

TOPRAKTA MAKRO VE MİKRO  
ELEMENT TAYİNİ

Dilek BAKIRCIOĞLU  
Doktora Tezi

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ  
KİMYA BÖLÜMÜ  
Danışman  
Prof.Dr. Hilmi İBAR  
EDİRNE-2009

**ÖZET****Doktora Tezi****TOPRAKTA MAKRO VE MİKRO ELEMENT TAYİNİ****Dilek BAKIRCIOĞLU****Trakya Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı****Danışman Prof. Dr. Hilmi İBAR****2009**

Çevre üzerine insan kaynaklı (antropojenik) eser-element kontaminasyonu, özellikle atmosferik kirlenme, gübreler, pestisitler ve atıklar dünyada göz önünde bulundurulması gereken en önemli problemlerden biridir. Bu tür kirlenmeler azaltılamamakta ve çeşitli kimyasal formlarda toprağın üst tabakasında toplanarak daha reaktif bir şekilde dönüşmektedirler. Yarayışlı eser elementlerden oluşan toprak böylece yiyecek zincirinde toksik elementleri de biriktirerek ekosistemin bozulmasına ve kötü sağlık etkilerine neden olabilmektedir.

Bu çalışmada topraklarda potansiyel toksik elementlerin ekstrakte edilebilen konsantrasyonlarını belirlemek için tek ve ardışık ekstraksiyon prosedürleri kullanılmıştır. Edirne'den toplanan toprak numunelerine tek basamaklı ekstraksiyon prosedürleri (CaCl<sub>2</sub>, DTPA, EDTA, HCl) ve Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen üç basamaklı ardışık ekstraksiyon prosedürü uygulanmıştır. BCR prosedüründe belirlenen element fraksiyonları: (1) değişebilir, karbonatlar, (2) Fe-Mn oksitler ve (3) organik madde ICP-OES ile tayin edilmiştir. Buğday numuneleri mikrodalga asit çözünürleştirme prosedürü kullanılarak analize hazırlanmıştır. Toprak numunelerindeki toplam metal konsantrasyonunda mikrodalga kullanılarak kral suyunda

Çözünürleştirme ile bulunmuştur. BCR ardışık ekstraksiyon prosedürü basamakların toplamı ve toplam metal konsantrasyonları kullanılarak verim değerleri hesaplanmıştır. Son olarak metallerin bioavalibilitesini belirlemek amacıyla buğday-metal ve toprak ekstrakte edilen metal konsantrasyonları arasındaki ilişki değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Toprak, Makro Elementler, Mikro Elementler, ICP-OES, Ardışık Ekstraksiyon

**ABSTRACT****PhD Dissertation****DETERMINATION OF MACRO AND MICRO ELEMENTS IN SOIL****Dilek BAKIRCIOĞLU****Trakya University  
Graduate School of Sciences  
Chemistry Program****Supervisor: Prof. Dr. Hilmi İBAR****2009**

The anthropogenic trace-element contamination on the environment especially in the form of atmospheric pollution, fertilizers, residues or wastes, is one of the important concerns throughout the world. These pollutants are non-reducible and they accumulate in the upper layers of soils as chemical forms that are often more reactive. Therefore, soils make up of bioavailable trace elements that can lead to a bioaccumulation of toxic elements in the food chain and cause disturbance of the ecosystem and adverse health effects.

In this study, single and sequential extraction procedures were used for measuring extractable concentrations of potential toxic elements in soils. Soil samples were collected from Edirne and subjected to single extraction procedures (CaCl<sub>2</sub>, DTPA, EDTA, HCl) and three stage extraction procedure proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). The three phases described by BCR, namely (1) carbonate, exchangeable, (2) Fe-Mn oxides and (3) organic matter metal concentrations were determined by ICP-OES. The wheat samples were prepared to analysis using microwave acid digestion procedure. The pseudo-total concentrations of metals were determined after aqua regia digestion. The sum of the metal contents obtained from the modified BCR sequential extraction procedure and pseudo-total metal content for soil

samples were used to evaluate the bioavailability of metals, the relationships between the wheat-metal and soil-extractable metal concentrations were examined.

**Keywords:** Soil, Macro Elements, Micro Elements, ICP-OES, Sequential Extraction

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>v</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Toprak Bileşimi.....	1
1.1.1. Mineral madde.....	2
1.1.2. Organik madde.....	2
1.1.3. Toprak havası.....	3
1.1.4. Toprak suyu.....	3
<b>2. TOPRAKLARDA ESER ELEMENTLER</b> .....	<b>5</b>
2.1. Eser Element İçeren Önemli Mineraller.....	6
2.2. İnsan Aktiviteleri.....	6
2.2.1. Gübreler ve kimyasallar.....	7
2.2.2. Sulama.....	7
2.2.3. Diğer kaynaklar.....	8
2.3. Topraklarda Eser Element Fraksiyonları.....	8
2.3.1. Toprak çözeltilisinde metal türleri.....	10
2.3.2. Çökme-çözünme.....	11
2.3.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon.....	12
2.3.4. İyon değişimi.....	13
2.3.4.1 Topraklarda katyon tutulması ve değişimi.....	15
2.3.4.2 Topraklarda negatif yük kaynakları.....	15

2.3.4.3.	Katyonların yer değiştirmesini etkileyen faktörler.....	16
2.3.4.4.	Katyon değişim kapasitesi.....	16
2.3.5.	şelatlama.....	17
<b>3.</b>	<b>TOPRAKLARDA BULUNAN ELEMENTLERİN TAYİNİ VE</b>	<b>18</b>
	<b>KULLANILAN EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ.....</b>	
3.1.	Kimyasal Ekstraksiyon eknolojisi.....	18
3.1.1.	Kimyasal ekstraksiyonun uygulanabilirliği.....	18
3.1.2.	Asit ekstraksiyonu.....	20
3.1.3.	Tuz çözeltileri ve yüksek-konsantrasyonda klorür çözelileri.....	21
3.1.4.	şelat ekstraksiyonu.....	21
3.1.5.	İndirgeyici ve oksitleyici reaktifler.....	23
3.1.6.	Kimyasal ekstraksiyon teknolojisinin avantajları/dezavantajları.....	24
3.2.	Ekstraksiyon Prosedürleri.....	25
3.2.1.	Tek basamaklı ekstraktantlar.....	30
3.2.2.	Ardışık ekstraksiyon prosedürleri.....	30
3.2.2.1.	Değişebilir fraksiyon.....	31
3.2.2.2.	Asitte çözümler fraksiyon.....	32
3.2.2.3.	Fe, Mn ve Al hidroksitlere bağlı fraksiyon.....	33
3.2.2.4.	Oksitleyici fraksiyon.....	35
3.2.2.5.	Artakalan fraksiyon.....	37
3.2.3.	Ardışık ekstraksiyonda kullanılan önemli şemalar.....	38
<b>4.</b>	<b>BİTKİLERDE ESER ELEMENTLER.....</b>	<b>41</b>
4.1.	Bitki Besin Elementlerinin Kökler Tarafından Alınması.....	41
4.2.	Bitki Beslenmesi İçin Gerekli Olan Elementler.....	42
4.3.	Makro Elementler.....	42
4.3.1.	Azot (N).....	44
4.3.2.	Magnezyum (Mg).....	44
4.3.3.	Kükürt (S).....	45
4.4.	Mikro Elementler.....	46
4.4.1.	Bakır (Cu).....	46
4.4.2.	Çinko (Zn).....	50
4.4.3.	Demir (Fe).....	51

4.4.4.	Mangan (Mn).....	52
4.5.	Diğer Elementler.....	54
4.5.1.	Berilyum (Be).....	54
4.5.2.	Kadmiyum (Cd).....	55
4.5.3.	Krom (Cr).....	57
4.5.4.	Kurşun (Pb).....	59
4.5.5.	Kobalt (Co).....	62
4.5.6.	Nikel (Ni).....	64
<b>5.</b>	<b>ICP.....</b>	<b>66</b>
5.1.	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı.....	67
5.2.	Numune Verme.....	67
5.3.	Plazma Görünüşü ve Spektrumlar.....	68
5.4.	Plazma Kaynaklı Spektrometreler.....	68
5.5.	ICP Kaynaklarının Uygulamaları.....	70
<b>6.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>72</b>
6.1.	Materyal.....	72
6.1.1.	Kimyasal Maddeler.....	72
6.1.2.	Kullanılan cihazlar.....	73
6.2.	Yöntem.....	74
6.2.1.	Toprak numunelerinin alınması ve hazırlanması.....	74
6.2.2.	Toprakların fizikokimyasal özelliklerinin tayini.....	74
6.2.3.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri.....	76
6.2.3.1.	Asit Ekstraksiyonu (karbonat bağlı kısım); 1N HCl.....	77
6.2.3.2.	Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi (organik bağlı kısım).....	77
6.2.3.3.	Tamponlanmamış tuz çözeltisi (değişebilir kısım); 0.01 M CaCl <sub>2</sub> ... ..	77
6.2.3.4.	Su ekstraksiyon çözeltisi: (suda çözünür kısım): Destile su.....	77
6.2.4.	Ardışık ekstraksiyon prosedürü.....	78
6.2.5.	Buğday Numunelerinin Hazırlanışı.....	80
6.2.5.1.	Buğday Numunelerinin Yakılması.....	80
<b>7</b>	<b>BULGULAR.....</b>	<b>81</b>
7.1.	Toprağın Fizikokimyasal Özellikleri.....	81
7.2.	Tek Basamaklı Ekstraksiyon çözeltileri.....	84



7.3.	Ardışık Ekstraksiyon.....	86
7.4.	Buğdaylarda Bazı Elementlerin Konsantrasyonları (mg kg <sup>-1</sup> ).....	99
<b>8.</b>	<b>TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>100</b>
8.1.	Toprağın Fizikokimyasal Özellikleri.....	100
8.2.	Tek Basamaklı Ekstraksiyon çözeltileri.....	100
8.3.	Ardışık Ekstraksiyon (BCR).....	104
8.4.	Buğday.....	114
8.5.	Bazı Toprak Numunelerindeki Major Element Bileşenleri.....	116
	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>123</b>
	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>134</b>

**KISALTMALAR**

BCR	Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ETAAS	Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AES	Alev Emisyon Spektrometresi
AFS	Atomik Floresans Spektrometresi
XRF	X-ışını Floresans
XRD	X-ışını Kırınım
EDTA	Etilen Daimin Tetra Asetikası
DTPA	Dietilen Triamin Penta Asetikası
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
ADK	Anyon Değişim Kapasitesi
F1	Değişebilir Fraksiyon; su ve asitlerde çözünebilir, karbonat bağlı
F2	İndirgenabilir Fraksiyon; Fe/Mn oksitlere bağlı
F3	Oksitlenebilir Fraksiyon; organik madde ve sülfütlere bağlı
R	Artakalan Fraksiyon; residue
P	Tüme-yakın Toplam
BCF	Biyokonsantrasyon Faktörü
MAL	Maksimum İzinverilebilir Limit
Kar	Karaağaç
Kir	Kirişhane
Kıy	Kıyık
Üni	Üniversite
Tic	Ticaret
Göç	Göçmen
Yeni	Yeniimaret
Yıl	Yıldırım
Bos	Bosna
KarK	Karakasım Köyü
Saz	Sazlıdere Köyü
İsk	İskender Köyü
BüyD	Büyükdöllük Köyü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 1.1. Toprağın kompozisyonu	2
Şekil 3.1. Topraktaki ağır metaller için genelde uygulanan farklı yaklaşımlar	29
Şekil 8.1. Cu, Mn, Zn, Pb ve Ni elementlerinin tek basamaklı ekstraksiyonlarının BCR fraksiyonları ile karşılaştırılması.	102
Şekil 8.2. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Cr ve Cd elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları.	105
Şekil 8.3. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Co ve Ni elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları.	106
Şekil 8.4. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Zn ve Be elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları.	107
Şekil 8.5. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Pb ve Fe elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları.	108
Şekil 8.6. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Li ve Cu elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları.	109
Şekil 8.7. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Mn ve Mg elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları	110
Şekil 8.8. Edirne bölgesi topraklarında Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elementlerin genel fraksiyonu (Yaz) ( $n=57$ ).	112
Şekil 8.9. Edirne bölgesi topraklarında Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elementlerin genel fraksiyonu (Kış) ( $n=57$ ).	113
Şekil 8.10. Kar-3 toprak numunesine ait XRD spektrumu	118
Şekil 8.11. Kar-5 toprak numunesine ait XRD spektrumu	119
Şekil 8.12. Kar-9 toprak numunesine ait XRD spektrumu	120
Şekil 8.13. Kar-11 toprak numunesine ait XRD spektrumu	121
Şekil 8.14. Kar-13 toprak numunesine ait XRD spektrumu	122

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>	
Tablo 2.1.	Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu	9
Tablo 3.1.	Toprak fraksiyonlarına bağlı kirleticileri çözeltileri için kullanılan ekstraksiyon çözeltileri	27
Tablo 3.2.	Bitkiler için kullanışlı toprak eser element miktarlarının tayini için bazı ekstraktantlar	28
Tablo 3.3.	Değişebilir basamak	31
Tablo 3.4.	Asitte-çözünür basamak	32
Tablo 3.5.	İndirgenebilir basamak- hidroksilamin ekstraksiyonu	34
Tablo 3.6.	Oksitleyici basamak	36
Tablo 3.7.	Artakalan basamak	38
Tablo 3.8.	Tessier ardışık ekstraksiyon prosedüründeki gerekli olan operasyon şartları	39
Tablo 3.9.	BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründeki operasyon şartları	40
Tablo 4.1.	BBitki beslenmesi için mutlak gerekli besin elementlerinin kimyasal sembolleri, hangi formlarda ve nereden alındıkları	43
Tablo 4.2.	Çeşitli ülkelerin yüzey topraklarındaki bazı elementlerin miktarları (ppm)	48
Tablo 4.3.	Çeşitli ülkelerin buğdaylarındaki bazı element miktarları (ppm)	49
Tablo 5.1.	Bir emisyon spektrometrede aranan başlıca özellikler	69
Tablo 5.2.	Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması	71
Tablo 6.1.	Kullanılan cihazlar	73
Tablo 6.2.	ICP-OES için çalışma koşulları	73
Tablo 6.3.	Toprak numuneleri için mikro dalga fırını yakma programı	80
Tablo 6.4.	Buğday numunesinin bozunumu için mikro dalga fırın ısıtma programı	80
Tablo 7.1.	Edirne ili ve köylerinden alınan toprakların fizikokimyasal özellikleri (Kış mevsimi)	82
Tablo 7.2.	Edirne ili ve köylerinden alınan toprakların fizikokimyasal özellikleri (Yaz mevsimi)	83
Tablo 7.3.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) konsantrasyonları	84
Tablo 7.4.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) konsantrasyonları	84
Tablo 7.5.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Zn (mg kg <sup>-1</sup> ) konsantrasyonları	85
Tablo 7.6.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) konsantrasyonları	85
Tablo 7.7.	Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) konsantrasyonları	87
Tablo 7.8.	Çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cd metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri kazanım	87

	değerleri	
Tablo 7.9.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cr metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	88
Tablo 7.10.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Ni metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	89
Tablo 7.11.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Zn metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	90
Tablo 7.12.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Fe metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	91
Tablo 7.13.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Li metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	92
Tablo 7.14.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Mn metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	93
Tablo 7.15.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Mg metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	94
Tablo 7.16.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cu metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	95
Tablo 7.17.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Co metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	96
Tablo 7.18.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Be metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	97
Tablo 7.19.	Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Pb metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri	98
Tablo 7.20.	Buğday numunelerinde bazı elementlerin konsantrasyonları (mg kg <sup>-1</sup> ) (n=65)	99
Tablo 8.1.	Dünya topraklarında ve bu çalışma ile bulunan ortalama, aralık	111

	ve maksimum izin verilebilir limit metal miktarları	
Tablo 8.2.	Buğday numunelerinde bulunan metallerin ortalama ve maksimum izin verilebilir limit miktarları	115
Tablo 8.3.	Bazı toprak numunelerinin XRF ile elde edilen major bileşenlerin oksit cinsinden konsantrasyonları (% kütle)	117

## 1. GİRİŞ

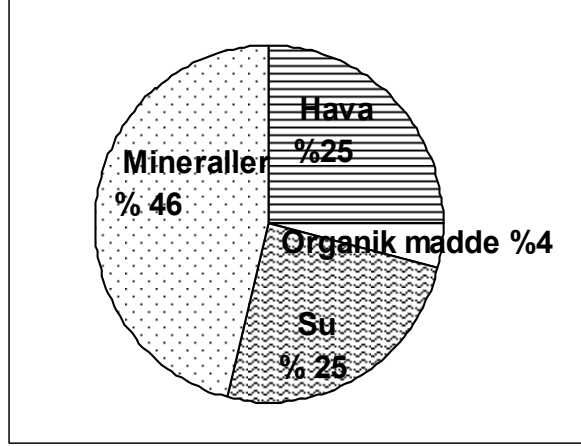
Toprak yeryüzünü birkaç milimetre ile birkaç metre arasında örten, çeşitli kayaçların ve organik materyalin ayrışmasıyla oluşan, içinde ve üstünde geniş bir canlılar alemi bulunduran, karasal bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan, içinde belli oranda su ve havayı içeren, yaşayan organizmaların, topragrafyanın, yeryüzünün karasallaşma süreci içinde farklı zaman dilimlerinde karşılıklı etkileri sonucu ortaya çıkan ve çoğu kez birbirinden farklı katmanlardan kurulu canlı, dinamik ve üç boyutlu bir ortamdır.

Toprak, tarımcılar için bitki tohumlarının çimlendiği dinamik bir ortam, çimlenen bitkinin kökleri aracılığıyla tutunarak ayakta durmasını sağlayan bir destek, beslenmesi için gerekli besin elementlerini, su ve havayı kapsayan ve içinde makro ve mikro canlıları bulunduran canlı bir kaynaktır.

Yeryüzü kabuğunun üzerindeki toprakları doğal bir kaynak olarak değerlendiren toprak bilimi: toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri, toprak oluşumu, sınıflama ve haritalanması, tarımsal üretim, orman ürünleri, karayollarının yapımı, toprak sanayi, şehir planlaması ve kırsal arazi planlanması gibi farklı amaçlar için toprakların idaresiyle ilgelenir. Bütün bu çalışmaların amacı, farklı yapıdaki toprakların ayrı ayrı karakterlerinin ortaya konması ve etüdlerin yapılmasıdır. Pedoloji teriminde bu gereksinimden doğmuştur. Pedoloji çeşitli kayaçlar ve gereksinimden doğmuştur. Pedoloji çeşitli kayaçlar ve gereksinimler üzerinde farklı doğal koşullar altında oluşan toprak bireyleri ile ilgilenen toprak biliminin bir koludur ve toprakların kökleri, oluşumu ve dağılışını yöneten doğal yasaları, morfolojisi ve toprak sınıflanmasını içerir.

### 1.1. Toprak Bileşimi

Toprakların bileşiminde yer alan dört ana öge mevcuttur. Bunlar: mineral madde, organik madde, toprak havası ve toprak suyudur (Şekil 1.1). Ayrıca organik maddenin ayrışması sırasında humusun oluşumunda direk olarak katkıları bulunan mikro toprak canlıları da vardır. Mikro toprak canlılarının topraktaki işlevlerinin fazla olmasına karşın, tüm toprağa göre yüzde oranları çok düşüktür (Sağlam vd. 1993).



Şekil 1.1. Toprağın kompozisyonu (Kabata-Pendias ve Pendias 2001)

### 1.1.1. Mineral madde

Mineral madde, toprakların oluşmasına hizmet eden ana kaya/materyallerde bulunan minerallerin parçalanma ve ayrışmasıyla açığa çıkan ikincil minerallerden ve bu minerallerin dayanıklılığı nedeniyle toprağa olduğu gibi geçen primer minerallerden oluşur.

Mineral maddeler çok değişken büyüklüklerde olabilir. Bazıları kayaç fragmanlarının küçük boyutları kadar büyük ve bazıları da, koloidal kil zerrelerindeki gibi, elektron mikroskobuna ihtiyaç duyularak gözlenebilir. İnce topraklar kum, silt ve kil fraksiyonlarını içerir. Kum ve silt fraksiyonları ana materyallerden direkt geçen primer ve seconder minerallerden kuruludur. Kuars gibi ayrışmaya son derece dirençli mineraller kum fraksiyonunda hakim olarak bulunurken, daha kolay ayrışabilen mineraller, seconder minerallerle birlikte silt fraksiyonunun büyük bir kısmını oluşturur. Kil fraksiyonu çok az oranda orijinal kayaç minerallerini oluşturabilir, buna karşın kil minerallerinin çeşitli tiplerine büyük bir oranda sahiptir.

### 1.1.2. Organik madde

Bitki ve hayvan dokuları atıklarının toprağa karışıp, çeşitli faktörler altında ayrışmaya başlamasından, tamamen mineralize oluncaya kadar ayrışmasının çeşitli



evrelerindeki farklı organik bileşikleri ifade eder. Organik madde üç ana grup altında toplanmaktadır. Bunun içinde 1- henüz toprağa düşmüş ve orijinini koruyan bitki ve hayvan artıkları, 2- oldukça stabil durumda bulunan bitki ve hayvan dokularına ait bir iz taşımayan organik maddeler (humus) ve 3- ikisi arasında bulunan çeşitli ara ürünler yer almaktadır. Toprak organik maddesinin çok az bir kısmı yaşayan organizmalardan kuruludur. Topraklarda organik madde oranları özellikle iklim ve canlılara bağlı olarak çeşitli oranlarda değişir (yaklaşık %0.5-5 arası). Ayrıca toprakların alt katlarına doğru genellikle organik madde oranlarında da düşme görülür. Organik maddenin, kolloidal karakterdeki en önemli kısmını oluşturan ve içinde onu oluşturan maddelerin izlerine rastlanmayan diğer bir ifade ile orijinal bitki ve hayvan artıklarının tanısı mümkün olmayan maddesi humustur. Humus: toprağa düşen bitkisel ve hayvansal artıkların mikroorganizmalar etkisiyle parçalanma ve ayrışmasından meydana gelen, rengi kahverengi-siyaha kadar değişen amorf (şekilsiz), oldukça stabil ve bir örnek maddeler topluluğudur.

### **1.1.3. Toprak havası**

Bir toprağın kapsadığı havanın hacmi, mevcut su miktarına ve toprağın porozite (boşluk-gözenek) sine bağlıdır. Toprak havası, atmosfer havasıyla kıyaslandığında, su buharıyla doymuştur ve karbondioksitçe zengindir. Derin toprak katlarındaki havada, genellikle daha fazla CO<sub>2</sub> bulunur. Toprak havasındaki oksijen ve CO<sub>2</sub> toprakta yaşayan mikroorganizmaların faaliyetlerine bağlı olarak değişkenlik gösterir. Organik gübre, bitki ve anız atıkları gibi ilaveler, bakteriyel faaliyeti geniş oranda artırır ve bunun sonucunda CO<sub>2</sub> oranı artarken, toprak havasındaki oksijen azalır. Gözenek ve çatlaklar suyla dolu ise, taze atmosfer havası kolaylıkla toprağa giremez ve anaerobik koşulların oluşmasına neden olabilir. Bu durumda birçok bitkinin gelişimi sınırlanmış olabilir.

### **1.1.4. Toprak suyu**

Topraklarda, su ile hava arasında direkt bir ilişki bulunur. Bir toprağın su kapsamı geniş sınırlar arasında değişmektedir. Toprağın çeşitli fraksiyonları, kolloidal bileşikler, kil

mineralleri ve humus hisrofildir ve yüzeyleri vasıtasıyla, su moleküllerini yüksek enerjisiyle tutarlar.

Toprak suyu bitki gelişimi için mutlak besin elementlerini çözünmüş konumda bulundurur ve toprak içinde hareketi sağlar. Suyun toprakta en önemli işlevlerinden biri suda çözülmüş tuzlar ve bitki besin elementi olan iyonların, bitkilerce kökleri yardımıyla alınmasıdır. Ayrıca toprak çözeltisindeki iyonlar, toprak kolloidlerince absorbe olmuş iyonlar ile yerdeğiştirerek bitkiler için dinamik bir denge ortamı oluşturur (Sağlam vd. 1993).

Toprağın sıvı fazı toprak çözeltisi olarak isimlendirilir. Kolloidal süspansiyonlu su ile çözülmüş maddelerden oluşur.

Toprak çözeltisindeki eser element konsantrasyonu topraklara ve zamana göre değişir. Konsantrasyonu etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir:

1-zaman, 2- bitki büyümesi, 3-mikrobial aktivite, 4-su dolu kısımlar, 5 toprak fazın heterojenliği

Yağmur, buharlaşma ve bitkiler toprak çözeltisindeki eser element konsantrasyonunu değiştirebilir. Asitliğin artmasıyla topraklarda eser element mobilitesi artar. Çok asidik toprakların çözeltilerinde metal konsantrasyonu  $9080\mu\text{g L}^{-1}$  iken (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu ve Cd'un toplamı) nötral çözeltilerinde bu katyonların toplam konsantrasyonu  $17\mu\text{g L}^{-1}$  bulunmuştur (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001). Sulu toprak fazında organik bileşenler ve su çok bol bulunur. Bu nedenle toprak çözeltisinde hidroliz ve organik kompleksleştirici reaksiyonlar en genel reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar pH'ya duyarlıdır ve katyonun büyüklüğü ve yükü ile ilişkilidir. İyonik potansiyeli büyük olanlar toprak çözeltisinde yüksek hidrasyon gösterirler ve böylece kolayca çökerler.

Topraklarda eser elementlerin çözünürlüğü kompleks oluşumunada bağlıdır. Fakat eser element türlerin özellikle de katyonların çoğu az çözünebilirdir ve sulu fazda küçük miktarlarda bulunur. Normal toprak çözeltisinde bulunan toplam eser katyonların miktarı  $10-100\mu\text{g L}^{-1}$  arasındadır. Fakat kontamine topraklarda bu değerler çok büyüktür. Toprağa eser metallerin çözünebilir bileşikleri ilave edildiğinde, çözeltideki konsantrasyonlar ilave edilen metal dozajı kadar artar (Kabata-Pendias ve Pendias, 2001).

## 2. TOPRAKLARDA ESER ELEMENTLER

Topraklarda bulunan eser element konsantrasyonu oldukça düşüktür ( $\text{mg kg}^{-1}$  veya daha az). Bakır (Cu), çinko (Zn), mangan (Mn), demir (Fe), molibden (Mo) ve bor (B) elementleri bitki büyümesi için gerekli olan elementlerdir ve mikroelementler olarak isimlendirilir. Bor hariç bu elementler aynı zamanda ağır metallerdir ve bunların yüksek konsantrasyonları bitkiler için toksiktir. Kobalt (Co), selenyum (Se) gibi diğer bazı eser elementler bitki büyümesi için gerekli değildir fakat bu elementler insan ve hayvanlar için gereklidir. Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi diğer bazı eser elementler ise yaşayan organizmalara toksik etki ederler ve genelde kirlenici olarak isimlendirilirler (Webber 1981).

Topraklarda eser elementler ya komşu toprak materyallerden miras kalmıştır yada çeşitli insan aktiviteleriyle toprağa girmiştir. İnsan aktivite prosesleri: gübrelerde eser elementlerin kullanımı, organik gübre kullanımı, endüstriyel ve şehirsal atıklar, sulama ve kuru atıkların kullanılmasıdır. Bu proseslerle değişik miktarda eser element toprağa girmektedir.

Metal kaynaklı kimyasalların tekrar tekrar kullanılması, gübreler ve kanalizasyon çamuru gibi organik gübrelerin kullanımı ve aynı zamanda atık su kullanımı kontaminasyona neden olabilir.

Toprakta eser elementlerin sadece küçük bir kısmı gereklidir. Eser elementlerin mobilitesi ve availabilitesi (elde edilebilirliği) kimyasal ve biyokimyasal proseslerle kontrol edilir. Bu prosesler içinde en önemli olanları çökme-çözünme, iyon-değişimi, adsorpsiyon-desorpsiyon ve kompleksleşme-ayrılmadır. Herbir element için tüm bu prosesler aynı derecede önemli değildir, fakat bütün bu prosesler toprağın pH'sı ve biyolojik prosesler tarafından etkilenir. Bu nedenle eser elementlerin eksiklik ve kontaminasyon problemlerinin üstesinden gelebilmek için topraklarda bazı esas reaksiyonları anlamamız önemlidir. Çünkü bu reaksiyonlarla toprağa spesifik eser elementler bırakılır.

Toprakta ağır metaller gibi eser elementlerin birikmesi toprak fraksiyonunu sınırlar, bitkilerde toksik etkiye ve yiyecek zincirinin kirlenmesine neden olur.

## 2.1. Eser Element İçeren Önemli Mineraller

Çoğu topraklarda eser metaller karbonat, oksit, sülfid ve tuzları şeklinde bulunur. Mineraller topraklar arasında farklılık gösterebilir.

Toprakta Cu içeren mineraller  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuFeS}$ ,  $\text{Cu}_3\text{FeS}_4$ ,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$  ve  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ 'dir. Toprak çözeltisinde Cu konsantrasyonunu, bu minerallerin hiçbiri tek başına kontrol edemez.

Toprakta Fe mineralleri  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  ve  $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_4$ 'dir. Amorf Fe oksit ve hidroksitlerinin toprak çözeltisine Fe katkısı bu kristal minerallerden daha fazladır.

Mn mineralleri  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MnOOH}$ ,  $(\text{Mn,Si})_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaMg}_9\text{O}_{18}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{MnSiO}_3$  şeklindedir. Toprak çözeltisindeki Mn konsantrasyonunun mineral tarafından kontrolü toprağın oksidasyon-redüksiyon şartlarına bağlıdır.

Zn-içeren mineraller üç çeşittir:  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{ZnS}$  ve  $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Toprakta Ni ve Co mineral şekilleri çok karmaşıktır. Ni-içeren mineraller  $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ ,  $(\text{Fe,Ni})_3\text{C}$ ,  $(\text{Fe,Ni})_{23}\text{C}_6$ 'dir. Co-içeren mineraller ise  $\text{CoAsS}$ ,  $\text{CoAs}_{2-3}$  ve  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dir.

## 2.2. İnsan Aktiviteleri

Geçen yüzyıldan beri insan aktiviteleri tarafından topraklarda eser element miktarları artmıştır. Toprakta eser metal içerikleri hem endüstriyel ve hemde tarımsal operasyonların katkılarıyla artmıştır. Özellikle madenle-İlgili endüstriyel ürünler metal kaynaklarıdır. Tarımda metal-içeren maddelerin kullanımı ürün üretimini arttırmaktadır. Bitki büyümesi için kullanılan elementlerden Cu, Zn, Fe, Mn ve B bitkiler için gerekli elementlerdir ve bu elementler bitkilerde eksiklikleri gidermektedir (Fageria vd 2002).

Fungisit, peptisit ve herbisitlerde bulunan kimyasallar Cu, Zn, Fe, Mn ve As içermektedir. Cd ve Pb gibi bazı eser elementlerse topraklara gübrelerdeki safsızlıklardan girmektedir.

### 2.2.1. Gübreler ve kimyasallar

Gübrelerin çoğu eser miktarda eser element içermektedir. Süperfosfat ve kalsiyum/magnezyum fosfat gibi fosfatlı gübreler değişik konsantrasyonlarda Cd içermektedir. Bazı P-lı gübrelerde, Cd konsantrasyonu  $> 50 \text{ mg kg}^{-1}$  dir ve bazı ülkelerde bunların kullanımı yasaklanmıştır (Mortvedt ve Beaton 1995). Amerika`da Cu, Zn, B, Fe ve Mn gibi eser elementler bitki ihtiyacına göre gübreler harmanlama yapılarak ilave edilmiştir. Bu gübreler, topraklarda ürün yetiştirilmesi için önemli eser element kaynaklarıdır.

Çiftlik gübreleri, bioatıklar ve çürümüş yapraklar gibi organik materyaller, büyük konsantrasyonda eser element içerirler. Biokatılar ve çürümüş yapraklarda Zn, Cu, Pb, Cd, Fe ve Mn`nin toplam miktarını arttırdığı ifade edilmiştir (McBride 2004). Biokati/çürümüş yaprakların tekrar tekrar kullanılmasıyla toprakların kontamine olduğu yazılmıştır (Valsecchi vd 1995).

Meyve üretiminde kimyasalların püskürtülmesiyle Cu ve As  $1-2 \text{ kg hektar}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$  ve Zn ve Pb  $5-9 \text{ kg hektar}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$  ilave olabilir. Metal-içeren kimyasallar elma, turinçgiller, üzüm, kiraz ve şeftalilerin hastalıklarına engel olmak amacıyla kullanılır. Üzüm, turinçgil ve elmalarda Cu, Zn, Pb ve As topraklarda metal-içeren kimyasalların tekrar tekrar kullanılmasıyla birikir. Çinde 15-yıllık üzümde Cu konsantrasyonunu yükselmiştir (Xie ve Lu 2000). Amerika` da yüksek Cu konsantrasyonlu fungusitler, turinçgillerdeki hastalıklara engel olmak amacıyla kullanılmaktadır (He vd 2005).

### 2.2.2. Sulama

Sulamayla gelen eser elementler bölge-bölge değişmektedir. Kontamine-olmamış ve tuzlu sular, oldukça düşük konsantrasyonda ( $< \mu\text{gL}^{-1}$ ) Cu, Zn, Pb, Ni ve Cr gibi ağır metalleri içerirler. Evsel ve endüstriyel atıksular, doğal sulara göre önemli miktarda ağır metal içerirler. Atık suların tekrar tekrar kullanımıyla, topraklarda bu metallerin birikmesi artmaktadır.

### 2.2.3. Diğer kaynaklar

Maden ocağı aktivitelerinin topraklarda ağır metal kontaminasyonuna sebep olduğu yazılmıştır (Webber 1981, Freedman ve Hutchinson 1981). Kirli topraklar doğal toprak formlarına göre 100-1000 kat ağır metal konsantrasyonuna sahiptirler (Jiang vd 2004). Bazı bitkiler eser metalleri toplamak amacıyla kontamine topraklarda yetiştirilir. Çin`de eski bir maden ocağında Cu, Zn ve Cd`u bünyesinde toplayarak, bu metalleri tolere ettiği bulunmuştur (Yang vd 2004).

Pb`ca zengin gazların otomobiller tarafından emisyonuyla çevreyolu kenarındaki topraklarda Pb konsantrasyonu önemli oranda artar. Demir ve çelik endüstrisi gibi büyük endüstriyel kaynaklardan gelen emüsyonlar, maden ocakları ve metal rafinelerinden gelen emüsyonlar da topraklarda metal birikmesine büyük etkendir (Freedman ve Hutchinson 1981).

### 2.3. Topraklarda Eser Element Fraksiyonları

Topraklarda eser elementlerin konsantrasyonları büyük değişiklikler göstermektedir (Thornton 1981). Çeşitli topraklarda Cu, Zn, Ni, Pb, Cd ve Cr`un ortalama konsantrasyonları 20, 10-300, 40, 10-150, 0.06 ve 20-200 mg kg<sup>-1</sup> olarak verilmiştir (Tablo 2.1).

Bu metallerin ortalama değerleri Çin topraklarıyla karşılaştırılmıştır (Yang ve Yang 2000). Fakat metalce-zengin toprakların eser elementleri 10-1000 kat daha büyük konsantrasyonlardadır (Shuman 1991).

Eser metaller toprak tabakasına aerosollerden, yüzeyde bitkilerin bozunması veya süzülmesiyle, atıkların kullanılması, peptisit ve gübre uygulamaları ve ırmak suyu ve sediment uygulamaları içeren çeşitli yollarla girerler. Topraklarda eser elementlerin özellikleri komşu metaryellerin kimyasına ve zamana bağlıdır. Topraklar organik ve orgono-mineral maddelerin karışımı, kil mineralleri, Fe, Al ve Mn oksitleri, diğer katı bileşenleri ve aynı zamanda çözünebilir maddeleri içeren heterojen karışımlardır.

Topraklara eser elementlerin bağlanması toprakların kompozisyonuna ve fiziksel özelliklerine bağlıdır.

**Tablo 2.1.** Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu (He vd 2005)

Elementler	Çin toprakları (mg kg <sup>-1</sup> )	Dünya toprakları (mg kg <sup>-1</sup> )	Metalce-zengin topraklar (mg kg <sup>-1</sup> )	Toprak metal kriteri (mg kg <sup>-1</sup> )
As	10.38	9.36	250-2500	15
Cd	0.097	0.06	20-800	4
Cr	< 100	20-200	-	-
Co	5-40	10-40	100-300	-
Cu	22	20	> 2000	-
Hg	0.04	0.03	10-100	1
Pb	13-42	10-150	> 1%	100
Mo	0.2-6	1-5	10-100	-
Ni	35	40	800-8000	36
Se	0.29	0.20	7	-
Zn	< 3-790	10-300	> 1%	370

Toprak metaryellerinde eser elementlerin türlemesi veya bağlanma şekillerini tayin etmek için ekstraksiyonlar içeren çeşitli analitiksel prosedürler geliştirilmiştir. Değişik toprak fazlarına bağlanmış eser elementlerin miktarlarını belirleyen bu ekstraksiyon metotları üzerine tartışmalar yapılmakla birlikte bazı ekstraksiyon metotları çok geniş anlamda kullanılmaktadır. Tessier ve arkadaşları topraklarda bazı eser metallerin türlerini belirleyen ardışık ekstraksiyon prosedürü ilk geliştirenlerdir. Topraklarda bulunan metallerin türlerini aşağıdaki şekilde sıralanmıştır (Shuman 1991):

- ❖ suda çözünebilir (serbest iyon şeklinde veya inorganik anyon ve organik ligantlarla kompleksleşmiş (çözünebilir) şeklinde)
- ❖ değişebilir (kil, organik madde ve amorf minerallerin yüzeyindeki negatif yüklere elektrostatik kuvvetlerle bağlı)

- ❖ organik-bağlı (mikrobiyal aktivitelerin sentezi ve çürümesiyle oluşan materyellere kompleksleşerek, şelatlanarak veya adsorplanarak)
- ❖ inorganik-bağlı (Fe, Al ve Mn oksitleri, fosfatları, karbonatları ve kil mineralleri yüzeyinde adsorpsiyon)
- ❖ Artakalan (residual) ekstrakte-olmayan

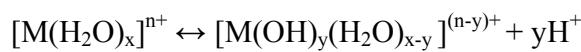
Suda çözünebilir ve değişebilir fraksiyonlar bioavailable (gerekli), inorganik ve organik bağlı fraksiyonlar potansiyel bioavailable olabilir. Fakat artakalan fraksiyon bitki ve mikroorganizmalar için bioavailable değildir. Herbir fraksiyonun oranı topraktan toprağa değişir ve bu oranlar toprakta eser elementlerin mobilitesi ve availabilitesini belirler. pH, organik madde içeriği, oksit ve karbonat, yük, mineral kompozisyonu gibi toprak faktörleri, eser elementlerin transportunu, bioavailitesini etkiler (Fageria vd 2002).

Toprakta eser elementlerin mobilitesi ve bioavailitesini kontrol eden önemli kimyasal prosesler iyon değişimi, çökme-çözünme, adsorpsiyon-desorpsiyon ve şelatlamadır (He vd 1998). Herbir prosesin önemi toprak reaksiyonlarına bağlıdır (Gobran vd 1999). İyon-değişim prosesleriyle tutulan metal iyonları bitkiler için availabledır. Fakat spesifik adsorpsiyon ve çökme prosesleriyle tutulan metaller bitkiler için available değildir (Wild 1993).

### 2.3.1. Toprak çözeltilisinde metal türleri

Toprak çözeltilisi çok değişik türde iyonik türleri içerir. Toprak çözeltilisinde çözünen iyonlar (veya moleküller) sadece basit serbest iyonlar değil, aynı zamanda hidrasyon yüzünden su molekülleri ile çevrilmişlerdir (Winegardner 1996). Su molekülleri merkez metal iyonu ile birleşerek  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  şeklinde kompleks iyon oluşturur.  $n^+$ , metal iyonunun oksidasyon durumunu ve  $x$  ise koordinasyon sayısını belirtir.

$[M(H_2O)_x]^{n+}$  iyon kompleks yapısında su molekülleri ile merkez iyonun etkileşimi çok güçlüdür. Katyonun yükü su molekülünden hidrojen iyonu veya protonları iter. (Sposito 1984). Kompleks iyondan hidrojenin itilmesi prosesi hidroliz veya deprotonlaşma olarak bilinir.

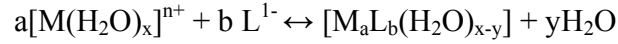




$y \rightarrow$  çözeltilde açığa çıkan  $H^+$ 'nin sayısıdır. Çözelti bazik yapıldığında çok fazla  $H^+$  iyonu ayrılır.

Toprak çözeltilinde çoğu metal türleri hidroliz reaksiyonu sonucu oluşur. Hidratlaşmış Fe,  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  ve Al,  $Al(H_2O)_6^{3+}$ 'nın hidroliziyle toprak çözeltilinde çeşitli metal türleri oluşur. (örneğin  $MOH^{2+}$ ,  $M(OH)_2^+$ ,  $M(OH)_4^-$ ). Metal türlerin tipi ve miktarı çözeltilinin pH'ına bağlıdır (Sposito 1984).

Toprak çözeltilinde iyonlar aynı zamanda çeşitli tip ligantlarla etkileşerek kompleks iyonları veya iyon çiftleri oluşturur. Ligant hidratlaşmış iyonla elektrostatik olarak etkileştiğinde iyon-çifti oluşur. Hidratlaşmış metal  $[M(H_2O)_x]^{n+}$  ve ligand  $L^{1-}$  arasındaki kompleksleşme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



$y \rightarrow$  çözeltilde bırakılan  $H_2O$  moleküllerinin sayısıdır. Toprak çözeltilinde metal türlerinin çoğu kompleks iyon ve iyon-çifti reaksiyonlarının sonucudur. Bu tür komplekslerin oluşması toprakta metallerin toplam çözünürlüğünü arttırabilir ve toprak çözeltilindeki metal türlerini etkiler (Doner 1986).

### 2.3.2. Çökme-çözünme

Çökme-çözünme kireçli ve pH'ı 7'den büyük olan topraklarda eser elementlerin çözünürlüğünü kontrol eden en önemli prosestir. Topraklarda çökme çok geneldir. Çökme prosesi normal ve bazı kontamine topraklarda bol bulunan elementlerin (Al, Fe, Si, Mn, Ca ve Mg gibi) çözünürlüğünü kontrol eden en önemli prosestir. Topraklarda en önemli çökelekler oksitler, oksihidroksitler, hidroksitler, karbonatlar, sülfidler, silikatlar ve fosfatlardır (De Boodt 1991). Toprak çözeltiline metal açığa çıkmasını belirleyen sadece çözünürlük çarpım değerleri değildir. Bunun yanında toprağın pH'ı ve redoks potansiyeli gibi diğer önemli faktörlerde göz önüne alınmalıdır. Topraklarda eser metallerin çözünürlüğünün belirlenmesinde çökeleğin kompozisyonunda göz önüne alınmalıdır (Lindsay 1979). Örneğin karbonatlardan metal açığa çıkması fosfatlara göre daha kolaydır. Çünkü fosfat çökeleklerinin çözünürlüğü daha düşüktür. Aynı zamanda birden fazla anyon

içeren çökeleklerin çözünürlüğü daha düşüktür. Örneğin, Cu ve Zn'nun hidroksikarbonatları, basit Cu ve Zn hidroksit ve karbonatlardan daha düşüktür.

Çözünme topraklarda metal kontaminasyonu durumunu belirleyen önemli bir kimyasal reaksiyondur. Kontaminasyon hareketliliği toprak fazında çökme-çözünme dengesinden etkilenir. Toprak çözeltisi doymuş durumdayken yada kuvvetli kompleksleyici ligand ilave edildiğinde çözünme olabilir.

EDTA, NTA ve EGTA gibi ligantlar metal oksijen bağlarının polarizasyonu ile çözünmeyi artırarak metal katyonlarının çözelti fazına geçmesine neden olurlar.

### 2.3.3. Adsorpsiyon-desorpsiyon

Metaller toprak kolloidlerinin yüzeyinde spesifik-olmayan adsorpsiyon şeklinde (elektrostatik kuvvet) ve spesifik adsorpsiyon şeklinde (iyon ve yüzey arasında kimyasal bağ oluşmasıyla) adsorbe olabilir (Harter 1991).

Topraklarda inorganik yapıdaki toprak kolloidleri (silikat kil mineralleri ile Fe ve Al oksitlerden oluşan kısım) ve toprak organik madde çoğu metal iyonlarını bağlama yeteneğine sahiptirler. Topraktaki organik atıkların ayrışma ve parçalanması sonucunda humus adını verdiğimiz ve kolloidal yapı gösteren bir madde oluşur. Bu madde toprağın organik kolloidlerini temsil eder. Organik maddenin yüzeyi oldukça reaktiftir. (Norvell 1980). Bazik (örneğin  $-NH_2$  amino,  $C=O$  karbonil,  $-OH$  alkol ve  $-S$ -thioetan) ve asidik (örneğin  $-COOH$  karboksil,  $-OH$  enolik ve fenolik ve  $-SH$  thiol) fonksiyonel gruplar, metallerin direkt koordine olarak kompleks oluşturması için reaktif kaynaklardır. Reaksiyon oldukça selektif ve tersinirdir. Fakat organik maddenin kompozisyon ve yapısının kompleksliği yüzünden, metallerle kompleksleşme tek bir çeşit bağlanma mekanizmasını içermez. (MacCarthy 1991). Van der Waals etkileşim, güçlü iyonik bağ, hidrojen bağı ve kovalent bağlarda bu komplekslerde yer alır.

Organik madde ile metallerin tutulmasını etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir (McBride 1994).

- ❖ organik maddenin doğası ve fonksiyonel grupların konsantrasyonu
- ❖ organik maddenin adsorpsiyon kapasitesi

- ❖ toprak çözeltilisinin pH` sı
- ❖ çözeltilinin iyonik gücü

#### 2.3.4. İyon-değişimi

Topraklarda genelde dinamik denge şekilleri mevcuttur. Negatif toprak yüzeyi toprak çözeltilisindeki pozitif yüklü iyonlarla denge halindedir (Tan 1998). Yüzey üzerinde sorbe olan iyonlar değişebilir ve bu proses katyonlar arası değişim kapasitesi (KDK) “ katyon değişimi” ve anyonlar arası değişim kapasitesi (ADK) “ anyon değişimi” olarak isimlendirilir. İyon değişim kapasitesi çok önemlidir. Çünkü bu proses bitkiler tarafından alınan iyonların tutulması için gereken toprak kapasitesini belirler (Abd-Elfattah ve Wada 1981).

İyon değişimi yüzeydeki yüklü partiküllerle, etraftaki yüklü partiküller arasında elektrostatik etkileşimleri içerir. Bu proses hızlıdır, difüzyon-kontröllüdür, tersinirdir, stokiyometriktir ve seçimlidir (Wild 1993). Tersinirdir, çünkü adsorbe olan iyonlar akabinde desorbe olarak toprak çözeltilisine geri döner. Stokiyometriktir, çünkü ekivalent miktardaki iyon/iyonlar, yine ekivalent miktardaki iyon/iyonlarla yer değiştirir. Örneğin stokiyometrik olabilmesi için  $Ca^{2+}$  iyonunun yerine geçebilmesi için iki  $Na^+$  iyonu gerekir.

Periyodik tabloda aynı grupta bulunan aynı değeriğe sahip element iyonlarından en küçük yarı çaplısı tercih edilir (Sposito 1984). Grup I elementleri için seçimlilik sırası  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$  `dir. Farklı değeriğe sahip elementler için genellikle büyük yüklü iyonlar tercih edilir. Örneğin  $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ .

İyon değişim reaksiyonu hızlı olarak göz önünde bulundurulmasına rağmen, iyon değişim hızı her toprak için ve her element için aynı değildir (Tan 1998). İyon değişim hızı organik ve inorganik bileşenlerin yükü, çapı, kalitesi ve tipine bağlıdır. Örneğin iyon değişim reaksiyonları genelde kil minerallerinde daha hızlı olur.

Değişim hızı üzerine iyonun tipi etkisinde göz önünde bulundurulmalıdır. (Tan 1998).  $K^+$ ,  $NH_4^+$  ve  $Cs^+$  gibi iyonların değişimi  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  iyonlarından daha yavaştır. Bu, birinci iyonların yarıçaplarının küçük olmasıyla ilişkilidir. Küçük iyonlar kil minerallerinin iç tabaka boşluklarına iyi yerleşir. Bu değişim yavaştır ve difüzyon-

kontrollüdür. İyon yükleri aynı zamanda iyon değişim kinetiğininde etkiler. Değişim hızı, değişen türlerin yükü arttıkça artar.

İyon değişimi, toprağın katı ve sıvı fazların arasında katyon ve anyonların dönüşebilir (iki yönlü) olarak yer değiştirmesidir. Bu konu ile ilgili olarak sıkça kullanılan iki terim “adsorpsiyon” ve “sorpsiyon” dur. Adsorpsiyon, iyonların bir katı yüzeyinde tutulmasıdır. Desorpsiyon ise, adsorpsiyon işleminin tersi olup, absorbe olmuş iyonların serbest hale geçmesi veya yer değiştirmesidir. İyon değişimi toprakta oluşan en önemli olaylardan birisidir. Minerallerin parçalanması, besin elementlerinin bitkiler tarafından adsorpsiyonu, killerin şişme ve büzülmesi ve toprakta oluşan yıkanma gibi birçok olay iyon değişimi ile ilgilidir.

Eser elementlerin sorpsiyonunu içeren toprak bileşenleri:

- 1-Oksitler ( hidroz, amorfik ) özellikle Fe ve Mn, ve az oranda da Al ve silikon
- 2-Organik madde
- 3-Karbonatlar, fosfatlar, sülfidler ve bazik tuzlar
- 4- Killerdir.

Adsorpsiyon aşağıdaki molekküler arası etkileşimlerle gerçekleşir:

- 1- Vander Waals kuvvetleri
- 2- İyon-dipol kuvvetleri
- 3- Hidrofobik ve hidrojen bağları
- 4- Yük transferi
- 5- İyon ve ligand değişimleri
- 6- Kimyasal sorpsiyon
- 7- Manyetik bağlanma

Tüm bu bileşenlerden, kil mineralleri, hidratlaşmış metal oksitler ve organik madde eser elementlerin sorpsiyonunda en önemli olanlarıdır.

### 2.3.4.1. Topraklarda katyon tutulması ve değişimi

Toprağın organik ve inorganik kolloidleri içerdikleri negatif yükler nedeniyle, yüzeylerinde pozitif yüklü katyonları tutular. Kolloidlerin yüzeylerinde adsorbe edilen bu katyonlar, başka katyonlarla yer değiştirebilirler.

### 2.3.4.2. Topraklarda negatif yük kaynakları

#### *1- iyonik yer değiştirme*

Kil minerallerde silisyum tabakasındaki Si ve alüminyum tabakasındaki Al yerine daha düşük değerli bir katyonun geçmesi halinde, ortaya bir adet doyurulmamış yk çıkar. Örneğin silisum yerine Al, alüminyum yerine Mg geçtiği takdirde, bir adet negatif yük oluşur. Bu şekilde ortaya çıkan negatif dışarıdan bir katyon tarafından doyurulur.

#### *2- kırılmış bağlar*

Kil minerallerinde Si ve Al tabakalarının kenar ve köşelerinde mevcut olan kırılmış bağlar, doyurulmamış birer negatif yük kaynağı niteliğindedir. Öte yandan bazı kil minerallerinin (kaolinit tipi) dış yüzeylerinde açığa çıkan hidroksil (OH<sup>-</sup>) grupları birer negatif yük kaynağı olabilir.

Özellikle yüksek pH değerlerinde bu OH<sup>-</sup> gruplarındaki hidrojen dissosiyasyon olur ve böylece doyurulmamış bir negatif yük oluşur. Bu şekilde zayıf olarak tutulmuş bulunan hidrojen, başka bir katyonla yer değiştirmiş olur. Topraklarda bu yolla ortaya çıkan yükün miktarı pek fazla değildir.

#### *3- organik madde*

Toprak organik maddesi içerdiği organik kolloidleri nedeniyle de önemli ölçüde negatif yük taşır. Organik kolloidlerin içerdiği yk, kil minerallerinden çok daha fazladır. Organik maddedeki bu negatif yükler, karboksil ve fenol gibi kimyasal gruplar nedeniyle ortaya çıkar ve pH değerine bağlı olarak artış gösterir.

### 2.3.4.3. Katyonların yer değiştirmesini etkileyen faktörler

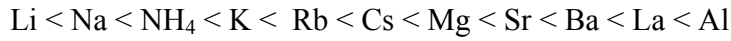
Toprak kolloidleri tarafından tutulmuş bulunan katyonlar, diğer katyonlarla yer değiştirebilir. Örneğin Ca ile doyurulmamış olan bir toprak kolloidi HCl ile muamele edildiğinde, adsorbe kalsiyum  $H^+$  ile yer değiştirir ve Ca açığa çıkar.

Katyonların kolloidleri tarafından adsorpsiyonunu etkileyen çeşitli faktörler vardır. Bu faktörler aşağıda sıralanmıştır.

#### *1-katyonun tipi*

Katyonun tipi ile ilgili olarak adsorpsiyonu etkileyen iki önemli husus katyonun değerliği ve çapıdır. Hidrojen hariç, katyonların değerliği arttıkça, toprak kolloidlerine bağlanma güçleri de artar. Aynı değerliğe sahip katyonlarda, en küçük çapa sahip olan katyonun tutulma gücü en fazladır.

Hidrojen tek değerlikli olmasına rağmen, üç değerlikli bir katyon gibi tutulur ve yer değiştirir. Katyonların toprak kolloidleri tarafından tutulma sıraları aşağıda gösterilmiştir.



#### *2- katyonun konsntrasyonu*

Toprak çözeltilisinde bir katyonun konsantrasyonu veya diğer katyonlara oranı arttıkça, kolloidler tarafından tutulan miktarı da artar. Örneğin iki değerlikli olan Ca ve Mg katyonları, kolloidler tarafından bir değerlikli Na ve K` a göre daha kuvvetle tutunurlar. Fakat toprak çözeltilisine aşırı miktarda Na ve K ilavesiyle Ca ve Mg`u kolloidden uzaklaştırmak mümkündür.

### 2.3.4.4. Katyon değişim kapasitesi

Toprakta mevcut organik ve inorganik kolloidler sahip oldukları negatif yükler dolayısıyla Ca, Mg, Na, K,  $NH_4$ , H ve Al gibi katyonları adsorbe ederler. Bir toprağın sahip

olduğu negaitif yükler nedeniyle tutabildiği toplam katyon miktarına “*katyon değişim kapasitesi*” (KDK) denir.

Farklı topraklar için verilen KDK miktarı 1-100 meq/100 g toprak arasındadır (genelde KDK 30` u geçmez). KDK yüzey alanıyla ilişkilidir. Büyük yüzey alanına sahip katı-toprak fazı genelde büyük KDK, büyük adsorpsiyon ve tamponlama kapasitesine sahiptir (Sağlam vd 1993).

### 2.3.5 Şelatlama

Şelatlama, eser elementlerin organik veya inorganik ligantlarla kararlı kompleks oluşturma prosesidir.



$$\text{Denge sabiti; } K = \frac{(ML)}{(M)(L)} \quad (2)$$

Büyük K değerleri, kompleksin kararlılığının büyük olduğu anlamına gelir. Şelatlama çözünmeyi ve eser elementlerin bioavabilitesini arttırır. Organik maddenin bozunması sırasında oluşan organik asitler, fulfik asit ve humik asit veya bitki köklerinden sızan organik maddeler toprakta eser elementleri şelatlayan ligantlar gibi iş görebilir.

Etilendiamintetraasetikasit (EDTA), dietilentriamin penta asetik asit (DTPA) ve N-(2-hidroksietil) etilentriamin tetra asetik asit (HEDTA) gibi birçok sunni organik asit mobiliteyi ve eser elementlerin bitkilerde avabilitesini arttırmak için kullanılmaktadır. Şelatlama bitkilerde eser element avabilitesini arttırmadan sorumludur.

### **3. TOPRAKLARDA BULUNAN ELEMENTLERİN TAYİNİ VE KULLANILAN EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ**

#### **3.1. Kimyasal Ekstraksiyon Teknolojisi**

Kimyasal ekstraksiyon, reaktif içeren ekstraktlayıcı (asit/baz, surfaktant, şelatlayıcı reaktif, tuz ve redoks reaktif) ile topraktan metalleri sulu çözeltiliye transfer edilmesi için kullanılır (Gupta ve Mukherjee 1990). Toprakta ekstraksiyon metal kirleticileri çözerek veya metal bileşiklerini daha çözünebilir şekle (çözünebilir metal tuzlarına dönüştürerek) dönüştürerek çözünürlüğü arttırmak için kullanılır. En çok kullanılan ekstraksiyon çözeltileri: (1) asitler, (2) tuz veya yüksek konsantrasyonda klorür çözeltileri, (3) şelatlayıcı reaktifler (4) surfaktantlar ve (5) indirgeyici veya oksitleyici (redoks) reaktiflerdir.

Asitler genellikle iyon değiştirmede veya toprağı çözüp, metal bileşiklerinden metalleri ayırmada güvenlidir. Düşük pH da yüksek-konsantrasyonda klorürlü tuz çözeltilerinin kullanımı ile metal-kloro kompleksleri oluşturularak topraktan metaller ekstrakte edilir. Şelatlayıcı reaktifler kompleksleşme ile metalleri çözer. sürfaktantlar metalleri toprak yüzeyinden desorbe ederler. Redoksta ise değerlik değişimi ile metal çözünürlüğünün arttırılması sağlanır.

Ekstraktlayıcı reaktif seçimi metal tipine, metal konsantrasyonuna, metal türlemesine ve toprak karakteristiğine bağlıdır. HCl asit gibi kuvvetli asitler ve EDTA gibi şelatlayıcı reaktifler, topraktan ağır metalleri ekstrakte etmek için geniş anlamda kullanılmaktadır.

##### **3.1.1. Kimyasal ekstraksiyonun uygulanabilirliği ve sınırlamaları**

Kimyasal ekstraksiyon prosesleri ile metal ayrılma verimliliği toprak jeokimyasına, (toprak yapısı, kation değişim kapasitesi, tamponlama kapasitesi ve organik madde içeriği ) metal kontaminasyon karakteristiğine (tip, konsantrasyon, fraksiyon ve metal türlerine) ekstraktlayıcı reaktifin kimyası ve dozajına ve proses şartlarına (çözelti pH` sı, zaman, ekstraksiyon basamak sayısı, reaktif ilavesi, sıvı/katı oranı vs) bağlıdır. Toprakta metal



türleri (kimyasal türlerin dağılımı) ve fraksiyonu (toprağa bağlı fraksiyonlar) kimyasal muamele ile metal ayırma verimliliğini belirleyen önemli parametrelerdir.

Metal türleme analizi (özellikle toprak metal bileşiklerinin karışımı ile kontamine olduğunda) kompleks olabilir ve toprak tabakasına fraksiyon uygulanmalıdır. Toprak tabakası ile birleşik durumdaki metallerin ayrılması için genelde basamaklı ekstraksiyon prosesleri kullanılır (Venditti vd 2000, Dahlin vd 2002). Bu amaçla genelde beş fraksiyon içeren analitiksel protokol kullanılır: (F1) değişebilir, (F2) asitte çözünebilir/karbonat bağlı; (F3) indirgenebilir/Fe-Mn bağlı; (F4) oksitlenebilir/organik madde ve sülfid bağlı; (F5) geri kalan kısım (Tessier vd 1979).

Metallerin kimyasal yolla ayrılması için en çok kullanılan fraksiyonlar: (1) değişebilir, (2) karbonat bağlılar ve (3) indirgenebilir Fe-Mn oksitler ile birleşenlerdir (Peters 1999). Fakat, değişebilir ve karbonat fraksiyonlarına bağlı metalin ekstraksiyonu, Fe-Mn oksitlerine bağlı metal ekstraksiyonu ile karşılaştırıldığında daha hızlı olduğu görülmüştür (Wasay vd 2001).

Farklı fraksiyonlardan metallerin ayrılma verimliliği kullanılan ekstraktlayıcı reaktiflere bağlıdır. Fakat metal fraksiyon her zaman metal ayırma verimliliğini açıklayamaz. Çünkü ayırma verimliliği, metal kontaminasyonu ve toprak jeokimyası gibi diğer faktörlere de bağlıdır (Sun vd 2001).

Buna ilaveten, ayırma verimliliği ekstrakte edilen metal tipine ve elementin değerliğine de bağlıdır. Çoğu katyonik ağır metalin (Cu, Cd, Pb ve Zn) ekstrakte edilebilirliği çözelti pH'sı düşürüldüğünde artar. Hakikaten, çok düşük pH` da katyonik ağır metallerin toprak üzerinde adsorpsiyonu düşer ve metal bileşiklerin çözünürlüğü artar. Eğer metal adsorbe olmuş şekilde değilse, ayırma verimliliği yıkayıcı çözelti içinde bulunan metal bileşiklerinin çözünürlüğüne ( $K_{sp}$ ) bağlıdır.

Kimyasal proseslerin uygulanabilirliğini ve etkinliğini sınırlayan faktörler aşağıda verilmiştir: (1) yüksek kil/mil içeriği (2) yüksek humik içeriği (3) yüksek Fe ve Ca element içeriği (4) yüksek  $CaCO_3$  miktarı veya yüksek tamponlama kapasitesi (5) hem katyonik hemde anyonik ağır metallerin birlikte kontaminasyonu (6) toprak farklılığı ve (7) arta kalan toprak fraksiyonundaki metaller.

### 3.1.2. Asit ekstraksiyonu

Asit ekstraksiyonu, metallere kontamine olmuş toprak, sediment ve çamuru muamele eden ispatlanmış bir teknolojidir. Toprakta ağır metallerin ekstrakte edilebilirliğinde yıkama çözeltisinin pH'sı önemli rol oynar. Toprakta ağır metallerin ekstraksiyonunda asidik çözelti kullanımına bazı mekanizmalar iştirak eder: (1) iyon değiştirme ile metal katyonlarının desorpsiyonu (2) metal bileşiklerin çözülmesi ve (3) toprağın mineral kısmının çözülmesi (örneğin; Fe-Mn oksitleri) (Kuo, vd 2006). Düşük pH'da ilave protonlar ( $H^+$ ) toprağın yüzey kısmı ile etkileşebilir (silikat mineral tabakası ve/ veya Al-OH, Fe-OH ve COOH grupları gibi fonksiyonel grupları içeren yüzey) ve metal katyonlarının desorpsiyonunu artırır (Isoyama ve Wada 2007).

Asit ekstraksiyonu, hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), nitrik asit ( $HNO_3$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ) gibi kuvvetli mineral asitleri ve asetik asit gibi zayıf organik asitleri içerebilir. Ayrılma verimliliğinde çeşitli asit kullanımı; metal tipine, toprak jeokimyasına ve reaktif konsantrasyonuna bağlıdır. Meteorolojik metallere kontamine olmuş topraklardan metal ekstraksiyonu için (As, Cu, Pb ve Zn) HCl'in  $H_2SO_4$  ve  $HNO_3$  ile karşılaştırıldığında oldukça etken olduğunu gösterilmiştir (Moutsatsou vd 2006). Fakat (1) Zn ve Ni (katyonik) ekstraksiyonunun HCl,  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$ 'de aynı olduğunu (2) As'nın (anyonik) ekstraksiyon hızının HCl ile karşılaştırıldığında  $H_2SO_4$  ve  $H_3PO_4$ 'de yüksek olduğunda gösterilmiştir (Ko vd 2006).

Kireçli olmayan topraklardan ağır metal ekstraksiyonda HCl'in etkinliğini göstermek için çok sayıda deney ve test çalışmaları yapılmıştır. Toprak komponentlerinin asitle çözülmesi çevresel ve ekonomik anlamda önemli bir parametredir. Toprak matriksin tekrar-çözülmesi asit reaktif tüketimini ve atık su kullanımını artırır (Tampouris vd 2001). Buna ilaveten, asitle ekstraksiyon muamele edilen toprağın asitliğinin artmasına neden olur (Ko vd 2005). Asitle ekstraksiyon topraklardan ağır metallerin ekstraksiyonu için etkin olmasına rağmen, çok sayıda dezavantajı vardır: (1) toprağın doğasını ve yapısını bozar, buda toprak mikrobiyolojisi ve gübrelemeyi etkiler; (2) atık su ve prosesten çıkmış toprak nötrleştirilmelidir; (3) atık suyun nötrleştirilmesi yeni toksik atıkların miktarını artırır;

(4) katı/sıvı atıkların ve proseten geçmiş toprağın atılması problem olabilir; ve (5) atık su ve toprak nötralleşme prosesleri ile maliyet artar.

### 3.1.3. Tuz çözeltileri ve yüksek-konsantrasyonda klorür çözeltileri

Klorür tuzları ( $\text{CaCl}_2$  gibi) içeren seyreltik asit çözeltilerinin kullanımı, yüksek konsantrasyonlarda asit ekstraksiyonuna alternatif olabilir. Asit ekstraksiyonuna göre  $\text{CaCl}_2$  ilavesiyle katyonik metallerin ( $\text{Pb}^{2+}$  ve  $\text{Cd}^{2+}$  gibi) ayrılma verimliliğinin artması iki proses sonucunda olur: (1) toprak matrikste reaktif yüzey kısmı üzerinde  $\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  ile  $\text{Ca}^{2+}$  'nın iyon değişimi ; (2) klorür iyonları ile kararlı ve çözünebilir metal kloro-komplekslerinin oluşumu ( $\text{Cd}^{2+} + y\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{CdCl}_4^{2-y}$  gibi) (Tampouris vd 2001, Isoyama ve Wada 2007). Düşük konsantrasyonda (0.1 M) ve az asidik  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi ile başarılı bir ekstraksiyon basamağı ile toprağın fiziko-kimyasal ve mikrobiyolojisinin bozulması minimize edilebilir.

Yüksek konsantrasyonlarda klorürlü tuz çözeltilerinin (>1M) asidik şartlarda  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonları ile  $\text{PbCl}_3^{3-}$  ve  $\text{PbCl}_4^{2-}$  gibi çözünebilir kloro-kompleksleri oluşturur (Nedwed ve Clifford 2000). İyonik gücü yüksek çözeltilerde, sodyum katyonu  $\text{Na}^+$  (konsantre  $\text{NaCl}$  çözeltileri) iyon değiştirme yolu ile  $\text{Pb}$  ekstraksiyonunda önemli bir rol oynayabilir (Nedwed vd Clifford 2000). Asitlendirilmiş  $\text{NaCl}$  çözeltileri kurşunun killi ve iyitanelenmiş topraklardan ayrılması için klasik ekstraktantlardan (EDTA ve  $\text{HCl}$ ) daha etkindir.

### 3.1.4. Şelat ekstraksiyonu

Şelatlayıcı reaktiflerin kararlı metal kompleksleri oluşturma kabiliyeti yüksek olduğundan bunlar kontamine topraklardan metal ekstraksiyonu için önerilmektedir. Toprakta metal ekstraksiyonu için şelatlayıcı reaktif seçiminde dört önemli faktör vardır: (1) şelatlayıcı reaktifler geniş bir pH aralığında, oldukça kararlı kompleksler oluşturabilmelidir ; (2) oluşan metal kompleksler toprak yüzeyinde adsorbe olmamalıdır; (3) şelatlayıcı reaktifler, proseslerde tekrar tekrar kullanıldığı için (eğer aynı reaktif diğer proseslerde de kullanılırsa) bozunma derecesi oldukça düşük olmalıdır; (4) reaktiflerin

maliyeti düşük olmalıdır (Abumaizar ve Smith 1999, Peters 1999, Sun vd 2001). Kuvvetli asitlerle (HCl gibi) karşılaştırıldığında şelatlayıcı reaktifler (EDTA gibi) kullanımının esas avantajı, şelatlayıcı reaktiflerin toprak yapısının bozulmasına daha az neden olmasıdır. Fakat EDTA, HCl ile karşılaştırıldığında iki dezavantaj göstermektedir: (1) kimyasal ürünleri çok pahalıdır; (2) EDTA, yıkama basamağında ortadan kaldırılmaz ve bozunmazsa ciddi ekolojik korkuya sebep olabilir. Çünkü EDTA oldukça düşük bozunma derecesine sahiptir (kimyasal ve biyolojik bozunmalara dirençlidir) ve çevrede ağır metallerin tekrar mobilizasyonu için bir potansiyeldir (Lim vd 2005, Lim vd 2004).

Birçok şelatlayıcı reaktif test edilmiş ve kullanılmıştır (Peters 1999). Yer altı topraklarından Cu, Pb ve Zn 'nın ayrılmasında EDTA'nın, nitratiasetik asit (NTA) ve sitrik asidin, gluconate, okzalate, citranox ve amonyum asetata göre daha etkin olduğu da gözlenmiştir. EDTA ve NTA gibi karboksilik asitler yüksek sıcaklıkta ve pH değerlerinde kararlı şelatlayıcı reaktiflerdir. Fakat, NTA insan sağlığı için zararlı olduğundan dolayı toprak uygulamalarında kullanımı tavsiye edilmez (Lim vd 2004). Buna ilaveten NTA ile karşılaştırıldığında EDTA birçok ağır metalle kararlı kompleksler oluşturur.

EDTA, topraklardan ağır metallerin (özellikle Pb, Cd, Cu, ve Zn) ayrılması için en etkin ve en çok bilinen şelatlayıcı reaktifdir. Çünkü : (1) katyonik ağır metaller için EDTA'nın güçlü şelatlayıcı yeteneği; (2) EDTA ekstraksiyon prosesleri geniş anlamda toprak tiplerine uygulanabilir; ve (3) EDTA tekrar tekrar kullanılabilir (bozunma derecesi düşüktür) (Sun vd 2001, Di Palma ve Ferrantelli 2005, Lim vd 2005). EDTA'nın toprak partiküllerindeki bağlı metal katyonlarını ekstrakte etmede kullanımı birçok laboratuvar çalışmalarında çok iyi gösterilmiştir. Fakat EDTA, As gibi anyonik metallerin ekstraksiyonu için etkin değildir.

EDTA ile metal ayrılma verimliliği toprak karakteristiğine ve metal fraksiyonuna bağlıdır. EDTA genelde değişebilir, karbonat ve organik fraksiyona bağlı metal katyonlarının ayrılmasında etkindir, fakat indirgenebilir Fe-Mn oksit fraksiyonuna bağlı metallerin ekstraksiyonunda etkin değildir (Abumaizar ve Smith 1999, Wasay vd 2001, Papassiopi ve Tambouris 1999). Arta kalan fraksiyona bağlı metaller EDTA ile ekstrakte edilmez. Kireçli topraklar için EDTA kompleksleşme prosesleri, asit ekstraksiyonuna (düşük konsantrasyonda) göre etkili olabilir (Wasay vd 2001). Fakat EDTA kalsiyum

karbonatın çözümesine katkıda bulunabilir ve buda metallerin ayrılma verimliliğini düşürebilir (Papasssiopi vd 1999).

EDTA'nın düşük seçimliliği, ekstraksiyon çözeltisinde çözülmüş olarak bulunan  $Ca^{2+}$  ve  $Fe^{3+}$  gibi diğer katyonlarla şelatlama yüzünden, EDTA reaktif tüketiminin artmasına neden olur (Di Palma ve Ferrantelli 2005). Metal-EDTA sisteminde yarış çözülmüş metal konsantrasyonuyla, reaksiyon kinetiğiyle ve bazı metal parametreleriyle kontrol edilir. Metal şelatın kararlılığını etkileyen faktörler: (1) zincir sayısı ve büyüklüğü; (2) zincirdeki ligant grupları; (3) metalin doğası; (4) ekstraksiyon çözeltisinin pH'sı ve ; (5) toprakta yüksek kireç ( $CaCO_3$ ) miktarıdır.

Metal ekstraksiyonu, EDTA/metal molar oranı, ekstraksiyon metoduna (çalkalama veya kolon ekstraksiyonu), reaktif ilavesinin modu (tek basamaklı basamak yada düşük reaktif dozajı ile başarılı ekstraksiyon basamakları), çözelti pH'sı, sıvı/katı oranı ve ekstraksiyon zamanı gibi birçok parametrelere bağlıdır. Düşük EDTA dozajı ile çok-basamaklı prosedür sonuçları, yüksek dozajlı tek basamak modla karşılaştırıldığında daha iyi sonuçlar verir (Ehsan vd 2006).

EDTA'nın ekstraksiyon prosesi ile çevreye atılmasına engel olmak için yenilenmesi önemli bir parametredir. EDTA, muamele maliyeti oldukça düşük seviyede tutularak tekrar tekrar kullanılabilir (Ehsan vd 2006). EDTA'nın yenilenmesi (reregenerasyonu) ve ekstraksiyon çözeltisinden metal ayrılmasında tekrar kullanılması için bazı prosedürler önerilmiştir: (1) kimyasal reaktif ilavesiyle EDTA yenilenmesi ve metal çökmesi; (2) elektrokimyasal prosedür; (3) iyon değiştirici reçine; (4) nano-filtrasyon; (5) absorpsiyonla metal alım ve oksidasyonla EDTA'nın bozulması. Metal ayrılmasında kullanılmış EDTA kullanımı taze EDTA'yla karşılaştırıldığında az etkin olduğu görülmüştür (Lim vd 2005).

### 3.1.5. İndirgeyici ve oksitleyici reaktifler

İndirgeyici ve oksitleyici reaktifler, metallerin çözünürlüğünü arttırmada diğer bir yoldur. Çünkü kimyasal yükseltgenme/indirgenme metalleri daha çözünebilir şekle çevirebilir. Bazı laboratuvar çalışmaları indirgeyici reaktif ilavesinin EDTA ile metal mobilizasyonunu arttırabildiğini göstermektedir (Abumaizar ve Smith 1999, Peters 1999).

İndirgeyici reaktif kullanımı Fe-Mn oksitlerinin çözülmesine katkıda bulunmaktadır, böylece EDTA ekstraksiyon prosesinde Fe-Mn fraksiyonuna bağlı metal ayrılması artmıştır.

Metallerin ayrılmasını arttırmak için birçok oksitleyici reaktif kullanılır. Oksitleyici reaktif kullanımının metallerin çözünürlüğünü arttırdığı da önerilmektedir (Lahoda ve Grant 1993). Metalik Pb-partiküllerini (0.15 nm'den küçük) ve oldukça kontamine topraklardan Pb-türlerini ekstrakte etmek için klorit-bağlı ekstraksiyon prosesinde (pH 2` de 2 M NaCl) oksitleyici reaktif olarak sodyum hipoklorit (NaClO) kullanılmıştır (Lin vd 2001). Killi topraklardan (sunni olarak kontamine olmuş) Cr`mun tamamen ayrılması için 0,1 M potasyum permanganatı (KMnO<sub>4</sub>) kullanımında incelenmiştir (Reddy ve Chinthamreddy 2000).

### **3.1.6. Kimyasal ekstraksiyon teknolojisinin avantajları/dezavantajları**

Kullanılan ekstraksiyon metodu ve reaktiflere göre avantajlar/dezavantajlar farklılaşır. Kimyasal ekstraksiyonun fiziksel seperasyona göre avantajları: (1) sorbe olmuş metal şekilleri kullanılabilir; (2) bazı metal bileşikleri çözünebilir; (3) bazı durumlarda iyice-tanelenmiş topraklar muamele edilebilir; (4) ekstrakte edilmiş metaller çeşitli metotlarla kolaylıkla ayrılabilir. Kimyasal ekstraksiyon, kimyasal reaktifler tekrar tekrar kullanıldığında ve tehlikeli olmadığında etkin olabilir.

Kimyasal ekstraksiyon uygulamalarının çok sayıda dezavantajları: (1) kimyasal reaktif kullanımının maliyeti arttırması; (2) işlem görmüş toprak bitki büyümesi için ve atılması için uygun olmayabilir. Çünkü fiziko-kimyasal ve mikrobiyolojik özellikleri etkilenmiştir; (3) atık çamurda veya son toprak çözeltilisinde toksik kimyasal reaktiflerin bulunuşu atılım için problem olabilir; (4) yıkama çözeltilisinde bazı kimyasal reaktiflerin bulunuşu su döngüsünü ve muamelesini karmaşık hale getirebilir, böylece tüm prosesin maliyeti artabilir ve (5) metal bakımından zengin çamur muamelesi zor olabilir. Kimyasal reaktifler bazı çevresel problemlere neden olabilir. Örneğin, EDTA ile muamele görmüş toprak eğer şelatlayıcı reaktifin bir bölümü toprakta kalırsa, tekrar kullanım için zararlı olabilir (Dermont vd 2008).

### 3.2 Ekstraksiyon Prosedürleri

Topraklarda ve sedimentlerde eser metaller farklı kimyasal şekillerde ve/veya bağlanma durumlarında bulunabilir. Kirlenmemiş toprak ve sedimentlerde eser metaller silikatlara bağlı durumdadırlar ve minerallerle mobil olmayan türleri oluştururlar. Kirlenmiş topraklarda ise eser metaller oldukça mobildir ve toprak fazlarına bağlı durumdadırlar. Çevre çalışmalarında farklı şekilde bağlanmanın tayin edilmesi eser metal mobilitesi üzerine, eser metallerin availabilitesi ve toksikliği üzerine bilgi verir.

Topraklarda kalıcı ve mobil eser metal konsantrasyonunu belirlemek için kimyasal ve biyolojik metotlar kullanılır. Bu metotlarla bitki kökleri ile alınan toprak kontaminasyonunun fraksiyonu belirlenir. Çünkü toprak-bitki yoluyla bitki ve hayvanlara geçen zararlı etkiler tahmin edilebilir. Örneğin normal bitki büyümesine girişimde bulunabilecek kirlenmiş toprak konsantrasyonları tahmin edilebilir. Bu amaçla tek ve ardışık ekstraksiyon metotları kullanılır.

Toprak çözeltisi ve katı toprak fazları arasında kirlenmiş toprakların birikmesi ve dağılması yavaş yavaş dengeye ulaşır ve toprak-bitki besleme zinciri prosesleriyle birleşir. Dengeye ulaşma hızı kirlenmiş toprakların cinsine ve toprak özelliklerine bağlıdır, bu proses yıllar alabilir. Toprakta üç önemli faz vardır: katı (mineral partiküller, organik kalıntı, bitki kökleri), sıvı (yer altı suyu, yağmur suyu, biyokimyasal reaksiyon ürünleri) ve gaz (atmosferik, biyokimyasal reaksiyon ürünleri). Katı faza bağlı metal iyonları sıvı faza toprak pH'sı, sıcaklık, redoks potansiyel değişimleriyle, organik maddenin bozunması, süzülme ve iyon değişim prosesleriyle ve mikrobiyolojik aktivitelerle geçebilir. Toprak sıvı fazı (toprak çözeltisi) besleme elementleri, iyonik halde metalleri ve organik ve anorganik kompleksleri (yüksek ve nötral türleri) içerir. Toprak çözeltisinin bitki beslenmesi, topraktan kirlenmiş toprakların alınması ve toprak-bitki döngüsü prosesleri için önemli rol oynar.

Toprağa eser metaller girdiğinde, bu metaller diğer toprak bileşenleriyle reaksiyona girerek şekil değiştirir. Örneğin ağır metaller mineral partiküllere adsorbe olabilir, mikroorganizmalara iştirak edebilir, bozulan organik partiküllere adsorbe olabilir veya organik komplekslere iştirak edebilir (Kennedy vd 1997). Toprak çözeltisi bitki ve toprak mikroorganizmalarına su sağlar. Toprak çözeltisi analiz edilerek toprakta ağır metallerin

bioavabilitesi ölçülebilirdi. Maalesef, toprak çözeltisinden numune alınması çok zordur ve toprakta bulunan kirleticilerin konsantrasyonu analitiksel yöntemlerin gözlenebilme sınırının üzerindedir. Bu amaçla ekstraksiyona dayalı laboratuvar metotları kullanılmaktadır. Ekstraksiyon metotlarıyla toprak fazına bağlı kirleticiler aydınlanabilir.

Bitkiler tarafından besi alımını belirleyen basit bir analitiksel metot yoktur. Bu nedenle çeşitli ekstraksiyon teknikleri geliştirilmiştir (Grimshaw 1989). Ekstraksiyon metotları toprak bileşenlerine bağlı iyonların ekstraktlayıcı çözelti içinde aşırı yarış edebilir iyonların bulunmasıyla adsorpsiyon bölgesinden yer değiştirme ile olacağı fikrine dayanır. Değişebilir faza bağlı ağır metaller ekstraktantlarla tayin edilir. Bununla iyon değişim reaksiyonlarıyla toprak çözeltisine kolayca geçerler ve köklerin alımı için bunlar gereklidir. Oksitleyici fazla birleşen kirleticilerin tayini için kimyasal olarak güçlü ekstraktantlar kullanılır. Çünkü bunların toprakta uzun süre kaldığı farzedilir ve bozunma prosesleriyle mobilize olabilir (Legret 1993). Fakat ekstraksiyon sırasında oluşan reaksiyonlar seçimli değildir. Reaksiyonlar ekstraksiyon zamanı ve kullanılan toprak ağırlık:hacim oranından etkilenir (Förstner 1993). Bu nedenle ekstrakte edilen çözeltideki metal konsantrasyonları kullanılan ekstaktant ve deneysel protokol ile tarif edilir (Wilkins vd 1985, Nirel vd 1986). Ekstraksiyon metotlarıyla bitkilerin alması gereken eser metallerin miktarlarının ölçülmesi sağlanır. Bitki tarafından alım toprak çözeltisinde bulunan diğer iyonlara ve kök alım prosesleri gibi diğer bazı faktörlere de bağlıdır.

Toprak fraksiyonlarına bağlı toprak kirleticileri çözeltiliye almak için çeşitli ekstraksiyon çözeltileri kullanılır (Tablo 3.1). Ekstrakte edilen çözeltideki kirleticilerin konsantrasyonunun tayin edilmesiyle spesifik toprak fazına bağlı eser metallerin miktarları belirlenir. Fakat ekstraktantlar diğer toprak fraksiyonlarına bağlı küçük miktardaki kirleticileride uzaklaştırabilir.

Farklı toprak bileşenlerinden bitkiye gerekli eser metallerin alınması için çok sayıda değişik kimyasal ekstraktantlar kullanılır (Tablo 3.2). Ekstrakte edilen çözeltideki eser metaller “bitki için gerekli” ve “bitki köklerinin alımı için gerekli olmayan (karbonat ve oksitlere bağlı) toprak fazı” şeklinde tarif edilir. İdeal olarak seçilen ekstraktantın toprakta katı sıvı dengesini bozmaması gerekir. Toprağın pH’sının değişmemesi, kompleks oluşturmaması ve iyon değişim reaksiyonlarına iştirak etmemesi gerekir. Malesef ki,



kullanılan ekstraktantlar toprak fazı için spesifik değildir. Örneğin 0.1 M EDTA karbonat ve organik toprak fazlarına bağlı eser metalleri ekstrakte edebilir (Ure 1991).

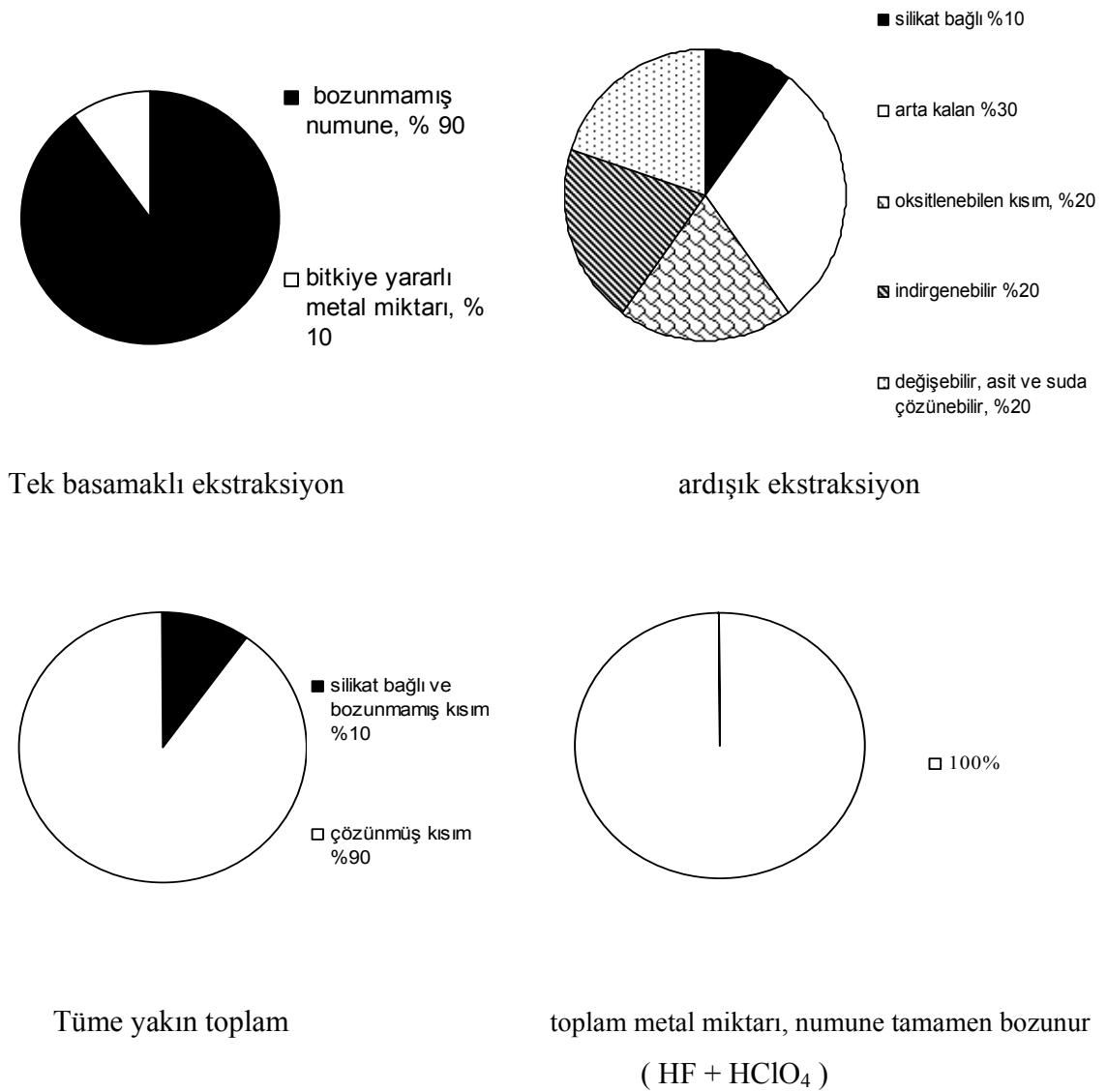
**Tablo 3.1.** Toprak fraksiyonlarına bağlı kirleticileri çözeltilmeye almak için kullanılan ekstraksiyon çözeltileri (Kennedy vd 1997)

Ekstaktant	Toprak/Sediment pH	Ekstrakte olan fraksiyon
H <sub>2</sub> O ( destile/deiyonize )	Topraklar	Suda çözünebilir değişebilir katyonlar
0.43 M CH <sub>3</sub> COOH	Topraklar pH 3.2-7.3	Toprağa sıkı bağlı olanlar
1M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	Topraklar	Toprak çözeltilisinde değişebilir besi ve kirletici katyonlar
NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO pH 4.65	Topraklar	
1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Topraklar	
0.005 M CaCl <sub>2</sub>	Topraklar	
0.01 M CaCl <sub>2</sub>	Topraklar	
0.2 M DTPA	Topraklar	
0.001 M DTPA	Topraklar pH 5.1-7.8	
0.1 M HCl	Topraklar pH 5.1-7.8	
0.1 M HNO <sub>3</sub>	Topraklar	
1 M HNO <sub>3</sub>	Topraklar	
0.4 M EDTA	Topraklar	Organik bağlı
0.1 M K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	Topraklar pH 5.1-7.8	
0.05 M NaOH	Topraklar	Karbonat bağlı
0.1M NaNO <sub>3</sub>	Topraklar	
0.05 M Na <sub>2</sub> EDTA	Topraklar	
1M NaCH <sub>3</sub> COOH (CH <sub>3</sub> COOH ile pH=5 )	Sedimentler, Topraklar	Demir ve mangan oksitlere bağlı
0.04 M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO ( %25 s/s CH <sub>3</sub> COOH)	Sedimentler, Topraklar	
0.1 M CH <sub>3</sub> COOH	Topraklar pH 3.2-7.3	Başlıca inorganik bölgelere bağlı (spesifik sorpsiyon)

**Tablo 3.2.** Bitkiler için kullanışlı toprak eser element miktarlarının tayini için bazı ekstraktantlar (Rao vd 2008)

<b>Ekstraktant</b>	<b>Elementler</b>
Su	Cd, Cu, Zn, As, Zn, La, Al, Cu, Cd
Kaynatma/su	B
Su, mikrodalga ısıtma; 0.125 % BaCl <sub>2</sub> çözeltisi	B
0.5 M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO + 0.02 M EDTA	Cu, Fe, Mn, Zn
1 M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO + 0.01 M EDTA	Cu, Mn, Zn
1 M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO, HCl, EDTA, HNO <sub>3</sub>	Ca, Mn, Pb
1 M NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd
0.05 M (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	As
1 M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Al, Zn, Mo, Ba, Cd, Se, Sr, Cu, Pb, Ni, Hg, Cd, Ca, Mn, Cr, As
0.1 M NaNO <sub>3</sub>	Zn, Cu, Cd, Ni, Pb
0.05 M ve 0.1 M CaCl <sub>2</sub>	Cd, Zn
0.1 M CaCl <sub>2</sub>	Zn, Cd
0.01 M ve 0.05 M CaCl <sub>2</sub>	Cd
0.01 M CaCl <sub>2</sub>	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd, Pb, Mn, As
0.01 M CaCl <sub>2</sub> /0.005 M DTPA	Cu, Zn
0.1 M Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pb
0.005 M DTPA + 0.1M trietanol amin +	Cu, Fe, Mn, Zn
0.01 M CaCl <sub>2</sub>	
0.005 M DTPA	Fe, Zn, Ni, Cd, Pb
1 M EDTA	Cd, Cu, Ni
0.05 M EDTA	Cd, Zn, Cu, Pb, Ca, Mn
0.4 M CH <sub>3</sub> COOH	Zn, Co
0.43 M HNO <sub>3</sub>	Cu
HNO <sub>3</sub> konsantre	Ca, Mn, Pb
0.01 M HNO <sub>3</sub>	Zn, Y, La, Al, Cu, Cd

Topraklardan ağır metal ekstrakte etmek için son yıllarda bazı ekstraksiyon prosedürleri geliştirilmiş ve modifiye edilmiştir. Bu anlamda iki grup test göz önüne alınmalıdır. Birincisi tek bir toprak numunesi ve tek bir ekstraksiyon çözeltisi ile ve diğeri ise ardışık ekstraksiyon prosedürleridir (Şekil 3.1). Ardışık ekstraksiyonda birkaç ekstraksiyon çözeltisi ard arda aynı numuneye uygulanır.



**Şekil 3.1.** Topraktaki ağır metaller için genelde uygulanan farklı yaklaşımlar (Rao vd 2008)

### 3.2.1. Tek basamaklı ekstraktantlar

Topraktaki ağır metallerin mobil fraksiyonlarının tayini (biosfere giren toksik potansiyel riski ve yer altı su kalitesi üzerine negatif etkisi ve bunların bitkiye gerekliliği ve çevre üzerine etkileri) bütün dünyada en önemli araştırma konusu olmuştur. Topraklarda metal mobilitesi üzerine en yaygın yaklaşımlar tamponlanmamış tuz çözeltisi kullanılarak yapılan tek basamaklı ekstraksiyon prosedürleridir.

Tablo 3..2’de eser metallerin tayini için kullanılan çeşitli ekstraksiyon reaktifleri gösterilmesine rağmen, şuan en çok kullanılan reaktifler  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  zayıf tuz çözeltileridir. Bunlar tamponlanmamış ekstraktantlar veya nötral tuz çözeltileri olarak isimlendirilirler. 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  ve 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  çözeltilerinin kullanımında önerilmiştir.

Tek basamaklı ekstraktantlar spesifik toprak fazına bağlı elementlerin serbest kalması için kullanılır. Ektraktantların bu şekilde sınıflandırılması toprak kimyası çalışmaları için ve çeşitli toprak fazlarına bağlı metallerin bağlanma mekanizmasının aydınlatılması, transformasyonu ve topraktan ayrılmasını aydınlatmak için oldukça kullanışlıdır. Maalesef çok kullanılan ekstraktantlar istenilenden daha az spesifikdir. Tablo 3.2’ de sadece ideal hedef türler için kullanılan tek basamaklı ekstraktantlar verimiştir. Sıcak su borun ekstraksiyonu için kullanılır. Sodyum hidroksit ekstraksiyonu ile organik karbon çözünerek topraktan ağır metaller açığa çıkar.

### 3.2.2. Ardışık ekstraksiyon prosedürleri

En çok kullanılan ve uygulanan prosedür 20 yıl önce Tessier ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. (Tessier vd 1979). Bu metotta 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 kullanımınıdır.

### 3.2.2.1. Değişebilir fraksiyon

Bu operasyonla ekstrakte edilen metaller zayıf elektrostatik etkileşimlerle toprak yüzeyinde tutulan zayıf-sorbe olmuş metal türleridir ve bunlar iyon-değişim prosesleri ile salıverilirler. Bu amaç için kullanılan reaktifler kuvvetli asitlerin ve bazların tuzları veya pH 7` de zayıf asit ve baz tuzları gibi elektrolit çözeltilerdir (Rauret 1998) (Tablo 3.3).

**Tablo 3.3.** Değişebilir basamak (Gleyzes vd 2002)

Reaktif	Konsantrasyon	pH
MgCl <sub>2</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7
	1 mol L <sup>-1</sup>	8
	0.01 mol L <sup>-1</sup>	7
BaCl <sub>2</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7
	0.5 mol L <sup>-1</sup>	7
	0.1 mol L <sup>-1</sup>	7
	0.01 mol L <sup>-1</sup>	7
KNO <sub>3</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.1 mol L <sup>-1</sup>	7
NH <sub>4</sub> Cl	1 mol L <sup>-1</sup>	7
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1 mol L <sup>-1</sup>	7

En popüler reaktif, oldukça kuvvetli iyon-değişim kapaistesesi olan Mg<sup>2+</sup> ile zayıf kompleks oluşturan Cl<sup>-</sup> iyonu ile birleşen 1 mol L<sup>-1</sup> MgCl<sub>2</sub>`dur. Bu reaktif organik maddelere, silikatlara veya metal sülfütlere hücum etmez (Tessier vd 1979). Çok az miktarda (%2-3) karbonatları çözebilir.

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. Asetat iyonlu metal

kompleksler kloro komplekslerinden daha karardır; bu değişimi destekler ve ekstrakte edilen metellerin çökmesini ve tekrar adsorpsiyonunu azaltır. Çözeltinin tamponlama kapasitesinden dolayı, pH`daki değişimler azalır; bununla beraber karbonat fraksiyonuna saldırabilir. Bu problemi önlemek için bazı yazarlar reaktif konsantrasyonunu  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  ye düşürmüşlerdir. Nitrat tuzları veya kalsiyum gibi benzer özellikler gösteren diğer reaktifler pek az kullanılmaktadır.

### 3.2.2.2. Asitte çözülr fraksiyon

Organik madde ve Fe-Mn oksitler sistemde az bulunduğu metaller için karbonat önemli bir adsorbent olabilir (Stone ve Droppo 1996). Karbonat fazı zayıf bağlı fazdır ve çevre şartlarındaki değişimlerden etkilenir. Bu fraksiyon pH değişimlerine karşı duyarlıdır.

Genellikle asitik asit/asetat tampon çözeltisi kullanılır (Tablo 3.4). Mineraller ile çökmüş yada kil, organik madde ve Fe/Mn oksitlerin yüzeylerine sorbe olmuş metaller olduğu düşünülebilir.

**Tablo 3.4.** Asitte-çözünür basamak (Gleyzes vd 2002)

Reaktif	pH
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONa}$	5
$\text{CH}_3\text{COOH}_3$ ile asitlendirilmiş	4.74
Tamponlanmamış $\text{CH}_3\text{COOH}$	
$0.1 \text{ mol L}^{-1}$	
$0.5 \text{ mol L}^{-1}$	
$1 \text{ mol L}^{-1}$	2.34
EDTA	
$0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ EDTA}$	

Tessier şemasındaki çalışma şartları toprak yada sedimentlerdeki düşük karbonat miktarı için kabul edilir. Fakat, bu fazın tamamen çözünmemesi yüksek karbonat miktarlı

(%16 CaCO<sub>3</sub>) sedimentlerde gözlemlenmiştir. Bu yüzden karbonat çözünürlüğü şemanın bir sonraki basamağında (indirgenir basamak;3.basamak) da devam etmiştir.

Aslında karbonatın tamamen çözünmemesi numuneyle ilgili birkaç parametreye bağlıdır. Bu parametreler: tanecik boyutu, başlangıç miktarı ve karbonatların doğası ve numune büyüklüğüdür. Oldukça yüksek (%90) çözünürlük elde etmek için, minimum katı/sıvı oranının (1:25) kullanılmasını tavsiye edilmiştir (Gommy 1997). Tamponlanmamış asetik asit çözeltisi de karbonat fraksiyonu çözmek için kullanılmaktadır. Fakat, daha az spesifiktir ve silikatlarada hücum edebilir. Etilendiamintetra asetik asit (EDTA) kirli topraklar yada çamur çalışmaları gibi belirli durumlarda bazen kullanılır. EDTA'nın kompleksleşme yeteneğinden dolayı, bu reaktif, asetik asit/asetat çözeltisinden daha az spesifiktir ve organik maddeye bağlı olan metal iyonlarını ekstrakte etme gücüne sahiptir.

### 3.2.2.3. Fe, Mn ve Al hidrooksitlere bağlı fraksiyon

Fe ve Mn hidrooksitleri beraber ekstrakte olurlar. Bu sekonder oksitlerden metaller birlikte çökme, adsorpsiyon, yüzey kompleks oluşumu ve iyon değiştirme gibi mekanizmaların biri yada birkaçının birleşmesiyle ayrılırlar (Hall ve Pelchat 1999).

Fe ve Mn'in amorf oksihidroksitleri başlangıçta eser elementleri değişebilir formda kuvvetlice sorbe ederler. Fakat zaman ilerledikçe eser metaller spesifik olarak adsorbe edilmiş şekil olan az mobil şekle dönüşürler. Asitlendirilmiş 0.1 M hidroksilamin hidroklorür mangan oksit fazından metalleri açığa çıkarır. Fakat bu reaktif demir oksit fazına çok az hücum eder (Shuman 1982). Hidroksil amin hidroklorür konsantrasyonu 0.5 M yükseltilmesi ve pH 2' den 1.5' a düşürülmesiyle mangan oksit fazıyla birlikte demir oksit fazında hücum sağlanır (Sahuquillo vd 1999, Chao 1972). Hidroksilamin indirgeyici bir reaktiftir ve bu reaktifin farklı metal oksitleri çözme yeteneği pH'a, konsantrasyona, ekstraksiyon zamanına ve sıcaklığa bağlıdır: (Tablo 3.5).

1. çalkalama zamanı ve konsantrasyon büyükse Mn oksitlerin çözünürlüğü çok fazla etkilenmez.

2. Fe oksitlerin çözünürlüğü aynı bu faktörlere bağlıdır ve reaktif konsantrasyonu ve çalkalama zamanındaki artışla artar.

3. pH` ı düşererek (örneğin nitrik asit) demir oksit hücumu görülür (Chao 1972).

**Tablo 3.5.** İndirgenabilir basamak- hidroksilamin ekstraksiyonu (Gleyzes vd 2002)

Konsant.	Ortam	pH	T (°C)	Zaman	Oksit tipi
0.04 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH %25 s/s	2	96 80	6 saat	Mn, Fe
0.25 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH %25 s/s	1.7	96	6 saat	Amorf Mn,Fe ve bazı kristal Fe oksitler
0.5 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 0.5 mol L <sup>-1</sup>		20	24 saat	Kolaylıkla indirgenebilir Fe ve Mn oksitler
0.1 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 0.01 mol L <sup>-1</sup>	2	20	30 dk	Mn
0.04 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH %25 s/s		20		Mn
0.1 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 0.01 mol L <sup>-1</sup>	2	25	45	Kolaylıkla indirgenebilir Fe ve Mn oksitler karbonatlar, Fe ve Mn
0.1 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH 25% s/s		20 98	4 saat 1 saat	Fe, Mn oksitler
0.04 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH %25 s/s	2	100	3 saat	Çok az indirgenebilir Fe
0.1 mol L <sup>-1</sup>		2	20	30 (dk)	Mn oksitler
0.04 mol L <sup>-1</sup>	CH <sub>3</sub> COOH %25 s/s	2	96	6 saat	Fe oksitler
0.25 mol L <sup>-1</sup>	HCl 0.25 mol L <sup>-1</sup>		50	30 (dk)	Amorf Fe oksitler
0.25 mol L <sup>-1</sup>	HCl 0.25 mol L <sup>-1</sup>		50	40 (dk)	Amorf Fe oksitler

0.01 mol L<sup>-1</sup> nitrik asit (pH 2)` de hazırlanan 0.1 mol L<sup>-1</sup> hidroksilamin çözeltisi seçici olarak Fe`nin ekstraksiyonunu (<%5) azaltırken, diğer taraftan 30 dakikada Mn



oksitleri çözebilir (Chao 1972). Çeşitli tipteki Fe oksitleri ayırt etmek amacıyla ekstraksiyon zamanı 30 dakika ile 6 saat arasında olacak şekilde sıcak hidroksilamin çözeltisi genellikle pH 2` de kullanılır. Tekrar adsorpsiyon problemlerinden kaçınmak için, asetik asit (%25 s/s) veya 0.25 mol L<sup>-1</sup> hidroklorik asit, nitrik asitin yerine kullanılabilir. Bu durumda, klorit veya asetat iyonlarının kompleks oluşturma özelliklerinden yararlanılır. (Farrah ve Pickering 1993).

0.25mol L<sup>-1</sup> HCl` de hazırlanan 0.25 mol L<sup>-1</sup> hidroksilamin çözeltisinin kristal faza saldırısını minimize (<%1) ederken diğer yandan bütün amorf demir oksitlerin çözünürlüğü idda edilmiştir. Fakat, nitrik asitte hazırlanan NH<sub>2</sub>OH.HCl çözeltisin kullanılarak daha yüksek bir ekstraksiyon verimi gözlemlenilmiştir (Bermond ve Eustache 1993).

Fe-Mn oksitlerin aynı anda ekstraksiyonu yüksek sıcaklıkta (95-100°C) ve %25 s/s asetik asitte hazırlanan 0.04 mol L<sup>-1</sup> veya 0.02 mol L<sup>-1</sup> hidroksilamin çözeltisiyle sağlanabilir. Tessier ve arkadaşları 1979 sedimentlerle yaptığı çalışmada Fe-fraksiyonun 6 saat içinde tamamen çözünebildiğini gösterdi.

Kirli toprakta Mn oksitlerin ve amorf Fe oksitlerin tamamının çözülmesi ekstraksiyon çözeltisinin pH`nın düşürülmesi (pH 1.7), NH<sub>2</sub>OH.HCl konsantrasyonunun artırılması (0.25 mol L<sup>-1</sup>) ve katı/sıvı oranını iki katına çıkartılmasıyla yapılmıştır (Goomy 1997).

#### **3.2.2.4. Oksitleyici fraksiyon**

Eser metaller yaşayan organizmalar ve mineral partikülleri gibi çeşitli organik materyallerle kompleksleşme veya birikme gibi proseslerle birleşebilir. Organik maddeler tek değerlikli iyonlara göre iki değerlikli iyonlar için yüksek derece seçimlilik gösterir. Organik maddelere metallerin bağlanma kuvveti sıralaması Hg > Cu > Pb > Zn > Ni > Co (Filgueiras vd 2002). Oksitleyici fazla birleşen metal kirleticilerin toprakta daha uzun süre kaldığı farz edilir. Fakat bu metaller bozunma prosesleri ile mobilize olabilir. Oksitleyici şartlar altında organik maddenin bozunmasıyla, bu kısma bağlı eser metaller serbest kalır. Sülfütlere bağlı eser metallerde bu basamakta ekstrakte edilebilir (Marin vd 1997). Oksitleyici basamakta serbest kalan organik fraksiyon oldukça mobil veya available

değildir. Çünkü oldukça yüksek molekül ağırlıklı kararlı humik maddeleri içerir ve bu maddelerde az miktarda ve yavaş olarak metal açığa çıkarır (Figueiras vd 2002).

Yüksek pH'da seyreltik nitrik asit çözeltisinde hidrojen peroksit, Fe hidroksitlerin oluşumunu engellemek amacıyla kullanılır. Oksitleme prosesi birkaç saat ısıtmayla hızlandırılır. Ekstraksiyon sırasında açığa çıkan metallerin tekrar adsorpsiyonu önemlidir ve bu nedenle bu basamağı amonyum asetat gibi yumuşak kompleks yapan bir reaktifle ekstraksiyona devam edilir (Tessier vd 1979). Oksitleyici basamakta kullanılan bazı reaktifler Tablo 3.6' da verilmiştir.

**Tablo 3.6.** Oksitleyici basamak (Gleyzes vd 2002)

<b>Reaktif</b>	<b>Prosedür</b>	<b>Pozisyon</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %30 pH 2 HNO <sub>3</sub> 0.02 mol L <sup>-1</sup>	3 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 5 ml HNO <sub>3</sub> 85 °C, 2 saat, 2 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 85 °C, 2 saat, 3 ml soğutma	Fe ve Mn oksitler bozunduktan sonra
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %30 pH 2 HNO <sub>3</sub> 0.02 mol L <sup>-1</sup>	5 saat, 20 °C 1 saat, 98 °C	Değişebilir basamaktan sonra Fe oksitler ve Mn oksit ekstraksiyonları arasında
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> %30 pH 4.74	5 mL, 85 °C de iki kez	Fe ekstraksiyondan önce karbonat basamağından sonra
NaClO 0.7 mol L <sup>-1</sup> pH 8.5	30 dk kaynatma 2 ekstraksiyon 4 dk ısıtıcıda 85 °C'de 3 ekstraksiyon	Değişebilir basamaktan sonra
NaOH 0.5 mol L <sup>-1</sup>	Çalkalama 16 saat	Değişebilir basamaktan sonra karbonat basamağından önce
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup> , pH 10	24 saat 20 saat 16 saat	Fe ve Mn oksit ekstraksiyonu arasında Oksit ekstraksiyonundan önce Karbonat ekstraksiyonundan önce
K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.1 mol L <sup>-1</sup>	24 saat	Fe ve Mn oksitler arasındaki ekstraksiyon

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonu oldukça fazla kullanılmasına rağmen, çok fazlada eleştirisi vardır. Bu koşullar altında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tamamen organik maddeyi parçalamaz ve sülfidler de kısmen çözülür (Tessier vd 1979) . Bu yüzden bu basamak organik maddeye bağlı metaller için spesifik olarak düşünülemez.

Bazı araştırmacılar toprağın organik fraksiyonunu parçalamak için nitrik asitle asitlendirilmiş H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ten elde edilen sonuçları tartışmışlardır (Couturos vd 2000). Maksimum verimin 180 dakikada 2mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisinden elde edildiğini ve organik madde parçalanmasının pH` taki artışlardan önemli derece etkilenmediğini göstermişlerdir. Fakat, bu basamak sırasında ekstrakte edilen katyonik metal türlerin miktarı pH` ya bağlıdır. Bu pH` ın tespiti herbir katyonik tür ve herbir numune için yapılmalıdır.

Fakat, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgeme yeteneğinde gösterir, pH < 5` te MnO<sub>2</sub>'yi indirgeyebilir (Shuman 1979). Bu saldırıyı önlemek için, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ekstraksiyonu genellikle fraksiyon şemasında metal-oksit ekstraksiyon basamağından sonra yer alır.

Bazı yazarlar bu fraksiyonu Mn-oksit çözülmesinden sonra ve Fe-oksit çözülmesinden önce uygulamayı tercih ederler. Çünkü sonraki basamak organik olarak kompleksleşmiş metalleri az yada çok ekstrakte edebilir. Demir oksit partikülleri saran organik kısmı bozmak ve bir sonraki basamakları kolaylaştırmak için değişebilir basamaktan sonra organik maddeyi okside etmek için bu basamağı seçilir.

### 3.2.2.5. Artakalan fraksiyon (Residue)

Nitrik asit, hidroklorik asit veya bu iki asidin karışı (altın suyu) gibi kuvvetli asitlerle çözünürleştirme silikat matriksini çözmez, çevresel şartların değişimi ile potansiyel mobil elementlerin maksimum miktarını tahmin etmemizi sağlar. Bu nedenle bu yöntem uzun vadede atmosfere giren toksik veya ağır metallerin tayininde kullanışlı bir araçtır. Bu reaktifler silikatla ilişkili jeolojik materyallerden eser elementleri mobilize etmez, fakat toprak çevresine silikat bağlı olmayan şekilde giren metal kirliliklerini çözer. Bu basamakta kullanılan reaktifler Tablo 3.7'de verilmiştir.

Pseudototal (tüme yakın toplam) analiz ve pseudototal içerikler kuvvetli asit çözünürleştirme proseslerinin çevresel rolünü ifade etmede kullanışlıdır.

Kral suyu çözünürleştirilmesi bazı Avrupa ülkeleri için yasal statüde çok kullanışlı bir işlemdir (ISO 11466 1995) ve sertifikalı toprak ve sediment referans materyallerin hazırlanması için referans prosedür olarak kullanılır.

Ardışık ekstraksiyonun, tek basamaklı ekstraksiyona olan esas üstünlüğü, faz türlemesinin geliştirilmesidir. Çünkü her bir reaktifin kimyasal doğası farklıdır (örneğin seyreltik asit, indirgeyici veya oksitleyici reaktif) ve basamaklar sırasında kullanılan reaktiflerin gücü son basamağa doğru artar. Böylece iyon-değişim prosesleri ile ayrılan birinci türlerin ardından, karbonatı fazı, demir ve mangan oksitleri ve organik madde basamakları yer alır. Son olarak bazen primer silikatları içeren refraktör toprak bileşenleri fraksiyonu çözülebilir.

**Tablo 3.7.** Artakalan basamak (Gleyzes vd 2002)

<b>Reaktifler</b>	<b>Çalışılmış numuneler</b>
HF, HClO <sub>4</sub>	Sedimentler, Topraklar
HF, HNO <sub>3</sub> , HCl	Sedimentler, Topraklar
HNO <sub>3</sub> , HCl	Topraklar, Çamurlar, Atıklar
HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	Topraklar
HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF	Sedimentler
HF, HNO <sub>3</sub>	Çamurlar
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub> , HF	Topraklar
HNO <sub>3</sub>	Sedimentler, Topraklar, Çamurlar
HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sedimentler

### 3.2.3. Ardışık ekstraksiyonda kullanılan önemli şemalar

Çeşitli ardışık ekstraksiyon prosedürleri bulunmasına rağmen Tessier şeması ve BCR şeması çeşitli araştırmacılar tarafından adapte olmuş metotlardır. Bu iki metodun detayları kısaca Tablo 3.8 ve Tablo 3.9` da verilmiştir.

Başlangıçta BCR ardışık ekstraksiyon şeması sedimentlerde ağır metallerin analizi için geliştirilmiştir. Daha sonra referans materyallerin kullanımıyla kireçli topraklar, kontamine topraklar, yol kenarı toprakları, endüstriyel kontamine olmuş topraklar, kanalizasyon çamuru gibi çeşitli matrikslere uygulanmıştır (Rao vd 2008).

**Tablo 3.8.** Tessier ardışık ekstraksiyon prosedüründeki gerekli olan operasyon şartları (Tessier vd 1979)

Basamak	Fraksiyon	Reaktif	DeneySEL koşullar
1	Değişebilir	8 mL 1 mol L <sup>-1</sup> MgCl <sub>2</sub> (pH 7)	25 °C`de 1 saat
2	Karboanat bağlı	8 mL 1 mol l <sup>-1</sup> NaCH <sub>3</sub> COO (asetik asit ile pH 5)	25 °C`de 5 saat
3	Fe-Mn oksit bağlı	0.04 mol L <sup>-1</sup> %25 lik CH <sub>3</sub> COOH`de hazırlanmış 20 mL NH <sub>2</sub> OH.HCl (pH ~ 2)	96 °C`de 6 saat
4	Organik madde bağlı	3 mL 0.02 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> / 5 mL %30 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +3 mL %30 m/v H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +5 mL 3.2 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO	85 °C`de 2 saat 85 °C`de 3 saat 25 °C`de 30 dakika

<sup>a</sup> 1 g numune için

Çeşitli şemalarda kullanılan bütün reaktifler avantaja ve dezavantaja sahip olduğu ortaya çıkar ve genel kullanım için ideal bir protokol yada ideal bir reaktif yoktur. Bu yüzden, prosedür seçiminde numunenin doğası göz önüne alınmalıdır (sedimet; toprak; çamur yada endüstriyel olarak kirli topraklar).

Sonuçların yorumu hedeflenen minerolojik fraksiyona bağlı olmamalıdır ama reaktif kullanımına bağlı olmalıdır. Katı residueyi karakterize eden tamamlayıcı bir yaklaşım, reaktifin etkisini ve matriksteki eser elementlerin ilişkisini anlamaya yardımcı olabilir.

Sonuç olarak, iyi dizayn edilmiş ardışık ekstraksiyon şema kombinasyonu ve elde edilen sonuçların speciation çalışmalarıyla çevredeki eser element transferine bir bakış açısı verecektir (Gleyzes vd 2002).

**Tablo 3.9.** BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründeki operasyon şartları (Rauret vd 1999)

Basamak	Reaktifler	Fraksiyon	Hacim (mL)	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon zamanı
1	0.11 mol L <sup>-1</sup> CH <sub>3</sub> COOH	Değişebilir, asit- ve suda çözünebilir	40	22 ± 5	16 saat çalkalama
2	2 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> ile asitlendirilmiş 0.5 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>2</sub> OH.HCl	İndirgenebilir	40	22 ± 5	16 saat çalkalama
3	8.8 mol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Oksitlenebilir	10	22 ± 5	1 saat
				85 ± 5	çalkalama
			10	85 ± 5	1 saat
	1 mol L <sup>-1</sup> NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO (pH=2)		50	22 ± 5	çalkalama
					1 saat
					çalkalama
					16 saat
					çalkalama
4	Kral suyu	Artakalan			(ISO 11466)

<sup>a</sup> 1 g numune

#### **4. BİTKİLERDE ESER ELEMENTLER**

Bitkilerin büyümesi ve gelişmesi toprak özellikleri, iklim faktörleri ve bitkinin genetik yapısının bir fonksiyonudur. Toprak ve iklim faktörleri dış faktörler olarak bilinir. Dış faktörler; hava, ısı, ışık, su mekanik tutunma yeri ve bitki besin elementleri şeklinde sıralanabilir. Optimum bitki büyümesi için, sayılan bu faktörlerin uygun miktarda ve dengeli biçimde bulunması zorunludur. Eğer bunlardan bir veya birkaçı uygun bir denge durumunda değilse, bu durumda bitki gelişmesi yavaşlar ve bazı hallerde tamamen durur.

Bu faktörlerden bazılarının insan eli ile kontrol etmek mümkün iken, bazıları insan kontrolü dışındadır. Örneğin hava, ısı ve ışık gibi dış etkenleri kontrol etmek ve değiştirmek mümkün değildir. Buna karşılık; sulama, gübreleme, toprak işleme, kaliteli tohum kullanma, tarımsal savaş ve mekanizasyon gibi uygulamaları iyileştirmek suretiyle optimum büyümeyi sağlamak mümkündür.

##### **4.1. Bitki Besin Elementlerinin Kökler Tarafından Alınması**

Bitkiler ihtiyaç duydukları besin elementlerini kökleri vasıtasıyla toprak çözeltisinden alırlar. Bitki besin elementlerinin kökler tarafından alınışı farklı aşamalarda meydana gelmektedir. Bu aşamaları kabaca ikiye ayırmak mümkündür. Birinci aşama bitki besin elementlerinin köklere doğru hareketi, ikinci aşama ise besin elementlerinin kökler tarafından absorpsiyonudur.

Bitkinin besin elementini absorbe etmesi halinde kök çevresinde bir boşalım bölgesi oluşur. Besin elementlerinin (anyon veya katyon) bu bölgeye doğru yönelmesi iki şekilde oluşmaktadır. Bunlar kitle akışı ve difüzyondur.

Kitle akışı, toprak çözeltisindeki besin elementlerinin suyun kitleysel akışı ile kök çevresine gelmesi demektir.

Difüzyon ise, herhangi bir iyonun yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru hareketidir. Bitkide oluşan terleme ve su kaybı sonucu kitle akışı hızlanır. Besin elementlerinin kök çevresine doğru olan hareketi genellikle difüzyon ile meydana gelmektedir.

## 4.2. Bitki Beslenmesi İçin Gerekli Olan Elementler

Değişik bitki organlarındaki elementlerin sayısı oldukça fazladır. Yapılan çalışmalarda bitkinin değişik organları içerisinde 60 farklı elementin varlığı tespit edilmiştir. Ancak bitki bünyesinde bulunan bu denli çok sayıdaki elementin, sadece 16 tanesi bitki gelişmesi için mutlak gerekli olan elementlerdir (C, H, O, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, B, Zn, Cu, Mo, Cl). Bu 16 elementin kimyasal sembolleri, bitkiler tarafından alınış formları ve nereden alındıkları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Bunun dışında diğer birkaç elementin de (Al, Na, Si vs) mutlak gerekli elementler arasında yer alması gerektiğinde ileri sürülmekte ise de, bu konuda kesin bir fikir birliği mevcut değildir. Mutlak gerekli olan bitki besin elementleri dışındaki diğer elementlerin, bitki içerisindeki fonksiyonlarının ne olduğu kesin olarak bilinmemektedir.

Bitki gelişmesi için mutlak gerekli olan ve Tablo 4.1’de verilen elementlerden ilk 9 tanesi “**Makro Elementler**” olarak diğer 7 tanesi ise “**Mikro elementler**” olarak isimlendirilirler. Makro ve mikro kavramları, bu elementlerden bazılarının daha çok önemli olduğu biçiminde yorumlanmaktadır. Bu elementlerin tümü bitki gelişmesi için mutlak gerekli elementlerdir. Ancak bunlardan bir kısmı fazla miktarda, bir kısmı ise az miktarda kullanılır. Bunlardan hangisi olursa olsun, bitki tarafından yeterince alınamadığı takdirde ürünün miktar ve kalitesi olumsuz yönde etkilenir.

Bitkiler karbonu, CO<sub>2</sub> şeklinde atmosferden ve toprak parçacıkları arasındaki toprak havasından alırlar. Oksijen ve hidrojen H<sub>2</sub>O şeklinde alındığı gibi, atmosferden su buharı şeklinde de alınabilmektedir. Bunlar dışında bulunan toprak besin elementleri toprak çözeltisinde çözülmüş formda bulunabilecekleri gibi, toprağın adsorpsiyon kompleksleri üzerinde adsorbe edilmiş durumda olabilirler. Her iki durumdaki besin elementlerinden de bitkiler yararlanabilirler.

## 4.3. Makro Elementler

Bitkiler tarafından topraktan alınan 13 elementten altısı diğerlerine göre daha fazla kullanılmaktadır. Bu elementler; azot, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum ve



kükürttür. Bitki tarafından fazla miktarda kullanıldıklarından, bu elementler makro elementler olarak isimlendirilmiştir. Bu elementlerin toprakta yeterli düzeyde olmamaları, yavaş biçimde elverişli olmaları veya diğer besin elementleri ile dengeli olmamaları gibi durumlarda bitki büyümesi yavaşlar. Bazı hallerde, sayılan bu üç olumsuz koşul birlikte bitkiyi etkileyebilir. Bu olay, özellikle azot için sık sık görülür.

**Tablo 4.1.** Bitki beslenmesi için mutlak gerekli besin elementlerinin kimyasal sembolleri, hangi formlarda ve nereden alındıkları.

Besin elementlerinin kimyasal sembolleri	Alınış formu	Nereden alındığı
C	CO <sub>2</sub>	Atmosfer, toprak havası
H	H <sub>2</sub> O	Su
O	H <sub>2</sub> O	Su
N	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Toprak çözeltisinden
P	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Toprak çözeltisinden
K	K <sup>+</sup>	Toprak çözeltisinden
Ca	Ca <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
Mg	Mg <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Toprak çözeltisinden
Fe	Fe <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
Mn	Mn <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
B	B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Toprak çözeltisinden
Zn	Zn <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
Cu	Cu <sup>2+</sup>	Toprak çözeltisinden
Mo	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Toprak çözeltisinden

N, P ve K genellikle gübreler yoluyla sağlandığından, bu elementlere gübre elementleri denir. Benzer şekilde Ca ve Mg kireç ile toprağa karıştırıldığından bu elementlerde kireç elementleri adı verilir. S toprağa çok değişik yollardan girebilir. Sulama suları bir miktar kükürt içerebilir. Bunu dışında çiftlik gübresi, süperfosfat ve amonyumfosfat gibi

gübreler önemli miktarda kükürt içerirler. Genellikle bu gübreler ile toprağa giren kükürt yeterli olmakla beraber, kükürt ilavesi yapılır (Sağlam vd 1993).

#### 4.3.1. Azot

Azot, atmosferdeki gazların hacim itibariyle % 78/79` unu, ağırlık itibariyle %75.5` ini oluşturmaktadır. Bitkiler, atmosferde gaz halinde bulunan azottan doğrudan doğruya yararlanamaz. Azotun doğadaki en büyük deposu atmosferdir. (Boşgelmez vd 2001). Atmosferde bulunan bu azot N<sub>2</sub> formundadır. (Sağlam vd 1993) Toprağı meydana getiren ana kayaların yapısında, hemen hemen bütün besin elementleri yer aldığı halde, azot çok az bulunur.

Azot, atmosfer, toprak ve canlılar arasında sürekli dolaşan bir elementtir. Doğadaki azot çevrimi üzerinde, birçok faktörün etkisi vardır. Bu faktörlerin ve işlevlerin bir kısmı, fizikokimyasal, bir kısmıda, biyolojik kökenlidir. Yağmur suları ve karda bulunan azot, genel olarak, amonyak ve nitrat şeklinde olduğu için bitkiler tarafından hızla kullanılır. Atmosferdeki elementel azotun toprağa geçişi, büyük ölçüde bazı mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Bu şekilde elde edilen azot, toprağın sıcaklığı ve pH` sı, alınabilir P ve K miktarı ve ağır metallerin mevcutiyetine bağlıdır. (Boşgelmez vd 2001)

Topraklardaki toplam azot miktarı genellikle % 0.02-2.5 arasında değişmektedir. Kumlu topraklarda bu miktar % 0.02` den daha az olabilmektedir. Bitkiler azotu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ve NO<sub>3</sub><sup>-</sup> formunda alırlar ve bitkiler azotun organik formundan yararlanamazlar. Bu nedenle, topraktaki organik azot formları koşullara bağlı olarak inorganik forma dönüşür ve belirli oranda bitkilerin ihtiyaçlarını karşılarlar. Azot, toprakta yıkanan ve hareket eden bir makro besin elementidir. (Sağlam vd 1993).

#### 4.3.2. Magnezyum

Magnezyum tabiatta daha çok oksit, karbonat veya silikatları halinde bulunur. Bu minerallerin aşınma ve parçalanmasıyla, magnezyum, toprak çözeltisine geçer. Minerallerin yapısından ayrılan magnezyum iyonları, yıkanabilir, kil mineralleri tarafından adsorbe

edilebilir yada sekonder mineraller şeklinde çökebilir. Topraklardaki magnezyum miktarı, geniş sınırlar içinde değişir: killi topraklarda %0.5` e kadar çıkabilen değer, kumlu topraklarda %0.05` e kadar inebilir (Boşgelmez vd 2001).

Bitkilerde Mg sağlanmasında her şeyden önce suda çözünebilen ve değişebilen Mg önem taşır. Küçük ölçüde bazı bitkiler değişmeyen formda olan Mg `u da alabilmektedir. Almanya topraklarında genel olarak kil ve silt miktarı arttıkça Mg da artmaktadır. Yine kilce fakir kum topraklar hariç, potasyum ve fosforun aksine profil derinliklerine doğru Mg artar.

Bitkiler tarafından değişmeyen (değiş tokuş edilemeyen) magnezyumun alınması, kil minerallerinin yüzeye yakın kısmından alınır (Schachtschabel 1993). Topraklardaki değişebilir magnezyum iyonları, toplam magnezyumun yaklaşık, %5`i kadardır. Toprakta bulunan değişebilir katyonların %4-20` sini, magnezyum iyonları oluşturur. Katyon değişim kapasitesi düşük, asit reaksiyonlu topraklarda ve kumlu topraklarda, magnezyum noksanlığı sık sık görülür. Ürünlerin topraktan alarak tükettiği magnezyum, toprak tarafından sağlanmadığı takdirde, bu açığın gübrelerle kapatılması gerekir.

#### 4.3.3. Kükürt

Kükürt, toprakta sülfat ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ve sülfid ( $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ) şeklinde bulunur. Toprakların kükürt miktarı genel olarak, %0.02-0.2 arasında değişir. Kükürt toprakta organik ve inorganik formda bulunur. Kükürt rezervinin büyük bir kısmını, organik kükürt oluşturur. Toprak organik maddesinde, C:N:S oranı yaklaşık 125:10:1.2` dir. Toprak, humus yönünden ne kadar zenginse, organik olarak bağlı bulunan kükürt miktarı da o kadar yüksektir.

Kurak bölge topraklarında, yüksek miktarda  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tuzları birikebilir. Yağışlı bölge topraklarında  $\text{SO}_4^{2-}$ , toprak çözeltisinde iyon halinde veya kolloidlere bağlı olarak bulunur. Kil mineralleri  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonlarını adsorbe edebildikleri için, kil miktarı ile değişebilir  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonları arasında sıkı bir ilişki vardır. Topraktaki inorganik kükürt çoğunlukla,  $\text{SO}_4^{2-}$  halinde bulunur.

Ilıman bölgelerin topraklarında, toplam kükürt miktarı, 50-400 ppm arasındadır; yağışlı bölgelerde ise  $SO_4^{2-}$ , yoğun bir şekilde yıkanır. Sülfatın toprakta tutulma oranı, pH değeri yükseldikçe azalır. Atmosferde bulunan  $SO_2$ 'nin bir kısmı yağmur damlalarıyla toprağa kadar ulaşır ve oksitlenerek  $SO_4^{2-}$  teşekkül eder. Bu işlem toprağın asitleşmesine neden olur. Bitkiler kükürdü, büyük oranda  $SO_4^{2-}$  formunda alır. Aynı zamanda bitkiler atmosferde bulunan  $SO_2$ 'yi absorbe edebilir. Daha sonra bitki bu kükürdü protein kükürdü, aminoasit kükürdü ve sülfid kükürdü şekline çevirir (Boşgelmez 2001).

#### 4.4. Mikro Elementler

Demir, mangan, bakır, çinko, bor, molibden ve klor bitkiler tarafından çok az miktarlarda kullanılan besin elementleridir. Bu nedenle bunlara mikro, minor veya eser elementler adı verilir. Bu elementlerin çok az miktarda kullanılmaları, daha az önemli oldukları şeklinde yorumlanmamalıdır. Mikro elementlerde, makro elementler kadar gerekli ve önemlidir.

Demir ve mangan hariç, çoğu topraklar yeterli miktarda mikro element içerirler. Ancak bunların bitkilere olan elverişliliği genellikle çok düşüktür. Az miktarda alınsa dahi, uzun yıllar yapılan yoğun tarım faaliyeti sonunda, bu elementlerin topraktaki miktarlarında önemli bir azalma olabilir. Bu gibi mikro element noksanlığının sorun olduğu üç tür toprak mevcuttur. Bunlar; kumlu topraklar, organik topraklar ve kuvvetli alkalın topraklardır. Bunun sebebi, kumlu topraklar ile organik topraklarda az miktarda mikro element bulunması ve kuvvetli alkalın koşullarda ise, bu elementlerin çoğunun elverişliliğinin düşük olmasıdır (Sağlam vd 1993).

##### 4.4.1. Bakır (Cu)

Cu toprakta en az mobil ağır metal olmasına rağmen, bu metal toprağın tüm tip çözeltilerinde, kompleksleşmiş iyonlar şeklinde ve serbest olarak çok bulunan bir metaldir. Çeşitli topraklarda, çeşitli teknikler kullanılarak ölçülen toprak çözeltisindeki Cu konsantrasyonu  $3-135 \mu g L^{-1}$  arasında değişmektedir. Hem katyonik ve hemde anyonik Cu

çözünürlüğü pH 7 ile 8 arasında düşer. Cu'nun hidroliz ürünleri ( $\text{CuOH}^+$  ve  $\text{Cu(OH)}_2^{2+}$ ) pH 7'den düşük pH'larda çok önemli türlerdir. pH 8'den büyük pH'larda Cu'nun anyonik hidroksi kompleksleri önemlidir. Cu'nun organik kompleksleşmesi, toprakta Cu'nun göçü ve bulunabilirliğinde önemlidir. Cu'nun çözünabilir bulunabilirliği Cu komplekslerinin moleküler ağırlığına ve miktarına bağlıdır. Bitkilerin ve hayvansal atıkların çürümesiyle düşük molekül ağırlıklı bileşikler açığa çıkar ve aynı zamanda bunlar kanalizasyon çamuruyla birlikte uygulandığında bitkilerde bakırın bulunabilirliği artırılabilir.

### A. Topraklar

Bakır bileşikleriyle toprak kirlenmesi gübre, ilaç püskürtme, tarımsal veya şehirsal atıklar ve aynı zamanda endüstriyel emisyon gibi Cu-içeren minerallerden kaynaklanır. Endüstriyel kirlenme çevresel bir problem olmasına rağmen, aynı zamanda bu tip kirlenmeler atmosferin uzun zamanlı kirlenmesinde katkıda bulunurlar. Cu kirleticiler aerosolleri özellikle Avrupada en fazladır. Bazı araştırmacılar yaptıkları çalışmada Almanya için atmosferden gelen Cu miktarının  $224 \text{ g hektar}^{-1} \text{ yıl}^{-1}$  olduğunu bulmuşlardır.

Metal-kontaminasyonlu çamurların toprağa atılması da toprakta önemli bir Cu kaynağıdır. Kanalizasyon çamuru ile muamele görmüş toprakta Cu birikmesinin  $1170 \text{ ppm}$ ' e kadar olduğu yazılmıştır. Topraklarda bakır kontaminasyonu, toprak yüzeyinin bu metali toplama affinitesi ile ilgilidir. Endüstriyel kaynaklı kirlenme ile toprakta Cu miktarı  $3500 \text{ ppm}$ , tarımsal orijinli Cu kirlenmesi ise  $100 \text{ ppm}$ 'dir. Bakırın en yüksek kontaminasyonu  $4500 \text{ ppm}$  üzerinde olup buda Cu-Ni madenleri çevresindeki topraklarda bulunmuştur. Çeşitli ülkelerin yüzey topraklarındaki bakır miktarı (ppm) Tablo 4.2`de verilmiştir.

### B. Bitkiler

Bitkilerde Cu miktarı hem bitkilerin sağlığı ve hemde insan ve hayvanların beslenmesi için önemlidir. Bitki dokularında Cu konsatrasyonu, besi çözeltisi ve toprağın fonksiyonuna bağlıdır. Fakat bu ilişki bitki türlerine ve bitki bölümlerine göre değişiklik gösterir. Farklı ülkelerden alınan çeşitli buğdaylarda (kirli olmayan bölgelerinden) Cu miktarı  $1-10 \text{ ppm}$  arasında olduğu görülmektedir (Tablo 4.3). Doğal koşullarda ve insan eli değmiş koşullarda, bitki türlerinin çoğu en fazla Cu özellikle köklerde toplarlar.

**Tablo 4.2.** Çeşitli ülkelerin yüzey topraklarındaki bazı elementlerin miktarları (ppm) (Kabata-Pendias ve Pendias 2001)

Ülke	Cu	Zn	Cd	Pb	Se	Cr	Mn
Avusturalya	25-52	3-86	0.21-0.52	16-22	-	-	190-600
İsrail	16	200-214	-	14-32	-	-	-
Polonya	1-	5-220	0.08-0.58	-	-	4-68	37-1415
Romanya	3-34	25-188	0.2-2.7	5-41	-	-	194-1870
Amerika	1-70	5-164	0.17-0.71	10-70	< 0.1-4.0	7-1500	20-3000
Rusya	1.5-29	31-192	0.32	40	-	-	-
Çin	18-46	54-570	-	17-280	-	-	-
Almanya	14-31	40-76	-	11.5-79.5	0.09-0.45	9-57	520-1800
İngiltere	37	70	-	20-50	0.21	69	70-8423
Danimarka	13.2	28	0.25	-	-	15	279
Hindistan	114-160	-	-	-	0.14-0.68	-	-
Kanada	5-50	15-20	0.56	1.5-50	0.41-2.09	11.6-189	80-850
İtalya	7-200	16-157	0.07-0.89	4-81	-	20-307	12-3410
Japonya	4.4-176	10-622	0.03-2.53	6-189	-	3.5-81	-

**Tablo 4.3.** Çeşitli ülkelerin buğdaylarındaki bazı element miktarları ( ppm ) (Kabata-Pendias ve Pendias 2001)

Ülke	Cu	Zn	Cd	Fe	Pb	Mn	Co	Cr	Ni
Avustralya	1.3-5.0	16-35	0.012-0.036	-	0.59	17-84	13-231	-	-
Finlandiya	4.7-6.9	25-47	-	24-50	0.13-0.28	29-103	-	-	0.21-0.27
Almanya	6-10	6-40	0.04	-	-	30-44	-	-	-
İngiltere	-		0.03-0.04	-	-	-	-	-	-
Japonya	1.1	5	0.03-0.06	-	0.36	-	-	-	-
Norveç	2.1-6.1	21-67	0.071	17-38	-	-	1.5-13.7	-	-
Polonya	2.6-6.5	23-38	0.008-0.260	15-30	0.2-0.8	10-50	-	0.2	0.2-0.5
Amerika	0.6-5.4	20-47	0.10	28-100	0.42-1.0	32-28	14-51	0.014	0.18-0.47
Rusya	3.8-6.5		0.07-0.13	29-37	0.4-0.6	16-46	-	-	-
Mısır	-	19-29	0.01-0.09	26-69	0.10-0.92	7.5-24.2	160-380	-	-
İsviçre	-	20-40	0.06	-	0.4-0.7	22-38	-	-	0.3-0.7

#### 4.4.2. Çinko (Zn)

##### A. Topraklar

Çinko ZnS şeklindedir. Fakat silikatlarda  $Mg^{2+}$  ile yer değiştirdiği bilinir. Havalanma işlemleri sırasında özellikle asit oksitleyici çevrelerde Zn mineralinin çözünmesiyle mobil  $Zn^{2+}$  oluşur. Fakat Zn mineral ve organik maddelerce kolayca adsorbe olur ve böylece tüm toprak çeşitlerinde yüzeyde Zn birikimi gözlenir.

Yüzey toprağında çeşitli ülkeler için ortalama Zn değerleri verilmiştir (Tablo 4.2). Amerika için aralık 17-125 ppm arasındadır. Tüm dünya toprakları için ortalama Zn miktarı 64 ppm'dir. Zn, topraklarda diğer metallere göre oldukça çözünebilir bir metaldir. Toprak çözeltilerinde Zn konsantrasyonu toprağa ve kullanılan tekniğe bağlı olarak 4-270  $\mu g L^{-1}$  arasındadır. Bazı araştırmacılar oldukça kontamine topraklarda Zn'yu 17.000  $\mu g L^{-1}$  olarak bulmuşlardır. Fakat doğal ve asidik topraklarda ( $pH < 4$ ), toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu ortalama 7137  $\mu g L^{-1}$  'dir. Rusyada toprak çözeltisindeki Zn konsantrasyonu 20-350  $\mu g L^{-1}$  arasında değişmektedir.

İnsan tarafından (antropojenik) kaynaklı Zn, metal endüstrisi ve tarımla ilişkilidir. Kanalizasyon çamuru ile ıslah edilen Zn'ce zengin topraklarda Zn türlerinin % 3'den - % 21'e arttığı ve zayıf bağlı veya değişebilir Zn türlerinin % 21'den % 34 arttığı gözlenmiştir. Zn ile kontamine olmuş toprakların iyileşmesi kireç veya organik madde ilavesi kontrolüne dayalıdır. Çözünebilir Zn-organik kompleksleri kanalizasyon çamurunda olur ve bunlar toprakta mobiledir. Bu nedenele kolaylıkla bitkilerde bulunur. Zn ile kontamine topraklar çok ciddi çevresel problemler yaratabilir.

##### B. Bitkiler

Bitkilerde Zn miktarı ekosistem ve gen tiplerinin değişik faktörlerine göre değişir. Bununla beraber bazı yiyeceklerin Zn içerikleri ülkeden ülkeye çok fazla değişiklik göstermez (tahıl tohumları ve mera ot yeşillik).

Buğday tohumlarında Zn için ortalama değer 22-33 ppm arasında değişir ve diğer ülkelere göre çok açık farklılıklar yoktur (Tablo 4.3). Arpalarda Zn'nun buğdaya göre çok az olduğunu görülmüştür. Polonyadan toplanan 6500 tahıl tohumu tanesinin Zn içeriğinin (1992-1995 yıllarında) ortalama değeri 33 ppm'dir. Aralık ise 0.3-298 ppm'dir. Fransa'da



yetişen buğday tohumlarında ortalama Zn miktarı (N= 128) 15.5 ppm (aralık 7-43 ppm)' dir. Amerika`da yiyecek kompozisyonunda Zn değeri aşağıdaki katogorilere göre verilmiştir : (1) sebzelerde aralık 0.7-0.8, (2) meyvelerde aralık 0.4-3.0, (3) tahıllarda aralık 0.7-32.5, (4) kabuklu yemişlerde aralık 5-42.3.

Çevresel Zn kirlenmesi bu metalin bitkilerdeki konsatrasyonunu büyük oranda etkilemektedir. Aeroselle Zn kirlenmesi bulunan ekosistemlerde bitkilerin tepesinde oldukça fazla Zn birikir. Fakat Zn-konsantrasyonlu topraklarda yetişen bitkilerin köklerinde bu metal daha çok toplanır.

#### 4.4.3. Demir (Fe)

##### A. Topraklar

Topraklarda Fe, genelde yüzeyde oksit ve hidrooksitleri şeklinde bulunur. Fakat toprağın organik madde bölümünde genelde şelatları şeklinde bulunur. Hem mineral ve hemde Fe`nin organik bileşikleri toprakta kolayca dönüşür ve organik madde Fe oksitlerin oluşumu üzerine etkileyici rolü vardır.

Toprakta çözünebilir Fe miktarı, toplam Fe miktarına göre oldukça düşüktür. Çözünebilir inorgabik şekilleri:  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_2^+$ ,  $FeOH^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe(OH)_3^-$  ve  $Fe(OH)_4^{2-}$  dir. Toprak çözeltisinde Fe konsantrasyonu 30-550  $\mu g L^{-1}$  arasındadır. Fakat asidik topraklarda 2000  $\mu g L^{-1}$  de geçebilir. Bazik pH`da çözünebilir Fe minumum seviyededir. Asidik topraklarda inorganik çözünebilir Fe çok yüksektir. Bu nedenle asidik topraklarda  $Fe^{2+}$  katyonu toksik olabilir fakat bazik-iyi-havalandırılmış topraklarda çözünebilir Fe konsantrasyonu çok düşüktür. Toprak iyi sulandığında,  $Fe^{3+}$  ün  $Fe^{2+}$  ye indirgenme reaksiyon oluşur ve Fe`nin çözünürlüğü artar.

Toprakta Mn bileşikleri gibi, Fe bileşikleri bazı makro besleyicilerin ve çoğu eser elementlerin davranışında yer alır. Ağır metallerin Fe`nin bulunabilirliğini etkilediği bilinir. Topraklarda Fe miktarı hem komşu kayaların mirasından ve hemde bazı toprak proseslerinden miras kalmıştır. Toprakta Fe aralığı %0.5-5` dır. Fe-bakımından fakir topraklar bitkiler için zararsızdır, fakat çözünebilir miktara zarar verebilir.

Araştırmacılar Fe'nin bitki-availabilite seviyesini tespit etmek için araştırmalar yapmışlardır. Fakat bitkilerde-bulunabilir Fe'nin belirlenmesi için uygun method daha hala bulunamamıştır. Şelatlayıcı reaktiflerden DTPA ve EDTA bitkilerde- bulunabilir Fe'nin ölçülmesi için çoğu kez önerilmiştir.

### **B. Bitkiler**

Bitkilerde uygun Fe miktarı hem bitki sağlığı ve hemde insan ve hayvanlara besi sağlama açısından önemlidir. Bitkiler arasında Fe absorpsiyonu toprak, iklim ve bitki yetiştirme basamaklarına bağlıdır. Fe kolaylıkla çözünür, bitkiler oldukça fazla miktarda Fe'yi alabilir.

Amerika`da yiyecek tüketimi için bazı katogorilere göre verilen Fe içerikleri aşağıda sıralanmıştır. 1-) sebzeler: 3-31 ppm; 2-) meyveler :1-11 ppm, 3-) tahıllar: 3-37 ppm, ve 4-) kabuklu yemişler: 11-47 ppm` dır.Çeşitli tahıl tanelerinde Fe konsantrasyonu çok farklı değildir. Çeşitli ülkelerin buğdayları için verilen Fe miktarı 25-80 ppm arasında değişmektedir.

#### **4.4.4. Mangan (Mn)**

##### **A. Topraklar**

Mangan bileşikleri atmosferik şartlarda okside olur, açığa çıkan Mn oksitler çöker ve Mn mineralleri şeklinde konsantre olur. Yüzeyde Mn birikmesi çok komplekstir ve elektrot potansiyeli ve pH gibi çeşitli çevresel faktörlerle kontrol edilir.

Mn, toprak çözeltilerinde çok sayıda basit ve kompleks iyonları şeklinde olabilir. Bütün Mn bileşikleri toprak için önemlidir. Çünkü bu element bitki beslenmesi ve diğer bazı mikroblesleyicilerin davranışını kontrol ettiği için gereklidir.

Mn bileşiklerinin çeşitli toprak çevreleri altında çabucak yükseltgendiği ve indirgendiği bilinir. Oksidasyon şartları Mn bulunabilirliğini azaltır, fakat indirgeme şartları ise bu elementlerin toksik aralıkta bulunabilirliğini arttırabilir.

Toprak çözeltilisinde bulunabilen çözünmüş Mn türleri 25-8000  $\mu\text{g L}^{-1}$  arasındadır. Nötral ve asidik topraklardaki çözeltiler için çözünebilir Mn miktarı 1-100  $\mu\text{ML}^{-1}$  dir. Topraktaki Mn'nın çözünürlüğü önemlidir. Çünkü bitkiler tarafından alınan Mn, topraktaki

çözünebilir Mn`ye bağlıdır. İyi-sulanmış topraklarda Mn`nin çözünürlüğü toprak asitliği arttıkça artar. Fakat bazik pH`da, Mn`nin çözünürlüğü Mn`nin anyonik kompleksler oluşturması ve organik ligandlarla kompleks oluşturması nedeniyle artar.

Toprak analizi için çeşitli ektstaktantlar kullanılmaktadır. Bitkiler tarafından alınan Mn ile en iyi korrelasyon suda-çözünebilir, değişebilir ve indirgenebilir fraksiyonlarda alınmıştır. Topraklarda toplam Mn için çok fazla data bulunmaktadır. Oldukça kireçli topraklarda Mn bulunabilirliği limitlidir. Mn mobilitesi artan topraklarda (iyi sulanmış  $pH < 5.5$ , zayıfça havalanmış topraklar  $pH \geq 6.0$ ) Mn toksikliği olabilir. Oldukça bazik topraklarda ( $pH=8$ ) Mn toksikliği üretebilir.

Yüzey topraklarında çeşitli ülkeler için verilen mangan miktarları Tablo 4.2`de verilmiştir. Dünya toprakları için ortalama Mn miktarları 437 ppm` dir. Mn, toprağı kirletici bir metal olarak düşünülmemektedir. Tarımsal topraklar için verilen Mn değeri 1500 ppm`dir. Çamurla gübrelemeden sonra toprakta çözünebilir-Mn`nin daha fazla olduğunu gözlenmiştir. Uzun süre Mn uygulamaları yüzünden toprak yüzeyinde Mn birikmesi olduğunda, bu bazı bitkilerde toksik etki gösterebilir.

### **B. Bitkiler**

Bitkiler tarafından alınan Mn alımı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bütün bu çalışmalarda Mn alımı metabolik olarak kontrol edilmekte ve  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  gibi iki değerlikli katyonlarınkine benzemektedir. Fakat Mn`nin pasif absorpsiyonu oluşmaktadır. Mn`nin çabucak alınıp, bitki içerisinde yerleştiği bilinmektedir. Bu nedenle Mn ne çözünmeyen organik ligantlara ne de kök dokularına bağlanmaz. Genelde kullanılabilir Mn, asidik ve sulanmış topraklarda bulunur.

Mn miktarı bitki türlerine, yetişme durumuna, farklı ekosistemlere ve organlara göre değişiklik göstermektedir. Buğdayda Mn miktarlarında oldukça küçük farklılıklar gözlenmektedir ve ortalama Mn 10-80 ppm arasındadır (Tablo 4.3). Bitkilerde Mn`nin toksik konsantrasyonu hem bitki ve hemde toprak faktörlerine göre değişir. Genelde yaklaşık 500 ppm Mn miktarıyla çoğu bitki etkilenir.

## 4.5. Diğer Elementler

### 4.5.1. Berilyum (Be)

#### A-Topraklar

Be genelde iki değerlikli bir katyondur. Fakat kompleks iyonları  $(\text{BeO}_2)^{2-}$ ,  $(\text{Be}_2\text{O}_3)^{2-}$ ,  $(\text{BeO})^{6-}$  ve  $(\text{Be}_2\text{O})^{2+}$  şeklindedir. Be toprakta oksit bağlı şekilde bulunur. Be örneğin  $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-$  ve  $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  gibi anyonlarla kompleks oluşturur. Berilyumun toprak yüzeyinde bulunuşu büyük anlamda araştırılmıştır. Çeşitli ülkeler için yüzey toprağında Be miktarları Tablo 4.2.`de verilmiştir. Tabloya göre ortalama Be miktarları 0.35-3.52 arasında değişmektedir.

Organik maddeler Be ile kolayca bağlanır; böylece bazı kümelerde Be zenginleşir. Berilyum aliminyumun ve bazı iki değerlikli katyonların yerine geçebilir ve böylece bazı killere güçlü bağlanır. Bazı araştırmacılar toprak çözeltilerinde Be konsantrasyonunun 0.4-1.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  arasında olduğunu yazmışlardır. Be topraklarda immobile olmasına rağmen bu katyonun çözünebilir tuzları ( $\text{BeCl}_2$  ve  $\text{BeSO}_4$  gibi) olabilir ve bunlar bitkiler için toksiktir. Be asidik şartlar altında (pH 3.5) oldukça çözünebilir.

Be uygulayan yeni teknolojiler yüzünden (roket yakıtları, oldukça koronazyona dayanıklı alaşımlar) ve aynı zamanda petrol kullanımıyla tarımsal topraklarda Be miktarı artabilir. Kontamine topraklarda Be üzerine çok fazla bilgi bulunmamaktadır. Polonyada maden ocakları ve petrol istasyonları civarlarından alınan topraklarda berilyumun 15-50 ppm arasında olduğu, fakat kontrol topraklarında ise 1 ppm`den az olduğu gözlenmiştir.

#### B. Bitkiler

Be toprakta çözünebilir durumda olduğu zaman bitki tarafından kolayca alınır. Bitkilerde bu elementin normal şartlar altında konsantrasyonu 0.001-0.4ppm arasındadır.

Bitkilerde Be`mun absorpsiyon mekanizması  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  çok benzer. Fakat Be bazı bitkilerde  $\text{Mg}^{2+}$  ile yer değiştirebilir. Be`nın bitkilere olan toksik etkisi araştırılmıştır. Olgunlaşmış yapraklarda toksik Be konsantrasyonu 10-50 ppm arasındadır. Bu aralık bitki türüne ve yetiştirilme ortamına göre değişir. Be konsantrasyonu kirli bölgelerde ve yüksek miktarda endüstriyel emisyon gösteren yerlerde arttığı gözlenmiştir.

Çözeltide 2-16 ppm veya  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M Be bitkiler için oldukça toksiktir. Besi çözeltisindeki Be konsantrasyonu 5-10 ppm olduğunda buğday kökü uzunluğunun % 50 küçüldüğünü gözlenmiştir. Bitkiler tarafından alınan Be köklerde kalır ve absorbe olan berilyumun sadece küçük bir bölümü toprak üstü bitkiye geçer. Be toksikliğinin semptomları büyümeyi azaltmasıdır. 8 mg Be L<sup>-1</sup>'den büyük Be miktarının tohum filizlenmesine engel olduğu bilinmektedir. Be toksikliğinin bitkilere semptomları tam olarak bilinmemesine rağmen, genel semptomlar kahverengi ve büyümeyi geciktirici köklerdir. Günümüzde yiyecek bitkilerinde insan sağlığı açısından Be'mun risk oluşturduğuna dair hiçbir kanıt yoktur.

#### 4.5.2. Kadmiyum (Cd)

##### A-Topraklar

Çevresel anlamda Cd en önemli toksik etkisi olan ve toprağın biyolojik aktivitesini, bitki metabolizması ve insan ve hayvan sağlığı üzerine çok büyük muhalif etkileri olan bir metaldir.

Jeokimya Cd, Zn ile birlikte kuvvetlice birikmektedir. Fakat S`ye olan affinitesi Zn`den çok daha kuvvetlidir. Havalanma prosesiyle Cd hemen çözeltiye geçer, özellikle Cd<sup>2+</sup> şekilde geçmesine rağmen çözeltide bazı kompleks iyonlar (CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> gibi) ve organik şelatları oluşabilir. Fakat doğal çevrede Cd`nin en çok bulunan şekli +2`dir. Cd`nin mobilitesini etkileyen en nemli faktör pH ve oksidasyon potansiyelidir. Çok kuvvetli oksidasyon şartları altında mineralleri (CdO, CdCO<sub>3</sub>) oluşturur ve fosfatlarda ve biyolojik kalıntılarda birikir.

Toprakta Cd miktarını belirleyen en önemli faktör komşu kayaların kimyasal kompazisyonudur. Cd`mun toprakta ortalama miktarı 0.06 ile 1.1ppm arasındadır (Tablo 4.2). Toprakta Cd ile Fe ve Mn`nin çok güçlü ilişkisi vardır. Düşük pH`larda (< 5.5)oksitlerin önemi çok küçüktür. Yüzey toprağında hesaplanan Cd miktarı ortalama 0.53ppm`dir. Amerika`da tarımsal üretim yapan alanlarda yüzey toprağında Cd < 0.01 ile 2.0 ppm arasındadır. Çeşitli ülkelerden alınan referans topraklarda Cd miktarı 0.06

ile 4.3 ppm arasında değişmektedir. Rusyada ise Cd 0.2 ile 114 ppm arasında ve özellikle de sulanmış topraklarda Cd konsantrasyonu çok yüksektir.

Cd ile toprak kontaminasyonu en önemli sağlık risklerinden biri olduğu bilinmektedir. İnsanın sebep olduğu şartlar altında Cd yüzey topraklarında birikir. Pb ve Zn madenleriyle komşu topraklarda Cd konsantrasyonu çok yüksektir. Kanalizasyon çamurlu ve fosfat gübrelili topraklarda en önemli Cd kaynağıdır. Cd'nin atmosferik birikmesi ve gübreler Cd'de artışa neden olur. Hatta orman topraklarında bile atmosferik birikme ile Cd birikir. Toprakta Cd'nin en önemli kaynağı fosfat gübreleridir. Fakat toprağa fosfat ilavesiyle Cd mobilizasyonu durur. Fosforla ıslah edilmiş topraklarda Cd mobilizasyonu azalır. Tarımsal topraklarda Cd konsantrasyonu önemli miktarda artmaktadır. Toprakta ve ürün bitkilerinde Cd miktarı 0.04'den 0.1 ppm'e ve 0.04 ppm'den 0.12 ppm'e gübreleme ile artmıştır. Toprakta Cd'nin sürekli artışı ve pH'nın düşmesiyle yiyecek zincirinde sürekli Cd artışı gözlenmektedir.

Cd birikmesi çevresel olarak önemli olduğu için Cd-ce-zengin topraklarda (ürün yetiştiren) bazı teknikler kullanılması gerekir. Kireçlemeyle toprak pH'sı artırılarak Cd absorpsiyonun azalması beklenirken, bu yöntem bütün toprak ve bitkiler için etkili değildir. En iyi ve güvenilir yöntem kirli toprak üzerine 30cm derinliğe kadar kirli olmayan toprağı yayarak Cd bulunabilirliğini azaltmaktır. Bazı araştırmacılara göre ise toprakta 10 kat Ca konsantrasyonunu arttırarak Cd absorpsiyon kapasitesini düşürebilir.

### **B. Bitkiler**

İnsan ve hayvan beslenmedinde Cd birikerek artan zehirli etkiye sahiptir. Bu nedenle yiyeceklerde ve bitki beslenmesinde geniş anlamda çalışılmaktadır. Bitkiler kontamine topraklarda yetiştiği zaman Cd özellikle köklerde konsantre olmaktadır.

Buğday için çeşitli ülkeler için veriler Cd seviyesinin oldukça düşük olduğu Tablo 4.3'den görülmektedir. Tahıl tanelerinde ortalama değer 0.013-0.22 ppm, yeşillik ve çimenlerde 0.07-0.27 ppm ve baklagillerde 0.08-0.28 ppm arasındadır. Buğdayda ortalama Cd 0.09 ppm'dir. Almanyadan 1989 ile 1993 yılları arasında toplanan buğday tanelerinde ise ortalama Cd konsantrasyonu 0.057 ppm'dir. Amerika'da ise ortalama 0.03 ppm'dir. çeşitli ülkelerden alınan buğday tanelerinde Cd miktarı maksimum 0.05-0.1 ppm arasındadır.

Cd hem hava ve hemde toprak kaynaklardan bitkilere geçtiği için kirli bölgelerde yetişen bitkilerde konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmaktadır. Çeşitli ülkelerden toplanan datalar hem endüstriyel ve hemde şehirselle toprakların bitkilere önemli miktarda Cd sağladığını göstermektedir. Cd ile kirlenmiş bitkilerde en fazla Cd köklerde ve yapraklarda birikmektedir. En yüksek Cd değerleri buğday taneleri (14.2 ppm) ve kahverengi pirinç (5.2 ppm) için verilmiştir. Tahıllarla Cd alımının mevsimsel farklılığına rağmen, gübrelemeyle tanelerde artmaktadır.

#### 4.5.3. Krom (Cr)

##### A.Topraklar

Cr oldukça değişken oksidasyon durumları gösterir (+2 ile +6) ve anyonik ve katyonik anyonlarla kompleks oluşturur (örneğin;  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_3^{3-}$ ). Doğal oluşan Cr bileşikleri +3 (kromik) ve +6 (kromat) değerliktedirler. Cr'un oldukça oksitleyici şekli  $\text{Cr}^{3+}$  daha az karardır. Genelde  $\text{Cr}^{3+}$ , iyonik büyüklüğü ve jeokimyasal özellikleriyle  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  çok benzer. Cr minerali havalanmaya karşı dirençlidir, bu nedenle atık materyallerin çoğunda Cr vardır. Fakat oksidasyonla Cr, kromatı ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) oluşturur. Kromat oldukça mobildir ve kil ve sulu oksitlerle kolayca sorbe olur.

Çevrede Cr dengesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada topraktaki Cr'nin çoğunun  $\text{Cr}^{3+}$  ve mineral yapıda yada  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Fe}^{3+}$  oksitlerinin karışımı şeklinde olduğu belirtilmiştir.  $\text{Cr}^{3+}$  oldukça asidik ortamda ve pH=5.5 da az mobil olduğu için tamamen çöker, ve bileşiklerinin toprakta çok karardır olduğu bilinmektedir. Buna karşın  $\text{Cr}^{6+}$  ( $\text{CrO}_4^{2-}$  ve  $\text{HCrO}_4^{2-}$ ) toprakta kararsızdır ve hem asidik hemde bazik topraklarda kolaylıkla mobilize olur.

Cr davranışının toprak pH'sı ve redoks potansiyeline bağlıdır. Aynı redoks potansiyelinde (500 mV`da) pH=5 de  $\text{Cr}^{3+}$ , pH=5-7 arasında  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ve pH>7`de  $\text{CrO}_4^{2-}$  baskındır. Killerle Cr adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olduğunu ve  $\text{Cr}^{6+}$  adsorpsiyonunun ise pH arttıkça düştüğünü ve  $\text{Cr}^{3+}$  adsorpsiyonunun ise pH arttıkça arttığını bulmuşlardır. Toprakta humik asitlerle  $\text{Cr}^{6+}$  indirgenmesini çalışmıştır.

Çeşitli ülkeler için yüzey topraklarında Cr miktarları Tablo 4.2`de verilmiştir. Tüm dünya yüzey toprakları için hesaplanan ortalama Cr miktarları ortalama 54 ppm'dir. Toprakta Cr immobilitesi bitkilere yetersiz Cr sağlanmasında sorumlu olabilir. Cr`nin besleyici önemi vardır. Çünkü insan ve hayvan beslenmesi için bu element gereklidir. Topraklarda çözünebilir Cr<sup>6+</sup> bitki ve hayvanlar için toksiktir. Bu nedenle topraklarda kromun oksidasyon durumundaki değişiklik çevresel anlamda çok önemlidir.

Yüzey toprağının Cr miktarı çeşitli kaynaklardan gelen kirlenmelerle arttığı bilinmektedir. En önemlisi çeşitli endüstriyel atıkları (örneğin elektrokaplama çamurları, Cr pigment ve atıkları, deri üretim atıkları) ve kanalizasyon çamurlarıdır. Topraklara ilave edilen Cr, toprağın en üst tabakasında ince olarak birikir. Kireçleme, P ve organik madde uygulaması Cr`ca- kirlenmiş toprakların kromat toksikliğini düşürmek için kullanılan en etkin yollardır. Eğer toprak Cr<sup>+6</sup> ile kontamine olmuşsa, asitlendirme ve daha sonra indirgeyici reaktif kullanımıyla (örneğin S). Cr<sup>+6</sup>`nın indirgenme hızı hızlandırılır. İndirgmeden sonra önerilen kireçleme Cr<sup>3+</sup> bileşiklerinin çökmesi için önerilebilir.

### **B. Bitkiler**

Bitki metabolizmalarında Cr`nin gerekliliği üzerine herhangi bir kanıt yoktur. Bitkilerde Cr içeriği, toprağın çözünebilir-Cr miktarıyla kontrol edilir. Çoğu toprak önemli miktarda Cr içerir, fakat bu metalin bitkilerde bulunabilirliği oldukça limitlidir. Bitkiler tarafından alınan Cr hızı çeşitli toprak ve bitki faktörlerine bağlıdır. Genelde, oldukça yüksek miktarda Cr, yaprak ve gövdeye göre daha çok köklerde bulunur. En düşük krom konsantrasyonu tanelerde bulunur.

Bitkilerde Cr miktarı ele alınması gereken bir konudur. Çünkü Cr glukoz ve kolesterol metabolizmasına katılır. Bu nedenle insan ve hayvanlar için gereklidir. Bitkilerde Cr hakkında çok fazla literatür bulunmamaktadır. Bitkilerde Cr miktarı genelde 0.02-0.2 ppm arasında değişmektedir. Fakat yiyecek bitkilerinde Cr miktarında oldukça büyük farklılıklar görülmektedir.

Cr`nin toksikliği oksidasyon durumuna bağlıdır. Fakat asıl mevcut şekli kromattır. Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>`nin 10<sup>-5</sup>N ilavesi %25 civarında bitki büyümesini azalttığı halde, aynı miktarda Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ilavesinin büyüme üzerine etkisi yoktur. Çeşitli bitkiler için Cr miktarları aşağıda sıralanmıştır: tütünde 18-24 ppm, mısırda 4-8 ppm, arpa tanesinde 10 ppm ve pirinçte 10-



100 ppm arasındadır. Buğdayda Amerika ve Rusya için 0.2 ve 0.14 ppm'dir. Çok düşük miktarda Cr 1-2 ppm arasında bitki büyümesine engel olmaktadır. Bazı araştırmacılar tarafından verilen Cr'nin toksik seviyesi 1-10 ppm arasındadır. Fazla Cr'nin tane verimini düşürdüğü gözlenmiştir. Fakat Cr<sup>6+</sup> ilavesinin zararlı etkileri daha fazladır. Cr toksikliği üzerine semptomlarında tepenin solması ve kökün zarar görmesi gösterilebilir. Bazı fosfat gübrelerindeki Cr'nin aşırı miktarları, topraklarda bu metalin en önemli kaynağı olabilir.

#### 4.5.4. Kurşun (Pb)

##### A.Topraklar

Kurşunun oksidasyon durumu +4, olmasına rağmen genelde Pb<sup>2+</sup> şeklindedir ve doğal sularda güç çözünen diğer bazı mineralleri oluşturur. Havalanma sırasında Pb sülfütlü yavaşça okside olur ve karbonatları oluşturarak kil mineralleri, Fe ve Mn oksitleri ve organik maddeler ile birleşir. Pb<sup>2+</sup>'nin jeokimyasal özellikleri iki değerlikli toprak-alkali grup metallerine benzer: bu nedenle kurşun hem minerallerde ve hemde sorpsiyon bölgelerinde K, Ba, Sr ve hatta Ca ile yer değiştirme yeteneğine sahiptir.

Toprağın doğal Pb miktarı komşu kayalardan miras kalmıştır. Fakat geniş anlamda kurşun kirlenmesi yüzünden çoğu topraklar bu metalle zenginleşmiştir. (özellikle üst kısımlar). Toprakta Pb üzerine çok fazla data bulunmamasına rağmen, yüzey topraklarında kurşunun antropojenik etki miktarlarını, topraktaki diğer Pb'den ayırmak zordur.

Tablo 4.2'de çeşitli ülkelerden alınan farklı toprakların en üst kısmından alınan doğal Pb değerlerinin 3-189 ppm arasında verilmiştir (ortalama değer 10-67 ppm). Danimarka, Japonya, İngiltere ve İrlanda için Pb'nin çok yüksek olması (100 ppm'in üzerinde) kirliliği yansıtmaktadır. Normal topraklarda Pb'nin limit değeri 70 ppm olarak verilmiştir. Dünya yüzey toprakları için ortalama Pb konsantrasyonunun tahmin edilen değeri 25 ppm'dir. Toprağın doğal Pb miktarı yer altı kayalarının kompozisyonu ile ilişkilidir. Pb diğer ağır metaller arasında en az mobil metaldir. Doğal toprak çözeltilerinde Pb konsantrasyonu oldukça düşüktür. Pb türleri toprak tiplerine göre farklılık göstermesine rağmen, Pb kil mineralleri, Mn oksitler, Fe ve Al hidroksitler ve organik madde ile birleşir.

Fakat bazı topraklarda Pb, Ca karbonat ve fosfat partiküllerinde büyük miktarda konsantre olabilir.

Pb çözünürlüğü, kireçlenmeyle düşürülür. Yüksek toprak pH, sında Pb, hidroksit, fosfat veya karbonatları şeklinde çökebilir, aynı zamanda oldukça kararlı Pb-organik kompleksleri oluşturabilir. Asitlik artırılarak Pb çözünürlüğü artırılabilir, fakat bu mobilizasyon topraklarda organikçe-zengin tabakada birikmeden daha yavaştır. Topraklarda Pb'nun durumu son zamanlarda çok dikkat çekmektedir. Çünkü bu metal insan ve hayvanların yiyecek zincirinde yer almasından dolayı tehlikelidir.

Hem işlenebilir ve hemde işlenmeyen topraklarda Pb miktarının düzenli bir şekilde arttığı görülmektedir. Topraklarda (bitkiler için toksik olan) Pb miktarlarını tayin etmek o kadar kolay değildir. Çürümüş bitkilerden elde edilen yakacaklar (turbalıklar) bu metali toplama yeteneklerinin büyük olması ve sıkıca tutması yüzünden, atmosferik Pb depolaması için oldukça iyidirler. Son yıllarda bu tip yakacaklarda Pb konsantrasyonu, eskiye göre 100 kat artmıştır. Madenlerden yayılan esas Pb kirleticileri mineral şeklinde olurken (örneğin PbS, PbO, PbSO<sub>4</sub> ve PbO.PbSO<sub>4</sub>), ekzoz Pb partikülleri kararsızdır ve hemen oksit, karbonat ve sülfatlarına dönüşür.

Topraklarda diğer önemli Pb kaynakları, ev ve bahçelerde Pb-içeren boyalardır. Yapılan bir çalışmaya göre, İngilterede 4650 bahçe toprağında ortalama Pb konsantrasyonunu 298 ppm olarak rapor edilmiştir. Eski evlerde Pb konsantrasyonunun yüksek olduğu bulunmuş ve bahçe topraklarında Pb metalinin arttığı belirtilmiştir. Topraklarda Pb son yıllarda çok daha dikkat çekmiş ve özetlenmiştir. Şehir bölgeleri, bahçeler ve endüstriyel alanlarda topraklar bilhassa incelemiştir. Topraktaki Pb direct olarak yani kontamine topraktan çocuklara transfer edilmektedir. Çünkü topraktaki Pb miktarı ile çocukların kanındaki Pb arasında önemli bir ilişki bulunmuştur.

Bitkiyle Pb alındığında, Pb'nun bitkinin yukarı kısımlarına doğru gitme olasılığı çok zayıftır. Pb, nun büyük bölümü kök hücrelerinde birikir. Bazı bitkiler (mısır, ayçiçeği) büyük miktarda Pb'yi köklerinde biriktirir. Köklerdeki Pb miktarı, topraktaki Pb miktarıyla ilişkilidir. Çünkü bitkiler topraktan Pb'yi alır. Bazı toprak ve bitki faktörleri (örneğin; düşük pH, toprakta düşük P miktarı, organik ligandlar) köklerle Pb alımını ve bitkinin yukarı kısmına kadar Pb'nin transferinden sorumlu olduğu bilinmektedir. Yüzey toprağında

Pb'nin birikmesi ekolojik olarak çok önemlidir. Çünkü bu metal toprağın biyolojik aktivitesini büyük oranda etkiler.

### **B. Bitkiler**

Pb, bütün bitkilerde olmasına rağmen, bitkilerin metabolizmasında önemli bir rol oynamamaktadır. Bitkiler için Pb konsantrasyonu 2-6 ppb olması yeterlidir. Pb son zamanlarda çevre için önemli bir kimyasal kirleticisi olması ve bitkiler için toksik olması bakımından çok dikkat çekmektedir. Pb absorpsiyonun köklerle olduğunu ve Pb'nin bitkiler tarafından alım hızının kireç ve düşük sıcaklıkta azaldığı bulunmuştur. Pb toprakta çözünabilir olmamasına rağmen kök kıllarıyla absorbe olur ve hücre duvarlarında depolanır.

Kirliliğin esas kaynağı olan havadan gelen Pb, bitkiler tarafından alınarak yapraklara geçer. Çok sayıda çalışmada yaprak yüzeyinde biriken Pb'nin bu hücreler tarafından adsorbe olduğu görülmektedir. Pb kirleticilerin toprak yüzeyinden uzaklaştırılması için deterjanla yıkama önerilmesine rağmen önemli miktarda Pb bitki hücrelerine hareket etmektedir. Bitkilerdeki toplam Pb'nin %95 havadan gelen Pb'nin bitki yapraklarında birikmesinden kaynaklanmaktadır.

Pb çevrenin en önemli kimyasal kirleticisidir. Bazı ülkelerde son yıllarda insan aktivitesiyle bitkilerde Pb konsantrasyonu artmıştır. Bitkilerde Pb miktarının değişimi çeşitli çevresel faktörlerden etkilenir. Örneğin, jeokimyasal anormallikler, kirlenme, mevsimsel değişiklikler ve Pb biriktirme yeteneği gibi. Kontamine olmamış topraklarda yetişen bitkilerde Pb miktarı 0.1-10 ppm arasındadır ve ortalama 2 ppm'dir.

Yiyecek maddeleri ve kontaminasyon komitesinin (Committee of Food Additives and Contamination) yiyecekler için önerdiği Pb seviyeleri aşağıda verilmiştir. Tahıllar için 0.2 ppm ve patates için 0.1 ppm'dir. Almanya'da buğday tanesi ve patates için 0.02 ve 0.06 ppm verilmiştir (1989-1993 yılları arasında). Polonya için buğday ununda Pb konsantrasyonu 0.07 ppm'dir. Amerika için buğday tanelerinde Pb miktarı ise 0.037 ppm'dir.

Tahıl tanelerindeki görülür yüksek Pb konsantrasyonu patatesle karşılaştırıldığında, tahıl tanelerinin aerosol kaynaklı Pb'yi almasından kaynaklanmaktadır. Kurşunla kirlenmiş topraklarda yetişen tahıllarda Pb-miktarının artması, yüksek toprak pH'sı (7.2-7.8) ve

karbonat miktarlarının artmasındandır. Bu toprak parametreleri bitkiler tarafından Pb alımına engel olmamaktadır. Çeşitli ülkelerden alınan buğdaylarda Pb miktarları 0.01-2.28 ppm arasında olduğu ve ortalama değerinin ise 0.47 ppm olduğu Tablo 4.3`de görülmektedir.

Pb`nin bitkilerde bioavabilitesi en az metal olması ve özellikle kök hücrelerinde toplanmasına rağmen bitkiler bu metali iki kaynaktan alma yeteneğindedirler. Bunlar toprak ve havadır. Tarımsal aktiviteler yüzünden kontamine olmuş topraklarda yetişen bitkiler için Pb konsantrasyonu oldukça düşüktür. Pb`ce zengin çamurların uzun süre kullanımı henüz denenmemiştir. Bu nedenle Pb`ce zengin çamur uygulamasıyla Pb miktarının çevresel anlamda arttırılması için bişeyler söylemek henüz erkendir. Şehirsel ve endüstriyel bölgelerde yetişen oldukça yüksek Pb konsantrasyonlu sebzeler insanlar için risk oluşturur.

#### 4.5.5. Kobalt (Co)

##### A.Topraklar

Kobalt,  $Co^{2+}$  ve  $Co^{3+}$  iki oksidasyon durumunda bulunur ve  $Co(OH)_3^-$  kompleks anyonunu oluşturabilir. Asit çevrelerinde oldukça mobildir. Fakat Fe ve Mn oksitlerle ve aynı zamanda kil mineralleriyle oldukça yüksek sorpsiyondan dolayı bu metal çözünebilir faza geçmez. Topraklarda bazı bakterilerin,  $Co$ `ı şelat bileşikleri şeklinde komplekşletirdiği bilinir ve böylece  $Co^{3+}$  çözültiden uzaklaştırılabilir.

Topraklarda,  $Co$  bileşiklerinin yer değiştirme ve adsorpsiyon mekanizmaları,  $Co$ `nun değişken oksidasyon durumu ve mikrobial aktivitesi yüzünden oldukça komplekstir. Toprakta  $Co$ `nun bulunabilirliği ve çözünürlüğü beslenme açısından önemlidir. Toprakta uygun miktarda  $Co$  biyolojik aktivite için gereklidir. Çünkü  $Co$ ,  $B_{12}$  vitamininin bir parçasıdır.

$Mn$  oksitleriyle  $Co$ `nun sorpsiyon mekanizması pH göre farklılık gösterir ve genellikle  $Co^{2+}$ `nin  $Mn^{2+}$  ile yer değiştirmesine ve hidroksil türlerinin oluşmasına dayalıdır,  $Co(OH)_2$  oksit yüzeyde çöker.  $Mn$  oksitlerle  $Co$  sorpsiyonu için farklı redoks mekanizmaları önerilmiştir. Bunlar (1) oksit ana yüzeyde  $Co^{2+}$ `nin  $Co^{3+}$ `e oksidasyonu, (2)

oksit kristal kafeste  $Mn^{4+}$ 'ün  $Mn^{3+}$ 'e indirgemesi ve (3)  $Mn^{3+}$  veya  $Mn^{4+}$ 'ün  $Co^{3+}$  ile yerdeğiştirmesi içerir. Toprakta Mn oksitlerle Co sorpsiyonu pH'la artar ve reaksiyonda hızlıdır. Bu nedenle toprakta Co mobilitesi Mn oksitlerden ve toprağın Eh-pH'dan etkilenir.

Toprak organik madde ve kil miktarında Co dağılımını ve davranışını etkileyen önemli faktörlerdir. Co'nun mobilitesi topraklarda organik madde cinsiyle yakinen ilişkilidir. Co'nun organik şelatlarının topraklarda kolaylıkla mobil ve yerdeğiştirir olduğu bilinir. Bazı organik ligantların (örneğin sitrik asit) Co'nun sorpsiyonunu harekete geçirdiği bilinir. Fakat Fe oksitler olmadığı zaman Co mobilitesi artar. Organik maddece zengin topraklarda, Co miktarı düşük, bitkiler için yararlı Co bulunabilirliği düşük olabilir. Bu durum oldukça yüksek pH'da ve kuru topraklarda görülür. Birçok toprak için toprak çözeltisinde, Co konsantrasyonu oldukça düşüktür ve  $0.3-87\mu gL^{-1}$  arasında değişir.

Topraklarda Co konsantrasyonu komşu metaryellerden miras kalmıştır. Yüzey topraklarında normal Co miktarı 0.1-70 ppm arasındadır. Dünya çapında ortalama Co konsantrasyonu 7.9 ppm ve U.S. bu değer 8.2 ppm dir. Referans toprak numunlerinde Co aralığı U.S için 5.5-29.9 (ortalama 10 ppm), Çin için 5.5-97 ppm (ortalama 11.6 ppm) dir .

En önemli Co kirlilik kaynakları metal madenleri nedenleriyle ilişkilidir. Fakat yol kenarındaki topraklar ve cadde tozlarının Co'ca zengin olduğu bilinir.

### **B. Bitkiler**

Bitkilerle Co alımı toprağın mobil Co miktarının ve çözeltideki Co konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Absorpsiyon sırasında, Co diğer ağır metaller gibi (örneğin Fe, Mn) davranır ve kompleksleşmiş organik bileşiklere bağlı şekilde taşınır.

Topraklardan bitki ile Co alımını üzerine çok çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda Co'ca zengin topraklarda bu metalin bitkideki miktarında arttığı görülmüştür. Kireçleme ve çeşitli gübreler Co'nun çözünürlüğünü etkiler. Kireçlemenin toprakta Co miktarını azaltan en önemli faktör olduğunu önermişlerdir.

Bitki türlerinde Co miktarı değişiklik göstermesine rağmen, toksik semptomlar gözlenmez. Genelde kirlenmiş topraklarda Co seviyesi yüksek olduğunda, bu yüksek Co seviyesi bitki büyümesini ve metabolik fonksiyonları ciddi bir şekilde etkiler.

Tahıl tanelerinde oldukça farklı Co miktarları çeşitli yazarlar tarafından verilmiştir. Tanelerin, yeşil bölümlere göre daha yüksek miktarda Co içerdiği bilinir. Fakat yüksek

miktarda Co özel topraklarda ve iklimsel şartlarda yetişen tanelerde olabilir. Bazı araştırmacılar 30 ülkenin buğdayını (N=1723) ve mısırını (N=1892) analiz etmiştir. Bunlar toprak dokusunun bitkilerde Co seviyesini kontrol eden en önemli parametre olduğunu ifade etmişlerdir. Buğday bitkisinde ortalama Co konsantrasyonu 0.110 ppm ve mısır bitkisinde ise 0.148ppm dir.

Doğal yiyecekleri tüketen hayvanlar için Co-toksikliği üzerine raporlar bulunmaktadır. Fakat bazı jeokimyasal bölgelerde ve insan tarafından kirletilen bölgelerde, bitkilerde aşırı Co sağlık riskine neden olabilir.

#### 4.5.6. Nikel (Ni)

##### A. Topraklar

Ni kolaylıkla mobilize olur ve Fe ve Mn oksitlerle birlikte çöker. Fakat  $Ni^{2+}$  sulu çözeltilerde oldukça kararlı olduğu için  $Fe^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  ye benzemez. Organik maddenin Ni'i absorplama kapasitesi güçlü olduğundan, bu metal kömür ve yağlarda konsantre olur. Bu konsantrasyon organizmalarca zengin sedimenlerde ve indirgeyici şartlarda nikelin sülfürleri şeklinde çökmesinde etkileyicidir. Topraklardan Ni ekstraksiyonu için EDTA önerilir. Çünkü Ni toprak tarafından Co'ya göre daha az kuvvetle bağlanır.

Toprak profilinde Ni dağılımı toprak çeşitine bağlı, organik madde, amorf oksitler ve kil fraksiyonlarıyla ilişkilidir. Yüzey topraklarında Ni konsantrasyonları  $3-25 \mu L^{-1}$  arasında değişmektedir.

Toprak çözeltilerinde Ni iyonik türleri üzerine bilgi limitlidir. Nikelin çözünürlüğü toprağın pH'sı ile zıt ilişkilidir. Fe ve Mn oksitler üzerinde Ni sorpsiyonu pH'ya bağlıdır. Çünkü  $NiOH^+$  tercihli sorbe olur ve böylece sorbentler üzerinde yüzey yükü pH'dan etkilenir.

Organik maddenin nikeli, karbonat ve oksitlerden mobilize etmesine rağmen, aynı zamanda killer üzerinde Ni sorpsiyonu düşürdüğü ifade edilmiştir. Çünkü bu metalin organik ligantlara bağlanması çok güçlü değildir.  $SO_4^{2-}$  gibi kompleksleştirici ligantlar ve organik asitler Ni sorpsiyonu azaltır.

Topraklarda Ni durumu komşu kayaların Ni miktarına bağlıdır. Fakat yüzey topraklarında Ni konsantrasyonu toprak oluşma proseslerini ve kirlenmeyi yansıtır. Tüm dünyadaki topraklarda Ni 0.2-450 ppm gibi çok geniş bir aralıkta değişmektedir. En yüksek Ni miktarları genelde killi ve kuvvetli topraklarda görülür.

Ni günümüzde kömür ve petrol yanmalarının artışı yüzünden ve metal prosesleri operasyonları yüzünden ciddi bir kirletici haline gelmiştir. Çamur ve bazı fosfat gübrelere Ni kaynağı olabilir. Endüstriyel aktivitelerde topraklarda Ni miktarını çok ciddi arttırmıştır. Özellikle kanalizasyon çamurunda Ni, organik şelatları şeklindedir ve kolayca bitkiye geçerek toksik etki yapabilir. Kireç, fosfat veya organik madde ilavesi gibi toprak ıslahları ile bitkilere geçebilecek Ni'in azaldığı bilinmektedir.

## **B. Bitkiler**

Nikelin diğer iki değerlikli katyonlar ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$ ) gibi organik bileşikler ve kompleksler oluştuğu bilinir. Nikelin depolanması ve taşınımının metabolik olarak kontrol edildiği bilinmesisne rağmen, bu metal bitkilerde mobildir ve hem yapraklarda ve hemde tohumlarda toplanır.

Ni, topraktan bitkiler tarafından hemen alınır ve bitki dokusuna ulaşan Ni konsantrasyonu topraktaki Ni konsantrasyonuna bağlıdır. Hem bitki ve hemde iklim faktörleri bitkilerle Ni alımını etkiler. Fakat en önemlisi toprağın pH'sıdır. Oldukça uzun zaman zarfında bu metalin aşırısı bitki büyümesini yavaşlatıp, zarar vermeye neden olmasına rağmen nikelin bitkilere toksiklik mekanizmaları üzerine etkisi iyi anlaşılmamıştır. Nikelin aşırı ve toksik miktar aralıkları 10-100 ppm arasındadır.

Buğday tanelerinde nikelin ortalama değeri 0.2-0.6 ppm dir. Yulaf tanelerinde Ni miktarı çok fazladır ve 0.3-2.8 ppm arasındadır. Tahıllarda bulunan Ni ortalama değeri 0.50 ppm'dir.

Çevresel Ni kirlenmeleri, bu metalin bitkilerdeki konsantrasyonunu etkiler. Aerosol kirliliği olan ekosistemlerde bu metal bitkinin yukarı kısımlarda fazla konsantre olur. Fakat yaprak yüzeylerinde yıkamayla kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Kanalizasyon çamurları bitkilerde Ni kirliliğinin çok ciddi kaynaklarıdır (Kabata-Pendias ve Pendias 2001).

## 5. ICP-OES

Atomlaştırıcılar, numunedeki bileşenleri sadece atomlarına veya basit temel iyonlarına dönüştürmez, aynı zamanda bu türlerin bir kısmını daha yüksek elektronik seviyeye uyarır. Uyarılan türlerin hızla durulması, kalitatif ve kantitatif elemental analizde yararlı olan ultraviyole ve görünür çizgi spektrumları oluşturur. Atomik emisyon spektroskopisi ilk geliştirildiğinde alev, elektrik arkı ve kıvılcım atomlaştırmasına ve uyarmasına dayanmaktaydı ve günümüzde halen bu yöntemler metalik elementlerin analizinde önemli uygulamalara sahiptir. Bununla beraber günümüzde atomik emisyon spektrometride plazma kaynakları, en önemli ve en yaygın kullanılan kaynaklardır.

Alevli atomik absorpsiyon (FAAS) ve elektrotermal atomik absorpsiyon (ETAAS) yöntemleri ile karşılaştırıldığında plazma emisyon spektrometrisinin bazı üstünlüklere sahiptir:

- ❖ Plazma emisyon spektrometrisinde uygulanan yüksek sıcaklıkların doğrudan sonucu olarak, elementler arası girişimin daha az olmasıdır.
- ❖ Belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi ve bunun sonucunda düzinelerce elementin spektromu, aynı anda kaydedilmesidir. Bu son özelliğin, çok küçük numunelerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır. Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar bazıları için ise düşük sıcaklıklar gereklidir ve böylece en uygun çizgi şiddetinin olduğu alev bölgeleri elementten elemente değişir.
- ❖ Daha yüksek enerjili plazma kaynaklarının diğer bir üstünlüğü, refrakter bileşikler (bunlar bor, fosfor, tungsten, uranyum, zirkonyum ve niobyumun oksitleri gibi bileşikler termal bozunmaya karşı yüksek dirence sahiptirler) oluşturma eğiliminde olan elementlerin düşük derişimlerin tayin edilebilmesidir.
- ❖ Plazma kaynakları ile klor, brom, iyot ve kükürt gibi ametallerin tayini de yapılabilir.



- ❖ Plazma kaynaklarına dayanan yöntemler ile absorpsiyon yöntemlerindeki aksine daha geniş derişim aralıklarında çalışılabilir.
- ❖ Plazma kaynaklarından alınan emisyon spektrumları çoğu zaman yüzlerce, hatta binlerce çizgiden oluşan karmaşık spektrumlardır. Bu spektrumlar kalitatif bilgiler istenirken avantajlı olabildiği halde, kantitatif analizlerde spektral girişim olasılığını arttırdığı için bu spektrumların kullanılması güçleşir. Sonuç olarak plazma, ark ve kıvılcımlara dayanan emisyon spektroskopisi FAAS ve ETAAS yöntemlerin gerektirdiğinden daha ayırma gücü yüksek ve daha pahalı optik cihazların kullanılması gerekir.
- ❖ Çok düşük tayin sınırlarına ulaşılabilir.

### 5.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Kaynağı

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dakikadır. En geniş boru çapı genellikle 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur. Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvar silindirin termal iyonizasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün duvarlarını soğutur.

### 5.2. Numune Verme

En içteki kuvars borudan 0.3-1.5 L/dakika'lık argon akışıyla numune taşınır. Numuneler argon akışı içine pnömatik sisleştirme, ultrasonik sisleştirme, elektrotermal buharlaştırma, hidrür oluşturma gibi yöntemlerden herhangi biriyle verilir. Bir ICP

yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirici içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır. Aerosollerde, ultrasonik bir sisleştirici vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır.

Numune atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır ve atomlar burada 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. İyonlaşma girişimi etkileri ise ya çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron konsantrasyonuna göre çok büyüktür.

### 5.3. Plazma Görünüşü ve Spektrumlar

Tipik bir plazma, aleve benzer bir kuyruğu bulunan çok yoğun, parlak beyaz ve geçirgen olmayan bir merkeze sahiptir. Bu merkez, argonun atomik spektrumunu bastıran bir sürekli spektrum oluşturur. Sürekli ışın kaynağının argon ve diğer iyonların elektronlarla tekrar birleşmesi sonucu ortaya çıktığı açıktır. Sürekli ışımının solduğu merkezin üzerindeki 10-30 mm'lik bölgede, plazma optik olarak geçirendir. Spektral gözlemler genel olarak, indüksiyon bobininin üzerinde 15-20 mm'lik bir yükseklikte yapılır. Burada zemin ışması dikkate değer ölçüde argon çizgilerini içermez ve analiz için çok uygun değildir. Plazmanın bu bölgesinde duyarlı analit çizgilerinin birçoğu  $Ca^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^+$ ,  $Cr^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  gibi iyonlardan ileri gelir.

### 5.4. Plazma Kaynaklı Spektrometreler

Tablo 5.1 plazma emisyon spektroskopisi için ideal bir cihazın en önemli özelliklerini belirtir. Günümüzde, kısmende olsa ideal bir spektrometre mevcut değildir. Fakat son yıllarda geliştirilen modern cihazlar tabloda belirtilen ideal özelliklerin çoğuna yaklaşılmaya başlamaktadır.

**Tablo 5.1.** Bir emisyon spektrometrede aranan başlıca özellikler

1.	Yüksek ayırma gücü ( 0,01 nm )
2.	Hızlı sinyal elde edilmesi ve geri kazanım
3.	Düşük kaçak ışık
4.	Geniş dinamik aralık ( > 10 <sup>6</sup> )
5.	Doğru ve kesin dalga boyu belirlenmesi ve seçimi
6.	Kesin şiddet okumaları
7.	Çevresel değişkenlere karşı yüksek kararlılık
8.	Kolay zemin düzeltmeleri
9.	Bilgisayar kontrollü işletim; çıktı, veri toplama, işleme, vb

Emisyon spektroskopide cihazlar üç temel tiptedir:

*1-sequential (ardışık) cihazlar:* çoğu zaman bir elementin çizgisinden başka bir elementin başka bir element çizgisine, uygun, yeterli S/N oranı elde edilmesi için yeterince kısa sürede ( birkaç saniyede ) geçecek şekilde programlanabilir. Birkaç elementin tayininde, ardışık cihazlarda uyarma süresi, diğer iki cihazınkine göre önemli ölçüde daha büyüktür. Bu yüzden bu cihazlar daha basit olduğu halde, daha çok zaman ve daha çok numune gerektirir.

*2- eşzamanlı (simultane) çokkanallı cihazlar:* çok sayıda elementin (bazen 50 veya 60 kadar) emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Hızlı rutin analizler için bu cihazlar çoğu zaman idealdir. İyi bir analitik kesinlik sağlar, tekrarlanabilirliği iyidir. Çokkanallı cihazlar daha pahalı ve genel olarak ardışık cihazlar kadar kullanışlı değildir.

*3- fourier dönüşümlü cihazlar:* bu cihazın üstünlükleri; geniş bir dalga boyu aralığı (170-1000 nm), hız, yüksek ayırıcılık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümüdür. Fakat bu cihazlar oldukça pahalıdır ve rutin analitik uygulamalardan çok araştırma projelerinde büyük ölçüde kullanılır.

### 5.5. ICP Kaynaklarının Uygulamaları

ICP hem kalitatif hemde kantitatif elementel analizde yarar sağlayan karakteristik emisyon çizgileri yönünden zengindir. ICP iyi kantitatif analitik veriler oluşturur, çünkü, (1) plazmanın yüksek kararlılığı, (2) düşük gürültüsü, (3) düşük zeminden, (4) uygun deneysel koşullarda çalıştırıldığında girişimlerin olmamasından ileri gelir.

*Numune hazırlama:* İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi daha çok suda veya organik çözücülerde çözülebilen numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır.

*Tayin edilen elementler:* Prensipte olarak, bütün metalik elementler, ICP yöntemi ile tayin edilebilir. Bir vakum spektrometre fosfor, azot, kükürt ve karbon tayini için gereklidir, çünkü bu elementlerin emisyon çizgileri, atmosfer bileşenlerinin absorpsiyon yaptığı, 180 nm'nin altındaki dalga boylarına kadar uzanır. Genel olarak yaklaşık 60 elementin tayiniyle sınırlıdır.

*Çizgi seçimi:* 70`in üzerinde element için önemli çizgilerin uygun şiddeti bilgileri ile üç ondalığa kadar alınmış dalga boyu verileri, birçok basılmış çalışmada bulunabilir. Bu yüzden herhangi bir elementin tayini için en uygun bir çizgi kolayca tespit edilebilir. Dalga boyu seçimi, herhangi bir çizgi örtüşmesinin olup olmadığına ve numunedeki mevcut diğer elementlere bağlı olur.

*Kalibrasyon eğrisi:* ICP için kalibrasyon eğrisi, analit derişiminin fonksiyonu olarak, transduserin potansiyel veya akım çıkışının grafiğe alınmasıyla elde edilir. Derişim aralıkları, büyük olduğu zaman, Log-log grafikleri kullanılır. Geniş derişim aralığı kullanıldığında doğrusallıktan sapma görülür. Doğrusallıktan sapmanın ana sebebi, çıkış sinyalinin ortamdaki uyarılmamış atomlar tarafından yapılan self-absorpsiyon ile azalmasıdır. Self-absorpsiyon, sadece yüksek analit derişimde ortaya çıkar ve kalibrasyon

eğrisinin yatay eksene doğru bükülmesine sebep olur. Doğrusallıktan sapmalar hatalı zemin düzeltmelerden ve dedektör sistemlerin doğrusal olmayan cevaplarından ileri gelir.

*Gözlenebilme sınırı:* ICP kaynaklarıyla elde edilen gözlenebilme sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir (Tablo 5.2).

**Tablo 5.2.** Birçok atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması

Yöntem	Aşağıdaki derişimlerde tayin edilen elementlerin sayısı				
	< 1 ppb	1-10 ppb	11-100 ppb	10-500 ppb	> 500 ppb
ICP	9	32	14	6	0
AES	4	12	19	6	19
AFS	4	14	16	4	6
FAAS	1	14	25	3	14

*Girişimler:* ICP'de karşılaşılan kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre önemli derecede düşüktür. Bununla beraber, düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu dikkatli düzeltme gerektirecek kadar büyüktür. Tek kanallı cihazlar için, bu düzeltme pikin her iki yanında yapılan ölçümlerden elde edilir. Birçok kanallı cihazlar, benzer düzeltmeye izin veren optik elemanlarla donatılmıştır. Çoğu elementin ICP spektrumu çok zengin çigiler içerdiğinden, çizgi örtüşmelerinden kaynaklanan spektral girişim olasılı çoktur (Skoog vd 1997).

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

### 6.1. Materyal

Sunulan çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalar aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- ❖ Edirne ili ve köylerinden toprak (kış ve yaz mevsimleri olmak üzere) ve buğday numunelerinin (yaz) alınması ve numunelerin analiz için hazırlanması
- ❖ Toprak numunelerinin fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi
- ❖ Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri (tek basamaklı ekstraksiyon yöntemleri ve ardışık ekstraksiyon-modifiye BCR yöntemi) kullanılarak toprak numunelerinde metal tayini ve metal mobilite çalışmaları
- ❖ Edirne ili ve köylerinden alınan topraklarda yetişen buğdaylarda metal tayini

#### 6.1.1. Kimyasal maddeler

Derişik  $\text{HNO}_3$ , Derişik  $\text{HCl}$ , Derişik  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Derişik  $\text{HNO}_3$ , Derişik  $\text{NH}_3$ , Derişik  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Derişik  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{EDTA}$ ,  $\text{TEA}$ ,  $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ , ICP multi element standardı ve Na standardı (Merk); DTPA (Fluka).

### 6.1.2. Kullanılan cihazlar

**Tablo 6.1.** Kullanılan cihazlar

<b>Cihaz</b>	<b>Marka</b>	<b>Model</b>
pH metre	Orion	720 A
Su banyosu	Clifton	-
Çalkalayıcı su banyosu	Nüve	ST 402
Santrifüj	Hettich Zentrifugen Rotina	38R
Konduktometre	Thermo elektron corporation	3 Star
Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	Orion conductivity portable Chiltern hotplate magnetic stirrer	HS31
Kjeldahl cihazı (Yakma ünitesi ve Otomatik titrasyon ünitesi)	Gerhardt	-
Alev fotometresi	Jenway Flame Photometer	-
ICP-OES	Varian	Vista-MPX CCD simultaneous
Mikro dalga fırın	Mars Xtraction	Marsxpress
Karbon kükürt cihazı	Carbon-Sulfur Determinator	Multilab-CS-

**Tablo 6.2.** ICP-OES için çalışma koşulları

<b>Parametreler</b>	
Radyo frekans üretim gücü ( kW )	1.05
Nebulizer akış hızı ( L/min )	0.90
Plazma akış hızı (L/min)	15.0
Auxiliary akış hızı ( L/min )	1.50
Pompa hızı ( rpm )	15
Cu için dalga boyu	327.395
Pb için dalga boyu	405.781-461.418
Cd için dalga boyu	214.439
Ni için dalga boyu	231.604
Be için dalga boyu	313.042
Co için dalga boyu	241.406-230.786
Li için dalga boyu	670.783
Zn için dalga boyu	213.857
Mg için dalga boyu	279.553
Mn için dalga boyu	257.610
Fe için dalga boyu	238.204
Cr için dalga boyu	267.716

## **6.2. Yöntem**

### **6.2.1. Toprak numunelerinin alınması ve hazırlanması**

Edirne ili çevresi (Kirişhane, Kıyık, Karaağaç, Göçmen evleri, Üniversite, Yıldırım, Yeniimaret, Ticaret Borsası, Bosna Köyü) ve köyleri (Sazlıdere, İskender, Karakasım ve Büyük Döllük) olmak üzere kış ve yaz mevsimlerinde toprak numuneleri ve bu yerlerde yetişen buğday numuneleri toplandı.

Laboratuara getirilen toprak örnekleri, analiz edilmeden önce havada kurutma işlemi yapıldı. Öğütme işleminden sonra kurutulan toprak numuneleri çapı 2 mm olan bir elekten geçirildi ve elek altı son olarak saklama kaplarında analiz işlemlerine kadar muhafaza edildi.

### **6.2.2. Toprakların fizikokimyasal özelliklerinin tayini**

Toprağın fizikokimyasal özelliklerinin tayini için toprak numunelerinde, toprak pH'sı, iletkenlik, organik madde miktarı, %CaCO<sub>3</sub> miktarı, organik karbon, kükürt ve toplam azot, kation değişim kapasitesi tayinleri aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

#### **a-) Toprak pH Tayini**

Toprak pH'sı ölçümü için toprak/su oranı 1:2.5 (a/h; ağırlık/hacim) oranı kullanıldı (Ferrara vd 2003, Bech vd 2008, Martı'nez-Villegas vd 2004).

#### **b-) İletkenlik:**

Elektriksel iletkenlik için toprak/su oranı 1:2 (a/h) kullanılarak iletkenlik ölçüldü (Sonmez vd 2008, Morari vd 2008)

#### **c) Karbonat Tayini (% CaCO<sub>3</sub>)**

5 g toprak numunesi üzerine 50 mL 0.5 M HCl çözeltisi ilave edilerek çözelti 5 dakika ısıtılır. Soğuduktan sonar toprak-asit karışımı filter kullanılarak süzüldü. Çökeltideki



asitlik tam olarak giderilinceye kadar 5-10 mL saf su ile yaklaşık dört kez yıkanarak süzme işlemine devam edildi. Süzüntüye fenolftalein ilave edilerek 0.25 M NaOH ile renk değişimine kadar devam titre edildi (Bech vd 2008, Raison vd McGarity 1980).

#### **d-) Organik C Tayini (Walkley-Black Metodu)**

0.4-0.5 g toprak numunesi üzerine 10 mL 1N  $K_2Cr_2O_7$  ilave edilerek karıştırıldı ve 20 mL der.  $H_2SO_4$  ilave edildi, tekrar karıştırmaya devam edildi. Soğuması için 30 dakika bekletildi. 200 mL destile su, 10 mL  $H_3PO_4$  ve 3-4 damla indikatör (0.025M Ferroin indikatörü: 14.85 g orto-phenanthroline monohidrat ile 6.95 g  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  su içerisinde çözüdür ve 1L'ye tamamlanır) ilave edildi ve 0.5 N  $FeSO_4$  ile titre edildi. Titrasyon işlemine renk dönmesi ile son verildi (Ferrara vd 2003, Mingorance vd 2007).

#### **e-) Organik Madde Tayini**

Toprakların organik madde miktarı, % organik-C'un 1.724 ( $1/0.58 = 1.724$ ) faktörü ile çarpılmasından hesaplanmaktadır. Bu faktör organik maddenin %58 C içerdiği kabul edilerek bulunmuştur.

$$\text{Organik madde} = \% \text{ organik-C} \times 1.724 \text{ (Ferrara vd 2003)}$$

#### **f-) Toplam Azot ( $N_t$ ) Tayini (Kjeldahl Metodu)**

0.3-0.4 g civarında toprak numunesi tartılarak numune yakma balonuna kondu. Üzerine katalizör ve 20 mL derişik  $H_2SO_4$  ilave edildi, toprak numunelerini yakma ünitesine yerleştirildi. Sıcaklığı önce 200 °C'ye kadar çıkartıldı. Buharlaştıktan sonra materyal berraklaşınca kadar yaklaşık yarım saat sonra sıcaklık 400 °C'ye kadar yükseltilerek yakmaya tabi tutuldu. Bu şekilde yakma işlemine 4 saat daha devam edildi. Yakma işleminden sonra balon soğutuldu ve sonra otomatik titrasyon cihazında % 4'lük borik asitle titre edildi (Ferrara vd 2003, Silverstone vd 1999).

### g-) Kükürt Tayini

400 mg toprak numunesi kuvet içinde tartıldı. Karbon-Kükürt (C/S) cihazı 1350 °C'ye ayarlanarak ölçümler yapıldı (Tiedemann ve Anderson vd 2005, Hern 1984).

### h-) Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)

4 g toprak numunesi tartıldı ve santrifüj tüpüne aktarıldı. 33 mL sodyum asetat (1 N) çözeltisi ilave edildi ve tüpün ağzı kapatılarak 5 dakika çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra çözeltinin üst kısmı berraklaşmıncaya kadar santrifüj edildi. Üstteki berrak sıvı döküldü ve bu işlem iki kez daha uygulandı. 33 mL etil alkol ilave edildi, 5 dakika ağzı kapalı bir şekilde çalkalandı. Üstteki sıvı berrak olana kadar santrifüj yapıldı ve üstteki berrak sıvı döküldü. Bu işlem de 4 defa daha uygulandı. Daha sonra toprağa 33 mL amonyum asetat ilave edildi ve 5 dakika çalkalandı. 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. Çözeltinin sodyum konsantrasyonu alev fotometresinde okunarak KDK hesaplandı (EPA METHOD 9081).

### 6.2.3. Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri:

Çeşitli tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak bazı metal miktarları tayin edilmiştir. Kullanılan ekstraksiyon çözeltileri aşağıda verilmiştir.

- ❖ Asit ekstraksiyon çözeltisi: (karbonat bağlı kısım): HCl
- ❖ Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi: (organik bağlı kısım): EDTA, DTPA
- ❖ Tamponlanmamış tuz çözeltisi: (değişebilir kısım) CaCl<sub>2</sub>
- ❖ Su ekstraksiyon çözeltisi: (suda çözünür kısım): Destile su

**6.2.3.1. Asit Ekstraksiyonu (karbonat bağılı kısım); 1N HCl:**

1:33.3 (a/h) toprak/HCl çözeltisi hazırlandı. Çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında 2 saat çalkalandıktan sonra süzüldü ve süzüntüde element analizi yapıldı (Kashem vd 2007, Ahumada vd 2004).

**6.2.3.2. Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi (organik bağılı kısım);****a-) 0.05 M EDTA:**

Toprak numunelerine 1:10 (a/h) oranında 0.05 M EDTA çözeltisi ilave edildi. 24 saat su banyosunda oda sıcaklığında çalkalanıp süzüldü ve süzüntü ICP`de element analizi için soğukta bekletildi (Wang ve Qin 2007).

**b-) DTPA:**

0.05 M DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit) + 0.1 M TEA (trietanolamin) + 0.01 M  $\text{CaCl}_2$  çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltinin pH'ı derişik HCl ile 7.3'e ayarlandı. Numuneden 1:2 (a/h) oranında toprak/DTPA çözeltisi hazırlandı. 2 saat çalkalandıktan sonra süzüldü ve element analizi için soğukta bekletildi (Meers vd 2007, Kashem vd 2007).

**6.2.3.3. Tamponlanmamış tuz çözeltisi (değişebilir kısım); 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ :**

1:10 (a/h) toprak/ $\text{CaCl}_2$  çözeltisi hazırlanıp 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı ve süzüldü ve element tayini için süzüntü soğukta bekletildi (Etlar vd 2007, Gupta ve Sinha 2007).

**6.2.3.4. Su ekstraksiyon çözeltisi: (suda çözünür kısım): Destile su:**

1:10 (a/h) oranında toprak/destile çözeltisi hazırlanıp 2 saat çalkalamalı su banyosunda oda sıcaklığında çalkalandı. Süzme işleminden sonra ICP`de element analizi yapıldı (Neel vd 2007, Soumare vd 2003).

#### 6.2.4. Ardışık ekstraksiyon prosedürü:

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

**Çözelti A:** (0.11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):  $25 \pm 0.2$  mL Merck asetik asit içinde 0.5 L su bulunan 1 L'lik balon jøjeye aktarıldı ve seyreltildi. Bu çözeltilerden (0.43 M asetik asit çözeltisinden) 250 mL alınarak 1 L'ye seyreltildi. Hazırlanan bu çözeltinin konsantrasyonu 0.11 M'dır (pH:2.85).

**Çözelti B:** (hidroksilamonyum klorür, 0.5 M;  $\text{HONH}_2\cdot\text{HCl}$ ): 6.95 g hydroxylammonium chloride 400 mL suda çözüldü ve 1 L'lik balon jøjeye aktarıldı ve volumetrik pipetle 25 mL 2 M  $\text{HNO}_3$  ilave edildi (pH 1.5). Asit ilavesinden sonra çözelti 1 L'ye tamamlandı. Bu çözelti ekstraksiyon yapılacak olan günde taze olarak hazırlandı.

**Çözelti C** (hidrojen peroksit, 8.8 M;  $\text{H}_2\text{O}_2$ ): Merk olarak satın alındı.

**Çözelti D** (amonyum asetat, 1.0 M;  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ): 77.08 g amonyum asetat 900 mL suda çözüldü. Bu çözeltinin pH'ı  $2.0 \pm 0.1$  olacak şekilde konsantre nitrik asitle asitlendirildi ve hacmi 1 L'ye tamamlandı.

#### **Basamak 1 (değişebilir fraksiyon: su ve asitlerde çözünebilir, karbonatlar) (F1):**

1 g toprak numunesi tartılarak santrifüj tüpüne aktarıldı. Üzerine 40 mL A çözeltisi kondu. 16 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Burada dikkat edilmesi gereken husus çözelti ilavesi ile çalkalama işlemi arasında bir gecikme meydana gelmemesidir. Ekstraktant santrifüjleme ile katı fazdan dekantasyon yoluyla ayrılarak polyetilen saklama kabına (50 mL) kondu. Bu çözelti hemen analizi yapılmayacağından soğukta saklandı. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım 20 mL saf su ile 15 dakika çalkalanarak yıkandı. Santrifüj edilerek dekante edildi ve yıkama suyu atıldı. Santrifüj işleminden sonra bir sonraki basamak için analiz yapılacağı ana kadar soğukta saklandı.

**Basamak 2 (indirgenabilir fraksiyon; Fe-Mn oksitler) (F2):**

40 mL taze olarak hazırlanan B çözeltisi 1. basamaktan elde edilen santrifüj tüpündeki katı kısma ilave edildi. Yukarıdaki gibi 16 saat mekanik olarak çalkalandı, 15 dakika santrifüjlendi. Elde edilen çözelti dekantasyonla polietilen saklama kabına konarak analize kadar soğukta bekletildi. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım yukarıda belirtildiği gibi yıkanarak bir sonraki basamak için hazır hale getirildi ve soğukta bekletildi.

**Basamak 3 (oksidlenebilir fraksiyon; organik madde ve sülfidler) (F3):**

10 mL C çözeltisi basamak 2'den elde edilen katı kısmın üzerine ilave edildi. Santrifüj tüpünün kapağı kapatılarak çözünürleştirme için oda sıcaklığında (22 °C) 1 saat çalkalandı. Çözünürleştirme işlemine tüplerin kapakları açılarak 1 saat  $85 \pm 2$  °C' de su banyosunda devam edildi. Sürenin sonunda santrifüj tüplerinin kapakları açılarak çözelti hacmi 3 mL'den az kalana kadar devam edildi. İşlem bittiğinde C çözeltisinden ikinci bir 10 mL ilave edildi ve tüplerin kapakları kapatılarak tekrar  $85 \pm 2$  °C'de 1 saat ısıtıldı. Daha sonra tüplerin kapakları açılarak çözelti hacmi 1 mL kalana kadar buharlaştırmaya devam edildi. Burada çökeltinin tamamen kurumamasına dikkat edildi. Soğutulduktan sonra santrifüj tüplerine 50 mL D çözeltisi ilave edildi ve 16 saat oda koşullarında ( $22 \pm 5$  °C) çalkalandı. Basamak 1'de belirtildiği gibi santrifüjlendi ve süzüldü. Süzüntü daha sonra da saklama kabına konularak analize kadar soğukta saklandı. Kalan katı kısım yukarıda belirtildiği gibi yıkanarak bir sonraki aşama için soğukta bekletildi (Mossop ve Davidson 2003, Tokalioglu vd 2000).

**Artakalan basamak (Residue) (R):**

En son ardışık ekstraksiyondan kalan numune üzerine tüme yakın (kral suyu ile ekstrakte edilebilen) metal konsantrasyonu için mikro dalga çözünürleştirilmesiyle tespit edildi. Bunun için numune teflon kaplara aktararak HCl/HNO<sub>3</sub> (3:1, v/v) ile çözünürleştirildi. Soğutma işleminden sonra çözeltiliye  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  indiyum (In) iç standart olarak ilave edilerek 50 mL'ye seyreltildi. Çözelti polietilen saklama kaplarına aktarılarak analiz zamanına kadar soğukta bekletildi (Ferrara vd 2003).

Yukarıda bahsedilen tüm prosedürler hem toprak numunelerine ve blanklere uygulanmıştır.

**Tablo 6.3.** Toprak numuneleri için mikro dalga fırını yakma programı

Basamak sayısı	Güç (W)	% (Güç)	Zaman (dakika)
1	400	63	6
2	400	100	6
3	800	75	6
4	400	63	6
5	0	0	20

### 6.2.5. Buğday numunelerinin hazırlanışı:

Toplanan buğday numuneleri önce 0.1 N HCl çözeltisi ile ve daha sonra destile su ile yıkandı. Numuneler oda sıcaklığında kurutulup, porselen havanda öğütülerek un haline getirildi ve 500- $\mu$ m'lik elekten geçirildi ve elek altı numuneler analiz için saklandı (Madejon vd 2005, Anawar vd 2007).

#### 6.2.5.1. Buğday numunelerinin yakılması:

0.25 g buğday numunesi teflon kapta tartıldı ve üzerine 4 mL HNO<sub>3</sub> (% 65) ve 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%35'lik) konularak mikro dalga fırında aşağıdaki yakma programı uygulanarak yakıldı. Yakma işleminden sonra süzüntü 50 mL'ye tamamlanarak analiz için soğukta bekletildi. Bu işlem tüm buğday numunelerine uygulandı (Nardi vd 2009).

**Tablo 6.4.** Buğday numunesinin bozunumu için mikro dalga fırın ısıtma programı

Basamak	Sıcaklık (°C)	Güç (W)	% (Güç)	Zaman (dk)
1	160	1600	63	4.5
2	160	400	0	0.5
3	230	1600	63	5
4	230	1600	63	15
5	0	0	0	20

## **7. BULGULAR**

### **7.1.Toprağın Fizikokimyasal Özellikleri**

Toprağın bazı fizikokimyasal özelliklerinin (pH, iletkenlik, % kalsiyum karbonat, % Organik karbon, organik madde, toplam azot, kükürt ve katyon değişim kapasitesi) tayin sonuçları çeşitli bölgelere göre yaz ve kış mevsimleri için Tablo 7.1 ve 7.2.'de verilmiştir.

**Tablo 7.1.** Edirne ili ve köylerinden alınan toprakların fizikokimyasal özellikleri (Kış mevsimi)

<b>Bölge</b>	<b>pH</b>	<b>İletkenlik (<math>\mu</math>S/cm)</b>	<b>% CaCO<sub>3</sub></b>	<b>% organic karbon</b>	<b>% Organik madde</b>	<b>% Toplam azot</b>	<b>Kükürt ( g/kg )</b>	<b>KDK (meq/100 g )</b>
<b>Üniversite (n=5)</b>	3.85	319	0.91	0.965	1.66	0.080	44.5	19.34
<b>Göçmenevleri (n=5)</b>	6.68	463	1.40	0.843	1.45	0.083	22.5	19.96
<b>Kirişhane (n=5)</b>	7.07	248.2	3.39	1.871	2.23	0.105	20	23.98
<b>Ticaret Borsası (n=5)</b>	6.41	251.7	5.66	1.823	2.14	0.117	37.5	21.20
<b>Karaağaç (n=5)</b>	4.53	118.3	1.19	1.009	1.74	0.088	22	15.18
<b>Yıldırım (n=5)</b>	5.14	541	2.45	1.404	2.42	0.125	30	21.73
<b>Kıyık (n=5)</b>	5.89	191.9	1.42	1.089	1.88	0.089	24.75	20.23
<b>Bosna (n=5)</b>	7.28	314	3.82	1.995	2.44	0.126	17.25	20.85
<b>Yenimaret (n=5)</b>	7.49	207.7	4.81	1.469	2.53	0.133	23.25	21.20
<b>Karakasım Köy (n=3)</b>	5.44	397	1.62	1.209	2.08	0.105	15	15.62
<b>Büyükdöllük Köy (n=3)</b>	5.83	732	1.27	2.277	2.93	0.149	16.75	17.48
<b>İskender Köy (n=3)</b>	6.14	641.5	0.85	1.327	2.29	0.114	15.5	14.83
<b>Sazlıdere Köy (n=3)</b>	4.25	615	0.98	1.479	2.55	0.129	12.5	13.23



**Tablo 7.2.** Edirne ili ve köylerinden alınan toprakların fizikokimyasal özellikleri (Yaz mevsimi)

<b>Bölge</b>	<b>pH</b>	<b>İletkenlik (<math>\mu</math>S/cm)</b>	<b>% CaCO<sub>3</sub></b>	<b>% organic karbon</b>	<b>% Organik madde</b>	<b>% Toplam azot</b>	<b>Kükürt ( g/kg )</b>	<b>KDK (meq/100 g )</b>
<b>Üniversite (n=5)</b>	4.21	399.8	0.47	0.887	1.53	0.074	37	11.46
<b>Göçmenevleri (n=5)</b>	7.42	480.8	6.28	1.240	2.14	0.116	22	19.25
<b>Kirişhane (n=5)</b>	7.45	365	3.33	2.336	2.03	0.109	22	22.53
<b>Ticaret Borsası (n=5)</b>	6.96	386	8.39	2.144	2.65	0.137	21.25	19.43
<b>Karaağaç (n=5)</b>	5.28	209.8	1.95	1.359	2.34	0.115	19.25	15.45
<b>Yıldırım (n=5)</b>	6.29	592.1	2.49	1.492	2.57	0.129	27.75	24.83
<b>Kıyık (n=5)</b>	7.26	285.1	2.86	1.594	2.75	0.139	28.25	21.20
<b>Bosna (n=5)</b>	7.34	354.3	2.85	1.861	2.21	0.114	19.75	22.53
<b>Yenimaret (n=5)</b>	7.64	293.4	6.67	2.213	2.82	0.148	15.5	22.44
<b>Karakasım Köy (n=3)</b>	5.72	495.3	1.57	1.876	2.23	0.099	13.75	16.15
<b>Büyükdöllük Köy (n=3)</b>	6.23	784.1	1.76	2.582	2.45	0.123	15.5	18.57
<b>İskender Köy (n=3)</b>	6.43	683	1.16	1.643	2.83	0.145	15	15.26
<b>Sazlıdere Köy (n=3)</b>	4.53	697	1.07	1.781	2.07	0.096	12.5	15.45

## 7.2. Tek Basamaklı Ekstraksiyon Çözeltileri

Asit ekstraksiyonu (karbonat bağlı kısım); 1N HCl, Şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi (organik bağlı kısım) EDTA ve DTPA, Tamponlanmamış tuz çözeltisi: (değişebilir kısım) 0.01 M CaCl<sub>2</sub> ve Su ekstraksiyon çözeltisi: (suda çözünür kısım): kullanılarak bulunan bazı metallerin konsantrasyonları Tablo 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 ve 7.7'de verilmiştir.

**Tablo 7.3.** Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Cu (mg kg<sup>-1</sup>) konsantrasyonları (Yaz mevsimi)

<i>Bölge</i>	<i>HCl</i>	<i>DTPA</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Su</i>	<i>EDTA</i>
Kar ( <i>n</i> =5)	33.6	9.8	8.1	4.6	14.1
Kir ( <i>n</i> =5)	54.6	9.2	20.1	3.4	13.1
Kıy ( <i>n</i> =5)	31.8	5.3	3.0	2.6	14.9
Uni ( <i>n</i> =5)	23.1	6.9	0.3	3.2	12.2
Tic ( <i>n</i> =5)	46.6	8.8	2.9	1.1	17.7
Göç ( <i>n</i> =5)	28.7	4.3	2.5	2.0	13.5
Yeni ( <i>n</i> =5)	67.2	21.9	5.2	0.5	17.1
Yıl ( <i>n</i> =5)	46.1	13.3	4.3	2.1	19.5
Bos ( <i>n</i> =5)	56.2	10.1	1.5	3.9	14.1
KarK ( <i>n</i> =3)	30.1	10.3	2.6	0.9	13.9
Saz ( <i>n</i> =3)	28.8	10.4	3.2	2.2	15.0
İsk ( <i>n</i> =3)	32.7	10.0	9.5	0.1	15.7
BüyD ( <i>n</i> =3)	26.7	18.3	1.9	0.8	16.0

**Tablo 7.4.** Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Mn (mg kg<sup>-1</sup>) konsantrasyonları (Yaz mevsimi)

<i>Bölge</i>	<i>HCl</i>	<i>DTPA</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Su</i>	<i>EDTA</i>
Kar ( <i>n</i> =5)	347.3	143.5	36.2	20.1	230.0
Kir ( <i>n</i> =5)	399.3	150.7	30.3	18.3	439.3
Kıy ( <i>n</i> =5)	352.1	161.3	30.7	19.2	188.2
Uni ( <i>n</i> =5)	330.6	171.6	56.4	24.8	116.9
Tic ( <i>n</i> =5)	369.7	141.5	30.3	15.9	120.7
Göç ( <i>n</i> =5)	362.3	150.9	41.8	19.1	192.2
Yeni ( <i>n</i> =5)	301.2	155.5	28.6	22.9	187.8
Yıl ( <i>n</i> =5)	384.8	171.4	20.5	26.7	256.9
Bos ( <i>n</i> =5)	417.7	161.2	23.9	30.1	290.7
KarK ( <i>n</i> =3)	375.0	145.0	40.3	25.8	256.6
Saz ( <i>n</i> =3)	301.4	142.4	118.5	23.7	341.8
İsk ( <i>n</i> =3)	306.8	150.5	33.2	26.5	312.6
BüyD ( <i>n</i> =3)	304.6	152.8	26.2	25.8	440.1

**Tablo 7.5.** Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) konsantrasyonları (Yaz mevsimi)

<i>Bölge</i>	<i>HCl</i>	<i>DTPA</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Su</i>	<i>EDTA</i>
Kar ( <i>n</i> =5)	40.8	30.8	15.7	9.4	20.5
Kir ( <i>n</i> =5)	124.3	20.7	18.3	6.9	75.8
Kıy ( <i>n</i> =5)	80.2	30.4	10.7	7.1	30.4
Uni ( <i>n</i> =5)	80.4	50.3	16.4	9.6	10.5
Tic ( <i>n</i> =5)	80.5	17.4	10.7	4.7	20.7
Göç ( <i>n</i> =5)	80.2	30.1	20.1	7.3	10.7
Yeni ( <i>n</i> =5)	12.7	31.5	21.6	5.2	58.4
Yıl ( <i>n</i> =5)	80.2	50.8	18.9	7.2	61.0
Bos ( <i>n</i> =5)	78.4	31.6	16.9	7.2	51.3
KarK ( <i>n</i> =3)	81.0	10.4	12.7	5.2	72.4
Saz ( <i>n</i> =3)	81.0	10.4	11.3	6.3	40.1
İsk ( <i>n</i> =3)	80.9	10.3	10.9	4.7	20.9
BüyD ( <i>n</i> =3)	81.8	21.3	12.9	3.9	21.1

**Tablo 7.6.** Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) konsantrasyonları (Yaz mevsimi)

<i>Bölge</i>	<i>HCl</i>	<i>DTPA</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Su</i>	<i>EDTA</i>
Kar ( <i>n</i> =5)	31.4	1.2	0.2	0.09	1.7
Kir ( <i>n</i> =5)	60.1	1.1	0.2	0.06	1.5
Kıy ( <i>n</i> =5)	40.3	1.3	0.1	0.04	2.7
Uni ( <i>n</i> =5)	40.1	1.1	0.2	0.05	0.8
Tic ( <i>n</i> =5)	30.2	1.3	0.1	0.03	3.3
Göç ( <i>n</i> =5)	40.1	1.3	0.2	0.08	2.6
Yeni ( <i>n</i> =5)	70.3	1.3	0.2	0.1	13.4
Yıl ( <i>n</i> =5)	40.7	1.3	0.2	0.07	3.3
Bos ( <i>n</i> =5)	80.1	2.2	0.2	0.06	22.0
KarK ( <i>n</i> =3)	30.8	1.3	0.1	0.05	2.4
Saz ( <i>n</i> =3)	30.2	1.2	0.1	0.06	1.5
İsk ( <i>n</i> =3)	30.0	1.2	0.1	0.05	2.0
BüyD ( <i>n</i> =3)	23.0	1.1	0.2	0.03	1.1

**Tablo 7.7.** Tek basamaklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılarak topraklarda bulunan Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) konsantrasyonları (Yaz mevsimi)

<i>Bölge</i>	<i>HCl</i>	<i>DTPA</i>	<i>CaCl<sub>2</sub></i>	<i>Su</i>	<i>EDTA</i>
Kar ( $n=5$ )	15.6	5.2	0.2	0.09	10.4
Kir ( $n=5$ )	15.8	6.1	0.3	0.04	12.7
Kıy ( $n=5$ )	15.9	7.3	0.1	0.04	9.4
Uni ( $n=5$ )	15.5	6.1	0.5	0.04	8.1
Tic ( $n=5$ )	18.5	4.3	0.07	0.01	11.3
Göç ( $n=5$ )	16.4	8.3	0.1	0.08	9.8
Yeni ( $n=5$ )	17.5	7.3	0.05	0.01	11.0
Yıl ( $n=5$ )	20.8	6.3	0.09	0.03	11.1
Bos ( $n=5$ )	16.8	5.2	0.07	0.09	10.0
KarK ( $n=3$ )	15.8	4.3	0.2	0.08	9.4
Saz ( $n=3$ )	15.1	4.2	0.5	0.07	11.6
İsk ( $n=3$ )	15.7	3.2	0.3	0.02	12.0
BüyD ( $n=3$ )	15.1	2.1	0.6	0.01	9.4

### 7.3 Ardışık Ekstraksiyon

Çeşitli bölgelerden alınan topraklarda ardışık ekstraksiyon (modifiye BCR) yöntemi kullanılarak bulunan bazı metallerin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakının toplam miktarı ve % Geri kazanım değerleri Tablo 7.8-7.19'da verilmiştir.

**Tablo 7.8.** Çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cd metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Cd yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.6	0.3	0.4	0.5	1.8	1.8	104.0
<b>Kir</b> (n=5)	0.8	0.3	0.7	1.0	2.7	2.6	105.9
<b>Kıy</b> (n=5)	0.6	0.3	0.4	0.5	1.2	1.3	92.4
<b>Uni</b> (n=5)	0.7	0.4	0.4	0.5	2.0	1.9	102.4
<b>Tic</b> (n=5)	0.8	0.3	0.5	0.3	1.1	1.1	103.5
<b>Göç</b> (n=5)	0.7	0.3	0.4	0.2	1.7	1.5	108.2
<b>Yeni</b> (n=5)	0.7	0.3	0.5	0.3	1.8	1.7	105.5
<b>Yıl</b> (n=5)	0.6	0.5	0.4	0.3	1.8	2.0	93.9
<b>Bos</b> (n=5)	0.8	0.6	0.3	0.6	2.4	2.5	95.6
<b>KarK</b> (n=3)	0.5	0.6	0.2	0.3	1.6	1.5	107.0
<b>Saz</b> (n=3)	0.6	0.5	0.3	0.3	1.7	1.7	96.5
<b>İsk</b> (n=3)	0.5	0.5	0.2	0.3	1.5	1.5	103.0
<b>BüyD</b> (n=3)	0.4	0.4	0.2	0.3	1.4	1.3	109.4
<b>Cd Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.7	0.3	0.4	0.5	1.9	1.8	106.3
<b>Kir</b> (n=5)	1.1	0.9	0.9	1.1	2.8	2.9	98.2
<b>Kıy</b> (n=5)	0.8	0.4	0.4	0.3	1.9	1.7	109.5
<b>Uni</b> (n=5)	0.9	0.4	0.4	0.4	2.1	2.1	98.1
<b>Tic</b> (n=5)	0.5	0.4	0.4	0.5	1.3	1.2	108.7
<b>Göç</b> (n=5)	0.7	0.4	0.4	0.3	1.8	1.8	98.2
<b>Yeni</b> (n=5)	0.6	0.6	0.4	0.5	2.2	2.3	93.9
<b>Yıl</b> (n=5)	0.6	0.4	0.3	0.8	1.5	1.5	99.4
<b>Bos</b> (n=5)	0.6	0.5	0.4	0.8	2.3	2.4	94.6
<b>KarK</b> (n=3)	0.6	0.3	0.4	0.3	1.6	1.7	96.0
<b>Saz</b> (n=3)	0.7	0.4	0.3	0.3	1.7	1.8	95.2
<b>İsk</b> (n=3)	0.5	0.4	0.4	0.3	1.6	1.7	95.6
<b>BüyD</b> (n=3)	0.5	0.5	0.4	0.5	1.4	1.5	91.3

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tümevakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.9.** Edirne’den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cr metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Cr yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	3.4	1.2	10.0	26.4	40.9	41.0	99.8
<b>Kir</b> (n=5)	3.1	1.4	14.4	38.0	56.9	63.4	89.7
<b>Kıy</b> (n=5)	3.1	1.2	9.5	23.0	36.7	37.1	98.8
<b>Uni</b> (n=5)	3.1	1.2	8.0	17.6	30.0	31.7	94.8
<b>Tic</b> (n=5)	3.1	1.2	11.5	38.8	54.6	57.1	95.7
<b>Göç</b> (n=5)	3.0	1.1	8.9	30.7	43.6	42.9	101.6
<b>Yeni</b> (n=5)	3.2	1.1	9.2	30.4	43.9	39.5	110.9
<b>Yıl</b> (n=5)	3.1	1.4	11.4	42.8	58.7	64.2	91.5
<b>Bos</b> (n=5)	3.1	1.2	9.2	35.3	48.8	44.1	110.7
<b>KarK</b> (n=3)	3.0	1.0	6.3	21.4	31.8	33.1	95.9
<b>Saz</b> (n=3)	3.0	1.1	6.0	17.0	27.1	30.0	90.2
<b>İsk</b> (n=3)	3.2	1.2	7.1	20.9	32.3	30.3	106.6
<b>BüyD</b> (n=3)	3.2	1.1	8.0	20.1	32.4	34.4	94.3
<b>Cr Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	3.2	1.7	9.1	27.4	41.4	37.7	109.8
<b>Kir</b> (n=5)	3.1	1.2	14.7	43.8	62.3	65.2	95.6
<b>Kıy</b> (n=5)	3.2	1.1	10.8	25.1	40.2	39.9	100.7
<b>Uni</b> (n=5)	3.1	1.0	8.2	17.2	29.5	30.4	97.0
<b>Tic</b> (n=5)	3.2	1.2	15.6	38.0	58.0	60.3	96.2
<b>Göç</b> (n=5)	3.1	1.2	8.9	30.7	44.0	40.0	110.0
<b>Yeni</b> (n=5)	3.2	1.2	10.7	31.7	46.8	47.9	97.8
<b>Yıl</b> (n=5)	3.2	1.5	11.2	43.3	59.2	60.7	97.6
<b>Bos</b> (n=5)	3.1	1.2	9.3	37.3	50.9	50.5	100.7
<b>KarK</b> (n=3)	3.0	1.0	7.5	21.4	33.0	31.1	105.9
<b>Saz</b> (n=3)	3.0	1.1	5.4	18.0	27.5	60.3	45.7
<b>İsk</b> (n=3)	3.2	1.2	7.4	21.9	33.7	32.3	104.4
<b>BüyD</b> (n=3)	3.2	1.5	8.6	20.1	33.4	35.4	94.3

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.10.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Ni metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Ni yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	1.9	3.3	4.2	24.5	34.0	31.5	107.6
<b>Kir</b> (n=5)	1.6	5.4	12.0	37.5	56.5	53.1	106.5
<b>Kıy</b> (n=5)	1.2	3.2	6.8	26.2	37.4	36.9	101.3
<b>Uni</b> (n=5)	1.6	2.6	2.9	24.5	31.6	32.6	96.9
<b>Tic</b> (n=5)	2.0	4.5	21.1	52.3	79.9	78.9	1013
<b>Göç</b> (n=5)	1.3	3.3	5.8	23.3	33.8	32.6	103.6
<b>Yeni</b> (n=5)	1.4	3.6	7.5	32.3	44.8	43.1	104.0
<b>Yıl</b> (n=5)	2.7	9.6	16.3	38.5	67.2	65.3	102.8
<b>Bos</b> (n=5)	1.5	4.1	5.1	30.0	40.7	39.1	104.0
<b>KarK</b> (n=3)	1.4	2.6	2.8	26.0	32.7	33.8	97.0
<b>Saz</b> (n=3)	1.8	2.7	3.5	18.0	26.0	24.7	105.2
<b>İsk</b> (n=3)	1.3	2.2	6.0	21.7	31.2	29.6	105.4
<b>BüyD</b> (n=3)	1.2	2.3	6.1	23.2	32.8	32.7	100.3
<b>Ni Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	1.7	4.3	4.0	21.1	31.0	32.2	96.2
<b>Kir</b> (n=5)	1.7	4.6	13.4	35.8	55.5	58.9	94.2
<b>Kıy</b> (n=5)	1.5	6.0	4.2	25.9	37.6	38.9	96.6
<b>Uni</b> (n=5)	1.9	2.9	1.8	26.7	33.2	35.9	92.6
<b>Tic</b> (n=5)	2.4	5.3	17.7	55.2	80.7	81.0	99.6
<b>Göç</b> (n=5)	1.6	6.1	7.2	24.2	39.1	42.8	91.2
<b>Yeni</b> (n=5)	2.4	5.4	10.5	36.3	54.5	60.8	89.7
<b>Yıl</b> (n=5)	3.9	6.5	15.9	35.0	61.3	61.7	99.2
<b>Bos</b> (n=5)	1.4	5.0	8.9	22.3	37.6	34.3	109.6
<b>KarK</b> (n=3)	1.3	2.7	3.0	26.9	33.9	35.1	96.7
<b>Saz</b> (n=3)	1.8	2.9	3.8	20.3	28.9	27.3	105.9
<b>İsk</b> (n=3)	1.1	2.2	6.6	24.4	34.3	35.8	95.9
<b>BüyD</b> (n=3)	1.3	2.4	9.1	25.8	38.6	41.4	93.3

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.11.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Zn metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Zn yaz</b>							
<b>Bölge</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>R</b>	<b>Σ</b>	<b>P</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
<b>Kar (n=5)</b>	16.9	20.8	39.6	28.9	106.2	112.3	94.6
<b>Kir (n=5)</b>	20.2	26.1	53.3	65.5	165.2	173.5	95.2
<b>Kıy (n=5)</b>	17.4	23.9	35.1	38.7	115.2	115.6	99.6
<b>Uni (n=5)</b>	15.7	20.1	30.7	29.1	95.6	95.6	100.0
<b>Tic (n=5)</b>	17.5	20.9	31.7	39.3	109.4	104.0	105.2
<b>Göç (n=5)</b>	19.4	23.3	32.8	49.5	125.1	127.8	97.9
<b>Yeni (n=5)</b>	18.9	25.9	33.5	48.0	126.3	132.0	95.7
<b>Yıl (n=5)</b>	16.8	22.9	55.2	33.0	127.8	137.3	93.1
<b>Bos (n=5)</b>	18.6	21.6	56.1	89.1	185.4	159.6	116.1
<b>KarK (n=3)</b>	12.1	18.1	30.2	30.4	90.9	92.9	97.9
<b>Saz (n=3)</b>	11.9	15.9	29.7	21.9	79.4	83.2	95.4
<b>İsk (n=3)</b>	12.1	15.3	28.2	18.6	74.3	72.9	101.9
<b>BüyD (n=3)</b>	11.4	16.9	29.7	27.4	85.4	80.3	106.3
<b>Zn Kış</b>							
<b>Bölge</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>R</b>	<b>Σ</b>	<b>P</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
<b>Kar (n=5)</b>	16.2	22.6	42.6	31.2	112.6	122.3	92.0
<b>Kir (n=5)</b>	21.4	30.3	42.0	89.7	183.5	179.6	102.1
<b>Kıy (n=5)</b>	18.4	25.9	32.4	34.3	111.0	117.7	94.3
<b>Uni (n=5)</b>	15.1	20.4	36.9	24.3	96.6	94.5	102.2
<b>Tic (n=5)</b>	17.4	27.6	33.4	68.2	146.6	155.4	94.4
<b>Göç (n=5)</b>	20.2	30.2	42.9	32.9	126.2	130.7	96.6
<b>Yeni (n=5)</b>	19.9	28.6	42.1	34.4	124.9	134.6	92.8
<b>Yıl (n=5)</b>	17.9	27.8	43.6	40.0	129.4	128.3	100.9
<b>Bos (n=5)</b>	17.2	23.8	46.8	94.5	182.3	162.8	112.0
<b>KarK (n=3)</b>	12.4	18.6	31.4	31.6	94.0	95.8	98.2
<b>Saz (n=3)</b>	13.8	19.4	31.8	14.2	79.1	77.6	102.0
<b>İsk (n=3)</b>	12.2	16.4	31.8	18.2	78.7	74.6	105.5
<b>BüyD (n=3)</b>	12.7	17.4	32.4	30.0	92.5	95.2	97.2

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

Σ: F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100



**Tablo 7.12.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Fe metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Fe yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	300.1	297.3	498.6	19248.0	20343.9	20567.5	98.9
<b>Kir</b> (n=5)	293.5	145.4	865.1	23301.3	24605.3	26116.1	94.2
<b>Kıy</b> (n=5)	221.4	193.9	626.9	19300.3	20342.6	22374.0	90.9
<b>Uni</b> (n=5)	326.3	265.2	479.4	14421.7	15492.7	16306.1	95.0
<b>Tic</b> (n=5)	210.1	148.2	543.0	19392.3	20293.6	20902.2	97.1
<b>Göç</b> (n=5)	177.9	125.5	461.0	18263.4	19027.7	19347.6	98.3
<b>Yeni</b> (n=5)	211.8	166.3	492.2	19682.7	20553.0	21850.3	94.1
<b>Yıl</b> (n=5)	304.7	148.8	658.3	20196.2	21307.9	20815.4	102.4
<b>Bos</b> (n=5)	627.7	728.7	168.6	20970.0	22495.0	20399.2	110.3
<b>KarK</b> (n=3)	187.6	127.9	1989.5	20765.9	23070.9	21967.9	105.0
<b>Saz</b> (n=3)	584.7	279.9	797.5	17120.1	18782.2	20128.2	93.3
<b>İsk</b> (n=3)	358.1	140.7	879.7	16986.6	18365.1	19978.9	91.9
<b>BüyD</b> (n=3)	400.2	316.6	968.0	16478.6	18163.4	19399.2	93.6
<b>Fe Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	421.8	237.6	583.6	19127.4	20370.3	19412.2	104.9
<b>Kir</b> (n=5)	340.2	217.8	957.5	28933.4	30448.9	33535.2	90.8
<b>Kıy</b> (n=5)	202.2	137.0	703.9	19584.1	20627.1	21580.7	95.6
<b>Uni</b> (n=5)	411.4	226.4	538.5	17365.8	18542.1	16807.4	110.3
<b>Tic</b> (n=5)	172.9	179.8	682.6	27853.1	28888.4	29814.7	96.9
<b>Göç</b> (n=5)	166.3	153.6	647.8	19065.0	20032.7	21274.7	94.2
<b>Yeni</b> (n=5)	91.9	35.2	549.9	19981.0	20658.0	19640.3	105.2
<b>Yıl</b> (n=5)	233.9	156.9	975.0	21000.6	22366.3	19095.4	117.1
<b>Bos</b> (n=5)	273.3	222.5	770.4	20891.0	22157.2	22266.3	99.5
<b>KarK</b> (n=3)	288.5	126.7	1074.3	20825.8	22315.3	23932.7	93.2
<b>Saz</b> (n=3)	686.2	275.6	972.4	16687.0	18621.2	18910.2	98.5
<b>İsk</b> (n=3)	389.1	142.5	1090.7	17284.7	18907.0	17131.9	110.4
<b>BüyD</b> (n=3)	469.4	303.1	1073.3	16520.6	18366.4	18139.0	101.2

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.13.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Li metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Li yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.9	0.8	1.5	18.5	21.8	22.4	97.2
<b>Kir</b> (n=5)	1.0	0.9	2.6	23.3	27.8	27.9	99.5
<b>Kıy</b> (n=5)	0.9	0.9	2.3	18.9	23.0	21.8	105.8
<b>Uni</b> (n=5)	0.8	0.7	1.0	16.3	18.9	18.3	103.4
<b>Tic</b> (n=5)	1.0	0.9	2.4	19.8	24.1	25.4	95.0
<b>Göç</b> (n=5)	0.9	0.9	3.5	18.3	23.6	21.6	109.4
<b>Yeni</b> (n=5)	1.0	1.0	1.7	17.9	21.5	21.3	101.1
<b>Yıl</b> (n=5)	1.0	0.8	3.9	17.2	22.9	21.0	109.2
<b>Bos</b> (n=5)	0.8	0.8	2.7	13.3	17.5	16.8	104.8
<b>KarK</b> (n=3)	1.0	0.8	2.3	16.1	20.2	21.8	92.8
<b>Saz</b> (n=3)	1.0	0.8	2.7	10.8	15.3	16.0	96.0
<b>İsk</b> (n=3)	1.0	0.9	3.8	15.3	21.0	21.0	100.3
<b>BüyD</b> (n=3)	1.0	0.9	4.7	13.6	20.3	19.7	103.4
<b>Li Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.9	0.7	1.7	19.7	23.0	21.1	108.7
<b>Kir</b> (n=5)	0.9	0.8	4.7	24.3	30.7	30.8	99.7
<b>Kıy</b> (n=5)	0.9	0.8	1.9	20.5	24.1	25.3	95.2
<b>Uni</b> (n=5)	0.9	0.7	1.0	18.0	20.6	19.2	107.2
<b>Tic</b> (n=5)	1.0	1.0	5.9	23.9	31.8	31.7	100.4
<b>Göç</b> (n=5)	0.9	0.9	4.1	18.9	24.7	23.7	104.3
<b>Yeni</b> (n=5)	0.9	0.8	4.1	19.1	24.9	24.1	103.6
<b>Yıl</b> (n=5)	1.2	1.0	6.9	22.9	32.0	33.5	95.6
<b>Bos</b> (n=5)	0.8	0.8	1.9	16.7	20.2	21.5	93.9
<b>KarK</b> (n=3)	1.0	0.8	2.3	17.1	21.3	19.2	110.9
<b>Saz</b> (n=3)	1.0	0.8	2.8	15.8	20.4	21.5	94.9
<b>İsk</b> (n=3)	1.1	0.9	4.1	15.3	21.4	22.7	94.4
<b>BüyD</b> (n=3)	1.1	1.0	3.7	16.6	22.5	23.6	95.1

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tümevakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.14.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Mn metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Mn yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	53.5	228.3	119.4	257.0	658.2	656.6	100.2
<b>Kir</b> (n=5)	23.7	470.3	180.0	542.4	1216.5	1226.8	99.2
<b>Kıy</b> (n=5)	23.6	229.2	144.3	215.7	612.8	607.5	100.9
<b>Uni</b> (n=5)	44.6	190.4	117.2	266.7	618.9	685.4	90.3
<b>Tic</b> (n=5)	34.4	256.8	153.9	189.6	634.6	666.0	95.3
<b>Göç</b> (n=5)	29.5	306.2	141.7	191.9	669.3	710.3	94.2
<b>Yeni</b> (n=5)	51.3	316.8	183.5	178.3	780.0	781.9	99.7
<b>Yıl</b> (n=5)	34.9	263.3	148.8	231.9	679.0	648.5	104.7
<b>Bos</b> (n=5)	79.9	286.1	135.9	313.2	815.1	838.1	97.3
<b>KarK</b> (n=3)	87.0	241.8	153.5	152.1	634.4	626.1	101.3
<b>Saz</b> (n=3)	73.6	212.3	193.1	150.6	629.6	589.3	106.8
<b>İsk</b> (n=3)	76.2	243.6	179.1	96.3	595.1	610.3	97.5
<b>BüyD</b> (n=3)	67.6	287.5	120.0	104.1	579.2	563.8	102.7
<b>Mn Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	70.2	306.6	147.4	224.2	748.4	747.5	100.1
<b>Kir</b> (n=5)	29.0	554.2	220.7	411.1	1215.1	1237.2	98.2
<b>Kıy</b> (n=5)	23.3	410.7	193.5	303.2	930.6	909.4	102.3
<b>Uni</b> (n=5)	77.6	236.3	132.8	242.5	689.3	674.5	102.2
<b>Tic</b> (n=5)	64.6	499.4	205.6	306.6	1076.3	1193.3	90.2
<b>Göç</b> (n=5)	20.3	379.9	175.6	188.9	764.7	725.6	105.4
<b>Yeni</b> (n=5)	71.8	286.1	185.5	180.2	723.6	778.8	92.9
<b>Yıl</b> (n=5)	49.8	359.8	135.1	278.1	822.8	886.1	92.8
<b>Bos</b> (n=5)	43.9	475.5	125.7	381.5	1026.6	1141.9	89.9
<b>KarK</b> (n=3)	107.0	341.8	53.5	152.1	654.4	598.7	109.3
<b>Saz</b> (n=3)	113.6	272.3	93.1	158.6	637.6	615.1	103.7
<b>İsk</b> (n=3)	116.2	243.6	179.1	96.3	635.1	625.4	101.5
<b>BüyD</b> (n=3)	67.6	313.5	120.0	104.1	605.2	558.7	108.3

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenebilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme-yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.15.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Mg metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Mg yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	162.8	114.1	374.0	1279.5	1930.5	1814.2	106.4
<b>Kir</b> (n=5)	329.5	342.3	1268.1	1723.6	3663.5	3430.4	106.8
<b>Kıy</b> (n=5)	299.5	262.3	764.2	1476.0	2802.0	2762.0	101.4
<b>Uni</b> (n=5)	102.9	71.9	171.7	578.0	924.5	873.6	105.8
<b>Tic</b> (n=5)	436.7	336.7	1058.6	1633.9	3465.8	3227.7	107.4
<b>Göç</b> (n=5)	266.6	174.6	671.5	1349.0	2461.7	2679.7	91.8
<b>Yeni</b> (n=5)	378.0	320.1	610.8	1536.0	2844.9	2971.6	95.7
<b>Yıl</b> (n=5)	234.8	323.7	956.5	1561.0	3076.0	2886.6	106.6
<b>Bos</b> (n=5)	216.5	201.3	794.8	1674.0	2887.0	2656.9	108.6
<b>KarK</b> (n=3)	234.9	176.6	432.8	1416.7	2260.9	2198.3	102.8
<b>Saz</b> (n=3)	125.7	154.9	322.7	1023.9	1627.2	1745.8	93.2
<b>İsk</b> (n=3)	174.2	163.2	526.8	1100.2	1964.4	2012.4	97.6
<b>BüyD</b> (n=3)	232.9	381.7	626.9	1293.3	2534.9	2489.5	101.8
<b>Mg Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	102.5	68.2	337.2	1185.9	1693.7	1606.0	105.5
<b>Kir</b> (n=5)	352.0	176.3	1125.6	2357.4	4011.3	4345.0	92.3
<b>Kıy</b> (n=5)	131.8	222.2	561.6	1244.9	2160.6	2128.9	101.5
<b>Uni</b> (n=5)	113.8	99.5	135.1	737.0	1085.5	1117.4	97.1
<b>Tic</b> (n=5)	508.7	303.3	1345.6	2363.9	4521.4	4319.3	104.7
<b>Göç</b> (n=5)	222.2	304.7	453.5	1293.6	2274.0	2197.1	103.5
<b>Yeni</b> (n=5)	190.8	134.9	904.7	1521.4	2751.8	2707.3	101.6
<b>Yıl</b> (n=5)	313.8	491.8	1245.5	1621.4	3672.5	3310.1	110.9
<b>Bos</b> (n=5)	255.0	167.3	789.0	1649.3	2860.6	2725.4	105.0
<b>KarK</b> (n=3)	221.5	175.4	476.2	1405.8	2279.0	2183.9	104.3
<b>Saz</b> (n=3)	139.9	151.1	319.2	964.7	1574.8	1599.3	98.5
<b>İsk</b> (n=3)	171.6	162.6	530.5	1118.8	1983.5	1935.3	102.5
<b>BüyD</b> (n=3)	234.1	380.4	679.8	1383.9	2678.1	2699.3	99.2

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tümeyakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.16.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Cu metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Cu yaz</b>							
<b>Bölge</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>R</b>	<b>Σ</b>	<b>P</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
<b>Kar (n=5)</b>	2.6	18.3	10.4	10.6	41.9	41.9	99.9
<b>Kir (n=5)</b>	3.8	18.5	18.5	33.2	74.1	72.4	102.4
<b>Kıy (n=5)</b>	3.1	26.3	15.3	17.2	62.0	67.2	92.3
<b>Uni (n=5)</b>	2.3	16.8	11.7	15.8	46.6	47.8	97.4
<b>Tic (n=5)</b>	3.7	20.6	16.9	12.8	54.0	58.9	91.8
<b>Göç (n=5)</b>	4.0	29.5	19.1	28.6	81.2	81.1	100.1
<b>Yeni (n=5)</b>	3.8	25.7	17.4	25.9	72.7	78.2	93.0
<b>Yıl (n=5)</b>	3.5	22.9	13.9	13.3	53.4	57.6	92.8
<b>Bos (n=5)</b>	2.8	20.6	12.9	21.7	57.9	53.5	108.3
<b>KarK (n=3)</b>	2.0	15.6	10.3	11.7	39.7	36.7	108.0
<b>Saz (n=3)</b>	1.9	13.8	11.6	6.4	33.7	35.6	94.6
<b>İsk (n=3)</b>	2.4	15.6	13.9	7.6	39.4	41.0	96.0
<b>BüyD (n=3)</b>	2.1	14.8	14.7	11.0	42.6	45.8	93.0
<b>Cu Kış</b>							
<b>Bölge</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>	<b>R</b>	<b>Σ</b>	<b>P</b>	<b>% Geri Kazanım</b>
<b>Kar (n=5)</b>	3.4	18.5	18.3	18.2	58.5	60.1	97.4
<b>Kir (n=5)</b>	4.1	28.4	29.4	32.7	94.7	101.4	93.4
<b>Kıy (n=5)</b>	3.2	20.1	24.8	20.9	68.9	76.6	90.0
<b>Uni (n=5)</b>	3.0	12.6	16.8	24.8	57.3	61.6	93.0
<b>Tic (n=5)</b>	3.5	23.9	20.1	31.4	78.9	80.1	98.6
<b>Göç (n=5)</b>	4.1	25.2	40.2	20.0	89.6	95.1	94.3
<b>Yeni (n=5)</b>	3.9	24.2	38.3	10.4	76.8	76.2	100.7
<b>Yıl (n=5)</b>	3.6	19.6	24.8	13.1	61.1	65.1	93.8
<b>Bos (n=5)</b>	3.2	17.4	19.3	21.1	61.1	67.5	90.5
<b>KarK (n=3)</b>	3.1	15.5	18.3	15.3	52.3	54.2	96.5
<b>Saz (n=3)</b>	3.0	9.9	20.5	19.6	53.0	50.9	104.1
<b>İsk (n=3)</b>	2.8	16.3	25.3	25.3	69.8	71.4	97.6
<b>BüyD (n=3)</b>	3.0	17.5	18.4	12.7	51.6	55.9	92.2

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

Σ: F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.17.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Co metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Co yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	1.3	3.8	1.1	22.8	28.9	25.9	111.4
<b>Kir</b> (n=5)	1.4	5.4	2.3	29.7	38.8	37.9	102.3
<b>Kıy</b> (n=5)	1.5	2.9	1.4	25.3	31.0	28.4	109.1
<b>Uni</b> (n=5)	1.8	2.2	1.2	25.6	30.8	28.3	108.7
<b>Tic</b> (n=5)	1.4	2.5	1.6	24.1	29.6	27.5	107.5
<b>Göç</b> (n=5)	1.3	3.0	1.2	21.3	26.8	30.1	89.0
<b>Yeni</b> (n=5)	1.4	2.7	1.2	23.4	28.7	26.7	107.3
<b>Yıl</b> (n=5)	1.2	4.7	1.6	25.9	33.4	31.0	107.7
<b>Bos</b> (n=5)	1.1	3.6	1.6	26.3	32.7	30.9	105.9
<b>KarK</b> (n=3)	1.8	1.1	1.1	15.3	19.4	19.6	104.7
<b>Saz</b> (n=3)	1.1	3.0	1.4	19.5	24.9	16.7	103.9
<b>İsk</b> (n=3)	1.9	3.1	2.0	16.8	23.8	20.1	107.3
<b>BüyD</b> (n=3)	1.3	4.0	1.0	17.0	23.2	23.9	103.1
<b>Co Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	1.4	3.4	1.5	20.9	27.1	26.4	102.6
<b>Kir</b> (n=5)	1.3	2.6	1.1	42.8	47.7	43.6	109.4
<b>Kıy</b> (n=5)	1.2	3.2	1.0	21.8	27.2	26.6	102.1
<b>Uni</b> (n=5)	1.4	5.2	1.1	17.8	25.4	23.6	107.7
<b>Tic</b> (n=5)	1.4	2.4	4.0	40.8	48.5	46.9	103.5
<b>Göç</b> (n=5)	1.3	4.8	2.7	22.2	31.0	29.5	105.2
<b>Yeni</b> (n=5)	1.4	3.3	1.8	24.0	30.6	29.1	105.2
<b>Yıl</b> (n=5)	1.5	5.1	2.3	28.1	37.1	36.3	102.3
<b>Bos</b> (n=5)	1.0	3.0	1.0	26.7	31.8	30.8	103.4
<b>KarK</b> (n=3)	1.9	1.5	1.2	15.8	20.5	19.6	104.7
<b>Saz</b> (n=3)	1.5	3.2	1.9	19.8	26.4	28.7	91.8
<b>İsk</b> (n=3)	1.2	3.6	3.5	22.3	30.6	30.1	101.5
<b>BüyD</b> (n=3)	1.6	5.5	1.3	16.2	24.7	23.9	103.1

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.18.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Be metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Be yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.2	0.2	0.3	0.7	1.4	1.5	93.60
<b>Kir</b> (n=5)	0.1	0.2	0.7	0.9	1.9	1.8	105.8
<b>Kıy</b> (n=5)	0.1	0.1	0.6	0.9	1.7	1.5	111.7
<b>Uni</b> (n=5)	0.1	0.1	0.2	0.3	0.7	0.6	104.8
<b>Tic</b> (n=5)	0.1	0.08	0.3	0.4	0.9	0.9	102.0
<b>Göç</b> (n=5)	0.1	0.08	0.7	0.6	1.5	1.5	99.70
<b>Yeni</b> (n=5)	0.1	0.08	0.3	0.5	0.9	0.9	106.2
<b>Yıl</b> (n=5)	0.1	0.09	0.6	0.5	1.3	1.3	99.10
<b>Bos</b> (n=5)	0.1	0.1	0.3	0.4	0.9	0.9	101.6
<b>KarK</b> (n=3)	0.1	0.07	0.5	0.4	1.0	0.9	107.2
<b>Saz</b> (n=3)	0.1	0.1	0.4	0.4	1.0	1.0	105.5
<b>İsk</b> (n=3)	0.1	0.06	0.5	0.3	0.9	0.9	99.80
<b>BüyD</b> (n=3)	0.1	0.1	0.4	0.4	1.0	1.1	89.80
<b>Be Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	0.2	0.1	0.6	0.5	1.3	1.2	109.8
<b>Kir</b> (n=5)	0.1	0.1	0.8	1.0	2.1	2.1	98.3
<b>Kıy</b> (n=5)	0.1	0.1	0.7	0.7	1.7	1.6	105.8
<b>Uni</b> (n=5)	0.1	0.09	0.5	0.3	1.0	1.1	94.6
<b>Tic</b> (n=5)	0.08	0.06	0.5	0.5	1.1	1.2	97.7
<b>Göç</b> (n=5)	0.2	0.1	0.9	0.7	2.0	1.8	108.3
<b>Yeni</b> (n=5)	0.08	0.08	0.7	0.4	1.3	1.4	94.7
<b>Yıl</b> (n=5)	0.1	0.1	0.8	0.6	1.7	1.7	95.5
<b>Bos</b> (n=5)	0.09	0.05	0.5	0.5	1.2	1.1	102.8
<b>KarK</b> (n=3)	0.1	0.09	0.5	0.3	1.0	1.2	90.0
<b>Saz</b> (n=3)	0.1	0.1	0.4	0.4	1.0	1.0	97.8
<b>İsk</b> (n=3)	0.08	0.1	0.5	0.3	1.0	0.9	103.6
<b>BüyD</b> (n=3)	0.09	0.08	0.5	0.4	1.0	1.0	97.3

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100

**Tablo 7.19.** Edirne'den çeşitli bölgelerden alınan topraklarda Pb metalinin Yaz ve Kış olmak üzere farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonlarının toplam miktarı, tüme yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değerleri

<b>Pb yaz</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	10.5	12.6	11.0	23.6	57.8	52.6	109.9
<b>Kir</b> (n=5)	11.3	15.3	12.7	41.9	69.9	71.8	97.4
<b>Kıy</b> (n=5)	10.3	13.7	10.5	25.3	59.8	55.8	107.3
<b>Uni</b> (n=5)	10.3	11.9	10.6	21.8	54.6	57.4	95.0
<b>Tic</b> (n=5)	10.2	12.4	11.2	26.5	60.4	64.0	94.3
<b>Göç</b> (n=5)	11.7	17.8	10.6	25.2	53.6	50.6	106.0
<b>Yeni</b> (n=5)	11.5	22.0	13.5	46.6	82.1	85.9	95.6
<b>Yıl</b> (n=5)	9.4	17.9	12.4	26.6	56.8	60.1	94.5
<b>Bos</b> (n=5)	9.3	19.8	14.0	34.3	68.1	65.9	103.3
<b>KarK</b> (n=3)	8.9	18.6	10.5	22.9	51.9	52.1	99.6
<b>Saz</b> (n=3)	9.2	22.1	11.1	23.1	56.4	58.3	96.7
<b>İsk</b> (n=3)	8.6	20.6	10.6	20.4	51.6	53.8	96.0
<b>BüyD</b> (n=3)	9.4	19.7	10.5	21.8	52.0	48.9	106.4
<b>Pb Kış</b>							
<i>Bölge</i>	<i>F1</i>	<i>F2</i>	<i>F3</i>	<i>R</i>	$\Sigma$	<i>P</i>	<i>% Geri Kazanım</i>
<b>Kar</b> (n=5)	9.4	21.4	10.6	24.1	56.1	55.7	100.8
<b>Kir</b> (n=5)	17.2	22.6	13.9	29.2	65.6	61.5	106.7
<b>Kıy</b> (n=5)	12.8	23.6	11.5	25.3	60.5	64.2	94.2
<b>Uni</b> (n=5)	9.1	21.7	11.5	21.4	54.5	59.4	91.7
<b>Tic</b> (n=5)	17.2	20.9	12.3	25.7	58.9	54.6	107.9
<b>Göç</b> (n=5)	18.1	20.7	11.0	27.2	58.9	61.8	95.3
<b>Yeni</b> (n=5)	16.9	20.6	22.0	45.2	87.8	90.2	97.3
<b>Yıl</b> (n=5)	11.5	21.4	12.7	26.4	60.5	58.0	104.4
<b>Bos</b> (n=5)	10.5	22.4	14.8	45.3	82.5	78.2	105.5
<b>KarK</b> (n=3)	10.2	20.9	11.0	24.8	56.7	57.3	98.8
<b>Saz</b> (n=3)	10.2	22.3	10.2	23.2	55.6	55.2	100.7
<b>İsk</b> (n=3)	9.3	21.1	11.5	24.1	56.7	52.8	107.4
<b>BüyD</b> (n=3)	9.2	21.7	11.6	23.3	56.5	55.8	101.1

F1: Değişebilir fraksiyon 1 (mg kg<sup>-1</sup>)

F2: İndirgenabilir fraksiyon 2 (mg kg<sup>-1</sup>)

F3: Oksitlenebilir fraksiyon 3 (mg kg<sup>-1</sup>)

R: Artakalan (mg kg<sup>-1</sup>)

$\Sigma$ : F1+F2+F3+R' nin Toplamı (mg kg<sup>-1</sup>)

P: Tüme yakın Toplam (mg kg<sup>-1</sup>)

%Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+R)/P]\*100



#### 7.4 Buğdaylarda bazı elementlerin konsantrasyonları (mg kg<sup>-1</sup>)

Buğday numunelerinde bulunan metallerin konsantrasyonları aşağıdaki Tablo'da (Tablo 7.20) verilmiştir.

**Tablo 7.20.** Buğday numunelerinde bazı elementlerin konsantrasyonları (mg kg<sup>-1</sup>) (n=65)

<i>Bölge</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Mg</i>	<i>Li</i>	<i>Pb</i>	<i>Be</i>	<i>Cd</i>
<b>Kar</b>	-	2.030	0.311	1.227	3.067	9.041	9.930	259.196	0.542	0.235-	-	-
<b>Kir</b>	-	0.802	0.372	1.345	9.400	9.316	12.811	293.482	0.539	0.256-	-	-
<b>Kıy</b>	0.101	0.424	0.055	3.210	5.321	8.432	11.115	277.618	0.557	-	-	0.016
<b>Uni</b>	0.311	0.299	0.516	1.346	3.590	16.386	13.009	254.072	0.551	-	-	-
<b>Tic</b>	0.474	1.086	0.496	1.755	7.537	7.482	19.020	307.992	0.555	0.156	-	-
<b>Göç</b>	-	0.564	0.291	0.761	3.633	7.187	8.614	222.831	0.554	0.231	-	-
<b>Yeni</b>	-	0.767	0.177	1.517	11.948	13.718	13.994	365.972	0.537	0.145	-	-
<b>Yıl</b>	-	0.868	0.446	1.017	4.426	12.588	8.829	298.270	0.540	-	-	-
<b>Bos</b>	0.672	0.678	0.224	1.267	9.956	4.819	10.554	235.646	0.539	0.197	-	-
<b>KarK</b>	-	0.367	0.023	1.224	4.234	5.682	10.153	245.678	0.512	-	-	-
<b>Saz</b>	-	0.289	0.112	1.056	5.267	6.123	9.834	235.876	0.539	-	-	-
<b>İsk</b>	-	0.256	0.104	1.182	4.937	6.634	10.678	250.653	0.547	-	-	-
<b>BüyD</b>	-	0.355	0.176	1.257	3.978	7.001	11.756	267.395	0.558	-	-	-

## 8. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

### 8.1. Toprağın Fizikokimyasal Özellikleri

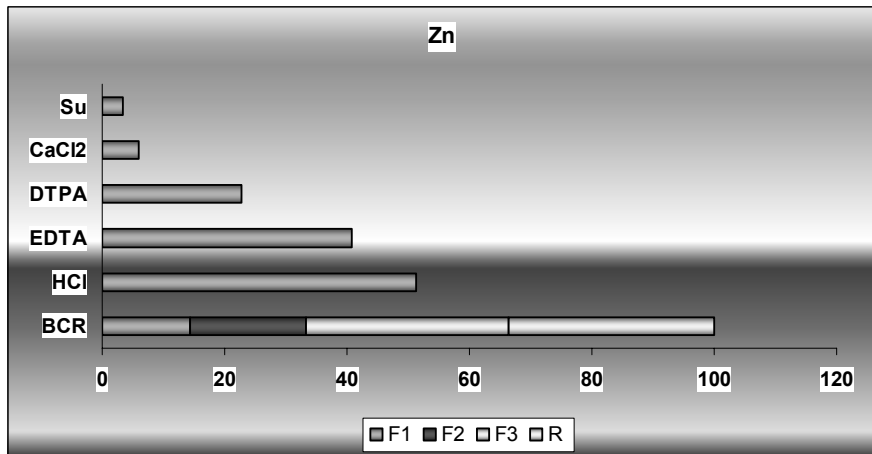
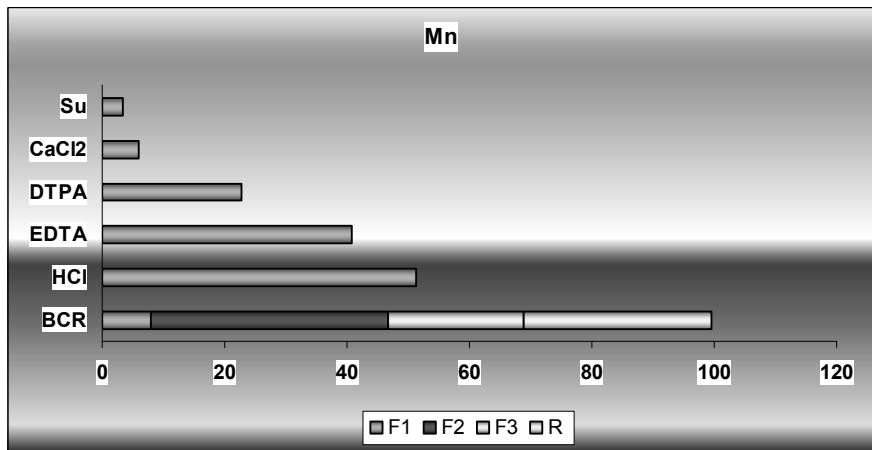
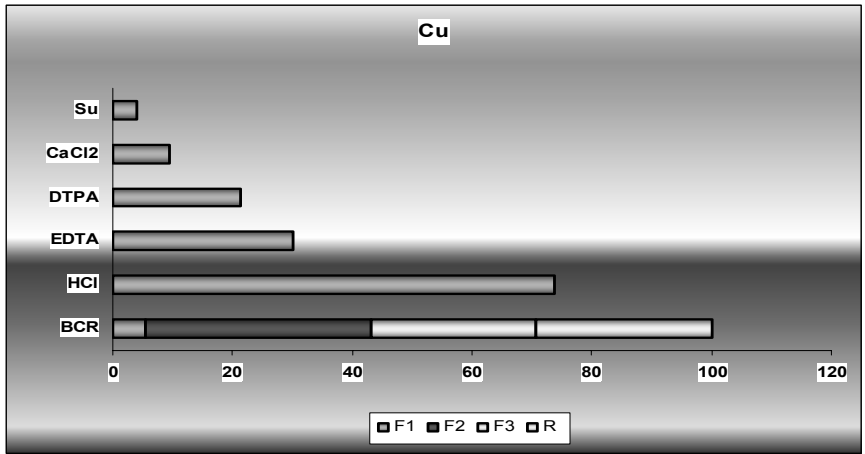
Yaz mevsimindeki toprak pH'sı ve iletkenliği kışa göre yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 7.1 ve 7.2). En düşük pH'nın her iki mevsim içinde Üniversite bölgesinde en düşük (3.85-4.21) ve Yeniimaret bölgesinde de en yüksek (7.49-7.64) değerlerde olduğu görülmektedir. İletkenliğin ise en düşük Karaağaç bölgesinde (118.3-209.8) ve en yüksekte Büyükdöllük köyünde (732-784.1) olduğu görülmektedir. Toplam azot miktarının da yaz ve kış mevsiminde pH ve iletkenlik gibi benzer değişiklikler gösterdiği görülmektedir.

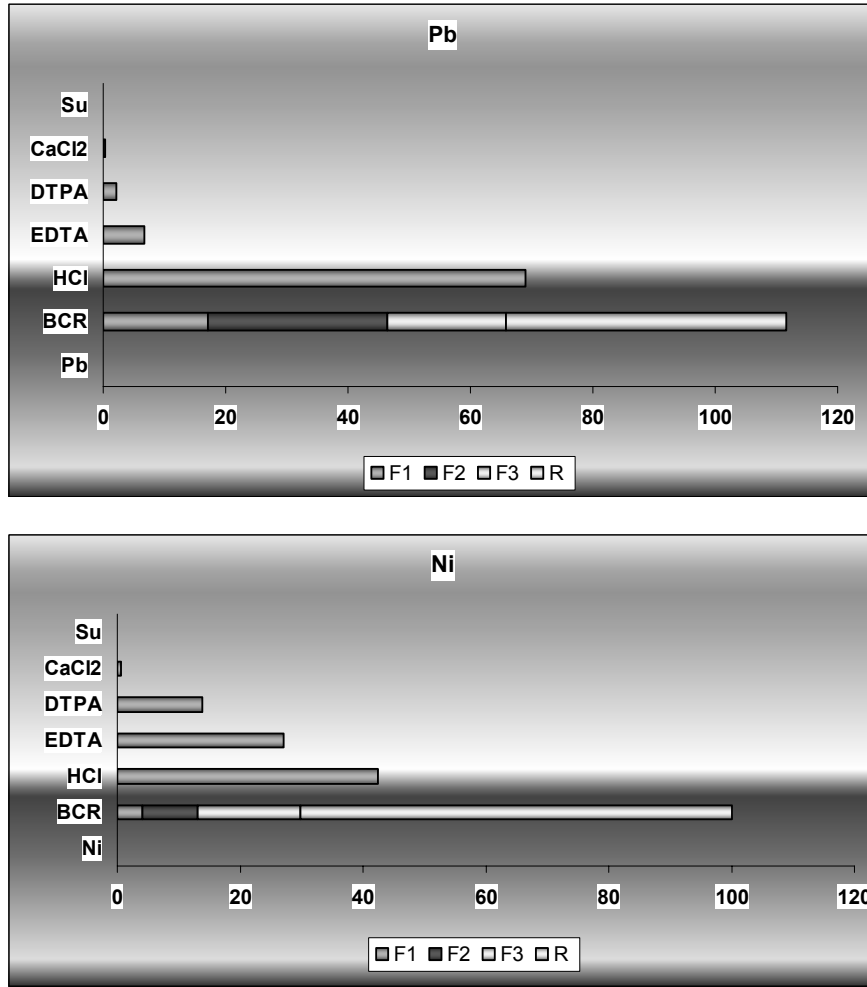
Topraklarda düşük pH endüstriyel operasyonlardan ve aynı zamanda yüksek humus içeriğinden kaynaklanabilir. (Kashem vd 2007).

Topraklarda pH'ın artması amonyum-bikarbonat gibi alkalın gübrelerin kullanımı, bitkiler tarafından nitrat alımı ve indirgeyici şartlar altında toprak mikroorganizmalarıyla denitrifikasyonla artar (Gijnsman 1990, Li vd 2003). Toprak pH'sını düşmesi ise nitrifikasyon, organik sülfürün oksidasyonu, Fe/Mn ların oksidasyonu ve organik maddenin anaerobik bozunmasının sonucu olabilir.

### 8.2. Tek Basamaklı Ekstraksiyon Çözeltileri

1N HCl (Asit ekstraksiyonu)→ karbonat bağlı kısım, EDTA ve DTPA (şelatlayıcı ekstraksiyon çözeltisi)→ organik bağlı kısım, 0.01 M CaCl<sub>2</sub> ((tamponlanmamış tuz çözeltisi)→ (değişebilir kısım, destile su (su ekstraksiyon çözeltisi)→ suda çözünür kısım ve (suda çözünür kısım) ve ardışık ekstraksiyon (modifiye BCR) kullanılarak bulunan bazı metallerin BCR fraksiyonlarına göre yüzde konsantrasyonları aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.





**Şekil 8.1.** Cu, Mn, Zn, Pb ve Ni elementlerinin tek basamaklı ekstraksiyonlarının BCR fraksiyonları ile karşılaştırılması (F1= suda çözünebilir, değişebilir ve karbonat bağlı, F2= indirgenebilir , F3= organil bağlı ve R= artakalan kısım, BCR= ardışık ekstraksiyon prosedürü)

1M HCl beklenildiği gibi en etkin ekstraksiyon çözeltilisidir (Tablo 7.3-7.7). Cu için verim % 35.3 ila 97 arasında değişmektedir. EDTA ve DTPA ile Cu ekstraksiyonunda ise verim % 16.6-44.5 ve 5.3-43.0 arasında değişmektedir. CaCl<sub>2</sub> ve suyun Cu ekstraksiyonu ise HCl, EDTA ve DTPA ya göre oldukça düşük olduğu görülmektedir (CaCl<sub>2</sub> için % 0.7-27.1 ve su için % 0.3-10.9).

Mn'in HCl, EDTA, DTPA, CaCl<sub>2</sub> ve su ile ekstraksiyon çözeltilerinin BCR ardışık ekstraksiyonun fraksiyonlarına göre yüzde oranları ise sırasıyla % 32.9-59.1, % 18.9-76, % 12.4-27.7, % 2.5-18.8 ve % 1.5-4.5 arasındadır.

Zn ise kuvvetli bir ekstraksiyon çözeltisi olan HCl deki % oranı (BCR ye göre) % 10.1- 108.9 arasındadır. EDTA ve DTPA daki ekstraksiyon verimleri sırasıyla % 8.6-79.6 ve 11.5-52.5 arasındadır. CaCl<sub>2</sub> ve suda ise ekstraksiyon verimlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir (% 9.1-17.1 ve % 3.9-10.1).

Pb'de ise HCl de oldukça yüksek ekstraksiyon verimi (% 44.3-117.7) elde edilmesine rağmen zayıf ekstraktant olan CaCl<sub>2</sub> ve suda çok çok düşük ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir (CaCl<sub>2</sub> için % 0.2-0.4 ve su için 0.06-0.16).

Ni'de ise tek basamaklı ekstraksiyon çözelti verimleri BCR fraksiyon yüzdelere göre Pb' ye benzemektedir (HCl: %23.1-58.3, EDTA: % 14.1-44.9, DTPA: 5.4-24.5, CaCl<sub>2</sub>: 0.08-1.84 ve su: 0.01-0.3).

Her bir tek basamaklı ekstraksiyon çözeltilerinin BCR ardışık ekstraksiyonunun fraksiyonlarına göre ortalama yüzdeleri Cu, Mn, Zn, Pb ve Ni elementleri için aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

HCl: Cu (% 73.8) > Zn (% 70.5) > Pb (% 68.9) > Mn (% 51.3) > Ni (% 42.4)

EDTA: Mn (% 40.8) > Zn (33.8) > Cu (% 30.2) > Ni (% 27.1) > Pb (% 6.8)

DTPA: Zn (% 23.5) > Mn (% 22.7) > Cu (% 21.4) > Ni (% 13.8) > Pb (2.2)

CaCl<sub>2</sub>: Zn (% 13.6) > Cu (% 9.5) > Mn (% 6.0) > Ni (% 0.7) > Pb (% 0.3)

Su : Zn (% 6.0) > Cu (% 4.1) > Mn (% 3.4) > Pb = Ni (% 0.1)

Bu sonuçlar HCl'in Cu, Pb ve Ni elementleri ekstraksiyonunun BCR ile karşılaştırıldığında F1, F2, F3'ün tamamını ve artakalan (R) fraksiyonun bir bölümünü ekstrakte ettiğini göstermektedir. Mn ve Zn elementlerinin ekstraksiyonunda ise HCl çözeltisi BCR' ye göre F1, F2'nin tamamını ve F3'ün bir bölümünü kantitatif olarak ekstrakte edebilmektedir (Şekil 8.1.).

Yukarıdaki verilere göre tüm metaller için tek basamaklı ekstraksiyon çözeltilerinin BCR ardışık ekstraksiyon yöntemindeki her bir fraksiyona göre yüzde verimlerinin sıralaması HCl > EDTA > DTPA > CaCl<sub>2</sub> > su olduğu görülmektedir. HCl ile suda çözünebilir, değişebilir, karbonat bağlı ve silikatlara bağlı olmayan metallerin bir bölümünün ekstrakte

edildiği bazı araştırmacılar tarafından bulunmuştur (Kashem vd 2007, Ahumada vd 2004). Tarımsal topraklarda EDTA'nın ekstraksiyonun ürün ve ürünü yiyen hayvanlar üzerine eser element eksikliği ya da toksikliği etkileri araştırılmıştır (Rauret 1998). EDTA çözeltisinin özellikle organik ve karbonat bağlı fraksiyonlardaki metalleri kuvvetli çözünebilir kompleksler oluşturarak ekstrakte etme yeteneğine sahiptir. Bu reaktif aynı zamanda Fe oksitlere bağlı metalleri de ekstrakte edebilmektedir (Gleyzes vd 2001, Das vd 1995).

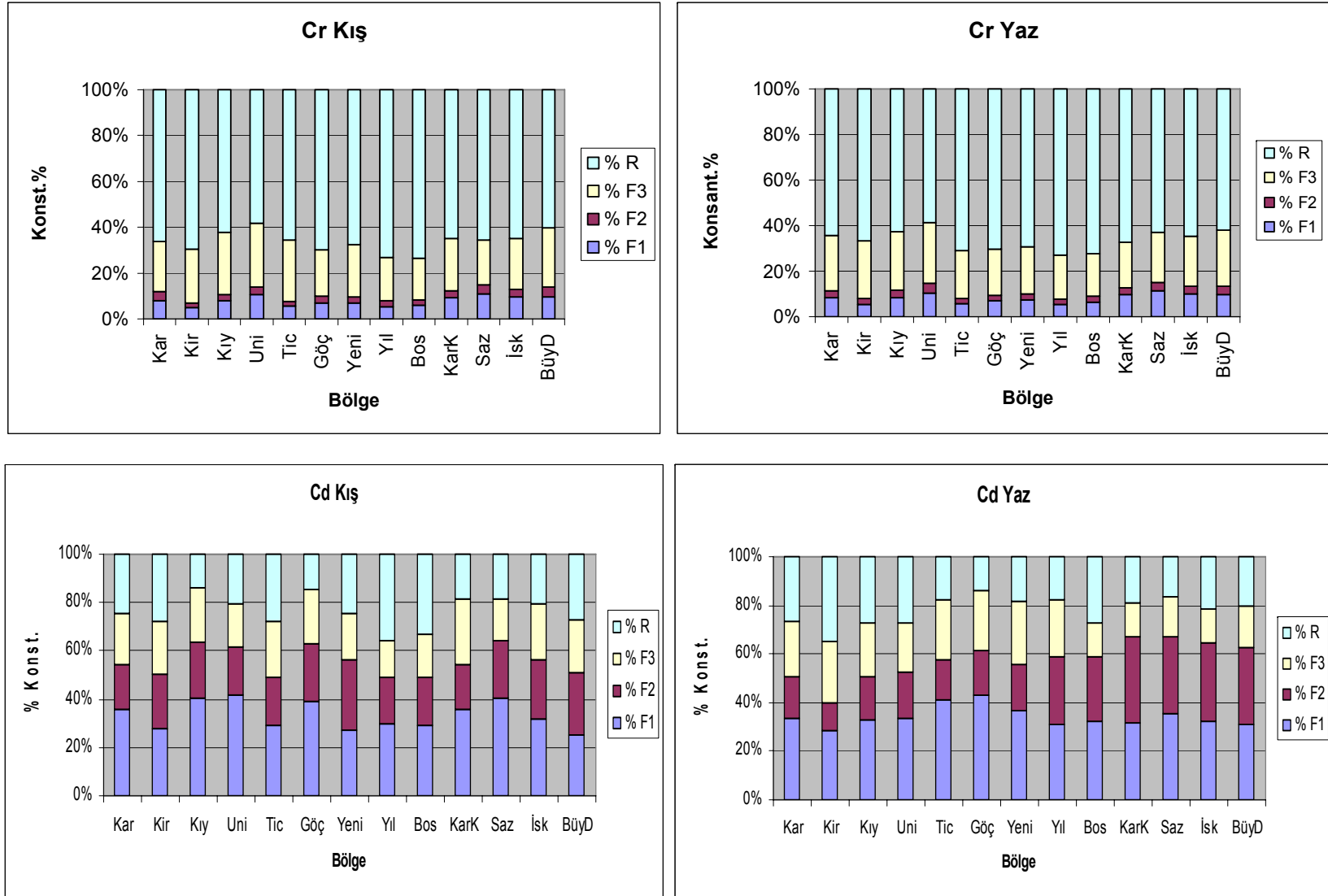
Genel olarak EDTA ile ekstrakte edilen metal yüzdelерinin DTPA ya göre oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Gupta ve Sinha 2007). EDTA hem organik bağlı ve hem de karbonat bağlı ağır metalleri düşük pH'sı yüzünden ekstrakte edebilmektedir (Hammer ve Keller 2002). Fe ve Mn'nin EDTA ile ekstraksiyonunun Fe oksitlerin çözümlenmesinden dolayı yüksek olduğunu ifade etmiştir.

Toprakтан bitkiye geçen yarayışlı metallerin ekstraksiyonunda nötral tuz çözeltilerinin DTPA' dan daha etkin olduğu üzerine çalışmalar yapılmıştır. (Hammer ve Keller 2002, Gupta ve Aten 1993). Fakat bu çalışmalarda nötral tuz çözeltilerinin daha etkin olduğu üzerine genel bir yaklaşım yoktur. Nötral tuz çözeltileri bazen yumuşak ekstraksiyon çözeltileri olarak adlandırılır ve bunlar değişebilir fraksiyonlara bağlı metalleri çözerler (Rauret 1998).

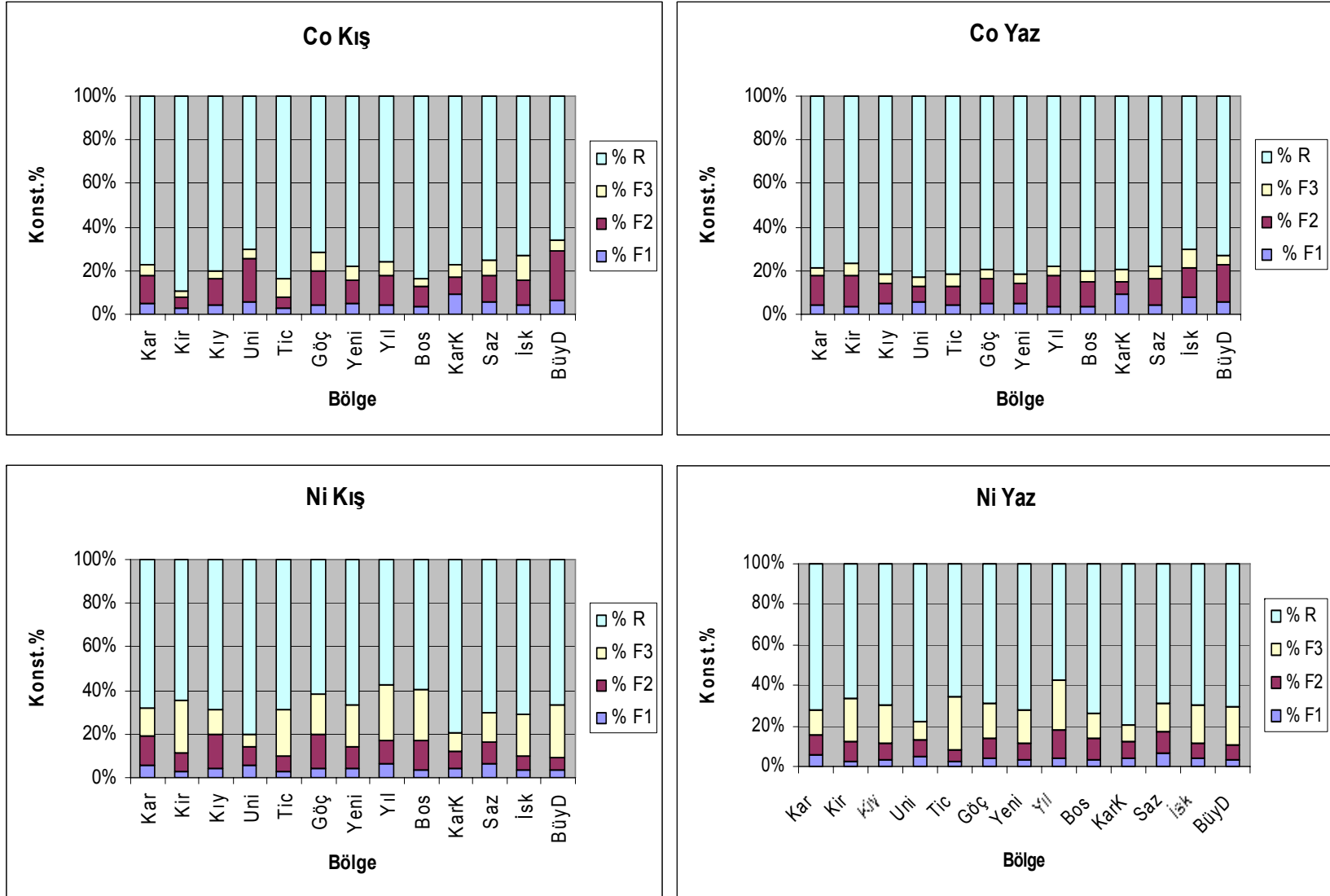
En düşük ekstraksiyon verimi ise su ekstraksiyonunda görülmektedir. Çünkü su ile serbest iyonları ve çözünebilir organik madde ile kompleks oluşturan iyonları içerir (Rao vd 2008).

### **8.3. Ardışık Ekstraksiyon (BCR)**

Toprak numunelerinde metal dağılımı, bunların mobilite ve bioavabilitelerinin tahminine ışık tutar. Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak her bir fraksiyonda ve artakalan kısımda bulunan ortalama metal miktarları ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) on üç bölge için kış ve yaz mevsimleri olarak Tablo 7.8-7.19' da verilmiştir. Her bir fraksiyondaki metal % oranı aşağıdaki grafiklerde yaz ve kış mevsimi olarak verilmiştir.

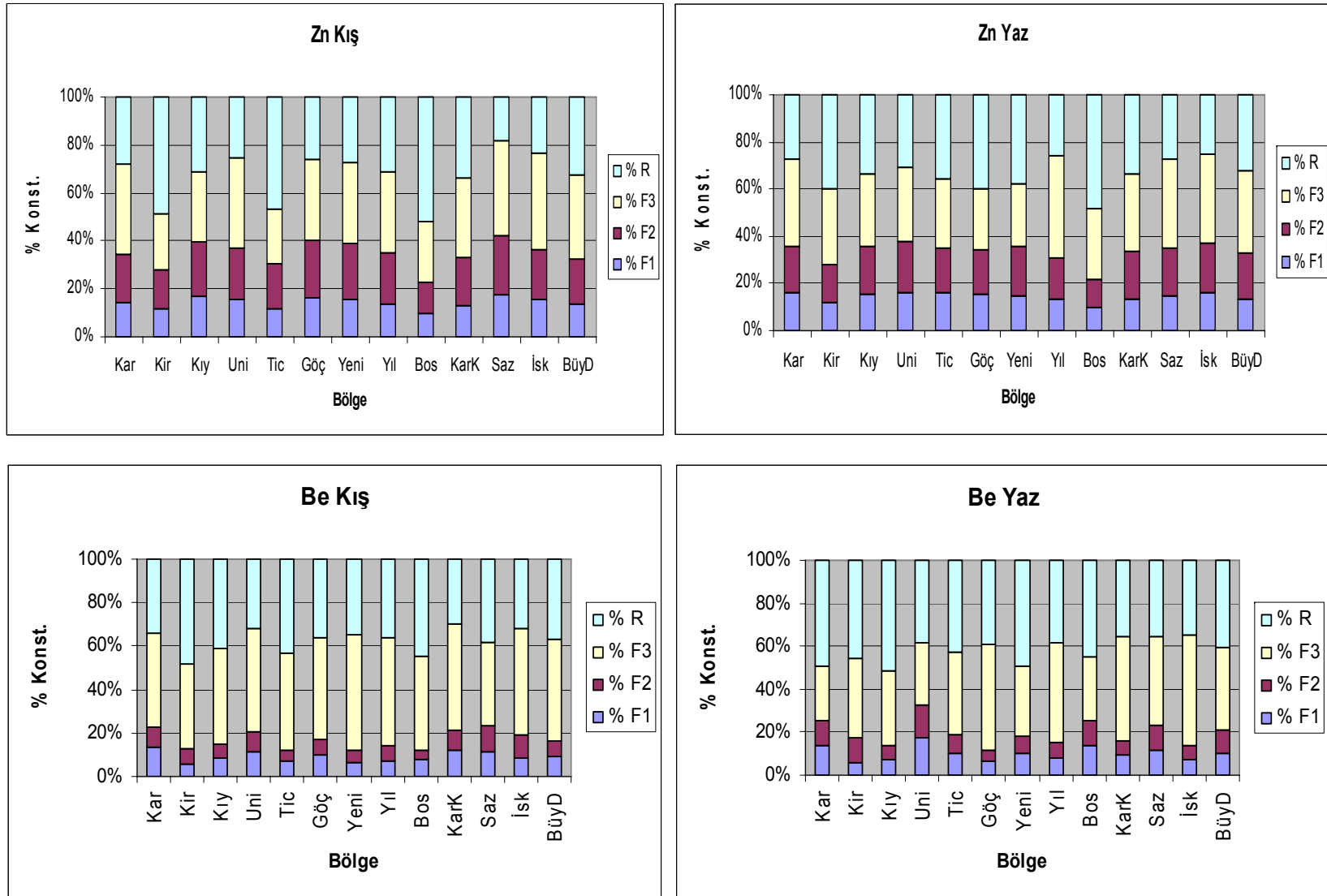


Şekil 8.2. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Cr ve Cd elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları (n=57).

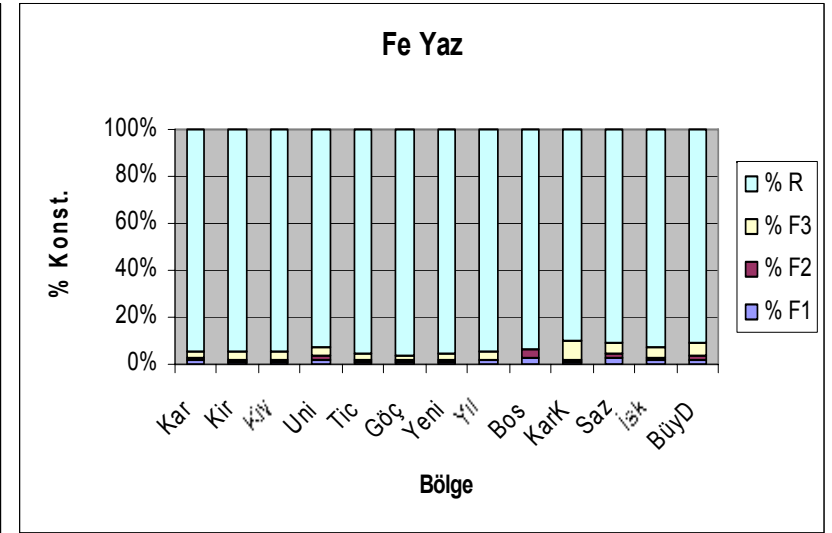
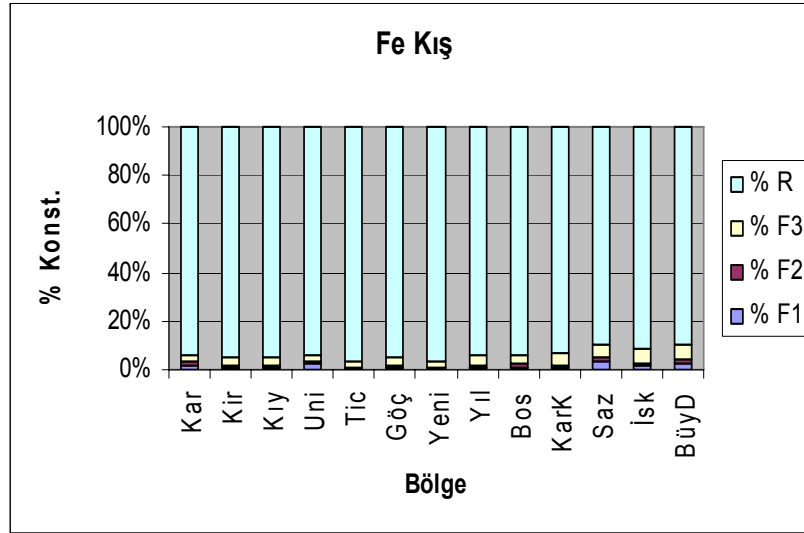
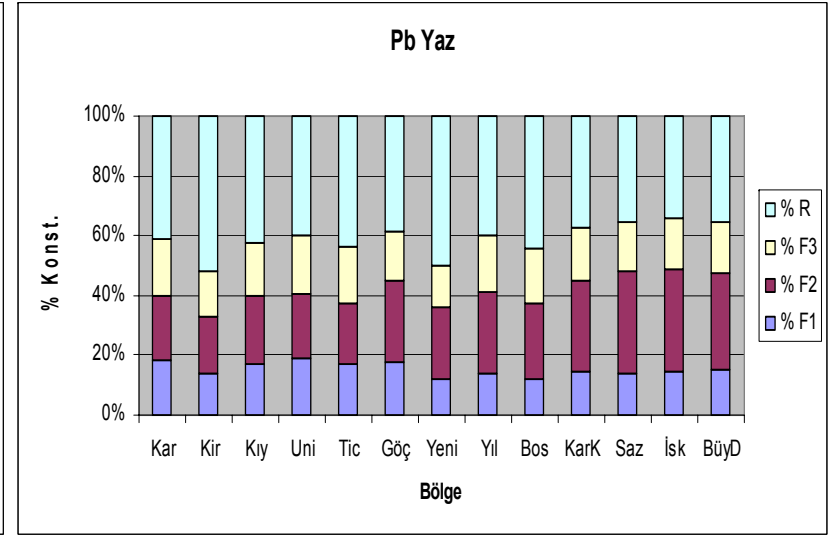
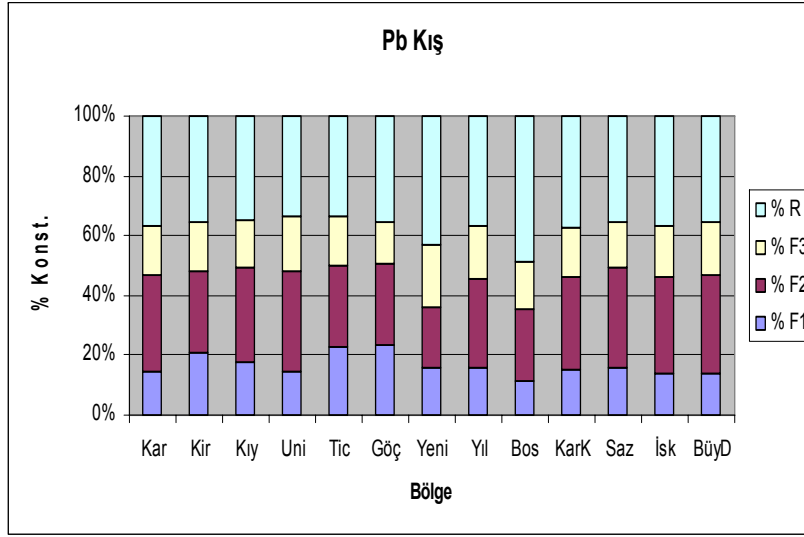


Şekil 8.3. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Co ve Ni elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları (n=57).

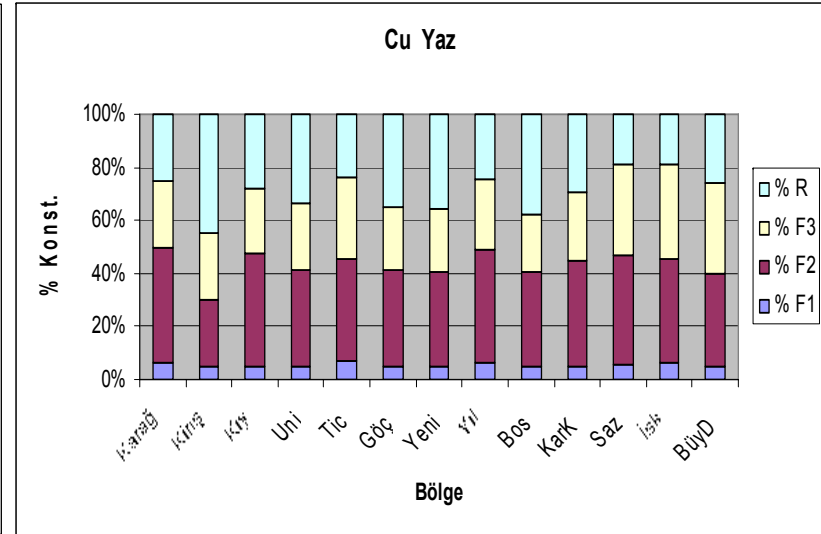
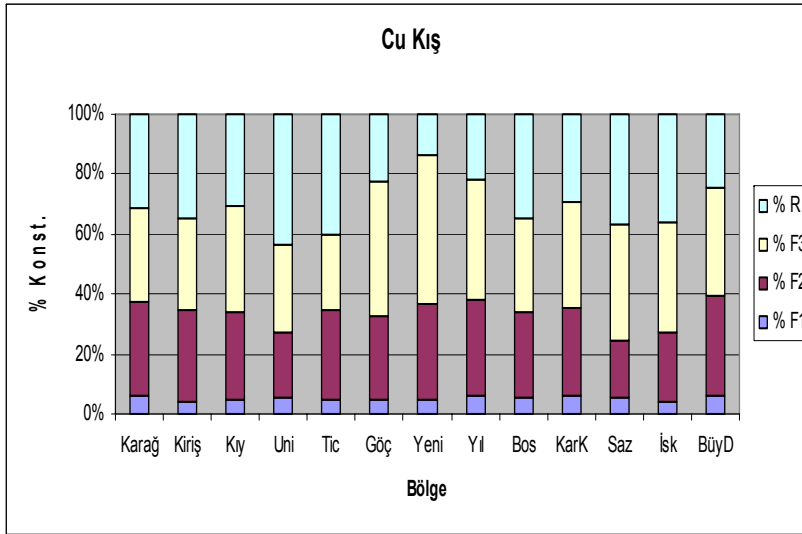
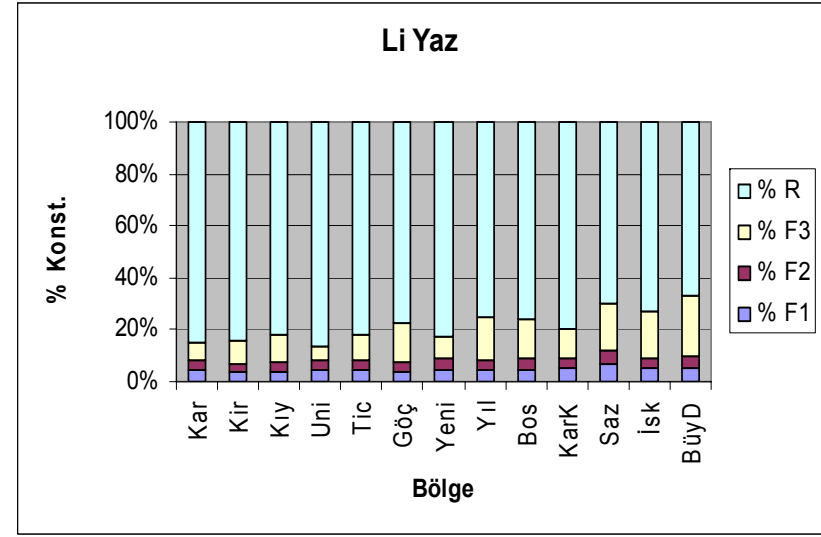
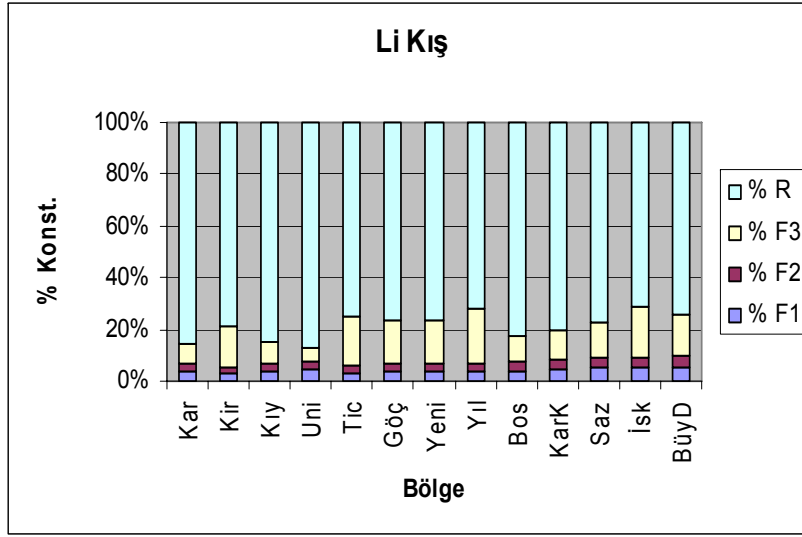




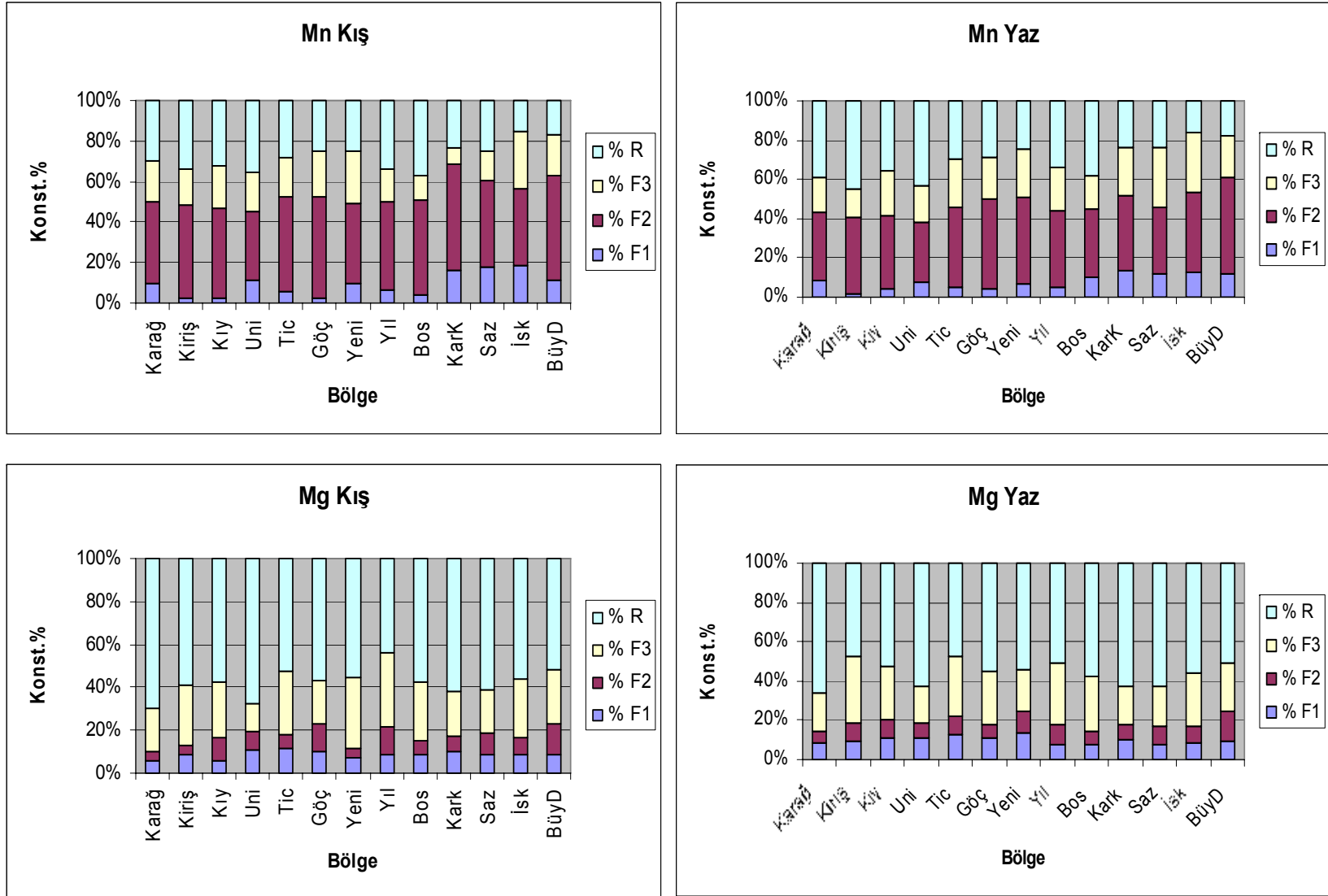
Şekil 8.4. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Zn ve Be elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları ( $n=57$ ).



Şekil 8.5. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Pb ve Fe elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları ( $n=57$ ).



Şekil 8.6. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Li ve Cu elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları (n=57).



Şekil 8.7. BCR yöntemi kullanılarak topraklarda bulunan Mn ve Mg elementlerinin bölgelere göre mevsimsel fraksiyonları ( $n=57$ ).

Artakalan (R) hariç ilk üç fraksiyon göz önüne alındığında birinci fraksiyonda (F1) en yüksek konsantrasyonun Cd metalinde gözlenmiştir. Tablo 7.8-7.19'daki sonuçlara göre indirgenebilir fraksiyonundaki (F2) en yüksek metal konsantrasyonu Mn, Cu, Co, Pb olarak bulunmuştur. Benzer olarak, oksitleyici fraksiyonda (F3) en yüksek miktarlar Cr, Ni, Zn, Fe, Li, Mg ve Be metalleri için gözlenmiştir.

**Tablo 8.1.** Dünya topraklarında ve bu çalışma ile bulunan ortalama, aralık ve maksimum izin verilebilir limit metal miktarları

Element	Aralık(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Ortalama (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	Dünya toprakları (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a,*</sup>	Maksimum İzin verilebilir limit (M.A.L.) <sup>c</sup>
Be	0.7-2.1	1.2	0.04-4.97*	-
Cd	1.1-2.8	1.8	0.06	3
Cr	27.1-62.3	42.2	20-200	100
Co	19.4-48.5	30.0	10-40	50
Pb	51.6-87.8	61.0	10-67*	100
Ni	26-80.7	42.9	40	50
Zn	74.3-185.4	117.1	10-300	300
Mn	579.2-1216.5	755.9	12-8423*	-
Li	15.3-32.0	22.9	0.7-100*	-
Cu	33.7-94.7	60.5	20	100
Fe (mg g <sup>-1</sup> )	15.5-30.4	21	-	-
Mg (mg g <sup>-1</sup> )	0.9-4.5	2.5	-	-

<sup>a</sup> He vd 2005

\* Kabata-Pendias ve Pendias, 2001

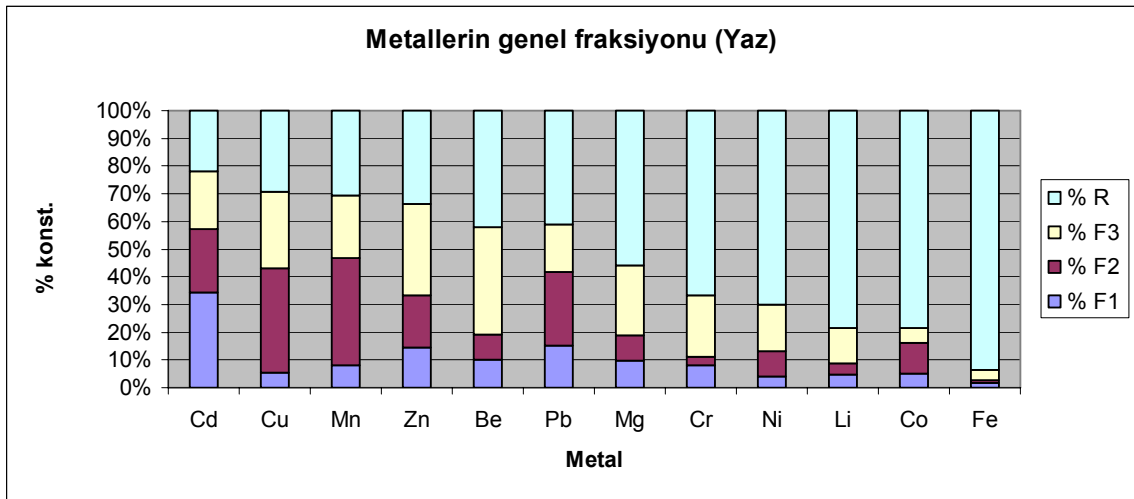
<sup>b</sup> Bu çalışma ile bulunan ortalama metal değerleri

<sup>c</sup> European Soil Bureau Research Report No:4

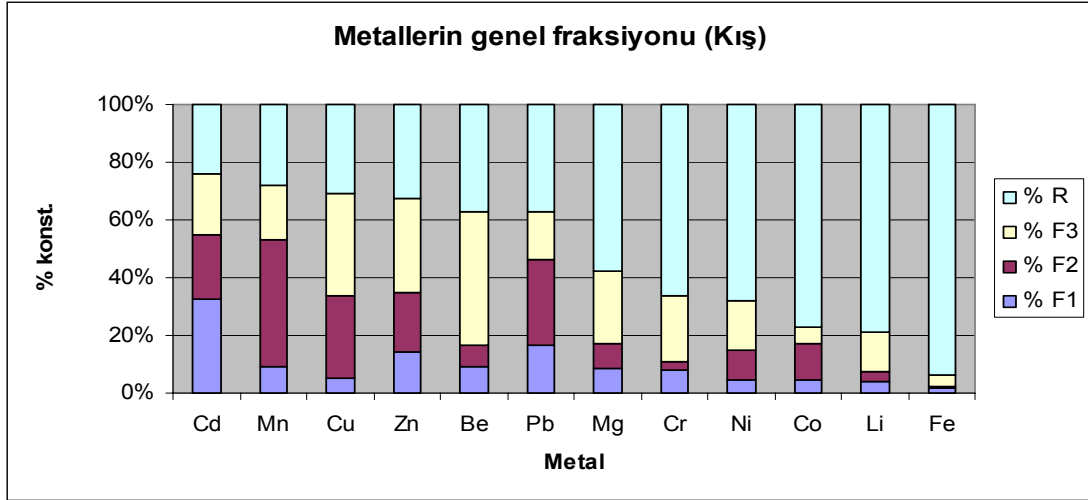
Ortalama Pb, Cd, Cu ve Ni konsantrasyon miktarları 61 mg kg<sup>-1</sup>, 1.8 mg kg<sup>-1</sup>, 60.5 mg kg<sup>-1</sup> ve 42.9 mg kg<sup>-1</sup> dünya toprakları ortalaması ile karşılaştırıldığında yüksek olduğu görülmüştür. Kurşun konsantrasyonu Yeniimaret ve Bosnada yaz ve kış mevsimlerinde dünya toprakları değerlerine göre fazla, fakat maksimum izin verilebilir limiti

geçmemektedir. Kirişhane bölgesinde ise yaz mevsiminde kurşun konsantrasyonunda artış görülmektedir. Kurşun miktarındaki bu fazlalık Yeniimaret bölgesinin Edirne çöp döküm yerine yakın olmasından, Bosnanın Meriç nehrin taşıp su altında kalması ve köprü tamirat çalışmaları sırasında trafiğe maruz kalmasından kaynaklanabilir. Nikeldeki kirlilik Kirişhane, Ticaret, Yeniimaret ve Yıldırım bölgelerinde görülmektedir. Kirişhane, Ticaret ve Yıldırım bölgelerinden alınan topraklar anayol güzergahı üzerinde olduğundan dolayı trafik yoğunudur. Yeniimaret ise yukarıda belirtildiği gibi çöp toplama bölgesine yakındır. Kadmiyum ve bakır konsantrasyonu ise tüm bölgelerde dünya toprakları ortalama değerleri üzerinde olduğu görülmüştür. Edirne ili ve çevresindeki topraklar bu dört metal ile insan tarafından meydana gelen kirlenmeler, gübreler, trafik, aerosol, katı atıklar, kömür yanmaları, atık su kullanımı, vs gibi dış etkilere kirlendiği görülmektedir.

Topraklarda mobiliteyi belirleyen ilk üç fraksiyon toplamıdır (F1, F2 ve F3). Tüm topraklar için (yaz ve kış mevsimi için) BCR Ardışık ekstraksiyon yönteminin F1, F2 ve F3 fraksiyon yüzdelere göre oranları aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



**Şekil 8.8** Edirne bölgesi topraklarında Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elementlerin genel fraksiyonu (Yaz) ( $n=57$ ).



**Şekil 8.9** Edirne bölgesi topraklarında Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak elementlerin genel fraksiyonu (Kış) ( $n=57$ ).

İlk üç fraksiyonun toplamına dayanan metallerin mobilite (%) sıralaması yaz ve kış mevsimi olmak üzere aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

Yaz: Cd>Cu>Mn>Zn>Be>Pb>Mg>Cr>Ni>Li>Co>Fe

Kış: Cd>Mn>Cu>Zn>Be>Pb>Mg>Cr>Ni>Co>Li>Fe dir

Cd, Cu, Mn, Zn, ve Pb' nun mobilitesi insan tarafından meydana gelen kısmen zayıf bağlı şekilde bulunan metalleri göstermektedir (Kabala ve Singh 2001). Artakalan fraksiyonda yüksek miktarda Mg, Cr, Ni, Li, Co ve Fe bulunmuştur. Bu metaller toprağın artakalan katı toprak fazı ile ilişkilidir. Özellikle Fe için artakalan fraksiyondaki yüksek miktar bu metalin minerallere çok kuvvetli bağlandığını göstermektedir. Ardışık ekstraksiyon yönteminin ilk üç fraksiyonu göz önüne alındığında; ilk fraksiyonda,

*Değişebilir ve asitte çözünebilir fraksiyonda:* en yüksek oranın Cd için bulunmuştur. Bu fraksiyonda ki metal konsantrasyonundaki artış, asidik şartlarda çevreye bırakılan metallerin miktarını göstermektedir. Değişebilir-asitte çözünür fraksiyon özellikle çevreye olan zararlı etkileri göstermektedir (Usero vd 1998). Bu fraksiyondaki Cd oldukça mobildir ve bitki tarafından kolayca alınabilmektedir (Tokaloğlu, vd 2006). Yapılan çalışmada bu fraksiyonda bulunan Cd miktarı yaz ve kış için % 37.5 ve 36.7 olarak bulunmuştur.

*İndirgenabilir fraksiyon:* Fe ve Mn oksitlere bağlı indirgenebilir şartlarda açığa çıkan metal miktarlarını göstermektedir (Panda vd 1995). Bu çalışmada bu fraksiyondaki en yüksek konsantrasyonlar yaz için Cu (%37.7), Mn (%38.8) ve Pb (%29.4) olarak ve kış için ise Co (%12.2), Mn (44.3) ve Pb (% 35.4) olarak bulunmuştur. Manganın özellikle kontamine topraklarda indirgenebilir fraksiyona bağlı olduğu Pueyo ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Pueyo vd 2003). Fe/Mn oksitlerle adsorpsiyon topraklardaki Cu miktarını kontrol eder. Fe/Mn oksitlerin geniş yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle Cu, Fe-oksitlerdeki  $Fe^{2+}$  ile yer değiştirir (Banerjee 2003).

*Oksitleyici fraksiyon:* oksitleyici şartlarda çevreye bırakılan organik maddeye bağlı ve/veya metal sulfit şeklindeki metalleri göstermektedir. Bu çalışmada yaz için Zn (%33.7), Be(%38.7), Mg (%25.2), Cr(%22.4), Ni (%16.7), Li (%12.9) ve Co (%11.2) olarak ve kış için Cu (% 35.9), Zn (%32.8), Be(%45.8), Mg (%24.9), Cr(%22.9), Ni (%17.5) ve Li (%13.8) olarak bulunmuştur. Bazı çalışmalarda oksidasyon yüzünden Cu ve Zn'nin çözünürlüğünün arttığı yazılmıştır.(Johnson vd 1996).

*Artakalan fraksiyon:* Bu fraksiyondaki metaller minerallerin kristal yapısına kuvvetlice bağlıdır. Bu metalleri bu fraksiyondan ayırmak kolay değildir. Ardışık ekstraksiyon yöntemi BCR ile artakalan fraksiyon kral suyu ile ekstrakte edilmiştir. Bu çalışmada bu fraksiyonda bulunan metaller yaz için Fe, Co, Li, Ni, Cr, Mg, Pb, Be, Zn, Mn, Cu ve Cd için sırası ile % 93.6, 78.6, 78.5, 70.2, 66.5, 55.8, 45.7, 42, 33.6, 36, 29.4, ve 24.1 olarak ve kış için de Fe, Li, Co, Ni ,Cr, Mg, Pb, Be, Zn, Cu, Mn ve Cd için sırası ile % 93.7, 78.7, 77, 67.9, 66.3, 58.7, 44.4, 37.3, 32.5, 30.6, 27.8 ve 27.2 olarak bulunmuştur.

Yaz ve kış mevsimine göre farklılıklar metallerin kimyasal doğasına bağlıdır. Metallerin çözünürlüğü pH'a, redoks potansiyele ve kompleksleştirici reaktiflerin konsantrasyonuna, organik madde miktarına ve iyonik kuvvete bağlıdır (Long vd 2009).

#### **8.4. Buğday**

Buğdaylardaki metal konsantrasyonları Tablo 7.20'de verilmiştir. Berilyum gözlenebilir limitinin altında olduğu için sonuç alınamamıştır.



**Tablo 8.2.** Buğday numunelerinde bulunan metallerin ortalama ve maksimum izin verilebilir limit miktarları

Element	Aralık(mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Ortalama (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Maksimum İzin verilebilir limit (M.A.L.) <sup>b</sup>	BCF <sup>c</sup>
Be	-	-	-	-
Cd	-	-	0.20	0.009
Cr	2.03-0.26	0.68	0.20	0.016
Co	0.10-0.67	0.39	-	0.013
Pb	0.145-0.256	0.12	0.43	0.002
Ni	0.023-0.52	0.25	1.63	0.0058
Zn	3.067-11.95	5.95	27.4	0.051
Mn	4.82-16.39	8.80	2.0	0.012
Li	0.51-0.56	0.54	-	0.024
Cu	0.76-3.21	1.40	3.0	0.023
Fe	8.61-19.02	11.56	20.0	0.00055
Mg	222.83-365.97	270.36	-	0.108

<sup>a</sup> Bu çalışma ile bulunan aralık ve ortalama metal değerleri

<sup>b</sup> FAO/WHO, 1984

<sup>c</sup> Huang vd 2008

Tablo 8.2'den görüldüğü gibi buğday numunelerinde Cr ve Mn hariç diğer metaller maksimum izin verilebilir limitlerdedir. Buğdaylardaki yüksek Cr ve Mn konsantrasyonları bazı bölgelerdeki topraklarda metal miktarlarının yüksek olduğunu göstermektedir.

BCF (Biokonsantrasyon Faktörü) çevre kontaminasyonlarında sık kullanılan genel bir parametredir.(Sjöström vd 2008). BCF, buğday tanelerindeki metal konsantrasyonlarının topraktaki metal konsantrasyonuna oranıdır:

$$BCF=C_p/C_s$$

C<sub>p</sub>=buğdaydaki metal konsantrasyonu

C<sub>s</sub>=topraktaki metal konsantrasyonu

Yapılan çalışmada buğday numunelerindeki metallerin BCF değerlerini sıralayacak olusak:

Zn>Cu>Cr>Co>Mn>Cd>Ni>Pb

Bitkiler için gerekli besi mikro elementlerinden Cu ve Zn buğday tanelerinde çok bulunur. Cu ve Zn miktarları yüksek olmasına rağmen MAL limitleri üzerinde değildir. Zn' nin bu yüksek konsantrasyonu toprak ve topraktan buğdaya geçen BCF'nin yüksek değeri ile ilgilidir (0.051). Bakırın BCF değeri ise çinkodan daha düşüktür (0.023). Buğdaylardaki yüksek Cr ve Mn konsantrasyonları ise çevresel faktörlerden kaynaklanmaktadır (Liu vd 2005a). Cd' nin BCF'si Ni ve Pb' dan fazla olduğu görülmektedir. Cd uzun vadede insan sağlığı açısından son derece toksik ve mobilitesi yüksek bir metaldir (Nordberg, 1996; de Burbure vd 2006).

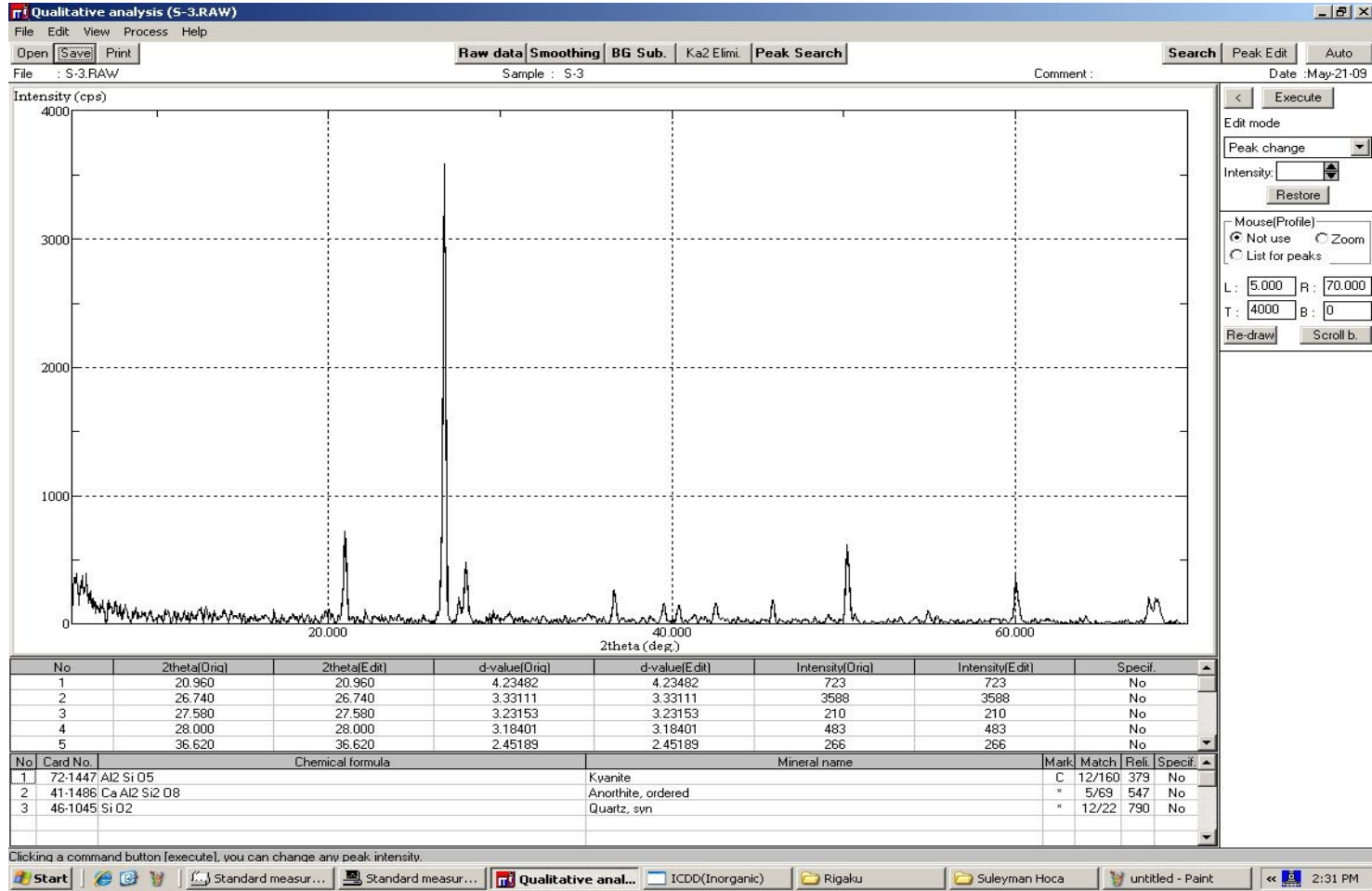
#### **8.5. Bazı Toprak Numunelerindeki Major Element Bileşenleri**

Bazı toprak numunelerindeki major oksit bileşenlerin XRF ile elde edilen sonuçları Tablo 8.3`de verilmiştir.

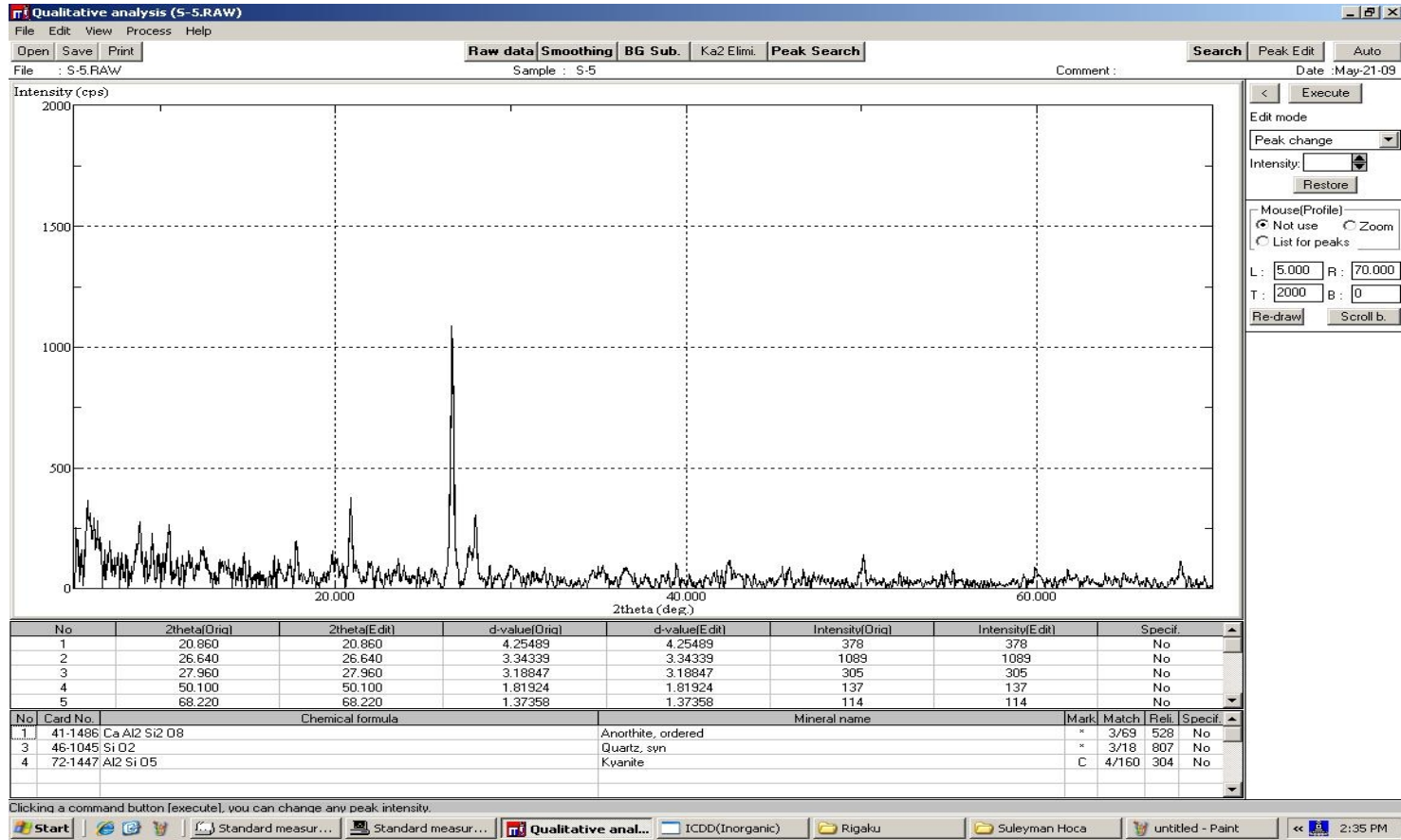
Toprak numunelerindeki jeokimyasal fazların bileşenleri hakkında bilgi XRD analizi ile elde edilmiştir. Eser/minor bileşenlerin analizindeki eksiklik nedeniyle XRD tekniğiyle sadece major kristal fazlar aydınlatılabilir. Bazı toprak numunelerinin XRD sonuçları şekil 8.10-8.14`de verilmiştir.

**Tablo 8.3.** Bazı toprak numunelerinin XRF ile elde edilen major bileşenlerin oksit cinsinden konsantrasyonları (% kütle)

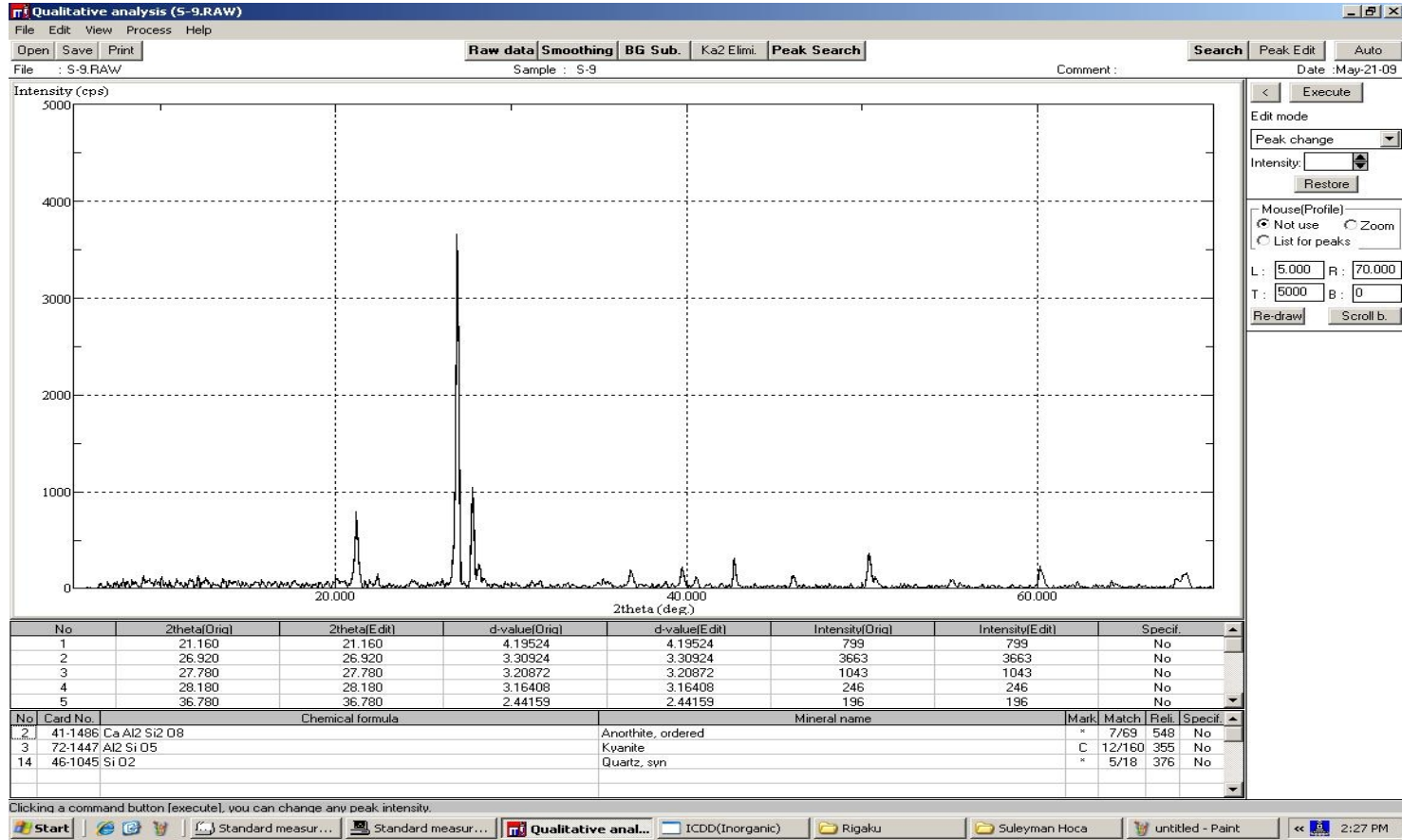
Numune	Major bileşenler															
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO <sub>2</sub>	BaO	NiO
Sazlıdere	1.12	1.24	17.63	69.91	0.14	0.11	0.05	2.49	2.02	0.84	0.05	0.12	4.17	0.004	0.06	0.01
Kirişhane	0.11	3.22	21.39	57.35	0.34	0.22	0.04	3.69	3.21	1.01	0.03	0.21	8.06	0.02	0.09	0.01
Göçmen	0.82	1.71	20.76	64.85	0.30	0.14	0.04	2.85	2.29	0.73	0.04	0.12	5.26	0.02	0.08	0.01
Bosna	1.85	2.87	17.67	60.81	0.86	0.23	0.03	3.73	4.97	0.81	0.04	0.18	5.81	0.03	0.10	0.01
Üniversite	1.42	0.85	16.73	72.05	0.18	0.31	0.06	3.49	1.07	0.65	0.03	0.12	2.96	0.03	0.07	0.01



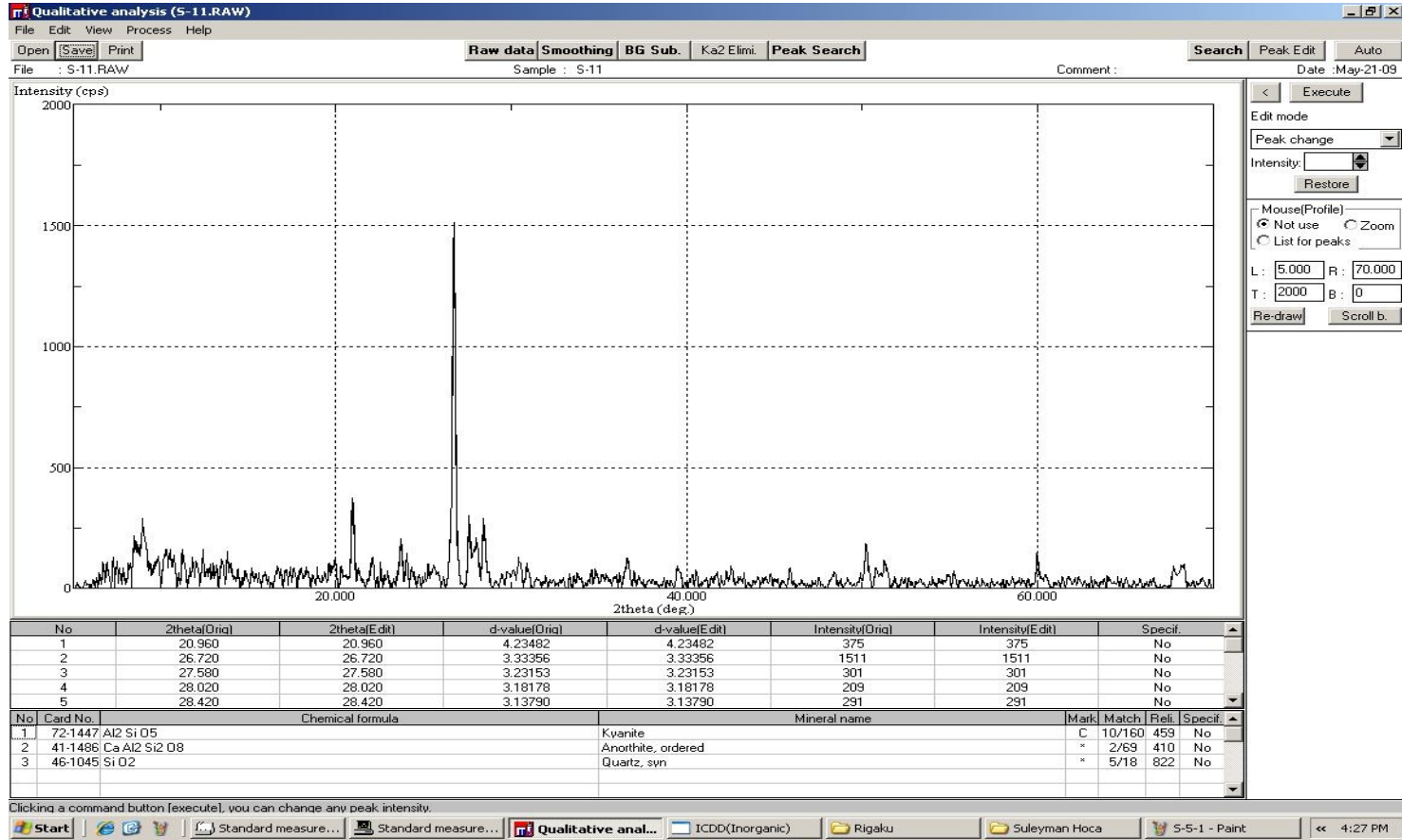
Şekil 8.10. Sazlıdere Köyü toprak numunesine ait XRD spektrumu



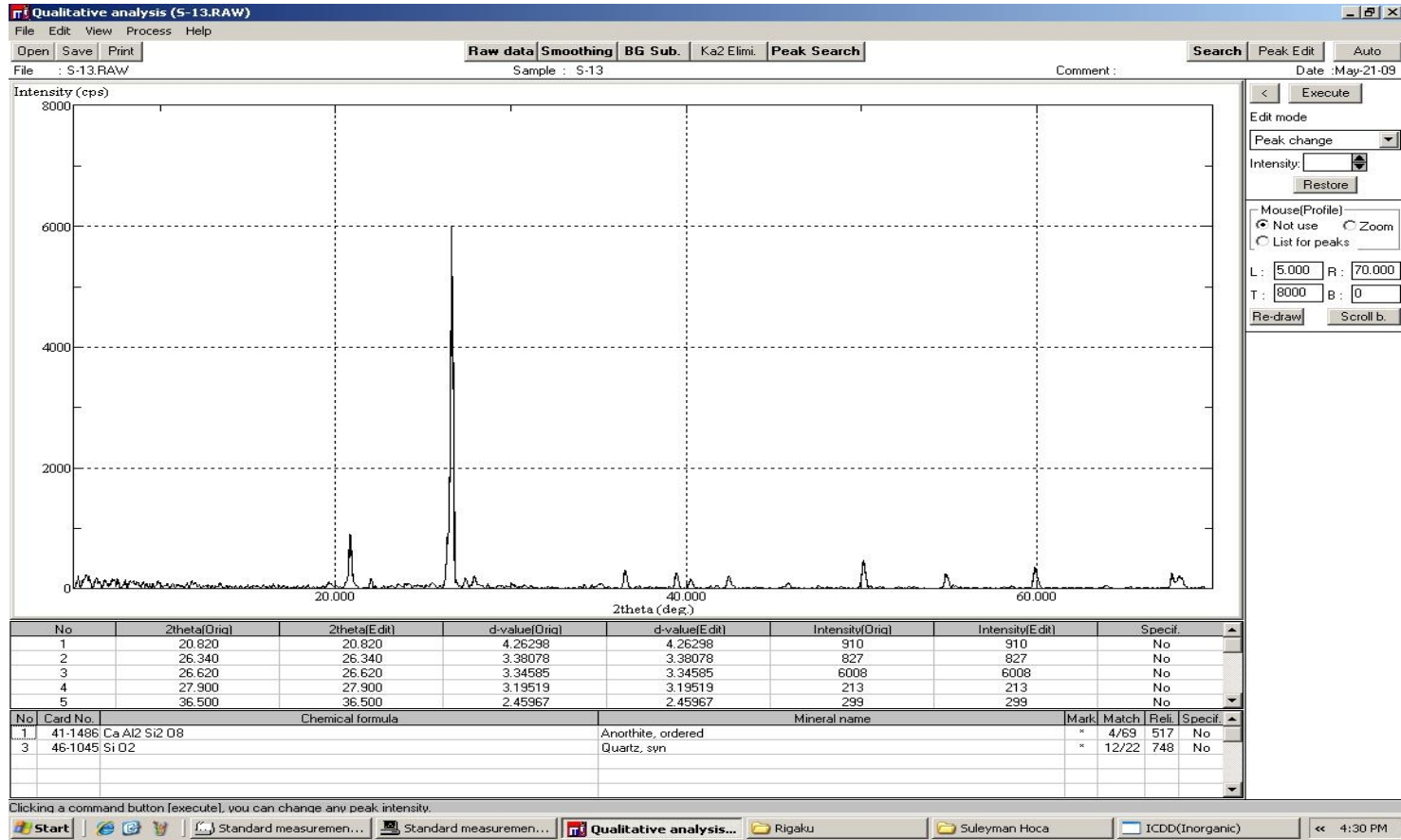
Şekil 8.11. Kirişhane toprak numunesine ait XRD spektrumu



Şekil 8.12. Göçmen evleri toprak numunesine ait XRD spektrumu



Şekil 8.13. Bosna köyü toprak numunesine ait XRD spektrumu



Şekil 8.14. Üniversite toprak numunesine ait XRD spektrumu



**KAYNAKLAR**

Abd-Elfattah, A., Wada, K., (1981), "Adsorption of Pb, Cu, Zn, Co, and Cd by soils that differ in cation exchange materials", *J. Soil Sci.*, 32, 271-283.

Abumaizar, R.J., Smith, E.H., (1999), "Heavy metal contaminants removal by soil washing", *J. Hazard. Mater. B* 70, 71-86.

Ahumada, I., Escudero, P., Ascar, L., (2004), "Extractability of arsenic, copper and lead in soils of a mining and agricultural zone in central Chile", *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 35, 11-12.

Anawar, H.M., Garcia-Sanchez, A. and Santa Regina, I. (2007), "Evaluation of various chemical extraction methods to estimate plant-available arsenic in mine soils", *Chemosphere*, 70, 1459-1467.

Banerjee, A.D.K. (2003), "Heavy metal levels and soil phase speciation in street dusts of Delhi, India", *Environ. Pollut.*, 123, 95-105.

Bech, J., Tume, P., Longan, L., Reverter, F., Bech, J., Tume, L., Tempio, M., (2008), "Concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Al, and Fe in soils of Manresa, NE Spain", *Environmental Monitoring and Assessment*, 145, 257-266.

Bermond, A.P., Eustache, S., (1993), "Hydroxylamine extraction of trace-metals in soils – kinetic aspects", *Environmental Technology*, 14, 359-365.

Boşgelmez, A., Boşgelmez, İ.İ., Savaşçı, S., Paslı, N., (2001), "Ekoloji-II toprak", ISBN:975-96377-0-7, Ankara.

Chao, T.T., (1972), "Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride", *Soil Science Society of America Proceedings*, 36, 764-768.

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, 77-86.

Dahlin, C.L., Williamson, C.A., Keith, Collins, W., Dahlin, D.C., (2002), "Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils", *Environ. Forensics*, 3, 191-201.

Das A.K., Chakraborty R., Cervera M.L., Delaguardia M., (1995), "Metal speciation in solid matrices", *Talanta*, 42, 1007-1030.

De Boedt, M.F.,(1991), "Application of the sorption theory to eliminate heavy metals from waste waters and contaminated soils" In: G.H. Bolt, M.F. De Boedt, M.H.B. Hayes, and M.B. McBride, Eds. *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. NATO-ASI series E: Applied Sciences, Vol. 190. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 293-322.

De Burbure, C., Buchet, J.P., Leroyer, A., (2006), "Renal and neurologic affects of cadmium, lead, mercury and arsenic in children: evidence of early affects and multiple interactions at environmental exposure levels", *Environ. Health Perspect*, 114, 584-590.

Dermont, G., Bergeron, m., Mercier, G., Richer-Lafleche, M., (2008), "Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical Technologies and field applications", *J. of Hazardous Materials*, 152, 1-31.

Di Palma, L., Ferrantelli, P., (2005), "Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction", *J. Hazard. Mater. B.*, 122, 85-90.

Doner, H.E., (1986), "Chloride as a factor in motilities of Ni (II), Cu (II), and Cd (II) in soil", In: A.M. Elprince, Ed. *Chemistry of Soil Solutions*. Van Nostrand Reinhold Soil Science Series, New York, 290-293.

Ehsan, S., Prasher, S.O., Marshall, W.D., (2006), "A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil. II. Heavy metals", *J. Environ. Qual.* 35, 2084-2091.

EPA 12 Method 9081 Cation-Exchange Capacity Of Soils (Sodium Acetate)

Etler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Nechutny, Z., (2007), "Antimony availability in highky polluted soils and sediments-A comparison of single extractions", *Chemosphere*, 68, 455-463.

European Soil Bureau Research Report No:4, (1998), (Lacatusu, R. "Appraising levels of soil contamination and pollution with heavy metals, Research Institute for Soil Science and Agrochemistry, Bucharest Romania)

Fageria, N.K., Baligar, V.C., Clark, R.B., (2002), "Micronutrients in crop production", *Adv Agron*, 77, 185-268.

FAO/WHO, contaminants. In *Codex Alimentarius*, vol.XVII , Edition 1, FAO/WHO, Codex Alimentarius Comission, Rome, 1984.

Farrah, H., Pickering, W.F., (1993), "Factors influencing the potential mobility and bioavailability of metals in dried lake-sediments", *Chemical Speciation and Bioavailability*, 5, 81-96.

Ferrara, G., Brunetti, G., Senesi, N., Mondelli, D Ghezza, V.L., (2003), "Total and potentially phytotoxic trace metals in southeastern italian soils", *Food, Agriculture & Environment*, 1, 279-286

Filgueiras, A. V., Lavilla, I., Bendicho, C., (2002), "Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples", *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.

Forstner, U., (1993), "Metal speciation-general concepts and applications", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 5-23.

Freedman, B., Hutchinson, T.C., (1981), "Sources of metal and elemental contaminants of terrestrial environments" In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment*, vol. II. London and New Jersey, Applied Sci Publ, 35-94.

Gijman, A.J., (1990), "Rhizosphere pH along different root zones of Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesii*) as affected by source of nitrogen", *Plant soil*, 124, 161-167.

Gleyzes, C., Tellier, S., Sabrier R., Astruc, M., (2001), "Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions", *Environ. Technol.*, 22, 27-38.

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, 451-467.

Gobran, G.R., Clegg, S., Courchesne, F., (1999), "The rhizosphere and trace element acquisition in soils", In: Selim HM, Iskandar IK, editors. *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone*. Boca Raton, FL: Lewis Publ, 50-225.

Gommy, C., (1997), Ph. D. Thesis, Universite de Technologie de Compiegne, France, 1997.

Grimshaw, H.M., (1989), "Chemical Analysis of Ecological Materials" Blackwell Scientific Publications, Oxford, 7-45.

Gupta, A.K., Sinha, S., (2007), "Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. ( var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 149, 144-150.

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., (1990), "Hydrometallurgy in extraction process" Vol. 1, CRC Pres, Boca Raton, FL.

- Gupta, S.K., Aten, C., (1993), "Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils", *J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 25-46.
- Hall, G.E.M., Pelchat, P., (1999), "Comparability of results obtained by the use of different selective extraction schemes for the determination of element forms in soils", *Water Air and Soil Pollution*, 112, 41-53.
- Hammer D., Keller C., (2002), "Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants", *J. Environ. Qual.*, 31, 1561-1569.
- Harter, R.D., (1991), "Micronutrient adsorption-desorption reactions in soils" In: Luxmoore RJ, editor. *Micronutrients in agriculture*. Madison, WI:SSSA INC, 59-88.
- He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J., (2005), "Trace elements in agroecosystems and impact on the environment", *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19, 125-140.
- He, Z.L., Zhou, Q.X., Xie, Z.M., (1998), "Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil", Beijing: Chinese Environ Sci Pres.
- Hern, J.L., (1984), "Determination of total sulfur in plant materials using an automated sulfur analyzer", *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 15, 99-107.
- Huang, M., Zhou, S., Sun, B., Zhao, Q., (2008), "Heavy metals in wheat grain: assessment of potential health risk for inhabitants in Kunshan, China", *Science of the Total Environment*, 405, 54-61.
- International Standard Organization (1995), *Soil quality. Extraction of trace elements soluble in Aqua Regia*, ISO 11466.
- Isoyama, M., Wada, S.I., (2007), "Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophonic soil", *J. Hazard. Mater.*, 143, 636-642.
- Jiang, L.Y., Yang, X.E., He, Z.L., (2004), "Growth response and phytoextraction of copper at different levels in soils by *Elsholtzia splendens*", *Chemosphere*, 55, 87-1179.
- Johnson, C.A., Kersten, M., Ziegler, F., Moor, H.C., (1996), "Leaching behaviour and solubility-controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash", *Waste Manage*, 16, 129-143.
- Kabala, C., Singh B.R., (2001). "Fraction and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter", *J. environ. Qual.*, 30, 485-492.

Kabata-Pendias ve Pendias, H., (2001), "Trace elements in soils and plants," *CRC Pres New York*, 1, 30.

Kashem, M. A., Singh, B.R., Kondo, T., Imamul hug, S.M., Kawai, S., (2007), "Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils", *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 4, 169-176.

Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., Rowland, A.P., (1997), "Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake", *Analyst*, 122, 89-100.

Ko, I.W., Lee, C.H., Lee, K.P., Lee, S.W., Kim, K.W., (2006), "Remediation of soil contaminated with arsenic, zinc, and nickel by pilot-scale soil washing", *Environ. Prog.* 25, 39-48.

Ko, I., Chang, Y.Y., Lee, C.H., Kim, K.W., (2005), "Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As,Zn and Ni using the BCR three-step sequential extraction", *J. Hazard. Mater.*,127, 1-13.

Kuo, S., Lai, M.S., Lin, C.W., (2006), "Influence of solution acidity and CaCl<sub>2</sub> concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils", *Environ. Pollut.* 144, 918-925.

Lahoda, E.J., Grant, D.C., (1993), "Method and apparatus for cleaning contaminated particulate material" U.S. Patent 5, 268, 128.

Legret, M., (1993), "Speciation of heavy-metals in sewage-sludge and sludge-amended soil", *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 161-165.

Li, H.L., Han, Y., Cai, Z.c., (2003), "Nitrogen mineralization in paddy soils of the Taihu region of China under anaerobic conditions: dynamics and model fitting", *Geoderma*, 115, 161-175.

Lin, H.K., Man, X.D., Walsh, D.E., (2001), "Lead removal via soil washing and leaching", *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 53, 22-25.

Lim, T.T., Chui, P.C., Goh, K.H., (2005), "Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil", *Chemosphere*, 58, 1031-1040.

Lim, T.T., Tay, J.H., Wang, J.Y., (2004), "Chelating-agent-enchanted heavy metal extraction from a contaminated acidic soil", *J. Environ. Eng.* 130, 59-66.

Liu, Y.B., Bai, Y.R., Cheng, Z.G., Yu, H.X., Zuo, Y.H., (2005a), "Research on circular industrial development planning in Kunshan", *Environ. Prot. Sci.* 30, 55-58.

- Lindsay, W.L., (1979), "Chemical equilibria in soils", John Wiley and Sons. NY.
- Long, Y.Y., Hu, L.F., Fang, C.R., Wu, Y.Y., Shen, D.S., (2009), "An evaluation of the modified BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility of copper and zinc in MSW", *Microchemical Journal*, 91, 1-5.
- MacCarthy, P., (1991), "Complexation of metal ions by humic substances: Fundamental considerations", In: G.H. Bolt, M.F. De Boodt, M.H.B. Hayes, and M.B. McBride, Eds. *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. NATO-ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 190. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 469-489.
- Madejon, E., Perez de Mora, A., Felipe, E., Burgos, B., Cabrera, F., (2005), "Soil amendments reduce trace elements solubility in a contaminated soil and allow regrowth of natural vegetation",
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A., (1997), "Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 342, 91-112.
- Martínez-Villegas, N., Flores-Ve'lez, L.Ma., Domínguez, O., (2004), "Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in Me'xico", *Chemosphere*, 1537-1542.
- McBride, M.B., (1994), "Ion Exchange" In *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 63-118.
- McBride, M.B., (2004), "Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application", *Commun Soil Sci Plant Anal*, 35, 35-517.
- Meers, E., Samson, R., Tack, F.M.G., Ruttens, A., Vandegheuchte, M., Vangronsveld, J., Verloo, M.G., (2007), "Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*", *Environmental and Experimental Botany*, 60, 385-396.
- Mingorance, MD., Barahona, E., Fernandez-Galvez, J., (2007), "Guidelines for improving organic carbon recovery by the wet oxidation method", *Chemosphere*, 68, 409-413.
- Morari, F., Lugato, E., Giardini, L., (2008), "Olsen phosphorus, exchangeable cations and salinity in two long-term experiments of north-eastern Italy and assessment of soil quality evolution", *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 124, 85-96.
- Mortvedt, J.J., Beaton, J.D., (1995), "Heavy metal and radionuclide contaminants in phosphate fertilizers", In: Tiessen H, editor. *Phosphorus in global environment: transfer, cycles and management*. New York: Wiley, 93-106.

- Mossop, K.F., Davidson, C.M., (2003), "Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soil and sediments", 478, 111-118.
- Moutsatsou, A., Gregou, M., Matsas, D., Protonotarios, V., (2006), "Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities", *Chemosphere*, 63, 1632-1640.
- Nardi, E.P., Evangelista, F.S., Tormen, L., SaintPierre, T.D., Souza, S.S., Barbosa, F., (2009), "The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples", *Food Chemistry*, 112, 727-732.
- Nedwed, T., Clifford, D.A., (2000), "Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions", *Environ. Prog.* 19, 197-206.
- Neel, C., Soubrand-Colin, M., Piquet-Pissaloux, A., Bril, H., (2007), "Mobility and bioavailability of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a basaltic grassland: Comparison of selective extractions with quantitative approaches at different scales", *Applied Geochemistry*, 22, 724-735.
- Nirel, P., Thomas, A.J., and Martin, J.M., (1986), "Speciation of fission activation products", ed. Bulman, R. A., and Cooper, J.R., Elsevier Applied Science, London, 19-26.
- Nodberg, G.F., (1996), "Current issues in low-dose cadmium toxicology; nephrotoxicity and carcinogenicity", *Environ. Sci.*, 4, 133-147.
- Norvell, W.A., (1991), "Reactions of metal chelates in soils and nutrient solutions", In: J.J. Morvedt, F.R. Cox, L.M. Shuman, R.M. Welch, S.H. Mickelson and R.J. Luxmoore, Eds. *Micronutrient in Agriculture*, 2nd Ed. SSSA, Madison, WI, USA, 187-227.
- Oughton, D. H., and Salbu, B., (1994), "Nordic Radioecology: the Transfer of Radionuclides Through Nordic Ecosystems to Man", Elsevier, Oxford, 165-184.
- Panda, D., Subramanian, V., Panigrahy, R.C., (1995), "Geochemical fractionation of heavy metals in Chilka lake (east coast of India)-A tropical coastal lagoon", *Environ. Geol.*, 26, 199-210.
- Papassiopi, N., Tambouris, S., (1999), "Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching", *Water Air Soil Pollut.*, 109, 1-16.
- Peters, R.W., (1999), "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils", *J. Hazard. Mater.*, 66, 151-210.

Pueyo, M., Sastre, J., Hernandez, E., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauter, (2003), G., "Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction", *J. Environ. Qual.*, 32, 2054-2066).

Raison, R.J., McGarity, J.W., (1980), "Some effects of plant ash on the properties of soils and aqueous suspensions", *Plant and Soil*, 55, 339-352.

Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez Sanchez, J.F., (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 Pollut.*, 189, 291-333.

Rauret, G., (1998), "Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment", *Talanta*, 46, 449-455.

Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C.M., Ure, A.M., Quevauviller, Ph., (1999), "Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials", *Journal of Environmental Monitoring* 1, 57-61.

Reddy, K.R., Chinthamreddy, S., (2000), "Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils", *Soil Sediment Contam.* 9, 449-462.

Sağlam, T., Bahtiyar, M., Cangir C., Tok, H. A., (1993), "Toprak Bilimi," *Trakya Üniversitesi Tekirdağ Ziraat Fakültesi*, 1, 2-3, 17-23.

Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R.P., Davidson, C.M., (1999), "Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure", *Analytica Chimica Acta*, 382, 317-327.

Schachtschabel, P., Blume, H.P., Brümmer, G., Hartge, K.H., Schwertman, U., (1993), "Toprak Bilimi", *Çukurova Ziraat Fakültesi, Genel Yayın No:73*.

Shuman, L.M., (1982), "Separating soil iron- and manganese oxide fractions for microelement analysis", *Soil Science Society of America Journal*, 46, 1099-1102.

Shuman, L. M., (1979), "Zinc, manganese, and copper in soil fractions", *Soil Sci.*, 127, 10-17.

Shumann, L.M.,(1991), "Chemical forms of micronutrients in soils", In: Luxmoore RJ, editor. *Micronutrients in agriculture*. Madison, WI:SSSA Inc, 44-114. ).

Silverstone, S.E., Harwood, R.R. Franco-Vizcaino, E., Allen, J., Nelson, M., (1999), "Soil in the agricultural area of Biosphere 2 (1991-1993)", *Ecological Engineering*, 13, 179-188.



Sjöström, A.E., Collins, C.D., Smith, S.R., Shaw, G., (2008), "Degradation and plant uptake of nonylphenol (NP) and nonlyphenol-12-ethoxylate (NP12EO) in four contrasting agricultural soils", *Environmental Pollution*.

Skoog D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., "Enstrümental Analiz İlkeleri", Çeviri Editörü: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz, H, Bilim Yayıncılık, ISBN: 975-556-041-6.

Sonmez, S., Buyuktas, D., Okturen, F., Citak S., (2008), "Assessment of different soil to water ratios (1:1, 1:2.5, 1:5) in soil salinity studies", *Geoderma*, 144, 361-369.

Soumare, M., Tack, F.M.G., Verloo, M.G., (2003), "Characterisation of Malian and Belgian solid waste composts with respect to fertility and suitability for land application", *Waste Management* 23, 517-522.

Sposito, G., (1984), "The surface chemistry of soils" Oxford University Pres, New York.

Stone, M., Droppo, I.G., (1996), "Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada", *Environmental Pollution*, 93, 353-362.

Sun, B., Zhao, F.J., Lomb., E., McGrath, S.P.,(2001), "Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA", *Environ, Pollut.*, 113, 111-120.

Tampouris, S., Papassiopi, N., Paspaliaris, I., (2001), "Removal contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques", *J. Hazard. Mater.*, 84, 297-319.

Tan, K.H., (1998), "Principle of soil chemistry" Marcell Dekker, Inc., New York.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., (1979), "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals", *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

Thornton, I., (1981), "Geochemical aspects of the distribution and forms of heavy metals in soils" In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment*, vol. II. . London New Jersey: Applied Sci Publ, 1-34.

Tiedemann, A.R., Anderson, T.D., (2005), "Rapid analysis of total sulphur in soils and plant material", *Plant and Soil*, 35, 197-200.

Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L., (2000), "Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure", *Analytica Chimica Acta*, 413, 33-40.

- Tokalioğlu, Ş., Kartal, Ş., Gültekin, A., (2006), "Investigation of heavy-metal uptake by vegetables growing in contaminated soils using the modified BCR sequential method", *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 86, 417-430.
- Ure, M.A., (1991), "Trace-element speciation in soils, soil extracts and solutions", *Mikrochim. Acta*, 2, 49-57.
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., Gracia, I., (1998), "Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments", *Environ. Int.*, 24, 487-496.
- Valsecchi, G., Gigliotti, C., Farini, A., (1995), "Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals", *Biol Fertil Soils*, 20, 9-253.
- Venditti, D., Durecu, S., Bertelin, J., (2000), "A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A. Chemical and physical properties of metals and leaching ability" *Arc. Enviro. Contam. Toxicol.* 38, 411-420.
- Wang X.S., Qin Young., (2007), "Leaching Characteristics of heavy metals and As from two urban roadside soils" *Environ. Monit. Assess*, 132, 83-92.
- Wasay, S.A., Parker, W.J., Van Geel, P.J., (2001), "Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes", *Can. J. Civil Eng.*, 28, 349-354.
- Webber, J., (1981), "Trace metals in agriculture" In: Lepp NW, editor. *Effect of heavy metal pollution on plants: Metals in the environment*, vol. II. London New Jersey: Applied Sci Publ, 84-159.
- Wild, A., (1993), "Soils and the environment: an introduction" Cambridge University Press Cambridge.
- Wilkins, B.T., Green, N., Stewart, S.P., Major, R.O., and Dodd, N.J., (1985), "Seminar on the behavior of radionuclides in estuaries", Council for the European Community, Luxembourg, 55-70.
- Winegardner, D.L., (1996), "An introduction to soils for environmental Professional", CRC Lewis Publishers Boca Raton.
- Yang, Y.A., Yang, X.E., (2000), "Micronutrient in sustainable agriculture", In: Wu QL, editor. *Micronutrients and biohealth*. Guizhou, China: Guizhou Sci Technol Pres, 34-120.
- Yang, X.E., Ye, H.B., Long, X.X., He, B., He, Z.L., Stoffella, P.J., Calvert, D.V., (2004), "Uptake and accumulation of cadmium and zinc by *Sedum alfredii* Hance at different Cd/Zn supply levels", *J Plant Nutr*, 27, 77-1963.

Xie, Z.M., Lu, S.G., (2000), "Trace elements and environmental quality", In: Wu QI, editor. Micronutrients and biohealth. Guiyan, China: Guizhou Sci Technol Pres, 16-208.

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Edirne`de doğdum. İlköğretimimi Kadripaşa İlkokulu`nda, Orta Öğretimimi Atatürk Ortaokulu ve Lise öğrenimimi Edirne Anadolu Öğretmen Lisesi`nde tamamladıktan sonra 1995 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım. 1999 yılında mezun oldum. 2000 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı`nda Yüksek Lisansa, 2004 yılında doktora eğitimime başladım. 2001 yılından itibaren Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.