



Bazı ağır metallerin (Cu ve Zn) tarla şartlarında ekmeklik buğday verimine ve toksikliğine etkilerinin belirlenmesi

İlknur YURDAKUL^{*1}, Kadriye KALINBACAK², Dilek TERZİ³, Remzi Murat PEKER¹

Özet

Tehlikeli atıkların depolanması, işlenmesi, kullanımı, taşınması ve bertarafının kontrolü sağlık, çevre koruma, doğal kaynak yönetimi ve sürdürülebilir kalkınma açısından önemlidir. Bitkilerin toksik ağır metalleri almaları ve bünyelerinde biriktirmeleri kendi gelişimlerinin kısıtlanmasına, gıda zincirine girerek insan sağlığının tehdit edilmesine neden olmaktadır. Bu çalışma Bakır (Cu) ve Çinkonun (Zn) tarla şartlarında ekmeklik buğdayın gelişimine ve verimine etkilerinin, toksik ağır metal miktarının toprak ve bitkideki kritik derişimlerinin incelenmesi için planlanmıştır. Çalışma buğday-nohut münavebesi ile tesadüf bloklarında çakılı, üç tekerrürlü olarak Cu'nun 20, 40, 60 ve Zn'nin 50, 100, 200 kg da⁻¹ düzeylerinde tarla şartlarına uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Toprağa uygulanan 18,5 kg Cu da⁻¹ buğday bitkisinin verimini % 10 azaltarak toksik olmuştur. Buğday danesinin kuru ağırlığında 6.6 mg Cu kg⁻¹ toksiklik seviyesi, toksikliğin oluştuğu durumda toprakta 335 mg Cu_T kg⁻¹ ve 111 mg Cu_{DTPA} kg⁻¹ kritik konsantrasyon olarak tespit edilmiştir. Buğday bitkisinin yaprağı uygulanan Cu seviyeleri için toksiklik belirtisi oluşturmamıştır. Bakır ve Çinko uygulamaları ile bitkinin yaprak, dane, toprakta toplam ve DTPA ile ekstrakte edilebilen element miktarları arasındaki ilişki önemli olmuştur. Zn elementinin toksik etkisi oluşmazken Cu elementinin de ikinci ve üçüncü yılda buğday verimine toksik etkisi ortadan kalkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, bakır, çinko, potansiyel toksik, ekmeklik buğday, tarla

Determination of the effects of some heavy metals (Cu and Zn) on the yield and toxicity of bread wheat in field conditions

Abstract

The storage of hazardous waste, reprocessing, use, handling and disposal of control, health, environmental protection, natural resource management and is important for sustainable development. Plants due to toxic heavy metals accumulate in the body to receive and enter the food chain restriction and their developments are the cause of human health threat. Study aimed at determining, the effect of various potential toxic heavy metals (Cu ve Zn) on the yield and growth of wheat in field condition; metal toxicity in soil; critical toxic concentration and toxicity symptoms; DTPA-extracted and total heavy metals being applied. Elucidating possible relations between soil applied metals and pre-existed metals in soil, treatments and plant-metal concentrations were also among the objectives of the study. Water soluble forms of heavy metals (sulfate) were applied to soil then, a wheat-chickpea rotation system was followed. Gün-91 wheat and Gökçe chickpea species were used as test plants. Experiment was designed as a fixed randomized blocks with 3 replications and 7 elements. Metals being applied are; 20, 4, 60 mg Cu kg⁻¹ and 50, 100, 200 kg Zn da⁻¹. Cu was determined to be toxic in the first year. Soil-applied Cu doses of 18,5 kg da⁻¹ was observed to bring about 10 % decrease in maximum yield. Critical Cu level was not attained in wheat foliar. 6,6 mg kg⁻¹ Cu in grain and 335 mg kg⁻¹ Cu in soil were identified to be critical concentration and resulted in 10 % subsidence in the maximum yield of wheat grain. As the soil-applied Cu increased, so did total Cu in soil, DTPA-extracted Cu, Cu concentration in wheat foliar and wheat grain. Increases were noted to be statistically significant. In second years wheat Cu and Zn didn't create differences to the extent that it could be noted in wheat yield. Toxicity of Cu and Zn, which were only applied in the first year of the experiment, disappeared at the third wheat growing period.

Keywords: Heavy metal, copper, zinc, potentially toxic, bread wheat (*Triticum aestivum* L.), field

¹ T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Toprak Gübre ve Su Kaynakları Merkez Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

² T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

³ T.C. Gıda Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Bitkisel Üretim Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

*Sorumlu yazar E-posta: ilknur.yurdakul@tarim.gov.tr

1. Giriş

Sanayi faaliyeti sırasında meydana gelen toprak, hava ve su kirliliği gelişmiş ülkelerin en önemli sorunlarıdır. Belli bölgelerde yoğunlaşan kontrolsüz ve alt yapısız hızlı sanayileşme, kentleşme, ayrıca bilinçsiz tüketim ülkemizin doğal yaşamının dengesinin bozulmasına, akarsuların denizlerin ve tarım alanlarının yani çevrenin çeşitli kirlenmeler tarafından kirlenmesine neden olmuştur. Bu kirlenme hızla artmaktadır. Arta kalan ürünler, çevre açısından dolayısıyla insanlığın geleceği açısından bir tehdit oluşturmaktadır. Bütün ağır metaller yüksek konsantrasyonlarda toksiktir, McLaughlin ve Ark. 1999 [1]. Fabrika bacalarından çevreye yayılan baca gazlarının bileşimindeki tehlikeli maddeler veya direk olarak akarsulara bırakılan fabrika atıkları kirlenmenin ana kaynağıdır. Her geçen gün biraz daha artan bu atıklar, toprak ve yeraltı sularını kirlenmekte, insan ve çevre sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Potansiyel toksik elementlerin insan ve hayvan bünyesindeki birikimleri zehir etkisi yapmaktadır. Topraktaki hareketlerinin çok az fiksasyonlarının çok fazla olmasından dolayı ağır metaller gizli bir tehlike kaynağıdır. Potansiyel toksik elementler, birçok sanayi dalında fazlaca kullanılmaktadır. Maden atık sahalarındaki endüstriyel atık ve atıklardan sızan sular çevreye ağır metallerle birlikte yayılmaktadırlar. Balıkesir Balya Pb-Zn maden atık sahasından düşük pH'lı (2,7) ve yüksek metal içerikli (1,88 mg Pb L⁻¹, 24 mg Zn L⁻¹, 2,5 mg As L⁻¹ ve 17 mg Cu L⁻¹) asidik atık ve atık sızıntıları ile çevre tehdit altında kalmaktadır, Balcı ve Ark. 2014 [2]. İlerleyen tarım teknolojisi ve tarım faaliyetlerindeki artışlar endüstriyel atık miktarlarının artmasına neden olmaktadır. Baran ve Ark. 1995 [3]'na göre tütün tozu yüksek miktarda Cu ve Zn içermekte, toplam metal miktarları Fe, Mn, Cu ve Zn için 2368, 70, 27 ve 121 mg L⁻¹, suda çözünür formlarına ait miktarları 14,1, 23, 7,9 ve 10,7 mg L⁻¹'dir. Kuo ve Ark. 1983 [4], Cu tasfiye fırından uzaklaşan mesafelerde, toprağın Cu, Zn ve Cd ile kirlenmesini inceledikleri çalışmalarında kirlenmenin büyük çoğunluğunun en yakın çevrede olduğunu bildirmişlerdir. Toplam Cd'nin % 30-60'ının MgCl₂ çözeltisinde değişebilir olduğu, Cu, Zn ve Cd'nin topraklardaki hareketinin sınırlı olduğunu, derinlikle bu elementlerin kesin bir azalma göstermesinin bunun kanıtı olduğu, kirlenmemiş alanlardaki Cd, Cu ve Zn'nin alt topraktaki miktarlarına bakıldığında batı Washington koşullarında Cd'nin Cu ve Zn'den daha fazla yıkanabilir olduğunu da açıklamışlardır. Nikel, Bakır, Çinko ve Kadmiyumun toprak analizleri bakımından aynı grupta değerlendirilmesi için yeterli neden olduğu, bu elementlerin ana mineraller halinde bulunduğu hidroksit, fosfat, karbonat ve silikat halinde çökdikleri, silikat killeri tarafından absorbe edildikleri, toprak organik maddesiyle çözünemez ve çözünebilir bileşenler oluşturdukları da bildirilmektedir, Baker ve Amacher 1982 [5].

Uzun yıllar boyunca gerçekleştirilen çalışmalarla araştırmacılar sera şartlarında ağır metallerin ekstraksiyon yöntemlerini ve bitkilerdeki tepkilerini ortaya çıkarmaya çalışmışlardır. California topraklarında serada Zn'nin mısır verimine etkileri ve Zn ekstraksiyon yöntemleri (Amonyum asetat-dithizon, DTPA, 0,1 N HCl, ve Na₂EDTA) çalışılmış ve Dithizon ve DTPA arasında en yüksek korelasyon olduğu bulunmuştur. Toprağa uygulanan Zn'nin Dithizon yöntemi ile tayin edilen miktarının 0,55 mg kg⁻¹ düzeyinde mısır verimini önemli derecede artırdığı 1 mg kg⁻¹ düzeyinde mısır veriminde artış olmadığı, 1,35 mg kg⁻¹ Zn değerinin üzerinde uygulanan Zn'nin mısır veriminde bir değişiklik yapmadığı bildirilmiştir, Brown ve Ark. 1971 [6].

Hara ve Sonada 1979 [7], tarafından gerçekleştirilen çalışmada 1-10 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında besin çözeltisinde yetiştirdikleri lahana bitkilerinde çözeltideki Cr

(VI), Cu, Cd ve Hg (II)'nin baş bağlama zararı nedeniyle bitkiye toksik olduğu buna karşın Mn, Fe ve Zn'nin diğer ağır metallerden daha az toksik olduğu bildirilmiştir. Mn, Zn, Co, Ni ve Cd'nin bütün bitki organlarına taşındığı V, Cr (III), Cr (VI), Fe, Cu, Hg (I) ve Hg (II)'nin bitki köklerinde biriktiği bulunmuştur. White ve Chaney 1980 [8], pH'sını 5,5 ve 6,3'e ayarladıkları topraklarda 1,3-196 (pH 5.5) ve 1,3-524 (pH 6,3) mg kg⁻¹ düzeylerinde Zn (ZnSO₄.7H₂O) uygulaması yapmış ve her Zn düzeyinde Zn'nin % 1'i kadar Cd'yi (3CdSO₄.8H₂O) topraklara ilave ederek soya yetiştirdiklerinde düşük pH'lı topraklarda yetişen bitkilerin yapraklarındaki Zn derişiminin 500 mg kg⁻¹ düzeyini geçtiği halde toksik olmazken, pH 6,3'de en yüksek uygulama düzeyinde (524 mg kg⁻¹) bitki yaprağındaki Zn düzeyinin <300 mg kg⁻¹ olduğu halde toksik olduğunu, bunun pH'nın toksiklik üzerine olan etkisini iyi yansıttığını bildirmişlerdir. Gedikoğlu ve Ark. 1998 [9], potansiyel toksik elementlerden Fe, Zn, Mn, Cu, Co, Ni, Mo, Cd, Cr, Al, As ve Pb'yi artan dozlarda serada toprağa uygulayarak buğday yetiştirmişlerdir. Çalışmalarında; killi toprakta buğday bitkisine toksik olan Cu ve Zn uygulama düzeyi 19,6 ve 118,6 mg kg⁻¹, killi tınlı toprakta 25,3 ve 271,7 mg kg⁻¹ olarak bildirmişlerdir. Bitkide toksiklik eşik değerinin Cu ve Zn için killi toprakta 16,7, 201,7 mg kg⁻¹ ve killi tınlı toprakta 19,3, 246,3 mg kg⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Türkiye toprakları için 0,001M EDDHA (0,1M NaNO₃ içinde) ve 0,005M DTPA + 0,01M TEA + 0,01 M CaCl₂ (pH 7,3) yöntemleri toksiklik düzeyini belirlemede en uygun ekstraksiyon yöntemleri olarak önerilmiştir.

Bitki beslenmesi için mikro besin kaynağı olan Cu ve Zn elementleri eksiklikleri söz konusu olduğunda bazı eksiklik semptomları göstererek bitki gelişimini olumsuz etkilemektedirler. Rehm ve Schmitt 2002 [10], bitki yetiştirmede Cu'nun önemini inceledikleri çalışmalarında mısır, soya ve buğday bitkisinin dokusundaki Cu miktarlarını ihtiyaç düzeylerine göre sınıflandırmışlardır. Mısır, soya ve buğday bitkilerinde Cu eksiklikleri söz konusu olduğunda Cu miktarlarının <2, <5 ve <3 mg kg⁻¹, yeterli miktarda Cu olması durumunda 5,1-20, 9,1-30 ve 5,1-20 mg kg⁻¹ arasında Cu miktarından bahsedildiğini bildirmişlerdir.

Potansiyel toksik elementler birikimleri ile bitkilerin gelişimlerinin kısıtlanmasına neden olduğu gibi besin zinciri yolu ile insan ve hayvan sağlığını da tehdit etmektedir. Bitkideki miktarları ve bitkiye etkileri bu anlamda da incelenmeli ve takip edilmelidir. Korzeniewska ve Ark. 2003 [11], bitki (buğday, arpa, yulaf, çavdar, mısır ve bezelye) dokusundaki Cu miktarının toksisitesinin nasıl değerlendirileceğini araştırmışlar ve bitkilerin yapraklarında Cu içeriğinin bitkinin veriminde azalma gerçekleşmesine rağmen, fitotoksitesini açıklamada yeterli olmadığını ancak, kök dokusundaki Cu miktarının Cu fitotoksitesini açıklamada daha iyi bir indikatör olduğunu belirtmişlerdir. Fortunati ve Ark. 2005 [12], düşük pH nedeniyle serbest kalan Al ve Mn'li asidik topraklarda Cu kirliliğini incelemişler, Cu⁺²'nin, Al⁺³ varlığında daha az toksik olurken Mn⁺²'nin varlığından etkilenmediğini bildirmişlerdir. Sönmez ve Ark. 2006 [13], kireçli topraklara CuSO₄.5H₂O ile hazırlanmış 1000 ve 2000 mg kg⁻¹ Cu'yu sera şartlarında uygulayarak yetiştirdikleri domatestede verim, meyve sayısı, kuru kök ağırlığı ve bitki yüksekliğinin topraktaki Cu miktarının artışı ile azaldığını bulmuşlardır. Mamata ve Ark. 2007 [14], kompostlanmış katı atıktan 50, 100, 150, 200 ve 250 kg ha⁻¹ kullanarak buğday yetiştirmişler ve ağır metal birikiminin tohumdan çok bitkinin diğer bölümlerinde biriktiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışma sonucunda Ni, Zn, Cd ve Pb'nin bitkide 250 kg ha⁻¹ uygulamasında toksik bir etki oluşturmadığını bildirmişlerdir. Warne ve Ark. 2008 [15], Cu ve Zn tuzlarının (EC10, EC20 ve EC50) 11 alanda

toprağa ilave edilmesi ile buğday yetiştirerek, dane ile biyokütle (kısa süreli bitki yetiştirildiği durumda alınan) arasında bir ilişki olmadığını kısa süreli bitki yetiştirildiği durumda, tarla ve laboratuvar verilerinde Cu'da önemlilik bulunurken Zn'de bulunmadığını belirtmişlerdir. Tarla şartlarında Cu toksisitesinde (EC10 ve EC20) en iyi modellemenin pH ve organik karbon arasında, Zn için (EC10, EC20 and EC50) pH ve katyon değişim kapasitesi arasında bulunduğunu bildirmişlerdir. Ağır metallerle gerçekleştirilen çalışmalarda toksisitenin belirlenmesi ve dokulardaki kritik konsantrasyonların tespitinde farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. Ulrich ve Hills 1967 [16], tarafından geliştirilen kavramlarla, bitkiler tarafından alınan element miktarlarının bitkinin gelişim eğrisi içindeki yeri birkaç aşamada açıklanmıştır. Besin maddeleri için bu aşamalar, eksiklik, geçit ve yeterlilik bölgeleridir. Kritik derişim ise geçit bölgesinde yer alan, bitki veriminde % 10 azalmaya neden olan belli bir bitki aksamındaki element derişimidir şeklinde belirlenmiştir. Davis ve Ark. 1978 [17], potansiyel toksik elementin, üst kritik düzeyini, bir bitkinin aktif olarak büyümesini sürdüren dokularındaki verimi azaltan minimum konsantrasyon olarak tanımlamışlardır. Araştırmacılar, serada kum kültüründe çalışmalar yapmışlardır. Çalışma sonucunda beş yaprak aşamasındaki yazlık arpanın, yaprak ve sürgünlerindeki üst kritik element düzeylerini belirlemişlerdir. Bu düzeyler kuru madde de; Ag 4, As 20, B 80, Ba 500, Be 0,6, Cd 15, Cr 10, Cu 10, Hg 3, Li 4, Mo 135, Ni 26, Pb 35, Se 30, Sn 63, Tl 20, V 2, Zn 290 ve Zr 15 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu çalışma Cu ve Zn elementlerinin tarla şartlarında buğdayın gelişimine ve verimine etkilerinin saptanması, tarla toprağında toksik olan ağır metal miktarının belirlenmesi, buğdayda toksik olan kritik derişimin ve oluşacak toksiklik belirtilerinin açığa çıkarılması için planlanmıştır. Aynı zamanda toprağa uygulanan ağır metal miktarlarının DTPA yöntemiyle ekstrakte edilip uygulanan dozlar ile topraktaki ağır metal miktarları arasındaki ilişkinin incelenmesi ve uygulamalarla bitkideki ağır metal konsantrasyonları arasındaki ilişkinin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Materyal

2.1.1. Toprak bitki ve uygulanan element özellikleri

Araştırma, alüviyal, kolüviyal ve kahverengi büyük toprak gruplarını içeren Mürted ovasında vertikal özellikteki topraklarda gerçekleştirilmiştir. Denemenin kurulacağı bölgenin iklimi tipik kara iklimidir. Yazlar sıcak ve kurak, kışlar soğuk ve yağışlıdır. Günlük sıcaklık farkları fazladır. Bölgede ölçülen yıllık en yüksek sıcaklık 41°C, yıllık ortalama en düşük sıcaklık -24,9 °C'dir. Temmuz ve Ağustos en sıcak aylardır. Ortalama yıllık yağış 387,2 mm'dir ve büyük kısmı kış aylarında düşmektedir OSIB 2017 [18]. Deneme alanı toprakları killi, kuvvetli alkaline reaksiyonlu, orta derecede kireç içerikli, yarayışlı potasyum miktarı yeterli seviyededir. Organik madde ve yarayışlı fosfor içeriği azdır. Toprakların DTPA ile ekstrakte edilebilen Cu ve Zn miktarları ortalama 1,65 ve 1,64 mg kg⁻¹ ve toplam Cu ve Zn miktarları 33,67 ve 57,22 mg kg⁻¹'dir. Bölgede tarımı yapılan kültür bitkileri içinde ekilen alanın büyüklüğü itibarıyla ilk sırada buğday yer almakta daha sonra arpa, tahıllar, baklagiller (fiğ, nohut ve yeşil mercimek), şeker pancarı ve ayçiçeği gelmektedir, Anonim, 1992 [19]. Araştırmada Gün-91 ekmeklik buğday çeşidi kullanılmıştır. Sapı 90-100 cm uzunluğunda, yapraklar yeşil renkli, tüysüz ve yarı dik duruşludur. Kışa ve kurağa dayanması iyidir. Sürme, rastık, kahverengi ve kara pasa

karşı dayanması ortadır. Sarı pasa toleranslıdır. Orta Anadolu, İç Batı Geçit ve Doğu Anadolu Bölgesinin geçit bölgelerine tavsiye edilmektedir, Anonim 1981[20]; Akgün 2012 [21]. Gökçe nohut çeşidi 30-35 cm boyolanabilen dik bir gelişme yapısına sahip, erkenci bir çeşittir. Bitki üzerinde olgunlaşma aynı zamanda olmaktadır. Antraknoz hastalığına dayanıklıdır, Anonim 1998 [20].

Kullanılacak toksik elementlerin seçiminde bileşiği oluşturan diğer elementin bitkiye toksik etki yapmayacak ve suda eriyebilecek formları (CuSO₄.5H₂O, ZnSO₄.7H₂O) kullanılmıştır.

2.2. Metod

Deneme çakılı olarak, buğday-nohut-buğday münavebesinde 5 yıl yağışa dayalı olarak, 3 tekerrürlü ve tesadüf blokları deneme deseninde kurulmuştur, Yurtsever 1984 [22]. Ağır metal uygulamasının yapıldığı bileşiklerden gelen kükkürt farkını ortadan kaldırmak için kükkürt ayarlaması ile ilk ekim yılında elementler toprağa karıştırılmıştır. Her parselde temel azotlu gübre (Amonyum Nitrat, % 26) ekimde ve kardeşlenme başlangıcında, fosforlu gübre (Triple Süper Fosfat, % 42-44 P₂O₅) tek seferde toprak altına uygulanmıştır. Vertikal özellikteki toprak tavlı iken pullukla sürülerek kazayağı-tırmık ile ekime hazır hale getirilmiş, hazırlanan Cu ve Zn parsel yüzeyine eşit bir şekilde uygulanarak tırmıkla karıştırılarak dağıtılmıştır. Buğday-nohut münavebesi ile tohum ekimi, gübre uygulamaları ve gerekli yabancı ot mücadelesi ile ekim zamanı buğdayın ilaçlanması yapılmıştır. Parsel ölçüleri; ekimde, 3,20 m x 2,00 m (6,40 m²) nohut hasatında, 2,56 m x 1,50 m (3,84 m²), buğday hasatında, 2,88 m x 1,50 m (4,32 m²) olarak alınmıştır. Parsellerde belirlenen düzeylerde toksik element uygulamaları yapılarak, buğdayın ve nohutun çimlenmesi takip edilmiş, çimlenmenin gerçekleşme durumu ve çimlenen parsellerdeki bitkilerin gelişimleri not edilerek, toksik elemente bitkinin (yaprak, sap ve dane) gösterdiği toksiklik belirtileri, hangi düzeyde ve ne şekilde ortaya çıktığı takip edilmiştir. Hasat olgunluğuna gelmiş buğdaylar tırpanla, baklalar sararıp, yapraklar kırmızı kahverengi olduğunda nohut elle hasat edilmiştir.

2.2.1. Bitki ve toprak analiz yöntemleri

Bitki analizleri için yaprak örnekleri buğday çiçeklenme devresinde başaklar aşağı yukarı tam olarak çıktığı zaman bitkilerin tepesindeki ilk 4 yaprak tesadüfi olarak seçilerek alınmıştır, Kacar 1972 [23]. Her parselde ait yaprak ve dane örnekleri laboratuvarında 65 °C'de kurularak öğütülmüş yaş yakmaları (HNO₃+ HClO₄) yapılarak analiz edilmiştir. Denemenin her parselden Jackson 1962 [24], tarafından bildirildiği gibi 0-20 cm derinlikten özel yapılmış pirinç alaşım kürek ile toprak örnekleri alınarak, elenmiş (2 mm) hava kuru/fırın kuru işlemlerinden sonra analize hazır hale getirilmiştir. Richards 1954 [25], tarafından bildirildiği şekilde; suyla doygunluk (%), toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilmek suretiyle, toprak reaksiyonu; su ile doygun toprakta pH-metre ile ölçülerek, bitki tarafından alınabilir potasyum (kg K₂O da⁻¹); ekstrakt eriyiği olarak 1 N Amonyum Asetat (pH 7.0) kullanılarak ekstrakte geçen potasyum miktarı fleym-fotometrede ölçülerek tayin edilmiştir. Toplam tuz (%), kondaktivimetre ile suyla doygun toprakta elektriksel geçirgenlik ölçülerek tayin edilmiştir, US Soil Survey Staff 1954 [26]. Toplam kireç (%); Çağlar 1949 [27], tarafından bildirildiği şekilde Scheibler kalsimetresi, organik madde (%); modifiye edilmiş Walkley-Black metodu ile tayin edilmiştir, Walkley ve Black 1934 [28]. Bitki tarafından alınabilir fosfor (kg P₂O₅ da⁻¹); Olsen ve Ark. 1954 [29], tarafından geliştirilen, ekstrakt eriyiği 0,5 M NaHCO₃ (pH 8,5) olan metot ile tayin

edilmiştir. Ağır metal analizleri Lindsay ve Norvell 1978 [30], tarafından bildirilen 0,005 M DTPA + 0,01 M CaCl₂ + 0,1 M TEA (pH 7,3) yöntemine göre AAS kullanılarak yapılmıştır. Toplam ağır metal analizleri yaş yakma (nitrik-perklorik asit) yapıldıktan sonra AAS kullanılarak belirlenmiştir.

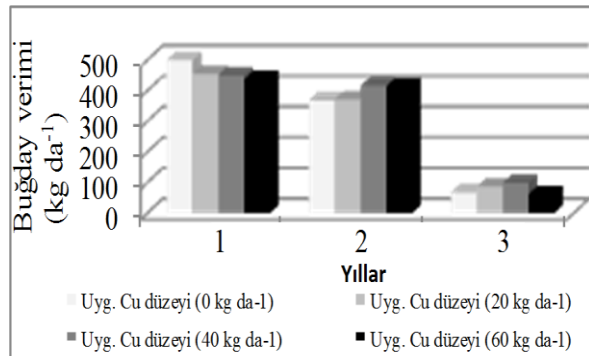
2.2.2. Analiz ve değerlendirme yöntemleri

Bitkideki toksik etkiyi yaratan elementin en az miktarını belirlemek için maksimum üründen % 10'luk azalmaya neden olan toksik element miktarı kullanılmıştır (Ulrich ve Hills, 1967). Uygulanan ağır metal dozlarına göre, bitkilerdeki ve topraklardaki ağır metal içeriklerinin kıyaslanmasında regresyon analizi yapılmıştır, Yurtsever 1984 [22].

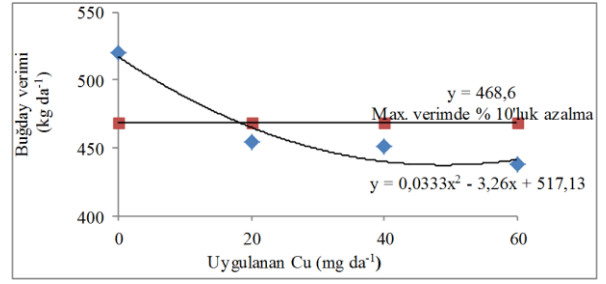
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Bakır uygulamasının buğday verimi üzerine etkisi

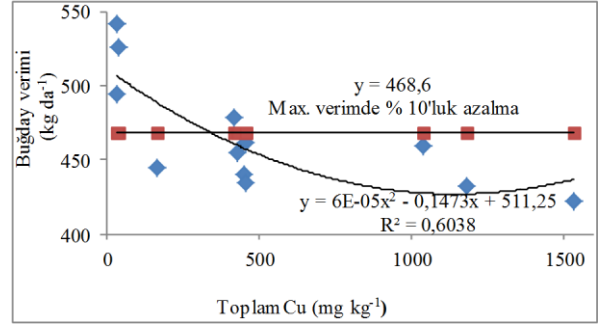
Toprağa artan düzeylerde bir kez uygulanan 20, 40 ve 60 kg Cu da⁻¹ başlangıçta buğday verimini ortalama 520,6 kg da⁻¹ değerinden 438 kg da⁻¹ değerine düşürerek istatistik olarak önemli düzeyde (p<0,01) etkide bulunmuştur (Şekil 1). Bu önemlilik, buğday verimindeki azalma olarak kendini göstermiştir. 2. ve 3. buğday yıllarında, buğday verimine, toprağa ilk yılda yapılan Cu uygulamasının toksik etkisi ortadan kalkmıştır. Son buğday ekim yılında Nisan ayında gerçekleşen şiddetli soğuk nedeni ile buğday veriminde genel düşüşler oluşmuştur. Uygulanan Cu dikkate alındığında maksimum verimde %10'luk azalmayı 18,4 kg Cu da⁻¹ düzeyi sağlamıştır (Şekil 2). Ulrich ve Hills (1967)'e göre maksimum verimde %10'luk azalma (kritik konsantrasyon) topraktaki toplam Cu (Cu_t) 335 mg kg⁻¹ iken (Şekil 3) DTPA ile ekstrakte edilen Cu (Cu_{DTPA}) içeriği 111 mg kg⁻¹ (Şekil 4) bulunmaktadır. Gedikoğlu ve Ark. 1998 [9], ağır metallerin serada toksiklik seviyesini inceledikleri çalışmada Cu için toksiklik ortaya çıktığı uygulama düzeyini killi toprakta 19,6 mg kg⁻¹ (4,9 kg da⁻¹) ve killi tınlı toprakta 25,3 mg kg⁻¹ (6,33 kg da⁻¹) olarak bulmuşlardır. Sönmez ve Ark. 2006 [13], nın kireçli topraklarda 1000 ve 2000 mg Cu kg⁻¹ uygulayarak serada yetiştirdikleri domateste verim, meyve sayısı, kuru kök ağırlığı ve bitki yüksekliğinin topraktaki Cu miktarının artışı ile azaldığı bildirilmiştir. Fortunati ve Ark. 2005 [12], düşük pH nedeniyle topraklarda Cu toksisitenin geliştiğini bildirmişlerdir. Zengin ve Ark. 2004 [31], klor tuzu halinde uygulanan Cu ve Pb'nin fasulye fidelerinin kök, gövde ve yaprak büyümesi üzerinde önemli oranlarda olumsuz etkisinin bulunduğunu, Pb ve Cu stresine kök büyümesinin daha duyarlı olduğunu, bunu gövde ve yaprak büyümesinin takip ettiğini ancak Cu'nun daha toksik olduğunu belirtmişlerdir.



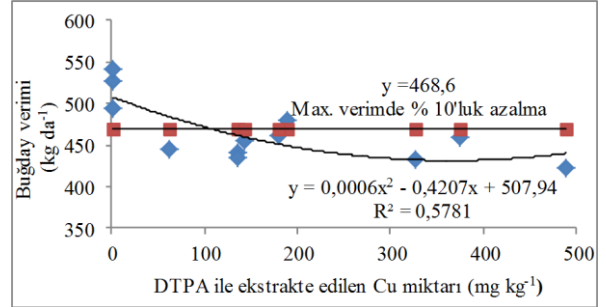
Şekil 1. Cu uygulanan topraklarda buğday verimi (kg da⁻¹) değerleri



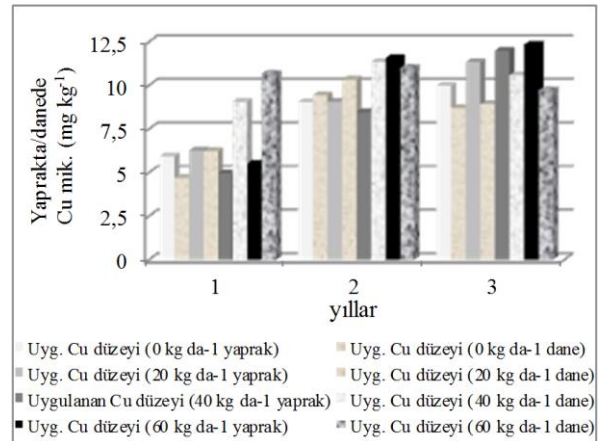
Şekil 2. Toprağa uygulanan Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)



Şekil 3. Toplam Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)



Şekil 4. DTPA ile ekstrakte edilen Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)

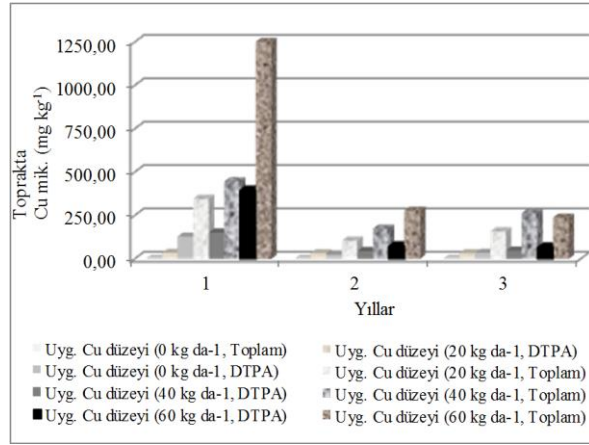


Şekil 5. Cu uygulamasına karşılık yaprak ve danede Cu miktarları (mg kg⁻¹)

3.2. Bakır uygulamasının bitki ve toprak üzerine etkisi

Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu miktarları 1., 2. ve 3. buğday ekim yıllarında 4,1–7,6; 7,9–11 ve 9,01–13 mg kg⁻¹ arasında değişmiştir. Toprağa uygulanan Cu ile bitki

yaprağındaki Cu arasındaki ilişki istatistiksel olarak 1. ve 2. yılda önemsiz ($p>0,05$), ancak son yılda % 1 seviyesinde ($p<0,01$) uygulanan Cu artışı yapraktaki Cu miktarında artış sağlayacak şekilde önemli olmuştur. Buğday bitkisinin danesindeki Cu miktarları ilk uygulama yılında, 4–11 mg kg^{-1} 2. yılda 9,3–12 mg kg^{-1} ve 3. yılda 8,27–11 mg kg^{-1} arasında değişmiştir (Şekil 5). Danedeki Cu ile topraktaki Cu arasındaki ilişki ($r=0,926; 0,710; 0,582$) (1. ve 2. yıl $p<0,01$ ve 3. yıl $p<0,05$) önemli bulunmuş ve uygulama artışı ile danedeki Cu miktarlarında artış gerçekleşmiştir. Toprağa uygulanan Cu ile Cu_T ve Cu_{DTPA} miktarlarının uygulanan Cu miktarındaki artışa paralel olarak arttığı görülmüştür. İlk buğday ekim yılında Cu_T miktarı 33–1538, 2. yılda 32–250 ve 3. yılda 33–292 mg kg^{-1} arasında değişmiş Cu_T artışı istatistiksel ($r=0,901; 0,962; 0,786$) ($p<0,01$) olarak önemli bulunmuştur. Cu_{DTPA} miktarları I., II. ve III. yılda 1,46–489, 1,50–345 ve 1,61–79 mg kg^{-1} arasında bulunmuş, Cu uygulaması artışı ile Cu_{DTPA} miktarlarındaki artış istatistiksel ($r=0,904; 0,962; 0,870$) ($p<0,01$) anlamda önemli olmuştur (Şekil 6).



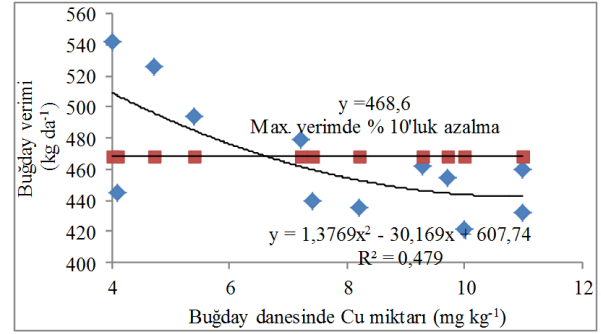
Şekil 6. Cu uygulamasına karşılık toprakta DTPA ve Toplam Cu miktarları (mg kg^{-1})

3.3. Toksik kritik derişim ve toksiklik belirtileri

Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içerikleri ile buğday verimi arasındaki ilişki önemli olmamıştır ($p>0,05$). Buğday veriminde meydana gelen azalmanın buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içeriğinden etkilenmediğini ancak Cu birikiminin köklerde oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Buğday bitkisinin yaprağındaki Cu içerikleri I. yıl için 4,1–7,6 mg kg^{-1} arasında tespit edilmiş, dolayısı ile buğday yaprağındaki toksik seviyeye ulaşmamıştır. Çalışma sonuçlarına paralel olarak Şener ve Ark. 1994 [32] toprakta yetiştirilen buğdayın üst kısmındaki kritik seviyenin kuru madde de 11 mg kg^{-1} olduğunu belirtmiş, Bergman 1992 [33], tarafından Cu iyonlarının öncelikle köklerde biriktiği, yaprak ve daneye taşınmadığı bildirilmiştir. Benzer sonuçlar Korzeniowska ve Ark. 2003 [11], tarafından da buğday, arpa, yulaf, çavdar, mısır ve bezelye yapraklarındaki Cu içeriğinin bitki veriminde azalma gerçekleşmesine rağmen, fitotoksitesini açıklamada yeterli olmadığı, ancak kök dokusundaki Cu miktarının Cu fitotoksitesini açıklamada daha iyi bir indikatör olduğu belirtilmiştir.

Buğday danesindeki Cu miktarı ile buğday verim ilişkisi kontrol edilmiş sonuçlar ($p<0,05$) önemli bulunmuş, buğday veriminde azalmanın danedeki Cu içeriğinin artışı ile arttığı belirlenmiştir. Maksimum buğday veriminde %10'luk azalma, buğday danesinde 6,6 mg kg^{-1} Cu varlığında oluşmuştur (Şekil 7). Buğday bitkisinde Cu için bulunan bu değerler diğer araştırmacıların çalışma sonuçları ile de

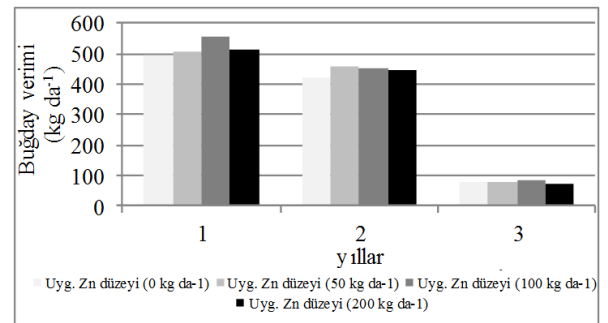
örtüşmektedir. Davis ve Ark. 1978 [17], bir bitkinin aktif olarak büyümesini sürdüren dokularındaki verimi azaltan minimum konsantrasyonu toksik elementlerin üst kritik düzeyi olarak tanımlamışlar ve yazlık arpanın yaprak ve sürgünlerindeki üst kritik düzeyleri kuru madde de Cu için 10 mg kg^{-1} olarak bulmuşlardır. MacNicol ve Backett 1985 [34], ile Mocquot ve Ark. 1996 [35], mısır filizlerindeki Cu seviyesinin 21 mg kg^{-1} olduğunu, Borkert ve Ark. 1998 [36], Cu'nun kritik toksik seviyesinin mısır ve pirinç yaprağında 20 mg kg^{-1} olduğunu belirtmişlerdir. Bergmann 1992 [33], Cu toksitesinde Fe eksikliğindeki belirtilerin gözlemlendiğini belirterek Cu^{+2} iyonlarının fazlalığının Fe alımını azaltarak yaprakların Fe miktarının azalmasına neden olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 7. Buğday danesindeki Cu ile buğday verimleri arasındaki ilişkinin regresyon grafiği (I. yıl)

3.4. Çinko uygulamasının buğday verimi üzerine etkisi

Toprağa uygulanan 50, 100 ve 200 kg Zn da^{-1} 'ye karşılık elde edilen buğday verimleri ortalama; 497–510, 424–448 ve 78–75 kg da^{-1} arasında değişim göstermiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre uygulanan Zn'nin buğday verimi üzerine etkisi ($p<0,05$) önemsiz bulunmuştur (Şekil 8). Sonuçlar, toprağa yapılan Zn uygulamasının buğday bitkisinin verimine toksik etki anlamında azaltıcı önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. McCauley ve Ark. 2009 [37], Zn toksikliğinin yaygın olmadığını belirterek, çok tuzlu topraklarda, yaprakların koyu yeşile dönüşeceğini kök gelişiminin gerileyeceğini bildirmişlerdir. Mamata ve Ark. 2007 [14], 50, 100, 150, 200, 250 kg ha^{-1} katı atık kullanarak buğday yetiştirdikleri çalışma sonucunda; Ni, Zn, Cd ve Pb'nin bitkide toksik bir etki oluşturmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada toprağa 200 kg da^{-1} düzeyine kadar uygulanan Zn'nin buğday bitkisinin veriminde önemli olabilecek bir azalmaya neden olmadığı, Zn'nin toksik etkisinin gözlenmediği görülmüştür. Şener ve Ark. 1994 [32], pH 5,7 olan asidik karakterli toprakta yetiştirilen buğdayın kritik seviyesinin kuru madde de 224 mg kg^{-1} olduğunu bildirmişlerdir.

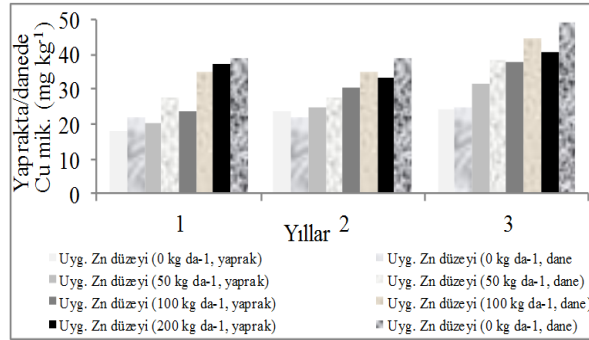


Şekil 8. Zn uygulanan topraklarda buğday verim (kg da^{-1}) değerleri

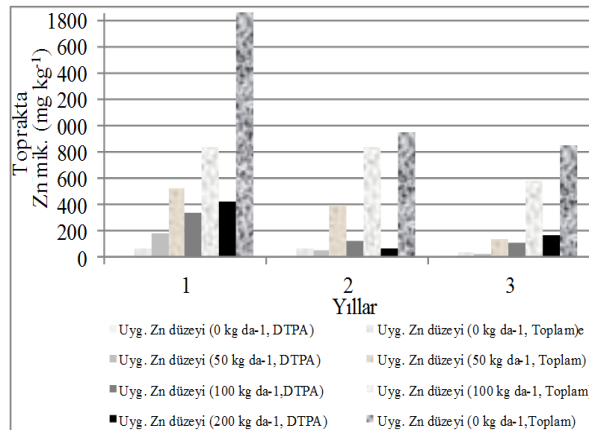
Deneme alanından elde edilen buğday bitkisinin yaprak ve danesinde kuru madde de en fazla 76 mg Zn kg⁻¹ elde edilmiş olduğundan önceki çalışmalarda toksiklik kriteri olarak bildirilen 224 mg Zn kg⁻¹ değerleri bitkide oluşmamıştır. Dolayısı ile buğday bitkisinde Zn toksiklik belirtileri oluşmamıştır. Zn uygulamasının yapıldığı parsellerde ekim dönemi boyunca toksiklik semptomu olabilecek bir gelişme gözlenmemiştir.

Çinko uygulamasının bitki ve toprak üzerine etkisi

Çinko uygulanan topraktaki toplam Zn (Z_{NT}) ve DTPA ile ekstrakte edilebilir Zn (Z_{NDTPA}) miktarlarındaki değişim incelenmiştir. Yıllar itibarı ile buğday bitkisindeki Z_{NT} miktarları 62–1859, 66–950 ve 44–854 mg kg⁻¹ arasında bulunmuş, uygulanan Zn ile Z_{NT} miktarları istatistiksel (r=0,768; 0,697; 0,939) (p<0,01 ve p<0,05) anlamda önemli bir artış göstermiştir (Şekil 9 ve 10). Z_{NDTPA} miktarları 0,77–428, 1,2–71 ve 2,94–171 mg kg⁻¹ değerleri arasında artış göstererek 1. ve 3. yıllarda istatistiksel (r=0,758 ve 0,939) (p<0,01) anlamda önemli olmuştur. Buğday bitkisinin yaprağındaki Zn miktarları incelendiğinde her üç yılın değerlerinin 18–37, 25–33 ve 24–41 mg kg⁻¹ arasında artarak değiştiği bulunmuştur. 2. ve 3. buğday ekim yıllarında toprağa uygulanan Zn ile buğday bitkisinin yaprağındaki Zn miktarında artışlar istatistiksel (r= 0,564, 0,819; 0,823) olarak (p< 0,01) önemli olmuştur.



Şekil 9. Zn uygulamasına karşılık yaprak ve danede Zn miktarları (mg kg⁻¹)



Şekil 10. Zn uygulamasına karşılık toprakta DTPA ve Toplam Zn miktarları (mg kg⁻¹)

Buğday bitkisinin danesindeki Zn miktarı ilk iki yılda sırası ile 22–39, 25–49 değerlerine ulaşmıştır. Bu ilişkiler istatistiksel (r=0,753; 0,864) (p<0,01) anlamda ilk iki yıl önemli olurken son yılda toprağa Zn uygulamasının buğday danesindeki miktarı 39–58 mg kg⁻¹ değerlerinde olmuş ve Zn içeriğinin artışına uygulamanın etkisi (r=0,474) p>0,05 düzeyinde önemsiz olmuştur.

4. Sonuçlar

Cu uygulamasının buğday bitkisinin maksimum verimindeki % 10'luk azalmayı gerçekleştirdiği konsantrasyon 18,5 kg da⁻¹ ve danesinde 6,6 mg kg⁻¹ olarak belirlenmiştir. Bu aşamada toprakta 335 mg Cu_T kg⁻¹ 111 mg Cu_{DTPA} kg⁻¹ miktarı kritik konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Buğday bitkisinin yaprağında Cu toksiklik seviyesine ulaşılmasından dolayı toksiklik semptomları izlenmemiştir. Toprağa uygulanan Cu topraktaki Cu_T ve Cu_{DTPA} miktarlarını, buğday yaprağındaki ve danesindeki Cu içeriklerini artırmış, artışlar önemli bulunmuştur. 2. ve 3. buğday ekim yıllarında toprağa ilk yıl yapılan Cu uygulaması buğday verimindeki istatistiksel önemliliğini kaybetmiş, toprağa Zn uygulamasının verim üzerine etkisi her üç yılda da istatistiksel olarak önemsiz olmuştur. Bununla birlikte toprağa yapılan Zn uygulaması buğday bitkisinin danesinde istatistiksel anlamda önemli etkisini 3. yılda kaybederken, her üç yılda bitkinin yaprağında, Z_{NT} ve Z_{NDTPA} miktarlarında önemli olacak şekilde Zn miktarında artışlara neden olmuştur. Bitkiye çinkonun toksikliğinin daha yüksek değerlere ulaşıldığında olabileceği ve bu seviyelerin çalışmalarla belirlenmesinin gerektiği ve ağır metallerle kirlenmiş alanlarda iyileştirme çalışmalarının da gündeme getirilmesinin gereği göz ardı edilmemelidir.

Kaynaklar

- [1] McLaughlin M.J., Parker D.R., Clarke J.M., Metals and micronutrients-food safety issues, Field Crops Research, 60 (1-2), 143–163, 1999.
- [2] Balcı N.Ç., Gül S., Kılıç M.M., Karagüler N.G., Sarı E., Sönmez, M.Ş., Balya (Balıkesir) Pb-Zn madeni atık sahasının biyojeokimyası ve asidik maden drenajı oluşumuna etkileri, Türkiye Jeoloji Bülteni, 57 (3), 1-24, 2014.
- [3] Baran A., Çaycı G., İnal A., Farklı tarımsal atıkların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 1 (2-3), 169-172, 1995.
- [4] Kuo S., Heilman P.F., Baker A.S., Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter, Soil Sciences, 135, 101-109, 1993.
- [5] Baker D.E., Amacher M.C., Nickel, Copper, Zinc and Cadmium. In: A.L. Page, R.H. Miller, D.R. Keeney (Eds): Methods of Soil Analysis. Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, pp. 323-336, 1982.
- [6] Brown A.L., Quick J., Eddings J.L., A comparison of analytical methods for soil zinc, Soil Science Society of America Journal, 35, 105-107, 1971.
- [7] Hara T., Sonoda Y., Comparison of the toxicity of heavy metals to cabbage growth, Plant and Soil, 51, 127-133, 1979.
- [8] White M.C., Chaney R.L., Zinc, cadmium, and manganese uptake by soybean from two zinc and cadmium-amended Coastal Plain soils, Soil Science Society of America Journal, 44, 308-313, 1980.
- [9] Gedikoğlu İ., Kalımbacık K., Yalçıklı A., Yurdakul İ., Bazı Ağır Metallerin Toprakta Ekstansiyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması ve Buğday Yetiştirilerek Kalibrasyonu, Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Yıllığı, Ankara, 1998.
- [10] Rehm G., Schmitt M., Copper for Crop Production. Produced by Communication and Educational Technology Services, University of Minnesota Extension, University of Minnesota Extension office or the Distribution Center at (800), pp. 876-8636, 2002.

- [11] Korzeniowska J., Stanislawska-Glubiak E., Copper concentration in the top plant tissue as an indicator of Cu toxicity, <http://www.ejpau.media.pl/volume6/issue1/environment/art-02.html>. Accessed: 23.02.2015.
- [12] Fortunati P., Lombi E., Hamon R.E., Nolan A.L., McLaughlin M.J., Effect of toxic cations on copper rhizotoxicity in wheat seedlings, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (2), 372-378, 2005.
- [13] Sönmez S., Kaplan M., Sönmez N.K., Kaya H., Uz İ., High level of copper application to soil and leaves reduce the growth and yield of tomato plants, *Scientia Agricola*, 63, 213-218, 2006.
- [14] Mamata M., Sahu R.K., Sahu S.K., Padhy R.N., Growth, yield and elements content of wheat (*Triticum aestivum*) grown in composted Municipal solid wastes amended soil, *Environmental Development Sustainability*, 11, 115-126, 2007.
- [15] Warne M.S., Heemsbergen D., McLaughlin M., Bell M., Broos K., Whatmuff M., Barry G., Nash D., Pritchard D., Penney N., Models for the field-based toxicity of copper and zinc salts to wheat in 11 Australian soils and comparison to laboratory-based models, *Environmental Pollution*, 156 (3), 707-714, 2008.
- [16] Ulrich A., Hills F.J., Principles and Practices of Plant Analysis, Soil Testing and Plant Analysis, Part II. Plant Analysis, SSSA Special Publications, no: 2, 1967.
- [17] Davis R.D., Beckett P.H.T., Wollan E., Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley, *Plant and Soil*, 49, 395-408, 1978.
- [18] OSIB, Orman ve Su İşleri Bakanlığı Meteoroloji Genel Müdürlüğü, Resmi İstatistikler, <https://www.mgm.gov.tr/veridegerlendirme/il-ve-ilceler-istatistik.aspx>, Erişim Tarihi: 20.10.2017.
- [19] Anonim, Tarımsal Yapı ve Üretim, T.C. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayınları, Yayın No:1685, Ankara, 1992.
- [20] Anonim, Orta Anadolu'da Buğday Yetiştirme Tekniği, Orta Anadolu Bölge Ziraat Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Genel Yayın No: 39, Ankara, 1981.
- [21] Akgün İ., Altındal D., Kara B., 2011. Isparta ekolojik koşullarında ekmeklik ve makarnalık bazı buğday çeşitlerinin uygun ekim zamanlarının belirlenmesi, *Tarım Bilimleri Dergisi*, 17, 300-309, 2011.
- [22] Yurtsever N., Deneysel İstatistik Metotlar, Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Yayınları, Toprak ve Gübre Araştırma Enstitüsü Yayınları, Yayın No:121, Ankara, 1984.
- [23] Kacar B., Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri: II, Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1992.
- [24] Jackson M.L., Soil Chemical Analysis. Prentice-Hall Englewood cliffs, New Jersey, USA, 1962.
- [25] Richards L.A., Diagnosis and Improvement Saline and Alkaline Soils, U.S. Dep. Agr. Handbook, 60, Washington, D.C., 1954.
- [26] US Salinity Laboratory Staff., Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils, Agri Handbook, No:60, USDA, 1954.
- [27] Çağlar Ö., Toprak Bilgisi. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları, Ankara, 1949.
- [28] Walkley A., Black I.A., An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method, *Soil Science*, 37, 29-38, 1934.
- [29] Olsen S.R., Cole V., Watanable F.S., Dean L.A., Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate, U.S. Dept. Agr. Cir. 939. Washington, D.C., 1954.
- [30] Lindsay W.L., Norvell W.A., Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper, *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428, 1978.
- [31] Zengin F.K., Munzuroğlu Ö., Effects of lead (Pb⁺⁺) and copper (Cu⁺⁺) on the growth of root, shoot and leaf of bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings, *Gazi University Journal of Science*, 17 (3), 1-10, 2004.
- [32] Şener S., Gedikoğlu İ., Bilgin N., Güngör H., Üstün H., Çeşitli Etkenlerle Kirlenen Sulama Sularının Toprak Özelliklerine ve Bitki Verimine Etkisi, T.C. Başbakanlık Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, APK Dairesi Başkanlığı, Toprak ve Su Kaynakları Araştırma Şube Müdürlüğü Yayınları, Ankara, 1994.
- [33] Bergman W., Nutritional Disorders of Plants—Development, Visual and Analytical Diagnosis, Gustav Fisher Verlag Jena, Stuttgart, New York, 1992.
- [34] MacNicol R.D., Beckett P.T.H., Critical tissue concentrations of potentially toxic elements, *Plant Soil*, 85, 107-129, 1985.
- [35] Mocquot B., Vongronsveld J., Clijsters H., Mench M., Copper toxicity in young maize plants: effects on growth, mineral and chlorophyll contents, and enzyme activities, *Plant Soil*, 182, 287-300, 1996.
- [36] Borkert C.M., Cox F.R., Tucker M.R., Zinc and copper toxicity in peanut, soybean, rice and corn in soil mixtures, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 29, 2991-3005, 1998.
- [37] McCauley A., Jones C., Jacobsen J., Plant Nutrient Functions and Deficiency and Toxicity Symptoms. Montana State University, A Self-Study Course from the MSU Extension Service Continuing Education Series, pp.16, 2009.