



## Ağır Metal İçerikli Sulama Sularının Hümik Asit Uygulanan Topraktaki Etkisi

Fatma ÖZKAY<sup>a</sup>, Sevinç KIRAN<sup>b</sup>, İsmail TAŞ<sup>c\*</sup>, İnci PETEKKAYA<sup>b</sup>, M. Hilmi SEÇMEN<sup>b</sup>, Ahmet AĞAR<sup>b</sup>, Kadriye KALINBACAK<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü

<sup>b</sup>Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü

<sup>c</sup>Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarımsal Yapılar ve Sulama Bölümü

\*Sorulu yazar: tas\_ismail@yahoo.com

Geliş Tarihi: 08.07.2014

Düzeltilme Geliş Tarihi: 11.10.2014

Kabul Tarihi: 13.10.2014

### Özet

Dünyada her geçen gün artan kirlilik, beraberinde canlı varlıkların yaşam çevrelerindeki riskleri de artırmaktadır. Özellikle artan endüstriyel gelişmelere paralel olarak atıksuların ağır metal içeriği de sürekli artış göstermektedir. Yapılan çalışmalar, toprakta bitki besin maddelerinin dengesini bozacak miktarda ağır metal birikimi; bitkilerin azot, fosfor ve potasyum alımını etkilemesinin yanında vejetatif organlarını makroskobik, mikroskobik ve fizyolojik olarak da etkilediğini göstermektedir. Yapılan bu çalışmada, sera koşullarında marul bitkisi yetiştirilmesi sırasında 3 farklı dozda hümik asit uygulaması yapılmış ve sulama suyu ile birlikte 3 farklı konsantrasyonlarda bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum uygulanmıştır. Yapılan uygulamaların sonucunda bitkiler için önemli olan bazı toprak özellikleri incelenmiştir. Toprakların EC, %tuz, Na, Ca, Mg, K, HCO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>, değişebilir Ca ve Mg içeriklerinde meydana gelen değişim istatistiksel olarak %5 önem düzeyinde önemli olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Su Kalitesi, Ağır Metal, Toprak Özellikleri

## Effect of Heavy Metal Containing Irrigation Waters on Soil Treated with Humic Acid

### Abstract

Current increasing levels of pollution create various risks for biological environments. In particular, heavy metal contents of wastewaters are continuously increasing together with rapid developments in industrial activities. Latest researches showed that heavy metal accumulation in soil could damage the balance among plant nutrients. Such imbalances may then hinder plant nutrient (nitrogen, phosphorus and potassium) intake and may result in macroscopic, microscopic and physiological damages over plant organs. In this study, three doses of humic acid and three concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd through irrigation water were applied to soil under greenhouse conditions for lettuce plants. Some significant soil properties were investigated. Changes in soil properties like EC, % salt, Na, Ca, Mg, K, HCO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>, exchangeable Ca and Mg were found to be significant at 5% level.

**Key Word:** Water Quality, Heavy Metal, Soil Properties

### Giriş

Dünyada sanayileşmiş şehirlerin en önemli problemlerinden bir tanesi hiç şüphesiz su kalitesinin bozulmasıdır. Büyük miktarlarda kontrolsüz şekilde çevreye bırakılan atıklar, su kalitesinin olumsuz şekilde etkilemekte ve buna bağlı olarakta sucul yaşamın bozulmasına neden olmaktadır (Udosen, 2006; Danazumi ve Bichi, 2010). Artırılmış atıksuların sulamada kullanılması

durumunda atıksu içerisindeki ağır metaller toprak ve bitki için risk teşkil etmektedir. Atıksulardan ağır metallerin giderilmesi sürdürülebilir bir çevre için önemli bir zorunluluktur. Çünkü sulama sularının içerisinde bulunan ağır metaller ve iz elementler, bitki ve toprakta birikerek toksik seviyeye ulaşabilir ve canlı yaşamında kısıtlamalara neden olabilir.

Ağır metaller, sadece ulaştıkları toprakta yada alındıkları organizmaların bünyelerinde birikip

kalmazlar. Bir şekilde gıda zincirine girerek ekosistemde tehlikeli yoğunluk düzeyinde uzun süre varlıklarını sürdürebilirler. Ağır metallerin doğada yayınımları dikkate alındığında birincil kaynağın insan faaliyetleri olduğu anlaşılmaktadır. Kullanıma ve süreye bağlı olarak kirlenme, canlı yaşamını tehlikeye sokabilecek yüksek konsantrasyonlara ulaşabilmektedir. Bu yoğunluk neticesinde doğada bulunan bitkiler olumsuz yönde etkilenmekte ve elde edilen ürünler bu bitkilerle beslenen canlıların sağlığı açısından tehlike arz etmektedir.

Bitki dokularında, doğada bulunan elementlerin hemen hemen tamamını bulmak mümkündür. Her ne kadar bitkiler besin iyonları alımında seçici gibi görünse de, yetiştirme ortamında yarayışlı formda bulunan besin elementlerinin yanında pasif yollarla bazı ağır metaller bitki bünyesine geçebilir ve bu şekilde ağır metaller besin zincirine dahil olabilir. Bu durum dikkate alındığında söz konusu ağır metaller yalnız bitkilere değil aynı zamanda bitkilerle beslenen insan ve hayvanlara geçerek toksik etkiler yaratabilir. Bitkiler yetiştikleri ortamda bulunan elementleri, kendileri için gerekli olsun veya olmasın az da olsa bünyelerine almaktadırlar. Alınan bu elementlerden 16 tanesi (C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Cl, ve Mo) bütün bitkiler için mutlak gerekli besin maddeleridir. Diğer 6 element (Co, Al, Na, Si, Ni ve V) ise sadece bazı bitkilere veya süreçlerde gerekli olduğu kabul edilen yararlı elementlerdir (Yıldız, 2003).

Ağır metallere maruz kalan bitkilerde kloroz sonucu yaralanmaya bağlı olarak oluşan toksik etkiler ile birlikte fotosentez azalır, kök uçları kuruyarak esmerleşir, büyüme engellenir ve son olarak ölür. Toprak mikrobiyal popülasyonu da ağır metallerin ortamda bulunmasından oldukça etkilenmektedir (Jamal ve ark., 2013).

Ağır metaller toprakta, iyon değişim bölgelerinde absorblanmış olarak, kristallerin ve kristal olmayan inorganik çökeltilerin yüzeyinde, organik bileşikler tarafından kompleksleştirilmiş biçimde veya toprak çözeltileri gibi birkaç farklı yapıda bulunabilir (Dowdy ve Volk, 1983). Genel olarak toprağın tekstürü, yüzey alanı, serbest demir oksitlerin yüzde miktarı ve toprağın pH'sı bir elementin topraktaki hareketlerini tahmin etmede en kullanışlı özelliklerdir (Korte ve ark., 1976). pH'nın en önemli etkisi mikro besin elementlerinin; özellikle demir, çinko, bakır ve manganezin çözünürlüğünü azaltmasıdır (Miller ve Donahue, 1990).

Ağır metaller içinde en şiddetli zehir etkisi olanların kadmiyum, kurşun ve civa'dır (Çepel, 1997). Metaller doğal olarak meydana gelir ve bazıları küresel ekosistemlerin gerçek parçalarıdır.

Bakır ve çinko gibi metaller yaşam için elzemdir. Bitkide çinko, metabolizma olaylarını düzenleyen enzim sistemi için gereklidir. Ancak kurşun ve civa gibi diğer metallerin faydalı bir biyokimyasal fonksiyon yerine getirdiği bilinmemektedir (Allan, 1997). Yüksek yoğunluklarda zehirli olmalarına rağmen, bakır ve çinko, zehirli fakat gerekli olmayan elementlerden olan civa ve kurşundan ayrı olarak fotosentetik elektron naklinde anahtar rol oynayan moleküllerin parçası ve çoğu enzim aktivitesi için gerekli mikro besin elementleridir (Raven ve ark., 1999).

Ağır metaller ile çözünmez bileşikler yapan hümik asit bu elementlerin hücre içerisine girmesini engellemeye yönelik setler oluşturmaktadır. Ayrıca, hümik asit iyon değişim kapasitesi ve tamponlama özelliği gibi fiziko-kimyasal özellikleri de büyük oranda belirlemektedir. Yonebayashi ve ark. (1994), humik maddelerin şelatlama etkisinin yüksek pH'da daha belirgin olduğunu ve bu etkiyle topraktaki ağır metallerin alınmaz formlara dönüştüğünü ve humik maddelerin metalleri adsorbe etme gücünün sırasıyla  $Cu > Fe > Zn > Mn$  olduğunu bildirmişlerdir.

Humik maddeler toprakta, fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayları etkiler. Yapılan bazı araştırmalar da, humik asit ve benzer organik materyallerin respirasyon, nitrifikasyon ve azot mineralizasyonu gibi biyokimyasal toprak aktiviteleri ile birlikte çeşitli besin elementlerinin çözünürlüğünü artırdığı bildirilmektedir (Bermudez ve ark., 1993; Benedetti ve ark., 1996; Bozkurt ve ark., 2000).

Humik asidin fosfor ve diğer bitki besin elementlerinin alınımını olumlu şekilde etkilemesi nedeniyle bitki gelişimini de destekler (Chen ve Aviad, 1990; Wang ve ark., 1995; Escobar ve ark., 1996). Toprak reaksiyonuna göre değişmekle beraber, humik maddeler metal katyonlarla kompleksler oluşturarak bitkilerin alınımını etkileyebilmektedirler (Pujola ve ark., 1992; Aleshin ve ark., 1994).

Humik asitler, bitki büyümesi ve gelişimini teşvik eden, uygun konsantrasyonlarda uygulandığında gelişimi pozitif yönde etkileyen maddeler arasında yer almaktadır (Padem ve Öcal, 1999; Demir ve Çimrin, 2011). Ayrıca humik maddelerin, sahip oldukları çok çeşitli fonksiyonel gruplar sayesinde metal iyonlarıyla stabil kompleks bileşikler oluşturarak bitkiler tarafından alınmaz formlara dönüştürdükleri de bilinmektedir (Livens, 1991). Diğer yandan da hümik asitler, bitkilerde hücre zarının geçirgenliğini artırarak besin elementlerinin alımına yardımcı olmakla birlikte (Valdrighi ve ark., 1996); yapılarındaki hormon benzeri maddeler nedeniyle bitki gelişimine olumlu

etki yaparlar (Caseneva de Sanfilippo ve ark., 1990).

Bu çalışmada, sera koşullarında marul bitkisi yetiştirilmiştir. 3 farklı dozda hümitik asit uygulaması yapılmış, sulama suyu ile birlikte 3 farklı dozda bakır, çinko, kurşun ve kadmiyum uygulanmıştır. Deneme sonunda toprakta meydana gelen bazı temel toprak özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

## Materyal ve Yöntem

### Materyal

Araştırma, 2012 yılında Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü serasında kontrollü şartlarda (23-25 °C ve %50-55 nispi nem) yürütülmüştür. Saksılar (yaklaşık 7.5 L hacminde) eşit miktarda aynı özelliklerdeki (Çizelge 1) toprakla doldurulmuştur. Denemede kıvırcık salata (*Lactuca sativa* var. *crispa*) bitkisinin örtü altı yetiştiriciliğine

uygun, orta erkenci, standart kıvırcık Gren Wave çeşidikullanılmıştır.

Araştırmada marul bitkisi için önerilen ağır metal dozlarının (Pescod, 1992) yanı sıra bu dozların iki ve dört katı olacak şekilde iki doz daha planlanmıştır. Sulama suyu ile uygulanan bakır, kadmiyum ve çinko saf olarak kurşun çözeltisi ise kurşun nitrat tuzundan  $Pb(NO_3)_2$  hazırlanarak uygulanmıştır. Bitki gelişim dönemi boyunca söz konusu konsantrasyonlara sahip sulama suları araştırmaya süresince saksılara uygulanmıştır. İslah materyali olarakta özellikleri Çizelge 2’de verilen Hümitik asit 3 farklı dozda (önerilen ortalama dozun yarısı, kendisi ve iki katı) saksılara uygulanmıştır. Araştırmada oluşturulan konu dağılımı Çizelge 3’deki gibidir.

**Çizelge 1.** Araştırma Toprağına Ait Bazı Özellikler

Parametre	Ölçülen Değer	Parametre	Ölçülen Değer
EC (dS/m)	0.564	Organik Karbon (%)	0.31
PH	7.94	Demir (Fe) (ppm)	27339
Toplam Tuz (%)	0.036	Kadmiyum (Cd) (ppm)	0.40
Kireç (CaCO <sub>3</sub> ) (%)	14.94	Çinko Zn (ppm)	67.80
Fosfor (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (kg/da)	5.10	Bakır Cu (ppm)	33.10
Potasyum (K <sub>2</sub> O) (kg/da)	196.71	Kurşun Pb (ppm)	9.41
Organik Madde (%)	0.53	Mangan Mn (ppm)	634.8

**Çizelge 2.** Araştırmada Kullanılan Hümitik Asite Ait Bazı Kimyasal Özellikler

Parametre	Ölçülen Değer	Parametre	Ölçülen Değer
pH	8.17	Zn.(ppm)	<0.07
EC(dS/m)	39.6	Mn (ppm)	<0.04
Organik Madde (%)	1.45	Cu (ppm)	<0.07
Azot (%)	0.51	Ni (ppm)	2.6
Fosfor ( P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .%)	1.49	Co (ppm)	<0.01
Potasyum (K <sub>2</sub> O) (%)	2.82	Pb ppm)	<0.09
Humik Asit (%)	9.66	Cd (ppm)	<0.03
Fe (ppm)	718	Cr (ppm)	<0.009

**Çizelge 3.** Araştırma Konuları ve Uygulama Dozları

Hümitik asit Konuları	Uygulanan Dozlar (l/da)	Sulama konuları	Uygulanan Dozlar (mg/l)			
			Cu	Cd	Pb	Zn
H <sub>0</sub>	0	S <sub>0</sub>	-	-	-	-
H <sub>1</sub>	4	S <sub>1</sub>	0.2	0.01	5	2
H <sub>2</sub>	8	S <sub>2</sub>	0.4	0.02	10	4
H <sub>3</sub>	16	S <sub>3</sub>	0.8	0.04	20	8

### Yöntem

Viyollere ekimi yapılan tohumlar fide olduktan sonra (4 hafta sonra) saksılara şaşırtılmıştır. Toprak analiz sonuçları dikkate alınarak 15 kg/da saf Azot (N), 5 kg/da Fosfor (P) olacak şekilde gübre uygulanmıştır. Fosforlu gübrenin tamamı ve azotlu gübrenin yarısı fide dikiminden önce, kalan bölümüde fidelerin

şaşırtılmasından 15 gün sonra uygulanmıştır. Saksılara hümitik asit uygulaması ise fidelerin şaşırtılmasından bir hafta sonra yapılmıştır. Hümitik asit uygulamalarından sonra tüm konular 10 gün boyunca saf su ile sulanmışlardır. Bu sürenin sonunda konulu sulamalara başlanmıştır. Sulama suyu elverişli kapasitenin %20’si tüketilince tüketilen miktarın iki katı olacak şekilde

uygulanmıştır. Marul bitkisinde uygulamalardan kaynaklı stres belirtileri gözlemlendiği anda denemeye son verilmiştir.

Tesadüf parsellerinde faktöriyel deneme desenine göre kurulan denemenin sonunda her saksıdan (tekerrürden) alınan toprak örneklerinde elektriksel iletkenlik (EC), pH, organik madde (OM), KDK, ESP, Ca, Mg, Na, K, HCO<sub>3</sub>, Cl ve SO<sub>4</sub>, analizleri yapılmıştır. pH, Ec, Na, Ca, Mg, K, HCO<sub>3</sub>, Cl ve SO<sub>4</sub> Richards (1954)'a göre CaCO<sub>3</sub>, Scheibler kalsimetresinde ve organik madde Walkley-Black yaş yakma yöntemiyle (Jackson, 1962) analiz metodları kullanılmıştır. Elde edilen sayısal değerler varyans analizine tabi tutulmuş ve önemli çıkan parametrelere LSD testi yapılarak farklılık düzeyleri belirlenmiştir.

## Bulgular

### *Uygulamaların Toprak Üzerine Olan Etkiler*

Yapılan hümik asit ve ağır metal uygulamalarının temel toprak özelliklerinde meydana getirdiği değişimlerden, istatistiksel analiz sonucu anlamlı çıkan parametreler Çizelge 4'de sunulmuştur. Değerlendirmede kolaylık sağlaması açısından değişimi istatistiksel açıdan anlamlı bulunmayan pH ve organik madde içeriğine de söz konusu çizelgede yer verilmiştir. Hümik asit dozları ile sulama uygulamaları toprağın elektriksel iletkenlik ve toplam tuz içeriklerinde artışlara neden olmuştur. Söz konusu artışlar istatistiksel açıdan %5 önem düzeyinde önemli olarak bulunmuştur. En düşük EC değeri kontrol konusu olan H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda 561 µS/cm ve en yüksek EC değeri H<sub>3</sub>S<sub>3</sub> konusunda 821 µS/cm olarak belirlenmiştir. Yüzde tuz değerleri incelendiğinde yine en düşük H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda %2.8 ve en yüksek ise H<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>S<sub>3</sub> konularında %4 olarak belirlenmiştir. Toprağın EC ve %tuz içeriğinde meydana gelen söz konusu artışların nedeni sulama suyu ile birlikte uygulanan ağır metaller ve ıslah amaçlı olarak uygulanan hümik asit maddesi olarak değerlendirilmektedir. Söz konusu her iki uygulamayla ortama katyon girişi sağlanmaktadır. Bilindiği üzere EC değeri, ortamdaki katyon artışına paralel olarak artış gösterir.

Toprağın pH içeriği H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda 7.86 iken H<sub>3</sub>S<sub>3</sub> konusunda 7.76 olarak bulunmuştur. Çizelge 4'den de anlaşılacağı üzere toprak pH'sında meydana gelen değişim istatistiksel açıdan anlamlı bulunmamıştır. pH, ağır metallerin topraktaki hareketliliğini ve biyoalınabilirliğini doğrudan etkiler (Nigam ve ark., 2001). Bilindiği üzere toprak pH'sının düşmesi yani asitlik özelliği sergilemeye başlamasıyla birlikte ağır metallerin biyoalınabilirliği de artar ve buna bağlı olarak da bitki bünyesinde toksik seviyede ağır metal birikimi gerçekleşebilir. Toprağın pH'sı hem organik hem de

inorganik metallerin absorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Ağır metallerin toprakta bağlanma oranı pH'nın artmasıyla maksimuma ulaşırken, katyonların özel adsorpsiyonu büyük ölçüde pH'ya bağlıdır (Alloway, 1990).

Organik madde içeriği, ağır metal uygulamalarına paralel olarak hafif artış sergilerken hümik asit uygulamalarında bunun tersi şeklinde yani artan hümik asit uygulamasına karşılık organik madde hafif sayılabilecek azalma göstermektedir. En yüksek organik madde %0.82 ile H<sub>0</sub>S<sub>2</sub> konusunda, en düşük %0.63 ile H<sub>3</sub>S<sub>3</sub> konusunda belirlenmiştir. Organik maddede meydana gelen değişim de istatistiksel açıdan anlamlı bulunmamıştır. Ancak belirlenen azalma başlangıç değeri dikkate alındığında düşüş olarak değerlendirilemez. Özellikle ağır metal uygulamasının yapılmadığı S<sub>0</sub> konularında artan hümik asit uygulamasına bağlı olarak toprakta organik madde miktarı bir miktar artış göstermiştir. Bunun nedeni, hümik asitin organik madde içermesidir. Uygulanan ağır metal dozlarına bağlı olarak toprağın organik madde içeriği azalma göstermiştir. Bunun nedeni ise bitkilerin ağır metal stresine maruz kalmalarıyla birlikte ortamdaki organik madde alımına yönelmeleri olarak değerlendirilmiştir. Toprağa yapılan hümik asit uygulamasıyla birlikte organik karbonda artar buna bağlı olarak ağır metallerin biyoalınabilirliği artar (Khan ve ark., 2008). Yapılan uygulamalar toprağın Değişebilir Sodyum Yüzdesi (DSY), Değişebilir kalsiyum (% Ca) ve Değişebilir Magnezyum (%Mg) içeriklerinde değişimlere neden olmuştur. Söz konusu bu değişimler istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur. DSY değeri yapılan hümik asit uygulamasına paralel olarak S<sub>0</sub> konularında bir miktar azalma göstermiştir. Ancak artan ağır metal uygulamalarına paralel olarak da hafif bir artış eğilimi sergilemiştir. Değişebilir kalsiyum değeri S<sub>0</sub> ve S<sub>1</sub> uygulamalarında hümik asit'in artan dozlarına karşılık azalma gösterirken S<sub>2</sub> ve S<sub>3</sub> uygulamalarında hümik asit'in artan dozlarında artış gözlenmiştir. En düşük değer H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> konusunda %56.68 iken en yüksek değer H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda %66.73 olarak belirlenmiştir. Benzer durum çözünebilir kalisyumda da gözlenmektedir. En yüksek değer %Ca'da olduğu gibi H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda 2.89 meq/l ve en düşük ise H<sub>4</sub>S<sub>1</sub> konusunda 2.22 meq/l olarak belirlenmiştir. Değişebilir Mg'de en düşük değeri H<sub>0</sub>S<sub>0</sub> konusunda %24.85 ile en yüksek değeri ise yine H<sub>3</sub>S<sub>0</sub> ve H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> konularında %34 düzeyinde bulunmuştur. Çözünebilir Mg'de ise en düşük değer H<sub>3</sub>S<sub>0</sub> konusunda 1.26 meq/l iken H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> konusunda ise 3.90 meq/l olarak belirlenmiştir. Uygulamalar sonucu toprağın gerek değişebilir gerekse çözünebilir Ca ve Mg değerlerinde az miktarda bir düşüş belirlenmiştir. Bunun nedeni

artan hümik asit uygulaması sonucu söz konusu elementlerin yarıyışılığının artması ve bitkilerin ağır metal stresine karşı özellikle Ca alımına yönelmesi olarak değerlendirilmiştir. Ca bitkilerin iyon alımında özellikle katyon alımının seçiciliğinde ve bitki köklerinin ağır metal alımının engellenmesinde önemli role sahiptir (Kawasaki ve Moritsug, 1987).

Sodyum değerlerinde meydana gelen değişim istatistiksel açıdan önemli bulunmuştur. Hümik asitin tüm konularında sodyum S<sub>1</sub> uygulaması hariç düşme eğiliminde olup sadece S<sub>1</sub> konularında artış göstermiştir. Toprağın sodyum içeriğindeki değişim en düşük H<sub>3</sub>S<sub>2</sub> konusunda 1.84 meq/l ve en yüksek H<sub>1</sub>S<sub>3</sub> konusunda 3.10 meq/l olarak belirlenmiştir.

Yapılan uygulamalar, toprağın potasyum içeriğine etkisi istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur. En düşük değer 0.28 meq/l ile H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> konusunda en yüksek değer ise H<sub>3</sub>S<sub>1</sub> konusunda 0.46 me/l olarak belirlenmiştir. hümik asit uygulaması ilk dozunda topraktaki potasyumda hafif bir azalma meydana gelmiş ve artan konsantrasyona bağlı olarak artış sergilemiştir. Ağır metal uygulamasında ise durum bir az daha farklılık göstermektedir. Toprakta biriken ağır metal konsantrasyonuna karşılık toprağın potasyum içeriğinde azalma belirlenmiştir. Buna neden olarak bitkilerin ağır metal stresi altında potasyum alımını artırdığı düşünülmektedir.

Toprağın bikarbonat ve klorür içeriğindeki değişimler istatistiksel açıdan anlamlı bulunmuştur. Bikarbonat değerleri 3.85- 5.16 meq/l arasında değişim göstermiş olup en düşük değer H<sub>3</sub>S<sub>2</sub> konusunda 3.85 meq/l ve en yüksek değer ise H<sub>1</sub>S<sub>3</sub> konusunda 5.16 meq/l olarak saptanmıştır. Klor değerlerinde ise bikarbonattaki durumun tam tersi gerçekleşmiştir. Yüksek bikarbonat değerinde klorun en düşük değeri gerçekleşmiş, klorun en yüksek değere sahip olduğu konuda da bikarbonat değeri en düşük olarak belirlenmiştir. Klorda en düşük değer H<sub>1</sub>S<sub>2</sub> ve H<sub>1</sub>S<sub>3</sub> konularında 0.91 meq/l iken en yüksek değer ise H<sub>3</sub>S<sub>2</sub> konusunda 1.25 meq/l olarak belirlenmiştir. Karbonat 7.1-8.5 pH aralığında tampon görevi görür. Kalsitin yüzeyleri reaktif olup çeşitli iyonları, kristal yüzeylerinde adsorbe edilebilir ya da etkileşime girebilir. Örneğin toprak Mg, Zn, Cu, Fe ve Al'ye maruz kaldığında topraktaki Ca ile yer değiştirebilir. Karbonatlar reaktif yüzeyleri sayesinde Ba, Cd ve Pb gibi toprak kirleticileri adsorbe edebilir (Ming, 2002).

Uygulamaların toprağın SO<sub>4</sub> içeriğinde meydana getirdiği değişim istatistiksel açıdan anlamlı olarak belirlenmiştir. En yüksek SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>S<sub>0</sub> konusunda 3.60 meq/l iken en düşük değer H<sub>3</sub>S<sub>3</sub> konusunda 1.03 meq/l olarak belirlenmiştir. Genel

olarak değerlendirildiğinde artan hümik asit uygulamasına bağlı olarak toprağın SO<sub>4</sub> içeriğinde H<sub>2</sub> dozuna kadar azalma gerçekleşirken H<sub>2</sub> dozunda artış göstermiş ve H<sub>3</sub> dozunda tekrar azalma sergilemiştir. Benzer durum, ağır metal uygulamalarında da belirlenmiştir. S<sub>0</sub> ve S<sub>1</sub> konularında azalma görülürken S<sub>2</sub> konusunda artma ve S<sub>3</sub> konusunda tekrar azalma belirlenmiştir. Bu durumun nedeni artan strese karşı bitki Ca gibi SO<sub>4</sub>'dü de topraktan kaldırmaktadır. Bilindiği üzere SO<sub>4</sub> bitkilerde hareketli bir durumda olup bitkilerin stomalarının açılıp kapanması da dahil bir çok işlevde görev almaktadır. Sodyum sülfat, kalsiyum sülfat (jips), kalsiyum klorür, magnezyum klorür ve sodyum bikarbonat, farklı oranlarda, asidik, nötr ve alkalik topraklarda görünür (Van de Graaff ve Patterson, 2001). Karbonat, sodyum ve klor değerleri incelendiğinde araştırma topraklarında yaygın şekilde sodyum bikarbonat bileşimini oluşturduğu anlaşılmaktadır. Hümasorb-L'nin birinci dozu ile ağır metal uygulamasının en yüksek dozunun birlikte uygulandığı (H<sub>1</sub>S<sub>3</sub>) konusunda en yüksek sodyum ve karbonat konsantrasyonu belirlenirken artan hümik asite bağlı olarak bir azalış sergilemektedirler. Artan hümik asit ve ağır metal dozu EC değerlerinde de artış gösterirken azalan sodyumun ve bikarbonat iyonlarının bitki tarafından alındığı düşünülmektedir.

### Sonuç

Her açıdan zehirleyici özelliğe sahip olan ağır metaller, çeşitli kaynaklardan çevreye yayılabilmekte ve günümüzde çevre kirliliğinin en önemli bileşenlerinden bir tanesini oluşturmaktadır (Goyer, 1991). Su, hava, toprak ve gıda kirliliğine neden olan ağır metal kaynakları; jeolojik (doğal) ve antropojenik kökenli olarak ikiye ayrılabilir. Ağır metaller özellikle su yoluyla gıda zincirine girer ve tüm canlı yaşamı için doğrudan tehdit oluşturur.

Ağır metallerin bitkiler tarafından alınabilirliği ancak düşük toprak pH'sı koşullarında mümkün olabilmektedir. Bitki kök bölgesindeki ağır metal konsantrasyonunun, toksisite yapacak sınırın altında olması gereklidir. Aksi durumda bitki bünyesine alınan söz konusu elementler hem bitkilerde kalıcı hasarlara neden olabilir hem de besin zincirine girerek diğer tüm canlılara zarar verebilir. Aynı zamanda ağır metaller toprak özelliklerinde değişime neden olabilir. Yapılan bir çalışmada Pb ve Cd uygulaması, toprağın kil ve toplam değişebilir bazları üzerine etkisinin olduğu bildirilmektedir (Amfo-Otu, 2012).

**Çizelge 3.** Hümik Asit Uygulamalarının Bazı Toprak Özelliklerine Etkileri

Hümik asit (l/da)	Sulama	EC. ( $\mu\text{S/cm}$ )	pH	Tuz (%)	Na (meq/l)	Ca (meq/l)	Mg (meq/l)	K (meq/l)	HCO <sub>3</sub> (meq/l)	Cl (meq/l)	SO <sub>4</sub> (meq/l)	% Ca	% Mg	DYS	OM (%)
H <sub>0</sub>	S <sub>0</sub>	561 ı	7.86	2.8 d	2.07 g	2.89 a	2.30 bcd	0.45 a	4.14 def	0.96 fge	2.63 bc	66.73 a	24.86 e	2.07 bcd	0.70
	S <sub>1</sub>	614 h	7.84	3.1 cd	2.39 e	2.54 bcd	2.00 def	0.41 c	4.12 ef	1.07 de	2.15 d	65.34 a	25.84 de	2.09 bcd	0.80
	S <sub>2</sub>	640 fg	7.83	3.2 cd	2.62 bc	2.39 d	2.48 b	0.41 c	4.21 def	1.04 ef	2.66 bc	63.03 b	27.71 cd	2.13 abc	0.80
	S <sub>3</sub>	648 f	7.82	3.2 cd	2.42 e	2.50 bcd	1.64 gh	0.42 bc	4.17 def	0.91 h	1.90 e	62.75 b	28.43 cd	2.26 ab	0.80
H <sub>1</sub>	S <sub>0</sub>	625 gh	7.85	3.1 cd	2.57 cd	2.36 d	2.38 bc	0.36 e	3.95 g	1.22 b	2.50 c	66.17 a	24.89 e	1.97 cd	0.76
	S <sub>1</sub>	635 fg	7.83	3.1 cd	2.13 fg	2.32 d	1.30 ı	0.35 e	4.08 f	0.97 efg	1.05 ı	62.78 b	27.91 cd	2.04 bcd	0.76
	S <sub>2</sub>	688 e	7.82	3.4 bcd	2.38 e	2.50 bcd	2.43 bc	0.39 d	4.09 f	0.91 h	2.70 b	58.21 ef	30.18 bc	2.07 bcd	0.68
	S <sub>3</sub>	710 cd	7.79	3.5 abc	3.10 a	2.75 abc	1.95 efg	0.44 b	5.16 a	0.91 h	2.17 d	62.79 b	25.92 de	1.85 d	0.67
H <sub>2</sub>	S <sub>0</sub>	691 e	7.83	3.4 abc	2.70 b	2.25 d	3.90 a	0.42 bc	4.68 b	0.99 efgh	3.60 a	56.68 f	34.02 a	1.94 cd	0.78
	S <sub>1</sub>	704 de	7.82	3.5 abc	2.22 f	2.36 d	1.82 fgh	0.29 f	4.27 d	1.02 efg	1.39 gh	61.43 bc	28.88 bc	2.02 bcd	0.74
	S <sub>2</sub>	710 cd	7.81	3.5 abc	1.91 h	2.43 cd	1.81 fgh	0.28 f	4.24 de	0.94 gh	1.26 h	62.32 b	29.02 bc	2.27 ab	0.70
	S <sub>3</sub>	797 b	7.78	4.0 a	2.36 e	2.50 bcd	2.14 cde	0.30 f	4.64 b	1.12 cd	1.54 fg	65.48 a	24.56 e	2.37 a	0.69
H <sub>3</sub>	S <sub>0</sub>	723 c	7.82	3.6 abc	2.58 cd	2.82 ab	1.26 ı	0.44 b	4.16 def	1.25 ab	1.69 f	57.88 ef	34.18 a	1.96 cd	0.73
	S <sub>1</sub>	782 b	7.81	3.9 ab	2.52 d	2.22 d	2.29 bcd	0.46 a	4.24 de	1.17 bc	2.09 d	60.38 cd	29.01 bc	1.96 cd	0.72
	S <sub>2</sub>	784 b	7.80	3.9 ab	1.84 h	2.79 ab	1.75 fgh	0.42 bc	3.85 g	1.32 a	1.64 f	57.77 ef	31.40 b	2.37 a	0.71
	S <sub>3</sub>	821 a	7.76	4.0 a	1.93 h	2.82 ab	1.55 hı	0.36 e	4.40 c	1.23 b	1.03 ı	59.31 de	31.46 b	2.25 ab	0.63
LSD		0.02	-	0.005	0.09	0.30	0.29	0.02	0.12	0.08	0.18	1.64	2.37	0.24	

Harfler Sulama x hümik asit interaksiyonu arasındaki farklılıkların  $p < 0.05$ 'e göre önemli olduğunu göstermektedir

Toprağa uygulanan humik asit konsantrasyona bağlı olarak toprağın bazı temel özelliklerinde bir takım değişimlere neden olmuştur. Toprakların EC, %tuz, çözünebilir Na, K, Ca ve Mg'nin yanı sıra DSY, %Ca, %Mg, HCO<sub>3</sub>, Cl, SO<sub>4</sub> değerlerinde istatistiksel açıdan anlamlı değişimler meydana gelmiştir. Temel toprak özelliklerinde meydana gelen değişimler doğrudan bitki besin elementi alınımını etkilemektedir.

#### Kaynaklar

- Allan, R., 1997. Introduction: mining and metals in the environment. *J. Geochem. Expl.* 58:95-100
- Aleshin, E. P., T. F.Bochko and A. K. Sheudzhen, 1994. Change in fractional and group composition of humus in the soils of rice fields when using microfertilizers. *Russian Agricultural Sciences*, No: 9 33-35.
- Alloway, B.J., 1990. Soil Processes and the Behaviour of Metals, In B.J. Alloway (ed.) *Heavy Metals in Soils*, John Wiley and Sons Inc., New York,USA, p.7-28, 1990.
- Amfo-Otu R., 2012. Behaviour of cadmium and lead concentration from irrigation water in soils at five urban irrigation sites in Ghana. *International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences*. IJPAES Volum:2 Issue:2, 2012.
- Benedetti, A., A. Figliolia, C. Izza, S. Canali and G. Rossi, 1996. Some thoughts on the physiological effects of humic acid: interactions with mineral fertilizers. *Agrochimica*, 40 (5-6) 229-240.
- Bermudez, D., M. Juarez, J. Sanchez-Andreu and J. D. Jorda, 1993. Role of EDDHA and humic acids on the solubility of soil phosphorus. *Communucations in Soil Science and Plant Analysis*, 24 (7-8) 673-683.
- Bozkurt, M.A., Erdal İ., Çımrın M.K., Karaca S., Sağlam M., 2000. Kentsel arıtma çamuru ve humik asit uygulamalarının mısır bitkisinin besin içeriği ve ağır metal kapsamına etkisi. *Tarım Bilimleri Dergisi* 2000, 6 (4), 35-43.
- Caseneva de Sanfilippo, E., Argüello, J.A., Abdala, G., Orioli, G.A. 1990. Content of auxin, inhibitor and substances in humic acids. *Biologia Plantarum*. 32: 346-351.
- Çepel, N. 1997. Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar, TEMA Vakfı Yayınları, No: 14, İstanbul.
- Chen, Y. and T. Aviad, 1990. Effects of humic substances on plant growth in humic substances in soil and crop science; selected readings, *Amercan Society of Agronmy and Soil Science Society of America*, Madison, pp. 161-186.
- Danazumi, S. and Bichi, M.H., 2010. Industrial pollution and heavy metals profile of Challawa river in Kano, Nigeria. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 5 (1): (2010), 23-29.
- Demir, E., Çımrın, K.M. 2011. Arıtma çamuru ve humik asit uygulamalarının mısırın gelişimi, besin elementi ve ağır metal içerikleri ile bazı toprak özelliklerine etkileri. *Journal of Agricultural Sciences*. 17: 204-216.
- Dowdy, R.H., Volk, V.V., 1983. Movement of Heavy Metals in Soils,. In D.W. Nelson (ed.) *Chemical Mobility and Reactivity In Soil Systems*, Spec. Publ. 11, ASA, Madison, WI. USA. p. 229-240
- Escobar, R. F., M. Benlloch, D. Barranco, A. Duenas and J. A. G. Ganan, 1996. Response of olive trees to foliar application of humic substances extracted from leonardite. *Scientia*, 66 191-200.
- Jackson, M.L., 1962. *Soil Chemical Anlysis*. Prentice Hall. Inc. Cliffs., USA.
- Jamal, Q., Durani, P., Khan, K., Munir, S., Hussain, S., Munir, K., Anees, M., 2013. Heavy metals accumulation and their toxic effects: Review. *Journal of Bio-Molecular Sciences (JBMS)* (2013) 1(1-2): 27-36.
- Kawasaki, T., Moritsug, M., 1987. Effect of calcium on the absorption and translocation of heavy metals in excised barley roots: multi-compartment transport box experiment. *Plant and Soil* 100, 21-34 (1987).
- Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G., 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. *Environmental Pollution* 152 (2008) 686-692
- Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E., Alesil, B.A., 1976. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*, 122 (1976) 350-359.
- Livens, F.R. 1991. Chemical reactions of metals with humic material. *Environ. Pollut.*70(3): 183-208.
- Miller, R.W., Donahue, R.L., 1990. *Soils, An Introduction to Soils and Plant Growth*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY, 1990, 768p.
- Ming, D., 2002. Carbonates. In: Lal, R. (eds.) *Encyclopedia of Soil Science*. pp. 139-142.

- Nigam, R., Srivastava, S., Prakash, S., Srivastava, M.M., 2001. Cadmium mobilisation and plant availability-the impact of organic acids commonly exuded from roots. *Plant and Soil* 230, 107e113.
- Padem, H, Öcal, A 1999. Effect of humic acid applications on yield and some characteristics of processing tomato. *Acta Horticulturae* 487: 159-164.
- Pescod, M. B., 1992. Wastewater Treatment And Use in Agriculture - FAO Irrigation And Drainage Paper 47. Roma.
- Pujola, M, J. Sana, N. Senesi and T.M. Miano, 1992. Effect of organic fertilizer on functional groups of humic acids in soil. Humic substances in the global environment and implications on human health: Proceedings of the 6th International Meeting of the International Humic Substances Society, September 20-25, 1992, 695 -700.
- Raven, J.A., Evans, M.C.W. and Korb, R.E., 1999. The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O<sub>2</sub>- evolving organisms. *Photosynth. Res.* 60:111-49.
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkaline Soils. U.S.D.A. Handbook, no: 60, USA.
- Udosen, E.D., 2006. Determination of trace metals and fluxes in sediments along a segment of Qua Ibeo River in Southern Nigeria. *Journal of Natural and Applied Sciences*, 2, 2006, pp82-90.
- Valdrighi MM, Pera A, Agnolucci M, Frassinetti S, Lunardi D, Vallini G. 1996. Effects of composts derived humic acids on vegetable biomass production soil system: A Comparative Study. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 58: 133-144.
- Van de Graaff, R and Patterson, R.A. 2001. Explaining the mysteries of salinity, sodicity, SAR and ESP in on-site practice in proceedings of on-site '01 Conference: Advancing On-site Wastewater Systems by R.A. Patterson & M.J. Jones (Eds). Published by Lanfax Laboratories, Armidale ISBN 0-9579438-0-6, p 361 - 368
- Wang, J., J. Q. Wang and S. G. Li, 1995. The effect of humic acids on the availability of phosphorous fertilizers in alkaline soils. *Soil Use and Management*, 11 (2) 99-102.
- Yıldız, N., 2003. Toprak Kirleticisi Ağır Metaller ve Toprak Bitki İlişkileri. I. Ulusal Çevre Sempozyumu. Atatürk Üniversitesi Çevre Sorunları Araştırma Merkezi Müdürlüğü Erzurum.
- Yonebayashi, K., M. Okazaki, J. Pechayapisit, P. Vijarnsorn, A. B. Zahari and K. Kyuma, 1994. Distribution of heavy metals among different bonding forms in tropical peat soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 40 (3) 425-434.