



<http://dx.doi.org/10.7240/mufbed.v25i1.024>

## Güney Marmara Bölgesinde Tarım Topraklarında Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması

Güler DARTAN<sup>1\*</sup>, İsmail TORÖZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34722, Göztepe / İSTANBUL

<sup>2</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Maslak / İSTANBUL

### Özet

Bu çalışmada; güney Marmara bölgesinde, tarım yapılan topraklarda bulunan ağır metaller araştırılmış, bu kapsamda bulunan ağır metal konsantrasyon değerlerinin yüksek olmasının sebepleri irdelenmiştir. Bu anlamda, bölgede fosforik asit üretimi esnasında yan ürün olarak açığa çıkan fosfojipsin depolanması ve taşınmasının oluşturabileceği çevresel etkilerin yanısıra, gübre maksadıyla kullanılmış olmasının üzerinde yoğunlaşmıştır. Araştırma yapılan bölgeden rüzgarın taşınım yönüne bağlı olarak kirlenmenin taşınabileceği uzaklığı belirlemek amacıyla depolama sahasından gittikçe artan aralıklarla yaklaşık 15 km uzaklığa kadar 30 adet toprak numunesi alınmıştır. Alınan toprak numunelerindeki Fe, Mn, Ca, Cr, Na, Mg, Al, P, K, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb elementlerinin konsantrasyonları ICP-MS cihazında analiz edilmiştir. Toprak numuneleri, birbirlerine yakınlıkları ve rüzgar taşıma yönleri dikkate alınarak 9 gruba ayrılmıştır. Rüzgar taşıma yönünün dışında kalan 4 numuneyi içeren bölge şahit olarak seçilmiştir. Analizi yapılan 19 element arasında toprak kirlenmesine neden olan Cr, Cd, Ni, Cu, Zn gibi metallerin sırasıyla 395, 152, 181, 215, 263 mg/kg gibi yüksek konsantrasyonları, şahit bölge toprağı ile karşılaştırılarak farklılığın sebepleri açıklanmaya çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Fosfojips, Ağır Metal, Toprak Kirliliği

## Investigation of Heavy Metal Pollution on Agricultural Lands in the South of Marmara Region

### Abstract

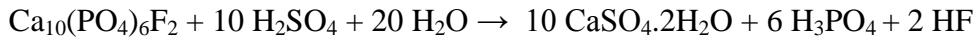
This study explores the amount of heavy metals in the agricultural lands around the south of Marmara Region and makes an assesment on the reasons for high level of heavy metal concentration in soil. In this sense, this study concentrates on the environmental impact of storage and transportation of phosphogypsum, which is revealed as a by-product of phosphoric acid production. Moreover, the use of phosphogypsum as a fertilizer has also taken into consideration. In order to find out the range of pollution, thirty different samples of soil were taken in sequences of varying up to 15 kms. The direction of the sequences were determined according to the wind and the intervals of the the sequences were widening from the initial to the ultimate points. The concentrations of certain elements (Fe, Mn, Ca, Cr, Na, Mg, Al, P, K, V, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb) in soil samples were analysed with ICP-MS. The soil samples were divided into nine different groups according to the wind direction and proximity. An area that covers four samples, which fell outside the direction of the wind, were selected as a reference. Among the 19 elements that cause to pollution, some metals (Cr, Cd, Ni, Cu, Zn) with high concentration (395, 152, 181, 215, 263 mg/kg, respectively) were compared to reference area for the purpose of clarifying the differences.

**Keywords:** Phosphogypsum, Heavy Metal, Soil Pollution

## **Giriş**

Tarımda yoğun biçimde kimyevi gübre kullanılması, bir yandan fosfor, azot, potasyum ve diğer besin maddelerinin alınmasını sağlamakta, diğer yandan toprakların olumsuz yönde etkilenmesine neden olmaktadır. Bununla beraber kimyevi gübrenin üretimi sırasında ortaya çıkan atıkların çevresinde oluşturabileceği zararlı etkilerin de araştırılması gerekmektedir. Dünyanın birçok yerinde bulunan fosfat kayaları, çeşitli kimyasal maddelerle işlenerek kimyevi gübreler üretilmektedir. Fosfat kayaları, bulunduğu yere göre değişen kimyasal özelliklere sahip olup, doğal radyonüklitleri ve bunların ürünlerini de yapısında bulundurmaktadır. Fosfat filizi kayalarının sülfürik asitle ( $H_2SO_4$ ) işlenmesi sunucunda elde edilen fosforik asit ( $P_2O_5$ ), gübre endüstrisinde çeşitli kimyasal gübre türlerinde kullanılmaktadır. Fosfat kayasının sülfürik asitle reaksiyona girmesiyle endüstriyel atık olarak açığa çıkan fosfojipsin (PG) içinde bulunan kirletici maddeler bir şekilde atmosfere, suya ve toprağa geçmektedir. Çok yüksek miktarlarda açığa çıkan PG'in hiçbir arıtma uygulanmadan doğrudan deniz ortamına veya açığa çıktığı tesisin etrafındaki arazide depolanmasıyla o bölgedeki havanın, suyun (yeraltı suyu ve deniz) ve toprağın kirlenmesine neden olmaktadır. Tunus, Cezayir, Fas, Lübnan ve Suriye gibi Akdenize kıyısı olan ülkelerde açığa çıkan PG'in denize deşarj edilmesiyle UNEP (Birleşmiş Milletler Çevre Programı)'e göre Akdeniz'e yılda 1300 ton'dan fazla civa, kadmiyum ve kurşun girişi olarak ciddi bir kirlenme meydana gelmiştir [1]. Dünya genelinde yaklaşık 80 ülkede çok büyük miktarlarda PG açığa çıkmaktadır [2]. 1988 yılında yıllık olarak PG üretiminin 120 milyon ton olduğu ve 2000 yılına kadar bu üretimin iki katına çıkacağı tahmin edilmiştir. Yapılan tahminler doğrultusunda günümüzde dünya genelinde yılda yaklaşık 100-280 milyon ton PG yan ürün olarak açığa çıkmaktadır [3, 4, 5]. Açığa çıkan PG'in yaklaşık % 14'ünün tekrar işlendiği, % 58'inin depolandığı ve % 28'inin ise su ortamlarına deşarj edildiği belirtilmiştir [6]. Yaş prosesler kullanılarak  $P_2O_5$  olarak üretilen her ton fosforik asit için fosfat kayasının kalitesine bağlı olarak 4,5–5,5 ton PG yan ürün olarak ortaya çıkar [7]. Türkiye'de yaklaşık olarak yılda 3 milyon ton PG üretildiği tahmin edilmektedir [8]. Bu atığın çok az bir kısmı toprak ıslahı ve yol stabilizasyonunda kullanılmakta geri kalan kısmı ise genellikle açık arazide depolanmakta veya nehir ve denizlere dökülmektedir [9]. PG'in doğrudan herhangi bir arıtma işleminden geçmeden yığınlar halinde doğada depolanması kimyasal ve radyolojik kirlenmeye yol açmaktadır [10]. PG'in içeriğindeki eser elementler (Fe, Mn, Pb, Cd, v.b ),  $F^-$  gibi zararlı elementler ve radyoaktif maddeler atığın toprak üzerinde yığınlar halinde depolanması sırasında hava koşullarının etkisiyle çevresinde kimyasal ve radyoaktif kirlenmeye neden olur

[11, 12, 13]. PG yığımları yüksek seviyede doğal uranyum serisi radyonüklidlere ve çevresinde zararlı etkiler oluşturabilecek diğer kirleticilere sahip olması nedeniyle, bu endüstriyel atığın ticari olarak kullanımını önlemektedir [14]. PG'in içinde bulunan zehirli elementlerin (kirleticiler, ağır metaller ve radyoaktif maddeler) miktarı ve konsantrasyonu, işlenen fosfat kayasının geldiği yere bağlı olarak, üretim şartlarına ve PG'in yaşına göre değişir [15]. PG'in içinde bulunan zararlı elementlerin sızması ile bulunduğu ortama yayılarak besin zincirine geçer [12, 16]. Fosfat kayasının sülfürik asitle işlenmesiyle fosforik asit üretimi yanında fosfojips ve hidrojen florür açığa çıkar.



PG, başlıca  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yapısında olup, doğaya ve insanlara zararlı ağır metal, florür ve radyonüklidleri içermektedir [6, 17]. PG aynı zamanda  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , asit artıkları, florürler ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{FeF}_6$  ve  $\text{CaF}_2$ ), sülfat iyonları, eser elementler (Cr, Cu, Zn ve Cd v.b) gibi kirleticileri içerir ve karbonik asitlerin alifatik bileşikleri gibi organik maddeler, aminler ve ketonlar jips kristallerinin yüzeyine tutunurlar [5, 15]. PG'in doğal yapısı ve karakteristiği fosfat cevherinin bileşimi ve kalitesinin bir sonucudur. PG, fosfat kayalarının çıkarıldığı bölgeye göre değişen konsantrasyonlarda çeşitli kirleticiler içerir. PG içinde en sık rastlanılan kirleticiler flor bileşikleri (% 1.5-2.5) ve fosfat bileşikleridir (% 0.82) [18]. Doğada bulunan jips ise alçı taşı olarak isimlendirilir.

Akdeniz'in doğu kıyısında Lübnan'ın başkenti Beyrut'a yakın bir bölgede yer alan kimyevi gübre endüstrisinden açığa çıkan fosfojipsin depolandığı bölge civarında 19 adet toprak numunesinde analiz edilen Cu, Zn, Pb, Cr, Mn konsantrasyonları ve  $^{210}\text{Po}$ 'un aktivitesi belirlenmiştir. Bölgede meydana gelen ağır metal kirlenmesinin nedenleri şöyle açıklanmıştır. Kirlenmenin 3 ana kaynağı; (1) ham maddenin araçlarla taşınımı ve depolanması, (2) fosfojips atığının serbest salınması, (3) (smelter) dökümhaneden çıkan tozların birikmesi olarak belirtilmiştir. Kirleticilerin taşınımı; rüzgar ile fiziksel taşınım, fosfat kayası ve fosfojipsin içeriğinin çözünerek sızması ile kimyasal taşınım gibi iki temel mekanizma ile gerçekleşmektedir. Araştırmada; o bölgede çalışan işçiler ve yaşayan halkın sağlığını koruma önlemlerinin alınması gerektiği belirtilmiştir. Bu araştırmayı takiben, ham maddenin taşınımı ve depolanması ile fosfojips atığının salınması sırasında çevrenin korunması için ilgili standartların uygulanması gerektiği belirtilmiştir [12]. Tablo 1'de literatürde verilen ve bu çalışmada analizi yapılan PG'te bulunan eser elementlerin konsantrasyonları verilmiştir.

**Tablo 1.** Farklı ülkelerde ve bu çalışmada analizi yapılan PG içeriğindeki eser elementlerin karşılaştırılması (mg/kg), [5]

Element(mg/kg)	Florida <sup>a</sup>	Idaho <sup>b</sup>	Güney Afrika <sup>c</sup>	Tunus <sup>d</sup>	Miscellaneous <sup>e</sup>	Fas <sup>f</sup>	Senegal	İspanya <sup>g</sup>	Lübnan <sup>h</sup>	Bandırma Bu çalışma <sup>i</sup>
As	40	<1-2			0.4-1.7	<5	<6	-	-	-
Cd	7	9-28		40	-	-	-	52	3.44	6
Co	2	<1-1		8					-	2
Cr		<10-70		20					74.27	17
Cu	8	10-42	103	6-11.5	2.1-11.4	<6	9	63	5.13	188
Mn	15	<2-10		6					-	124
Ni	2	3-15	13	15	2-24	13	13	95	26.89	14
Pb		3-7		5	9-14	<18	<11	-	2.46	50
Sb	100	0.3-0.8							-	0,19
Se		4-64							-	-
V	19	10-40							-	13
Zn	9	18-112	6	315	4-31	18	6	74	123.60	196

<sup>a</sup> May ve Sweeney,1984, <sup>b</sup> Luther ve diğ,1993, <sup>c</sup> Malan, 1988, <sup>d</sup> Rous ve Bensalah, 1999 ve Choura, 2007. <sup>e</sup>Rutherford ve diğ, 1995, <sup>f</sup>J.E.Martin ve diğ, 1999, <sup>g</sup>Mico ve diğ, 2006, <sup>h</sup>Kassir ve diğ, 2012, <sup>i</sup>Bu çalışma

Tablo 1'den görüldüğü gibi farklı yerlerde açığa çıkan PG'teki eser element içerikleri karşılaştırıldığında içindeki elementlerin çeşidi ve konsantrasyonlarının farklılık gösterdiği ve bunun nedeninin fosfat kayasının yapısından kaynaklandığı belirtilmiştir. PG'in kimyasal ve mineralojik özellikleri (partikül büyüklüğü, şekli, serbest su içeriği v.b) fosfat kayasına, prosesin çeşidine ve işletme şartlarının verimine bağlıdır [13]. Bu çalışmada analizi yapılan PG numuneleri içeriğindeki Mn, Pb, Cu ve Zn konsantrasyonları literatürde verilen diğer örneklerdeki ağır metal konsantrasyonlarından daha yüksektir.

**Tablo 2.** Bazı AB ülkelerinde toprakta bulunmasına izin verilen ağır metal konsantrasyonları ile Yönetmelik\* değerlerimizin karşılaştırılması, (mg/kg), [19]

Ağır metaller	Avusturya	Almanya	Fransa	Lüksemburg	Hollanda	İsveç	İngiltere	Türkiye
Cd	1-2	1	2	1-3	0.5	0.4	3	70
Cr	100	60	150	100-200	30	60	400	235
Cu	60-100	40	100	50-140	40	40	135	3129
Ni	50-70	50	50	30-75	15	30	75	1564
Pb	100	70	100	50-300	40	40	300	400

Kaynak: ECDGE(2010)

\* Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar için Yönetmelik, 2010

Tablo 2’den de görüldüğü üzere 2010 yılında yayımlanan Yönetmelik’te Cd, Cr, Cu, Ni ve Pb için verilen konsantrasyonlar AB ülkeleri için izin verilen ağır metal konsantrasyonları ile karşılaştırıldığında özellikle Cd, Ni, Cu ve Pb için değerlerin çok yüksek olduğu görülmüştür.

**Tablo 3.** Türkiye’nin farklı topraklarında bulunan Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, As konsantrasyonları, dünya toprakları ortalaması ve bu çalışmada toprak numuneleri içeriğindeki ağır metal konsantrasyonları ile karşılaştırılması, mg/kg

Numune Yeri	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Cd	As
<sup>a</sup> Trakya	1,8-167	6-165	2,6-249	20-830	4,8-968	0,03-1,7	1,9-51
<sup>b</sup> Edirne	6,64-25,81	161,5-485,6	53,31-272,1	çalışılmadı	0,88-12,38	çalışılmadı	çalışılmadı
<sup>c</sup> İzmit Körfezi	27-55	55-116	16-120	40-195	19-82	saptanmadı	çalışılmadı
<sup>d</sup> İzmit	35-307,10	23,10-83,40	3,50-17,80	çalışılmadı	28,60-157,70	0,05-0,08	çalışılmadı
<sup>e</sup> Dünya top. Ort.	30	90	50	70	35	0,35	6
<sup>f</sup> Bu çalışma	32-215	48-263	17-181	196-395	0,19-59,33	3,5-152	0,033-0,145

<sup>a</sup>Coşkun ve diğ., 2006 [20], <sup>b</sup>Aktaş ve Kocabaş, 2010 [21], <sup>c</sup>Yılmaz ve diğ., 2003 [22], <sup>d</sup>Canbay, 2010 [23], <sup>e</sup>Bowen, 1979 [24], <sup>f</sup>Bu çalışma

Topraklarda bulunan ağır metal içeriklerinin karşılaştırıldığı tablo 3’den de görüldüğü üzere araştırma bölgesinde bulunan Cd konsantrasyonu, diğerlerine göre yaklaşık 90 kat daha fazladır.

### Materyal ve Yöntem

Araştırma bölgesi olarak Marmara Denizi’nin güneyinde yer alan 600 km<sup>2</sup> yüzölçümlü, Balıkesir ili Bandırma ilçesi ve yakın çevresinin de içinde olduğu, bir alan seçilmiştir. Doğusunda Karacabey, batısında Erdek, güneyinde Manyas ve Kuş gölü bulunmaktadır. Aynı adla anılan körfezde yer alan Bandırma, önemli bir liman kentidir.

Bandırma bölgesinin hakim rüzgar yönlerinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada; % 51,18 oranında NNE (kuzey kuzeydoğu) ve % 11,27 oranında N (kuzey), % 5.90 ESE (doğu güneydoğu), % 5.77 SSE (güney güneydoğu) ve % 4.32 NNW (kuzey kuzeybatı) yönünde esen hakim rüzgarlar vardır [25]. Bölgedeki NNE (kuzey kuzeydoğu) ve N (kuzey) hakim rüzgar yönleri vasıtasıyla üretim alanından ve PG depolama alanından çıkan kirleticileri SSW (güney güneybatı) ve S (güney) yönünde taşıyacaktır. Bölgede kireçsiz kahverengi topraklar, vertisol topraklar ve kireçsiz kahverengi orman toprakları ve kahverengi orman toprakları hakimdir [26, 27]

Çalışma alanı olarak seçilen Balıkesir'in Bandırma bölgesinde kirleticilerin taşınacağı güney güneybatı, güney yönünde ve hakim rüzgar yönü dışında depolama alanından uzaklaştıkça artan aralıklarla bölgedeki kirlenmeyi temsil edecek topraklardaki ağır metal konsantrasyonunu karakterize edecek şekilde 30 adet toprak numunesi alınmıştır. Tablo 4'de toprak numunesi alınan 30 adet noktanın koordinatları verilmiştir.

**Tablo 4.** Numune Alma Koordinatları

Numune No	Koordinatlar	Numune no	Koordinatlar
1	D 27° 54' 48.74'', K 40° 22' 26.25''	16	D 27° 56' 25.65'', K 40° 20' 56.32''
2	D 27° 54' 48.74'', K 40° 22' 26.25''	17	D 27° 53' 22.21'', K 40° 20' 48.19''
3	D 27° 53' 34.15'', K 40° 23' 00.58''	18	D 27° 54' 13.71'', K 40° 17' 35.55''
4	D 27° 54' 13.94'', K 40° 23' 44.67''	19	D 27° 51' 24.27'', K 40° 17' 45.59''
5	D 27° 55' 45.47'', K 40° 24' 42.41''	20	D 27° 50' 50.24'', K 40° 16' 12.45''
6	D 27° 55' 03.71'', K 40° 24' 19.80''	21	D 27° 50' 12.58'', K 40° 15' 11.98''
7	D 27° 55' 45.47'', K 40° 24' 42.71''	22	D 27° 56' 13.41'', K 40° 20' 34.79''
8	D 27° 56' 31.06'', K 40° 24' 48.13''	23	D 27° 53' 46.93'', K 40° 19' 55.88''
9	D 27° 56' 07.80'', K 40° 21' 25.23''	24	D 27° 53' 54.68'', K 40° 18' 03.99''
10	D 27° 55' 42.59'', K 40° 21' 25.59''	25	D 27° 51' 59.75'', K 40° 19' 05.73''
11	D 27° 51' 31.39'', K 40° 19' 42.99''	26	D 27° 51' 59.75'', K 40° 19' 05.73''
12	D 27° 51' 43.53'', K 40° 20' 09.99''	27	D 27° 54' 44.48'', K 40° 16' 00.86''
13	D 27° 51' 57.83'', K 40° 21' 03.19''	28	D 27° 54' 59.39'', K 40° 20' 19.57''
14	D 27° 51' 56.00'', K 40° 20' 49.53''	29	D 27° 56' 40.12'', K 40° 21' 10.33''
15	D 27° 50' 56.34'', K 40° 21' 35.45''	30	D 27° 55' 17.49'', K 40° 21' 05.75''

Koordinatları belirlenen noktalardan alınan numunelerin temsil ettiği toprak alanının özelliklerini tam olarak yansıtması için eşkenar üçgen şeklindeki bir alandan toprak örnekleri alınmıştır. Toprak numuneleri, toprağın üst yüzeyinden 0-25 cm'lik derinlikten V şeklinde bölge kazılarak toprak alınmıştır. Eşkenar üçgenin köşe noktalarından yaklaşık 750 g kadar alınan toplam 2 kg'lık toprak numunesi 2 lt hacimli polietilen kaplara konularak saklanmıştır. Alınan tüm toprak numuneleri, açık ve temiz bir laboratuvar ortamında 2-3 gün geniş süzgeç

kağıtları üzerinde içindeki taşlar ve yabancı maddeler ayıklanarak kurutulmuştur. Farklı toprak özelliklerine sahip numunelerin büyük topraklarının ufalanması için değirmen öğütücülerden yararlanılmıştır. Öğütülen toprak numuneleri 105 °C'deki etüvde 24 saat kurutulduktan sonra, 2 mm çelik elekten geçirilmiştir. Eleğin altında kalan kısmı kullanılmak üzere polietilen kaplara konulmuştur. Daha sonra elenen numunelerdeki toprakların homojen olması için katı numunelere uygulanan dörtleme metodu uygulanmıştır. Araştırma boyunca kullanılan toprak numuneleri dış etkenlerden korumak için polietilen kaplar karanlık ve kuru ortamda saklanmıştır.

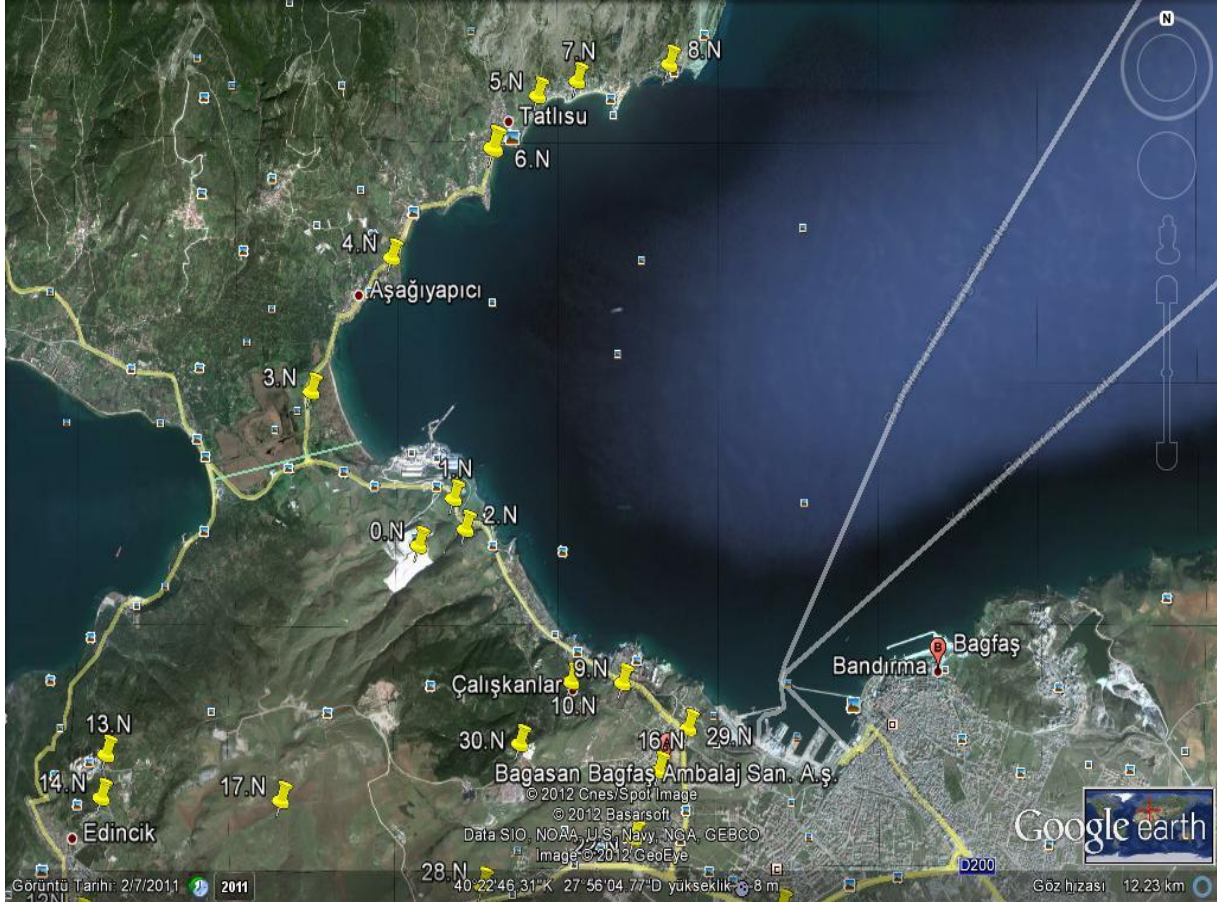
Topraklardaki elementlerin analizi İ.T.Ü Adnan Tekin İleri Teknoloji Seramik ve Kompozitleri Araştırma Laboratuvarı'ndaki ICP-MS (İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma spektroskopisi- kütle spektrometri) cihazı ile yapılmıştır. Topraklardaki elementler ICP-MS(Thermo X Series II) cihazında Lityum Metaborat Fusion metoduna göre çözeltilmeye geçirilmiştir. Her bir toprak numunesinden yaklaşık olarak 0,2 g tartılıp 0,3 g LiBO<sub>2</sub> (Lityum metaborat) ile platin krozedde 850 °C'de 45 dakika kül fırınında (Protherm Furnace) eritiş yapıldıktan sonra eriyik daha sonra HNO<sub>3</sub> çözeltilisine alınıp çözünürleştirilmiştir. 500 ml'lik balon jöjelere alınıp destile su ile tamamlanmıştır. Daha sonra ICP-MS cihazında element analizleri yapılmıştır. Etüvde 105 °C'de kurutulmuş 3 adet PG numunesinin ve toprak numunelerinin içerdiği ağır metal analizleri de yine ICP-MS cihazında yapılmıştır. Her bir numunenin analizi 3 kere tekrarlanmıştır. Numuneye ait üç okumanın ortalaması o noktanın konsantrasyonu olarak verilmiştir.

Çalışma bölgesinde bulunan sanayiler araştırıldığında; başta kimyevi gübre üretebilmek için kullanılan sülfürik asit, fosforik asit ve borik asit üretimi, bunun yanında kanatlı hayvanlara yem sanayisinde fosfor kaynağı olan gıda sınıfı ve teknik sınıf fosforik asit üretim tesisi, organik gübre, deterjan ve seramik üretiminde kullanılan fosfat tuzu üretimi, mermer sanayi, çeltik, un, yağ, salça, maya ve hayvan yemi gibi çok çeşitli sanayilerin var olduğu görülmüştür.

Analizi yapılan 30 toprak numunesinde ölçülen 19 elementin konsantrasyonlarında bölgelere göre oluşan farklılıkların nedeninin anlaşılabilmesi için numune alınan noktalar arasında 9 adet gruplandırma yapılmıştır. Gruplandırma yapılırken 30 numune noktasının birbirine yakınlığı ve hakim rüzgar yönü esas alınarak; PG'in üretildiği bölgeden depolamanın yapılacağı alana taşınım sırasında ve yığın alanından rüzgar nedeniyle oluşan ağır metal kirlenmesi gözlenmeye çalışılmıştır.

1, 2, 9, 10 nolu numuneler 1. grup; 3 ve 4 nolu numuneler 2. grup; 5, 6, 7, 8 nolu numuneler 3. grup (şahit grup); 11, 12, 13, 14 nolu numuneler 4. grup; 15 ve 16 nolu numuneler 5. grup; 18, 19, 24 nolu numuneler 6. grup; 20, 21, 27 nolu numuneler 7. grup; 17, 23, 25, 26 nolu numuneler 8 grup; 22, 28, 29 ve 30 nolu numuneler ise 9. grup olarak sınıflandırılmıştır.

Şekil 1 ve 2’de 30 adet toprak numunesinin bulunduğu koordinatlar Google Earth’de

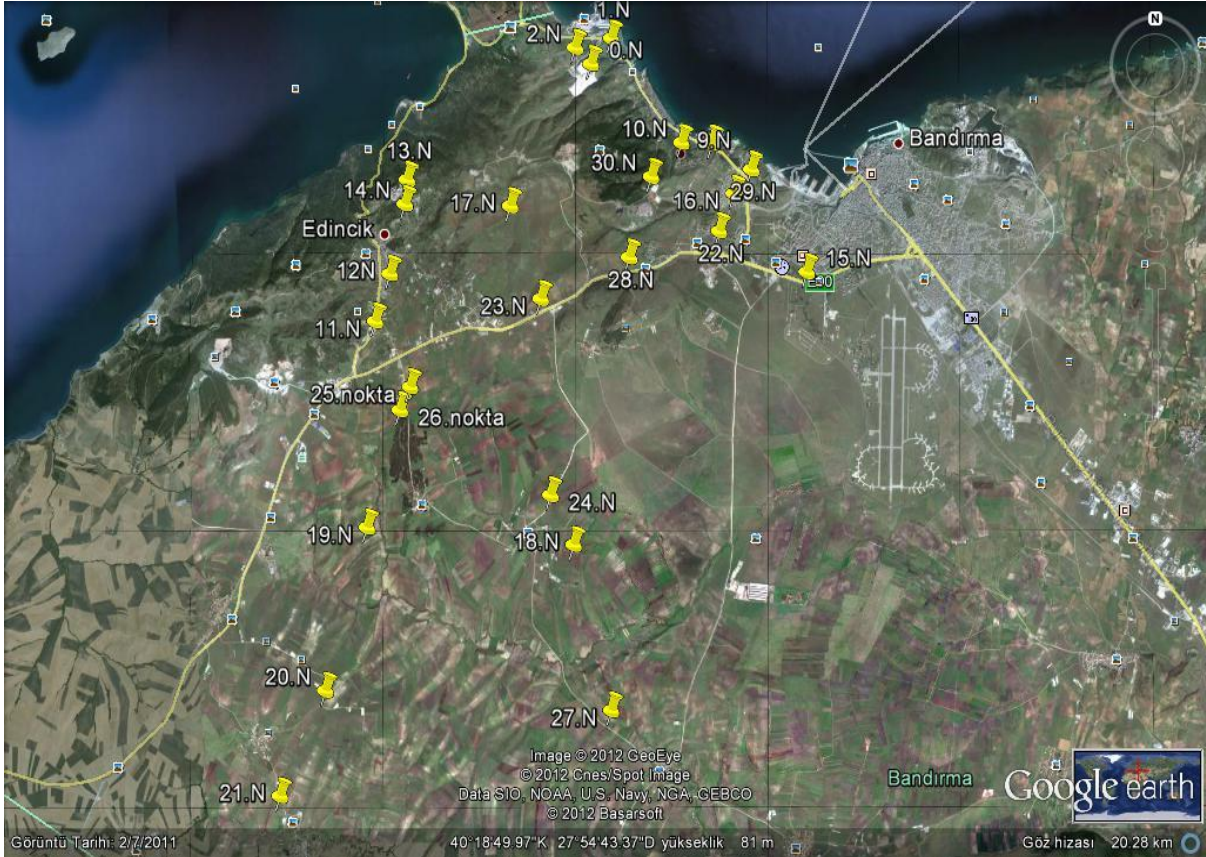


Şekil 1. Numune noktalarının Google Earth’de gösterilmesi

Şekil 1’den de görüldüğü gibi üretimin yapıldığı bölgenin etrafındaki 1 ve 2 nolu numuneler eski PG depolama alanına çok yakın bölgeden alınmıştır. Üretim bölgesine yakın olan 9 ve 10 nolu numuneler, üretim alanına 3-3.5 km depo sahasına ise 2.60-2.13 km uzaklıkta olan Çalışkanlar Köyü girişi ve köyün içinden alınmıştır. 1, 2, 9 ve 10 nolu numuneler 1. grup olarak seçilmiştir. Üretim bölgesinin karşı kıyısında kalan ve Bandırma bölgesinin hakim rüzgarından daha az etkilenen 3 ve 4 nolu numune noktaları ise 3. grup olarak seçilmiştir. Bu noktaların depo sahasına uzaklığı sırasıyla 1.92 ve 2.72 km’dir. 5, 6, 7, 8 nolu toprak numuneleri ise üretim alanının karşı kıyısında bulunan Tatlı Suyu Köyü civarındaki bölgeden alınmıştır. Bu numune noktalarının depo sahasına uzaklıkları sırasıyla, 5.66, 4.12, 5 ve 5.80 km’dir. 5, 6, 7 ve 8 nolu numune noktaları hakim rüzgar yönlerinin dışında olması nedeniyle



bölgeye kirliliğin daha az taşınabileceği düşünülerek şahit bölge olarak seçilmiştir. Edincik bölgesindeki 11, 12, 13 ve 14 nolu numuneler, 4. grup içinde yer almıştır. Hakim rüzgar yönünde kalan Edincik bölgesindeki toprak numunelerinin depo sahasına uzaklıkları sırasıyla 6.16, 5.30, 4 ve 4.27 km'dir. 5. Grup olarak isimlendirilen 15 nolu numune, depo sahasına yaklaşık 5.56 km uzaklıktan alınmıştır.



**Şekil 2.** Numune noktalarının Google Earth’de gösterilmesi

Şekil 2’den görüldüğü üzere 18, 19 ve 24 nolu numune noktaları güney ve güney güney batı yönünde depolama alanından sırasıyla 8.45, 9.21 ve 7.58 km uzaklıktadır. 7. grup içinde yer alan 20 ve 21 nolu numuneler güney güney batı yönünde depo alanından 12.07 ve 14.11 km mesafede, 27 nolu numune ise güney yönünde 11.43 km uzaklıktadır. 8. gruptaki 17 nolu numune güney güney batı yönünde depo alanına 2.98 km ve 23, 25 ve 26 nolu numune noktaları güney yönünde depolama sahasına sırasıyla 4.17, 6.63 ve 7 km uzaklıktadır. 9. gruptaki 22 nolu numune depo sahasından güney yönünde 3.88 km mesafede ve 28, 29 ve 30 nolu numuneler ise sırasıyla 3.48, 3.66 ve 2.25 km uzaklıktadır.

## Bulgular ve Tartışma

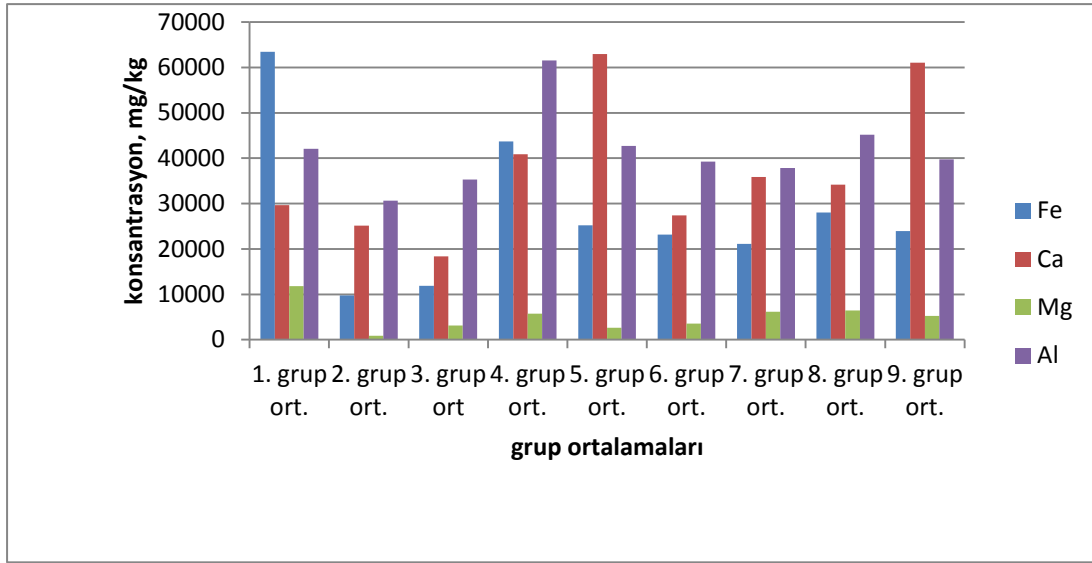
Oluşturulan 9 gruptaki 19 elementin konsantrasyonlarının ortalaması ppm (mg/kg) alınarak Tablo 5’de verilmiştir.

**Tablo 5.** 9 gruptaki 19 elementin ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

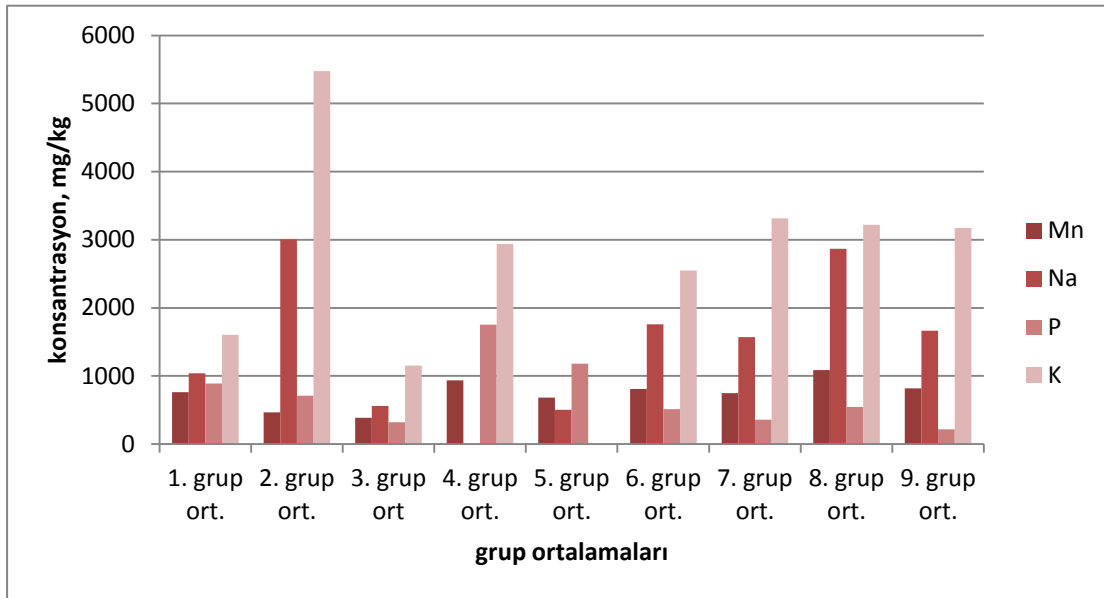
	1. grup ort.	2. grup ort.	3. grup ort.(Toprak Şahitleri)	4. grup ort.	5. grup ort.	6. grup ort.	7. grup ort.	8. grup ort.	9. grup ort.
Fe	63477	9772	11857	43699	25182	23174	21105	28020	23937
Mn	764	465	384	936	682	807	750	1087	820
Ca	29641	25162	18348	40891	62928	27384	35884	34173	61058
Cr	395	169,5	196	296	282	264	287	353	364
Na	1039	3005	561	535	502	1756	1569	2866	1665
Mg	11813	886	3128	5745	2616	3543	6197	6464	5237
Al	42086	30613	35291	61542	42690	39281	37866	45195	39752
P	891	710	321	1754	1182	514	360	543	218
K	1603	5474	1153	2940	2301	2547	3315	3222	3175
V	60	54	49	66	49	46	57	60	38
Co	39	23	21	28	25	60	33	58	35
Ni	180	19	17	131	55	73	75	69,25	181
Cu	215	41,5	32	76	36	48	53	57	40
Zn	125	263	48	124	111	89	172	68	110
As	-	-	-	-	-	-	0,033	0,145	0,055
Se	-	0,07	0,075	-	0,13	-	-	-	0,0425
Cd	152	3,5	10	32	5	20	32	38,25	15
Sb	16	43	21	28	10	8	20	5	46
Pb	0,355	0,2	0,19	2	23	20	59	40	50

Aşağıda verilen grafiklerde ağır metal konsantrasyonları birbirine yakın olan elementler aynı grafikte değerlendirilerek 9 grup ortalamaları şahit grup ile karşılaştırılmıştır.

9 gruptaki demir (Fe), kalsiyum (Ca), magnezyum (Mg) ve alüminyum (Al) metallerinin konsantrasyonları, şahit grup olarak seçilen 3. grubun konsantrasyonları ile değerlendirildiğinde; en yüksek Fe konsantrasyonları üretim ve eski PG depolama alanı (1.grup) ve Edincik bölgesinde (4. grup) bulunmuştur. Bu gruplarda bulunan Fe konsantrasyonları Bowen tarafından verilen Fe için dünya topraklarındaki ortalama değeri 40.000 mg/kg’den daha yüksektir [24]. Ca için verilen dünya ortalama değeri 15.000 mg/kg’ı bütün gruplarda aşmıştır. En yüksek Al konsantrasyonu (61542 mg/kg) Edincik bölgesinde analiz edilmiştir.



**Grafik 1.** Fe, Ca, Mg ve Al'un 9 grup içindeki ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

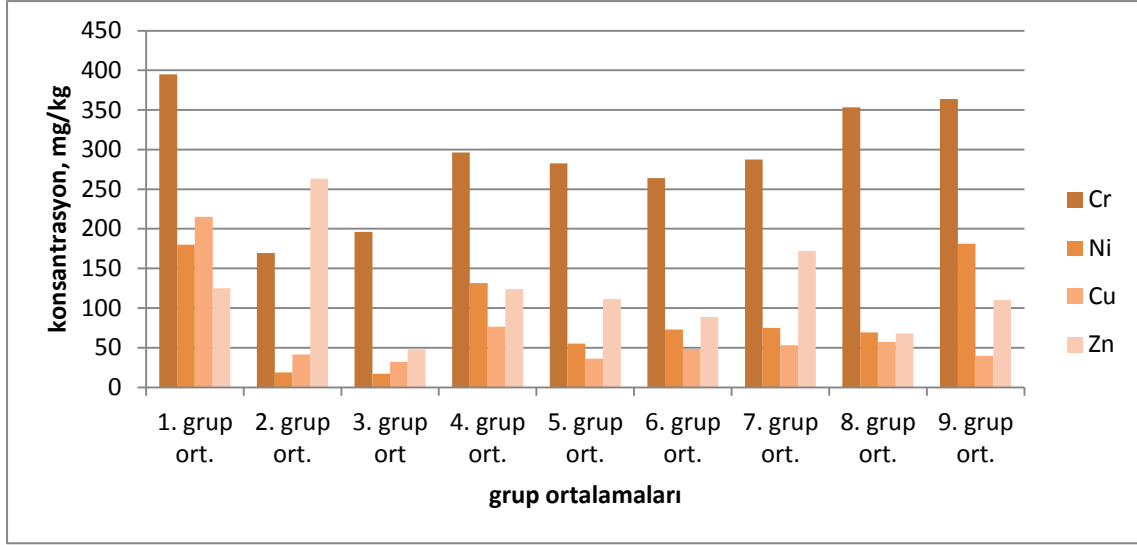


**Grafik 2.** Mn, Na, P ve K'un 9 grup içindeki ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

Şahit gruptaki (3.grup) mangan (Mn), sodyum (Na), fosfor (P) ve potasyum (K) ortalama konsantrasyonları, 9 grup içindeki en düşük değerlere sahiptir. Bütün gruplarda sodyum ve potasyum konsantrasyonları, dünya topraklarındaki Na (5000 mg/kg) ve K (14000 mg/kg) için verilen içeriklerin altındadır [24].

Toprakta belirli konsantrasyonlardan fazla bulunduğu kirlenmeye neden olan Nikel (Ni), bakır (Cu), çinko (Zn) ve krom (Cr) içerikleri şahit grup ile karşılaştırıldığında; en yüksek konsantrasyonların rüzgar taşınım yönünde olduğu görülmektedir. Bu durumun PG üretim

yerinden depolama alanına taşınması sırasında ve depolama alanından güney ve güney güneydoğu yönünde esen hakim rüzgarların etkisi ile kirleticilerin taşınımından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Ancak, hava yoluyla taşınım konusunda bir araştırma yapılmadığı için kesin bir kanaat bildirmek mümkün değildir.



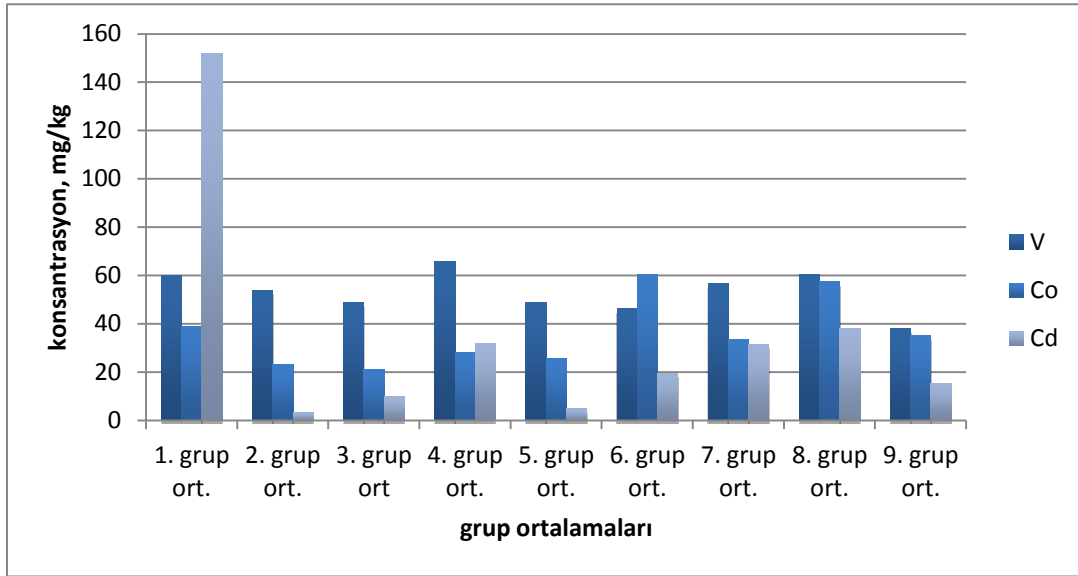
**Grafik 3.** Cr, Ni, Cu ve Zn 'un 9 grup içindeki ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

Nikel (Ni) kolaylıkla mobilize olur. Dünya topraklarında Ni konsantrasyonu 0.2- 450 ppm gibi çok geniş aralıklarla değişmektedir. En yüksek Ni konsantrasyonları genelde killi ve kuvvetli topraklarda bulunur. Ni, topraktan bitkiler tarafından alınır ve kolaylıkla bitkiye geçerek toksik etki yapabilir. Toprağın pH'sı nikelin topraktan alınmasında önemlidir. Oldukça uzun zaman zarfında bu metalin aşırısı bitki büyümesini yavaşlatır. 2. ve 3. grup dışında bütün gruplarda dünya ortalamasını (50 mg/kg) aşmıştır. Bölgedeki Ni konsantrasyonları 17-181 mg/kg aralığında değişmektedir. Ni için en yüksek grup ortalaması üretim ve depolama alanına yakın olan 1. grup ve depolama bölgesinden yaklaşık 4 km uzaklıktaki 9. grupta en yüksek konsantrasyona ulaşmıştır.

Krom (Cr) partikülleri toprak partiküllerine sıkıca yapışarak suda dibe çöker. Toprakta küçük miktarlarda sulara karışabilir. Havadan solunarak, suyla ve besinlerle vücuda alınabilir. Cr'un insan ve hayvan beslenmesi için gerekli olması nedeniyle besleyici önemi vardır. Cr, toprağın en üst tabakasında birikir. Fosfat gübrelisindeki Cr'un aşırı miktarları, topraklarda bu metalin en önemli kaynağı olabilir. Dünya yüzey toprakları için ortalama Cr konsantrasyonu 54-70 ppm, kritik değer ise 75-100 ppm olarak belirtilmiştir [28]. Bölgede ölçülen Cr konsantrasyonları 169-395 mg/kg aralığında değişmektedir. Cr için en yüksek konsantrasyon, üretim ve depolama alanına yakın olan bölgede bulunmuştur. Bu kritik değer göz önüne alındığında artan endüstriyel faaliyetler sonucu yayılan emisyonların toprak ekosistemini etkilediği açıkça gözlenmiştir. Bu kirliliklerin devam etmesi sonucu toprağın ağır metalleri biriktirme özelliğinden dolayı daha yüksek konsantrasyonların da gözleneceği tahmin edilmektedir.

Bakır (Cu) için bütün gruplarda dünya ortalama değeri olan 30 mg/kg değerini aşmıştır. Cu konsantrasyonları 32- 215 mg/kg aralığında değişmektedir. En yüksek Cu konsantrasyonu üretim ve depolama yakınındaki bölgede ( 215 mg/kg) bulunmuştur.

Çinko (Zn) konsantrasyonları 48- 263 mg /kg aralığında değişmektedir. 2. gruptaki üretim ve depolama alanındaki Zn konsantrasyonu (263 mg/kg), dünya ortalaması (90 mg/kg) aşmıştır. Kısaca, şahit bölge dışında kalan diğer gruplardaki Cd, Ni, Cr ve Cu gibi metal konsantrasyonları, tablo 2’te verilen AB ülkeleri için toprakta bulunmasına izin verilen konsantrasyonları [19]ve Bowen tarafından verilen dünya ortalamalarını aşmıştır [24].



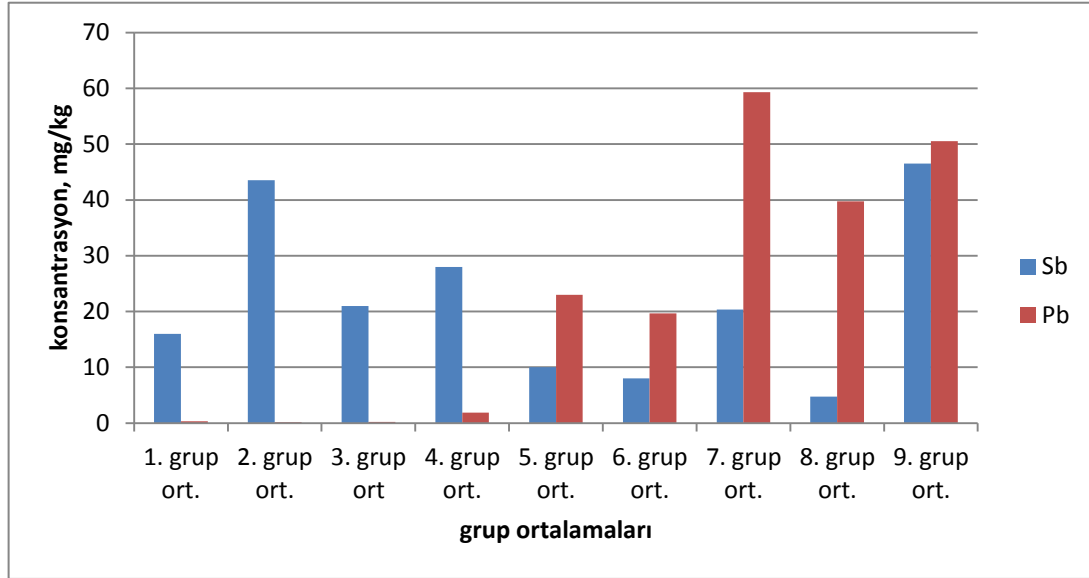
**Grafik 4.** V, Co ve Cd’un 9 grup içindeki ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

Vanadyum (V) için bütün gruplarda dünya ortalamasını aşan konsantrasyonlara rastlanmamıştır. Toprakta Co’nun bulunabilirliği ve çözünürlüğü toprağın beslenmesi için B<sub>12</sub> vitamininin bir parçası olması nedeniyle önemlidir. Topraktaki organik madde ve kil miktarı da Co’nun dağılımını ve davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir. Yüzey topraklarında normal Co miktarı 0.1- 70 ppm arasındadır. Dünya ortalaması ise 8 mg/kg olarak verilmiştir. Gruplardaki Co konsantrasyonları 21- 60,33 mg/kg arasında değişmektedir. Co konsantrasyonları şahit bölge toprağına göre 6. ve 8. grupta daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur.

Kadmiyum (Cd), toprak partiküllerine güçlü bir şekilde bağlanır. Bazı kadmiyum bileşikleri suda çözünebilir, ancak doğada parçalanmaz. Vücutta çok uzun süre kalabilir ve düşük düzeyde maruz kalırsa bile yıllar içinde birikebilir. Cd’un mobilitesini etkileyen en önemli faktör pH ve oksidasyon potansiyelidir. Toprakta Cd ile Fe ve Mn’in çok güçlü ilişkisi vardır. Cd ile toprak kirlenmesi en önemli sağlık risklerinden biridir. İnsanın sebep olduğu Cd kirlenmesi yüzey topraklarında birikir. Toprakta Cd’un en önemli kaynağı, toprağına uygulanan fosfat gübreleridir. Kadmiyum atıklarının % 56’sı gübre sanayi atıklarından, bu miktarın % 48’i ise fosfat üretiminden kaynaklanmaktadır [29]. Dünya topraklarında Cd’un bulunma aralığı 0.06 ile 1.1 ppm arasındadır. Cd için AB ülkelerinde toprak kirliliğı için sınır değeri en

fazla 3 mg/kg olarak verilmiştir. Araştırma bölgesinde ise Cd konsantrasyonları 3,5- 152 mg/kg arasında değişmektedir. En yüksek konsantrasyon üretim ve depolama alanının yakınındaki bölgede elde edilmiştir.

Bölgedeki antimon (Sb) konsantrasyonları 5-46 mg/kg aralığında değişmektedir. Sb için en yüksek konsantrasyona 9. grupta rastlanmıştır. Sb için dünya ortalaması 1 mg/kg olarak verilmiştir. En yüksek konsantrasyonlar 2. ve 9. gruplarda (sırasıyla 43 ve 46 mg/kg) analiz edilmiş ve bütün gruplarda dünya ortalamasını aşmıştır.



**Grafik 5.** Sb ve Pb'un 9 grup içindeki ortalama konsantrasyonları (mg/kg)

Topraktaki kurşunun çoğu havadan kaynaklanır. Kurşun, toprak partiküllerine yapışır ve topraktaki kurşun asidik ve yumuşak olmadıkça yeraltı sularına karışmaz. Toprak ve suda uzun süre kalabilir. Pb değeri en yüksek konsantrasyon değerine 7. grup toprağında (59 mg/kg) rastlanmıştır. Dünya yüzey toprakları için ortalama Pb değeri 25 ppm dir [28]. Normal topraklarda Pb'nin limit değeri ise 70 ppm olarak verilmiştir. Pb diğer ağır metaller arasında en az mobil metaldir. Bölge topraklarındaki kurşun değeri toprağın özelliğini değiştirecek düzeyde değildir.

Bölge topraklarında As ve Se konsantrasyonları toprak kalitesini olumsuz yönde etkileyecek seviyede değildir.

## Sonuç

Fosfojipsin içinde bulunan ağır metal ve florür gibi kirleticiler fosfat kayasının orijinine ve prosesin işletme şartlarına bağlı olarak zamanla değişebilmektedir. Proseste işlenen fosfat kayasının farklı ülkelerden elde edilmesi halinde, PG'in içindeki kirleticiler de farklılık gösterecektir. Bu yüzden toprak, potansiyel olarak farklı kaynaklardan gelen zarar verebilecek konsantrasyonlarda aşırı miktarlara maruz kalmaktadır. PG depolama alanından, gübreleme amaçlı alınan malzemenin tarım topraklarında kullanılması veya alandan rüzgarın etkisiyle

yayılan kirleticiler, uzak noktalara taşınabilmektedir. PG içerisinde bulunan Cd, önemli toksik etkisi olan ve toprağın biyolojik aktivitesini, bitki metabolizması ile insan ve hayvan sağlığı üzerinde çok zararlı etkileri olan bir metaldir. Zehirli atık depo alanından yağmur suları sonucunda gerçekleşen sızıntı ve taşmalar sonucunda yüzeysel suya, yeraltı sularına ve toprağa karışabilir.

Genel olarak, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn, Cr ve Ni gibi metaller toprak yüzeyine tutunarak bitkilerde birikir [29]. Bölge topraklarında yapılan ICP-MS analizleri sonucunda Cd, Cu, Cr, Ni ve Zn gibi ağır metal değerlerinde [24] Bowen tarafından verilen dünya topraklarında bulunan ortalama konsantrasyonlarının çok üzerinde oldukları görülmüştür. Bölge topraklarındaki bulunan yüksek Cd konsantrasyonları özellikle üretim ve depolama sahası yakınındaki bölgede (1. Grup) bulunan 152 mg/kg Cd konsantrasyonu PG'den kaynaklandığı söylenebilir. Depolama sahasından güney güneybatı yönünde yaklaşık 12-14 km uzaklıkta olan topraklarda (7. Grup) ortalama Cd konsantrasyonu 32 mg/kg'dır. Bölge topraklarının kuru tarım ve kontrollü sulu tarıma çok elverişli olması nedeniyle yoğun şekilde tarım yapılmaktadır. Bu nedenle canlıların sağlığı açısından daha ileri derecede araştırmaların yapılması gereken bir durum olduğu anlaşılmaktadır. Cd, hem hava hem de toprak kaynaklarından bitkilere geçtiği için kirli bölgelerde yetişen bitkilerde konsantrasyonu hızlı bir şekilde artmaktadır. Bitkiler kirlenmiş topraklarda yetiştiği zaman Cd özellikle köklerde ve yapraklarda birikmektedir [29]. Kanada Toprak Kirliliği Yönetmeliği'ne göre tarım yapılacak topraklarda Cr, Cd, Cu, Zn ve Ni metalleri için izin verilen konsantrasyonlar sırasıyla 64, 1.4, 63, 200 ve 50 mg/kg'dır [30]. Bütün gruplarda toprakların Cr ve Cd içeriklerinin tarım alanlarında izin verilen konsantrasyonları aştığı görülmüştür. Kadmiyum içeren PG'in, tehlikeli atık sınıfında olduğu göz önüne alınarak, denize deşarj edilmesinin yasak olması nedeniyle toprağın altına sızmamaları için gereken önlemler alınarak toprak üzerinde depolanması gerekmektedir. Depolama alanından oluşabilecek sızıntıların yeraltı sularına karışması önlenmelidir. İçeriğinde daha fazla Cd bulunan sediment orijinli fosfat kayalarının da gübre üretiminde kullanılmadan önce giderilmesi gerekir. Ayrıca fosfojipsin tarımda toprağı şartlamak ve gübre olarak kullanılması ile içinde bulunan ağır metal gibi kirleticilerin topraktaki konsantrasyonlarının artmasına neden olarak çevresinde ve insan sağlığında potansiyel risk oluşturabileceği dikkate alınmalıdır. Bu kirleticilerin bitkiye oradan besin zinciri yoluyla insan ve hayvanlara geçmesi nedeniyle kullanımı denetlenmelidir.

### **Teşekkür**

Bu çalışma, 34196 no'lu proje kapsamında İstanbul Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

### **Kaynaklar**

- [1] Kassir, L.N., Lartiges, B., Ouaini, N.(2012). Effects of Fertilizer Industry Emmissions on Local Soil Contamination: A case Study of a Phosphate Plant on the East Mediterranean Coast. *Environmental Technology*, Vol.33, No.8, 873-885.
- [2] FIPR (Florida Institute of Phosphate Research Projects). (1996). Predicting the long-term impact of high rates of phosphogypsum applications on radioactivity in soil, groundwater and

bahiagrass forage and on radon emissions.

- [3] U.S.Environmental Protection Agency. (2005). Applying for other uses of phosphogypsum: Submitting a Complete Petition 40 CFR 61. 206.
- [4] Reijnders, L. (2007). Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials: A review. *Elsevier. Building and Environment*. 42, 1036-1042.
- [5] Tayibi H, Choura M, Lopez F, Alguacil A, Lopez-Delgado A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum, *Journal of Environmental Management* . 90, 2377-2386.
- [6] Rutherford, P.M, Dudas, M.J., Arocena, J.M. (1995). Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. *Waste Management & Research*. 13, 407-423.
- [7] Perez-Lopez R, Alvarez-Valero A, Nieto J.M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva(SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes, *Journal of Hazardous Materials* 148. 745-750.
- [8] Çoruh, S., Ergun, O.N. (2010). Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste. *Journal of Hazardous Materials*. 173, 468-473.
- [9] Değirmenci, N. (2005). The use of industrial wastes in adobe stabilization. *G.Ü Fen Bilimleri Dergisi*. 18(3): 505-515.
- [10] Aoun, M., El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Kazpard, V., Saad, Z. (2010). Releases of phosphate fertilizer industry in the surrounding environment: Investigation on heavy metals and polonium-210 in soil. *Journal of Environmental Sciences*. 22(9) 1387-1397.
- [11] Rutherford, P.M., Dudas, M.J., Samek, R.A. (1994). Environmental impact of phosphogypsum. *Elsevier, The Science of the Total Environment*. 149. 1-38.
- [12] Berish, C.W. (1990). Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in Central Florida. *U.S. Environmental Protection Agency, Region IV*, 404-347-7109.
- [13] Becker, P. (1989). Phosphates and phosphoric acid: Raw materials, technology and economics of the wet process. *Fert. Sci. Techol. Ser.* Second Edition, Vol. 6, p.752.
- [14] Burnett, W.C., Elzerman, A.W. (2001). Nuclide migration and the environmental radiochemistry of Florida phosphogypsum. *Journal of Environmental Radioactivity*. 54, 27-51.
- [15] Rutherford, P.M, Dudas, M.J., Arocena, J.M. (1996). Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product. *Elsevier, The Science of the Total Environment* 180. 201-209.
- [16] Al-Masri, M.S. Amin, Y., İbrahim, S., Al-Bich, F. (2004). Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. *Elsevier, Applied Geochemistry*. 19. 747-753.
- [17] ] Arocena, J.M., Rutherford, P.M and Dudas, M.J. (1995). Heterogeneous distribution of trace elements and fluorine in PG by product. *The Science of the Total Environment*. 162: 149-160.



- [18] Jackson, M, E. (2009). Assesment of soil capping for phosphogypsum stack reclamation at fort Saskatchewan, Alberta”, Master Thesis. Canada.
- [19] ECDGE, European Commission Director General Environment. (2010). Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilizers. *Final Report*. July WPA Consulting Engineers Inc.
- [20] Coşkun, M., Steinnes, E., Frontasyeva, M.V., Sjobakk, T.E and Demkina, S. (2006). Heavy metal pollution of surface soil in the Thrace Region, Turkey. *Environmental Monitoring and Assesment* 119: 545-556.
- [21] Aktaş, Y.K., Kocabaş, A (2010). Heavy metal content of roadside soil in Edirne, Turkey. *Analytical Letters*, 43: 1869-1878.
- [22] Yılmaz, F., Yılmaz, Y.Z., Ergin, M., Erkol, Y., Müftüoğlu, A.E ve Karakelle, B. (2003). Heavy metal concentrations in surface soils of İzmit Gulf Region, Turkey. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*. Vol. 21, No:3, pp. 523-531.
- [23] Canbay, M. (2010). Investigation of the relation between heavy metal contamination of soil and its magnetic susceptibility. *International Journal of Physical Sciences* Vol.5(5), 393-400.
- [24] Bowen, H.J.M. (1979). Elements in lithosphere and biosphere. *Environmental Chemistry of the Element, Academic Press, Beijing*, pp. 174-208.
- [25] Akdağ, S.A., Dinler, A., Menteş, Ş.S. (2007). Rüzgar karakteristiğinin analizi. YEKSEM 07 1 Kasım 2007, Gaziantep.
- [26] Susurluk Havzası Toprakları, *Topraksu Genel Müdürlüğü Yayınları:258*, Köy işleri Bakanlığı Yayınları:174, havza no:3, raporlar serisi:46
- [27] Marmara Havzası Toprakları, *Topraksu Genel Müdürlüğü Yayınları:309*, Köy işleri Bakanlığı Yayınları:229, havza no:4, raporlar serisi:91
- [28] Kabata-Pendias A, Pendias H (1992). Trace elements in soils and plants. 2nd edition. CRC press, Inc, Boca Raton, Florida
- [29] Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1993). Biochemistry of Trace Elements, Warszawa, PWN.
- [30] Canadian Soil Quality Guideline agricultural land. C.E.Q. Guidelines (ed.), Canada, 1999. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/>.