



Bitkilerde Ağır Metal Hiperakümüasyonu ve Fitoremediasyon

Ali DOĞRU^{1,*} , Hüseyin ALTUNDAĞ² , M. Şahin DÜNDAR²

¹Sakarya Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Biyoloji Böl., Esentepe kampüsü, Sakarya.

²Sakarya Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Kimya Böl., Esentepe kampüsü, Sakarya.

Özet

Hiperakümülatör bitkiler çeşitli ağır metalleri toprak üstü organlarında aşırı miktarda biriktiren ancak bundan olumsuz etkilenmeyen bitki türleridir. Hiperakümülatörlerin diğer bitki türlerinden farkı yüksek hızda ağır metal alınımı yapmaları, bu ağır metalleri köklerden gövde ve yapraklara etkili bir şekilde taşımaları ve ağır metaller yapraklarda detoksifiye etmeleridir. Hiperakümülatör yeteneğinin temelinde, aslında hiperakümülatör olmayan bitkilerde de bulunan bazı genlerin farklı şekilde ekspresyonu ve regüle edilmesi yatmaktadır. Ayrıca hiperakümülatör bitkilerin topraktan etkili bir şekilde absorbe ettiği ağır metallerin bir kısmı canlılar için esansiyeldir. Bu çalışmada hiperakümülatör bitkilerin genel özellikleri, fitoremediasyon kapasitesi ve tipleri ile bu bitkilerin fitomadencilik alanında kullanılabilirliği literatür bilgilerinden faydalanılarak tartışılmıştır.

Anahtar kelimeler: Ağır metal, detoksifikasyon, fitoremediasyon, fitomadencilik, hiperakümülatör.

Heavy Metal Hyperaccumulation and Phytoremediation in Plants

Abstract

Hyperaccumulator plants can accumulate extraordinary amount of heavy metals in their aerial organs and they are not negatively affected from heavy metals. Three basic differences distinguish hyperaccumulators from non-hyperaccumulators: an effectively accelerated rate of heavy metal uptake from soil, a faster translocation of heavy metals from roots to shoots and a greater ability of detoxification in leaves. Both hyperaccumulators and non-hyperaccumulators share the common genes and hyperaccumulation ability depends on the different expression and regulation of these genes. In addition, it is an important detail that some heavy metals that are effectively absorbed from soil by hyperaccumulators are essential for plants and animals. In this review, an overview of literature discussing general features of hyperaccumulator plants, phytoremediation types and ability and using these plants for phytomining is presented.

* Ali DOĞRU, adogru@sakarya.edu.tr, <http://orcid.org/0000-0003-0060-4691>

Keywords: *Heavy metal uptake, detoxification, phytoremediation, phytomining, hyperaccumulation.*

1. Giriş

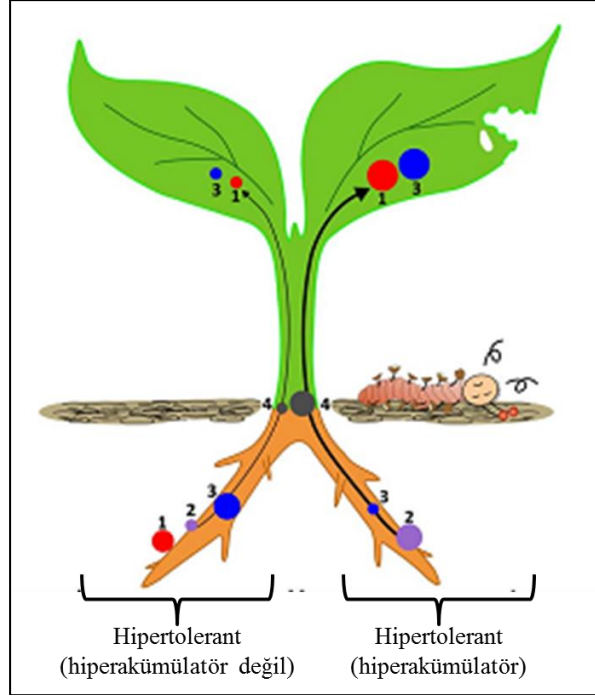
Kimyasal açıdan “ağır metal” terimi atom ağırlığı 20 g/mol’den ve yoğunluğu 5 g cm⁻³’den büyük olan geçiş metalleri için kullanılmaktadır. Biyolojik olarak değerlendirildiğinde ise düşük konsantrasyonlarda bile bitki ve hayvanlar için toksik etkiler yaratan metaller ve metaloidler için “ağır” terimi kullanılmaktadır.

Arsenik (As), kadmiyum (Cd), civa (Hg), kurşun (Pb) veya selenyum (Se) gibi bazı ağır metaller bitki metabolizmasında herhangi bir fizyolojik olayda fonksiyona sahip olmadıkları için esansiyel değildir. Ancak kobalt (Co), bakır (Cu), demir (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni) ve çinko (Zn) gibi diğerleri bitkilerde normal büyüme ve metabolizma için gereklidir. İkinci grupta bulunan ağır metallerin konsantrasyonları belirli bir değerin üzerine çıktığı zaman kolayca toksik etkilere yol açabilirler. Ağır metal fitotoksitesitesi, enzimlerin inaktivasyonu, metabolik olarak önemli olan moleküllerdeki fonksiyonel grupların inhibisyonu, bir moleküldeki esansiyel elementlerin yer değiştirmesi ve membran bütünlüğünün bozulması gibi olaylar yüzünden hücresel ve moleküler seviyede değişimlere yol açan birçok fizyolojik değişimden kaynaklanabilir. Bitkilerde metal zehirlenmelerine neden olan diğer bir olay da özellikle kloroplast membranlarındaki elektron taşınım reaksiyonlarında meydana gelen bozulmalar nedeniyle aktif oksijen türlerinin (AOT) oluşmasıdır [1]. AOT’lerin etkisiyle hücrelerde oluşan oksidatif stres de lipid peroksidasyonu, biyolojik makromoleküllerin zarar görmesi, membranların parçalanması, iyon sızıntısı ve DNA zincirlerinde kırılmalar gibi anormalliklere yol açar [2]. Bitkiler bu elementlerin alımını, birikimini ve taşınımının kontrolünü haricinde bunları sitoplazmadan iyonik formda dışarı atarak detoksifiye etmek gibi bazı savunma mekanizmalarına sahiptir (Şekil 1). Bitkiler tarafından bu amaçla kullanılan diğer bir strateji de ağır metalleri apoplastik bölgede organik asitlere [3] veya hücre çeperinin anyonik gruplarına [4] bağlayarak bunların kök hücrelerine girişini engellemektir. Bitkiler tarafından alınan ağır metallerin büyük kısmı köklerde tutularak bazı amino asitlere, organik asitlere veya metal bağlayan peptidlere bağlanarak detoksifiye edilir veya vakuollerde hapsedilir [5]. Bu şekilde ağır metallerin toprak üstü organlara translokasyonu sınırlanır ve fotosentetik mekanizma ağır metallerin neden olabileceği hasarlardan korunmuş olur. Ağır metal stresine maruz kalan bitkilerin kullandığı diğer bir savunma mekanizması da oksidatif stresle mücadele etmek amacıyla antioksidant sistemin aktivasyonudur [6].

Ancak yeryüzünde antropojenik aktiviteler sonucunda ağır metallerle kontamine olmuş doğal ortamlarda vejetatif ve generatif gelişmesini sürdürerek canlılığını devam ettirebilen bitki türleri vardır. Diğer bitkiler için oldukça toksik olan yüksek ağır metal konsantrasyonlarını tolere edebilen bu bitki türlerinin çoğunluğu “dışlayıcı (excluder)” olarak bilinir (Şekil 1). Bu türlerdeki tolerans mekanizmasının temeli ağır metallerin bitkiye girişinin sınırlandırılmasıdır. Böylece ağır metallerin fitotoksik etkilere oldukça duyarlı olan yapraklara translokasyonu minimum seviyeye indirilir ve kök dokularında detoksifiye edilir [5]. Ancak “hiperakümülatör” olarak bilinen birçok toleran bitkide de ağır metaller bitki dokularına alınır ve bütün dokulara taşınır (Şekil 1).

Hiperakümülatör terimi, bir veya daha fazla ağır metali topraktan aktif mekanizma ile çok fazla miktarda alabilen bitki türleri için kullanılır [7]. Bu türler aynı zamanda aldıkları ağır metalleri toprak üstü organlarına ve özellikle de yapraklarına kadar taşıyarak, hiperakümülatör olmayan bitki türlerine göre 100-1000 kat daha yüksek konsantrasyonda

biriktirebilirler. Ancak buna rağmen herhangi bir fitotoksisite belirtisi göstermezler [8]. Hiperakümülyasyon özelliği aynı zamanda hipertolerans özelliği de gerektirir. Çünkü hipertolerans özelliği, ağır metallere en azından hiperakümülyatör olmayan bitkiler kadar duyarlı olan hiperakümülyatör bitkilere savunma ve korunma sağlar [9].



Şekil 1. Dışlayıcı-hiperakümülyatör olmayan (soldaki) ve hiperakümülyatör (sağdaki) bir bitkide ağır metal hipertoleransı ile ilgili mekanizmalar ve metal dağıtımı. (1) Ağır metalin hücre çeperlerine ve/veya hücre eksüdatlarına bağlanması, (2) kök tarafından alınması, (3) sitosolde şelasyonu ve/veya vakuollerde depolanması, (4) kökten gövdeye translokasyonu. Spotlar, farklı bitki organlarında bulunan mekanizmaları ve spotların boyutları ise bu mekanizmaların kullanılma yoğunluğunu göstermektedir. Elementel savunma mekanizmasına göre, yüksek metal konsantrasyonları, hiperakümülyatör bitkilerin yapraklarını herbivorlar için toksik duruma getirmektedir [10].

Yaklaşık 450 angiosperm türü bazı ağır metaller (As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, Zn) için hiperakümülyatör olarak tanımlanmıştır. Bu rakam bilinen bütün bitki türlerinin yaklaşık %0.2'sidir. Ancak bu özelliğe sahip yeni bitki türleri ile ilgili sonuçlar her geçen günü artmaktadır [11]. Aynı zamanda arazi çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre hiperakümülyatör olarak tanımlanan bazı bitki türleri, kontrollü koşullarda çelişkili sonuçlar verdikleri için bu listeden silinmektedir [12]. Örneğin önceden bakır ve kobalt elementleri için hiperakümülyatör olarak kabul edilmiş olan bazı bitki türlerinde, bakır ve kobalt birikiminin tarla koşullarında tamamen yaprak yüzeyi kontaminasyonundan kaynaklandığı ortaya çıkarılmıştır [13].

Hiperakümülyatör bitki türleri büyük ölçüde uzaktan akraba olan familyalarda yer alırlar. Bu durum hiperakümülyasyon özelliğinin seçici ekolojik faktörlere birden fazla kez maruz kalınmasıyla birbirinden bağımsız olarak ortaya çıktığını göstermektedir. Hiperakümülyatör bitkilerin ortaya çıkmasına neden olan evrimsel sebeplerin bilinmemesine rağmen, bazı hipotezler oluşturulmuştur. Hiperakümülyatör bitkiler Güney

Afrika, Yeni Kaledonya, Latin Amerika, Kuzey Amerika ve Avrupa'ya kadar hem ılıman hem de tropik bölgelerdeki metal yönünden zengin topraklarda yayılış gösterirler [14]. Başlangıçta hiperakümülatör terimi gövde dokularında 1 mg g⁻¹'dan (kuru ağırlık) daha fazla nikel içeren bitkiler için kullanılmıştır. Bu değer oldukça yüksektir çünkü birçok bitkide nikel toksisitesi vejetatif organlardaki nikel konsantrasyonu 10-15 µg g⁻¹ seviyesine çıktığı zaman başlar. Spesifik fitotoksitesine göre herbir metalin hiperakümülyasyon derecesi için eşik değeri tanımlanmaktadır. Bu kriterlere göre hiperakümülatör bitkiler doğal topraklarda yetiştirildiğinde, fitotoksik hasarlar göstermeden toprak üstü organlarında 10 mg g⁻¹'dan fazla Mn veya Zn, 1 mg g⁻¹'dan fazla As, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se veya Tl ve 0.1 mg g⁻¹'dan fazla Cd biriktiren bitkilerdir [15]. Nikel elementi çok sayıda takson tarafından biriktirebilirken, en toksik ağır metallere birisi olan kadmiyum için çok daha az sayıda (sadece 5 tür) bitki hiperakümülatör olarak tanımlanmıştır. Nikel aynı zamanda bir bitkinin dokularında konsantrasyonu en yüksek seviyeye çıktığı belirlenen elementtir. Bu gözlem Yeni Kaledonya'nın serpentin topraklarına endemik bir ağaç türü olan *Sebertia acuminata* (Sapotaceae)'dan elde edilmiştir. Bu ağaç lateksinin yapısında kuru ağırlık olarak %26 oranında nikel içermektedir [16]. Hiperakümülatör olduğu tanımlanan bitki türlerinin yaklaşık %25'i Brassicaceae familyasına ve özellikle de *Thlaspi* ve *Alyssum* genuslarına aittir. En fazla sayıda nikel hiperakümülatörü de bu genoslara aittir [17]. Çinko hiperakümülatörü olan bitki sayısı daha azdır. Bunlara örnek olarak Brassicaceae familyasına ait *Thlaspi* türleri ve *Arabidopsis halleri* [14] ile Crassulaceae familyasına ait *Sedum alfredii* verilebilir [18]. *A. halleri*, *S. alfredii*, *Thlaspi caerulescens* ve *T. praecox* ise çinko dışında kadmiyum da biriktirmektedir. Son yıllarda *Solanum nigrum* (Solanaceae)'un da kadmiyum hiperakümülatörü olduğu belirlenmiştir [11]. Selenyum hiperakümülatörü olan türler ise Fabaceae, Asteraceae, Rubiaceae, Brassicaceae, Scrophulariaceae ve Chenopodiaceae familyalarına ait türlerdir [19]. Brassicaceae familyasına ait *Isatis cappadocica* ve *Hesperis persica* [20] gibi angiosperm dışındaki, *Pteris* genusuna ait olan birçok eğrelti türünün de arsenik hiperakümülatörü olduğu belirlenmiştir [21].

Birçok hiperakümülatör bitki türü metal içeren topraklarda yaşayan endemik bitkilerdir ve "tam metalofit" olarak bilinir. Ancak bazıları da "fakültatif metalofit" olarak bilinir ve aynı zamanda metal içermeyen topraklarda da yaşayabilirler. Ancak metal yönünden zengin habitatlarda gene de baskın olarak bulunurlar [22]. Ayrıca aynı populasyon içindeki aynı türler arasında metal içeren ve içermeyen topraklarda yaşayabilen bireyler de vardır. *A. halleri* ve *T. caerulescens* gibi çinko hiperakümülatörlerinde, hiperakümülyasyon özelliği tür seviyesinde temel ve belirleyici bir özelliktir ve tüm populasyonda görülen bir özelliktir [23]. Çinko hiperakümülatörü olan *S. alfredii* ve kadmiyum hiperakümülatörlerinde ise bu özellik tür seviyesinde belirleyici değildir fakat sadece metal içeren topraklarda yaşayan populasyonlarında görülen bir özelliktir [24]. Bir veya daha fazla ağır metalin hiperakümülyasyon derecesi, farklı türlerde, populasyonlarda ve hatta aynı türün farklı ekotiplerinde değişiklik gösterebilir [25]. Ancak hiperakümülatör bitkileri bu özelliğe sahip olmayan taksonlardan ayıran üç temel özellik vardır. Bu özellikler topraktan çok daha fazla ağır metali alma kapasitesi, metallere köklerden gövdeye hızlı ve etkili taşınımı ve fazla miktarda metali yaprak dokularında detoksifiye etme ve tutma kapasitesidir. Metal hiperakümülyasyon özelliği ile ilgili mekanizmaların anlaşılması için hem hiperakümülatör hem de hiperakümülatör olmayan türler üzerinde birçok fizyolojik, genomik ve proteomik çalışma yapılmıştır. Bu türlerden *T. caerulescens* ve *A. halleri* üzerinde en çok çalışma yapılan model türlerdir.

Elde edilen sonuçlar, her iki grup bitkide de bu özelliğın yeni genlere bağılı olmadığını, ancak sadece bu genlerin farklı şekilde ekspresyonuna ve regülyasyonuna bağılı olduğunu göstermiştir [14].

2. Bitkilerde ağır metal alınımı

Yapılan çalışmalar, *T. caerulescens* and *A. halleri* köklerinde artan çinko alınımının, ZIP ailesine ait olan ve plazma membranında lokalize olmuş olan katyon taşıyıcılarını kodlayan bazı genlerin konstitütif ekspresyonundan kaynaklandığını göstermiştir [26] (Şekil 2). Ayrıca bu ZIP genlerinin (*T. caerulescens*'deki *ZTN1* ve *ZTN2* ile *A. halleri*'deki *ZIP6* ve *ZIP9*) ekspresyonunun hiperakümülatör olmayan bitkilerde çinko ile düzenlendiğini ve sadece çinko eksikliği koşullarında belirlenebilir seviyede olduğunu; hiperakümülatörlerde ise çinkodan bağımsız olduğunu göstermiştir [26].

Cd/Zn hiperakümülatörlerinde (*A. halleri* ve *T. caerulescens*'in birçok ekotipi) artan çinko uygulamalarının kadmiyumun köklerle alınımlı hızını azalttığı belirlenmiştir. Bu durum kadmiyum alınımının çinko taşıyıcıları ile gerçekleştirildiğini göstermiştir (Şekil 2). Ancak normal koşullarda bu taşıyıcı çoğunluklu çinko taşınımından sorumludur [27]. Ancak *T. caerulescens*'in toprak üstü kısımlarında yüksek oranda kadmiyum biriktiren Ganges ekotipinde, kadmiyum alınımının çinko ile inhibe edilmediği ortaya çıkarılmıştır. Bu da kök hücrelerinde kadmiyum alınımından sorumlu spesifik ve etkili bir kadmiyum taşıyıcısının varlığını göstermektedir [28]. Esansiyel olmayan bu elemente (kadmiyum) spesifik olabilecek bir taşıyıcının bulunma olasılığı, kadmiyumun *T. caerulescens*'in bu aksesyonunda fizyolojik bir fonksiyonunun olup olmayacağı sorusunu akla getirmektedir. Ganges ekotipinin gövdesinde kadmiyum konsantrasyonu ile karbonik anhidraz aktivitesi arasında pozitif bir korelyasyon bulunmuştur [29]. Daha önce kadmiyumun bir deniz diatomu olan *Thalassiosira weissglogii* için fizyolojik olarak gerekli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bu diatomun sahip olduğu karbonik anhidraz enziminin yapısında kadmiyum bağlayan aktif bir bölge bulunmaktadır [30].

Nikel hiperakümülyasyonu ile ilgili günümüze kadar herhangi bir spesifik taşıyıcı tanımlanmamıştır. Ancak her iki metalin eşit miktarda uygulandığı Zn/Ni hiperakümülatörlerinde çinkonun nikel göre daha fazla alınması, çinko taşınım sisteminin aynı zamanda köklerdeki nikel alınımı için de kullanıldığını göstermektedir. Yapılan çalışmalar arsenik elementinin bitki köklerine fosfat taşıyıcılarının yardımıyla arsenat formunda girdiğini ortaya çıkarmıştır [31]. Arsenik hiperakümülatörü olan *Pteris vittata*'nın kök hücrelerindeki plazma membranlarında, hiperakümülatör olmayan *P. tremula*'ya göre daha fazla miktarda fosfat/arsenat taşıyıcısı bulunur. Bunun nedeni büyük olasılıkla *P. vittata*'daki konstitütif gen ekspresyonudur [32]. Bunun dışında hiperakümülatör olan eğrelti türlerinde gözlenen aşırı arsenik alınımının nedeni, fosfat/arsenat taşıma sisteminin arsenik elementine olan yüksek afinitesi [33] ve bu bitkilerin kök salgıları ile rizosferdeki pH değerini azaltması sonucu arsenik biyoyararlılığını artırma kapasitesine sahip olmalarıdır [34]. pH değerinin azalması arsenik elementinin sudaki çözünürlüğünü artırır ve köklerle kolayca alınabilir [34].

Sülfat ve selenatın kimyasal benzerliği, selenatın kökler tarafından bu formda sülfat taşıyıcıları tarafından alınmasını açıklamaktadır. Bu taşıyıcıların aktivitesi ise bitkilerin kükürt durumu ile regüle edilir [35]. Selenyum hiperakümülatörü olan *Astragalus bisulcatus* (Fabaceae) ve *Stanleya pinnata* (Brassicaceae)'da gövdedeki Se/S oranı, hiperakümülatör olmayan yakın türlere göre daha yüksektir. Bu durum aşırı Se alınımının, bitkinin kükürt durumundan bağımsız olarak bazı sülfat taşıyıcılarının selenyuma spesifite kazanması olabilir [36].

olan *A. lesbiacum*' un köklerinde *TP-PRT1* geninin (biyosentetik mekanizmanın ilk adımını katalizleyen ATP-fosforibozil transferaz enzimini kodlar) konstitütif aşırı ekspresyonu endojen histidin havuzunun büyümesine ve dolayısıyla nikelin nikel-histidin kompleksi formunda ksileme yüklenme oranını artırır. Nikel hiperakümülatörü olan farklı *Thlaspi* türlerinin köklerindeki yüksek histidin konsantrasyonu, bu amino asidin diğer hiperakümülatör bitkilerde de aynı fonksiyona sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca sadece hiperakümülatör bitkilerde nikel-histidin kompleksinin oluşması, ksileme nikel verilmesi dışında, ağır metallerin kök hücrelerinin vakuollerinde tutulmasını önleyen ve sitoplazmada detoksifiye edilmeden translokasyon için hazır tutulmasında da rol oynar. Nikotinamin biyosentez mekanizmasındaki enzimleri kodlayan genler, Zn/Ni hiperakümülatörü olan *T. caerulea* ve *A. halleri*'nin köklerinde fazla miktarda ekspreslenir. Sonuçta bu iki türün köklerindeki nikotinamin miktarı, aynı familyadaki hiperakümülatör olmayan türlerden 3 kat daha fazladır. Ancak *T. caerulea*'de nikotinamin sentez hızının artışı ve nikotinamin-metal şelasyonu ile nikel hiperakümülayonu arasında pozitif bir korelasyon bulunmuştur. Ancak *A. halleri*' de bu bileşikler çinko hiperakümülayonu ile ilgilidir. Bu bileşikler muhtemelen *A. halleri*'de metal iyonlarının ksileme yüklenmesi için uygun formda tutulmasını sağlamaktadır [38]. Yapılan çalışmalar hiperakümülatör bitkilerde fazla miktarda ağır metalin köklerden gövdeye doğru hızlı ve etkili translokasyonunun, hiperakümülatör olmayan bitkilerde de bulunan transport sistemlerini kodlayan genlerin konstitütif aşırı ekspresyonu ile ksileme yüklenmesinin artmasına bağlı olduğunu göstermiştir. Bu konuda HMA (ağır metal taşıyan ATPazlar) olarak da bilinen P1B-tipi ATPazlar önemli bir konuma sahiptir. Bu proteinler ağır metallerin taşınımı dışında metal homeostasisi ve toleransı için de önemlidir. HMA ailesine ait olan ve bivalent katyon taşıyıcılarını kodlayan genler, Zn/Cd hiperakümülatörü olan *T. caerulea* ve *A. halleri*'nin kök ve gövdelerinde aşırı ekspreslenmektedir. Ayrıca bu bitkiler yüksek konsantrasyonda kadmiyum ve çinkoya maruz kaldıklarında *HMA4* ekspresyonu hızlanmakta ancak hiperakümülatör olmayan akraba türlerde ise yavaşlamaktadır. *HMA4*'ün aşırı ekspresyonu bu proteinin, hiperakümülayon için gerekli olan kadmiyum ve çinkonun köklerden ksileme ulaştırılmasındaki rolünü kanıtlamaktadır. *HMA4* aktivitesinin hiperakümülayon özelliği konusunda çeşitli rollere sahip olması muhtemel diğer genleri de olumlu yönde etkilediği gösterilmiştir. *HMA4* ekspresyonundaki artış, ağır metal alınımında etkili olan *ZIP* ailesine ait genlerin ekspresyonunu da artırmaktadır. Bu sonuçlar köklerden gövdeye doğru gerçekleşen translokasyonun, köklerde sürekli bir metal eksikliği yaratarak hiperakümülayon için gerekli itici gücü oluşturduğunu göstermektedir [39].

Küçük organik moleküllerin transportunda rol oynayan *MATE (Multidrug And Toxin Efflux)* ailesinin de hiperakümülatör bitkilerdeki ağır metal translokasyonunda etkili olan diğer bir transport proteini olabileceği bildirilmiştir. Bu ailenin bir üyesi olan bir gen olan *FDR3*, *T. caerulea* ve *A. halleri* 'nin köklerinde konstitütif olarak aşırı derecede ekspreslenmektedir. *FDR3* proteini kökteki perisikl hücrelerinin plazma membranlarında lokalize olmuştur ve genellikle demir homeostasisi ve translokasyonu için gerekli bir ligand olan sitratın ksileme doğru taşınımı konusunda etkilidir, ancak bunun hiperakümülatör türlerdeki aşırı ekspresyonu *FDR3*'ün çinko gibi diğer metallerin translokasyonunda rol oynayabileceğini göstermektedir. Bunun dışında *YSL (Yellow Strip1-Like)* ailesi üyelerinin de nikotinamin-metal şelatlarının ksileme yüklenmesi ve boşaltılması konusundaki fonksiyonlarından dolayı, ağır metal translokasyonunda etkili olabileceğine dair kanıtlar vardır [40]. Nikotinamin-metal komplekslerinin, özellikle de nikotinamin-Ni komplekslerinin taşınmasında ve vasküler sisteme yüklenmesinde *YLS*

proteinlerinin etkili olduğu *T. caerulea*'nin kök ve gövdelerinde üç tane gen (*TcYSL3*, *TcYSL5* ve *YSL7*) konstitütif olarak aşırı derecede ekspreslenmektedir. Hiperakümülayör bitkilerin köklerinde görülen Ni-histidin komplekslerinin ksileme yüklenmesinde rol oynayan taşınım sistemi henüz aydınlatılamamıştır. Nikel hiperakümülayörü olan *Thlaspi goesingense* ve hiperakümülayör olmayan *T. arvense*'de yapılan karşılaştırmalı çalışmalar, toksik olmayan koşullarda her iki türün de nikelin kökten gövdeye translokasyon hızı bakımından benzer davranışlar sergilediği belirlenmiştir. Buna göre *T. goesingense*'nin hiperakümülayör yeteneğinin, hızlı taşınımından çok, nikelin oldukça etkili detoksifikasyonu ve/veya sınırlandırarak biriktirme mekanizmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Hiperakümülayör olan *P. vittata*'da, hiperakümülayör olmayanlarla karşılaştırıldığında, arsenik gövdeye özellikle arsenit formunda taşınmaktadır. Arsenit bu türde ksilem öz suyundaki arseniğin yaklaşık %90'ını oluşturmaktadır. Bunun sebebi, hiperskümlatör olan eğrelti türünün köklerindeki arsenatın (AsV) büyük kısmının glutatyona bağımlı arsenat redüktaz enziminin aktivitesiyle arsenite (AsIII) indirgenmesidir. Arsenatın kalan kısmı da fosfat taşıyıcıları ile ksileme yüklenebilir ancak baskın olan arsenitin vasküler dokulara doğru hareketi farklı transport sistemlerine gereksinim duyulabilir. Bu konudaki en kuvvetli adayın *NIP (Nodulin 26-like Intrinsic Proteins)* alt ailesindeki akugliseroproteinler olduğuna dair kanıtlar vardır. Memelilerdeki arsenit taşınımında rol oynayan bu plazma membran proteinleri, bitkilerde de arsenitin taşınımında etkilidir. Sonuç olarak, bu tip proteinlerin yüksek ekspresyonu, arsenik hiperakümülayörü olan türlerde, arsenitin kök hücrelerinin sitoplazmasından ksilem borularına transferini açıklayabilir. Selenyum hiperakümülayörlerinin kök hücreleri tarafından alınan selenyumun büyük kısmı selenat olarak kalır. Sonuç olarak bu elementin köklerden gövdeye translokasyonu sülfat taşıma sistemleri ile gerçekleştirilir [41].

Ağır metallerin ksilemdeki uzun mesafeli taşınımının serbest iyonik formda mı yoksa organik asitlerle oluşturulan kompleksler formunda mı gerçekteştiği bilinmemektedir. Örneğin çinko ve kadmiyumun büyük kısmı *T. caerulea* and *A. halleri*'nin ksilem öz suyunda serbest hidrate olmuş katyonlar halinde bulunurken; bir hiperakümülayör olan *Stackhousia tryoni* (Celastraceae)'nin ksilemindeki nikelin sadece 1/3'ü sitrata bağlı olarak bulunur. Ekstrem bir nikel hiperakümülayörü olan *S. acuminata*'nın lateksindeki nikelin ise tamamı sitrat ve diğer organik asitlerle kompleks oluşturmuş durumdadır [42].

4. Detoksifikasyon/sınırlandırma

Hiperakümülayörlerin en önemli özelliği detoksifikasyon ve sınırlandırma mekanizması konusundaki etkinliğidir. Bu mekanizmalar bu tip bitkilere, herhangi bir fitotoksik etkiye maruz kalmadan, çok fazla miktarda ağır metali toprak üstü organlarında biriktirme yeteneği verir. Bu ağır metal birikiminin bitki için çok önemli olan ve bu tip faktörlerden olumsuz yönde etkilenme olasılığı yüksek olan fotosentez olayının meydana geldiği yapraklarda gerçekteşmesi de oldukça ilginçtir. Ağır metallerin detoksifikasyon ve/veya sınırlandırma olayı fotosentetik aygıtta daha az zarar verilmesini sağlamak amacıyla, öncelikli olarak epidermis, trikoma ve kütikula gibi yerlerde görülür. Birçok durumda da ağır metaller stoma bekçi hücreleri ve arkadaş hücreleri tarafından dışarıya atılır [43]. Bu da fonksiyonel stoma hücrelerini metallerin fitotoksik etkilerinden koruyan bir mekanizmadır.

Hiperakümülayör bitkilerin toprak üstü organlarındaki detoksifikasyon ve/veya sınırlandırma mekanizması, ağır metallerin ligandlarla kompleks oluşturması ve/veya ağır metallerin metabolik olarak aktif olan sitoplazmadan vakuol ve çeperler gibi inaktif olan bölgelere taşınması esasına dayanır. Aralarında evrimsel akrabalık bulunan

hiperakümülatör ve hiperakümülatör olmayan bitkilerde yapılan çalışmalar, sınırlama mekanizmasının ağır metallerin tonoplast ve/veya plazma membranından taşınımı ile ilgili olan proteinleri kodlayan genlerin konstitütif aşırı ekspresyonuna ve ağır metallerin sitoplazmadan dışarı atılmasına bağlı olduğunu göstermiştir. Bu konuda fonksiyonel olabilecek adaylar arasında, bivalent katyonların sitoplazmadan atılması konusunda önemli olan, özellikle *MTP (Metal Transporter Proteins)* ailesi olarak da bilinen *CDF (Cation Diffusion Facilitator)* ailesi sayılabilir. Tonoplastta lokalize olan bir proteini kodlayan *MTP1*' in Zn/Ni hiperakümülatörü olan türlerde aşırı derecede ekspreslendiği belirlenmiştir. Ayrıca *MTP1*'in çinko toleransının yanı sıra çinko birikimini de artırdığı ileri sürülmüştür. Çinkonun vakuole taşınımı hiperakümülatör bitkilerde, *ZIP* taşıyıcılarının ekspresyonunun artması sonucu ağır metal alınımı ve taşınımının artması şeklinde sistemik bir çinko eksikliği cevabının oluşumuna yol açabilir. *MTP* üyeleri aynı zamanda *T. goesingense*' nin gövdesinde nikelin vakuolar birikimini de düzenlemektedir. Ayrıca *MTP1*'in hem tonoplast hem de plazma membranında lokalize olması, bu proteinin çinko ve nikelin sitoplazmadan hücre çeperine gönderilmesi konusunda da fonksiyonel olduğunu göstermektedir [44].

Vakuolar bir P1B-ATPaz'ı kodlayan *HMA3*'ün aşırı ekspresyonu çinko elementinin sınırlandırılması ile ilgilidir. Ayrıca *T. caerulea* ve *A. halleri*'de kadmiyumun sınırlandırılması ile ilgili olduğu zannedilen ve katyon değiştirici ailesinin bir üyesini kodlayan *CAX* genlerinin de ağır metal hiperakümüülasyonu ile ilgili olduğu ileri sürülmüştür.

Arsenik elementinin inorganik arsenit formunda vakuollerde depolanması ise hiperakümülatör eğreltilerin yapraklarındaki temel mekanizmadır. Ancak bu türlerde tonoplastlarda lokalize olmuş bir bir transport sistemi henüz tanımlanmamıştır.

Organik asitler gibi küçük ligandları detoksifiye edici faktörler arasında önemli bir konuma sahiptir. Bu tip ligandlar, ağır metallerin serbest iyonlar halinde sitoplazmada uzun süre kalmasını engelleyici ve ağır metallerin metal-organik asit şelatlarının özellikle depolandığı yer olan vakuollerde tutulmasını sağlayıcı bir fonksiyona sahiptir. Örneğin sitrat *T. goesingense*'de yapraklardaki nikelin temel ligandı olarak görev yaparken, *S. nigrum*'da ise sitrat ve asetat yapraklardaki kadmiyumu bağlamaktadır. Bunun dışında *A. halleri*'de çinkonun, *T. caerulea*'de de kadmiyumun büyük kısmı malatla kompleksler oluştururlar [45].

Toleranslı hiperakümülatör olmayan türlerin tersine, hiperakümülatörlerdeki ağır metal detoksifikasyonu, fitoşelatinler gibi yüksek moleküler ağırlıklı ligandlara bağımlı değildir. Bunun sebebi muhtemelen fitoşelatinlerin yapısında fazla miktarda kükürt bulunması ve bu tip şelatörlerin aşırı miktarda sentezlenmesi için gerekli olan metabolik maliyetin engelleyici özelliğidir. Hiperakümülatör bitkilerde, antioksidant sistemle ilgili genlerin aşırı ekspresyonu ve önemli bir antioksidant molekül olan glutatyonun sentezini artması, ağır metallerin neden olduğu aktif oksijen türlerinin neden olduğu riski ortadan kaldırmak için kullanılan önemli bir stratejidir.

Selenyum hiperakümülatörlerindeki temel detoksifikasyon stratejisi, kloroplastlardaki selenat asimilasyonu sonucu oluşan selenoamino asitlere, özellikle de selenosisteine (SeCys) bağlıdır. Selenoamino asitler proteinlerin yapısına kükürt içeren amino asitler yerine yanlışlıkla girer ve bu da selenyum toksisitesine yol açar. Buradaki detoksifikasyon mekanizması SeCyS'nin metilasyonu sonucunda zararsız bir nonproteinik amino asit olan metilselenosisteinin oluşumuna dayanır. Bu reaksiyon hiperakümülatör türlerin yapraklarında konstitütif olarak ekspreslenen ve aktif hale getirilen selenosistein metiltransferaz enzimi ile katalizlenir [46].

5. Bitkilerde ağır metal hiperakümülyasyon mekanizmasının evrimi

Normalde toksik olan ağır metalleri yapraklarında yüksek miktarlarda depolayan bir grup bitkinin keşfedilmesi, bilim adamlarını bu olayın sebeplerini araştırmaya yönlendirmiştir. Bu nedenle bu sıra dışı özelliğe neden sadece bazı bitki türlerinin sahip olduğunu, bu tip bitkilerde hangi fonksiyonların aktif olduğunu ve hiperakümülyasyon özelliğinin faydalı olup olmadığını araştırmak önemlidir.

Yapraklarda yüksek konsantrasyonda metal birikiminin rolü konusunda birçok hipotez ortaya atılmıştır. Bunlar arasında tolerans/dışlama, kuraklık direnci, komşu bitkilerle rekabet ve doğal düşmanlara karşı savunma sayılabilir. Tolerans/dışlama hipotezine göre, spesifik hiperakümülyasyon özelliği bitkilere ağır metalleri köklerden uzak ve tolerant olan yaprak dokularında sınırlayarak biriktirme yeteneği vermektedir. Bu şekilde bitkiler yaprak absisyonu sayesinde ağır metalleri elimine edebilirler. Bazı araştırmacılar da yüksek miktardaki ağır metalin çeperlerde suyun tutulma oranını artırarak ve hücrelerde ozmolit olarak rol oynayarak bitkilerde kuraklık direncini artırdığını ileri sürmüştür. Ancak yapılan deneysel çalışmalar bu hipotezleri fazla desteklememektedir. Rekabet veya aynı zamanda elementel allelopati olarak bilinen hipoteze göre de çok yıllık hiperakümülatör bitkiler toprak yüzeyindeki metal miktarını artırarak diğer bitkilerle rekabet etmektedir. Bu şekilde toprak yüzeyinde ağır metal içeriği yüksek olan bir yaprak tabakası oluşmakta ve bu şekilde ağır metallere daha az dayanıklı olan türlerin bu toprakta büyümesi mümkün olmamaktadır. Yapılan bir çalışmada hiperakümülatör olan *S. acuminata*'nın yaşadığı toprakta nikel konsantrasyonunun, hiperakümülatör olmayan türlerin yaşadığı toprağa göre, oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Ancak diğer bir çalışmada da, nikel hiperakümülatörü olan *Alyssum murale*'nin yaprak dökümü sonucunda toprakta toksik bir bölge oluşturmadığı ve diğer bitki tohumlarının kolayca çimlendiği belirlenmiştir. Bunun nedeni muhtemelen toprağa düşen yaprakların yapısındaki nikelin çözünür formda kalmaması ve hızlıca toprak partiküllerine bağlanarak diğer bitkileri etkilememesidir. Ayrıca bu hipotezi destekleyen araştırma sonuçlarına da henüz ulaşılammıştır [47].

5.1. Elementel savunma hipotezi

Bu hipotez, bitkilerin toprak üstü organlarındaki yüksek ağır metal konsantrasyonunun hiperakümülatör bitkilerde herbivor canlılar ve patojenlere karşı bir savunma mekanizması olarak evrimleştiğini iddia etmektedir. Elementel savunma hipotezi geniş ölçüde test edilmiştir ve birkaç çalışma dışında destekleyici sonuçlar alınmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda Ni, Cd, Zn, As ve Se için savunma mekanizmasının varlığı kanıtlanırken; diğer elementler için böyle bir savunma mekanizması bulunamamıştır. Bu hipotezle ilgili birçok araştırmaya rağmen, sadece birkaç ailya (Brassicaceae) ve sadece birkaç element (Ni, Zn, Cd, As, Se) üzerine yoğunlaşıldığı için daha fazla çalışmaya gereksinim duyulmaktadır. Ayrıca yapılan çalışmalar sadece laboratuvar koşulları ve birkaç herbivor ile sınırlıdır. Halbuki doğal koşullarda hiperakümülatör bitkiler çok daha fazla doğal düşmanla karşılaşmaktadır. Bu konuda yapılan çalışmalarda elde edilen çelişkili sonuçlar, farklı deneysel koşullardan, kullanılan ağır metal konsantrasyonlarından ve kullanılan herbivorların bitkilerin savunma mekanizması ile başa çıkabilme yeteneğinden kaynaklanabilir. Ağır metaller bitkilerin doğal koşullarda karşılaşabilecekleri birçok düşmana karşı koruma sağlayabilir ancak bazı hiperakümülatör bitkiler de yüksek metal konsantrasyonuna rağmen herbivorlar tarafından besin olarak kullanılır. Herbivor canlıları bitkilerin savunma mekanizmasından koruyan faktör sakınma olabilir. Bu durumda herbivorlar seçici olarak sadece ağır metal miktarı düşük olan bitki dokularını gıda olarak tüketmektedir. Bunun dışında herbivorlar hem yüksek hem de düşük miktarda metal içeren dokuları tüketerek, aldıkları metal

miktarını azaltmalarını sağlayan besinsel dilüsyon mekanizmasını da kullanabilir. Bu konudaki diğer bir mekanizma da herbivorların fizyolojik adaptasyonlar yoluyla yüksek miktarda metal içeren besinlere karşı koymasını sağlayan ve elementel savunma mekanizmasını etkisiz kılan tolerans özelliğidir. Örneğin bir böcek türü olan *Melanotrachus boydi* özellikle nikel hiperakümülatörü olan *Streptanthus polygaloides* ile bir güve türü olan *Plutella xylostella* ise selenyum hiperakümülatörü olan *S. pinnata* ile beslenmekte ve yüksek selenyum miktarından etkilenmemektedir [48].

Ağır metaller toksik oldukları için herbivorlara karşı etkili olabilirler ancak bu durum bitkileri düşmanlarını dokularındaki ağır metallerle zehirlemeden önceki dönemde koruyamaz. Bu durumda herbivor saldırılarına karşı en iyi savunma gıda olarak tüketilme konusunda herbivorları caydırmaktır. Yapılan çalışmalar herbivorlara seçenek sunulduğu zaman bu canlıların düşük miktarda çinko içeren *T. caerulescens* ve düşük miktarda nikel içeren *Senecio coronatus*' u tercih ettiklerini göstermiştir. Benzer caydırıcı etkiler Cd, As ve Se elementleri için de belirlenmiştir. Yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren bitkilerle beslenmekten kaçınma davranışı herbivorların metallerin tadını alabildiklerini göstermektedir. Ancak bu davranışı nasıl sergiledikleri konusunda bilgi yoktur. Bazı araştırmacılar da herbivorların bitki dokularındaki metalleri değil de metallerin indüksiyonu ile sentezlenen metabolitleri algıladıklarını ileri sürmektedir [48].

5.2. Bileşik etkiler hipotezi

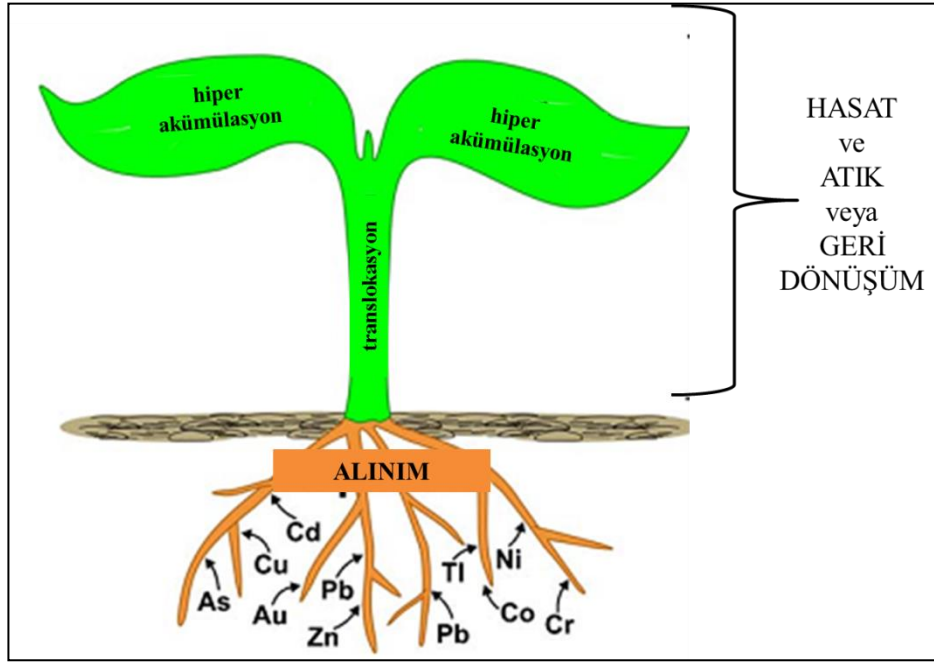
Bitkilerdeki herbivor saldırılarına karşı mevcut olan kimyasal savunma mekanizması birçok organik bileşikle (sekonder metabolit) ilgilidir. Ancak elementel savunma hipotezinin organik savunma mekanizmasına göre bazı avantajları vardır. Örneğin toksik elementler bitki tarafından sentezlenmeyip topraktan alındığı için elementel savunma hipotezi organik mekanizmaya göre metabolik olarak daha ekonomiktir. İnorganik elementler birçok herbivor tarafından biyokimyasal olarak parçalanamaz. Sekonder metabolit biyosentezinin metabolik olarak daha az ekonomik olması, değiş-tokuş hipotezinin ortaya çıkmasını açıklayabilir. Buna göre hiperakümülatör bitkilerdeki metale bağımlı savunma mekanizması, organik savunma mekanizmasının gerektirdiği fazla enerjinin korunması amacıyla evrimleşmiştir. Hiperakümülatör olmayan akraba türlerle karşılaştırıldığında, nikel hiperakümülatörü olan *S. polygaloides* ve çinko hiperakümülatörü olan *T. caerulescens*' de herbivorlara karşı savunma sağlayan glukosinolatların düşük miktardaki varlığı, metal hiperakümüülasyonu ile sekonder metabolit sentezi arasındaki değiş-tokuşu göstermektedir. Ancak değiş-tokuş hipotezi ile ilgili çelişkili bazı noktalar vardır. Nikel hiperakümüülasyonu yapan ve yapmayan türler arasında total glukosinolat miktarından çok spesifik glukosinolatların konsantrasyonu bakımından farklılıklar vardır. Bu durum *T. caerulescens* populasyonlarındaki antiherbivor savunma mekanizmasında caydırıcı olarak çinkodan çok glukosinolatların rol oynadığını göstermektedir [49].

Elementel ve organik bitki bileşikleri arasında bileşik bir savunma etkisi var olabilir ve bu iki mekanizma bitkinin savunma potansiyelini artırmak amacıyla birbiriyle uyumlu bir şekilde fonksiyon gösterebilir. Bir nikel hiperakümülatörü olan *S. polygaloides*' de herbivorlara karşı hem ağır metallerin hem de savunma sağlayıcı çeşitli organik metabolitlerin birlikte rol oynadıkları belirlenmiştir. Sonuç olarak bu yeni bileşik etkiler hipotezi, hem elementel ve organik savunma mekanizmasının birlikte fonksiyonel olabileceğini hem de aynı bitki türünde birden fazla ağır metalin biriktirilebileceğini kanıtlayabilir. Hem farklı ağır metaller arasında hem de bir ağır metal ile bir organik bileşik arasında bileşik etkiler hipotezinin geçerli olduğu belirlenmiştir.

6. Hiperakümülatör bitkilerin önemi

Fizyolojik ve ekolojik önemlerinin yanı sıra hiperakümülatör bitkiler, ağır metallere kontamine olmuş toprakların fitoremediasyonu amacıyla çeşitli teknolojiler geliştirmek gibi konularda akümülayon özelliklerinden faydalanılma olasılıkları nedeniyle büyük ilgi görmektedir.

Son yıllarda bitkilerin kullanımı ile gerçekleştirilen ve fitoremediasyon olarak bilinen ekolojik anlamda önemli olan bazı tekniklerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu tip teknikler diğer geleneksel yöntemlere göre daha uygun bulunmaktadır. Doğal bitki örtüsünün birer üyesi olan hiperakümülatör bitkiler, metal konsantrasyonu yüksek olan habitatlarda yetiştirildiği zaman, normal bitkilere göre 100-1000 kat daha fazla miktarda metali dokularında biriktirdiklerinden dolayı fitoekstraksiyon için oldukça uygundur (Şekil 3).



Şekil 3. Toprak üstü organlarında ağır metalleri aşırı miktarda depolayan bitkilerin kullanılması ile kontamine olmuş toprakların fitoremediasyonu ve fito madencilik. Bitkilerin toprak üstü organlarının hasat edilmesi ile topraktan aşırı miktarda toksik ağır metalin uzaklaştırılması sağlandığı gibi, bazı değerli metallerin de geri dönüşümü mümkündür [10].

Chaney ve ark. (1983), kontamine olmuş bölgelerin temizlenmesi için hiperakümülatör bitkilerden faydalanılabileceği fikrini ilk olarak ortaya atmışlardır [50]. Ancak daha sonra bu bitkilerin, birçoğunun metallere karşı seçici davranmaları, her element için uygun bir bitki türünün bulunamaması, sadece doğal habitatlarında kullanılabilmeleri, yavaş büyümeleri ve metallerin topraktan hem alınımlarını hem de taşınım hızını kısıtlayan yüzeysel kök sistemine ve yavaş büyüme hızına sahip olmaları gibi nedenlerden dolayı fitoremediasyon alanında kullanımlarının sınırlı olacağına inanılmıştır. Ayrıca bu bitki türlerinin tarımsal ve genetik özellikleri ile ıslah potansiyelleri ve hastalık spektrumları hakkında da yeterli bilgi yoktur. Bu durum, hektar başına 2 ton kadar kuru madde verimine sahip olan ve bir Zn/Cd hiperakümülatörü olan *T. caerulescens* için de geçerlidir. Bir bitkinin yıllık biyokütle veriminin fitoremediasyon açısından oldukça önemli olmasına rağmen, bu bitkinin metalleri aşırı derecede biriktirip tolere edebilmesi

daha önemli bir özelliktir. Yapılan saksı ve arazi çalışmaları bir hiperakümülatör bitki türü olan *T. caerulea*'in ıslah çalışmaları sonucu hem veriminin hem de biriktirdiği metal konsantrasyonunun 5 tona kadar çıkabileceğini göstermiştir. Ayrıca bu bitkilerin yakılmasıyla oluşan külün yapısındaki metallerin tekrar değerlendirilebilmesi de önemli bir faktördür. *Thlaspi* genusuna ait çeşitli bitki türlerinin birden fazla metali dokularında biriktirebildikleri bilinmektedir. *Thlaspi* türleri özellikle nikle kontamine olmuş bölgelerde büyüyen kuru ağırlığının %3'ü kadar metali biriktirebilirken, *T. caerulea* Cd, Ni, Zn ve Pb'yi dokularında biriktirebilmektedir. *T. caerulea* hem Cd hem de Zn hiperakümülatörü olarak hektar başına 60 kg Zn ve 8.4 kg Cd'yi topraktan uzaklaştırabilir. *T. goesingense* ve *T. ochroleucum* Ni ve Zn, *T. rotundifolium* ise Ni, Pb ve Zn hiperakümülatörü olarak bilinir. Kuzgun otu olarak bilinen *P. vittata*, uygun iklimsel koşullar altında fazla miktarda biyokütle oluşturma yeteneğine sahiptir ve yapraklarında 22 g kg⁻¹ civarında As biriktirebilmektedir. Bu sonuçlar en azından orta derecede kirlenmiş alanların As'den fitoremediasyon tekniği ile temizlenmesinin mümkün olabileceğini göstermektedir. Pb'nin toprakta hem hareketsiz olması hem de çözünürlüğünün ve kök yüzeyine difüzyonunun sınırlı olmasından dolayı ekstraksiyon hızının düşük olmasına rağmen, yüksek biyokütle birikimine sahip olan karabuğday (*Fagopyrum esculentum*, Polygonaceae) bitkisinin gövdelerinde 4.2 mg kg⁻¹ civarında Pb'yi biriktirdiği ve iyi bir Pb hiperakümülatörü olabileceği belirlenmiştir. Toprağa biyolojik olarak parçalanabilen metilglisin diasetik asidin ilavesi ile bu bitkinin gövdesindeki Pb miktarının yaklaşık 5 kat arttığı gözlenmiştir. Bu bulgular kara buğday bitkisinin Pb ile kontamine olmuş toprakların fitoremediasyonu için iyi bir aday olduğunu göstermektedir. *Phytolacca acinosa* (Phytolaccaceae), da hızlı büyüme ve yüksek biyokütle oluşturma özelliğinden dolayı fitoremediasyon amacıyla kullanılabilir. Bu bitki Mn bakımından zengin topraklarda yetiştirildiğinde dokularında yaklaşık 19.3 g kg⁻¹ Mn biriktirebilir. *Alyssum serpyllifolium* subsp. lusitanicum bitkisinin de birçok metalle kontamine olmuş topraklarda metallerin fitoekstraksiyonu konusunda etkinliği araştırılmıştır. Buna göre topraklardaki Cu konsantrasyonunun fitotoksik olmaması şartıyla bu bitkinin birden fazla metalle (Cr, Cu, Pb ve Zn) kontamine olmuş toprakların fitoekstraksiyonu için uygun olduğu belirlenmiştir. Ancak hiperakümülatör bitkiler söz konusu olduğunda kontamine olmuş bölgelerin temizlenmesi için çok uzun süreler gerekmektedir. Örneğin topraktaki Zn konsantrasyonunun 440 mg kg⁻¹'den 300 mg kg⁻¹'a düşürülmesi için *T. caerulea*'in 9 sezon boyunca yetiştirilmesi, topraktan 2100 mg kg⁻¹ Zn'nin uzaklaştırılması için de 28 yıl boyunca yetiştirilmesi gerektiği hesaplanmıştır. *T. caerulea* bitkisinin Zn ve Cd bakımından orta derecede kontamine olmuş toprakların fitoremediasyonu için uygun olduğu, ancak aşırı kirlenmiş toprakların temizlenmesi için çok uzun süreye gereksinim duyulduğu belirlenmiştir. Ayrıca *T. caerulea* bitkisi ile toprakların Zn ve Cd'dan temizlenebilmesi için mevsimin uzunluğu, tohumların ekiliş şekli ve toprağın pH değeri gibi faktörlerin de etkili olduğu ileri sürülmüştür. Bunun dışında *T. caerulea* bitkisinin fitoremediasyon potansiyeli bu türün farklı populasyonları arasında da değişiklik göstermektedir. Örneğin bu türün Güney Fransa'da yayılık gösteren ekotiplerinde Cd ve Zn'yi biriktirme kapasitesi oldukça yüksektir. Cd ve Zn'nin alınımında gözlenen farklılıklar, her iki metalin hiperakümülatör bitkiler tarafından biriktirilme mekanizmalarında önemli farkların olduğunu göstermektedir. Bu nedenle istenen özelliğin seleksiyonundaki artış, hiperakümülatör bitkilerin fitoremediasyon kapasitesinin artmasına da yardımcı olabilir. *T. caerulea* veya *A. halleri*'nin kullanılmasıyla Cd bakımından zengin fosfat gübrelerinin kullanıldığı arazilerin

temizlenmesi onlarca yıl sürebilir. Nikel hiperakümülatörü olarak bilinen *Alyssum bertolonii* ve *Berkheya coddii* ile gerçekleştirilen küçük ölçekli arazi çalışmaları, özellikle *B. coddii*'nin yüksek biyokütle oluşturma, yüksek miktarda Ni biriktirme, kolay yetiştirilme ve soğuk iklimlere kolay adapte olma özelliklerinden dolayı Ni fitoremediasyonu için uygun bir tür olduğunu ortaya çıkarmıştır. Orta derecede Ni kontaminasyonu gösteren arazilerde *B. coddii*'nin 2 sezon, *A. bertolonii*'nin ise 5-10 sezon boyunca yetiştirilmesi topraklardaki Ni konsantrasyonunun Avrupa Birliği tarafından belirlenen değerlere inmesini sağlamaktadır. As ile kontamine olmuş topraklarda bu metalin temizlenmesi amacıyla *P. vittata*'nın kullanıldığı 2 yıllık bir çalışma sonucunda, topraktan yaklaşık 19.3 g As'nin uzaklaştırıldığı belirlenmiş; bu toprakların tamamen temizlenebilmesi için de 8 yıllık bir sürenin gerektiği ortaya çıkarılmıştır. Ancak toprağın yapısında bulunan Pb'nin *P. vittata*'nın toprakları As'den temizleme yeteneğini ortadan kaldırdığı da bilinmektedir. *T. caerulescens* bitkisinin, metallerin rizosferdeki kullanılabilirliğini akümülatör olmayan bitkilerle aynı derecede artırdığı gösterilmiş ve metallerin çözünürlüğünü artırmak için bazı bileşiklerin kullanılması gerektiği savunulmuştur. Yapılan arazi çalışmalarında etilen diamın tetra asetik asit (EDTA), nitrilotriasetik asit (NTA) ve sitrik asit gibi birçok bileşik test edilmiş ve sonuçta bu uygulamaların metal miktarını artırmadığı ancak hiperakümülatör bitkilerin hem biyokütle birikimini hem de fitoekstraksiyon kapasitelerini azalttığı belirlenmiştir. Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH), *A. lesbiacum* bitkisinin Ni elementini ekstrakte edebilme yeteneği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuç olarak PAH'ların bitki büyümesini olumsuz etkilediği ve gövdedeki birim biyokütle başına Ni fitoekstraksiyon derecesinin önemli oranda etkilenmediği bulunmuştur. Bu sonuçlar *A. lesbiacum*'un aşırı derecede PAH kirlenmesine maruz kalmış alanlarda Ni'nin fitoekstraksiyonu konusunda etkili olabileceğini göstermektedir [51].

Sonuç olarak bu konuda yapılan çalışmalar fitoremediasyon teknolojisinin özellikle Ni ve As için daha uygun olduğunu, diğer metaller için daha ayrıntılı bazı ön çalışmalara gereksinim duyulduğunu göstermiştir. Ayrıca fitoremediasyon teknolojisinin düşük veya orta derecede kontamine olmuş topraklar için ideal bir çözüm yöntemi olmasına rağmen, aşırı derecede kirlenme gösteren topraklar için uygun değildir.

7. Hiperakümüülasyon özelliğinin hızlı büyüyen türlere transferi

Hiperakümülatör türlerin büyüme hızının ıslah çalışmaları ile artırılması veya metal hiperakümüülasyonu ile ilgili genlerin yüksek biyokütle oluşturan türlere transfer edilmesi, metal fitoekstraksiyon potansiyelini artırmak için kullanılacak biyoteknolojik yaklaşımlardır. Hiperakümülatör bitkilerde boyutların artırılması amacıyla, *T. caerulescens* ve *Brassica napus* arasında somatik hibritler oluşturulmuştur. Zn toleransı için seçilen yüksek biyokütleyle sahip hibritler, *B. napus* için toksik etki yapacak seviyedeki Zn'yi biriktirme kapasitesine sahiptir. Bu sonuçlar metal hiperakümüülasyon yeteneğinin transfer edilebileceğini göstermektedir. *T. caerulescens* ve *B. juncea*'dan elde edilen somatik hibritlerin de önemli miktarda Pb'nin topraktan uzaklaştırılmasını sağladığı belirlenmiştir. *T. caerulescens* türü aynı zamanda metalle kontamine olmuş toprakların fitoremediasyonu için uygun türlerin geliştirilmesi için bir gen kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Biyoteknolojik yöntemlerle geliştirilen ve Cd, Zn, Cr, Cu, Pb, As ve Se gibi metallerin toksik seviyelerine toleranslı olan bitki türleri rapor edilmiştir. Hızlı büyüyen bitki türlerinde kullanılan transporter genlerin kombinasyonları umut verici sonuçların ortaya çıkmasını sağlamıştır. Transgenik *B. juncea* bitkisinin hem hidroponik kültür ortamında

hem de toprakta yabancı türlere göre daha fazla Se aldığı ve Se' ye daha toleranslı olduğu belirlenmiştir. Se toleransı gelişimini sağlamak amacıyla Se hiperakümülatörü olan *A. bisulcatus*'dan Se'ye toleransı olmayan *B. juncea*'ya selenosistein metiltransferaz (SMT) geni transfer edilmiş ve bu şekilde oluşturulan transgenik *B. juncea*'nın kontamine olmuş topraklarda büyütülmesi durumunda dokularında yabancı tiplere göre %60 oranında daha fazla Se biriktirdiği belirlenmiştir [52].

Transgenik bitkilerin oluşturulmasına yönelik yaklaşımlar umut verici olmasına rağmen, bu konuda yapılan arazi çalışmalarının sayısı oldukça azdır. Ayrıca bitkilerde ağır metallerin birikimi, ağır metallere tolerans ve fitoekstraksiyon potansiyelleri gibi özelliklerin birçok gen tarafından kontrol edilmesi de söz konusudur. Bu durumda hızlı büyüyen bitkilerde bu tip özelliklerin geliştirilmesi için yapılan genetik manipülasyonlar, birçok genin ekspresyon derecesinde değişikliklerin meydana gelmesine neden olacaktır. Bu genlerin sayılarının ve özelliklerinin belirlenmesi de oldukça önemlidir. Metal hiperakümüülasyonu, metallerin alınımı, köklerden gövdeye taşınımı, detoksifikasyon/sınırlandırma mekanizmaları ile ilgili genlerin fonksiyonları ve regülasyon mekanizmalarının tamamen anlaşılması, transgenik yaklaşımlarla bu problemin çözümüne katkı sağlayacaktır.

8. Fitoremediasyon tipleri

Fitoremediasyon teknikleri arasında fitoekstraksiyon (fitoakümüülasyon), fitofiltrasyon, fitostabilizasyon, fitovolatizasyon ve fitodegradasyon gibi yöntemler bulunur [53].

8.1. Fitoekstraksiyon

Aynı zamanda fitoakümüülasyon, fitoabsorbsiyon gibi isimlerle de anılan fitoekstraksiyon tekniğinin esası, su veya topraktaki kontaminantların bitki kökleriyle alındıktan sonra bunların toprak üstü organlarına taşınıp burada biriktirilmesidir [54]. Bu teknikte önemli olan ortamdan alınan metal iyonlarının gövdeye taşınmasıdır. Bu olay gövdenin hasat edilmesi köklere göre daha kolay olduğu için oldukça önemli biyokimyasal bir süreçtir [55].

8.2. Fitofiltrasyon

Fitofiltrasyon kirletici bileşiklerin yüzey sularından veya atık sulardan bitkiler yardımıyla uzaklaştırılmasıdır [56]. Bu tekniğin de temizleme işleminde etkin olan bitki organına göre alt grupları vardır. Örneğin temizleme işleminde etkili olan organ kökler ise bu olaya rizofiltrasyon, fideler ise blastofiltrasyon, gövdeler ise kaulifiltrasyon adı verilir. [57]. Bu teknikte kontaminantlar bitkiler tarafından ya absorblanarak ya da adsorbe edilerek su ortamındaki hareket yetenekleri minimum seviyeye indirilir.

8.3. Fitostabilizasyon

Fitostabilizasyon veya fitoimmobilizasyon kirletici bileşiklerin kontamine olmuş topraklarda stabilize edilmesi için belirli bitki türlerinin kullanılması esasına dayanan bir tekniktir [58]. Böylece kontaminant bileşiklerin topraktaki hareketi büyük ölçüde azaltılır ve bunların su kaynaklarına ve dolayısıyla besin zincirine girmesi engellenir [59]. Bitkiler rizosferde bulunan ağır metalleri kökleriyle absorblayarak, toprak çözeltisinde çöktürerek, başka bileşiklerle kompleksleşmesini sağlayarak veya indirgeyerek hareketsiz duruma getirebilirler [60]. Metal iyonlarının toksisite dereceleri sahip oldukları değerliklere göre değişiklik gösterir. Bitkiler bazı spesifik redoks enzimlerini kullanarak metalleri toprakta daha az toksik olan formlara dönüştürerek olası metal stresini veya hasarını azaltabilir. Örneğin toprakta bulunan krom (VI) bu tip bir mekanizma ile bitkiler tarafından daha az hareketli ve daha az toksik olan krom (III) formuna dönüştürülür [61]. Bitkiler bu şekilde ağır metallerin topraktaki birikimini ve bunların yer altı sularına

karışma oranını sınırlandırır. Ancak bu olayda ağır metaller toprakta kaldığı için fitostabilizasyon kalıcı bir çözüm oluşturmaz.

8.4. Fitovolatilizasyon

Bu teknikte kirletici bileşiklerin bitkiler tarafından topraktan alınması, uçucu bileşiklere dönüştürülmesi ve atmosfere geri verilmesi söz konusudur. Fitovolatilizasyon özellikle bazı organik atıklar için uygun olduğu gibi civa ve selenyum gibi bazı ağır metallerin topraktan uzaklaştırılmasında da kullanılabilir. Ancak kirletici bileşiklerin topraktan tamamen uzaklaştırılması sağlamayıp sadece topraktan atmosfere aktarılmasını sağladığı için biyolojik ve çevresel faydası daha sınırlıdır. Çünkü bu kirleticilerin atmosferden tekrar toprak yapısına katılma riski her zaman vardır. Bu nedenle fitovolatilizasyon her zaman tartışmaya açık bir fitoremediasyon tekniğidir [62].

8.5. Fitodegradasyon

Bu teknik organik kirleticilerin dehalogenaz ve oksijenaz gibi bitkisel enzimlerin yardımıyla parçalanmasını sağlar ve toprak florasındaki mikroorganizmaların hiçbir payı yoktur [63]. Organik kirletici bileşikler bitkiler tarafından topraktan alındıktan sonra metabolik olarak detoksifiye edilir. Bu açıdan bitkiler doğanın “yeşil karaciğeri” olarak tanımlanabilir. Fitodegradasyon tekniğinin kullanımı da sadece organik bileşiklerle sınırlıdır. Çünkü metaller biyolojik olarak parçalanma özelliğine sahip değildir. Son yıllarda bu tekniğin sentetik herbisitler ve insektisitlerin doğadan uzaklaştırılması amacıyla yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır.

8.6. Rizodegradasyon

Bu teknikte topraktaki organik kirleticilerin rizosferde yaşayan mikroorganizmalar tarafından parçalanması söz konusudur [64]. Rizosfer kökün çevresini saran yaklaşık 1 mm kalınlığındaki toprak tabakasıdır ve büyük ölçüde bitki köklerinin metabolit etkisi altındadır. Kirleticilerin rizosferde parçalanma hızının artması, bu bölgedeki mikroorganizmaların sayı ve metabolik aktivitesindeki artıştan kaynaklanır. Bitkiler kökleriyle rizosfere karbohidrat, amino asit ve flavonoid içeren salgılar vererek bu bölgedeki mikrobiyal aktiviteyi 10-100 kat artırabilir. Çünkü bitki köklerinin rizosfere salgıladığı bu bileşikler mikroorganizmalar için uygun bir karbon ve azot kaynağıdır. Bitkiler rizosfere ayrıca organik kirleticileri parçalama özelliğine sahip olan enzimler de salgırlar [65].

Bunun dışında son yıllarda ortaya çıkan ve fitodesalinizasyon olarak bilinen bir teknikte günümüzde halofit bitkilerin kullanımı ile tuzlu toprakların tarımsal bitkilerin büyümesi için uygun duruma getirilmesi hedeflenmektedir [66]. Halofit bitkilerin glikofitlere göre ağır metallerle kontamine olmuş topraklara daha iyi adapte olduğu bilinmektedir [67]. Yapılan araştırmalar sonucunda, birer halofit bitki olan *Suaeda maritima* ve *Sesuvium portulacastrum*' un 1 hektarlık bir alandan 4 ay içinde sırasıyla 504 ve 474 kg NaCl' yi temizleyebileceği tahmin edilmektedir. Buna göre bu iki bitki türünün aynı ortamda birkaç defa yetiştirilmesi ile tuzdan temizlenebileceği ve bu alanın tekrar tarımsal amaçlarla kullanılabilirliği düşünülmektedir [68]. Yapılan bir çalışmada da *S. portulacastrum* adlı halofit bitkinin yetiştirildiği aşırı tuzlu topraklardan hektar başına 1 ton Na⁺ nın uzaklaştırıldığı ve aynı alanda başarılı bir şekilde arpa tarımının yapılabildiği rapor edilmiştir [69].

Yukarıda bahsedilen bu teknikler arasında fitoekstraksiyon tekniği, hem ağır metallerin hem de metaloidlerin toprak, sediment ve su gibi ortamlardan uzaklaştırılması konusunda, en tatmin edici sonuçları sağlaması nedeniyle, en yoğun şekilde tercih edilen fitoremediasyon şeklidir [70]. Fitoekstraksiyon tekniğinin etkinlik derecesini etkileyen faktörler arasında topraktaki ağır metallerin tipi ve biyolojik kullanılabilirliği, toprağın

fiziksel ve kimyasal özellikleri kullanılan bitkinin türü sayılabilir. Bir bitki türünün fitoekstraksiyon tekniği ve dolayısıyla fitoremediasyon konusunda uygun olabilmesi için aşağıda belirtilen özellikleri taşıması gerekmektedir [71]:

- 1- Yüksek büyüme hızı
- 2- Toprak üstü organlarının yüksek biyokütle üretme yeteneği
- 3- Oldukça gelişmiş ve dallanmış kök sistemi
- 4- Hedeflenen metali dokularında biriktirme bakımından yüksek bir kapasite
- 5- Köklerle topraktan alınan metalin gövdeye yüksek oranda taşınımı
- 6- Hedeflenen ağır metalin toksik etkilerine karşı yüksek tolerans
- 7- O bölgede hakim olan çevresel ve iklimsel koşullara yüksek derecede adaptasyon
- 8- Patojen ve diğer zararlılara karşı yüksek derecede direnç
- 9- Yetiştirme ve hasat kolaylığı
- 10- Besin zinciri kontaminasyonuna yol açmamak için herbivorlardan sakınma

Bir bitki türünün fitoremediasyon potansiyelini etkileyen iki temel faktör vardır. Bunlardan biri bitkinin gövde dokularında biriktirdiği metal konsantrasyonu diğeri ise gövdenin sahip olduğu biyokütledir [72]. Bu nedenle ağır metallerin fitoremediasyonunda iki farklı yaklaşım test edilmektedir. Bazı çalışmalarda toprak üstü organlarının biyokütlesi nispeten düşük ancak hedeflenen ağır metali biriktirme yeteneği fazla olan hiperakümülatör bitki türleri; bazılarında ise *Brassica juncea* gibi tam tersi özelliklere sahip olan bitki türleri kullanılmaktadır. *Brassica juncea* gibi bitkilerin metal biriktirme kapasitesinin düşük olması, yüksek gövde biyokütlesine sahip olma özelliği ile dengelenmektedir [73]. Bazı araştırmacılar, bu amaçla kullanılacak olan bitki türlerinde yüksek gövde biyomasına sahip olma özelliğine göre ağır metale karşı olan hiperakümüülasyon ve hipertolerans özelliklerinin daha önemli olduğunu savunmaktadır [9]. Hiperakümülatör bitkilerin kullanılması her zaman biyokütle bakımından fakir ancak metal konsantrasyonu bakımından zengin ve hem metalin geri eldesi hem de güvenli bir şekilde imha etme bakımından kolay taşınacak bir kütle vermektedir.

Bunun dışında tek bir büyüme periyodu boyunca birden fazla defa ürün veren *Trifolium* spp. gibi bitki türleri, ağır metallerin fitoremediasyonu konusunda daha büyük bir potansiyele sahiptir. Fitoremediasyon tekniği için stres faktörlerine karşı daha dayanıklı olmaları ve daha yüksek bir biyokütle sağlamaları nedeniyle çalı formundaki bitkiler ve ağaçlara göre, tek yıllık bitkiler daha çok tercih edilmektedir. Bazı araştırmacılar da mısır ve arpa gibi ekonomik bitkilerin ağır metallerin fitoremediasyonu için kullanılmasını değerlendirmişlerdir. Bu durumda adı geçen bitki türlerinin ağır metal kontaminasyonunu uygun seviyeye düşürmek için bir sezonda birkaç kez yetiştirilmesi gerekir. Ayrıca bu tip bitki türlerinin ağır metal fitoremediasyonunda kullanılması durumunda besin zincirine olası bir kontaminasyonu engellemek için gerekli önlemlerin de alınması zorunludur. Bu bitkilerin hiçbir şekilde insan gıdası veya hayvan yemi olarak kullanılmaması gereklidir [74].

9. Fitomadencilik

Ağır metalleri içeren bitkisel biyokütle enerji elde etmek amacıyla yakıldıktan sonra kalan kül kısmına “biyo-cevher” adı verilmektedir. Bu biyo-cevher daha sonra ağır metallerin geri eldesi veya ekstraksiyonu için kullanılabilir. Fitomadencilik bir avantajı biyokütlenin yakılmasından sonra oluşan enerjinin pazara sunulmasıdır. Belçika ve Hollanda’ da mısır bitkisiyle yapılan bir tarla denemesinde fitomadencilik sayesinde hektar başına yaklaşık 30,000-42,000 kWh yenilenebilir enerji elde edilmiştir [75]. Kömürle işleyen bir elektrik santrali düşünüldüğünde bu uygulama yılda hektar başına

atmosfere verilen CO₂ miktarını yaklaşık 21 ton azaltacaktır. Ayrıca biyo-cevherlerin işlenmesi, kükürt miktarı düşük olduğundan, atmosfere verilen SO_x gazlarının miktarını da azaltmaktadır. Bu durumda fitomadencilik diğer konvansiyonel ekstraksiyon yöntemlerine göre hen ekonomik hem de ekolojik olarak daha uygundur. Ancak fitomadencilikğin ticari varlığı fitoekstraksiyon olayının etkinliği ve işlenen metallerin güncel pazar değeri gibi bazı faktörlere bağlıdır. Ancak fitomadencilik özellikle nikel elementi için çok uygun bir yöntemdir. Bu nedenle çevre kirliliğini engelleyecek yasal düzenlemelerin biyolojik temellere dayana madencilikği teşvik etmesi düşünülmektedir [76].

10. Fitoremediasyon üzerindeki sınırlandırıcı faktörler

Fitoremediasyon ağır metallerle kontamine olmuş toprakların temizlenmesi için kullanılan uygun bir yaklaşım olmasına rağmen, bu teknoloji üzerinde bazı sınırlayıcı faktörler vardır. Bunlar aşağıdaki gibi sıralanabilir [56]:

- 1- Toprakların temizlenebilmesi için uzun zaman gerekmesi
- 2- Birçok hiperakümülatör bitkinin fitoremediasyon etkinliğini, düşük büyüme hızı ve düşük biyokütle birikimi nedeniyle sınırlı olması
- 3- Metal iyonlarının topraktaki hareket yeteneğinin, dolayısıyla biyolojik kullanılabilirliğinin sınırlı olması
- 4- Yüksek metal konsantrasyonunun bitki büyümesini olumsuz etkilemesinden dolayı, bu tekniğin sadece düşük ya da orta derecede kontaminasyonun olduğu alanlarda uygulanabilir olması
- 5- Besin zincirine kontaminasyon riskini taşıması

SONUÇ

Ağır metal kirliliği ile ilgili çevresel problemler çeşitli insan aktiviteleri nedeniyle her geçen gün daha ciddi boyutlar kazanmaktadır. Doğal olarak doğadaki ağır metal kontaminasyonunun fitotoksik etkileri ve bitkilerin ağır metal stresi altında oluşturdukları metabolik cevaplar ve tolerans mekanizmaları konusundaki araştırmalar da yoğunlaşmaktadır. Bu konuda özellikle yaprak dokularında ağır metalleri diğer bitkilere göre çok daha yüksek oranda biriktiren ve ağır metalle kirlenmiş topraklarda büyüeyebilen hiperakümülatör bitkilerde gözlenen metabolik değişimlerin incelenmesi önem kazanmıştır. Hiperakümülatör bitkilerle yapılan araştırmalarda da bu bitkilerdeki hiperakümüülasyon yeteneğinin altında yatan fizyolojik ve moleküler mekanizmalar ve bu tip bitkilerin gerek ağır metallerle kontamine olmuş gerekse doğal olarak yüksek konsantrasyonda metal içeren toprakların temizlenmesinde nasıl kullanılabileceği belirlenmeye çalışılmaktadır. Hiperakümülatör bitkiler farklı ailyalara mensup olan ve ağır metal konsantrasyonu yüksek olan ılıman ve tropikal bölgelerdeki topraklarda yayılış gösteren bitkilerdir. Bu durum hiperakümüülasyon yeteneğinin farklı bitki türlerinde farklı şekilde evrimleştiğini göstermektedir. Hiperakümülatör bitkilerde ağır metallerle karşı geliştirilen savunma mekanizmalarının anlaşılması için farklı hiperakümülatör bitkiler ve farklı ağır metaller üzerinde geniş çaplı araştırmaların yapılması gerekmektedir. Ayrıca araştırmaların daha gerçekçi sonuçlar vermesini sağlamak için, çeşitli patojenlerin, parazitlerin ve herbivorların doğal olarak bulunduğu arazi koşullarında gerçekleştirilmesi de faydalı olacaktır. Son yıllarda hiperakümülatör bitkilerin fitoremediasyon ve fitomadencilik gibi alanlarda kullanılabilirliği araştırılmaya başlanmıştır. Bunun yanı sıra, daha farklı bitki türlerinin hiperakümülatör yeteneklerinin belirlenmesi ve bu bitkilerin yetiştirilerek fitoremediasyon alanındaki kullanılabilirliğinin araştırılması

önemlidir. Bu konuda elde edilecek başarılı sonuçlar ıslah çalışmalarında gereksinim duyulan genetik kaynakların çeşitliliğinin artmasına da katkı sağlayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir (Proje no: 2012-02-04-014).

Çıkar Çatışması

Makaleyi yazan yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Yazar Katkısı

Makaleyi yazan yazarlar yayına eşit miktarlarda katkı sağlamışlardır.

Kaynaklar

- [1]. La Rocca, N., Andreoli, C., Giacometti, G.M., Rascio, N. ve Moro, I., Responses of the Antarctic microalga *Koliella antarctica* (Trebouxiophyceae, Chlorophyta) to cadmium contamination, **Photosynthetica**, 47, 471–479, (2009).
- [2]. Quartacci, M.F., Cosi, E. ve Navari-Izzo, F., Lipids and NADPH-dependent superoxide production in plasma membrane vesicles from roots of wheat grown under copper deficiency or excess, **Journal of Experimental Botany**, 52, 354, 77-84, (2001).
- [3]. Watanabe, T. ve Osaki, M., Mechanism of adaptation to high aluminum condition in native plant species growing in acid soils: a review, **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, 33, 1247-1260, (2002).
- [4]. Rascio, N., Metal accumulation and damage in rice (c.v. Vialone nano) seedlings exposed to cadmium, **Environmental and Experimental Botany**, 62, 267–278, (2008).
- [5]. Hall, J.L., Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance, **Journal of Experimental Botany**, 53, 1–11, (2002).
- [6]. Sgherri, C., Cosi, E. ve Navari-Izzo, F., Phenols and antioxidative status of *Raphanus sativus* grown in copper excess, **Physiologia Plantarum**, 118, 21–28, (2003).
- [7]. Brooks, R.R., Lee, J., Reeves, R.D. ve Jaffré, T., Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants, **Journal of Geochemical Exploration**, 7, 49–57, (1977).
- [8]. Rascio, N., Metal accumulation by some plants growing on zinc-mine deposits, **Oikos**, 29, 250–253, (1977).
- [9]. Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S. ve Baker, A.J.M., Phytoremediation of soil metals. **Current Opinion in Biotechnology**, 8, 279–284, (1997).
- [10]. Rascio, N., Navari-Izzo, F., Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? **Plant Science**, 180, 169-181, (2011).
- [11]. Sun, R., Zhou, Q. ve Jin, C., Cadmium accumulation in relation to organic acids in leaves of *Solanum nigrum* L. as a newly found cadmium hyperaccumulator, **Plant and Soil** 285, 125–134, (2006).
- [12]. Macnair, M.R., The hyperaccumulation of metals by plants, **Advances in Botanical Research**, 40, 63–105, (2003).

- [13]. Faucon, M.P., Soil influence on Cu and Co uptake and plant size in the cuprophytes *Crepidiorhopalon perennis* and *C. tenuis* (Scrophulariaceae) in SC Africa, **Plant and Soil**, 317, 201–212, (2009).
- [14]. Baker, A.J.M. ve Brooks, R.R., Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry, **Biorecovery**, 1, 81–126, (1989).
- [15]. Verbruggen, N., Hermans, C. ve Schat, H., Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants, **New Phytologist**, 181, 759–776, (2009).
- [16]. Sagner, S., Hyperaccumulation, complexation and distribution of nickel in *Sebestia acuminata*, **Phytochemistry**, 47, 339–347, (1998).
- [17]. Brooks, R.R., (Ed.), Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals, CAB International, Wallingford, UK, 1998, p. 380.
- [18]. Yang, X.E., Cadmium tolerance and hyperaccumulation in a new Zn hyperaccumulating plant species (*Sedum alfredii* Hance), **Plant and Soil**, 259, 181–189, (2004).
- [19]. Reeves, R.D. ve Baker, A.J.M., Metal-accumulating plants, in: I. Raskin, B.D. Ensley (Eds.), Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment, John Wiley & Sons, 2000, pp. 193–229.
- [20]. Karimi, N., Ghaderian, S.M., Maroofi, H. ve Schat, H., Analysis of arsenic in soil and vegetation of a contaminated area in Zarshuran, Iran, **International Journal of Phytoremediation**, 12, 159–173, (2010).
- [21]. Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu, C., Zhang, W. ve Cai, Y., A fern that hyperaccumulates arsenic, **Nature**, 409, 579, (2001).
- [22]. Assunção, A.G.L., Schat, H. ve Aarts, H.G.M., *Thlaspi caerulescens*, an attractive model species to study heavy metal hyperaccumulation in plants, **New Phytologist**, 159, 351–360, (2003).
- [23]. Bert, V., Macnair, M.R., De Laguerie, P., Saumitou-Laprade, P. ve Petit, D., Zinc tolerance and accumulation in metallicolous and nonmetallicolous populations of *Arabidopsis halleri* (Brassicaceae), **New Phytologist**, 146, 225–233, (2000).
- [24]. Bert, V., Genetic basis of Cd tolerance and hyperaccumulation in *Arabidopsis halleri*, **Plant and Soil**, 249, 9–18, (2003).
- [25]. Roosens, N., Verbruggen, N., Meerts, P., Ximenez-Embun, P. ve Smith, J.A.C., Natural variation in cadmium tolerance and its relationship to metal hyperaccumulation for seven populations of *Thlaspi caerulescens* from Western Europe, **Plant Cell and Environment**, 26, 1657–1672 (2003).
- [26]. Assunção, A.G.L., Elevated expression of metal transporter genes in three accessions of the metal hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*, **Plant Cell and Environment**, 24, 217–226, (2001).
- [27]. Zhao, F.J., Hamon, R.E., Lombi, E., McLaughlin, M.J. ve McGrath, S.P., Characteristics of cadmium uptake in two contrasting ecotypes of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*, **Journal of Experimental Botany**, 53, 535–543, (2002).
- [28]. Lombi, E., Zhao, F.J., McGrath, S.P., Young, S.D. ve Sacchi, G.A., Physiological evidence for a high-affinity cadmium transporter highly expressed in a *Thlaspi caerulescens* ecotype, **New Phytologist**, 149, 53–60, (2001).
- [29]. Liu, M.Q., Does cadmium play a physiological role in the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*? **Chemosphere**, 7, 1276–1283, (2008).

- [30]. Lane, T.W. ve Morel, F.M.M., A biological function for cadmium in marine diatoms, **Proceeding of National Academy of Science U.S.A.** 97, 4627–4631, (2000).
- [31]. Meharg, A.A. ve Hartley-Whitaker, J., Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and non-resistant plant species, **New Phytologist**, 154, 29–42, (2002).
- [32]. Caille, N., Zhao, F.J. ve McGrath, S.P., Comparison of root absorption, translocation and tolerance of arsenic in the hyperaccumulator *Pteris vittata* and the nonhyperaccumulator *Pteris tremula*, **New Phytologist**, 165, 755–761, (2005).
- [33]. Poynton, C.Y., Huang, J.W.W., Blaylock, M.J., Kochian, L.V. ve Ellass, M.P., Mechanisms of arsenic hyperaccumulation in *Pteris* species: root As influx and translocation, **Planta**, 219, 1080–1088, (2004).
- [34]. Gonzaga, M.I., Ma, L.Q., Santos, J.A. ve Matias, M.I., Rhizosphere characteristics of two arsenic hyperaccumulating *Pteris* ferns, **Science and Total Environment**, 407, 4711–4716, (2009).
- [35]. Shibagaki, N., Selenate-resistant mutants of *Arabidopsis thaliana* identify Sultr1;2, a sulfate transporter required for efficient transport of sulfate into roots, **Plant Journal**, 29, 475–486, (2002).
- [36]. Galeas, M.L., Zhang, L.H., Freeman, J.L., Wegner, M. ve Pilon-Smits, E.A.H., Seasonal fluctuations of selenium and sulphur accumulation in selenium hyperaccumulators and related nonaccumulators, **New Phytologist**, 173, 517–525, (2007).
- [37]. Lasat, M.M., Pence, N.S., Garvin, D.F., Abbs, S.D. ve Kochian, L.V., Molecular physiology of zinc transport in the Zn hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*, **Journal of Experimental Botany**, 51, 71–79, (2000).
- [38]. Becher, M., Talke, I.N., Krall, L. ve Krämer, U., Cross-species microarray transcript profiling reveals high constitutive expression of metal homeostasis genes in shoots of the zinc hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*, **Plant Journal**, 37, 251–268, (2004).
- [39]. Hanikenne, M., Evolution of metal hyperaccumulation required cisregulatory changes and triplication of HMA4, **Nature**, 453, 391–395, (2008).
- [40]. Colangelo, E.P. ve Guerinot, M.L., Put the metal to the petal: metal uptake and transport throughout plants, **Current Opinion in Plant Biology**, 9, 322–330, (2006).
- [41]. Sors, T.G., Ellis, D.R. ve Salt, D.E., Selenium uptake, translocation, assimilation and metabolic fate in plants, **Photosynthesis Research**, 86, 373–389, (2005).
- [42]. Callahan, D. L., LC–MS and GC–MS metabolite profiling of nickel (II) complexes in the latex of the nickel hyperaccumulating tree *Sebertia acuminata* and identification of methylated aldaric acid as a new nickel (II) ligand, **Phytochemistry**, 69, 240–251, (2008).
- [43]. Cosio, C., De Santis, L., Frey, B., Diallo, S. Ve Keller, C., Distribution of cadmium in leaves of *Thlaspi caerulescens*, **Journal of Experimental Botany**, 56, 565–575, (2005).
- [44]. Kim, D., The plant CDF family member TgMTP1 from the Ni/Zn hyperaccumulator *Thlaspi goesingense* acts to enhance efflux of Zn at the plasma membrane when expressed in *Saccharomyces cerevisiae*, **Plant Journal**, 39, 237–251, (2004).
- [45]. Sarret, G., Forms of zinc accumulated in the hyperaccumulator *Arabidopsis halleri*, **Plant Physiology**, 130, 1815–1826, (2002).

- [46]. Sors, T.G., Martin, C.P. ve Salt D.E., Characterization of selenocysteine methyltransferases from *Astragalus* species with contrasting selenium accumulation capacity, **Plant Journal**, 59, 110–122, (2009).
- [47]. Morris, C., Grossi, P.R. ve Call, C.A., Elemental allelopathy: processes, progress, and pitfalls, *Plant Ecology*, 202, 1–11, (2009).
- [48]. Freeman, J.L., Quinn, C.F., Marcus, M.A., Fakra, S. ve Pilon-Smits, E.A.H., Selenium tolerant diamondback moth disarms hyperaccumulator plant defense, **Current Biology**, 16, 2181–2192, (2006).
- [49]. Tolrà, R.O., Poschenrieder, C., Alonso, R., Barceló, D. Ve Barceló, J., Influence of zinc hyperaccumulation on glucosinolates in *Thlaspi caerulescens*, **New Phytologist**, 151, 621–626, (2001).
- [50]. Chaney, R.I., Plant uptake of inorganic waste constituents, in: J.F. Parr, P.B. Marsh, J.M. Kla, (eds), land treatment of hazardous wastes, Noyes Data Corp., park Ridge, 1983, pp. 50-76.
- [51]. Singer, A.C., Bell, T., Heywood, C.A., Smith, J.A. C. ve Thompson, I.P., Phytoremediation of mixed-contaminated soil using the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*: evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel, **Environmental Pollution**, 147, 74–82, (2007).
- [52]. Zhao, F.J. ve McGrath, S.P., Biofortification and phytoremediation, **Current Opinion in Plant Biology**, 12, 373–380, (2009).
- [53]. Alkorta, I., Hernández-Allica, J., Becerril, J., Amezaga, I., Albizu, I. ve Garbisu, C., Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic, **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, 3, 71–90, (2004).
- [54]. Rafati, M., Khorasani, N., Moattar, F., Shirvany, A., Moraghebi, F. ve Hosseinzadeh, S., Phytoremediation potential of *Populus alba* and *Morus alba* for cadmium, chromium and nickel absorption from polluted soil. *Int. J. Environ. Res.* 5, 961–970, (2011).
- [55]. Tangahu, B.V., Abdullah, S.R.S., Basri, H., Idris, M., Anuar, N. ve Mukhlisin, M., A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation, **International Journal of Chemical Engineering**, (2011).
- [56]. Mukhopadhyay, S. ve Maiti, S.K., Phytoremediation of metal enriched mine waste: a review, **Global Journal of Environmental Research**, 4, 135–150, (2010).
- [57]. Mesjasz-Przybylowicz, J., Nakonieczny, M., Migula, P., Augustyniak, M., Tarnawska, M., Reimold, W.U., Koeberl, C., Przybylowicz, W. ve Glowacka, E., Uptake of cadmium, lead, nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator *Berkheya coddii*. **Acta Biologia Cracovena Botany**, 46, 75–85, (2004).
- [58]. Singh, S., Phytoremediation: a sustainable alternative for environmental challenges, **International Journal of Green and Herbal Chemistry**, 1, 133–139, (2012).
- [59]. Erakhrumen, A.A., Phytoremediation: an environmentally sound technology for pollution prevention, control and remediation in developing countries, **Educational Research and Reviews**, 2, 151–156, (2007).
- [60]. Wuana, R.A. ve Okieimen, F.E., Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation, **ISRN Ecology**, 2011, 1–20 (2011).

- [61]. Wu, G., Kang, H., Zhang, X., Shao, H., Chu, L. ve Ruan, C., A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities, **Journal of Hazardous Materials**, 174, 1–8, (2010).
- [62]. Padmavathiamma, P.K. ve Li, L.Y., Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants. **Water, Air and Soil Pollution**, 184, 105–126, (2007).
- [63]. Vishnoi, S.R. ve Srivastava, P.N., Phytoremediation-green for environmental clean. In: The 12th World Lake Conference, pp. 1016–1021, (2008).
- [64]. Mukhopadhyay, S. ve Maiti, S.K., Phytoremediation of metal enriched mine waste: a review, **Global Journal of Environmental Research**, 4, 135–150, (2010).
- [65]. Yadav, R., Arora, P., Kumar, S. ve Chaudhury, A., Perspectives for genetic engineering of poplars for enhanced phytoremediation abilities, **Ecotoxicology**, 19, 1574–1588, (2010).
- [66]. Zorrig, W., Rabhi, M., Ferchichi, S., Smaoui, A. ve Abdelly, C., Phytodesalination: a solution for salt-affected soils in arid and semi-arid regions, **Journal of Arid Land Studies**, 22, 299–302, (2012).
- [67]. Manousaki, E. ve Kalogerakis, N., 2011, Halophytes present new opportunities in phytoremediation of heavy metals and saline soils, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 50, 656–660, (2011).
- [68]. Ravindran, K.C., Venkatesan, K., Balakrishnan, V., Chellappan, K.P. ve Balasubramanian, T., Restoration of saline land by halophytes for Indian soils. **Soil Biology and Biochemistry**, 39, 2661–2664, (2007).
- [69]. Rabhi, M., Ferchichi, S., Jouini, J., Hamrouni, M.H., Koyro, H.-W., Ranieri, A., Abdelly, C. ve Smaoui, A., Phytodesalination of a salt-affected soil with the halophyte *Sesuvium portulacastrum* L. to arrange in advance the requirements for the successful growth of a glycophytic crop, **Bioresource Technology**, 101, 6822–6828, (2010).
- [70]. Milic, D., Lukovic, J., Ninkov, J., Zeremski-Skoric, T., Zoric, L., Vasin, J. ve Milic, S., Heavy metal content in halophytic plants from inland and maritime saline areas, **Central European Journal of Biology**, 7, 307–317, (2012).
- [71]. Shabani, N. ve Sayadi, M.H., Evaluation of heavy metals accumulation by two emergent macrophytes from the polluted soil: an experimental study. **Environmentalist**, 32, 91–98, (2012).
- [72]. Li, J.T., Liao, B., Lan, C.Y., Ye, Z.H., Baker, A.J.M. ve Shu, W.S., Cadmium tolerance and accumulation in cultivars of a high-biomass tropical tree (*Averrhoa carambola*) and its potential for phytoextraction, **Journal of Environmental Quality**, 39, 1262–1268, (2010).
- [73]. Tlustoš, P., Száková, J., Hruby, J., Hartman, I., Najmanová, J., Nedelník, J., Pavlíková, D. ve Batysta, M., Removal of As, Cd, Pb, and Zn from contaminated soil by high biomass producing plants, **Plant Soil and Environment**, 52, 413–423, (2006).
- [74]. Vamerali, T., Bandiera, M. ve Mosca, G., Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review, **Environmental Chemical Letters**, 8, 1–17, (2010).
- [75]. Meers, E., Slycken, S.V., Adriaensen, K., Ruttens, A., Vangronsveld, J., Laing, G.D., Witters, N., Thewys, T. ve Tack, F.M.G., The use of bio-energy crops (*Zea mays*) for ‘phytoremediation’ of heavy metals on moderately contaminated soils: a field experiment, **Chemosphere**, 78, 35–41, (2010).

- [76]. Siddiqui, M.H., Kumar, A., Kesari, K.K. ve Arif, J.M., Biomining—a useful approach toward metal extraction, **American-Eurasian Journal of Agronomy**, 2, 84–88, (2009).



© 2020 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).