edilen topraklarda, Cu-OM formunun baskın olması beklenebilir (Behel vd., 1983). Stevenson ve Fitch (1981), kullandıkları bir ardışık fraksiyonlama işlemi sonucunda topraktaki toplam Cu'nun %20-50 oranlarda Cu-OM kompleks yapısında olduğunu belirtmişlerdir. Çözeltide organik olarak kompleks oluşturan Cu miktarı genellikle pH=7'nin üzerinde artar. Çünkü daha yüksek pH değerinde toprak OM'nin çözünürlüğü artarken, serbest Cu²⁺ konsantrasyonu (genellikle 10⁻⁹-10⁻⁸ M aralığındadır) çok daha düşüktür (Hodgson vd., 1965; McBride ve Blasiak, 1979).

Tablo 4.17'de görüldüğü gibi, toprak örneklerindeki toplam yarıyışlı ve potansiyel yarıyışlı türlerin toplam Cu konsantrasyonu (F1+F2+F3) ile bütün bitkilerin yenen kısımları arasında farklı türlerde ilişkiler tespit edildi. Gaziantep için (F1+F2+F3) toplam Cu konsantrasyonları ile mısır (r = 0,21) bitkilerinin tüketilen kısımlarının Cu konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak (p<0,05) anlamlı olmasa da doğrusal ilişkiler vardır.

Tablo 4.17 Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Cu konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Cu konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Patlıcan	Mısır	Biber
	CuF₁F₂F₃	CuF₁F₂F₃	CuF₁F₂F₃
r	-0,074	0,208	0,046
p	0,585	0,209	0,738
N	57	38	56

a: p< 0,05, b: p< 0,01

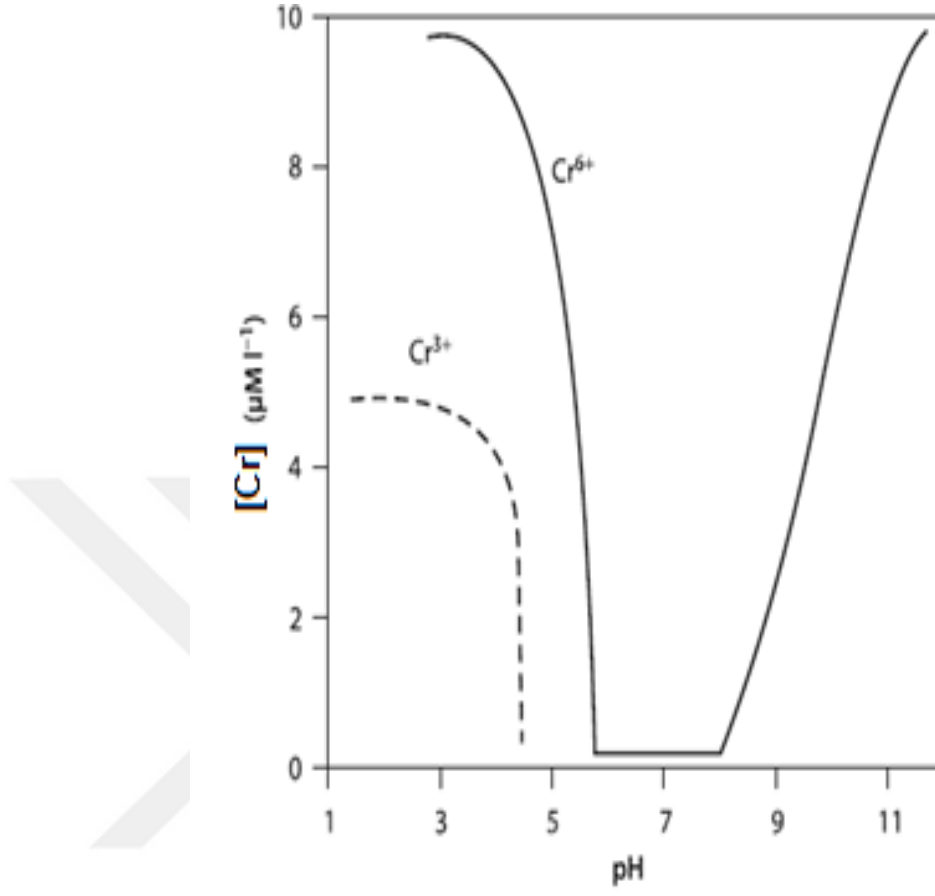
4.4.2.2.6 Krom

BCR fraksiyonlarındaki Cr konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

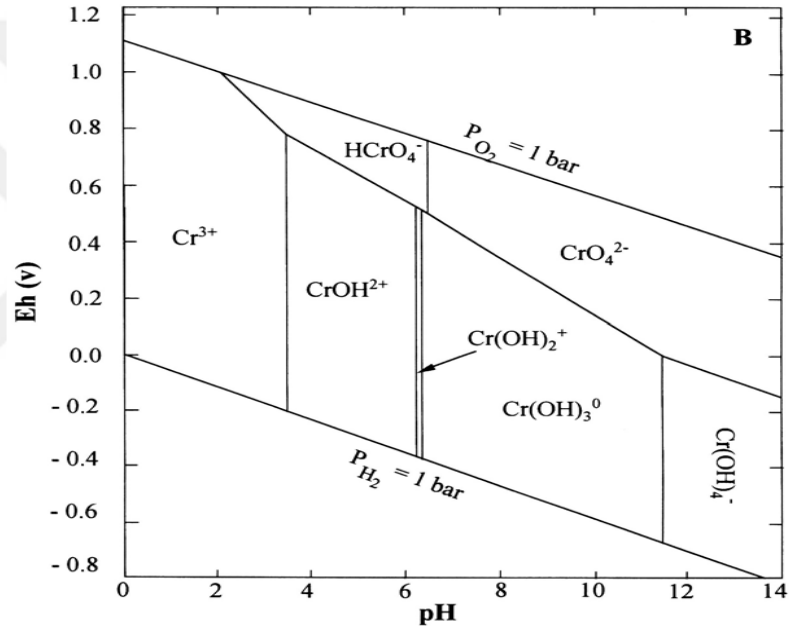
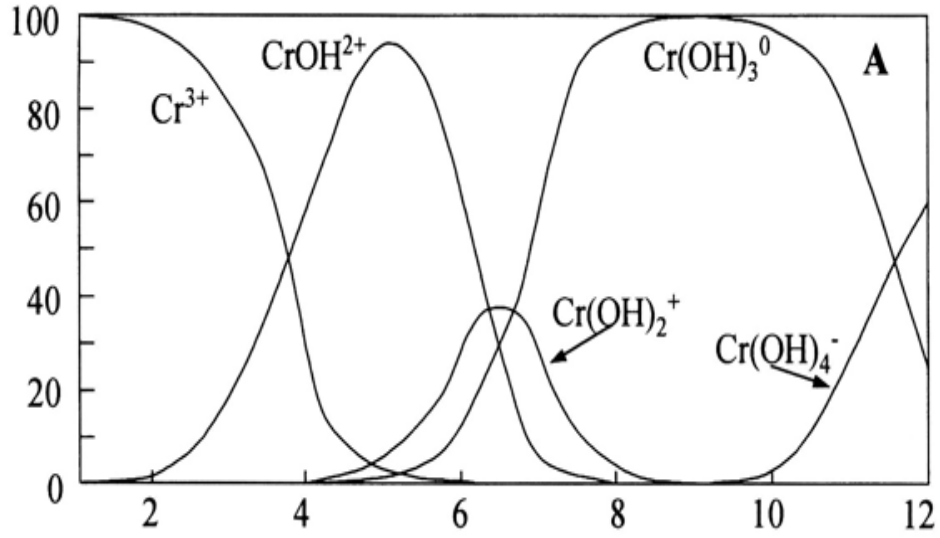
Gaziantep Bölgesi topraklarına uygulanan BCR ardışık prosedürü sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Cr konsantrasyonları ile Mg, K, KDK ve Su değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$). Ancak bu fraksiyondaki Cr konsantrasyonları ile EC, Ca ve pH1 değerleri arasında istatistiksel olarak negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). F2 fraksiyonundan analiz edilen Cr konsantrasyonları ile CaCO_3 , KDK, Mg ve Su değerleri arasında negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$ veya $p<0,05$). F3 fraksiyonundaki Cr konsantrasyonları ile KDK ve Su değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler var iken ($p<0,01$), CaCO_3 , Ca ve pH2 değerleri arasında negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.22).

Bölgenin toprak süspansiyonu pH değerleri ($\text{pH}_{1/2.5}$) ve toprakların diğer fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde (Bölüm 4.5), Cr'un çok yüksek oranlarda mobil olmayan formlarda olması beklenebilir. Özellikle Gaziantep'te bazik pH ve yüksek oranlarda CaCO_3 mineraline sahip topraklarda, bu mineral üzerinde çözünürlükleri oldukça düşük olan $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ($K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-31}$) gibi formları şeklinde sorpsiyona uğraması beklenmelidir. Rai vd. (1987) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğünün pH 6-12 arasında oldukça düşük olduğunu, yani içme suyunda Cr için belirlenen üst limit konsantrasyon değeri olan 50 ppb'den daha düşük olduğunu belirtmişler. Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de pH değerlerinin kromun yükseltgenme basamağı, formu, türü ve dolayısıyla çözünürlüğü üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu görülebilir. Aynı redoks potansiyeli (500 mV) altında, Cr^{3+} pH 5'te baskındır, pH 5-7 arasında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşur ve CrO_4^{2-} pH > 7'de meydana gelir. Cr'nin yükseltgenme basamağını hızlı bir şekilde değiştirmesi, topraktaki Fe ve Mn yükseltgenme basamaklarının düşmesi ile yakından ilişkilidir. Cr^{6+} iyonunun indirgenmesi ile iki genel ürün türü oluşur: Çözünebilir Cr^{3+} -organik bileşikler veya Cr-hidroksi çökeltileri, $\text{Cr}_1\text{-xFex}(\text{OH})_3$. Bununla birlikte, çözünebilir Cr^{3+} -organik bileşik komplekslerinin oluşma potansiyelleri de vardır. Biyojenik Fe^{2+} , ayrıca Cr^{6+} 'nın indirgenmesinde rol oynar. Cr'nin yükseltgenme basamaklarındaki değişkenlikten dolayı, bu metal, topraklardaki yükseltgenme potansiyeli için standart

spot plaka saha testi (*the standard spot plate field test*) için kullanılır (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).



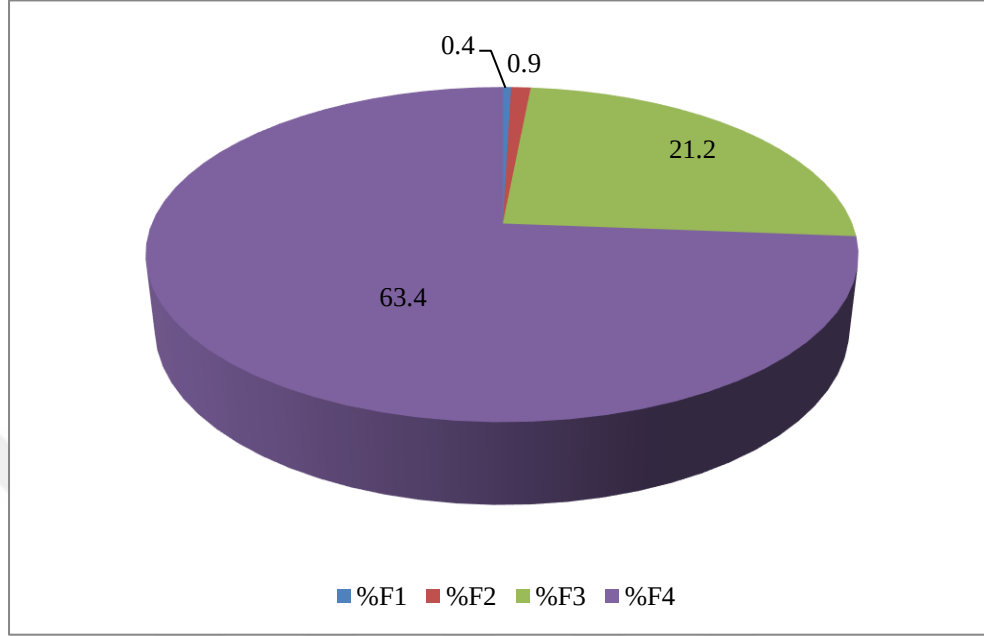
Şekil 4.13 Cr(III) ve Cr(VI)'nın çözünürlüğünün toprak çözeltisindeki pH değerlerine bağlılığı (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007)



Şekil 4.14 (A) Cr(III) türlerinin Cr(OH)_2 ile denge durumunun pH değerlerine bağlılığı (Rai vd.,1986, 1987) (B) Sulu sistemlerde krom türleri için tahmini Eh-pH stabilite alanı (Rai vd.,1989). Eh: Yükseltgenme-indirgenme (redoks) potansiyelidir, Nerst eşitliği ile hesaplanır.

Toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Cr oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Cr yüzde oranları ve konsantrasyonları (parantez içinde) her bir fraksiyon için ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 4.15). **F1:** Değişebilir olan Cr formları ve karbonatlar; %0,4 (0,34 mg/kg). **F2:** İnorganik-bağlı Cr formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); %0,9 (1,2 mg/kg). **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon

(organik madde ve sülfütlere bağlı olan Cr formları); %21,2 (35,5 mg/kg). **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %63,4 (60,7 mg/kg). Toprak örneklerinin her bir fraksiyonundan tayin edilen Cr konsantrasyonları ayrıca Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.15 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Cr oranları

F1 fraksiyonunda Cr: Asidik bölgede sulu faza geçebilen Cr’nin türleri, Cr(III) için $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, Cr(VI) için CrO_4^{2-} iyonlarıdır (Şekil 4.14). F1 çözeltisinin pH değerleri (pH1) Gaziantep toprakları için 3,4-7,3 (ortalama 5,6) aralığında tespit edilmiştir (Tablo 4.11). Bu fraksiyondaki ortalama Cr konsantrasyonları oldukça düşüktür (Tablo 4.12). Çünkü F1 çözeltisi pH değerlerinde Cr’nin çok büyük oranda $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formunda çökmesi beklenir. Gaziantep topraklarının $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ile birlikte $\text{Cr}_2(\text{CO}_3)_3$ türleri olarak *kalsit* minerali üzerinde sorpsiyona uğraması beklenmelidir.

Toprağa Cr(III) eklendiğinde, Cr(III)’ün çözünürlüğü pH 2,5 civarında azalır ve pH 4,5 civarında eklenen Cr(III)’ün neredeyse tamamı çöker. pH 4’ün üzerinde Cr(III)’ün hidrolitik türlerinin oluşumu Şekil 4.13’de gösterilmiştir (Adriano, 2001).

Toprak süspansiyonlarının fraksiyonun $\text{pH}_{1/2,5}$ değerleri incelendiğinde (Bölüm 4.5) bölgede Cr’nin çok büyük oranlarda Cr(III) türünün hakim olduğu söylenebilir. Önemli oranda toprak örneğinin pH değeri 7’den büyüktür. Yukarıda belirtildiği gibi toprak pH değerleri Cr formlarının türünü belirleyen önemli bir etkidir. Aynı

redoks potansiyeli (500 mV) altında, Cr^{3+} pH 5'te baskındır, pH 5-7 arasında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ oluşur ve CrO_4^{2-} pH > 7'de meydana gelir (Şekil 4.13, Şekil 4.14).

Griffin vd. (1977) Cr (III) iyonu için, toprak süspansiyonun pH değerleri arttıkça adsorpsiyonun arttığını bulmuşlardır. Üç değerlikli Cr'nin, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$ veya $\text{Cr}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ gibi türleri asidik çözeltilerde yoğun bir şekilde hidrolize olur. Cr(III)'ün artan pH ile artan adsorpsiyonu, hidrolize uğrayan türlerin katyon değişim reaksiyonlarından dolayıdır. Cr(VI) yaklaşık 30 ile 300 kat Cr(III)'den daha fazla kaolinit veya montmorillonit üzerinde adsorbe olur.

Çevresel koşullar altında Cr(III) polinükleer türleri [örn., $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$], Cr'nin sulu kimyası için de önemli bir rol oynamazlar. Bu türler ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ formuna dönüşebilir. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğü pH 6-12 arasında oldukça düşüktür. Yani içme suyunda Cr için belirlenen üst limit konsantrasyon değeri olan 50 ppb'den daha düşüktür (Rai vd., 1987).

Başka bir katı faz olan $(\text{Cr}, \text{Fe})(\text{OH})_3$; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'ten daha düşük çözünürlüğe sahiptir ve aynı zamanda jeolojik ortamda Cr(III) için önemli bir çözünürlük kontrol edici bileşik olabilir. Buna karşılık, muhtemelen BaCrO_4 haricindeki çoğu Cr(VI) tuzlarının, sıradan çevre koşulları altında nispeten çözünebilir olması beklenir. Rai vd. (1986), $\text{Ba}(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4$ 'ün Cr ile kirlenmiş toprakların oksitlenmesinde Cr(VI) için muhtemel bir çözünürlük kontrol edici faz olduğunu saptamışlardır.

F2 fraksiyonunda Cr: (İnorganik-bağlı Cr formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan)): F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH2 değerleri Gaziantep toprak örnekleri için 2,4-5,7 aralığındadır (Tablo 4.11). Gaziantep için bazı toprak örneklerinin pH2 değerlerinin kısmen yüksek olmasının nedeni, F2 fraksiyonuna geçen CaCO_3 miktarlarıdır. F2 fraksiyonu çözeltilerinden tayin edilen Cu, Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan Cr formlarıdır.

F3 fraksiyonunda Cr: (Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidlere bağlı olan Cr formları)): Bu fraksiyonda tayin edilen Cr'nin büyük oranlarda Cr-OM formunda olması beklenebilir.

OM ve demir oksitler tarafından Cr(III)'ün adsorpsiyonu, bazı topraklarda Cr(III)'ün immobilizasyonu ile açıklanabilir. Çünkü hümitik asitler Cr(III) için yüksek bir afiniteye sahiptirler (Amacher, 1981). Grove ve Ellis (1980a) tarafından yapılan

çalışmada, Cr(III) toprağa eklendiğinde, eklenen Cr'un büyük bir kısmının demir oksitlerle ekstrakte edildiğini tespit ettiler. Bu da Fe oksitlerin Cr için yüksek afiniteye sahip olduğunu desteklemektedir.

Üç değerlikli Cr, OM bileşenleri tarafından özellikle fulvik asit ile kompleksler oluşturabilir (Bartlett ve Kimble, 1976a). $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ile yapılan toprak ekstraksiyonunda, fulvik asit ile topraktan ekstrakte edilen Cr(III) miktarının hümik asit ile çıkarılan Cr(III) miktarlarından çok daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Adriano, 2001).

OM özellikle Cr'nin indirgenmesi ($\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) üzerinde büyük bir çevresel öneme sahiptir. James vd. (1997) ve James (2001) $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ değişim dengesini, toprakta mevcut olan Mn ve organik madde ile salınan bir "tahterevalli" olarak tanımlamışlardır. Burada toprak pH değerleri, mangan oksitin yükseltgene gücüne karşı diğer türlerin (organik bileşikler, Fe ve S bileşikleri gibi) indirgenme gücü arasında ayarlayabilen kontrol edilebilen bir değişken olarak işlev görür. Doğal toprak koşullarında, Cr yükseltgeme potansiyeli Mn-oksit içeriği ile doğrudan ilişkilidir (Kabata-Pendias ve Mukherjee, 2007).

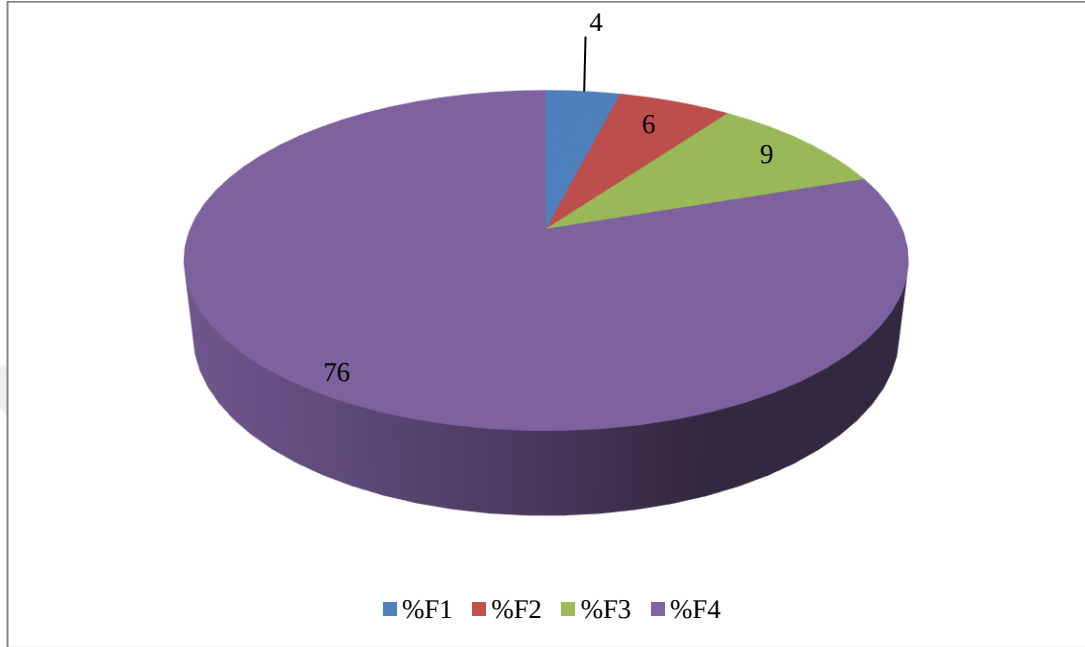
4.4.2.2.7 Çinko

BCR fraksiyonlarındaki Zn konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep topraklarına BCR ardışık ekstraksiyon işleminin uygulanması sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Zn konsantrasyonları ile CaCO_3 , Ca ve K arasında pozitif, Mg arasında negatif doğrusal ilişkiler vardır ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$). F2 fraksiyonundan tayin edilen Zn konsantrasyonları ile Mg arasında negatif doğrusal ilişki vardır ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$). F3 fraksiyonundaki Zn konsantrasyonları ile CaCO_3 ve pH2 arasında pozitif ilişkiler, KDK, Mg, K ve Su değerleri arasında negatif doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p < 0,01$) (Tablo 4.22).

Toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Zn yüzde oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Zn yüzde oranları ve konsantrasyonları her bir fraksiyon için ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 4.16). **F1:** Değişebilir olan Zn formları ve karbonatlar; %4 (1,2 mg/kg). **F2:** İnorganik-bağlı Zn formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde

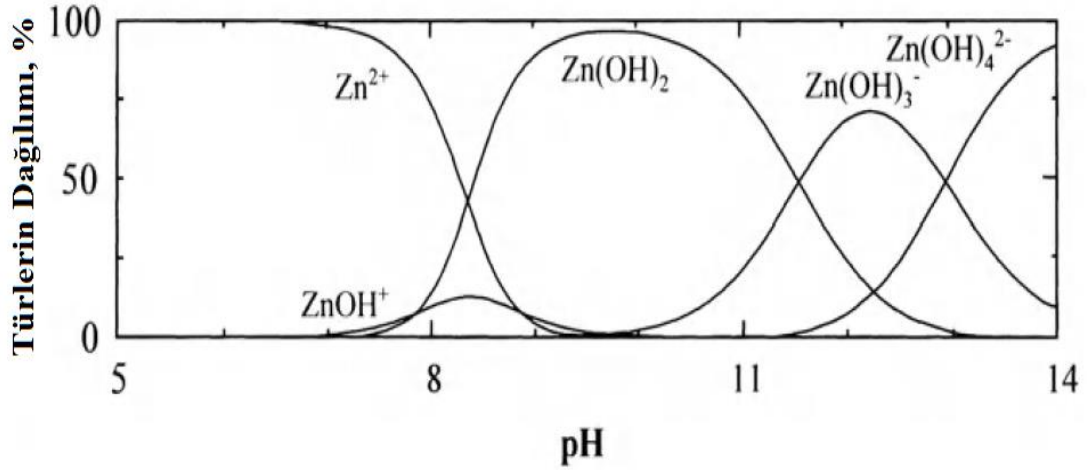
sorplanan); %6,0 (5,6 mg/kg) **F3:** Yükseltgenabilir fraksiyon (organik madde ve sülfütlere bağlı olan Zn formları); %9,0 (12,0 mg/kg). **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %76,0 (69,2 mg/kg). Toprak örneklerinin her bir fraksiyonundan tayin edilen Zn konsantrasyonları Tablo 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.16 Toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Zn oranları

Toprak süspansiyonu sulu ortamına geçen Zn türleri, yani suda çözünebilen ve değiştirilebilir formlardaki çinko, bitkiler için biyoyararlıdır. Diğer formlardaki Zn, kararlı (biyoyararlı değil) ya da bitkiler için yarı kararsızdır. Değiştirilebilir Zn, toprak mineralleri ve organik kolloidler üzerinde oluşan negatif yüklü bölgelere elektrostatik çekim ile bir katyon olarak adsorbe edilir (Adriano, 2001).

Bölgenin toprak süspansiyonu $pH_{1/2,5}$ değerleri farklı seviyelerde (hafif, orta, normal ve şiddetli bazik) baziktir (Tablo 4.11). Gaziantep toprak süspansiyonu pH değerleri 7,4-9,3 (ortalama 8,2) aralığındadır. Asidik bölgede Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$ türleri, bazik bölgede ise $ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3^0$, Zn^{2+} , $ZnSO_4^0$ türleri toprak süspansiyonu çözeltisinde çözülmüş olabilir. Gaziantep topraklarında kalsit mineralinden dolayı $ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3^0$ türlerinin daha etkin olması beklenebilir. $ZnCO_3^0$ ve $ZnSO_4^0$ formları hem iyonik, hem de moleküler halde çözünebilirler. Sulu ortamdaki Zn türlerinin pH ile nasıl değiştiği Şekil 4.17 ‘da görülmektedir.



Şekil 4.17 Çinkonun sulu ortamın pH değerlerine bağlı olarak kimyasal türlerine göre dağılımı (speciation) (Adriano, 2001).

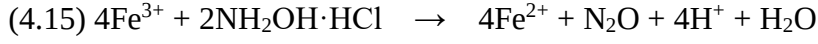
Bu tahminler, herhangi bir metal-hidroksit çökmesinin meydana gelmediği varsayılarak yapılmıştır.

F1 fraksiyonunda Zn: F1 çözelti pH değerleri (pH1), Gaziantep toprak için 3,4-7,3 (ortalama 5,6) aralığındadır (Tablo 4.11).

Sims ve Patrick (1978), değişebilen veya organik formda olan Zn'nun, düşük pH ve Eh değerlerinde, yüksek pH veya Eh değerinden daha fazla miktarda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Aksine, geri kalan formlardaki (oksalat ve çökelti) Zn miktarları, genellikle düşük pH veya Eh'den daha yüksek olarak tespit edilmiştir. Bu durum oksitler ve hidroksitler olarak çöktürülmüş/adsorbe edilmiş Zn'nun, düşük pH'da ve indirgeyici şartlarda çözülmüş olduğunu göstermektedir. Lindsay, (1979) toprak çözeltisinde pH=7,7'nin altındaki değerlerde tahmini baskın Zn türlerinin, Zn^{2+} olduğunu bildirmiştir. pH=7,7'nin üstündeki değerlerde $ZnOH^+$, pH=9.1 üstündeki değerlerde ise çinkonun nötral formu olan $Zn(OH)_2^0$ etkindir (Şekil 4.17). Hamon vd. (1995) rizosferden alınan toprak örneklerinde, Zn'nun organik türler ile oluşturduğu kompleks yapıların muhtemelen hakim olduğunu bildirmişlerdir.

F2 fraksiyonunda Zn: (İnorganik-bağlı Zn formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan): F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH2 değerleri Gaziantep toprak örnekleri için 2,4-5,7 (ortalama 4,9) aralığındadır. Gaziantep toprakları için yüksek pH değerlerine neden olan, F1 fraksiyonundan F2 fraksiyonuna geçen $CaCO_3$ miktarlarıdır. Zn'nun bu fraksiyonun katı fazındaki en önemli formlarından biri

$Zn(OH)_2$ ($K_{sp}=3.10^{-17}$) olması beklenir. Ayrıca, Gaziantep toprakları için bu fraksiyonun katı fazında bulunan $CaCO_3$ minerali üzerine $Zn(OH)_2$ ve $(ZnCO_3)$ ($K_{sp}=5.10^{-11}$) türleri birlikte kuvvetlice sorpsiyona uğrayabilir (tutunabilir). Bu fazda ekstraksiyon çözeltisi olarak hidroksilamin hidroklorür kullanılmıştır. Bir indirgen olan hidroksilamin hidroklorürün ($E^0 = -1,87V$) farklı metal oksitlerini çözme gücü çözelti pH değerlerine oldukça bağlıdır.



Özellikle demir oksit için daha fazla olmak üzere düşük pH değerlerinde reaksiyonların sağa ilerleyişi daha güçlü olacaktır. Yani demirin çözünürlüğü artmış olacaktır. Bu sayede Fe-oksit üzerinde tutunmuş olan Zn türlerinin de çözünürlüğü artar.

F3 fraksiyonunda Zn: (Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfitle bağlı olan Zn): Ortalama pH2 değerleri Gaziantep toprak için 4,9'dur (Tablo 4.11). Bu durum Gaziantep'te yüksek seviyelerde bulunan $CaCO_3$ mineralinden kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla F2 fazı çözeltisine geçmesi beklenebilen Zn formlarının bu çözelti ortamında $Zn(OH)_2$ ve $ZnCO_3$ gibi formlarda *kalsit* minerali üzerinde tekrar sorpsiyona uğramış olabileceği tahmin edilebilir.

Ekstrakte edilebilir Zn, toprağın toplam Zn, OM, kil içeriği ve KDK (Follett ve Lindsay, 1970; John, 1974) değerleri ile pozitif korelasyon gösterirken, serbest $CaCO_3$, toprağın pH değeri ve baz doymuşluğu ile de ters orantılıdır (Adriano, 1986).

Shuman (1979), güneydoğu ABD toprakları için, değiştirilebilir Zn formunun %1-7 aralığında olduğunu rapor etmiştir. Çinko çoğu koloidal fraksiyonlarda aşağıdaki oranlarda dağılım gösterir; kilde %40,4 ve ve alüvyonda (silt) %11,5, geri kalan kısım ise aşağıdaki fraksiyonlardan oluşur; OM bağlı %12, kristal olmayan Fe oksitte %20 ve kumda yaklaşık %12. Çinko çoğu koloidal fraksiyonlarda aşağıdaki oranlarda dağılım gösterir; kilde %40,4 ve ve alüvyonda (silt) %11,5, geri kalan kısım ise aşağıdaki fraksiyonlardan oluşur; OM fraksiyonunda %12, kristal olmayan Fe oksitte %20 ve kumda yaklaşık %12. İnce dokulu topraklarda, diğer fraksiyonlara kıyasla killer çok yüksek miktarda Zn'ya sahiptir, ancak kaba dokulu topraklar da OM fraksiyonu orantılı olarak artan Zn miktarlarını içerir.

Birçok toprak örneğinde F1 fraksiyonunda (yarayırlı veya hareketli) Zn seviyeleri oldukça düşük tespit edildi. Anlamlı sayısal konsantrasyon değerleri elde etmek için F2 ve F3 fazlarındaki Zn konsantrasyonları da kullanıldı. Böylece toprak Zn konsantrasyonu ile bitki Zn konsantrasyonları arasındaki ilişkileri incelemek amacıyla yarıyırlı (F1) ve potansiyel yarıyırlı (F2 ve F3) formlardaki konsantrasyonlar toplandı.

Gaziantep toprakları için toplam (F1+F2) Zn konsantrasyonları ile patlıcan ve biber bitkilerinin tüketilen kısımlarının Zn konsantrasyonları arasında anlamlı doğrusal istatistiksel ilişkiler vardır. Tablo 4.18’de görüldüğü gibi F3 fraksiyonu Zn konsantrasyonu ile patlıcan ve biber’deki Zn konsantrasyonları arasındaki doğrusal ilişkiler daha kuvvetlidir. Aynı fraksiyonlardaki Zn konsantrasyonları ile mısır bitkilerinin tüketilen kısımlarının Zn konsantrasyonları arasında da (%95 güven seviyesinde ($p<0,05$) istatistiksel olarak anlamlı olmasa da) doğrusal bir ilişki vardır.

Tablo 4.18 Gaziantep’ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Zn konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Zn konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Patlıcan		Mısır		Biber	
	Zn(F ₁ F ₂)	ZnF ₃	Zn(F ₁ F ₂)	FeF ₃	Zn(F ₁ F ₂)	ZnF ₃
r	0,289 ^a	0,558 ^b	0,209	0,258	0,329 ^a	0,511 ^b
p	0,029	0,000	0,214	0,140	0,016	0,000
N	57	57	37	34	53	56

a: $p<0,05$, b: $p<0,01$

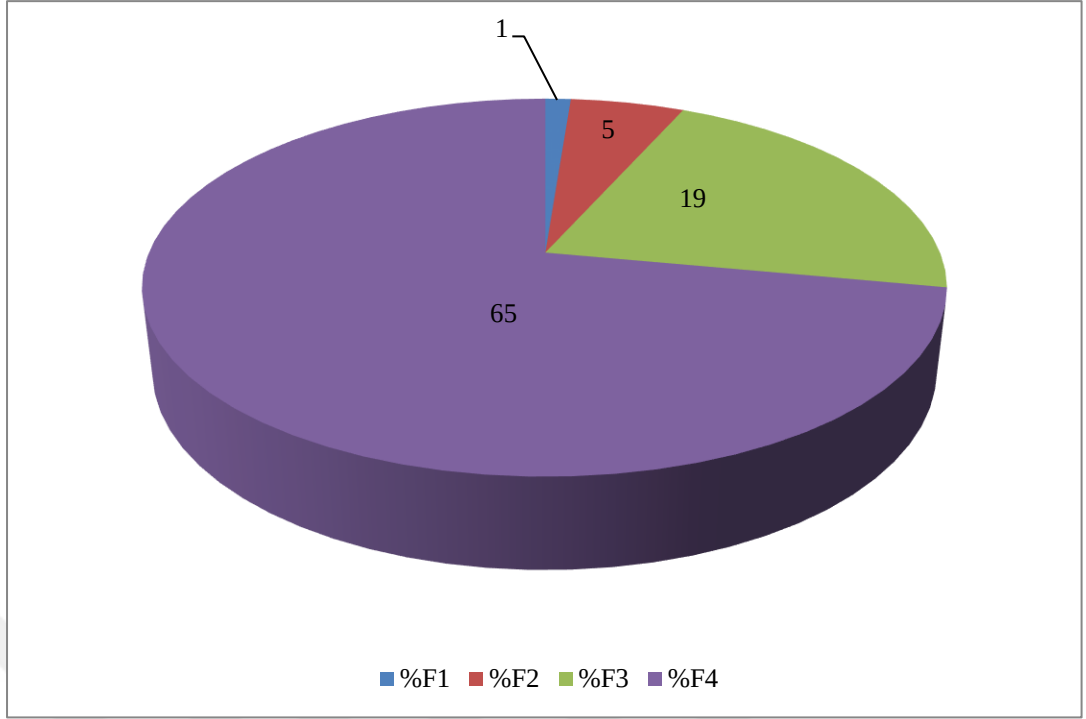
4.4.2.2.8 Nikel

BCR fraksiyonlarındaki Ni konsantrasyonları ile fizikokimyasal özellikler arasındaki ilişkiler

Gaziantep Bölgesi topraklarına uygulanan *BCR ardışık ekstraksiyon prosedürü* sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Ni konsantrasyonları ile OM değerleri arasında negatif doğrusal ilişki vardır ($p<0,05$). F2 fraksiyonundaki Ni konsantrasyonları ile pH, KDK, OM, Mg ve K değerleri arasında pozitif anlamlı doğrusal ilişkiler var iken ($p<0,01$ veya $p<0,05$), CaCO_3 , Ca ve pH2 değerleri arasında azalan ilişkiler saptandı ($p<0,01$). F3 fraksiyonundaki Ni konsantrasyonları ile KDK, Mg ve Su değerleri arasında anlamlı doğrusal ilişkiler ($p<0,01$), CaCO_3 , Ca ve pH3 değerleri ile negatif anlamlı doğrusal ilişkiler vardır ($p<0,01$) (Tablo 4.22).

Toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Ni oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Ni yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı verilmiştir (Şekil 4.18). **F1:** Değişebilir olan Ni formları ve karbonatlar; %1 (1,3 mg/kg). **F2:** İnorganik-bağlı Ni formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); %5 (4,0 mg/kg). **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfütlere bağlı olan Ni formları); %19 (16,4 mg/kg). **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %65 (61,3 mg/kg). Toprak örneklerinin her bir fraksiyonundan tayin edilen Ni konsantrasyonları ayrıca Tablo 4.12’de verilmiştir.

Daha önce belirtildiği gibi Gaziantep toprak pH(1/2.5) değerleri 7,4-9,3 (ortalama 8,2) aralığındadır (Tablo 4.11). Ni’in ekstrakte edilebilirliği asidik ($\text{pH}=5,5$) ve nötr topraklarda ($\text{pH } 7,0$) birbirine yakın veya benzerdir, ancak kireçli toprakta ($\text{pH}=7,7$) oldukça düşüktür. Ni türlerinin asitli toprakların süspansiyonlarında; Ni^{2+} , NiSO_4^0 , NiHPO_4 ve NiHCO_3^+ formlarında, bazik topraklarda ise NiHCO_3^0 , NiHCO_3^+ ve Ni^{2+} formlarında çözünür halde sulu fazda olması beklenir. pH 8’in üzerinde, $\text{Ni}(\text{OH})^+$ ve Ni^{2+} toprak çözeltisinde baskındır. Ancak asitli topraklarda Ni^{2+} , NiSO_4^0 ve NiHPO_4 formları yaygındır. Ni’nin bütün bu formları ve oranları, topraklardaki CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} gibi iyonların seviyelerine bağlı olarak da değişebilir.



Şekil 4.18 Toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile her bir fraksiyona geçen ortalama Ni oranları

Sposito ve Page (1984), özellikle alkali, kireçli topraklarda, Ni türleşmesinde bikarbonatlar (NiHCO_3^+) ve karbonatların (NiCO_3^0) önemini vurgulamışlardır. Gaziantep toprakları yüksek oranlarda kalsit içermektedir. Topraklardaki toplam Ni'nin büyük bir kısmı NiCO_3 ve Ni(OH)_2 formlarının CaCO_3 üzerinde güçlü bir şekilde sorpsiyona uğramış olduğu tahmin edilebilir. Termodinamik hesaplamalara dayanarak, Ni ferrit (NiFe_2O_4) yapısının topraklarda çökelebilen en olası katı faz olduğu rapor edilmiştir (Sadiq ve Enfield, 1984 a,b). Asidik ve indirgeyici koşullar altında, Ni'nin sülfürleri, toprak çözeltisinde Ni'nin çözünürlüğünü kontrol etme potansiyeline sahiptir. GEOCHEM bilgisayar programı kullanılarak, arıtma çamuru ile işlenen bir toprağın toprak çözeltisindeki Ni formları aşağıdaki şekilde tahmin edilmiştir: Çamur tabakasındaki serbest iyonik türler %52,5 oranındadır (%22 inorganik kompleks ve %26,5 organik kompleks formlarda). Çamur tabakasının altındaki mineral topraktaki serbest iyonik türler ise %68 oranındadır (%26,5 inorganik kompleks form ve %6 organik kompleks form) (Emmerich vd., 1982b).

F1 fraksiyonunda Ni: Bu fraksiyon çözeltisine değişebilir Ni türlerinin geçmesi beklenir. Ancak 0,11 M CH_3COOH çözeltisinde bir miktar karbonatlar da

çözünebilir. Gaziantep topraklarında yüksek seviyelerde CaCO_3 bulunmaktadır (Bölüm 4.5.). Ancak toprak örneklerinde çözünmeden katı fazda önemli oranlarda CaCO_3 kaldığı görülmektedir. Gaziantep topraklarının F1 çözelti fraksiyonuna ait pH1 değerlerinin yüksek tayin edilmesinin nedeni katı fazda kalan CaCO_3 miktarlarıdır. F1 çözelti pH değerleri (pH1), Gaziantep toprak için 3,4-7,3 (ortalama 5,6) aralığındadır (Tablo 4.11).

F2 fraksiyonunda Ni: Gaziantep toprak örneklerinin F2 fraksiyonu çözeltilerinin pH2 değerleri 2,4-5,7 (ortalama 4,9) aralığındadır (Tablo 4.11). F2 fraksiyonu çözeltilerinden tayin edilen Ni, Fe-Mn oksitleri üzerinde sorpsiyona uğramış olan Ni formları olduğu tahmin edilmektedir. Gaziantep toprak örneklerinde bu fraksiyonun katı fazında bulunan CaCO_3 ($K_{sp}=3,4 \cdot 10^{-9}$) minerali üzerine, Ni(OH)_2 ($5,5 \cdot 10^{-16}$), NiCO_3 ($K_{sp}=1,4 \cdot 10^{-7}$) ve nikelin çözünürlüğü düşük diğer türlerinin birlikte sorpsiyona uğraması tahmin edilebilir.

F3 fraksiyonunda Ni: (Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidlere bağlı olan Ni)): Bu fraksiyonda tayin edilen Ni türlerinin büyük oranlarda Ni-OM formunda olması beklenir. Gaziantep topraklarından F3 fraksiyonunda tayin edilen nikelin sadece Ni-OM formu olmayıp, değişik seviyelerde NiCO_3 formu da çözünmüş olabilir. Çünkü NiCO_3 'ın çözünürlük sabiti değeri ($K_{sp} = 1,4 \cdot 10^{-7}$) diğer metal karbonatların K_{sp} değerlerine göre büyüktür. Birçok toprak örneği F1 fraksiyonunda yarayışlı veya hareketli olan Ni türleri düşük seviyelerde bulundu. Anlamlı sayısal konsantrasyon değerleri elde etmek için F2 ve F3 fazlarındaki (potansiyel yarayışlı Ni) konsantrasyonları da kullanıldı.

Tablo 4.19'da görüldüğü gibi, Gaziantep topraklarındaki (F1+F2+F3) toplam Ni konsantrasyonları ile hiçbir bitkinin tüketilen kısımlarının Ni konsantrasyonları arasında anlamlı pozitif doğrusal istatistiksel ilişkiler tespit edilemedi.

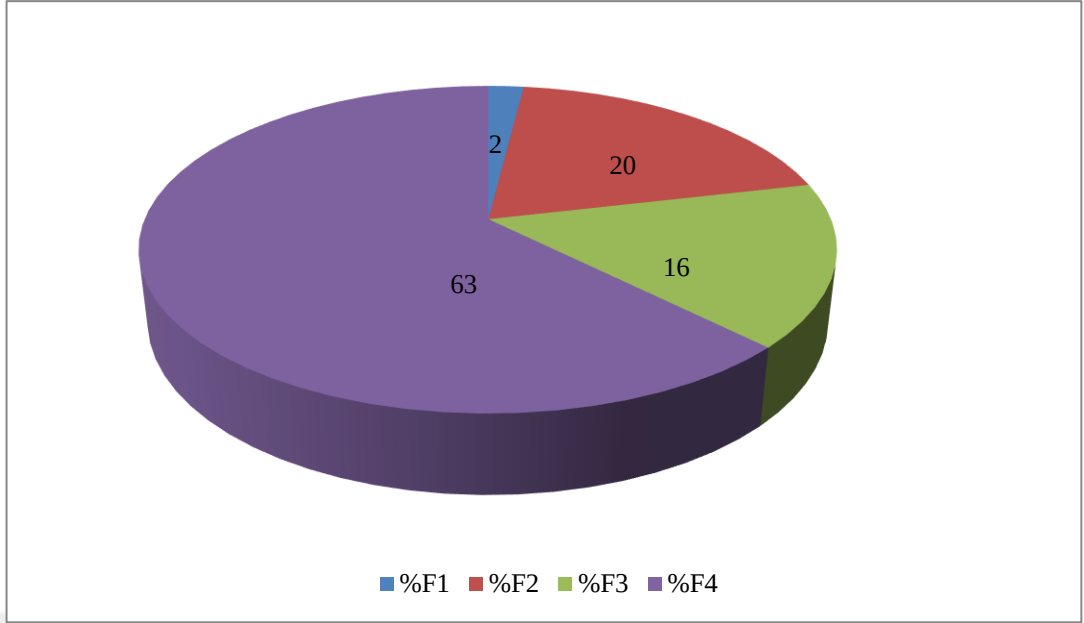
Tablo 4.19 Gaziantep'ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Ni konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Ni konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Patlıcan	Mısır	Biber
	Ni(F₁F₂F₃)	Ni(F₁F₂F₃)	Ni(F₁F₂F₃)
r	-0,034	-	0,021
p	0,803	-	0,877
N	57	-	56

a: $p < 0,05$, b: $p < 0,01$

4.4.2.2.9 Kobalt

BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün Gaziantep topraklarına uygulanması sonucunda F1 fraksiyonundan analiz edilen Co konsantrasyonları ile KDK, Mg, K ve Su değerleri arasında istatistiksel olarak pozitif anlamlı ilişkiler, EC ve pH1 arasında negatif doğrusal ilişkiler ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$) ve F2 fraksiyonundan analiz edilen Co konsantrasyonları ile pH, KDK, OM, Mg, K ve Su arasında istatistiksel olarak doğrusal pozitif ilişkiler, ancak CaCO_3 , EC, Ca ve pH2 değerleri arasında negatif ilişkiler vardır ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$). Ayrıca F3 fraksiyonundaki Co konsantrasyonları ile KDK ve Su değerleri arasında anlamlı negatif doğrusal ilişkiler tespit edildi ($p < 0,05$) (Tablo 4.22).



Şekil 4.19 Toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama Co oranları

Toprak BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanmasıyla dört fraksiyonda tespit edilen Co oranları aşağıda özetlenmiştir. Gaziantep toprak örneklerindeki Co yüzde oranları her bir fraksiyon için ayrı ayrı sırasıyla verilmiştir (Şekil 4.19). **F1:** Değişebilir olan Co formları ve karbonatlar; %2 (0,26 mg/kg). **F2:** İnorganik-bağlı Co formları (özellikle Fe-Mn oksitleri üzerinde sorplanan); %20 (2,5 mg/kg). **F3:** Yükseltgenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfidlere bağlı olan Co formları); %16 (2,9 mg/kg). **F4:** Arta (geriye) kalanlar; %63 (7,7 mg/kg). Toprak örneklerinin her bir fraksiyonundan tayin edilen Co konsantrasyonları ayrıca Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.20 Gaziantep’ten 2017 yılında toplanan bitkilerin tüketilen kısımlarından tayin edilen Co konsantrasyonları ile BCR ardışık ekstraksiyon fraksiyonlarından analiz edilen Co konsantrasyonları arasındaki korelasyonlar

	Pathcan	Mısır	Biber
Gaziantep	Co(F ₁ F ₂ F ₃)	Co(F ₁ F ₂ F ₃)	Co(F ₁ F ₂ F ₃)
r	-0,086	0,252	-0,009
p	0,526	0,138	0,949
N	57	36	53

a: $p < 0,05$, b: $p < 0,01$

Bölgenin çoğu toprak örneğinin F1 fraksiyonunda yarayırlı veya hareketli Co konsantrasyonları oldukça düşük olarak tayin edildi. Anlamalı sayısal konsantrasyon değeri elde etmek için F2 ve F3 fazlarındaki (potansiyel yarayırlı Co) konsantrasyonları da kullanıldı; (F1+F2+F3)

Tablo 4.13’de görüldüğü gibi, Gaziantep toprak (F1+F2+F3) toplam Ni konsantrasyonları ile mısırın ($r = 0,25$) tüketilen kısımlarının Ni konsantrasyonları arasında istatistiksel olarak anlamalı olmasa da pozitif doğrusal bir ilişki vardır.

2016 yılında Gaziantep’te atıksulardan etkilenmiş ve etkilenmemiş zirai alanların değişik noktalarından bitki örnekleri ile birlikte alınan toprak örneklerine BCR-ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile (her bir fraksiyonda ayrı ayrı olarak) tayin edilen ortalama metal konsantrasyonları Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.21 2016 yılında iki bölgenin (kirli-temiz) toprak örneklerine uygulanan ardışık ekstraksiyon yöntemi ile her bir fraksiyondan tayin edilen ortalama metal konsantrasyonları

	Mn					Fe					Cr				
	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT
Temiz ort.	41,4	252	62,6	459	815	0	0,09	0,17	23,6	23,9	0	0,2	11,3	51,1	62,2
Std sapma	17,7	79	27,9	345	381	0	0,11	0,14	4,197	4,26	0	0,8	8,26	9,24	16,1
Kirli ort. (n=125)	47,1	221	54,8	411	734	0	0,07	0,17	22,12	22,5	0,4	0,4	16,5	54,3	71,6
Std sapma	19,5	93	37,7	324	358	0	0,09	0,17	5,56	5,38	2,6	1,6	16,4	18,5	30
	Cu					Co					Ni				
	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT
Temiz ort.	0,8	1,4	2,2	21	25	0,5	4,8	2	6	13,2	0,8	7,3	25,8	64,7	98,4
Std sapma	0,8	1	3,4	5,4	7,7	1,6	4,9	2,3	1,7	5,03	3,3	6,7	13,9	18,1	32,1
Kirli ort. (n=125)	1,2	1,4	2,9	22	27	0,2	2,6	1,5	10	14,7	1,1	6,4	22,7	76,2	106
Std sapma	2,4	1,5	2,8	7,3	9,7	1,2	3,9	2,4	6,5	6,78	3,7	7,8	14,9	26,2	41,8
	Cd					Pb					Zn				
	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT	F1	F2	F3	F4	FT
Temiz ort.	0	0	0,3	0,19	0,52	0,5	1,1	1,2	3,7	6,3	4,2	3,2	3,3	63	73,7
Std sapma	0	0,1	0,3	0,08	0,29	2,1	2,1	2,2	1,4	4,1	5,8	5,3	5,3	12,6	21,3
Kirli ort. (n=125)	0	0	0,2	0,45	0,7	0,2	0,8	1,9	6	8,9	5,4	5,7	6,2	73,1	90,5
Std sapma	0	0,1	0,3	0,41	0,52	1,2	2,7	3,4	4,2	7,2	7,8	14	7,4	22,6	36,7

(ppm; Fe için FT ve DT g/kg). ****Fizikokimyasal parametreler:** Kireç oranı (% CaCO₃ olarak), pH_(1/2.5), EC_{1/2} (µS/cm), KDK (meq Na/100 g örnek), OM (%), Ca (%), Mg (%), K (%) ve su (ml); **su:** bünye tayini için harcanan su miktarı (ml) + bu miktarın %10'unun toplamı. **pH1, pH2, pH3:** BCR ardışık ekstraksiyon yönteminin toprak örneklerine uygulanması sonucu F1, F2, F3 fraksiyonlarının çözeltinin pH değerleri. **DT:** direkt tayin edilen toplam metal konsantrasyonları, **KDK:** Katyon değişim kapasitesi, **OM:** Organik madde ***(R:** Korelasyon katsayısı, **p:** Güven seviyesi veya güven aralığı, bu güven aralığı için **a:** p<0.01 (%99 güven aralığı), **b:** p<0.05(% 95 güven aralığı). **N:** Aralarında korelasyonun incelendiği örnek sayısı)

Tablo 4.22 Gaziantep’te 2017 yılında tarımsal alanlardan bitki örnekleri ile eş zamanlı ve aynı noktalardan toplanan toprak örneklerine BCR-ardışık eksraksiyon prosedürünün uygulanması ile ilk üç fraksiyondan (F1, F2, F3) tayin edilen metal konsantrasyonları ile toprak fizikokimyasal özellikleri** arasındaki istatistiksel ilişkiler*

		CaCO ₃	pH	EC	KDK	OM	Ca	Mg	K	Su	pH ₁	pH ₂	pH ₃	
Mn	F1	R	0,094	-0,071	0,273 ^a	0,047	-0,072	0,212 ^a	-0,094	-0,127	0,118	-0,137	-0,039	-0,053
		p	0,204	0,349	0,000	0,534	0,348	0,004	0,322	0,084	0,118	0,062	0,593	0,469
		N	186	176	176	180	173	179	114	186	178	187	187	188
	F2	R	-0,334 ^a	0,043	-0,015	0,553 ^a	0,185 ^b	-0,411 ^a	0,280 ^a	0,297 ^a	0,434 ^a	-0,411 ^a	-0,584 ^a	-0,459 ^a
		p	0,000	0,558	0,842	0,000	0,012	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
	F3	R	-0,292 ^a	-0,009	0,034	0,446 ^a	0,049	-0,371 ^a	0,422 ^a	0,105	0,292 ^a	-0,279 ^a	-0,430 ^a	-0,381 ^a
		p	0,000	0,903	0,644	0,000	0,510	0,000	0,000	0,144	0,000	0,000	0,000	0,000
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
DT	R	-0,361 ^a	0,054	0,012	0,557 ^a	0,182 ^b	-0,433 ^a	0,439 ^a	0,387 ^a	0,487 ^a	-0,498 ^a	-0,673 ^a	-0,559 ^a	
	p	0,000	0,462	0,876	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
	N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198	
Fe	F1	R	-0,016	-0,080	0,192 ^b	0,151 ^b	-0,140	0,016	0,170	-0,158 ^b	0,162 ^b	-0,057	0,013	-0,067
		p	0,836	0,301	0,012	0,046	0,071	0,831	0,078	0,034	0,033	0,443	0,867	0,369
		N	180	171	171	175	167	173	109	180	173	181	181	182
	F2	R	-0,339 ^a	0,069	-0,004	0,393 ^a	0,190 ^b	-0,389 ^a	0,402 ^a	0,209 ^a	0,274 ^a	-0,486 ^a	-0,637 ^a	-0,430 ^a
		p	0,000	0,357	0,957	0,000	0,011	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,000
		N	194	183	183	188	181	187	117	194	185	195	195	196
	F3	R	-0,391 ^a	-0,088	0,131	0,190 ^a	0,093	-0,371 ^a	0,265 ^a	0,054	0,114	-0,268 ^a	-0,329 ^a	-0,495 ^a

		p	0,000	0,235	0,076	0,009	0,212	0,000	0,004	0,456	0,123	0,000	0,000	0,000
		N	194	183	183	188	181	187	116	194	185	195	195	197
	DT	R	-0,464 ^a	0,033	-0,011	0,555 ^a	0,160 ^b	-0,549 ^a	0,637 ^a	0,428 ^a	0,459 ^a	-0,487 ^a	-0,718 ^a	-0,659 ^a
		p	0,000	0,656	0,877	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		N	195	184	184	189	182	188	117	195	186	196	196	197
Cr	F1	R	-0,126	0,113	-0,175 ^b	0,395 ^a	0,145	-0,175 ^b	0,474 ^a	0,364 ^a	0,314 ^a	-0,429 ^a	-0,322 ^a	-0,218 ^a
		p	0,084	0,132	0,019	0,000	0,053	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
		N	190	179	179	183	177	183	113	190	181	191	191	192
	F2	R	-0,119	-0,016	0,015	-0,223 ^a	-0,073	-0,058	-0,191 ^b	-0,014	-0,257 ^a	0,168 ^b	0,063	0,067
		p	0,097	0,831	0,841	0,002	0,326	0,427	0,039	0,848	0,000	0,019	0,375	0,347
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
	F3	R	-0,199 ^a	-0,100	0,005	0,224 ^a	0,089	-0,233 ^a	0,062	0,090	0,232 ^a	-0,188 ^a	-0,198 ^a	-0,113
		p	0,005	0,176	0,950	0,002	0,229	0,001	0,509	0,210	0,001	0,008	0,005	0,114
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
	DT	R	-0,335 ^a	-0,064	0,002	0,292 ^a	0,157 ^b	-0,349 ^a	0,065	0,231 ^a	0,356 ^a	-0,256 ^a	-0,339 ^a	-0,186 ^a
		p	0,000	0,389	0,980	0,000	0,033	0,000	0,489	0,001	0,000	0,000	0,000	0,009
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
Cu	F1	R	-0,112	-0,005	-0,191 ^b	-0,084	-0,112	-0,184 ^b	0,009	0,070	0,047	0,057	0,011	0,028
		p	0,125	0,947	0,011	0,261	0,139	0,013	0,925	0,343	0,535	0,438	0,880	0,698
		N	188	177	177	181	175	181	112	188	179	189	189	190
	F2	R	-0,294 ^a	-0,142	0,080	-0,055	0,079	-0,310 ^a	-0,017	-0,038	-0,057	-0,071	-0,133	-0,089
		p	0,000	0,054	0,282	0,450	0,286	0,000	0,853	0,596	0,441	0,320	0,064	0,214
		N	195	184	184	188	182	188	116	195	186	196	196	197

Co	F3	R	0,226 ^a	-0,139	-0,010	-0,299 ^a	-0,166 ^b	0,186 ^b	-0,315 ^a	-0,186 ^b	-0,197 ^b	0,267 ^a	0,325 ^a	0,478 ^a
		p	0,003	0,083	0,897	0,000	0,039	0,018	0,002	0,016	0,013	0,000	0,000	0,000
		N	168	157	157	160	155	161	93	167	159	168	168	170
	DT	R	-0,147 ^b	-0,060	-0,055	0,330 ^a	0,117	-0,222 ^a	0,253 ^a	0,292 ^a	0,357 ^a	-0,278 ^a	-0,357 ^a	-0,169 ^b
		p	0,040	0,420	0,458	0,000	0,115	0,002	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,018
		N	196	185	185	189	183	189	117	196	187	197	197	198
	F1	R	0,025	0,135	-0,248 ^a	0,251 ^a	0,016	-0,119	0,386 ^a	0,293 ^a	0,227 ^a	-0,181 ^b	-0,089	-0,077
		p	0,739	0,078	0,001	0,001	0,832	0,114	0,000	0,000	0,003	0,014	0,233	0,297
		N	182	172	172	177	170	177	110	184	174	183	183	184
	F2	R	-0,192 ^a	0,185 ^b	-0,180 ^b	0,230 ^a	0,208 ^a	-0,242 ^a	0,314 ^a	0,350 ^a	0,183 ^b	-0,359 ^a	-0,490 ^a	-0,382 ^a
		p	0,008	0,013	0,015	0,002	0,005	0,001	0,001	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000
		N	191	181	181	186	179	186	117	193	183	192	192	193
	F3	R	0,032	0,070	-0,115	-0,157 ^b	0,115	0,055	-0,068	-0,103	-0,170 ^b	0,205 ^a	0,244 ^a	0,101
		p	0,658	0,346	0,124	0,032	0,126	0,459	0,468	0,156	0,022	0,004	0,001	0,162
		N	191	181	181	186	179	186	116	193	183	192	192	194
	DT	R	-0,206 ^a	0,230 ^a	-0,330 ^a	0,406 ^a	0,194 ^a	-0,380 ^a	0,519 ^a	0,552 ^a	0,354 ^a	-0,475 ^a	-0,570 ^a	-0,511 ^a
		p	0,004	0,002	0,000	0,000	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
		N	194	184	184	188	181	187	116	194	186	195	195	196
Ni	F1	R	0,036	0,150	-0,132	0,023	-0,159 ^b	-0,011	0,159	-0,045	0,087	-0,087	-0,082	-0,030
		p	0,637	0,052	0,088	0,766	0,040	0,890	0,099	0,549	0,257	0,249	0,276	0,691
		N	177	168	168	172	166	172	109	179	170	177	177	178
	F2	R	-0,346 ^a	0,162 ^b	-0,141	0,293 ^a	0,149 ^b	-0,376 ^a	0,399 ^a	0,144 ^b	0,132	-0,316 ^a	-0,515 ^a	-0,484 ^a
		p	0,000	0,030	0,059	0,000	0,046	0,000	0,000	0,046	0,075	0,000	0,000	0,000

	N	191	181	181	186	180	186	116	193	183	192	192	193
F3	R	-0,541 ^a	0,066	-0,015	0,605 ^a	0,089	-0,650 ^a	0,574 ^a	0,219 ^a	0,460 ^a	-0,494 ^a	-0,760 ^a	-0,709 ^a
	p	0,000	0,377	0,840	0,000	0,234	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
	N	190	180	180	185	179	185	115	192	182	191	191	193
DT	R	-0,315 ^a	0,101	-0,122	0,363 ^a	0,053	-0,393 ^a	0,455 ^a	0,165 ^b	0,196 ^a	-0,286 ^a	-0,480 ^a	-0,379 ^a
	p	0,000	0,173	0,101	0,000	0,482	0,000	0,000	0,022	0,007	0,000	0,000	0,000
	N	193	183	183	187	181	186	115	193	185	194	194	195
Cd F1	R	0,076	-0,030	0,006	-0,039	-0,180 ^b	0,042	-0,212 ^b	0,018	-0,042	0,156 ^b	0,026	0,080
	p	0,300	0,693	0,938	0,602	0,017	0,571	0,025	0,803	0,578	0,031	0,719	0,273
	N	189	179	179	183	176	182	112	189	181	190	190	191
F2	R	0,002	-0,126	0,150 ^b	-0,158 ^b	0,022	0,055	-0,493 ^a	-0,140	-0,073	0,253 ^a	0,170 ^b	0,200 ^a
	p	0,974	0,091	0,045	0,032	0,775	0,461	0,000	0,054	0,331	0,000	0,019	0,005
	N	190	180	180	184	177	183	112	190	182	191	191	192
F3	R	-0,310 ^a	-0,047	0,050	-0,150 ^b	-0,033	-0,317 ^a	-0,081	-0,151 ^b	-0,101	0,162 ^b	-0,047	-0,052
	p	0,000	0,533	0,506	0,044	0,664	0,000	0,395	0,039	0,176	0,026	0,521	0,472
	N	188	178	178	182	175	181	111	188	180	189	189	191
DT	R	0,059	-0,122	0,110	-0,179 ^b	-0,045	0,126	-0,525 ^a	-0,020	-0,021	0,241 ^a	0,217 ^a	0,285 ^a
	p	0,421	0,105	0,144	0,016	0,560	0,091	0,000	0,783	0,780	0,001	0,003	0,000
	N	187	177	177	181	174	180	109	187	179	188	188	189
Pb F1	R	0,072	-0,183 ^b	0,072	0,034	-0,048	0,048	-0,221 ^b	-0,009	-0,074	0,012	0,071	-0,002
	p	0,332	0,015	0,345	0,656	0,532	0,522	0,018	0,899	0,332	0,868	0,340	0,973
	N	184	174	174	179	172	179	114	186	176	185	185	186
F2	R	-0,080	-0,132	0,043	-0,015	0,107	-0,069	-0,262 ^a	0,172 ^b	0,093	0,027	0,013	0,010

	p	0,270	0,076	0,560	0,835	0,153	0,351	0,004	0,017	0,209	0,706	0,853	0,892
	N	192	182	182	187	180	187	117	194	184	193	193	194
F3	R	-0,097	-0,267 ^a	0,240 ^a	-0,011	0,008	-0,067	-0,277 ^a	-0,189 ^a	0,013	0,048	0,018	-0,015
	p	0,181	0,000	0,001	0,880	0,920	0,364	0,003	0,009	0,858	0,510	0,802	0,832
	N	191	181	181	186	179	186	116	193	183	192	192	193
DT	R	-0,084	-0,251 ^a	0,147 ^b	0,113	0,110	-0,089	-0,338 ^a	0,101	0,103	-0,109	-0,046	0,032
	p	0,247	0,001	0,047	0,122	0,142	0,225	0,000	0,161	0,164	0,132	0,528	0,655
	N	193	183	183	187	180	186	115	193	185	194	194	195
Zn F1	R	0,212 ^a	-0,044	0,032	-0,069	-0,068	0,219 ^a	-0,293 ^a	0,185 ^b	0,047	-0,062	0,105	0,218 ^a
	p	0,004	0,563	0,672	0,354	0,374	0,003	0,002	0,011	0,530	0,397	0,150	0,003
	N	187	178	178	182	174	181	113	188	180	188	188	189
F2	R	0,026	-0,112	0,134	0,013	0,036	0,083	-0,379 ^a	-0,084	-0,032	-0,046	0,011	0,160 ^b
	p	0,725	0,135	0,074	0,863	0,631	0,266	0,000	0,247	0,673	0,529	0,885	0,028
	N	188	179	179	184	176	183	114	190	181	189	189	190
F3	R	0,391 ^a	-0,093	0,063	-0,267 ^a	-0,107	0,438 ^a	-0,394 ^a	-0,221 ^a	-0,217 ^a	0,290 ^a	0,483 ^a	0,577 ^a
	p	0,000	0,213	0,397	0,000	0,155	0,000	0,000	0,002	0,003	0,000	0,000	0,000
	N	191	181	181	186	179	186	116	193	183	192	192	194
DT	R	0,089	-0,040	0,050	0,402 ^a	0,000	0,008	0,119	0,172 ^b	0,351 ^a	-0,308 ^a	-0,210 ^a	-0,046
	p	0,220	0,589	0,499	0,000	0,998	0,916	0,201	0,017	0,000	0,000	0,003	0,527
	N	192	182	182	187	180	187	117	194	184	193	193	194

4.4.3 Tekli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Toprak Örneklerine Uygulanması

Tekli ekstraksiyon işlemleri genellikle topraklarda aşağıdaki amaçlar için yapılır; (a) Eser elementlerin canlılar için yararlı (veya hareketli) türlerinin konsantrasyonunu tespit etmek, (b) Bitkiler için ağır metallerin olası fitotoksik seviyesini tespit etmek, (c) Bitki beslenmesinde eser elementlerin olası eksikliğini saptamak. Buradan elde edilecek bilgilerden toprak, su, yeraltı suları gibi çevresel koşulların sağlığı ve antropojenik faktörlerden etkilenme durumları hakkında bilgiler üretilebilir. Fakat her elementin bitkideki yararlı form ve konsantrasyonu değişik tekli ekstraksiyon prosedürleriyle elde edilen sonuçları birbirinden farklı olduğu için, bir prosedürden elde edilen sonuçlar ne diğer sonuçlarla karşılaştırılabilir, ne de dünyanın diğer toprakları için geçerli yöntem olabilir. Toprakta eser elementlerin sadece küçük bir kısmı bitkiler için gereklidir. Eser elementlerin mobilitesi ve availabilitesi (elde edilebilirliği) ve formları, toprak fizikokimyasal özelliklerine oldukça bağlıdır. Onun için tekli ekstraksiyon işlemlerinin sonuçlarının ardışık ekstraksiyon işlemleriyle desteklenmesi gerekir. Bu anlamda ardışık ekstraksiyon işlemleri tekli ekstraksiyon işlemlerini destekleyici olabilir.

Çeşitli tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak ekstrakte edilebilen metal formu konsantrasyonları tayin edildi. Bu amaçla kullanılan ekstraksiyon çözeltileri ve ekstraksiyon işlemlerinin detayları aşağıda verildi.

Aşağıdaki çözeltiler 2016 yılında toplanan 25 Gaziantep toprak örneğine uygulanmıştır. Toprak örneklerinin boyutu <100 mesh'dir. Bütün tekli ekstraksiyon işlemlerinden sonra örnekler santrifüjlenerek ayrılan çözeltilerin pH değerleri tespit edildi (Tablo 4.23). Amaç, metal iyonlarının toprakta bulunabilen formlarının tespitinde yardımcı olmasıdır. Tekli ekstraksiyon için bölgeden toplanan toprak örneklerinin alındığı noktalara ait jeolojik haritaları Şekil 3.3'de verilmiştir. Her bir toprak örneğine ait XRD mineralojik analizleri sonuçları Tablo A.2-Şekil A.1'de özetlenmiştir. 2016 yılında Gaziantep'te toplanan bazı toprak örneklerine değişik tekli ekstraksiyon çözeltileri uygulandı. Toprak örneklerinden her bir çözelti ortamına geçen ortalama eser element konsantrasyonları ve yüzde oranları hesaplandı (Tablo 4.23). Toprak örneklerine ekstraksiyon işlemlerinin uygulanmasından sonra katı-sıvı fazları santrifüjlenerek ayrıldı. Berrak sıvı fazdan eser elementlerin analizleri yapıldı ve çözeltilerin pH değerleri tayin edildi. Ekstraklayıcı olarak aşağıdaki çözeltiler kullanıldı: 1 N HCl, 0,05 M EDTA (pH=7),

0,005 M DTPA (pH=7,3), 0,01 M CaCl₂, 0,01 M CaCl₂/0,005 M DTPA (pH=7,3) 1 M NaOAc/HOAc; (pH=5), 1 M NH₄OAc (pH=7), 0,43 M CH₃COOH ve su ekstraksiyonu.



Tablo 4.23 Toprak örneklerinden eser elementlerin ekstraksiyonu için kullanılan farklı ekstraktantların etkinliklerinin karşılaştırılması

Bölge	Ekstraktant	pH	Mn	Fe	Cr	Cu	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
			mg/kg								
Gaziantep	BCR		54,2	5,62	0	1,71	0,7	2,42	0	0,77	2,46
	1 M HCl	<1	273	697	5,99	7,31	4,81	15,7	0,3	5,2	24,5
	0,43 M HOAc	5,51	51	0,79	0,6	0,44	0,27	1,79	0,06	0,29	5,98
	0,05 M EDTA (pH 7)	8,05	166	25,7	0,98	7,67	2,72	6,94	0,11	3,58	
	0,005 M DTPA (pH=7,3)	7,77	58,4	13,2	0	4,57	0	3,76	0,07	2,53	
	0,005 M DTPA-CaCl ₂ (pH=7,3)	7,59	37,9	8,34	0,12	3,31	0	2,75	0,11	1,22	
	1 M NaOAc/HOAc tamponu (pH=5)	5,79	38,8	43,9	0,27	0,21	0	1,17	0,03	0,12	
	1 M NH ₄ OAc (pH=7)	7,43	12,3	1,22	0,21	0,16	0,21	0,26	0	0	
	0,01 M CaCl ₂	7,19	1,14	0,08	0	0,02	0	0,06	0	0	
	Su ekstraksiyonu	7,57	0,59	2,59	0	0,05	0	0,18	0	0	
Bölge	Ekstraktant	pH	Mn	Fe	Cr	Cu	Co	Ni	Cd	Pb	Zn
			%								
Gaziantep	BCR		8,87	0	0	4,32	4,41	1,5	0	6,68	2,42
	1 M HCl	<1	38,8	2,33	5,82	20,7	43,2	13,2	54,8	62,5	26
	0,43 M HOAc	5,51	8,45	0	0,76	1,42	2,82	1,63	11,2	5,18	
	0,05 M EDTA (pH 7)	8,05	23,9	0,09	1,16	21,6	24,2	6,17	18,6	44,3	
	0,005 M DTPA (pH=7,3)	7,77	9,26	0,06	0	12,8	0	3,56	10,6	41,6	
	0,005 M DTPA-CaCl ₂ (pH=7,3)	7,59	6,32	0,04	0,18	9,16	0	2,65	19,8	20,5	
	1 M NaOAc/HOAc tamponu (pH=5)	5,79	6,45	0,25	0,35	0,54	0	1,02	5,68	1,96	
	1 M NH ₄ OAc (pH=7)	7,43	2,05	0	0,22	0,4	2,87	0,33	0	0	
	0,01 M CaCl ₂	7,19	0,21	0	0	0,03	0	0,04	0	0	
	Su ekstraksiyonu	7,57	0,1	0,01	0	0,1	0	0,19	0	0	

4.5 Toprak Örneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

2017 yılı toprak örneklerinin tayin edilen kasyon değişim kapasitesi (KDK, meq Na/100 g toprak), organik madde miktarı (OM, %), kireç oranı (% CaCO₃), pH, elektriksel iletkenlik (EC, µS/cm) ve tekstür bünyesi gibi fizikokimyasal özellikleri incelenmiş sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.5.1 Kireç (CaCO₃) Oranı

Toprak örneklerinin analizi sonucunda 2016-2017 yılı Gaziantep topraklarının zengin kireçli ve marn toprağı yapısına sahip olduğu tespit edildi (Tablo 4.24-4.25).

Tablo 4.24 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin kireç (CaCO₃) oranına göre sınıflandırılması

Toplam kireç (CaCO ₃ %)	Sınıflandırma Sayısı	Örnek	Yüzde (%)
<1	Pek az kireçli	1	0,8
1-3	Az kireçli	1	0,8
3-5	Orta kireçli	1	0,8
>5	Zengin kireçli	62	50,4
>35	Marn toprağı	58	47,2

Tablo 4.25 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin kireç (CaCO₃) oranına göre sınıflandırılması

Toplam kireç (CaCO ₃ %)	Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
<1	Pek az kireçli	0	0
1-3	Az kireçli	2	1,1
3-5	Orta kireçli	2	1,1
>5	Zengin kireçli	100	52,6
>35	Marn toprağı	86	45,2

4.5.2 Toprak Reaksiyonu (pH)

pH ve iletkenlik ölçümleri, tekstür analizi için hazırlanan süspansiyonlarla 18-20 °C sıcaklık aralığında yapıldı. Tayin edilen pH değerlerine göre, 2016 yılında yapılan analizlerde Gaziantep topraklarının büyük bir kısmının hafif alkali, bir kısmının orta alkali ve çok az bir kısmının da çok hafif alkali özelliklere sahip olduğu; 2017 yılında yapılan analizlerde ise toprakların bir kısmının hafif alkali ve şiddetli alkali özelliğe sahip olduğu, büyük bir kısmının ise; orta alkali olduğu tespit edildi. (Tablo 4.26-4.27).

Tablo 4.26 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin pH değerlerine göre sınıflandırılması

Toprak Reaksiyonu (pH)	Sınıflandırma Sayısı	Örnek	Yüzde (%)
< 4,5	Pek çok şiddetli asit	0	0
4,6-5,0	Çok şiddetli asit	0	0
5,1-5,5	Şiddetli asit	0	0
5,6-6,0	Orta şiddetli asit	0	0
6,1-6,5	Hafif asit	0	0
6,6-6,9	Çok hafif asit	0	0
7,0	Nötr	0	0
7,1-7,3	Çok hafif alkali	9	(7,3%)
7,4-7,8	Hafif alkali	90	(73,2%)
7,9-8,4	Orta alkali	24	(19,5%)
8,5-9,0	Şiddetli alkali	0	0
> 9,1	Çok şiddetli alkali	0	0

Tablo 4.27 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin pH değerlerine göre sınıflandırılması

Toprak Reaksiyonu (pH)	Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
< 4,5	Pek çok şiddetli asit	0	0
4,6-5,0	Çok şiddetli asit	0	0
5,1-5,5	Şiddetli asit	0	0
5,6-6,0	Orta şiddetli asit	0	0
6,1-6,5	Hafif asit	0	0
6,6-6,9	Çok hafif asit	0	0
7,0	Nötr	0	0
7,1-7,3	Çok hafif alkali	1	0,6
7,4-7,8	Hafif alkali	30	16,7
7,9-8,4	Orta alkali	107	59,4
8,5-9,0	Şiddetli alkali	40	22,2
> 9,1	Çok şiddetli alkali	2	1,1

4.5.3 İletkenlik

Bitkilerin topraktaki tuz miktarına göre verimlilikleri değişmektedir. USDA standartları (USDA Soil Quality Test Kit Guide, 1999) ile yapılan sınıflandırmaya göre çok az tuz miktarı bitkiler için ihmal edilebilir düzeydedir. Az tuzlu topraklarda tuza çok hassas bitkilerin verimleri düşebilir, tuzlu topraklarda birçok bitkinin verimi düşer, çok tuzlu topraklarda ancak tuza dayanıklı bitkiler normal verim verebilir ve aşırı tuzlu topraklarda ise sadece tuza dayanıklı az sayıda bitki ürün verebilir.

Bölgede bitkilerle eş zamanlı olarak alınan bütün toprak örnekleri iletkenlik değerlerine göre sınıflandırıldı. Sonuçlara göre, 2016 yılı Gaziantep topraklarının büyük kısmının tuzlu-çok tuzlu sınıfında olduğu görülmektedir. 2017 yılında ise Gaziantep topraklarının büyük bir kısmının 2016 yılına kıyasla çok az tuzlu sınıfında olduğu görülmektedir (Tablo 4.28-4.29).

Tablo 4.28 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Sınıflandırma Sayısı	Örnek	Yüzde (%)
0-980	Çok az tuzlu	9	7,3
980-1710	Az tuzlu	19	15,4
1710-3160	Tuzlu	40	32,5
3160-6070	Çok tuzlu	42	34,1
6070<	Aşırı tuzlu	13	10,6

Tablo 4.29 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin iletkenlik değerlerine göre sınıflandırılması

İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
0-980	Çok az tuzlu	110	61,1
980-1710	Az tuzlu	34	18,9
1710-3160	Tuzlu	17	9,4
3160-6070	Çok tuzlu	16	8,9
>6070	Aşırı tuzlu	3	1,7

4.5.4 Organik Madde (OM)

Bölgede bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde yüzdesi Tablo 4.30 ve Tablo 4.31’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre; 2016-2017 yılı Gaziantep topraklarının büyük bir kısmının zengin, bir kısmının ise orta-fakir ve çok fakir organik madde miktarına sahip olduğu görülmektedir. (Tablo 4.30-4.31). Ancak bölgede örnekler dere veya nehir yataklarına çok yakın ve eğimi daha düşük noktalardan alındı. Bu yüzden bölgelerin genel yapısına göre örnekleme noktalarındaki toprakların organik madde miktarlarının yüksek olması beklenmelidir. Bu durum alanda gözle farkedilir şekildeydi.

Tablo 4.30 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde yüzdesi.

OM (%)	Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
<0,5	Çok fakir	8	13,8
0,5-1	Fakir	12	20,7
1-2	Orta	17	29,3
2-5	Zengin	21	36,2
5-10	Çok zengin	0	0
10-20	Pek çok zengin	0	0
20-25	Organik topraklar	0	0
>50	Turba	0	0

Tablo 4.31 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin organik madde yüzdesi.

OM (%)	Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
<0,5	Çok fakir	13	7,1
0,5-1	Fakir	27	14,8
1-2	Orta	46	25,1
2-5	Zengin	97	53
5-10	Çok zengin	0	0
10-20	Pek çok zengin	0	0
20-25	Organik topraklar	0	0
>50	Turba	0	0

4.5.5 Toprak Tekstürü (Toprağın cinsi; Bünyesi)

Toprağın tekstürü kum, toz ve kil tane boyutu sınıflarının karışma oranlarına göre toprağın tanecik özelliğini ifade eden bir durumdur. Başka bir deyişle tekstür, topraktaki tane büyüklüğü dağılımının ifadesidir. Topraklar kumlu, tınlı ve killi olmak üzere kabaca üç tekstür sınıfına ayrılır. Bölgede bitkilerle eş zamanlı olarak alınan bütün toprak örnekleri tekstür yapılarına göre sınıflandırıldı. 2016-2017 yılı Gaziantep topraklarının tınlı ve killi-tınlı olduğu Tablo'da görülmektedir. (Tablo 4.32-4.33).

Tablo 4.32 2016 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin tekstürüne göre sınıflandırılması

Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
Killi	1	0,81
Killi tınlı	61	49,59
Kumlu	1	0,81
Tınlı	60	48,78

Tablo 4.33 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan toprak örneklerinin tekstürüne göre sınıflandırılması

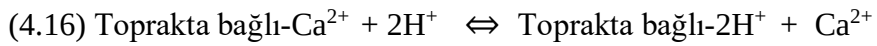
Sınıflandırma	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
Killi	10	5,5
Ağır Killi	0	0
Killi tınlı	149	82,3
Kumlu	0	0
Tınlı	22	12,2

4.5.6 Katyon Değişim Kapasitesi (KDK) (meq Na⁺/100 g toprak olarak)

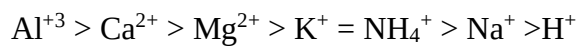
Katyon değişimi toprağın yüzeyinde besin elementlerini tutabilme yeteneğidir. Bu özellik besin elementlerinin kök bölgesinden yıkanmasını önlemektedir.

Katyon değişiminin yüksek olması toprağın verimliliğinin yüksek olduğu anlamına gelir. Zira tutunan bu besin elementleri toprak çözeltisine geçtiği vakit bitkilere yararışlı hale dönüşürler.

Toprak çözeltisindeki bir katyonun konsantrasyonunun negatif yüklü kolloidlerin (kil ve organik madde) yüzeyinde bulunan katyonlar ile yer değiştirmesi olayıdır.



Katyonların hidrate çapı arttıkça iyonların toprağa tutunma gücü zayıflar. Aşağıda bazı iyonların toprakta tutunma gücü bakımından güçlüden zayıfa doğru sıralanması verilmiştir.



Tablo 4.34 2017 yılında Gaziantep Bölgesinde bitkilerle eş zamanlı olarak alınan bütün toprak örneklerinin katyon değişim kapasitesi (KDK) değerlerine göre sınıflandırılması

Toprak yapısı	KDK Sınırları (meg/100 gr toprak)	Örnek Sayısı	Yüzde (%)
Kumlu	1-5	1	0,5
İnce kumlu	5-10	2	1,1
Tınlı	10-15	4	2,1
Killi tınlı	15-30	47	25,3
Killi	>30	132	71

Kumca zengin topraklar “düşük”, kil ve humusça zengin topraklar ise “yüksek” katyon değişim kapasitesine sahiptirler. Buna göre Gaziantep toprakları da kil ve humus yönünden zengin oldukları için yüksek katyon değişim kapasitesine sahiptir. Ayrıca *kalsit* minerali Gaziantep topraklarının KDK değerlerinin yüksek olmasına neden olan diğer bir faktördür (Tablo 4.34).

BÖLÜM V

SONUÇ VE ÖNERİLER

Çevre örneklerini etkileyen kimyasal kirleticiler ve bunların kaynakları oldukça çeşitlidir. Neredeyse her gün yeni kimyasal kirleticiler üretilmektedir. Organik kirleticilerin toprak ortamındaki ömürleri sınırlı iken, metal türleri toprakta sürekli kalır. Onun için en tehlikeli kimyasal kirleticilerin başında toksik metaller gelmektedir. Bunlardan bazıları belirli seviyelerin üzerinde toksik etki gösterir, bazıları ise düşük seviyelerde bile toksik etkiler gösterebilir. Co ve Se gibi diğer bazı eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir, fakat bu elementler insan ve hayvanlar için gereklidir. Pb, Cd, As, Cr, Ni, Hg, Be, Cr (VI) ve Tl gibi kanserojen ve/veya toksik metallerin gıda örneklerinde müsaade edilen sınır konsantrasyonları ppb (ng/g) düzeyleri civarındadır.

Topraklar genelde eser element (veya ağır metal) iyonları gibi kimyasal kirleticiler için çok güçlü tutucu (sorplayıcı) faktörlere sahiptir. Bu nedenle toprakların mineralojik yapısı ve diğer fizikokimyasal özellikleri (pH, KDK, OM seviyesi, kireç oranı ve iletkenlik gibi) ağır metallerin çevresel döngüsünde önemli bir rol oynarlar. Onun için metal türlerinin bitkiler için yarayışlı veya çevre faktörleri için ekotoksit olabilen form ve seviyeleri toprağın fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır. Topraktaki antropojenik veya doğal kaynaklı metal türlerinin yarayışlılığı veya toksitesinin kontrol edilmesi günümüzde gittikçe önemi artan bir konudur.

Ağır metal kirleticilerinin toprak bileşenlerindeki sorpsiyon/desorpsiyon mekanizmaları birçok kimyasal etkileşimi içeren karmaşık olaylar bütünüdür. Kimyasal kirleticilerin toprak ortamında zararsız hale getirilmesi süreçlerinin tümü *doğal remediasyon* olarak adlandırılır. Doğal remediasyon günümüzde önemi gittikçe artan bir konu olup, önümüzdeki yıllarda daha da artması beklenebilir. Belki organik türler için *doğal çürümeyi*, ağır metaller gibi inorganik türler için *doğal dönüşüm* şeklinde kısaca tanımlayabiliriz. US EPA'nın tanımına göre **doğal**

remediasyon; doğal çevre şartları altında ve insanın müdahalesi olmadan toprak ve yeraltı suyu ortamındaki kirleticilerin kütlesinin, toksisitesinin, hareketliliğinin, hacminin veya konsantrasyonunun azaltılması için oluşan bütün fiziksel, kimyasal veya biyolojik süreçlerin toplamıdır.

Topraktaki antropojenik veya doğal kaynaklı metal türlerinin yararışlılığı veya toksitesinin kontrol edilmesi günümüzde gittikçe önemi artan bir konudur. Çalışmamızda (a) BCR ve tekli ekstraksiyon sonuçları, (b) tekli ekstraksiyon sonuçları, (c) toprak fizikokimyasal özellikleri ve (d) toprakların XRD mineralojik analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, bölge topraklarına atık sularla deşarj edilen ağır metal türlerinin oldukça yüksek oranlarda doğal remediasyona uğrayabileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmamız için doğal remediasyon, sulu fazdaki metal türlerinin toprak bileşenlerinde çözünmeyen formlara dönüşmesi şeklinde özetlenebilir (Şekil4.20).



Şekil 4.20 Doğal remediasyon (doğadan doğaya): Sulu fazda bulunan metal türlerinin doğal remediasyona uğraması (veya toprak bileşenlerinde çözünmeyen formlara dönüşmesi)

Çalışmamızda kimyasal kirleticilerin (ağır metal) bölgenin çevresel faktörleri üzerindeki etkilerini anlamak için ilk olarak toprak fizikokimyasal yapısı ve toprakların genel mineralojik yapısı araştırıldı. Aşağıda Gaziantep topraklarının genel fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri özetlenmiştir.

Toprak tekstürü bakımından, Gaziantep topraklarının çoğunluğu *tınlı* ve *killi-tınlı* sınıfına girmektedir. Gaziantep topraklarının *zengin kireçli* ve *marn toprağı* yapısına sahip oldu tespit edildi. İletkenlik değerlerine göre, Gaziantep topraklarının büyük kısmının *tuzlu* ve *çok tuzlu* sınıfında olduğu belirlendi.

Organik madde miktarına göre, Gaziantep topraklarının bir kısmının fakir, bir kısmının orta derecede ve önemli kısmının zengin organik madde miktarına sahip olduğu tespit edildi. Ancak bölgede örnekler dere veya nehir yataklarına çok yakın ve eğimi daha düşük noktalardan alındı. Bu yüzden bölgenin genel yapısına göre örnekleme noktalarındaki toprakların organik madde miktarlarının yüksek olması beklenmelidir. Bu durum alanda gözle fark edilir şekildeydi.

pH değerlerine göre, Gaziantep topraklarının genellikle *hafif alkali* ve *orta alkali* olduğu tespit edildi.

Çalışma bölgesinin toprak örneklerinin mineralojik yapısını anlamak için XRD mineralojik analizleri yapıldı. Yapılan kireç tayinleri de XDR analiz sonuçlarını desteklemektedir. Topraklarda kireç oranı (% CaCO_3 olarak) ortalama %37 olarak tayin edildi. Gaziantep topraklarının büyük çoğunluğu ‘çok kireçli’ veya ‘marn’ sınıfı topraklarıdır. Diğer mineraller ise *kuvars*, *zeolit*, *mika*, *bentonit* ve *anordit*’dir. Eser element iyonlarının topraklardaki akıbetini ve sorpsiyon/desorpsiyon olaylarını daha iyi anlamak için toprak örneklerinin pH, KDK, OM seviyesi, kireç oranı ve iletkenlik gibi fizikokimyasal özellikleri tayin edildi.

Gaziantep Bölgesi’nin az sayıda da olsa bazı bölgelerinin topraklarının tuzluluk sorunu ile karşılaşabileceği tespit edildi. Gaziantep Bölgesi topraklarının %80’i *çok az tuzlu* (0-980 $\mu\text{S/cm}$) veya *az tuzlu* (980-1710 $\mu\text{S/cm}$) sınıfında olduğu tespit edildi. Atık sulara maruz kalmış olan ‘kirli’ grubun (n=36) ortalama EC değeri 810 $\mu\text{S/cm}$, atık sulara maruz kalmamış olan ‘temiz’ grubun (n=19) ortalama EC değeri 641 $\mu\text{S/cm}$ olarak tayin edilmiştir.

Eser elementlerin bitkiler için yararlı olan form ve seviyeleri, eser elementin toprak mineralleri ile olan etkileşimleri (sorpsiyon/desorpsiyon) ve toprak fizikokimyasal özellikleriyle oldukça ilişkilidir. Bu amaçla çalışma bölgesinin toprak örneklerinin mineralojik yapısını anlamak için XRD mineralojik analizleri yapıldı. Toprakların fizikokimyasal özellikleri tayin edildi. Serbest CaCO_3 , toprağın pH değerlerini kontrol eder. Böyle ortamda metal-karbonatları oluşur. Karbonat fazları üzerinde sorpsiyonları vasıtasıyla eser elementlerin çözünürlükleri düşer (Alloway, 1995). Özellikle karbonatlar ile reaksiyon için en büyük afiniteye (ilgiye) sahip olan Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U ve Zn metalleri toprak katı fazında MCO_3 , M(OH)_2 gibi formlarında çökelirler (Shaheen vd., 2012).

Eser elementler karbonatlar ile birlikte çökebilir, karbonatlar veya diğer toprak parçacıkları üzerinde çökelen oksitler (başlıca Fe ve Mn) tarafından sorpsiyona uğrayabilirler. Çeşitli pedokimyasal ortamlarda çok çeşitli elementler, nodüller (yumrulu) kalsitlerde farklı oranlarda Ca'nın yerini alabilir. Karbonatlar toprak ortamında eser elementler için baskın bir şekilde tutucu (çöktürücü) olabilir. Bu nedenlerden dolayı karbonatlar belirli toprakta ortamında eser elementler için doğal remediasyon görevini görür. (Shaheen vd., 2012). Cave ve Talens-Alesson (2005) yaptıkları çalışmada, kalsiyum karbonatın önemli oranlarda diğer metal-hidroksi veya metal-karbonat türlerine dönüştüğünü tespit etmişlerdir.



Gaziantep toprak örneklerinin XRD mineralojik analizleri sonuçlarına göre, yüksek oranlarda etkin olan *kalsit* mineralinden (kireç analizleri sonuçlarına göre topraklarda ortalama %37'dir) başka, yöre topraklarında *zeolit*, *mika*, *bentonit*, *anordit* ve *biyotit* gibi alüminyum silikat mineralleri değişik oranlarda tespit edildi. Bu minerallerin de metal iyonlarını sorpsiyona uğratma kabiliyetleri yüksektir.

Yukarıdaki açıklamalar ve yaptığımız çalışmaların sonuçlarından Gaziantep Bölgesi topraklarının yüksek oranlarda *kalsit* minerali bulundurduğu ve bazik karakterli olduğundan dolayı antropojenik kaynaklı metal türlerini doğal remediasyona uğratır. Daha önce açıklandığı gibi Gaziantep toprak örneklerine uygulanan BCR ardışık ekstraksiyon prosedürü ve tekli ekstraksiyon işlemlerinin sonuçları da (Şekil 4.20'de özetlenen) doğal remediasyonu desteklemektedir. Böyle bir toprak ortamında sorpsiyona uğramış olan ağır metal türleri ancak asidik ortamda desorbe edilebilir.

Bunun sağlanması için bütün kalsit mineralinin çözünmesi gerekir ki, bu da toprak matriksinin yaklaşık yarısının çözünmesi demektir.

Eser element iyonları kil mineralleri [(zeolit, bentonitgibi) feldispatlar grubu mineralleri (*albit*, *anordit*)] ve mika grubu mineralleri (*muskovit*) gibi toprağın inorganik bileşenleri tarafından güçlü bir şekilde tutulurlar (Sanchez vd., 1999; Tiller, 1996). Çünkü eser elementler (ağır metaller) topraktaki bu minerallere karşı çok güçlü afiniteye sahiptir.

Bölgenin bitkilerinin (patlıcan, biber ve mısır) ‘kirli’ ve ‘temiz’ gruplarının ortalama metal konsantrasyonları, bazı bitki örneklerinin ‘kirli’ grubunda, bazılarının ise ‘temiz’ grubunda daha yüksek olduğu tespit edildi. Çoğu element için genelde yukarıda da ifade edildiği gibi ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında yüksek güven seviyelerinde ($p < 0,01$ ve $p < 0,05$) istatistiksel farklar yoktur.

Bölgenin toprak örneklerinin ‘kirli’ ve ‘temiz’ gruplarının ortalama konsantrasyonları değerlendirildiğinde yine istatistiksel korelasyonlara göre ‘kirli’ ve ‘temiz’ grupları arasında çoğunlukla anlamlı farklar olmadığı tespit edildi. Farklar varsa da bazılarında ‘temiz’ grupların ortalama element konsantrasyonu daha yüksektir.

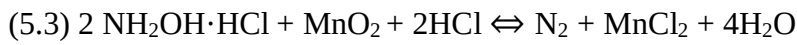
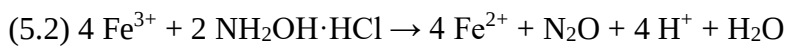
Çalışmamızda toprak örneklerine BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu her bir fraksiyona geçen ortalama metal konsantrasyonları tayin edildikten sonra, yine her bir fraksiyondaki metal yüzdeleri hesaplandı. Ayrıca BCR ardışık ekstraksiyon verimi hesaplandı. Her bir fraksiyondaki katı-sıvı fazları santrifüjlendikten sonra berrak çözeltilerinden pH değerleri tayin edildi. Bu pH değerlerinden de yararlanarak herhangi bir fazın çözeltisine geçebilmesi beklenen metal formları için yorumlar yapıldı.

Gaziantep Bölgesi topraklarının kireç oranı yüksek olduğu için ekstraksiyon işlemlerinden sonra çözeltilerin pH değerleri (pH1) yüksek oranlarda tayin edilmiştir. Gaziantep toprak örneklerine (N=198) uygulanan BCR ardışık ekstraksiyon işleminde F1 fraksiyonu çözeltilerinin pH değerleri (pH1) 3,4-7,3 arasında, ortalama 5,6 olarak tespit edilmiştir. Bu pH1 değerlerinde metallerin ekstrakte olma veya başka bir değişle iyon-değişim reaksiyonları ile çözeltiye geçebilme kabiliyetlerinin azalacağı tahmin edilebilir.

Değişebilir fraksiyon (F1; asit ve suda çözünebilir metal formları): Asetat iyonları sayesinde sulu ortamda çözünen metal-asetat kompleksleri olduğu gibi iyon-değişim reaksiyonları ile de metal iyonları çözeltiye geçebilirler. Ancak bu durum Gaziantep toprak örneklerinde çok etkin değildi.

Gaziantep Bölgesi örneklerindeki yüksek *kalsit* (CaCO₃) yüzdelерinden dolayı (Bölüm 4.5.) metaller bu mineral üzerinde adsorplanma eğilimi gösterebilirler. Bu bakımında *kalsit* minerali çoğu metal için iyi bir adsorbandır. Metal-karbonat bağı gevşek bir bağ olup, pH gibi çevresel faktörlere bağlıdır. Bu fraksiyon pH değişikliklerine duyarlı olup, pH değerleri 5'e yakın olan sulu ortamlarda metaller sulu ortama geçerler (Okoro vd., 2012).

İndirgenebilir fraksiyon (F2; Fe, Mn ve Al hidrooksitlere bağlı fraksiyon metal formları): Bu fraksiyonda, Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş olan indirgenebilir şartlar altında açığa çıkabilen metallerin formları çözeltiye geçer. Fe ve Mn oksitleri üzerinde sorpsiyona uğramış olan metaller bazı mekanizmalar sayesinde ayrılabilirler. Bu mekanizmalar; birlikte çökme, adsorpsiyon, yüzeyde kompleks oluşumu ve iyon değişimi gibi süreçlerdir. Fe ve Mn oksitleri üzerinde tutunmuş metaller bu mekanizmalardan biri ya da birkaçının birleşmesiyle çözelti fazına geçebilirler (Adriano, 2001; Rao vd., 2008). Bu fraksiyonda ekstraktant olarak kullanılan asitlendirilmiş hidroksilamin hidroklorür çözeltisi oksit fazından metalleri açığa çıkarır.

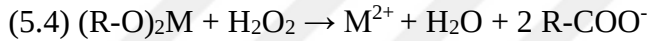


Özellikle demir oksit için daha fazla olmak üzere düşük pH değerlerinde reaksiyonların sağa ilerleyişi daha güçlü olacaktır. Yani demir çözünürlüğü artmış olacaktır. Bu sayede Fe-oksit üzerinde tutunmuş olan diğer metallerin çözünürlüğü artar.

Gaziantep örnekleri için 2. fraksiyona geçen ortalama metal yüzdelерinin düşük olmasının birinci nedeninin çözelti ortamının yüksek pH değerleri olduğu tahmin edilmektedir. Bu yüksek pH değerlerine neden olan çözelti ortamında kalan *kalsit* miktarlarıdır.

Hidroksilamin hidroklorür çözeltisinin pH değeri HNO₃ ile 2'ye ayarlanmıştır. Bu ortamda bulunan NO₃⁻ iyonları demir oksit üzerinde tutunmuş metalleri kısmen çözebilir. Ancak ekstraksiyon ortamının pH değeri 2'den büyük olması durumunda demir oksit materyali ve bunun üzerinde tutunmuş olan metallerin çözünürlüğü azalacaktır. Bunun nedeni büyük bir ihtimalle, 1. fraksiyondan kalan CaCO₃ miktarlarıdır. Kalan CaCO₃, ekstraksiyon ortamı pH değerlerinin yüksek olmasına neden olur. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi Gaziantep toprak örnekleri (N=197) için 2. fraksiyonun çözeltilerinden tayin edilen pH değerleri (pH₂) 2,4-5,7 aralığında olup ortalama 4,9 olarak tespit edilmiştir.

Yükseltgenebilir fraksiyon (F3; organik maddeye bağlı olan metal formları): Toprakların metal-organik madde formları bu fraksiyon çözeltisine geçer. Metal-organik madde formları bozunduğunda, bunlara bağlı olan metaller iyonları şeklinde serbest kalır. Yani metaller sulu faza geçer. Yine sülfürleri şeklinde bulunan metaller de bu fraksiyona geçebilir. Organik maddelerin H₂O₂ ile yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Metallerin her bir bitki türü için olası hareketli form veya konsantrasyonlarını belirlemek için bitkideki metal konsantrasyonu-BCR ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması sonucu fraksiyonlardan tayin edilen metal konsantrasyonları arasında istatistiksel korelasyonlar ($p < 0,01$ veya $p < 0,05$) değerlendirilmiştir.

Metallerin topraktan farklı fraksiyonlara geçmesi (veya ayırma verimliliği) kullanılan ekstraktlayıcı reaktiflere önemli oranda bağlıdır. Metalin bir fraksiyona geçmesi sadece reaktife değil, toprak fizyokimyasal özellikleri, toprak jeokimyası ve daha başka faktörlere de bağlıdır. Yine bir fraksiyona geçen metal konsantrasyonu, metalin türüne bağlıdır. Çoğu metalin bir fraksiyona geçme yüzdesi önemli ölçüde çözelti pH değerine bağlıdır. Bu pH değeri düşürüldüğünde katyonik (Cu, Fe, Pb, Zn, Mn, Cd gibi) metallerin çözünürlüğü artar. Böylece metalin toprak üzerinde adsorpsiyonu düşer ve çözünürlük artar. Toprakta bulunan metal bileşiklerinin çözünürlük çarpımı değerleri (K_{sp}) metalin çözünürlüğünü etkileyen başka önemli bir faktördür.

Gaziantep toprakları *kalsit* mineralinden dolayı antropojenik veya doğal kaynaklı toksik metal türlerine girdiğinden *metal-karbonatları* şeklinde toprakta çöker, *kalsit* üzerinde sorpsiyona uğrar ve böylece çözünürlükleri çok düşerek toprak katı fazında çökelirler. Özellikle karbonatlar ile reaksiyon için en büyük afiniteye (ilgiye) sahip olan Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U ve Zn metalleri toprak katı fazında MCO_3 , $M(OH)_2$ gibi formlarda çökelirler.

Bazı topraklar ağır metal kirleticileri için çok güçlü sorplayıcı özelliklere sahiptir. Tarımsal topraklar, doğal jeolojik ortamlar ve antropojenik faktörler gibi birçok faktöre bağlı olarak geniş bir aralıkta ağır metalleri içerebilirler. Toprakların mineralojik yapısı ve diğer fizikokimyasal özellikleri ağır metallerin çevresel döngüsünde önemli roller oynarlar. Gaziantep'te ağır metallerin toprak ortamında *doğal remediasyona* uğrayabildiği sonucuna varılmıştır. Bölgenin topraklarının analiz edilen fizikokimyasal özellikleri ve XRD mineralojik analiz sonuçları, BCR ve tekli ekstraksiyon çalışmaları ağır metal iyonlarının bu topraklarda doğal remediasyonunu güçlü bir şekilde desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Aaseth, J., Norseth, T. (1986). Handbook on the toxicology of metals. 2nd edition. Specific metals. Copper. In: Editors: Friberg, L., Nordberg, G.F, Vouk. V.B. Elsevier, New York. **2**, 233-254.
- Adriano, D. C. (1986). *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag, New York. **13(4)**, 533.
- Adriano, D. C. (2001). *Trace elements in terrestrial environments*. 2nd edition. New York: Springer-Verlag.
- Adriano, D. C., Murphy, L. S. (1970). Effects of Ammonium Polyphosphates on Yield and Chemical Composition of Irrigated Corn. *Agronomy Journal*. **62**, 561-567.
- Adriano, D. C., Pratt, P. F., Bishop, S. E. (1971). Nitrate and Salt in Soils and Ground Waters from Land Disposal of Dairy Manure. *Soil Science Society of America Proceedings*. **35**, 759-762.
- Akan, J. C., Abdulrahman, F. I., Dimari, G. A., Ogugbuaja, V. O. (2008). Physicochemical determination of pollutants in wastewater and vegetable samples along the Jakara Wastewater Channel in Kano Metropolis, Kano State, Nigeria. *European Journal of Scientific Research*. **23(1)**, 122-133.
- Akkuş, Ş., Bal, T., Karaaslan, N. M., Yaman, E., Kılınç, E., Yaman, M. (2013). Fractionation of Ni, Cr and Cu in soil by sequential extraction procedure and determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Clean-soil, air water*. **41(12)**, 1229-1234.
- Alley, M. M., Martens, D. C., Schnappinger, M. G., Hawkins, G. W. (1972). Field calibration of soil tests for available zinc. *Soil Science Society of America Proceedings*. **36**, 621-624.

Alloway, B. J. (1995). *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 368 p.

Amacher, M. C. (1981). *Trace elements in terrestrial environments*. 2nd edition. Pennsylvania State Univ, University Park, PA. 328 p.

Andersson, A., Nilsson, K. O. (1972). Enrichment of trace elements from sewage sludge fertilizers in soils and plants. *Ambio*. **1**, 176-179.

Andersson, A., Nilsson, K. O. (1974). Influence of lime soil pH on Cd availability to plants. *Ambio*. **3**, 198-200.

Andersson, A. (1977). Heavy metals in Swedish soils: On their retention, distribution and amounts. *Swedish journal of agricultural research*. **7**, 7-20.

Angelova, V. R., Babrikov, T. D., Ivanov, K. I. (2009). Bioaccumulation and distribution of lead, zinc and cadmium in crops of Solanaceae family. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **40(13)**, 2248-2263.

Archer, F. C. (1980). Trace elements in soils in England and Wales, in: Inorganic Pollution and Agriculture Reference Book. *The Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (Great Britain)*. **326**, 184-190.

Artiola, J., Fuller, W. H. (1979). Effect of Crushed Limestone Barriers on Chromium Attenuation in Soils. *Journal of Environmental Quality*. **8**, 503-510.

Ata, S., Moore, F., Modabberi, S. (2009). Heavy metal contamination and distribution in the Shiraz Industrial Complex Zone Soil, South Shiraz, Iran. *World Applied Sciences Journal*. **6(3)**, 413-425.

Avci, H. (2012). Trace Metals in Vegetables Grown with Municipal and Industrial Wastewaters. *Toxicological & Environmental Chemistry*. **67(7)**, 1125-1143.

Avci, H. (2013). Heavy Metals in Vegetables Irrigated with Wastewaters in Gaziantep, Turkey: A review of Causes and Potential for Human Health Risks. *Fresenius Environmental Bulletin*. **22(1)**, 146-151.

Avci, H., Deveci, T. (2013). Assessment of trace element concentrations in soil and plants from cropland irrigated with wastewater. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **98**, 283-291.

Avci, H., Yaman, M. (2014). Concentrations, accumulation and interactions of redoximorphic metal (Fe, Mn) between other elements in plants grown on wastewater-irrigated and control soils. *Water, Air, & Soil Pollution*. **225**, 1926-1942.

Avustralya ve Yeni Zellanda Yiyecek Standartları, (2002). Food Standards Australia New Zealand Annual Report (ISSN 1329-3850).

Aydinalp, C., Marinova, S. (2003). Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies*. **12(5)**, 629-633.

Baes, C. F., Mesmer, R. E. (1976). *The Hydrolysis of Cations*. Wiley, New York. **81(2)**, 245-246.

Baize, D., Mench, M., Sappin-Didier, V., Mocquot, B., Gomez, A., Proix, N., Sterckeman, T. (2003). Phytodisponibilité des elements traces métalliques dans les grains de blue. *Dossier de l'environnement de l'INRA n°25*. **25**, 45-62.

Baker, D.E. (1974). Copper: soil, water, plant relationships, *Proceedings Federation of American Societies for Experimental Biology*. **33**, 1188-1193.

Bakırcıoğlu, D. (2009). Toprakta makro ve mikro element tayini. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Edirne.

Bakircioglu, D., Kurtulus, Y. B., Ibar, H. (2011). Investigation of trace elements in agricultural soils by BCR sequential extraction method and its transfer to wheat plants. *Environmental Monitoring and Assessment*. **175**, 303-314.

Bakirdere, S., Yaman, M. (2008). Determination of lead, cadmium and copper in soil and plant parts at roadside of Elazig, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. **136 (1-3)**, 401-410.

Bartlett, R. J., Kimble, J. M. (1976a). Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent Forms¹. *Journal of Environmental Quality*. **5(4)**, 379-383.

- Bartlett, R. J. (1999). *Characterizing soil redox behavior*. In: Editor: Sparks, D.L. Soil physical chemistry, 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL. 371-397.
- Bassuk, N. L. (1986). Reducing lead uptake in Lettuce. *Horticultural Science*. **21**, 993-995.
- Basta, N. T., Tabatabai, M. A. (1992a). Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals by Soils III. Competitive adsorption¹. *Soil Science*. **153**, 331-337.
- Basta, N. T., Tabatabai, M. A. (1992b). Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals by Soils I. Single-metal adsorption¹. *Soil Science*. **153(2)**, 108-114.
- Bauer, A. (1971). Considerations in the development of soil tests for “available” zinc. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **2(3)**, 161-193.
- Baveye, P., McBride, M. B., Bouldin, D., Hinesly, T. D., Dahdoh, M. S. A., Abdel-Sabour M. F. (1999). Mass balance and distribution of sludge-borne trace elements in a silt loam soil following long-term applications of sewage sludge. *Science of the Total Environment*. **227(1)**, 13-28.
- Becquer, T., Quantin, C., Sicot, M., Boudot, J. P. (2003). Chromium availability in ultramafic soils from New Caledonia. *Science of the Total Environmental*. **301(1-3)**, 367-373.
- Beckett, P. H. T., Davis, R. D. (1978). The additivity of the toxic effects of Cu, Ni and Zn in young barley. *New Phytologist*. **81(1)**, 155-173.
- Behel, Jr. D., Nelson, D. W., Sommers, L. E. (1983). Assessment of Heavy Metal Equilibria in Sewage Sludge-Treated Soil¹. *Journal of Environmental Quality*. **12(2)**, 181-186.
- Bell, P. F., James, B. R., Chaney, R. L. (1991). Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils. *Journal of Environmental Quality*. **20**, 481-486.
- Bell, M. J., McLaughlin, M. J., Wright, G. C., Cruickshank, A. (1997). Inter- and intra-specific variation in accumulation of cadmium by peanut, soybean, and navybean. *Australian Journal of Agricultural Research*. **48(8)**, 1151-1160.

Berg, T., Steinnes, E. (1997). Recent trends in atmospheric deposition of trace elements in Norway as evident from the 1995 moss survey. *Science of the Total Environment*. **208**, 197-206.

Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2006). Chapter 7 Modified Clays and Clay Minerals. *Developments in Clay Science*. **1**, 261.

Berrow, M. L., Mitchell, R. L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh Earth Sciences*. **71(2)**, 103-121.

Berrow, M. L., Reaves, G. A. (1984). Background levels of trace elements in soils, *In Proceedings International Conference on Environmental Contamination; CEP Consultants: Edimburg, UK*. 333-340.

Berry, R. A. (1924). The manurial properties of lead nitrate. *Journal of Agricultural Science*. **14(1)**, 58-65.

Bidwell, A. M., Dowdy, R. H. (1987). Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications¹. *Journal of Environmental Quality*. **16(4)**, 438-442.

Bigdeli, M., Seilsepour, M. (2008). Investigation of metals accumulation in some vegetables irrigated with waste water in Shahre Rey-Iran and toxicological implications. *Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Sciences*. **4(1)**, 86-92.

Bingham, F. T., Page, A. L. (1975). Cadmium accumulation by economic crops, *Proceedings International Conference on Heavy Metals in the Environment. University of Toronto, Toronto, Canada*. 433.

Bingham, F. T., Page, A. L., Mitchell, G. A., Strong, J. E. (1979). Effects of liming an acid soil amended with sewage sludge enriched with Cd, Cu, Ni, and Zn on yield and Cd content of wheat grain. *Journal of Environmental Quality*. **8(2)**, 202-207.

Bingham, F. T., Page, A. L., Strong, J. E. (1980). Yield and cadmium content of rice grain in relation to addition rates of cadmium, copper, nickel, and zinc with sewage sludge and liming. *Soil Science*. **130(1)**, 32-38.

- Bittel, J. E., Miller, R. J. (1974). Lead, cadmium and calcium selectivity coefficients on a montmorillonite, illite and kaolinite. *Journal of Environmental Quality*. **3**, 250-253.
- Boawn, L. C., Brown, J. C. (1968). Further evidence for a P-Zn imbalance in plants, *Soil Science Society of America Proceedings*. **32**, 94-97.
- Boganegra, M. P., Lobartini, J. C., Orioli, G. A. (2004). Iron-humate as a source of iron for plants. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **35**, 2567-2576.
- Bohn, H. L. (1992). Chemical activity and aqueous solubility of soil and soil solutions. *Soil Science*. **154**, 357-365.
- Boon, D. Y., Soltanpour, P. N. (1992). Lead, cadmium and zinc contamination of Aspen Garden soils and vegetation. *Journal of Environmental Quality*. **21(1)**, 82-86.
- Borgese, L., Federici, S., Zacco, A., Gianoncelli, A., Rizzo, L., Smith, D. R., Donna, F., Lucchini, R., Depero, L. E., Bontempi, E. (2013). Metal fractionation in soils and assessment of environmental contamination in the Vallecamonica, Italy. *Environmental Science and Pollution Research*. **20(7)**, 5067-5075.
- Borggaard, O. K. (1976). The use of EDTA in soil analysis. *Acta Agriculturae Scandinavica*. **26**, 144-150.
- Bowen, H. J. M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press. New York. 333 p.
- Bratakos, M. S., Lazos, E. S., Bratakos, S. M. (2002). Chromium content of selected Greek foods. *Science of the Total Environment*. **290**, 47-58.
- Breeze, V. G. (1973). Land reclamation and river pollution problems in the Croal Valley caused by waste from chromate manufacture. *Journal of Applied Ecology*. **10**, 513-525.
- Brookins, D. G. (1988). *Eh-pH Diagrams Jor Geochemistry*. Springer-Verlag, New York.

- Brooks, R. R. (1998). Plants that hyperaccumulate heavy metals, their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining. *Annals of Botany*. **82(2)**, 267-271.
- Brooks, R. R., Radford, C. C. (1978). Nickel accumulation by European species of the genus *Alyssum*. *Proceedings of the Royal Society of London*. **200**, 217-224.
- Brown, A. L., Quick, J., Eddings, J. L. (1971). A comparison of analytical methods for Soil Zinc. *Soil Science Society of America Journal*. **35(1)**, 105-107.
- Brown, P. H., Welch, R. M., Cary, E. E. (1987a). Nickel: A micronutrient essential for higher plants. *Plant Physiology*. **85**, 801-803.
- Brown, P. H., Welch, R. M., Cary, E. E., Checkai, R. T. (1987b). Beneficial effects of nickel on plant growth. *Journal of Plant Nutrition*. **10(9-16)**, 2125-2135.
- Brown, P. H., Welch, R. M., Madison, J. T. (1990). Effect of nickel deficiency on soluble anion amino acid and nitrogen levels in barley. *Plant Soil*. **125**, 19-27.
- Cao, H., Chen, J., Zhang, J., Zhang, H., Qiao, L., Men, Y. (2010). Heavy metals in rice and garden vegetables and their potential health risks to inhabitants in the vicinity of an industrial zone in Jiangsu, China. *Journal of Environmental Sciences*. **22(11)**, 1792-1799.
- Case, C. E., Hambidge, K. M. (1980). Epidemiological aspects of human zinc deficiency. In: Editor: Nragu, J.O. Zinc in the environment, Part II: health effects, Wiley, New York, 1-27.
- Cataldo, D. A., Garland, T. R., Wildung, R.E. (1978a). Nickel in Plants I. Uptake kinetics using intact soybean seedlings¹. *Plant Physiology*. **62**, 563-565.
- Cavallaro, N., McBride M. B. (1978). Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*. **42**, 550-556.
- Cavallaro, N., McBride, M. B. (1980). Activities of Cu²⁺ and Cd²⁺ in soil solutions as affected by pH. *Soil Science Society of America Journal*. **44(4)**, 729-732.

- Cave, K., Talens-Alessen, F. I. (2005). Comparative effect of Mn(II) and Fe(III) as activators and inhibitors of the adsorption of other heavy metals on calcite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **268 (1-3)**, 19-23.
- Celik, A., Kartal, A. A., Akdogan, A., Kaska, Y. (2005). Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinio pseudo-acacia L. *Environment International*. **31**, 105-112.
- Chalabi, A. A., Hawker, D. (2000). Distribution of vehicular lead in roadside soils of Major roads of Brisbane, Australia. *Water, Air and Soil Pollution*. **118**, 299-310.
- Chang, A. C., Page, A. L., Warneke, L. E., Grgurevic, E. (1984). Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. *Journal of Environmental Quality*. **13(1)**, 33-38.
- Chatterjee, J., Chatterjee, C. (2000). Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower. *Environmental Pollution*. **109**, 69-74.
- Chaudhry, F.M., Hussain, F., Rashid, A. (1977). *Plant Soil*. 47,297-302.
- Chino, M. (1981). *Heavy Metal Pollution in Soils of Japan*. Japan Science Society Pr, Tokyo. 1966-80.
- Chino, M., Baba, A. (1981). The effects of some environmental factors on the partitioning of zinc and cadmium between roots and tops of rice plants. *Journal of Plant Nutrition*. **3(1-4)**, 203-214.
- Choudhary, M., Bailey, L. D., Grant, C. A. (1994). Effect of zinc on cadmium concentration in the tissue of durum wheat. *Canadian Journal of Plant Science*. **74(3)**, 549-552.
- Clayton, P.M., Tiller, K.G. (1979). Div. Soil Tech. Paper 41, CSIRO, Australia.
- Coleman, N. T., McClung, A. C. and Moore, D. P. (1956). Formation Constants for Cu(II)-Peat Complexes. *Science*. **123**, 330-331.
- Connor, J., Shimp, N.F., Tedrow, J.C.F. (1957). A spectrographic study of the distribution of trace elements in some podzolic soils. *Soil Science*. **83(1)**, 65-74.

Connor, J. J., Shacklette, H. T. (1975). USGS Prof Paper 574-F. U.S. Geological Survey, Washington, De.

Coskun, M., Steinnes, E., Frontasyeva, V.M., Sjobakk, T.E., Demkina, S. (2006). Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*. **119**, 545-556.

Council of the European Communities (ECC). (1986). Council directive on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official Journal of the European Communities*. **181**, 6-12.

Couturas, S., Bourgeois, S., Bermond, A. (2000). A Critical Study of the Use of Hydrogen Peroxide to Determine Trace Metals Bound to Soil Organic Matter. *Environmental Technology*. **21(1)**, 77.

Crooke, W. M. (1955). Further aspects of the relationship between nickel toxicity and iron supply. *Annals of Applied Biology*. **43(3)**, 465-476.

Crooke, W. M., Hunter, J. G., Vergnano, O. (1954). The relationship between nickel toxicity and iron supply. *Annals of Applied Biology*. **41(2)**, 311-324.

Crowley, D. E., Smith, W., Faher, B., Manthey, J. A. (1996). *Horticultural Science*. **31**, 224-229.

Cunningham, L.M. (1977). *Trace Subs. Environmental Health*. **11**, 135-145.

Çelebi, A., Şengörür, B., Kløve, B. (2014). Human health risk assessment of dissolved metals in groundwater and surface waters in the Melen watershed, Turkey. *Journal of Environmental Science and Health*. **49(2)**, 153-161.

Davis, J. A., Leckie, J. O. (1980). Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 3. Adsorption of anions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **74(1)**, 32-43.

Demirezen, D., Aksoy, A. (2006). Heavy metal levels in vegetables in turkey are within safe limits for Cu, Zn, Ni and exceeded for Cd and Pb. *Journal of Food Quality*. **29**, 252-265.

Dinç vd. (1988). Güneydoğu Anadolu Toprakları (GAP), (Harran Ovası TÜBİTAK, TOAG 534, Kesin Sonuç Raporu).

DMello, J. P. F. (2003). Food safety: Contaminants and Toxins. CABI Publishing, Wallingford, Oxon, UK, Cambridge, MA. pp, 480.

Dokiya, Y., Owa, N., Mitsui, S. (1968). Comparative physiological study of iron, manganese and copper absorption by plants. *Soil Science and Plant Nutrition*. **14(5)**, 169-174.

Dowdy, R. H., Larson, W. E. (1975). The Availability of Sludge-Borne Metals to Various Vegetable Crops. *Journal of Environmental Quality*, **4(2)**, 278-282.

Dowdy, R. H., Latterell, J. J., Hinesly, T. D., Grossman, R. B., Sullivan, D. L. (1991). Trace Metal Movement in an Aerobic Ochraceous following 14 Years of Annual Sludge Applications. *Journal of Environmental Quality*. **20(1)**, 119-123.

Dudka, S., Piotrowska, M., Chlopecka, A. (1993). Forms of chromium and nickel in soils. Chromium, nickel and aluminum in the environment: ecological and analytical problems. In: Editor: Kabata-Pendias, A. Kom Nauk PAN, Warszawa, (in Polish), 15-22.

Eary, L. E., Rai, D. (1989). Kinetics of chromate reduction by ferrous ions derived from hematite and biotite at 25 °C. *American Journal of Science*. **289**, 180-213.

EC.GC.CA. Environment and Climate Change Canada - Canada.ca (2013). Certified Reference Materials. www.ec.gc.ca, 22.02.2020.

Edwards, J. H., Kamprath, E. J. (1974). Zinc Accumulation by Corn Seedlings as Influenced by Phosphorus, Temperature, and Light Intensity. *Agronomy Journal*. **66(4)**, 479-482.

Eisler, R. 1997. Zinc hazards to plants and animals with emphasis on fishery and wildlife resources. Ecological issues and environmental impact assessment. Advances in environmental control technology series. In: Editor: Cheremisinoff, P.N. Gulf Publishing Company, Houston, TX. 443-537.

Elkhatib, E. A., Eishebiny, G.M., Balba, A.M. (1991). *Environmental Pollution*. **69**, 269-276.

Ellis, B. G., Knezek, B. D. (1972). *Micronutrients in Agriculture*. In: Editors. Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and Lindsay, W.L. Soil Science Society of America. Madison, WI.

Ellis, R., Jr., Davis, J. F., Thurlow, D.L. (1964). *Soil Science Society of America Proceedings*. **35**, 935-938.

Elsokkary, I. H., Amer, M. A., Shalaby, E. A. (1995). Assessment of inorganic lead species and total organo-alkyllead in some Egyptian agricultural soils. *Environmental Pollution*. **87(2)**, 225- 233.

Emmerich, W. E., Lund, L. J., Page, A. L., Chang, A. C. (1982b). Predicted Solution Phase Forms of Heavy Metals in Sewage Sludge-Treated Soils. *Journal of Environmental Quality*. **11(2)**, 182-186.

Emmerson, R. H. C., Birkett, J. W., Scrimshaw, M., & Lester, J. N. (2000). Solid phase partitioning of metals in managed retreat soils: Field changes over the first year of tidal inundation. *Science of the Total Environment*. **254(1)**, 75-92.

Ensminger, A. H., Ensminger, M. E, Konlade, J. E., Roson, J. R. K. (1995). *The concise encyclopedia of foods and nutrition*, 2nd edition CRC Press, Boca Raton, FL.

Erel, Y., Morgan, J. J., Patterson, C. C. (1991). Transport of natural lead and cadmium in a remote mountain stream. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **55**, 707-721.

Eriksson, J. E., Öborn, I., Jansson, G., Andersson, A. (1996). Factors influencing Cd content in crops-results from Swedish field investigations. *Swedish journal of agricultural research*. **26**, 125-133.

Eriksson, J.E. (2001a). Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertilizers, precipitation and in oil and crops. Swedish EPA Rep 5159, Stockholm.

Eskew, D.L., Welch, R.M., Norvell, W.A. (1983). *Science*. **222**, 621-623.

European Union. (2002). Heavy metals in wastes, European commission on environment. EC.EUROPA.EU Intl.:www.ec.europa.eu, 24 Ocak 2017.

Farrah, H., Pickering, W. F. (1978). The sorption of mercury species by clay minerals. *Water, Air, Soil Pollution*. **9**, 23-31.

Fiskell, J. G. A. (1965). Methods of Soil Analysis, part 2. In: Editor: Black, C.A. American Society of Agronomy, Madison, WI.

Fiskell, J. G. A., Leonard, C. D. (1967). Soil and root copper. Evaluation of copper fertilization by analysis of soil and citrus roots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **15(2)**, 350-353.

Follett, R. H., Lindsay, W. L. (1970). In Profile Distribution of Zinc, Iron, Manganese, and Copper in Colorado Soils. *Colorado Agric. Exp. Sta. Tech. Bull.* **110**. Fort Collins, CO.

Foy, C. D., Chaney, R. L., White, M. C. (1978). The physiology of metal toxicity in plants. *Annual Review of Plant Physiology*. **29**, 511-566.

Foy, C. D., Campbell, T. A. (1984). Differential Tolerances of Amaranthus Strains to High Levels of Aluminum and Manganese in Acid Soils. *Journal of Plant Nutrition*. **7(9)**, 1365-1388.

Francis, C. W., S. G. Rush. (1973). Factors affecting uptake and distribution of cadmium in plants. *Trace Subst. Environ Health*. **7**, 75-81.

Gangwar, M. S., Chandra, S. K. (1976). Estimation of critical limit for zinc in rice soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **7**, 295-310.

Ganiron, R. B., Adriano, D. C., Paulsen, G. M., Murphy, L. S. (1969). Effect of Phosphorus Carriers and Zine Sources on Phosphorus-Zine Interaction in Corn. *Soil Science Society of America Proceedings*. **33(2)**, 306-309.

Gao, S., Walker, W. J., Dahlgren, R. A., Bold, J. (1997). Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. *Water, Air, and Soil Pollution*. **93(1-4)**, 331-345.

Garcia-Miragaya, J., Page. A. L. (1976). Influence of Ionic Strength and Inorganic Complex Formation on the Sorption of Trace Amounts of Cd by Montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*. **40(5)**, 658-663.

- Gerald, H.R., Hodgson, J.F., Sdano, C. (1959). *Plant Physiology*. 34, 608-613.
- Gholizadeh, A., Ardalan, M., Tehrani, M. M., Hosseini, H. M., Karimian, N. (2009). Solubility Test in Some Phosphate Rocks and their Potential for Direct Application in Soil. *World Applied Sciences Journal*. **6(2)**, 182-190.
- Giordano, P. M., Mortvedt, J. J. (1978). Response of Corn to Zn in Ortho- and Pyrophosphate Fertilizers, as Affected by Soil Temperature and Moisture. *Agronomy Journal*. **70(4)**, 531-534.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*. **21(6-7)**, 451-467.
- Godo, G. H., Reisenauer, H. M. (1980). Plant Effects on Soil Manganese Availability. *Soil Science Society of America Journal*. **44(5)**, 993-995.
- Goldberg, S. (1997). Reaction of boron with soils. In Plant and Soil. *Proceedings Editors: Bell R.W. and Rerkasem, B. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands*. **193**, 35-48.
- Gommy, C. (1997). Ph. D. Thesis. Université de Technologie de Compiègne, France.
- GOSB. Gaziantep Organize Sanayi Bölgesi. (2016). www.gaosb.org, 20.02.2020.
- Griffin, R. A., Au, A.K., Frost, R.R. (1977). Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. *Journal of Environmental Science and Health*. **12(8)**, 431-449.
- Grove, J. H., Ellis, B. G. (1980a). Extractable Chromium as Related to Soil pH and Applied Chromium. *Soil Science Society of America Journal*. **44(2)**, 238-242.
- Guler, C., Alpaslan, M., Kurt, M. A., Temel, A. 2010. Deciphering factors controlling trace element distribution in the soils of Karaduvar industrial-agricultural area (Mersin, SE Turkey). *Environmetal Earth Science*. **60**, 203-218.
- Guo, Y., George, E., Marschner, H. (1996). Contribution of an arbuscular mycorrhizal fungus to the uptake of cadmium and nickel in bean and maize plants. *Plant Soil*. **184**, 195-205.

Gupta, U. C., MacKay, D. C. (1966). Procedure for the determination of exchangeable copper and molybdenum in podzol soils. *Soil Science*. **101(2)**, 93-97.

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. (1990). Hydrometallurgy in Extraction Processes, CRC Press, USA.

Guvenc, N., Alagha, O., Tuncel, G. (2003). Investigation of soil multi-element composition in Antalya, Turkey. *Environment International*. **29**, 631-640.

Haghiri, F. (1974). Plant Uptake of Cadmium as Influenced by Cation Exchange Capacity, Organic Matter, Zinc, and Soil Temperature. *Journal of Environmental Quality*. **3(2)**, 180-183.

Hamon, R.E., Lorenz, S.E, Holm, P.E., Christensen, T.H., McGrath, S.P. (1995). Changes in trace metal species and other components of the rhizosphere during growth of radish. *Plant Cell Environmental*. **18(7)**, 749-756.

Haq, A. U., Bates, T. E., Soon, Y. K. (1980). Comparison of Extractants for Plant-available Zinc, Cadmium, Nickel, and Copper in Contaminated Soils. *Soil Science Society of America Journal*. **44(4)**, 772-777.

Harmer, P. M. (1946). Studies on the Effect of Copper Sulfate Applied to Organic Soil on the Yield and Quality of Several Crops. *Soil Science Society of America Proceedings*. **10**, 284-294.

Harter, R. D. (1979). Adsorption of Copper and Lead by Ap and B2 Horizons of Several Northeastern United States Soils. *Soil Science Society of America Journal*. **43(4)**, 679-683.

Harter, R. D. (1983). Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel. *Soil Science Society of America Journal*. **47(1)**, 47-51.

Harter, R. D. (1991). Micronutrients in Agriculture In: Editors: Mortvedt J.J., et al., SSSA 4, *Soil Science Society America*. Madison, WI.

Hausinger, R. P. (1992). *Nickel and Human Health*. In: Editors: Nieboer E. and Nriagu, J.O. Wiley, New York.

Hem, J. D. (1985). USGS Water Supply Rep 2254. U.S. Geological Survey (USGS), Alexandria, VA.

Hewitt, E. J. (1953). Metal Interrelationships in Plant Nutrition: I. Effects of some metal toxicities on sugar beet, tomato, oat, potato, and marrowstem kale grown in sand culture. *Journal of Experimental Botany*. **4(1)**, 59-64.

Hickey, M. G., Kittrick, J. A. (1984). Chemical Partitioning of Cadmium, Copper, Nickel and Zinc in Soils and Sediments Containing High Levels of Heavy Metals. *Journal of Environmental Quality*. **13(3)**, 372-376.

Hirsch, D., Banin, A. (1990). Cadmium Speciation in Soil Solutions. *Journal of Environmental Quality*, **19(3)**, 366-372.

Hodgson, J. F., Geering, H. R., Norvell, W. A. (1965). Micronutrient Cation Complexes in Soil Solution: Partition Between Complexed and Uncomplexed Forms by Solvent Extraction. *Soil Science Society of America Proceedings*. **29(6)**, 665- 669.

Hodgson, J. F., Lindsay, W. L., Trierweiler, J. F. (1966). Micronutrient Cation Complexing in Soil Solution: II. Complexing of Zinc and Copper in Displaced Solution from Calcareous Soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. **30(6)**, 723-726.

Honma, Y., Hirata, H. (1978). Noticeable increase in cadmium absorption by zinc deficient rice plants. *Soil Science and Plant Nutrition*. **24(2)**, 295-297.

Houba, V. J., Temminghof, E. J. M., van Vark, W. (1999). Soil analysis procedure extraction with 0.01 M CaCl₂. Agric Univ. Wageningen.

Höll, W., Hampp, R. (1975). Lead and plants. *Residue Reviews*. **54**, 79-111.

Hu, H., Sparks, D. (1991). Zinc Deficiency Inhibits Chlorophyll Synthesis and Gas Exchange in 'Stuart' Pecan. *American Society for Horticultural Science*. **26(3)**, 267-268.

Huffman, E. W. D., Hodgson, J. F. (1973). Distribution of Cadmium and Zinc/Cadmium Ratios in Crops from 19 States East of the Rocky Mountains. *Journal of Environmental Quality*. **2(2)**, 289-291.

Huffman, E. W. D., Jr., Allaway, W. H. (1973a). Growth of Plants in Solution Culture Containing Low Levels of Chromium. *Plant Physiology*. **52**, 72-75.

Huffman, E. W. D., Jr., Allaway, W. H. (1973b). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **21**, 982-986.

IARC. (1993). Cadmium and certain cadmium compounds. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Beryllium, cadmium, mercury exposures in the glass manufacturing industry. WHO/IARC, Lyon, 119-146; 210-236.

Ibrahim, A. K., Yakubu, H., Askira, M. S. (2014). Assessment of heavy metals accumulated in wastewater irrigated soils and lettuce (*Lactuca sativa*) in Kwadon, Gombe State Nigeria. *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences*. **14**, 502-508.

Iizuka, T. (1975). Interaction among nickel, iron, and zinc in mulberry tree grown on serpentine soil. *Soil Science and Plant Nutrition*. **21(1)**, 47-55.

Ilic, S. Z., Mirecki, N., Filipovic-Trajkovic, R., Kapoulas, N., Milenkovic, L., Sunic, L. (2015). Effect of Pb on seed germination and his translocation in different seed tissues during sprouting. *Fresenius Environmental Bulletin*. **24**, 670-675.

Indian Standard 456- (2000). Indian Standard Plain and Reinforced Concrete Code of Practice. Bureau of Indian Standards, New Delhi.

Iwai, I., Hara, T., Sonoda, Y. (1975). Factors affecting cadmium uptake by the corn plant. *Soil Science and Plant Nutrition*. **21(1)**, 37-46.

Jackson, A. P., Alloway, B. J. (1991). The transfer of cadmium from sewage-sludge amended soils into the edible components of food crops. *Water, Air, Soil Pollution*. **57**, 873-881.

Jackson, S. G. (1998). Trace minerals for the performance horse: known biochemical roles and estimates of requirements. In: *Advances in Animal Nutrition*. Nottingham, U.K.

James, B. R. (1994). Hexavalent chromium solubility and reduction in alkaline soils enriched with chromite ore processing residue. *Journal of Environmental Quality*. **23**, 227-233.

James, B. R. (1996). The challenge of remediating chromium contaminated soil. *Environmental Science and Technology*. **30**, 248-251.

James, B. R. (2001). Remediation-by-reduction strategies for chromate-contaminated soils. *Environmental Geochemistry and Health*. **23**, 175-179.

James, B. R., Bartlett, R. J. (1984). Plant-Soil Interactions of Chromium. *Journal of Environmental Quality*. **13**(1), 67-70.

James, B. R., Peture, J. C., Vitale, R. J., Mussoline, G. R. (1997). Oxidation-reduction chemistry of chromium: relevance to the regulation and remediation of chromate-contaminated soils. *J Soil Contam, Spec*. **6**, 569-580.

Jarup, L. (2003). Hazards of heavy metals contamination. *Br. Med. Bull.* **68**, 167-182.

Jarvis, S. C. (1981b). *Copper in Soils and Plants*. In: Editors: Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D. Academic Pr, New York.

John, M. K. (1972). Influence of soil properties and extractable zinc on zinc availability. *Soil Science*. **113**(3), 222-227.

John, M. K. (1974). Extractable and plant-available zinc in horizons of several fraser river alluvial soils. *Canadian Journal of Soil Science*. **54**, 125-132.

John, M. K., Van Laerhoven, C.J., Chuah, H.H. (1972). Factors affecting plant uptake and phytotoxicity of cadmium added to soils. *Environmental Science and Technology*. **6**(12), 1005-1009.

Jolly, Y. N., Islam, A., Akbar, S. (2013). Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. *Springer Plus*. **2**, 385.

Jones, L. H. P., Leeper, G. W. (1951). The availability of various manganese oxides to plants. *Plant and Soil*. **3**, 141-153.

- Jones, J. B., Jr. (1972). Micronutrients in Agriculture. In: Editors: Mortvedt, J.J., Giordano, P.M. and Lindsay, W.L. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Jones, R. L., Hinesly, T.D., Ziegler, E.L. (1973). Cadmium Content of Soybeans Grown in Sewage-Sludge Amended Soil. *Journal of Environmental Quality*. **2(3)**, 351-353.
- Jurinak, J. J., Santillan-Medrano, J. (1974). The Chemistry and Transport of Lead and Cadmium in Soils. Res Rep 18. Utah State Univ Agric Exp Sta, Logan, UT.
- Kabala, C., Wilk, J. (2004). Sequential extraction of iron and zinc in soils irrigated with municipal wastewater. *Ann. Nat. Inst. Hygiene*. **55**, 133-141.
- Kabata-Pendias, A., Wiacek, K. (1985). Excessive uptake of heavy metals by plants from contaminated soils. *Roczn. Gleb.* **36**, 33-42.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1984). Trace Elements in Soils and Plants. CRC, Press Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1992). Trace Elements in Soils and Plants. CRCPr, Boca Raton, FL.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1999). Biogeochemistry of trace elements, 2nd ed., Wyd Nauk PWN, Warszawa (in Polish).
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL (3rd edition). 413.
- Kabata-Pendias, A., Sadurski, W. (2004). Elements and their Compounds in the Environment. *Trace elements and compounds in soil*. 79-99.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B. (2007). Trace elements from soil to human. Springer, New York.
- Kabata-Pendias, A. (2011). Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton.
- Kang, B. T., Osiname, O. A. (1985). Micronutrient problem in tropical Africa. *Fertilizer Research*. **7**, 131-150.

Kaplan, D. I., Knox, S. A., Coffey, C. (2002). Reduction of contaminant mobility at the TNX outfall delta through the use of apatite and zero-valent ion as soil amendments (U). WSRC-TR-2002-00370, Rev. 0, Westinghouse Savannah River Company, Aiken, SC.

Kaplan, O., Yaman, M. (2009). "Selective and Sequential Extraction of Lead in Soil Samples and Plant Parts Taken from a Serpentine and Copper Mining Area", *Atomic Spectroscopy*. **30(1)**, 1-9.

Kaya, G., Akdeniz, I., Ozcan, C., Kilinc, E., Yaman, M. (2010). Use of Atomic Absorption Spectrophotometry in Diagnosis of Cancerous and Non-Cancerous Breast Tissues: Comparison of Metal Concentrations. *Atomic Spectroscopy*. **31(3)**, 102-110.

Keaton, C. M. (1937). The influence of lead compounds on the growth of barley. *Soil Science*. **43(6)**, 401-411.

Kelling, K. A., Keeney, D. R., Walsh, L. M., Ryan, J.A. (1977). A field study of the agricultural use of sewage sludge: III. Effect on uptake and extractability of sludge-borne metals. *Journal of Environmental Quality*. **6(4)**, 352-358.

Khair, M. H. (2009). Toxicity and accumulation of copper in *Nannochloropsis oculata* (Eustigmatophyceae, Heterokonta). *World Applied Science Journal*. **6(3)**, 378-384.

Khan, A. A., Zende, G. K. (1977). The site for Zn-P interactions in plants. *Plant Soil*. **46**, 259-262.

King, L. D., Hajjar, L. M. (1990). The Residual Effect of Sewage Sludge on Heavy Metal Content of Tobacco and Peanut. *Journal of Environmental Quality*. **19(4)**, 738-748.

Kobayashi, J. (1979). Toxicity of Heavy Metals in the Environment, part 1. In: Editor: Oehme, F.W. Marcel Dekker, New York.

Kochian, L. V. (1993). Zinc absorption from hydroponic solutions by plant roots. *Zinc in Soil and Plants*. 45-57.

- Koepe, D. E. (1977). The uptake, distribution, and effect of cadmium and lead in plants. *Science of the Total Environment*. **7(3)**, 197-206.
- Kozuh, N., Stupar, J., Gorenc, B. (2000). Reduction and Oxidation Processes of Chromium in Soils. *Environmental Science and Technology*. **34(1)**, 112-119.
- Kreij de C., van Elderen, C. W., Basar, H.(1996). Iron availability in peat substrate assessed by water, calcium chloride, ammonium acetate, DTPA, and calcium chloride/DTPA. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **27**, 1813-1819.
- Krstic, B., Stankovic, D., Igic, R., Nikolic, N. (2007). The potential of different plant species for nickel accumulation. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. **21**, 431-436.
- Krupka, K.M., Kaplan, D.I., Whelan, G., Martigod, S.V., Serne, R.J. (1999). Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d, Values. U.S. EPA 402-R-99-004A, B. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Kumru, M. N., Bakac, M. (2003). R-mode factor analysis applied to the distribution of elements in soils from the Aydin basin, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*. **77**, 81-91.
- Kunachowicz, H., Nadolna, I., Przygoda, B., Iwanow, K.1998. Food composition tables. National Food and Nutrition Institute, 85, Warszawa (in Polish).
- Kuo, S., Baker, A. S. (1980). Sorption of Copper, Zinc, and Cadmium by Some Acid Soils. *Soil Science Society of America Journal*. **44(5)**, 969-974.
- Lag, J., Elsokkary, I. H. (1978). A Comparison of Chemical Methods for Estimating Cd, Pb, and Zn Availability to Six Food Crops Grown in Industrially Polluted Soils at Odda, Norway. *Acta Agriculturae Scandinavica*. **28(1)**, 76-80.
- Lagerwerff, J. V. (1971). Uptake of cadmium, lead and zinc by radish from soil and air. *Soil Science*. **111(2)**, 129-133.
- Lebeau, T., Bagot, D., Jézéquel, K., Fabre, B. (2002). Cadmium biosorption by free and immobilized microorganisms cultivated in a liquid soil extract medium: effects of Cd, pH and techniques of culture. *Science of the Total Environment*. **291**, 73-83.

- Lee, D. Y., Zheng, H. C. (1994). Simultaneous extraction of soil phytoavailable cadmium, copper, and lead by chelating resin membrane. *Plant and Soil*. **164**, 19-23.
- Leeper G. W. (1947). Soil Science: The Forms and Reactions of manganese in the soil. **63(2)**, 79-94.
- Liang, Y., Corey. R. B. 1993. Redistribution of Sludge-Borne Cadmium, Copper, and Zinc in a Cultivated Plot. *Journal of Environmental Quality*. **22(1)**, 1-8.
- Lindsay, W. L. (1979). *Chemical Equilibria in Soils*. Wiley, New York.
- Lindsay, W. L., Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Science Society of America Journal*. **42**, 421-428.
- Liu, Z., Zhu, Q. Q., Tang, L. H. (1983). Microelements in the main soils of China. *Soil Science*. **135**, 40-46.
- Lopez, A. S., Cox, F. R. (1977). *Soil Science Society of America Journal*. **41**, 742-747.
- Lucas, R.E. (1967). Ext Bull E-486. Michigan State Univ, East Lansing, MI.
- Ma, Y. B., Lombi, E., Nolan, A. L., McLaughlin, M. (2006). Short-term natural attenuation of copper in soils: effect of time, temperature, and soil characteristics. *Environmental Toxic Chemicals*. **25**, 652-658.
- MacLean, A. L., Halstead, R. L., Finn, B. J. (1969). Extractability of added lead in soils and its concentration in plants. *Canadian Journal of Soil Science*. **49**, 327-334.
- Mahler, R. J., Bingham, F. T., Page, A. L. (1978). Cadmium-Enriched Sewage Sludge Application to Acid and Calcareous Soils: Effect on Yield and Cadmium Uptake by Lettuce and Chard. *Journal of Environmental Quality*. **7**, 274-281.
- Mahler, R. J., Bingham, F. T., Sposito, G., Page, A. L. (1980). Cadmium enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils: Relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. *Journal of Environmental Quality*. **9**, 359-363.

- Marschner, H., Treeby, M., Romheld, V. (1989). Role of root-induced changes in the rhizosphere for iron acquisition in higher plants. *Z Pflanzenernaehr Bodenk.* **152**, 197-204.
- McBride, M. B. (1979). Chemisorption of Cd^{2+} on calcite surfaces. *Soil Science Society of America Journal.* **43**, 693-698.
- McBride, M. B. (1981). *Copper in Soils and Plants*. In: Editors: Loneragan, J.F., Robson, A.D., and Graham, R.D. Academic Pr, New York.
- McBride, M. B. (1991). Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface.* 149-175.
- McBride, M. B., Blasiak, J. J. (1979). Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Science Society of America Journal.* **43**, 866-870.
- McGrath, S. P., Lane, P. W. (1989). An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge. *Environmental Pollution.* **60**, 235-256.
- McKenzie, R.M. (1970). The reaction of cobalt with manganese dioxide minerals. *Soil Research.* **8**, 97-106.
- McKenzie, R.M. (1975). *The mineralogy and chemistry of soil cobalt, in Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*. In: Editors: Nicholas, D.J.D. and Egan, A.R. Academic Press, New York, 83.
- McKenzie, R. M. (1980). Studies on soil copper I. The fractionation of copper in soils. *Australian Journal of Soil Research.* **18**, 61-73.
- McLaughlin, M. J., Tiller, K. G., Naidu, R., Stevens, D.P. (1996). Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationship with cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). *Australian Journal of Soil Research.* **34**, 1-54.
- Melsted, S. W., Motto, H. L., Peck, T.R. (1969). Critical plant nutrient composition useful in interpreting plant analysis. *Agron Journal.* **61**, 17-20.

- Mench, M. J., Vangronsveld, N. W., Lepp, N. W., Edwards, R. (1998). *Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments*. In: Editors: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. *In situ inactivation and phytoremediation of metal-contaminated soils*. Landes Biosciences, Georgetown, TX. 151-182.
- Menzel, R. G., Jackson, M. L. (1950). Mechanism of sorption of hydroxy cupric ion by clays. *Soil Science Society of America Proceedings*. **15**, 122-124.
- Mertz, W. (1969). Chromium occurrence and function in biological systems. *Physiological Reviews*. **49**, 163-239.
- Mertz, W. (1993). Chromium in human nutrition: a review. *Journal of Nutrition*. **123**, 626-633.
- Milberg, R. P., Lagerwerff, L. V., Grower, D. L., Biersdorf, G.T. (1980). Soil lead accumulation alongside a newly constructed roadway. *Journal of Environmental Quality*. **9**, 6-8.
- Miller, R. J., Koeppe, D. E. (1970). Accumulation and physiological effects of lead in corn. *Trace Subs. Environmental Health*. **4**, 186-193.
- Milliyet Gazetesi. (2014). "Nizip Çayı Atık Sulardan Arındırılıyor". Intl.: www.milliyet.com.tr, 2 Eylül 2015.
- Misra, S. G., Pandey, G. (1976). Evaluation of suitable extractant for available lead in soils. *Plant Soil*. **45**, 693-696.
- Mitchell, R.L. (1964). *Chemistry of the Soil*. In: Editor: Bear, F.E. Reinhold, New York.
- Mizuno, N. (1968). Interaction between iron and nickel and copper and nickel in various plant species. *Nature*. **219**, 1271-1272.
- Moraghan, J. T. (1993). Accumulation of cadmium and selected elements in flax seed grown on a calcareous soil. *Plant Soil*. **150**, 61-68.
- Mortvedt, J. J., Giordano, P. M. (1975). Response of corn to zinc and chromium in municipal wastes applied to soil. *Journal of Environmental Quality*. **4(2)**, 170-174.

Mortvedt, J. J., et al., eds.(1991). Micronutrients in Agriculture. SSSA 4. Soil Science Society of America, Madison, WI.

Muchuweti, M., Birkett, J. W., Chinyanga, E., Zvauya, E. R., Scrimshaw, D., Lester, J. N. (2006). Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. *Agriculture, Ecosystems & Environment*. **112(1)**, 41-48.

Mulder, E. G., Gerretsen, F. C. (1952). Soil manganese in relation to plant growth. *Advances in Agronomy*. **4**, 221-277.

Myttenaere, C., Mousny, J. M. (1974). The distribution of chromium-51 in lowland rice in relation to the chemical form and to the amount of stable chromium in the nutrient solution. *Plant Soil*. **41**, 65-72.

Naser, H. M, Sultana, S., Mahmud, N. U., Gomes, R. and Noor, S. (2011). Heavy metal levels in vegetables with growth stage and plant species variations. *Bangladesh Journal of Agricultural Research*. **36**, 563-574.

National Research Council of Canada [NRCC]. (1976). Effects of Chromium in the Canadian Environment. *Publ. 15017. NRCC, Ottawa*.

National Academy of Sciences (NAS). (1977). Drinking Water and Health. NAS, Washington, DC.

National Environmental Protection Agency of China [NEPAC]. (1995). Environmental quality standard for soils. NEPAC, Beijing, China. GB15618.

NCS STANDARD. NCS Reference Material. (2017). www.ncsstandart.com, 22.02.2020.

Nelson, J. L., Boawn, L. C., Viets, F.G., Jr. (1959). Method For Assessing Zinc Status of Soils Using Acid-Extractable Zinc and “Titratable Alkalinity” Values. *Soil Science*. **88**, 275-283.

Niechayeva, E. G. (2002). Heavy metals in taiga zone of Western Siberia. 2nd Intern Conf Heavy Metals, Radionuclides and Elements-Biofills in the Environment, Semipalatynsk, Kazakhstan. **1**, 115-121.

Nieminen, T. M., Derome, J., Saarsalmi, A. (2004). The applicability of needle chemistry for diagnosing heavy metal toxicity to trees. *Water, Air, Soil Pollution*. **157**,269-279.

Nizip Denge Gazetesi. (2009). “Hancağız Barajı Kirlilik Düzeyi Barak Ovasını Tehdit Ediyor”. NİZİPDENGE Intl.:www.nizipdenge.com, 2 Eylül 2015.

Norrish, K. (1975). *Geochemistry and mineralogy of trace elements. Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*.In: Editors: Nicholas, D. J. D. and Egan, A.R. Academic Press: New York, 55-81.

Norvell, W. A. (1984). Comparison of Chelating Agents as Extractants for Metal in Diverse Soil Materials. *Soil Science Society of America Journal*. **48(6)**, 1285-1292.

Norvell, W. A. (1991). *Micronutrients in Agriculture*. In: Editors: Mortvedt, J.J., et al., SSSA 4, Soil Science Society of America. Madison, WI.

Norvell, W. A., Lindsay, W. L. (1969). Equilibrium relationship of zinc, iron, calcium and hydrogen ions with EDTA and DTPA in soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. **33**, 86-91.

Nriagu, J.O., ed. (1978). *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*. Elsevier, Amsterdam.

Odabasi, M., Bayram, A., Elbir, T., Seyfioglu, R., Dumanoglu, Y., Ornektekin, S. (2010). Investigation of soil concentrations of persistent organic pollutants, trace elements, and anions due to iron–steel plant emissions in an industrial region in Turkey. *Water, Air, Soil Pollution*. **213**, 375-388.

Ohki, K. (1975). Manganese Supply, Growth, and Micronutrient Concentration in Grain Sorghum, *Agronomy Journal*. **67**, 204-207.

Okoro H. K., Fatoki, O. S., Adekola F. A., Ximba B. J., Snyman, R. G. (2012). A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediment. *Open Access Scientific Reports*. **1(3)**, 1-9.

Oliver, M. A. (1997). Soil and human health: a review. *European Journal of Soil Science*. **48**, 573-592.

Oliver, D. P., Hannam, R., Tiller, K. J., Wilhem, N. S., Merry, R. H., Cozens, G.D. (1994). *Journal of Environmental Quality*. **23**,705-711.

Olsen, S. R. (1972). *Micronutrients in Agriculture*. Soil Science Society of America. Madison, WI.

Olsson, I-M, Eriksson, J., Öborn, I., Skerfving, S., Oskarsson, A. (2005). Cadmium in food production systems: A health risk for sensitive population groups. *Ambio*. **34**,344-351.

Onder, S., Dursun, S., Gezgin, S., Demirbas, A. (2007). Determination of heavy metal pollution in grass and soil of city centre green areas (Konya, Turkey). *Polish Journal of Environmental Studies*. **16(1)**, 145-154.

Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Sacır Deresi ve Nizip Çayı Su Kalitesi İyileştirilmesi Eylem Planı. 2015.

Page, A. L., Ganje, T. J. (1970). Accumulations of lead in soils for regions of high and low motor vehicle traffic density. *Environmental Science and Technology*. **4**, 140-142.

Page, A. L., Ganje, T. J., Joshi, M.S. (1971). Lead quantities in plants, soil, and air near some major highways in southern California. *Hilgardia*. **41**, 1-31.

Pais, I., Jones, J.B. (1997). *The handbook of trace elements*. St. Lucie Press, Boca Raton, FL.

Palmer, C. D., Wittbrodt, P. R. (1991). Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. *Environmental Health Perspectives*, **92**, 25-40.

Parker, D. R., Aguilera, J. J., Thomason, D. N. (1992). Zinc-phosphorus interactions in two cultivars of tomato (*Lycopersicon esculentum* L.) grown in chelator-buffered nutrient solutions. *Plant Soil*, **143**, 163-177.

Patel, P. M., Wallace, A., Mueller, R. T. (1976). Some effects of copper, cobalt, cadmium, zinc, nickel, and chromium on growth and mineral element concentration in chrysanthemum. *Journal of the American Society for Horticultural Science*. **101(5)**, 553-556.

- Pauli, A. W., Ellis, R., Jr., Moser, H. C. (1968). Zinc Uptake and Translocation as Influenced by Phosphorus and Calcium Carbonate. *Agronomy Journal*. **60**, 394-396.
- Paulsen, G. M., Rotimi, O. A. (1968). P-Zn interaction in two soybean varieties differing in sensitivity to phosphorus nutrition. *Soil Science Society of America Proceedings*. **32**, 73-76.
- Peck, N. H., Grunes, D. L., Welch, R. M., MacDonald, G. E. (1980). Nutritional Quality of Vegetable Crops as Affected by Phosphorus and Zinc Fertilizers. *Agronomy Journal*. **72**, 528-534.
- Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation-soils and sediments (a review), *Ore Geology Reviews*. **1**, 83-146.
- Pinheiro, J. P., Mota, A. M., Benedetti, M. F. (1999). Lead and calcium binding to fulvic acids: salt effect and competition. *Environmental Science and Technology*. **33**, 3398-3404.
- Ponder, S. M., Darab, J. G., Mallouk, T. E. (2000). Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*. **34**, 2564-2569.
- Ponnamperuma, F. N. (1972). The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*. **24**, 29-96.
- Prabu, P. C. (2009). Impact of heavy metal contamination of Akaki River of Ethiopia on soil and metal toxicity on cultivated vegetable crops. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. **8(9)**, 818-827.
- Pratt, P. F. (1966). *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*. In: Editor: Chapman, H.D. Quality Printing, Abilene, TX.
- Quevauviller, P. (2002). Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in Analytical Chemistry*. **21(11)**, 774-785.
- Rai, D., Zachara, J. M., Eary, L. E. (1986). In *Geochemical Behavior of Chromium Species*. EPRI EA-4544. Electric Power Res Inst, Palo Alto, CA.

Rai, D., Sass, B. M., Moore, D. A. (1987). Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorganic Chemistry*. **26**, 345-349.

Rai, D., Eary, L. E., Zachara, J. M. (1989). Environmental chemistry of chromium. *Science of the Total Environment*. **86**,15-23.

Rains, D. W. (1975). Wild oat as an indicator of atmospheric inputs of lead to a rangeland ecosystem. *Journal of Environmental Quality*. **4**, 532-536.

Ramos, L., Hernandez, L. M., Gonzales, M. J. (1994). Sequential Fractionation of Copper, Lead, Cadmium and Zinc in Soils from or near Doñana National Park. *Journal of Environmental Quality*. **23**, 50-57.

Randall, G. W., Schulte, E. E., Corey, R. B. (1976). Correlation of plantmanganese with extractable soil manganese and soil factors. *Soil Science Society of America Journal*. **40**, 282-287.

Rangnekar, S. S., Sahu, S. K., Pandit, G. G., Gaikwad, V. B. (2013a). Study of uptake of Pb and Cd by three nutritionally important Indian vegetables grown in artificially contaminated soils of Mumbai, India. *International Research Journal of Environmental Sciences*. **2**, 1-5.

Rangnekar, S. S., Sahu, S. K., Pandit, G. G., Gaikwad, V. B. (2013b). Accumulation and Translocation of Nickel and Cobalt in Nutritionally important Indian vegetables grown in artificially contaminated soil of Mumbai, India. *Research Journal of Agricultural and Forest Sciences*. **1**, 15-21.

Rao, C. R. M., Sahuquillo, A., Sanchez, J. F. L. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water, Air, Soil Pollution*. **189**, 291-333.

Raspor, B. (2004). Elements and elemental compounds in waters and the aquatic food chain. Elements and their compounds in the environment. In: Editors: Merian, E., Anke, M., Ihnat, M., Stoeppler, M. *WileyVCH, Weinheim*, **1**, 127-147.

Reaves, G. A., Berrow, M. L.(1984a). Total lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma*. **32**, 1-8.

Reaves, G. A., Berrow, M. L. (1984b). Extractable lead concentrations in Scottish soils. *Geoderma*. **32**, 117-129.

Reddy, M. R., Perkins, H. F. (1976). Fixation of manganese by clay minerals. *Soil Science*. **121**, 21-24.

Reddy, C.N., Patrick, W.H., Jr. (1977). Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants. *Journal of Environmental Quality*. **6**, 259-262.

Reeves, R. D. (1992). *In The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils*. Intercept, Andover, United Kingdom.

Reichman, S., Parker, D. (2005). *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*. Elsevier, Toronto, Canada. 129-156.

Reuter, D. J., Alston, A. M., McFarlane, J. D. (1988). *Manganese in Soils and Plants*. In: Editors: Graham, R.D., Hannam, R.J. and Zeren, N.C. Kluwer, Dordrecht, Netherlands.

Roberts, B. A. (1980). Some chemical and physical properties of serpentine soils from western Newfoundland. *Canadian Journal of Soil Science*. **60**, 231-240.

Robson, A. D., Reuter, D. J. (1981). *Copper in Soils and Plants*. In: Editors: Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D. Academic Pr, New York.

Robson, A. D. (1988). *Manganese in Soils and Plants*. In: Editors: Graham, R.D., Hannam, R.J. and Zeren, N.C. Kluwer, Dordrecht, Netherlands.

Rolfe, G. L. (1973). Lead uptake by selected tree seedlings. *Journal of Environmental Quality*. **2**, 153-157.

Romheld, V., Marschner, H. (1991). *Micronutrients in Agriculture*. 2nd edition SSSA 4, Soil Science Society of America, Madison, WI.

Roomizadeh, S., Karimian, N. (1996). Manganese-iron relationship in soybean grown in calcareous soils. *Journal of Plant Nutrition*. **19(2)**, 397-406.

- Root, R. A., Miller, R. J., Koeppe, D. E. (1975). Uptake of Cadmium-Its Toxicity and Effect on the Iron-to-Zinc Ratio in Hydroponically Grown Corn. *Journal of Enviromental Quality*. **4**, 473-476.
- Roy, W. R., Krapac, I. G., Steele, J. D. (1993). Sorption of Cadmium and Lead by Clays from Municipal Incinerator Ash-Water Suspensions. *Journal of Environmental Quality*. **22**, 537-543.
- Ruby, M. V., Davis, A., Nicholson, A. (1994). In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead. *Environmental Science and Technology*. **28**, 646-654.
- Rumpel, J., Kozakiewicz, A., Ellis, B., Lessman, G., Davis, J. (1967). Michigan Agricultural College Experiment Station. *Quart Bulletin*. **50(1)**, 4-11.
- Saar, R. A., Weber, J. H. (1980). Lead (II)-fulvic acid complexes. Conditional stability constants, solubility, and implications for lead (II) mobility. *Environmental Science and Technology*. **14**, 877-880.
- Sabudak, T., Seren, G., Kaykioglu, G., Dincer, A.R. (2007). Determination of trace elements in soil and sunflower (*Helianthus annuus* L.) plant parts. *Fresenius Environmental Bulletin*. **16(10)**, 1274-127.
- Sadiq, M. (1997). Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*. **93**, 117-136.
- Sadiq, M., Enfield, C. G. (1984a). Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils. I . Theoretical. *Soil Science*. **138**, 262-270.
- Sadiq, M., Enfield, C. G. (1984b). Solid phase formation and solution chemistry of nickel in soils: 2. Experimental. *Soil Science*. **138**, 335-340.
- Sakai, R., Singh, B.P., Singh, A.P. (1982). *Plant Soil*. **66**,129-132.
- Salcedo, I. H., Ellis, B. G., Lucas, R.E. (1979). Studies in soil manganese. II. Extractable manganese and plant uptake. *Soil Science Society of America Journal*. **43**, 138-141.

Sanchez, G., Ayuso, E., De Blas, J. (1999). Sorption of heavy metals from industrial waste water by low-cost mineral silicates. *Clay Minerals*. **34**, 469-477.

Sanders, J. R., El Kherbawy, M. I. (1987). The effect of pH on zinc adsorption equilibria and exchangeable zinc pools in soils. *Environmental Pollution*. **44**, 165-176.

Santillan-Medrano, J., Jurinak, J. J. (1975). The Chemistry of Lead and Cadmium in Soil: Solid Phase Formation. *Soil Science Society of America Proceedings*. **39**, 851-856.

Sathawara, N. G., Parikh, D. J., Agarwal, Y. K. (2004). Essential heavy metals in environmental samples from western India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **73**, 756-761.

Sauve, S., McBride, M. B., Norvell, W. A., Hendershot, W.H. (1997). Ion-selective electrode measurements of copper (II) activity in contaminated soils. *Water, Air, Soil Pollution*. **100**, 133-149.

Sauve, S., Norvell, W. A., McBride, M., Hendershot, W. (2000). Speciation and complexation of Cadmium in extracted soil solutions. *Environmental Science Technology*. **34**, 291-296.

Schauer, P. S., Wright, W. R., Pelchat, J. (1980). Sludge-borne heavy metal availability and uptake by vegetable crops under field conditions. *Journal of Environmental Quality*. **9**, 69-71.

Scheidegger, A. M., Sparks, D. L. (1996). A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral/water interface. *Soil Science*. **161**, 813-831.

Schulthess, C. P., Huang, C. P. (1990). Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil Science Society of America Journal*. **54**, 679-688.

Scialdone, R., Scognamiglio, D., Ramunni, A. U. (1980). The short and medium-term effects of organic amendments on lead availability. *Water, Air, Soil Pollution*. **13**, 267-274.

Senesil, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., Radina, B. (1999). Trace Element Inputs Into Soils By Anthropogenic Activities and Implications for Human Health, *Chemosphere*. **39(2)**, 343-377.

SEPA (State Environmental Protection Administration). (2005). The Limits of Pollutants in Food. Beijing, China: State Environmental Protection Administration.

Shaheen, S. M., Derbalah, A. S., Moghanm. F. S. (2012). Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Zeolite in Competitive Sorption System. *International Journal of Environmental Science and Development*. **3(4)**, 362.

Sheppard, S. C. (2003). Transfer parameters – when do we know enough? Radioecology and environmental dosimetry. *Institute of Environmental Sciences*. 3-12.

Sherman, G. D., McHargue, J. S., Hodgkins, W. S. (1942). Determination of active manganese in soil. *Soil Science*. **54**, 253-257.

Shewry, P. R., Peterson, P. J. (1976). Distribution of chromium and nickel in plants and soil from serpentine and other sites. *Journal of Ecology*. **64**, 195-212.

Shuman, L. M., Anderson, D. E. (1974). Evaluation of six extractants for their ability to predict manganese concentrations in wheat and soybeans. *Soil Science Society of America Proceedings*. **38**, 788-790.

Shuman, L. M. (1979). Zinc, Manganese, and Copper in Soil Fractions. *Soil Science*. **127(1)**, 10.

Sideris, C. P., Young, H. Y. (1949). Growth and Chemical Composition of *Ananas comosus* (L.) Merr., in Solution Cultures with Different Iron-Manganese Ratios. *Plant Physiology*. **24**, 416-440.

Siegert, E., Anke, M., Baumann, W., Bräunlich, H., Brückner, C., Groppe, B. (1986). 5th Symp Zinc supply of plants and animals in middle Europe, Karl-Marx-Univ, Leipzig, Friedrich-Schiller Univ, Jena, 487-493.

Sillanpää, M., Vlek, P. L. G. (1985). Nutrient Cycling in Agroecosystems. *Fertilizer Research*. **7**, 151-167.

Sims, J. L., Patrick, W. H. Jr. (1978). The distribution of micronutrient cations in soil under conditions of varying redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*. **42**, 258-262.

Sims, J. T., Johnson, C. V. (1991). Micronutrient soil tests. Micronutrients in Agriculture. 4nd edition. *Madison, Soil Science Society of America*. **4**, 427-476.

Singh, B. R., Lag, J. (1976). Uptake of trace elements by barley in zinc-polluted soils: I. Availability of zinc to barley from indigenous and applied zinc and the effect of excessive zinc on the growth and chemical composition of barley. *Soil Science*. **121**, 32-37.

Singh, A., Sharma, R. K., Agrawal, M., Marshall, F. M. (2010). Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India. *Food and Chemical Toxicology*. **48(2)**, 611-619.

Smiechowska, M., Dmowski, P., Stasiuk, E. (2004). *The content of bioactive elements (iron, manganese) in tea imported to Poland*. 22nd Workshop Macro and Trace Elements, Jena. **2**, 1201-1205.

Smilde, K. W., Van Luit, B., Van Driel, W. (1992). The extraction by soil and absorption by plants of applied zinc and cadmium. *Plant Soil*. **143**, 233-238.

Soldatini, G. F., Riffaldi, R., Levi-Minzi, R. (1976). Pb adsorption by soils. *Water, Air, Soil Pollution*. **6**, 111-118.

Soltanpour, P. N. (1969). Effect of nitrogen, phosphorus and zinc placement on yield and composition of potatoes. *Agronomy Journal*. **61**, 288-289.

Soltanpour, P. N., Schwab, A. P. (1977). A new soil test for simultaneous extraction of macro- and micro-nutrients in alkaline soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **8(3)**, 195-207.

Somers, I. I., Shive, J. W. (1942). The iron-manganese relation in plant metabolism. *Plant Physiology*. **17**, 582-602.

Soon, Y.K., Bates, T.E. (1982). Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soils and some preliminary indications of their availability to plants. *Journal of Soil Science*. **33**, 477-488.

Sparks D. L. 1999. *Soil Physical Chemistry*. 2nd edition. CRC Press, Boca Ranton.

Sparr, M. C. (1970). Micronutrient needs-which, where, on what-in the United States. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **1**, 241-262.

Sposito, G., Lund, L., Chang, A. (1982). Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*. **46**, 260-264.

Sposito, G., Page, A. L. (1984). *In Circulation of Metal Ions in the Environment: Metal Ions in Biological Systems*. Marcel Dekker, New York.

Staker, E. V., Cummings, R. W. (1941). The influence of zinc on the productivity of certain New York Peat soils. *Soil Science Society of America Proceedings*. **6**, 207-214.

Steeland, K., Boffetta, P. (2000). Lead and cancer in humans: where are we now? *American Journal of Industrial Medicine*. **38**, 295-299.

Stevenson, F. J. (1991). *Micronutrients in Agriculture*. 2nd edition. Soil Science Society of America. Madison, WI. Vol.4

Stevenson, F. J., Welch, L. F. (1979). Migration of applied lead in a field soil. *Environmental Science and Technology*. **13**, 1255-1259.

Stevenson, F. J., Fitch, A. (1981). *Copper in Soils and Plants*. In: Editors: Loneragan, J.F., Robson, A.D. and Graham, R.D. Academic Pr, New York.

Stewart, I., Leonard, C.O., Edwards, G. (1955). Florida State Horticultural Society. 8288.

Stewart, J. A., Berger, K. C. (1965). Estimation of available. soil zinc using magnesium chloride as extraction. *Soil Science*. **100**, 244-250.

- Stollenwerk, K. G., Grove, D. B. (1985). Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer near Telluride, Colorado. *Journal of Environmental Quality*. **14**, 150-155.
- Street, J. J., Sabey, B. R., Lindsay, W. L. (1978). Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *Journal of Environmental Quality*. **7**, 286-290.
- Stukenholtz, D. D., Olsen, R. J., Gogan, G., Olson, R. A. (1966). On the mechanism of phosphorus-zinc interaction in corn nutrition. *Soil Science Society of America Proceedings*. **30**, 759-763.
- Swaine, D. J. (1955). Tech Commun 48. Common wealth Bureau of Soil Science, Harpenden, England.
- Swaine, D. J., Mitchell, R. L. (1960). Trace-element distribution in soil profiles. *Journal of Soil Science*. **11**, 327-368.
- Symeonides, C., McRae, S. G. (1977). The Assessment of Plant-Available Cadmium in Soils. *Journal of Environmental Quality*. **6(2)**, 120-123.
- Szefer, P., Nriagu, J. O. (eds). (2006). *Mineral components in food*. Taylor & Francis – CRC Press, Boca Raton FL.
- Şengörür, B., Koklu, R., Ates, A. (2015). Water Quality Assessment Using Artificial Intelligence Techniques: SOM and ANN-A Case Study of Melen River Turkey. *Water Quality Exposure Health*. 469-490.
- Takahashi, Y., Imai, H. (1983). *Soil Science and Plant Nutrition*. **29**, 111-122.
- Takijima, Y., Katsumi, F., Takezawa, K. (1973). Cadmium contamination of soils and rice plants caused by zinc mining. II. Soil conditions of contaminated paddy fields which influence heavy metal contents of rice. Soil. *Soil Science and Plant Nutrition*. **19**, 173-182.
- Takuya, E., Mitsuyoshi, K. (2008). Single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic studies on humboldtine and lindbergite: weak Jahn–Teller effect of Fe²⁺ ion. *Physics and Chemistry of Minerals*. **35**, 467-475.

Tarradellas, J., Bitton, G., Russel, D. (1996). *Soil Ecotoxicology*. (ed) CRC Lewis Publisher, New York.

Taylor, R. M., McKenzie, R. M. (1966). The association of trace elements with manganese minerals in Australian soils. *Australian Journal of Soil Research*. **4**, 29-39.

Terlemez, H.Ç.I., Şentürk, K., Ateş, Ş., Sümengen, M., Oral, A. (1992). Geology of Gaziantep vicinity and the region between Pazarcık-Sakçagöz-Kilis-Elbeyli-Oğuzeli. MTA Report no. 9526, Ankara (unpublished).

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. **51(7)**, 844-851.

Tiller, K. G. (1996). Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. *Contaminants and the Soil Environment in the Australasia-Pacific Region*. 1-27.

Trierweiler, J. F., Lindsay, W. L. (1969). EDTA-ammonium carbonate soil test for zinc. *Soil Science Society of America Proceedings*. **33**, 49-54.

Tokalioglu, S., Kartal, S., Birol, G. (2003). Application of a three-stage sequential extraction procedure for the determination of extractable metal contents in highways soils. *Turkish Journal of Chemistry*. **27**, 333-346.

Toprak kirliliğinin kontrolü yönetmeliği. (2005). Resmî Gazete Tarihi: 31.05.2005. Resmî Gazete Sayısı:25831.

Turkdogan, M. K., Kilicel, F., Kara, K., Tuncer, I., Uygan, I. (2002). Heavy metals in soil, vegetables and fruits in the endemic upper gastrointestinal cancer region of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. **13**, 175-179.

Tyler, L. D., McBride, M. B. (1982). Influence of Ca, pH and humic acid on Cd uptake. *Plant Soil*. **64**, 259-262.

Ulu, Ü., Genç, Ş., Giray, S., Metin, Y., Çörekçioglu, E., Örçen, S., Ercan, T., Yaşar, T., Karabiyikoğlu, M. (1992). Geology of the vicinity of Belveren-Araban-Yavuzeli-

Nizip-Birecik, petrology and regional spread of volcanic rocks of Cenozoic. MTA Report. no.9226, Ankara (unpublished).

Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E., Maqueda, C. (2002). Modeling adsorption-desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite. *Environmental Science and Technology*. **36**, 2677-2683.

Valdares, J. M. A. S., Gal, M., Mingelgrin, U., Page, A. L. (1983). Some heavy metals in soils treated with sewage sludge, their effects on yield, and their uptake by plants. *Journal of Environmental Quality*. **12**, 49-57.

Vallee, B. L., Ulmer, D. D. (1972). Biochemical Effects of Mercury, Cadmium, and Lead. *Ann. Rev. Biochem.* **41**, 91-128.

Vanselow, A. P. (1965). *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*. In: Editor: Chapman, H.D. Quality Printing, Abilene, TX.

Vinogradov, A. P. (1959). *The Geochemistry of Rare and Dispersed Chemical Elements in Soils*. Consultants Bureau, New York.

Vlams, J., Williams, D. E. (1964). Iron and manganese relations in rice and barley. *Plant Soil*. **20**, 221-231.

Wallace, A., Hemaidan, N. (1962). Use of EDDHA as a means of testing soils for available iron, a decade of synthetic chelating agents in plant nutrition. *Arthur Wallace, Los Angeles, Calif.*, 131-134.

Wallace, A., Alexander, G. V., Chaudry, F. M. (1977). Phytotoxicity of cobalt, vanadium, titanium, silver, and chromium. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. **8**, 751-756.

Wallace, A., Romney, E. M. (1977). *Biological Implications of Metals in the Environment*. In: Editors: Drucker, H. and Wildung, R.E. CONF-750929. NTIS, Springfield, VA.

Walsh, L. M., Erhardt, W. H., Seibel, H. D. (1972). Copper toxicity in snapbeans (*Phaseolus vulgaris* L.). *Journal of Environmental Quality*. **1**, 197-200.

- Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., Christie, P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. *Journal of Environmental Science and Health*. **38(5)**, 823-838.
- Warden, B. T., Reisenauer, H. M. (1991). Manganese-iron interactions in the plant-soil system. *Journal of Plant Nutrition*. **14(1)**, 7-30.
- Warrington, K. (1946). Molybdenum as a factor in the nutrition of lettuce. *Annals of Applied Biology*. **33**, 249-254.
- Warren, H. V., Delavault, R. E., Cross, C. H. (1969). Base metal pollution in soils. *Trace Subs. Environ. Health*. **3**, 9-19.
- Watanabe, F. S., Lindsay, W. L., Olsen, S. R. (1965). Nutrient balance involving phosphorus, iron and zinc. *Soil Science Society of America Proceedings*. **29**, 562-565.
- Wear, J.I., Evans, C.E. (1968). Relationship of zinc uptake by corn and sorghum to soil zinc measured by three extractions. *Soil Science Society of America Proceedings*. **32**, 543-546.
- Wedding, J. B., Carlson, R. W., Stukel, J. I., Bazzaz, F. A. (1975). Aerosol. Deposition on Plant Leaves. *Environmental Science and Technology*. **9**, 151-153.
- Welch, R. M., Webb, M. I., Loneragan, J. F. (1982). In Proc 9th Intl. Plant Nutr. Coll, Commonwealth Agricultural Bureau, Farnham Royal, United Kingdom.
- Welch, R. M., Norvell, W. A. (1999). *Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. Cadmium in soils and plants*. In: Editors: McLaughlin, M.J., Singh, B.R. 85. Kluwer Publishers. 125-150.
- Whitby, L. M., Gaynor, J., MacLean, A. J. (1978). Metals in Soils of Some Agricultural Watersheds in Ontario. *Canadian Journal of Soil Science*. **58**, 325-330.
- White, R. P., Doll, E. C., Melton, J. R. (1970). Growth and Manganese Uptake by Potatoes as Related to Liming and Acidity of Fertilizer Bands. *Soil Science Society of America Proceedings*. **34**, 268-271.

Whitney, D. A., Ellis, R., Jr., Murphy, L. S., Herron, G. (1973). Publ. L-360, Coop Ext Serv, Kansas State Univ, Manhattan, KS.

Whitney, D. (2000). Dept of Agronomy, Kansas State Univ, Manhattan, KS (personal communication).

WHO. (1991). Environmental Health Criteria 118: Inorganic Mercury. WHO, Geneva.

WHO. (1992a). Cadmium. Environmental Health Criteria, Geneva. Vol., 134.

WHO. (1992b.) Cadmium- environmental aspects. Environmental Health Criteria 135. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland.

WHO/FAO. (1995). Codex Alimentarius Commission Twenty-first Session Rome, Italy.

WHO/FAO. (2001). Codex Alimentarius Commission Twenty-fourth Session, Geneva, Switzerland.

WHO/FAO. (2007). Food Standard Programme Codex Alimentarius (ALINORM 07/30/13). Report of the Thirty Eight Session of the Codex Committee on Food Hygiene, Houston, United States of America.

Wiersma, D., Van Goor, B.J., Van der Veen, N.G. (1986). Cadmium, lead, mercury and arsenic concentrations in crops and corresponding soils in the Netherlands. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **34**, 1067-1074.

Williams, D.E., Vlamis, J., Pukite, A.H., Corey, J.E. (1984). Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition: 1. Cadmium, copper, lead, and zinc. *Soil Science*. **137**, 351-359.

Wu, J., Hsu, F. C., Cunningham, S. D. (1999). Chelate-Assisted Pb Phytoextraction: Pb Availability, Uptake, and Translocation Constraints. *Environmental Science and Technology*. **33**, 1898-1904.

- Yaman, M. (2000). Nickel Speciation in Soil and the Relationship with its Concentration in Fruits. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **65(4)**, 545-552.
- Yaylalı-Abanuz, G. (2011). Heavy metal contamination of surface soil around Gebze Industrial Area, Turkey. *Microchemical Journal*. **99**, 82-92.
- Yilmaz, F., Yilmaz, Y.Z., Ergin, M., Erkol, A. Y., Muftuoglu, A. E., Karakelle, B. (2003). Heavy Metal Concentrations in Surface Soils of Izmit Gulf Region, Turkey. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. **21(3)**, 523-531.
- Yingming, L., Corey, R. R. (1993). Redistribution of sludge-borne cadmium, copper and zinc in a cultivated plot. *Journal of Environmental Quality*. **22**, 1-8.
- Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., Galvez, R. (1990). Buffer capacity and lead retention in some clay materials. *Water, Air, and Soil pollution*. **53**, 53-67.
- Youngdahl, L. J., Svec, L. V., Liebhardt, W. C., Teel, M. R. (1977). Changes in the zinc-65 distribution in corn root tissue with a phosphorus variable. *Crop Science*. **17**, 66- 69.
- Zachara, J. M., Girvin, D.C., Schmidt, R. L., Resch, C. T. (1987). Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environmental Science and Technology*. **21(6)**, 589-594.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., Ainsworth, C. C. (1988). Chromate Adsorption by Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. **36**, 317-326.
- Zachara, J. M., Ainsworth, C. C., Cowan, C. E. G., Resch, C. T. (1989). Adsorption of. Chromate by Subsurface Soil Horizons. *Soil Science Society of America Journal*. **53**, 418-428.
- Zheng, N., Wang, Q., Zhang, X., Zheng, D., Zhang, Z., Zhang, S. (2007). Population healt risk due to dietary intake of heavy metals in the industrial area of Huludao city China. *Science of The Total Environment*. **387(1-3)**, 96-104.
- Zhou, L. D. (1994). *Production and Application of Compound Fertilizers*. China Agricultural Press, Beijing.

Zhuang, P., Mc Bride, M.B., Xia, H., Li, N., Li, Z. (2009). Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of the Total Environment*. **407**, 1551-1561.

Zimdahl, R.L., Skogerboe, R.K. (1977). Behavior of lead in soil. *Environmental Science and Technology*. **11**, 1202-1207.

Zonn, S.V. (1982). *Iron in soils*. Publ House, Nauka, Moscow (in Russian)

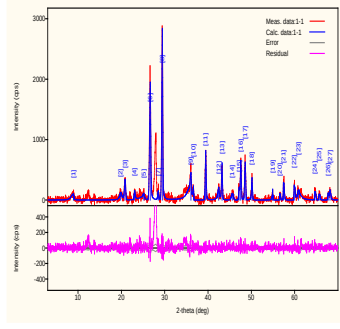
Zorer, O. S., Ceylan, H., Dogru M. (2009). Determination of heavy metals and comparison to gross radioactivity concentration in soil and sediment samples of the Bendimahi River basin (Van, Turkey). *Water Air Soil Pollution*. **196**, 75-87.



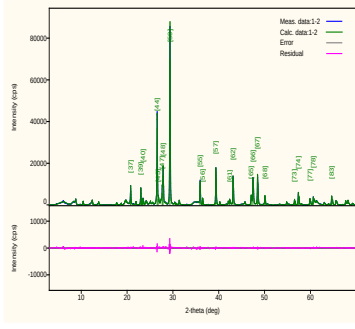
EKLER

Tablo A.1 Gaziantep Bölgesinde patlıcan ve biber bitkilerinin yetiştirildiği bazı toprak örneklerine ait koordinatlar

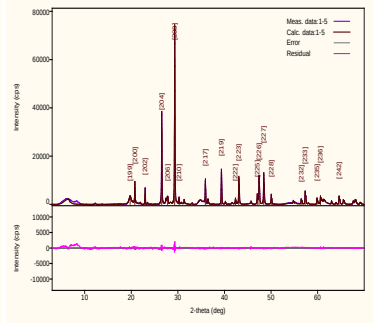
Gaziantep Bölgesi	
Örnek Kodu	Koordinat
G1	36°52'59.7"N 38°01'44.0"E
G2	36°54'25.4"N 37°59'48.8"E
G3	36°56'29.6"N 37°58'50.7"E
G4	36°55'47.2"N 37°57'36.0"E
G5	36°53'54.1"N 37°57'30.6"E
G6	36°54'22.6"N 37°58'25.0"E
G7	37°10'13.7"N 37°26'45.8"E
G8	37°10'05.9"N 37°27'00.6"E
G9	36°57'37.3"N 37°58'52.6"E
G10	36°57'43.0"N 37°54'24.1"E
G11	36°51'40.5"N 37°33'05.1"E
G12	36°54'29.6"N 37°59'53.8"E
G13	36°43'47.6"N 37°33'46.4"E
G14	36°45'40.4"N 37°32'39.1"E
G15	36°47'11.7"N 37°37'03.7"E
G16	37°09'26.3"N 37°28'05.1"E
G17	37°09'37.6"N 37°28'58.5"E
G18	37°06'23.0"N 37°44'44.4"E
G19	37°05'17.1"N 37°44'29.5"E
G20	36°58'25.8"N 37°47'20.1"E
G21	37°02'56.6"N 37°25'30.4"E
G22	37°02'13.4"N 37°25'45.4"E
G23	37°02'02.3"N 37°26'13.6"E
G24	36°59'05.6"N 37°30'16.7"E
G25	37°01'26.4"N 37°28'48.6"E

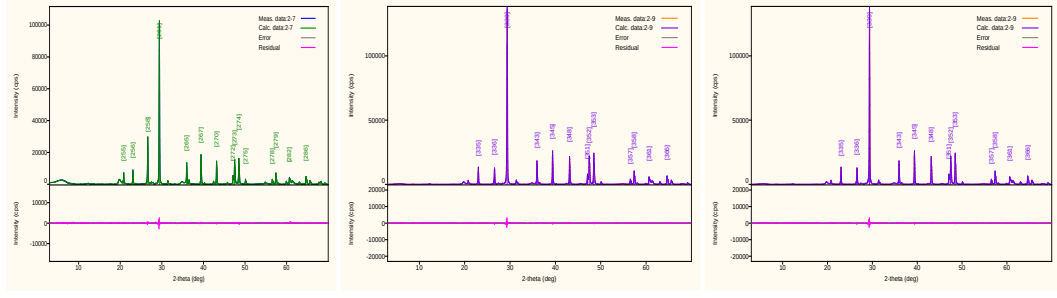


G1 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu

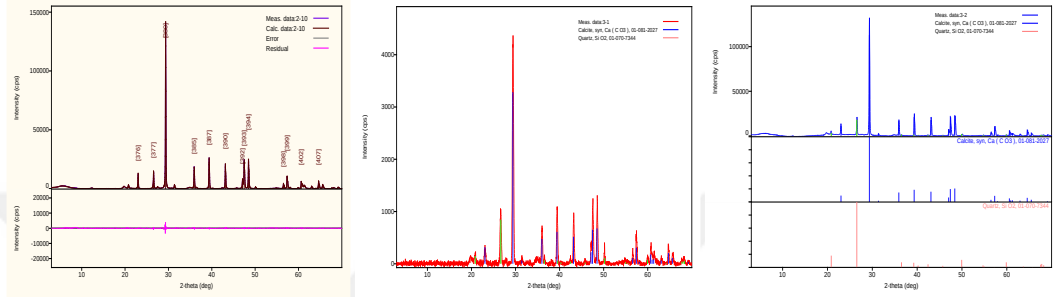


G2 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu

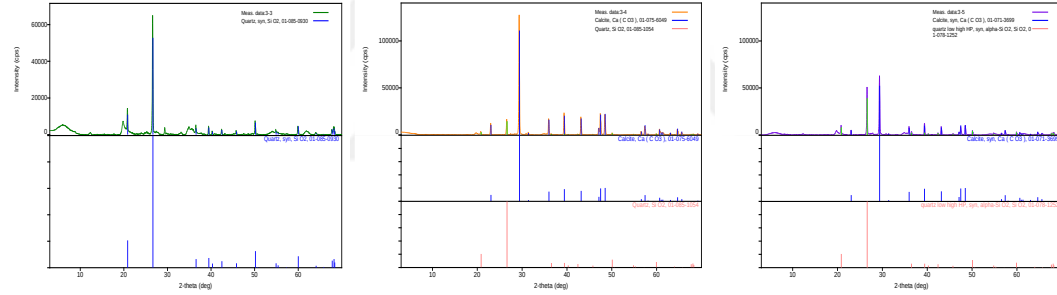




G17 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu G18 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu G19 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu



G20 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu G21 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu G22 numaralı toprak örneğinin XRD spektrumu



Tablo A.2 Gaziantep Bölgesinde ‘patlıcan + biber’ örnekleri ile birlikte alınan 25’er adet toprak örneğinin XRD analizleri sonucu etkin olan mineraller

Gaziantep Bölgesi Toprak Örnekleri		
G1	Calcite	CaCO ₃
	quartz low high HP, alpha-Si O2	SiO ₂
	Illite	Mg(OH) ₂
G2	Calcite, syn	CaCO ₃
	Calcite, syn	CaCO ₃
	quartz low high HP, syn, alpha-Si O2	SiO ₂
G3		
G4		
G5	Calcite, syn	CaCO ₃
	Quartz	SiO ₂
	Brucite	Mg(OH) ₂
	Zeolite X, (Zn, dehydrated), dehydrated, Zinc hydrogen aluminate tecto-alumosilicate*	(Zn _{6.875} H(Al _{0.988} O ₄)) ₈ H ₈ (Si ₁₀₄ Al ₈₈ O ₃₈₄)
G6	Calcite	CaCO ₃
	Quartz	SiO ₂
	anorthite high, calcium tecto-dialumodisilicate	Ca Al ₂ (SiO ₄) ₂
G7		
G8		
G9	Calcite	CaCO ₃
	Quartz, syn	SiO ₂
	Nontronite	Na Fe ₄ (Si ₇ Al)O ₂₀ (OH) ₄
	Zeolite Y (Pr-exchanged)	Na _{1.24} Pr _{8.448} Al _{52.24}
	Albite	Si _{144.65} O ₃₈₄ (H ₂ O) _{38.88} (Na _{0.98} Ca _{0.02}) (Al _{1.02} Si _{2.98} O ₈)
G10	Calcite	Ca CO ₃
	Quartz, syn	SiO ₂
	Mica, Iron lithium fluoride phyllosilicate	(N _{0.54} C _{2.18} H _{4.90}) F ₂ (Fe _{1.99} Li _{0.91}) (Si ₄ O ₁₀)
G11	Calcite	CaCO ₃
	Quartz, syn	SiO ₂
	Ferrotapiolite, syn	FeTa ₂ O ₆

G12	Calcite		CaCO_3
	Quartz, syn		SiO_2
	Mica, Iron lithium fluoride phyllo-		$(\text{N}_{0.54}\text{C}_{2.18}\text{H}_{4.90})\text{F}_2(\text{Fe}_{1.99}\text{Li}_{0.91})(\text{Si}_4\text{O}_{10})$
	silicate		$\text{Zn}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{29}$
	Zeolite A, (Zn, evacuated),		
	Hexazinc	tecto-	
	dodecaalumododecasilicate	29-	
	hydrate		
G13	Calcite, syn		CaCO_3
	Quartz alpha, alpha-Si O2		SiO_2
	Ferrotapiolite, syn		FeTa_2O_6
	Diopside, sodian, ferroan, syn		$(\text{Ca}_{0.94}\text{Na}_{0.06})(\text{Fe}_{0.08}\text{Mg}_{0.92})(\text{Si}_2\text{O}_6)$
G14	Calcite		CaCO_3
	Quartz, syn		SiO_2
	Mica, Iron lithium fluoride phyllo-		$(\text{N}_{0.54}\text{C}_{2.18}\text{H}_{4.90})\text{F}_2(\text{Fe}_{1.99}\text{Li}_{0.91})(\text{Si}_4\text{O}_{10})$
	silicate		$\text{Zn}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{29}$
	Zeolite A, (Zn, evacuated),		
	Hexazinc	tecto-	
	dodecaalumododecasilicate	29-	
	hydrate		
	Calcite		CaCO_3
G15	Quartz, syn		SiO_2
	Bentonite, Calcium sodium		$(\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.27})(\text{Al}_{1.64}\text{Fe}_{0.06}\text{Mg}_{0.31})(\text{Al}_{0.29}\text{Si}_{3.71}\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$
	potassium Aluminum iron		
	magnesium		
	oxohydroxoalumosilicate *		
G16	Calcite		CaCO_3
	Quartz, syn		SiO_2
	Bentonite, Calcium sodium		$(\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.27})(\text{Al}_{1.64}\text{Fe}_{0.06}\text{Mg}_{0.31})(\text{Al}_{0.29}\text{Si}_{3.71}\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$
	potassium Aluminum iron		
	magnesium		
	oxohydroxoalumosilicate *		
G17	Calcite		CaCO_3
	Quartz, syn		SiO_2
	Mica, Iron lithium fluoride phyllo-		$(\text{N}_{0.54}\text{C}_{2.18}\text{H}_{4.90})\text{F}_2(\text{Fe}_{1.99}\text{Li}_{0.91})(\text{Si}_4\text{O}_{10})$
	silicate		$\text{Zn}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{29}$
	Zeolite A, (Zn, evacuated),		
	Hexazinc	tecto-	
	dodecaalumododecasilicate	29-	
	hydrate		

G18	Calcite	CaCO_3
	Quartz, syn	SiO_2
G19	Calcite	CaCO_3
	Quartz, syn	SiO_2
G19	Mica, Iron lithium fluoride phyllo- silicate	$(\text{N}_{0.54} \text{C}_{2.18} \text{H}_{4.90}) \text{F}_2(\text{Fe}_{1.99} \text{Li}_{0.91}) (\text{Si}_4\text{O}_{10})$ $\text{Zn}_6\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}(\text{H}_2\text{O})_{29}$
	Zeolite A, (Zn, evacuated), Hexazinc tecto- dodecaalumododecasilicate 29- hydrate	
G20	Calcite, syn	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$
	Quartz, syn	SiO_2
	Biotite	$\text{KFeMg}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$
G21	Calcite, syn	CaCO_3
	Quartz	SiO_2
G22	Calcite, syn	CaCO_3
	Quartz	SiO_2
G23	Quartz, syn	SiO_2
G24	Calcite	CaCO_3
	Quartz	SiO_2
G25	Calcite	CaCO_3
	Quartz	SiO_2

ÖZGEÇMİŞ (CV)

Adı ve Soyadı: Eylem KINA

Doğum Tarihi: 01.09.1980

Doğum Yeri: Kars/Susuz

Akademik Unvanı: Doktora Tez Aşaması

Cep Telefonu: 0 536 272 00 61

E-postası: eylem.kinaa@gmail.com

ALES : 70

Bildiği Yabancı Diller (Puan ve Yılı): İngilizce 2014-YDS : 68,750

Doktora Tez Danışmanları:

1. Danışman: Prof. Dr. Muhittin DOĞAN
2. Danışman: Prof. Dr. Halim AVCI

Aldığı Sertifikalar:

Agilent Technologies Marka Cary Eclipse Fluorescence donanım ve yazılım katılım belgesi,

“HPLC” cihazını kullanım eğitim sertifikası,

International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences 2018 Ankara kongresine poster ile katılım belgesi,

Uluslararası Bilim ve Akademi Kongresi 2018 Konya kongresine sözlü bildiri ile katılım belgesi,

2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences 2019 Ankara kongresine 2 sözlü bildiri ile katılım belgesi,

Uzmanlık Alanı:

Derece	Fakülte/Bölüm	Üniversite	Yıl
Lisans	Fen Fak./Kimya	Atatürk Üniversitesi	2000-2005
Tezsiz Y. Lisans	Fen Bilimleri Enst./ Kimya Eğitimi	Atatürk Üniversitesi	2007-2008
Y. Lisans	Eczacılık Fak. Sağlık Bilimleri Enst./Farmakognozi	Atatürk Üniversitesi	2010-2013
Doktora	Fen Bilimleri Enst./ Biyoloji	Gaziantep Üniversitesi	2015-Devam ediyor

Yüksek Lisans Tez Başlığı: Herniaria incana Lam. Üzerinde Farmakognozik Araştırmalar

Doktora Tez Başlığı: Gaziantep İlinde Sanayi Atıklarına Maruz Kalan Tarım Alanlarından Alınan Toprak ve Bitkilerindeki Metallerin Kimyasal Türlemesi ve Biyoyararlanımı

Görevler:

Görev Unvanı	Görev Yeri	Yıl
Araştırma Görevlisi	Atatürk Üniversitesi Eczacılık Fak. Farmakognozi Anabilim Dalı (Enstitü Kadrosu)	2011-2013

Projelerde Yaptığı Görevler:

Projede Bursiyer: 1001 TÜBİTAK Projesi: Ergene Havzası ve Gaziantep'teki (Atık Sulardan Etkilenen) Kimyasal Kirleticilerin Etkisi ve Bunların Arasındaki İlişkiler (2016-2018/30 Ay)

ESERLER

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında (proceedings) basılan bildiriler:

1. Kına E., Renda G., Özgen U., Yayli N., "Phytochemical studies on the aerial parts of *Herniaria incana*", ISOPS 10th International Symposium on Pharmaceutical Sciences, ANKARA, TÜRKİYE, 26-29 Haziran 2012, pp.388-388
2. Halim Avcı, Metin Açıkyıldız, **Eylem Kına**, Muhittin Doğan, Meryem Kuzucu, Cemile Özcan, Bülent Şengörür, Mehmet Yaman. İki farklı tarım alanında eser elementlerin sorpsiyonu ve doğal remediasyon. International Science and Academic Congress'18 (Uluslararası Bilim ve Akademi Kongresi'18). 150-151. December 8-9, Antalya, Turkey.
3. Halim AVCI, **Eylem KINA**, Metin AÇIKYILDIZ, Muhittin DOĞAN, Meryem KUZUCU, Cemile ÖZCAN, Bülent ŞENGÖRÜR, Mehmet YAMAN. Evaluation of Heavy Metal Levels in Wastewater of Two Industrial Zones of Turkey. 1st Eurasia Environmental Chemistry Congress, 01-04 November, Side, Antalya, Turkey. SOP-25, p.58. (2018).
4. Halim Avcı, Cemile Özcan, **Eylem Kına**, Muhittin Doğan, Metin Açıkyıldız, Meryem Kuzucu, Bülent Şengörür. Evaluation of metal accumulation in agricultural soils and wheat grown in two regions under the effect of industrial wastewaters. 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC) PP17, 87, 9-11 May, Istanbul, Turkey (2018).
5. Halim Avcı, Cemile Özcan, **Eylem Kına**, Muhittin Doğan, Metin Açıkyıldız, Meryem Kuzucu, Bülent Şengörür. Assessment of trace element levels in wastewater of two industrial zones; Ergene Basin and Gaziantep. 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (8th BBCAC) PP16, 86, 9-11 May, Istanbul, Turkey (2018).
6. Halim AVCI, **Eylem KINA**, Muhittin DOĞAN, Meryem KUZUCU, Cemile ÖZCAN, Metin AÇIKYILDIZ, Mehmet YAMAN, Bülent ŞENGÖRÜR. Zinc contents of corn and soils collected from Gaziantep and Ergene Basin. International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2018), pp 1434, Paper ID:2304, April 26-27, Ankara, Turkey (2018).