T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİYARBAKIR YÖRESİNDEKİ TARIM TOPRAKLARININ HÜMİK ASİT YÖNÜNDEN ARAŞTIRILMASI VE AĞIR METALLERLE İLİŞKİLENDİRİLMESİ

Mehmet DÜZGÜN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR
Haziran-2018

T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Mehmet DÜZGÜN tarafından yapılan "Diyarbakır Yöresindeki Tarım Topraklarının Hümik Asit Yönünden Araştırılması ve Ağır Metallerle İlişkilendirilmesi" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyesinin

	Ünvanı Adı Soyadı	
Başkan:	Prof. Dr. Sait ERDOĞAN	
Üye :	Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT	
Üye :	Doç. Dr. M. Zahir DÜZ (Danışman)	
Üye :	Doç. Dr. Abdurrahman SAYDUT	
Üye :	Dr. Öğr. Üyesi Uyan YÜKSEL(Yedek Jüri)	

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 08/06/2018

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../06/2018

Doç.Dr. Sevtap SÜMER EKER

ENSTİTÜ MÜDÜR V.

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımda yardım, öneri ve desteğini esirgemeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç. Dr. M. Zahir DÜZ ‘e;

Çalışmalarım için örnek toplamamda bana yardımcı olan mesai arkadaşlarım Ziraat Yük. Mühendisleri Ramazan SELÇUK, Ramazan CEYLAN, Uğur BİLGE ve Dr. Şerif KAHRAMAN’a, kardeşim Abdurrahman DÜZGÜN’e, Harita Mühendisi Ramazan AKKOÇ’a ayrıca Ziraat Yük. Mühendisi Kudret BEREKATOĞLU‘na ve GAPUTAEM Müdürü Ziraat Yük. Müh. Sayın Mehdi SÜMERLİ’ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana gösterdikleri hoşgörüden dolayı eşim Emine ve oğullarım Abdullah, Abdurrahman ve Abdurrahim’e sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışması DÜBAP (Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri) “Diyarbakır Yöresindeki Tarım Topraklarının Hümik Asit Yönünden Araştırılması ve Ağır Metallerle İlişkilendirilmesi” FEN.17.002 nolu projesi ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR ..... **I**
İÇİNDEKİLER ..... **II**
ÖZET ..... **IV**
ABSTRACT ..... **V**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **VI**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **VIII**
KISALTMA VE SİMGELER ..... **IX**
1.GİRİŞ **1**
2. KAYNAK ÖZETLERİ **5**
2.1. Hümik Maddeler 5
2.1.1. Humus 10
2.1.2. Hümin 10
2.1.3. Hümik Asitler 11
2.1.4. Fulvik Asitler 14
2.1.5. Hümik Maddeler ve Toprak Verimliliği Üzerindeki Etkileri 15
2.1.6. Hümik Maddelerin Bağlanma Şekilleri 17
2.1.7. Hümik Asitlerin Kompleks Oluşturma Mekanizması 19
-Hümik Asitlerin Bağ Yer Değiştirme Mekanizması 20
-Hümik Asitlerin Çift Yer Değiştirme Mekanizması 20
-Hümik Asitlerin Şelatlama Reaksiyonları 21
2.2. Kontamine Olmuş Topraklarda Ağır Metallerin Kaynakları 21
2.2.1. Alüminyum (Al) 22
2.2.2. Arsenik (As) 23
2.2.3. Baryum (Ba) 24
2.2.4. Berilyum (Be) 25
2.2.5. Kadmiyum (Cd) 25
2.2.6. Demir (Fe) 26
2.2.7. Manganez (Mn) 27
2.2.8. Kurşun (Pb) 27
2.2.9. Antimon (Sb) 28
2.2.10. Kalay (Sn) 29
2.2.11. Selenyum (Se) 30
2.2.12. Vanadyum (V) 30
2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) 31

2.4. İstatistiksel Bazı Kavramların Açıklanması 33
-Aritmetik Ortalama 33
-Ranj (Dizi Genişliği) 33
-LOD (Algılama Sınırı) 34
-LOQ (Nicelik Sınırı) 34
-Standart Sapma 34
-Varyans 35
-Temel Bileşenler Analizi (PCA) 35
-Kümeleme Analizi (CA) 36
-Korelasyon 37
-Basit Doğrusal Regresyon 37
-Bağımsız Değişken (Independent Variable) 37
-Bağımlı Değişken (Dependent Variable) 37
2.5. Yapılan Çalışmalar 38
3. MATERYAL VE METOT 65
3.1. Materyalin Alındığı Konum 65
3.2. Metotların Uygulanması 67
3.2.1. Hümik Asit Analizi 67
-Hümik Asit Eldesi 68
3.2.2. Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi 68
-Mikrodalga İle Yaş Yakma Metodu 68
-Kralsuyu + HF ile Mikrodalga Yaş Yakma Metodu 69
-Kralsuyu ile Klasik Yaş Yakma Metodu 69
3.2.3. Element Analizinde Kullanılan Stok ve Çalışma Standartlarının Hazırlanması 69
3.2.4. Toprakların Fizikokimyasal Analizleri 72
3.2.5. İstatistiksel Analizler 72
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 73
5. SONUÇ VE TARTIŞMA 101
6. KAYNAKLAR 121
ÖZGEÇMİŞ 137

ÖZET

DİYARBAKIR YÖRESİNDEKİ TARIM TOPRAKLARININ HÜMİK ASİT YÖNÜNDEN ARAŞTIRILMASI VE AĞIR METALLERLE İLİŞKİLENDİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Mehmet DÜZGÜN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2018

Bu çalışmada Diyarbakır Yöresindeki bazı (n:118) tarım topraklarının hümik asit içerikleri uygun yöntemlerle belirlendi ve bu toprak örneklerinin bazı ağır metal (Al, As, Ba, Be, Cd, Fe, Mn, Pb, Sb, Sn, Se, V, P) konsantrasyonları ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemiyle tespit edildi. Elde edilen sonuçlar çok değişkenli istatistiksel metotlarla değerlendirildi. Metotların doğruluğu için SRM 2586 NIST, CRM-SOİL-A Standart Referans Maddeleri(SRM) kullanıldı. Toprakları çözme işlemi üç farklı metotla yapıldı. Metotlarda SRM içeriğine göre Al, P ve Ba kralsuyu klasik yaş yakma yöntemine göre, As, Pb, Sb, Se, Sn ve V mikrodalga yaş yakma yöntemine göre, Be, Fe, Mn, ve Cd ise mikrodalga kralsuyu ve HF ile yaş yakma metoduna göre iyi çözündüğü saptandı. Elementlerin ICP-OES ile analizi sonucu geri kazanım değerleri %91.6 ile %105.9 arasında bulundu. Hümik asit analizinin doğruluğu için (Humic acid sodium salt) maddesi kullanıldı ve elde ettiğimiz sonuç maddenin içeriğine yakın bulundu. Çalışmada toprak örneklerinin hümik asit içerikleri ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla (%) olarak 0.221, 0.040 ve 2.340 bulundu, CV (Varyasyon Katsyısı) değeri % 143.63 olarak bulundu ve bulunan değerlerin çok varyasyonlu olduğu, lokasyonlar arasında hümik asit yönünden çok farklılık olduğu görüldü. Faktör (PCA) ve aşamalı kümeleme (HCA) analizinde HA(Hümik asit) ile P aynı grupta yer aldı. ANOVA (Analysis of Varians)'da ilçeler arasında HA ortalamaları yönünden önemli bir fark bulunmadı. Çoklu regresyon analizinde Stepwise metoduna göre HA bağımlı değişken olduğunda Mn ve P ile ($P<0.01$) önemli regresyon modeli olduğu görüldü. Basit linear regresyon analizinde HA bağımsız değişken olduğunda diğer bazı değişkenlerle önemli ($P<0.01$, $P<0.05$) regresyon modelleri olduğu görüldü. Pearson korelasyonuna göre HA'nın As ile ($r=-0.282$, $P<0.01$) önemli negatif, Fe ile ($r=0.185$, $P<0.05$) önemli pozitif, Mn ile ($r=0.273$, $P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=0.242$, $P<0.05$) önemli pozitif, Se ile ($r=0.325$, $P<0.05$) önemli pozitif, P ile ($r=0.315$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği saptandı. Hümik asit fraksiyonundaki element konsantrasyonlarını toprak fraksiyonundaki element konsantrasyonlarına oranladığımızda elementlerin HA'e tutunma durumlarının As> P> V> Sn> Be> Se> Ba> Ca> Al> Fe> Mg> Sb> Mn> Pb> Cd şeklinde olduğu görüldü. Yöredeki toprakların HA yönünden fakir olduğu ve toprakların daha da zenginleştirilmesi gerektiği anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler:Hümik Asit, Ağır Metaller, Korelasyon, Regresyon, Kümeleme Analizi

ABSTRACT

INVESTIGATION OF AGRICULTURAL SOILS IN DİYARBAKIR PROVINCE IN TERMS OF HUMIC ACID AND ASSOCIATION WITH HEAVY METALS

PhD THESIS

Mehmet DÜZGÜN

DEPARTMENT OF CHEMİSTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2018

In this study, the humic acid contents of some (n: 118) agricultural soils in Diyarbakır Region were determined by suitable methods and some of these soil samples were determined as heavy metals (Al, As, Ba, Be, Cd, Fe, Mn, Pb, Sb, Sn, Se, V, P) concentrations were determined by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) method. The obtained results were evaluated with multivariate statistical methods. SRM 2586 NIST, CRM-SOIL-A Standard Reference Materials (SRM) were used for the accuracy of the methods The dissolving of the soil was done by three different dissolving processes. According to this, Al, P and Ba were well dissolved according to the method of classic Aqua regia, Be, Fe, Mn, and Cd according to the method of microwave Aqua regia and HF burning, As, Pb, Sb, Se, Sn and V according to microwave burning methods according to SRM contents. Analysis of the elements by ICP-OES showed recovery values of 91.6% to 105.9%. For the accuracy of humic acid analysis Humic acid sodium salt was used and obtained result was close to the content of the material.The mean, minimum and maximum values of the humic acid contents of the soil samples were 0.221, 0.040 and 2.340, respectively (%). The CV (Coefficient of Variation) value was found as 143.63% and the value of which is much variation in terms of the locations between the humic acid was found to be quite different. In Factor (PCA) and hierarchical clustering (HCA) analysis, HA and P were in the same group. There was no significant difference in the ANOVA (Analysis of Variance) regarding the HA averages between the regions. According to the Stepwise method, multiple regression analysis showed that when HA was the dependent variable, significant regression model with Mn and P ($P < 0.01$). In simple linear regression analysis, when HA was independent variable, significant regression models were observed with some other variables ($P < 0.01$,$P < 0.05$). According to Pearson correlation, HA was significant positive with As ($r = -0.282$, $P < 0.01$), significant positive with Fe ($r = 0.185$, $P < 0.05$) ($r = 0.242$, $P < 0.05$), significant positive with Se ($r = 0.325$, $P < 0.05$) and significant positive correlation with P ($r = 0.315$, $P < 0.01$). When we compare the element concentrations in the humic fraction to the element concentrations in the soil fraction, we were seen the status of elements are attached to HA and the order is As >P> V> Sn> Be> Se> Ba> Ca> Al> Fe> Mg> Sb> Mn> Pb> Cd. It has been understood that the territories in the region are poor in terms of HA and that the lands should be further enriched.

Key Words: Humic Acid, Heavy Metals, Correlation, Regeresion, Cluster Analysis

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 2.1.	Hümik Maddelerin Çevresel ve Kimyasal Rolü	17
Çizlge 2.2.	Doğal Kaynaklardaki Hümik Asit ve Fulvik Asit Oranları	17
Çizelge 2.3.	Topraklarda tipik iz element içeriği Adriano (2001), Kabata-Pendias (2000) ve FAO, WHO, Chiroma ve ark. (2014)	31
Çizelge 3.1.	Analizlerde Kullanılan Kimyasallar ve Bazı Özellikleri	66
Çizelge 3.2.	Analizlerde Kullanılan Cihaz Model ve Markaları	67
Çizelge 3.3.	Toprak Örneklerinin Mikrodalga Çözünürleştirme Programı	68
Çizelge 3.4.	Toprak Örneklerinin Mikrodalga Çözünürleştirme Programı	69
Çizelge 3.5.	Eser Elementlerin Analizi İçin ICP-OES Cihazının Çalışma Koşulları	70
Çizelge 4.1.	ICP-OES ile Çalışılan Elementlerin Dalgaboyları, LOD ve LOQ değerleri	73
Çizelge 4.2.	Standart Referans Maddelerin ICP-OES ile Elde Edilen AnalizSonuçları	73
Çizelge 4.3.	Toprak Örneklerinden Elde edilen Hümik Asit Miktarları	74
Çizelge 4.4.	Toprak Numunelerinin ICP-OES ile Analizlerinden Elde edilen Element Konsantrasyonları	75
Çizelge 4.5.	Toprak Fraksiyonunun İçerdiği Element Konsantrasyonları	81
Çizelge 4.6.	Hümik Asit Fraksiyonunun içerdiği Element Konsantrasyonları	81
Çizelge 4.7.	Bazı Toprak Öreneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri	82
Çizelge 4.8.	Toprak Örneklerine Ait Element Konsantrasyonlarının Merkezi Eğilim ve Dağılım Ölçüleri	82
Çizelge 4.9.	Hümik Asit ve Elementler Arasındaki Korelasyon İlişkisi	88
Çizelge 4.10.	Hümik Asit Sabit Tutulduğunda Elementler Arasındaki Korelasyon İişkisi	88
Çizelge 4.11.	Hümik Asitin Bağımlı Değişken Olarak Diğer Değişkenler Üzerindeki Etkisini Gösteren Regresyon Modelleri	91
Çizelge 4.12.	İlçeler Bazında Al Elementinin Varyans Analizi	92
Çizelge 4.13.	İlçeler Bazında As Elementinin Varyans Analizi	92
Çizelge 4.14.	İlçeler Bazında Ba Elementinin Varyans Analizi	92
Çizelge 4.15.	İlçeler Bazında Be Elementinin Varyans Analizi	93
Çizelge 4.16.	İlçeler Bazında Cd Elementinin Varyans Analizi	93
Çizelge 4.17.	İlçeler Bazında Fe Elementinin Varyans Analizi	93
Çizelge 4.18.	İlçeler Bazında Mn Elementinin Varyans Analizi	93
Çizelge 4.19.	İlçeler Bazında Pb Elementinin Varyans Analizi	94
Çizelge 4.20.	İlçeler Bazında Sb Elementinin Varyans Analizi	94
Çizelge 4.21.	İlçeler Bazında Sn Elementinin Varyans Analizi	94
Çizelge 4.22.	İlçeler Bazında Se Elementinin Varyans Analizi	95
Çizelge 4.23.	İlçeler Bazında V Elementinin Varyans Analizi	95

Sayfa

Çizelge 4.24. İlçeler Bazında P Elementinin Varyans Analizi 95

Çizelge 4.25. İlçeler Bazında HA'nın Varyans Analizi 95

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 2.1.	Hümik Maddelerin Fraksiyon Şeması	6
Şekil 2.2.	Humus Oluşumunda Lignin Teorisinin Şematik Gösterimi	7
Şekil 2.3.	Humus Oluşumunda Polifenol Teorisinin Şematik Gösterimi	8
Şekil 2.4.	Humusun Toprak Üzerindeki Etkisi	10
Şekil 2.5.	Hümik Asidin Molekül Yapısı	12
Şekil 2.6.	Bir Hümik Asidin Diagramatik Gösterimi	12
Şekil 2.7.	Hümik Asitlerin Moleküler Yapısı	12
Şekil 2.8.	Elektron Mikroskobu Altında Hümik Asit Görüntüsü	13
Şekil 2.9.	Fulvik Asitin Yapısı,	14
Şekil 2.10.	Hümik Asidin Kök -Toprak Sistemi Üzerindeki Genel Etkisi	16
Şekil 2.11.	Hümik Maddelerin Toksik Maddeleri Etkisizleştirme Şeması	16
Şekil 2.12.	Hümik Maddelerin Diğer Maddelerle Bağ Yapma Şekilleri	18
Şekil 2.13.	Hümik Asitlerin Adsorpsiyon, Kompleksleşme ve Şelasyon Biçimleri	19
Şekil 2.14.	Metal İyonlarının Şelat Yapma Figürü	21
Şekil 2.15.	Ağır Metal Kaynakları ve Tabiattaki Döngüsü	22
Şekil 3.1.	Toprak Örneklerinin Alındığı Noktaların Diyarbakır İli Haritası Üzerindeki Yerleri	65
Şekil 3.2.	a)Mn, Ba ve P için kalibrasyon grafiği, b)Ca, K, Mg, Fe ve Al için kalibrasyon grafiği c) As, Se ve Sb için kalibrasyon grafiği d) Sn, Cd, Pb ve V için kalibrasyon Grafiği (R=0.999' dan büyük)	71
Şekil 4.1.	Al, As, Ba, Be, Cd ve Fe Elementlerine Ait Histogram ve Normal Dağılım Eğrileri	83
Şekil 4.2.	Mn, Pb, Sb, Sn, Se, V, P ve HA'e Ait Histogramlar ve Normal Dağılım Eğrileri	84
Şekil 4.3.	Log Transformasyon ile Normale Çevirilen HA Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi	85
Şekil 4.4.	Elementlerin ve Hümik Asitin Normal Q-Q (Quantile-quantile) Grafikleri	86
Şekil 4.5.	Temel Bileşen Analizi sonucunda oluşan Scree Plot ve Bileşen Grafikleri	87
Şekil 4.6.	Toprak fizikokimyasal Özellikleri ve Toplam Elementlerin Temel Bileşen Grafiği	87
Şekil 4.7.	Hümik Asit'in Elementlerle Oluşturduğu Serpme Grafikleri	90
Şekil 4.8.	Bütün Değişkenlerin Kümeleme Analizi Yapıldığında Oluşan Dendogram	97
Şekil 4.9.	Hümik Asitin Kümeleme Analizi Sonucu oluşan Dendogram	98
Şekil 4.10.	Değişkenlerin Kümeleme Analizi ile Oluşan Dendogram	99

KISALTMA VE SİMGELER

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
AFS	: Atomik Floresans Spektroskopisi
ANOVA	: Analysis of Variance
ATDSR	: Toksik Maddeler ve Hastalık Kayıt Ajansı
C_2H_5OH	: Etil alkol
CA	: Cluster Analysis
CH_3	: Metil
CH_3COONa	: Sodyum Asetat
CH_3COONH_4	: Amonyum Asetat
COOH	: Karboksil
CV	: Varyasyon Katsayısı
DCP-MAES	: Doğru Akım Plazma-Multielement Atomik Emisyon Spektrometresi
DTPA	: Diethylenetriamine pentaacetate
EC	: Elektriksel İletkenlik
EFSA	: Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi
EPA	: Environmental Protection Agency
ESR	: Elektron Spin Rezonans
EU	: Avrupa
FA	: Fulvik Asitler
FAAS	: Flame atomic Absorbtion Spectrocopy
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü
$FeSO_4.7H_2O$	: Demir Sülfat Hepta Hidrat
FTIR	: Fourier-Transform Kızılötesi Spektroskopisi
GEMAS	: Tarım ve Mera Topraklarının Jeokimyasal Haritalaması
GFAAS	: Grafit Furnace Atomik absorpsiyon Spektrofotometresi
GOST	: Rusya Uygunluk Normları ve Standartları Sertifikası
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	: Sülfirik asit
H_3BO_3	: Borik Asit
HA	: Hümik Asitler
HCl	: Hidroklorik Asit
$HClO_4$	: Perklorik Asit
HF	: Hidroflorik Asit

HG-AFS : Hidrür Sistemli Atomik Floresans Spektroskopisi
HM : Hümik Madde
HNO_3 : Nitrik Asit
IAEA : Uluslararası Atom Enerjisi Ajansı
IARC : Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
ICP : İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-AES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi
ICP-MS :İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi
ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrofotometresi
IHSS : Uluslararası Hümik Maddeler Birliği
ISO : Uluslararası Standardizasyon Kuruluşu
$K_2Cr_2O_7$: Potasyum Dikromat
KDK : Katyon Değişim Kapasitesi
KI : Potasyum İyodür
KOH : Potasyun Hidroksit
K-S : Kolmogorov-Smirnov Testi
kW : Kilowatt
LOD : Limit of Dedection
LOQ : Limit of Quantification
LUCAS : Land Use and Coverage Area frame Survey
M : Ağır Metal
MAD : Median Absolute Deviation
MEF : Ministry of the Environment, Finland
Mhz : Megahertz
MPA : Maksimum Kabul Edilebilir Eklenti
N : Normalite
$Na_4P_2O_7$: Sodyum Pirofosfat
NAA : Neutron Activation Analysis
NaOH : Sodyum Hidroksit
NIST : National Institute of Standards and Technology
OH : Hidroksil
OM : Organik Madde
P : Probability
PbS : Kurşun Sülfür
PCA : Principal Component Analysis

PTE-MPC	: Potansiyel Toksik Element Maksimum İzin Verilebilir Konsantrasyonu
R	: Korelesyon Katsayısı
SEM-EDX	: Enerji Dağılımlı X-ray Eşleşmiş Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO_2	: Silisyum Oksit
SRM	: Standart Referans Madde
VO_2	: Vanadyum Oksit
VO_2^{+2}	: Vanadil İyonu
VO_3^-	: Vanadat İyonu
VROM	: Konut, Mekansal Planlama ve Çevre Bakanlığı
WD-XRF	: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü
XRF	: X-Ray Floresans Spektroskopisi

1.GİRİŞ

Bütün canlılar doğayı kullanmakta ve çeşitli faaliyetlerle onun yapısını az ya da çok değiştirmektedir. Toprak ve su diğer canlılar gibi insanların da en önemli yaşamsal kaynaklarını oluşturmaktadır. Çünkü yaşamları için gerekli olan besin üretiminin temelini oluştururlar (Nebel 1990, Çobanoğlu 2001). Toprağın yapısının bilinmesi, topraktaki bileşenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri ve birbirleri ile olan ilişkilerinin bilinmesi oldukça önemlidir. Toprağın yapısını oluşturan organik ve inorganik maddelerin birbirleri ile olan ilişkilerinin belirlenmesi toprağın iyileştirilmesi, toprakta sağlıklı ürünlerin yetişmesi ve alınacak tedbirler için gereklidir. Bitkilerin normal büyümelerin önündeki en önemli faktör gereksinim duyduklarında kullanabilecekleri besin elementlernin toprakta bulunmasıdır. Toprak organik maddesinin en önemli bileşeni humustur. Toprak humusunun en önemli ve aktif biyokimyasal bileşeni ise hümik asitlerdir fakat tarım uygulamalarındaki gelişmeler kimyasal gübre kullanımını arttırırken bu gübrelerin bitki tarafından alınımını kolaylaştıran humusun hızla tükenmesinde etkin rol oynamaktadır. Bundan dolayı ürün verimi için her yıl gübre kullanımı ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte son yıllarda modern tarımda topraktaki organik madde miktarını arttırmak için hümik maddelerin önemi ortaya çıkmıştır. Toprak organik maddesinin ana bileşeni olan humusun ekonomik bir formu olan hümik asitler, humus tüketiminin nedeni olan geleneksel gübreleme yöntemlerinin yerini alabileceği gibi toprak yapısını da desteklemektedir. Toprağa hümik asitlerin eklenmesi, mineral besleyicilerin tek başına etkisinin ötesinde bitkilerin büyümesini uyarabilir. Hümik asitler, düşük miktarda organik madde içeren topraklarda yararlarından dolayı tüm dünyada etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Tarhan 2011).

Son yıllarda toprak organik maddelerinin ve bilhassa hümik asitlerin yararları bilimsel yönden ispatlanmıştır. Hümik asitler toprağın kimyasal ve fiziksel özellikleri yanında toprağın biyolojik faaliyetlerini etkileyerek bitki gelişimine yardımcı olmaktadırlar. Hümik asitlerin besleyici işlevleri özellikle bitki besin elemanlarının bitki tarafından alınmasında ortaya çıkmaktadır. Hümik asitler toprağa uygulanan bazı pestisitlerin özellikle de herbisitlerin toksik etkilerini absorplayarak taban sularına karışmalarını önlemekte ve bazı toksik ağır metallerin yanısıra zararlı radyoaktif metallerin de bitkiler tarafından alınmasını engellemektedir (Bozkurt 2005). Hümik maddelerin bitkiler için besleyeci rol oynamalarının yanında, toprağın yapısını

iyileştirmekte, toprak tuzluluğunun ve asiditesinin olumsuz etkilerinide önemli ölçüde azaltmaktadır. Yeterli seviyede organik madde ve hümik asit içeren toprakların bitki gelişimine ve büyümesine olumlu bir etki sağlayacağı kesin delillerle ortaya konulmuştur.

Eser elementlerin bitki tarafından alınmasında hümik asitlerle şelat yapan bileşiklerin etkisi büyüktür. Tüm bitki besin elementleri hümik asitlerle şelat yapabilmektedir. Toprakta bulunan makro ve mikro besin elementleriyle tepkimeye giren hümik asitler organo-mineral köprüler oluşturmaktadırlar. Bu organik köprüler toprak canlıları için hayati destek sağlayan toprağın mekanik unsurlarını birbirine bağlamaktadır. Hümik asitlerin metallerle oluşturdukları kompleksler bitki beslenmesinde önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Bazı toksik ağır metallerin besin zinciri yoluyla önce bitkiye, sonra da hayvanlarla insanlara geçişi ciddi rahatsızlıklara yol açmaktadır. Bu toksik metaller ile çözünmez bileşikler oluşturan hümik asitler bu elementlerin hücreden içeri girmesini engellemektedirler (Çelik 2010).

Tarımsal faaliyetler sonucu kirliliğe neden olan ve zamanla daha büyük çapta tehlike oluşturan etmenlerin başında potansiyel toksik metaller (As, Ba, Be, Se, V, Sn, Sb, Cd, Pb ve Al) gelmektedir. Toprakta önemli derecede kirliliğe yol açan bu metallerin bitkisel üretimde verimliliği olumsuz etkilemesi yanında, besin zincirine de girerek insan ve hayvan sağlığını tehdit etmektedirler. Topraktaki hümik maddelerin eser elementlerle olan ilişkisi doğal şartlarda şimdiye kadar bilimsel literatürde neredeyse ihmal edilmiştir (Donisa ve ark. 2003).

Bu nedenle bu çalışmada Diyarbakır yöresindeki tarım topraklarının hümik asit miktarları uygun yöntemle tayin edilmiş ve bu toprakların bazı element (Al, Ba, Be, As, Se, V, Fe, Mn, Sn, Pb, Cd, Sb, P) ICP-OES yöntemiyle tayin edilmiştir. Ayrıca belirlenen 12 adet toprağın ağır metal konsantrasyonlarının yanı sıra Ca, Mg, K, organik madde, organik karbon, pH, EC, kil, silt ve kum gibi fizikokimyasal özellikleri de belirlenmiştir. Bu 12 toprak örneğinin hümik asit miktarları extrakte edildikten sonra geriye kalan toprak fraksiyonunun element kapsamı belirlenmiştir. Hümik asit fraksiyonu yıkanıp kurutulduktan sonra alkali ortamda tekrar çözündürülerek yapılarındaki ağır metaller ICP-OES yöntemiyle tayin edilmiştir. Geriye kalan toprak

fraksiyonunun element derişimleri tespit edildikten sonra hümik asitin yapısına elementlerin bağlanma durumları değerlendirilmiştir. Toprak örneklerinde belirlenen bütün değişkenler arasındaki ilişki çok değişkenli istatistiksel metotlarla belirlenmiştir. Bu çalışmayla yöremizdeki tarım topraklarının önemli bileşenleri olan hümik asit ve ağır metaller hakkında hem literatüre katkı hem de tarım sektörüne bilgi sağlanması amaçlanmıştır.

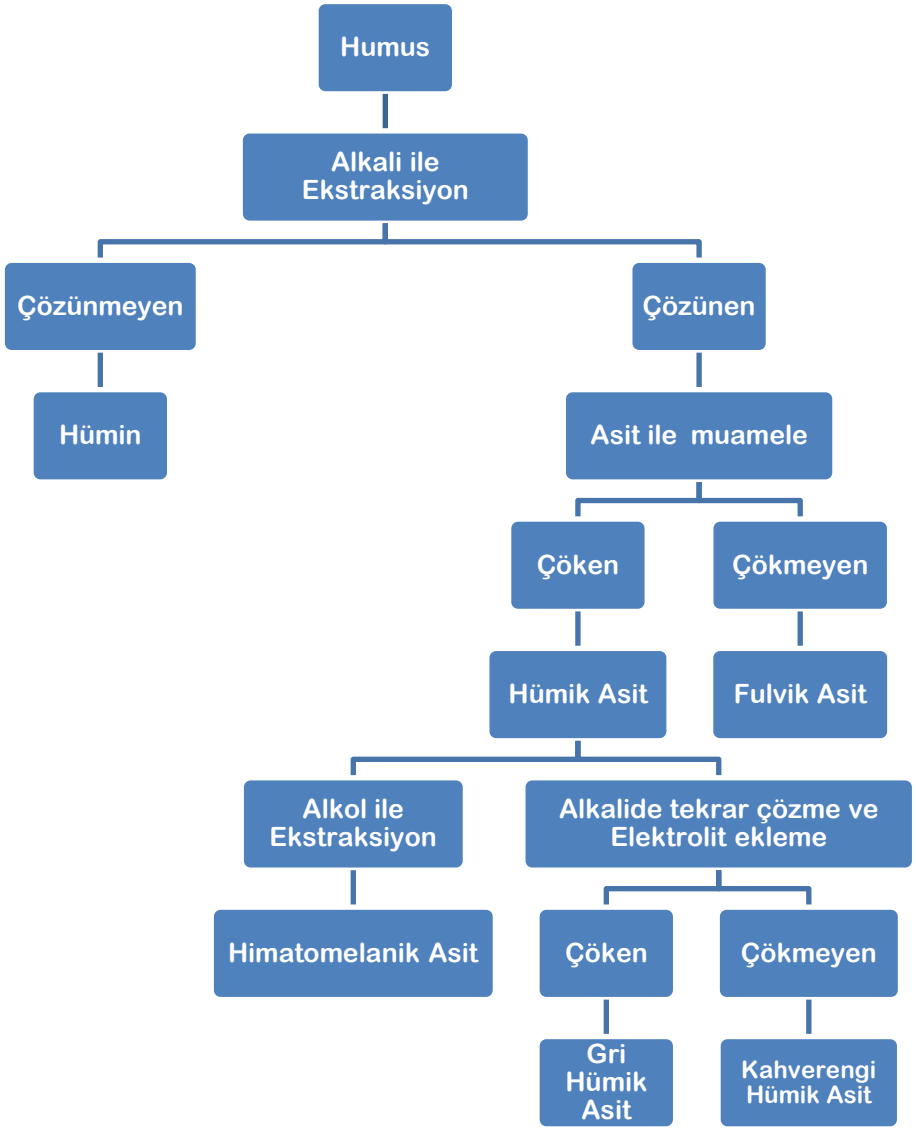
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Hümik Maddeler

Hümik maddeler iki yüz yıldır toprak kimyacılarının dikkatini çekmektedir. Bununla birlikte, yoğun araştırmalara rağmen, bu maddelerin doğası hakkında bilgi hala sınırlıdır. Bu sınırlamanın en büyük nedeni, kullanılan tanımlamaların hatalı ve tutarsız olmasından kaynaklanmaktadır. Yıllar boyunca humus, toprak organik maddesi ve hümik maddeler sürekli olarak yeniden tanımlandı. Çok sayıdaki bu tanımlamalar birçok karmaşaya yol açmıştır ve bazı araştırmacılar tarafından bu materyallerin tanımları yapısal özellikleriyle ilişkilendirilerek yapılmıştır. Bu maddelerin çok karmaşık ve esas olarak makromoleküler doğası olduğundan, bu maddelerde bulunan fonksiyonel yapılarla ilgili her türlü analitik verinin farklı şekillerde yorumlanması olağandır. Alkali ve asitteki çözünürlükleri temelinde hümik maddeler genellikle üç ana fraksiyona ayrılmaktadır. Seyreltik alkali içinde çözünen, ancak alkali ekstraktın asitlendirilmesiyle çökelmiş olanlara humik asitler; alkali ekstraktı asitlendirildiğinde çözeltide kalan hümik fraksiyonuna fulvik asitler; seyreltik alkali veya asit tarafından doğrudan topraktan ekstrakte edilemeyen hümik fraksiyonu olan hüminler, hümik maddeleri oluşturmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu veya elektrolit ilavesi ile belirli sayıda alt fraksiyonlarda elde edilebilmektedir. Her ne kadar bu hümik fraksiyonların tanımları yıllar boyunca değişime uğrasada, yapısal özelliklerine atıfta bulunmadan operasyonel olarak tanımlanırlar. Farklı prosedürlerle veya farklı kaynaklardan elde edilen hümik asit ve fulvik asitlerin kimyasal bileşimleri önemli ölçüde farklılık gösterebilir (Saiz-Jimenez ve ark. 1979, 1986). Dolayısıyla, bu fraksiyonlar benzersiz bir kimyasal yapı oluşturmazlar ve hümik maddelerin kesin kimyasal yapısı olarak tanımlanamazlar.

Hümik Maddelerin Orjini: Humus terimi, toprağı bir bütün olarak belirlemek için kullanıldığı Romalılar zamanına kadar uzanmaktadır. Wallerius, ilk önce 1761'de humusu ayrışmış organik madde olarak tanımlamıştır. Daha sonra Hümik asit olarak bilinen kahverengi bileşik Achard tarafından 1786 yılında alkali çözelti kullanılarak topraktan ve turbadan elde edilmiştir. Alkali ekstrakta sülfirik asit eklendiğinde koyu renkli neredeyse siyah çökelti elde edilmiştir. 1804 yılında De Saussure, latince karşılığı

olarak humus terimini, topraktaki koyu renkli organik maddeleri tanımlamak için kullanmıştır.



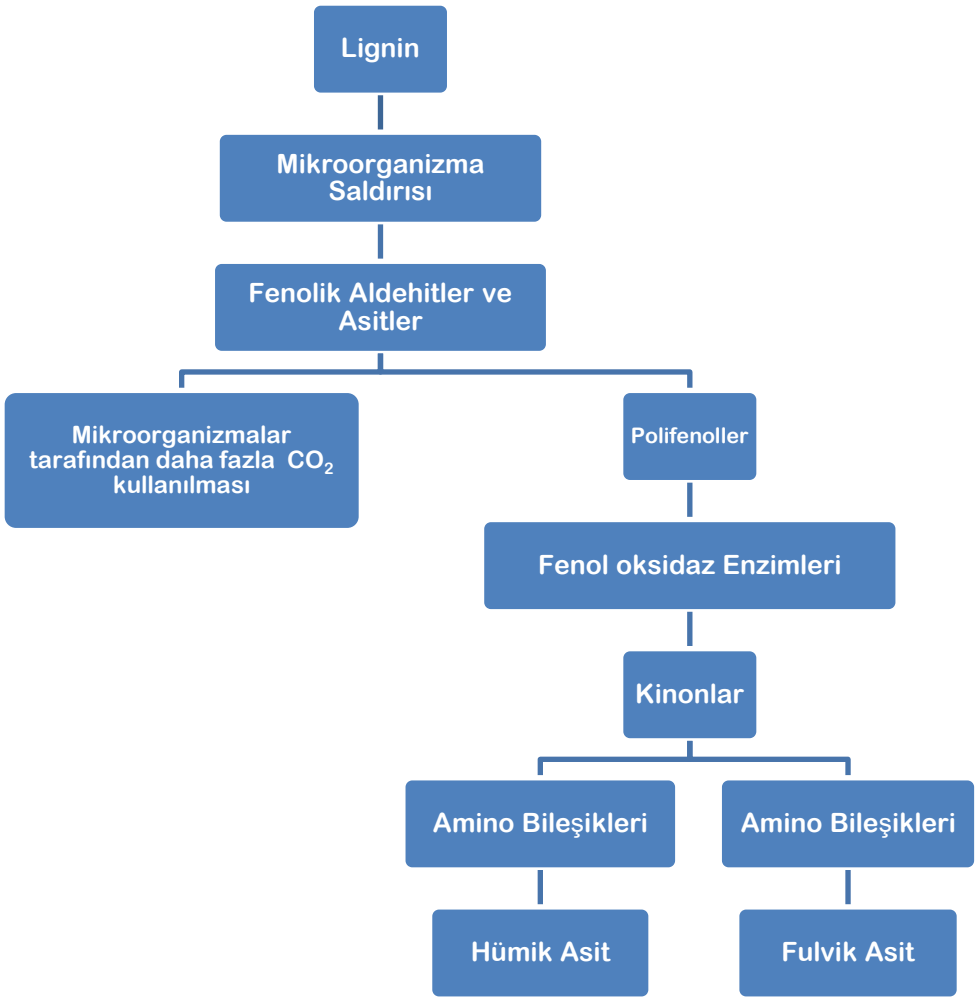
Şekil 2.1 Hümik Maddelerin Fraksiyon Şeması (Stevenson 1982)

Hümik maddelerin kökeni ve kimyasal yapısı üzerine yapılan ilk kapsamlı araştırma Sprengel (1837) tarafından yapılmıştır. Hümik asitlerin elde edilmesi için geliştirdiği prosedürlerin birçoğu, alkali ile ekstrakte edilmeden önce toprağın ilk önce seyreltik mineral asitlerle muamele edilmesi olmuştur. Humus kimyasının modern temelleri Sven Oden (1919) tarafından atılmıştır. Oden, humik bileşikleri, organik

maddenin atmosferik bileşenlerin eylemleri sonucu ayrışmasıyla veya laboratuvarda kimyasal reaktiflerle meydana gelen, bilinmeyen yapıdaki koyu kahverengi bileşimler olarak değerlendirmiştir. Yıllar önce, Maillard (1912), humusun, karbonhidratlar ile aminoasitler arasında meydana gelen bir reaksiyonun sonucu olarak oluştuğunu ve mikroorganizmaları içermediğini vurgulamıştır. Eller (1921), alkali bir çözelti içerisinde fenol, kinon ve hidrokinonun oksidasyonunun humik asitlere benzer bileşikler verdiğini belirtmiştir. Beckley (1921), mineral asitlerin karbonhidratlar üzerine etkisinin hidroksimetil furfural oluşumuna neden olduğunu belirtmiş ve bunların yoğunlaşmasının humusu meydana getirdiğini savunmuştur. En genel kabul gören teori, hümik maddelerin lignin'den türetilmiş oduğudur. Bu teoriye göre lignin mikroorganizmalar tarafından eksiksiz bir şekilde bozundurulup, artık kısım humus olarak toprakların bir parçası haline geldiği söylenmiştir.



Şekil 2.2. Humus Oluşumunda Lignin Teorisinin Şematik Gösterimi (Stevenson 1982)



Şekil 2.3. Humus Oluşumunda Polifenol Teorisinin Şematik Gösterimi (Stevenson 1982)

Wehmer (1915)'te ahşabın mantarlarla parçalanması sırasında, lignoselülozun saldırıya uğradığını, selülozun metabolize edildiğini ve ligninin humik maddelere dönüştürüldüğünü bildirmiştir.

Waksman (1936), lignin teorisinin aşağıdaki gibi özetlenen bazı olgular tarafından desteklendiğini belirtmiştir.

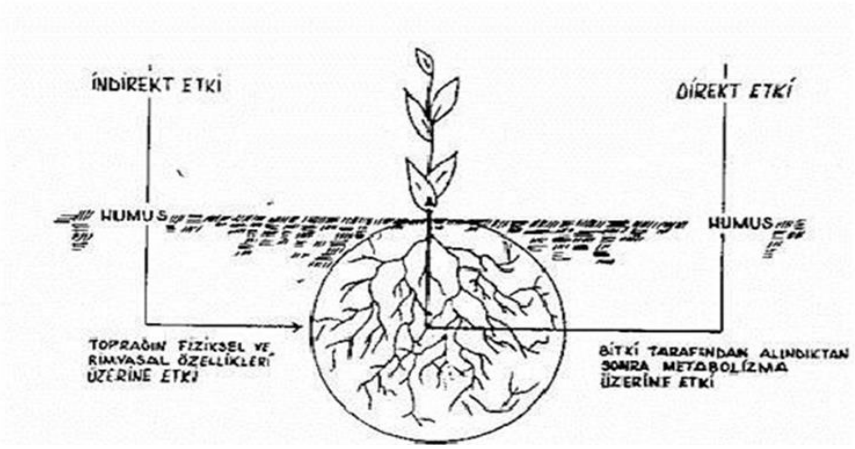
1. Lignin içeriğinde odun ve turba artışının zamana göre ayrıştırılması
2. Lignin, selülozun aksine, aromatik dönüşüm ürünlerinin meydana gelmesini sağlar. Hümik asitlerin de aromatik kısımlar içerdiği bilinmektedir.
3. Hem lignin hem de hümik asitler metoksil grupları içerir. Metoksil içeriği bozunma devam ettikçe azalır.

4. Hem lignin hem de hümik asitler asidiktir; her ikisi de bazlarla reaksiyona girebilir ve her ikisi de katyon değişim kapasiteleri ile karakterize edilirler.
5. Hem lignin hem de hümik asitler soğuk konsantre asitlerde çözünmez, çözünme derecesi, artan ayrışma ile artar.
6. Ligninler sulu alkali çözeltilerde ısıtıldığında, selülozu tutmayan, metoksil içeren hümik asitlere dönüştürülür.
7. Basınç altındaki oksidasyonda, lignin humik asitlere ve nihayet aromatik karboksilik asitlere dönüşür, ancak selüloz diğer ürünlere dönüştürülür.
8. Kahverengi kömürün basınç altında oksidasyonu benzen karboksilik asitlerini meydana getirir.
9. Hem lignin hem de hümik asitler, permanganat ve hidrojen peroksit gibi oksitleyici maddelerle oksitlenirler.
10. Hem lignin hem de hümik asitler bazik çözeltilerde çözünürler ve asitlerle çöktürülürler.
11. Hem lignin hem de hümik asitler hazırlama yöntemine bağlı olarak alkol ve piridin içinde kısmen çözünürler; bazı lignin ve bazı humus preparatları alkolde tamamen çözünür.
12. Hem lignin hem de hümik asitler, mantarların ve bakterilerin büyük bir çoğunluğu tarafından güçlükle ayrıştırılır veya hiç ayrıştırılamazlar.

Stevenson'a (1982)' göre hümik maddeler için tek bir yapısal formülün yeterli olmadığı heterojen bileşik karışımından oluştukları söylenmektedir. Her fraksiyon farklı büyüklükteki moleküllerden oluşan bir dizi olarak kabul edilir. Hümik asitlerin yapısı söz konusu olduğunda, çağdaş araştırmacılar, polimerik bir yapıda olan misellerden oluşan bir "model" lehine kanaat getirmişlerdir; bunun temel yapısı di veya trihidroksi-fenol aromatik halkalarının -O-, -CH = NH-, -N =, -S- tip fonksiyonel gruplara bağlanarak diğer gruplarla köprü oluşturmasıdır. Bu yapılara bağlı proteinli ve karbonhidratlı kalıntılar da içerebilmektedirler.

2.1.1. Humus

Humus, ışık mikroskobu altında görünmeyen, bitki ve hayvan vücudu gibi hücresel organizmaya sahip, karbon içeren bileşiklerden kahverengi ile siyah karmaşık bir değişken olarak tanımlanır. Humus, karbonhidratlar (toprak karbonunun büyük bir kısmı), yağlar, mumlar, alkanlar, peptidler, amino asitler, proteinler, lipidler ve organik asitler gibi hümik olmayan maddelerden farklı kimyasal formüllere sahiptir. Hümik olmayan maddelerin küçük moleküllerinin çoğu toprak içindeki mikroorganizmalar tarafından hızla parçalanır. Toprak humusunun normal toprak koşulları altında parçalanması yavaştır. Toprak mineralleri ile kombinasyon halindeki toprak humusu birkaç yüz yıl toprakta kalabilir. Humus, toprak organik madde bileşenidir ve organik madde toplamının % 65 ila % 75'ini oluşturmaktadır. Humus, tüm topraklarda verimlilik bileşeni olarak önemli bir rol üstlenir.



Şekil 2.4. Humusun Toprak Üzerindeki Etkisi

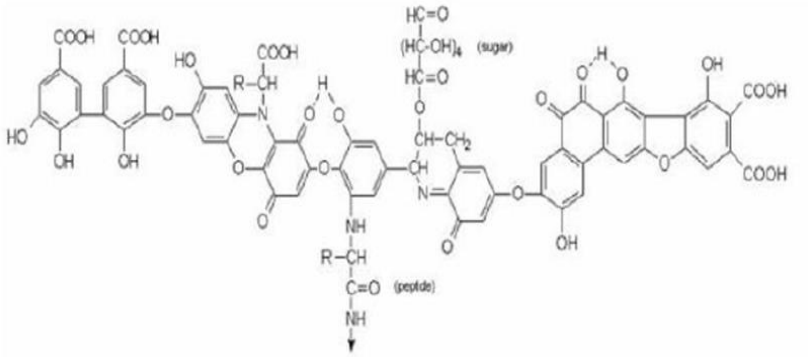
2.1.2. Hümin

Alkalide ve asitte çözünmeyen hümik maddelerin fraksiyonudur. Hüminler herhangi bir pH'daki suda çözünmezler. Hümin kompleksleri makro organik (çok büyük) maddeler olarak düşünülürler, çünkü molekül ağırlıkları yaklaşık 100000 ila

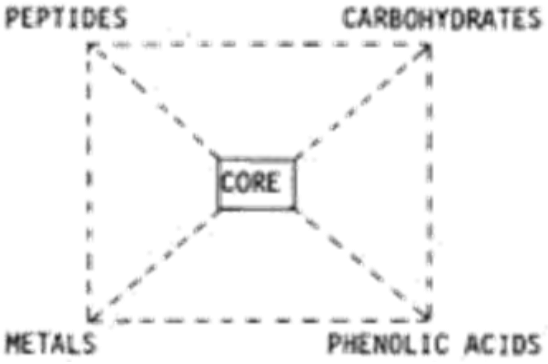
10000000 dalton arasındadır. Karbonhidratların molekül ağırlıkları yaklaşık 500 ila 100000 dalton arasındadır. Hüminlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri kısmen anlaşılmıştır. Toprak içerisinde bulunan hüminler, tüm hümik maddelerin içersinde ayrışmaya en dirençli yapıdır. Toprak içindeki huminlerin temel işlevlerinden bazıları toprağın su tutma kapasitesini iyileştirmek, toprak yapısını geliştirmek, toprak istikrarını korumak, katyon değişim sistemi olarak işlev görmek ve genel olarak toprak verimliliğini arttırmaktır. Bu önemli fonksiyonlardan dolayı hümin verimli topraklarda önemli bir bileşendir.

2.1.3. Hümik Asitler

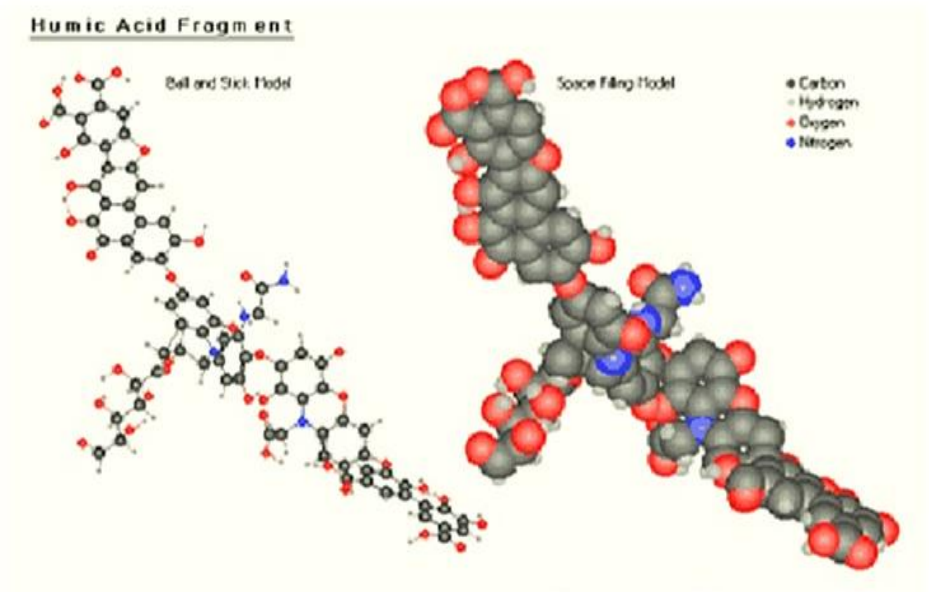
Hümik asitler, asit koşullarında suda çözünmeyen, ancak alkali koşullar altında su içinde çözünen zayıf alifatik (karbon zincirleri) ve aromatik (karbon halkaları) içeren organik asitlerden oluşan bir yapıdır. Hümik asitler pH'ın 2'nin altına düştüğü sulu çözeltilerde çökelen hümik maddelerden oluşur. Hümik asitlere, değişken kimyasal özelliklerinden dolayı polidispersan da denilmektedir. Üç boyutlu bir açıdan, bu karmaşık karbon ihtiva eden bileşikler, çapraz bağlanmış bağlarla rastgele bobinler halinde bulunan esnek doğrusal polimerler olarak kabul edilmektedirler. Hümik asit (HA) moleküllerinin ortalama % 35'inde aromatik (karbon halkaları) bulunurken geri kalan bileşenler alifatik (karbon zincirleri) molekülleri şeklindedir. Hümik asitlerin molekül ağırlıkları yaklaşık 10000 ila 100000 dalton aralığındadır. Hümik asit polimerleri, kil minerallerini kolayca bağlayarak kararlı organik kil kompleksleri oluştururlar. Polimerdeki periferik gözenekler, doğal ve sentetik organik kimyasalları kafes tipi düzlemlerde bağlama yeteneğine sahiptir. Hümik asitler inorganik elementler ile kolayca tuz oluştururlar. Doğal olarak bulunan hümik asitlerin ekstraktlarının bir analizinde, 60'tan fazla farklı elementin varlığını ortaya koyabilmek mümkündür. Bu eser elementler çeşitli canlı organizmalar tarafından kolaylıkla kullanılabilen formdaki hümik asit moleküllerine bağlıdırlar. Sonuç olarak hümik asitler önemli iyon değişimi ve metal kompleks (şelatlayıcı) sistemleri olarak işlev görmektedirler.



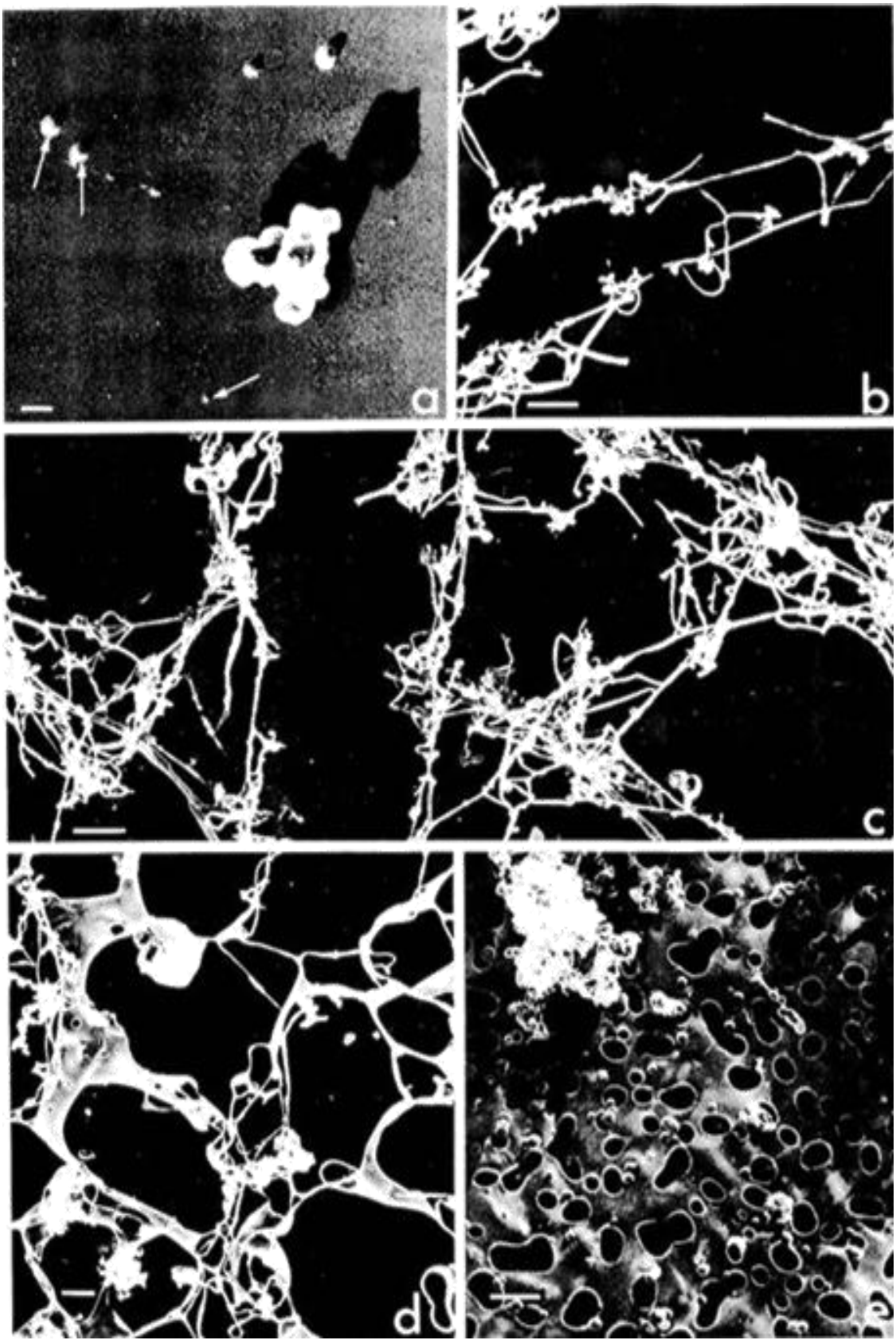
Şekil 2.5. Hümik Asidin Molekül Yapısı (Stevenson 1982)



Şekil 2.6. Bir Hümik Asidin Diagramatik Gösterimi (Haworth 1971)



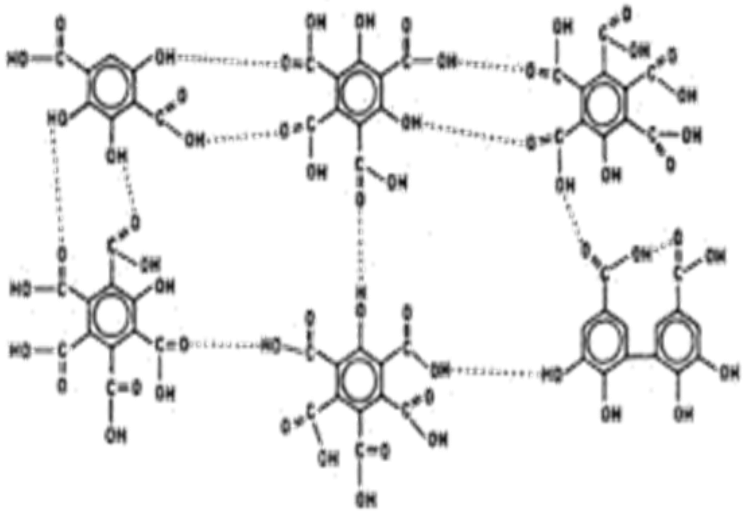
Şekil 2.7. Hümik Asitlerin Moleküler Yapısı



Şekil 2.8. Elektron Mikroskobu Altında Hümik Asit Görüntüsü(Stevenson ve Schnitzer 1982)

2.1.4. Fulvik Asitler

Fulvik asit, tüm pH koşullarında suda çözünen, zayıf alifatik ve aromatik organik asitlerin bir karışımıdır. Kompozisyonu ve şekli oldukça değişkendir. Fulvik asitlerin (FA) boyutu, hümik asitlerinkinden daha küçük olup molekül ağırlığı yaklaşık 1000 ila 10000 dalton arasında değişir. Fulvik asitler hümik asitlerin iki katı oksijen içeriğine sahiptirler. Birçok karboksil (COOH) ve hidroksil (OH) grupları vardır, bu nedenle fulvik asitler çok daha fazla kimyasal tepkipemeye girebilirler. Fulvik asitlerin değişim kapasitesi hümik asitlerin iki katından fazladır. Bu yüksek değişim kapasitesi, mevcut karboksil gruplarının toplam sayısına bağlıdır. Fulvik asitlerde bulunan karboksil gruplarının sayısı 520 ila 1120 cmol (H+) / kg aralığındadır. Birçok farklı kaynaktan toplanan ve analiz edilen fulvik asitler, metoksi gruplarına (CH_3) dair herhangi bir kanıt göstermemiştir, fenoller de daha azdır ve aynı kaynaklardan gelen hümik asitlere kıyasla daha az aromatiktirler fulvik asit moleküllerinin nispeten



Şekil 2.9. Fulvik Asidin Yapısı, (Schnitzer 1978)

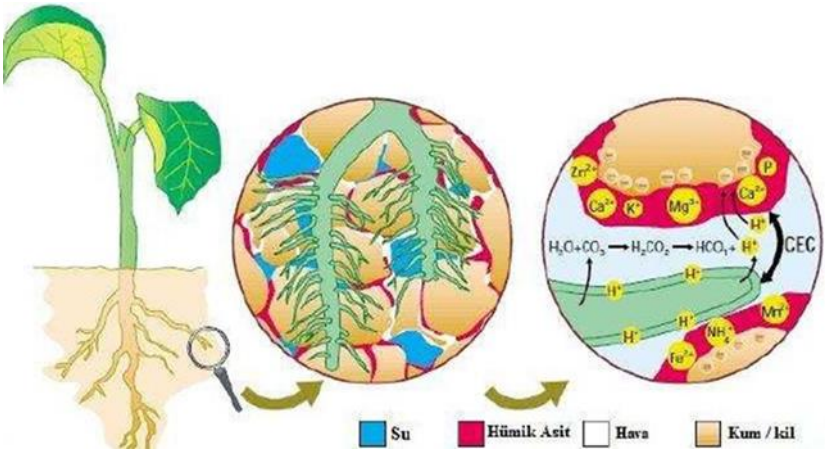
küçük olması nedeniyle, bitki kökleri, sapları ve yapraklarına kolayca girebilirler. Bitki parçalarına girdiklerinde bitki yüzeylerinden bitki dokularına kadar mineralleri taşırlar. Fulvik asit, yüksek kaliteli yaprak gübrelerinin temel bileşenidir. Belirli bitki gelişme evrelerinde fulvik asitin mineral şelatlarını içeren yaprak sprey uygulamaları bitki üretim kapasitesini en yüksek düzeye çıkarabilir. Bitki yapraklarına uygulandıktan sonra, fulvik asitler, iz minerallerini doğrudan bitki hücrelerindeki metabolik bölgelere

taşırlar. Fulvik asitler, bilinen en etkili karbon içeren şelat bileşiklerini oluştururlar. Nispeten düşük konsantrasyonlarda uygulandıklarında, bitkiler için toksik etki oluşturmazlar.

2.1.5. Hümik Maddeler ve Toprak Verimliliği Üzerindeki Etkileri

Hümik maddeler yararlı toprak organizmaları için iyi bir enerji kaynağıdır. Hümik maddeler ve hümik olmayan (organik) bileşikler, toprak mikroorganizmaları ve toprak hayvanları için gerekli mineral ve enerjiyi sağlar. Faydalı toprak organizmaların güneşten enerjiyi yakalamak için fotosentetik aygıtları yoktur, bu nedenle topraktaki maddeleri içeren kalıntı karbon üzerinde hayatta kalmaları gerekir. Karbon bağları içerisinde depolanan enerji, bu organizmalar içindeki çeşitli metabolik reaksiyonlar için gereklidir. Faydalı toprak organizmaları (yosun, maya, bakteri, mantar nematodu, mikoriza ve küçük hayvanlar) toprağın verimliliğini ve bitki sağlığını etkileyen birçok faydalı işlev görürler. Örneğin bakteriler, toprağa bağlı mineral elementlerin çözündürülmesine yardımcı olan organik asitler salgılarlar. Bakteriler, aynı zamanda, topraksı kırıntıları (agregat) oluşturmaya yardımcı olan kompleks polisakaritleri de serbest bırakırlar. Toprak kırıntıları, toprağa arzu edilen bir yapı kazandırmaktadır.

Humus, toprağın su tutma kapasitesini iyileştirmek için gereklidir. Hümik maddelerin toprak içindeki en önemli işlevi, su tutma kabiliyetidir. Kantitatif bir bakış açısından, su, bitkiler tarafından topraktan türetilen en önemli maddedir. Hümik maddeler, su sızmasını kolaylaştıran ve kök bölgesi içinde suyu tutmaya yardımcı olan ve istenen bir toprak yapısına yardımcı olur. Büyük yüzey alanı ve iç elektrik yükleri nedeniyle, hümik maddeler su süngerleri olarak işlev görürler. Bu sünger benzeri maddeler, hacminin yedi katı su tutma kapasitesine, sodyum killerinden daha fazla su tutma kapasitesine sahiptir. Gerektiğinde üst toprakta depolanan su, toprak organizmaları ve bitki kökleri tarafından gerekli besin maddeleri için bir taşıyıcı işlevi görür.



Şekil 2.10. Hümik Asidin Kök -Toprak Sistemi Üzerindeki Genel Etkisi (Özdemir 2011)

Zehirli maddelerin bozunması veya inaktivasyonu, humik maddeler aracılığıyla olur. Toprak hümik maddeleri, nikotin, aflatoksinler, antibiyotikler, arpacıklar ve çoğu organik zirai ilaç gibi zehirli maddelerin bozunmasına, stabilize olmalarına yardımcı olur.



Şekil 2.11. Hümik Maddelerin Toksik Maddeleri Etkisizleştirme Şeması

Hümik asit veya fulvik asit için metal katyonun etkinliği arttıkça, katyonun çeşitli mineral yüzeylerden çözünmesi kolaylaşır. Asit etkisi ve şelasyon etkileri, minerallerin çözünmesi ve bağlanma süreçlerinde rol oynar. Demir, magnezyum, manganez ve kalsiyum gibi bitki besin maddelerinin şelatlanmasını sağlar, toksisitelerini azaltır, bunların sızıntılarını engeller ve bunların bitki kökleri tarafından alımlarını arttırırlar. Bu eser minerallerin bitki içine salınması klasik katyon değişim

sisteminden oldukça farklıdır. Birçok bilimsel araştırma kök bölgesinde bulunan hümik maddelerin metal katyonlarının toksisitesini azalttığını göstermiştir.

Çizelge 2.1. Hümik Maddelerin Çevresel ve Kimyasal Rolü

KONU	HÜMİK MADDELERİN ROLÜ
Karbon Döngüsü	Oldukça önemli C kaynağı, Dönüşümler, Taşınma ve Birikimler
Toprağın Isınması	Solar Radyasyonun Emilmesi
Toprak ve Suyun Asitlenmesi	Topraktaki ve Sudaki Protoların, Alüminyum ve Bazı Katyonların
Besin Elementi Kaynağı	Karbon, Azot, Fosfor ve Kükürt Rezervi
Besin Elementi Kontrolü	Demir ve Fosfatın Bağlanması
Mikrobial Metabolisma	Mikroplar için Substrat
Jeolojik Ayrışma	Mineral Çözünme Hızının Güçlendirilmesi
Toprak Oluşumu	Çözünmüş Hümik Maddeler ve alakalı metallerin (Al, Fe) yer Değiştirmesi
İnce Tortu Özellikleri	Yüzeyde Yapışma ve Kolloidal Özelliklerin Değiştirilmesi
Toprak Yapısı	Toprak Mineral Katıları Üzerinde Kümeleşme Etkisi
Foto-kimya	Işıkla Yürütülen Rekasiyonlarda Aracılık
Ağır Metaller	Bağlama, Taşınması, Biyolojik Elverişliliği Üzerindeki Etkisi,
Pestisitler Ksenobiyotikler	Bağlama, Taşınması, Biyolojik Elverişliliği Üzerindeki Etkisi
Radyoaktif Atık Bertarafı	Yeraltı Sularında Radyoaktif Maddelerin Bağlanması ve Taşınması
Ekosistem Tamponlaması	Metal iyon Konsantrasyonu ve Proton Kontrolü

Çizlge 2.2. Doğal Kaynaklardaki Hümik Asit ve Fulvik Asit Oranları (Özdemir 2011)

Doğal Kaynak Adı	Hümik ve Fulvik Asit oranları (%)
Leonardit	40 - 90
Linyit katmanları	10 - 30
Saprofel Torf	10 - 20
Torf	10 – 30
Hayvan gübresi	5 - 15
Kompost	2 - 5
Arıtma Çamuru	1 - 5
Toprak	1 - 5
Taş Kömürü	0 - 1

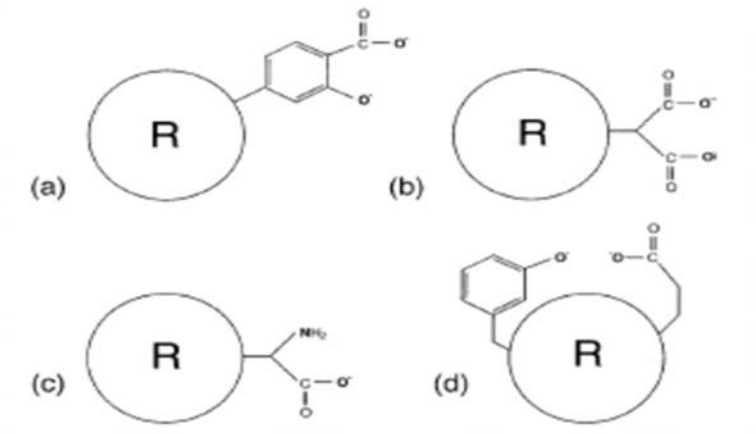
2.1.6. Hümik Maddelerin Diğer Maddelere Bağlanma Şekilleri

Topraktaki humus ve elementler arasında dört çeşit bağlanma ve katılma reaksiyonu vardır(Kaya 1995).

1. Hümik maddelerin alkali ve toprak alkali metal katyonları ile iç etkileşime girmesi ile metal katyonları karboksil ile fenolik hidroksil grublarının hidrojen iyonları arasında kimyasal bir yer değiştirme reaksiyonu meydana gelir. Aynı zamanda metal tuzları olan humatlar ve fulvatlar oluşur.

2. Hümik maddeler alkali ve toprak alkali tuzları ve mineral partiküllerin yüzeyinde koloidal durumda açığa çıkan demir ve alüminyum hidroksitle iç etkileşime girerler.

3. Hümik maddeler ve benzer diğer türevleri Van Der Waals kuvvetleri ile hidrojen köprülerinin hareketleri ile minerallerin kristal örgülerinin yüzeyine taşınırlar.

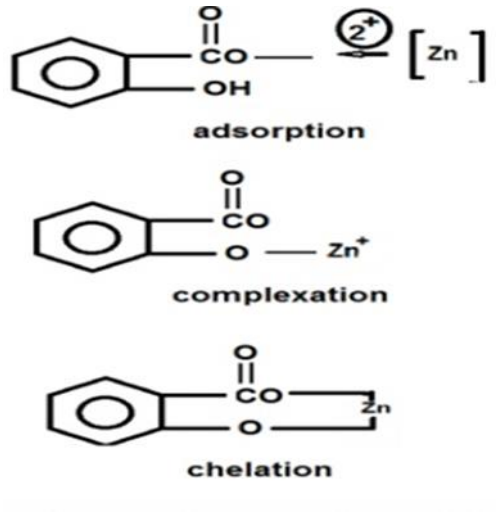


Şekil 2.12. Hümik Maddelerin Diğer Maddelerle Bağ Yapma Şekilleri

4. Hümik asit ve fulvik asidin bazı formları Al, Fe, Mn ve diğer bazı elementlerle kompleks ve içkompleks bileşikleri oluşturabilirler (Gjessing 1976). Hümik asitlerin sodyum asetat ile tepkimesi sonucu oluşan reaksiyon denkelemi aşağıdaki gibidir. (Peker 1978, Çöteli 2018).

$RCOOH + CH_3COONa \rightarrow RCOONa + CH_3COOH$

Savastano (1990)'e göre, hümik asit ile suyu sevmeyen kirletici (tarım ilaçları) ilişkisi yüzey sorpsiyonu veya kolloidal hümik fazdaki çözünme ile oluşmaktadır. Aslında hümik asitle birleşen organik ve inorganik maddelerin hümik madde yapısı içindeki boşluklarda tutunduğu tahmini yapılmaktadır.



Şekil 2.13. Hümik Asitlerin Adsorpsiyon, Kompleksleşme ve Şelasyon Biçimleri

2.1.7. Hümik Maddelerin Kompleks Oluşturma Mekanizması

Hümik maddelerin Cu^{2+} in doğal bağlarının aynı bölgelerine bağlanmadığını göstermektedir. Bu, büyük olasılıkla metallerin O, N ve S gibi değişik hetero atomlara olan ilgisi nedeni ile olmaktadır. Metal yer değiştirme toplam reaksiyonu,

M'+ ML→ M'L + M

3 tane reaktant içerir, ayrılma ve katılma şeklinde iki ayrı şekilde oluşur. Katılma ve ayrılma mekanizmaları simgesel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.

Ayrılma mekanizması	**Katılma Mekanizması**
ML →M + L	M' + L → M'L M
M' + ML → M'L	M'LM → M'L+M

Ayrılma mekanizmasında başlangıç kompleksi dissosiye olur ve metal serbest ara bağlara girer. Birleşme mekanizmasında metal doğrudan başlangıç kompleksine saldırır. Reaksiyon hızı:

-d (ML) / dt = k (M') (ML) şeklinde verilebilir.

-Hümik Asitlerin Bağ Yer Değiştirme Mekanizması;

Metal Yerdeğiştirme reaksiyonunda geçerli olan kimyasal kinetik benzeridir.

ML + L' →L + ML'

-d (ML) / dt = k (L') (ML)

Ayrılma mekanizması başlangıç kompleksinin dissosiasyonu ile oluşan serbest metal ile bağın reaksiyonunu içerir. Katılma mekanizması başlangıç kompleksine bağın doğrudan hücumu ile bir arada ürünün, LML' oluşumunu içerir. Bağ yer değiştirmede de ayrılma hız sabiti başlangıç kompleksinin kararlılık sabitiyle ilgilidir.

-Hümik Asitlerin Çift Yer Değiştirme Mekanizması;

Dört ana komponentin ardışık metal ve bağ yer değiştirme reaksiyonlarını kapsar. Toplam reaksiyon

ML + M'L' → ML' + M'L

olup iki tip mekanizma ile ilerlerler."bağ başlatmalı" (Ligand initiated), "Metal başlatmalı (Metal initiated)

Bağ başlatmalı:

ML → M + L

L + M'L' → ML' + M'

Metal başlatmalı:

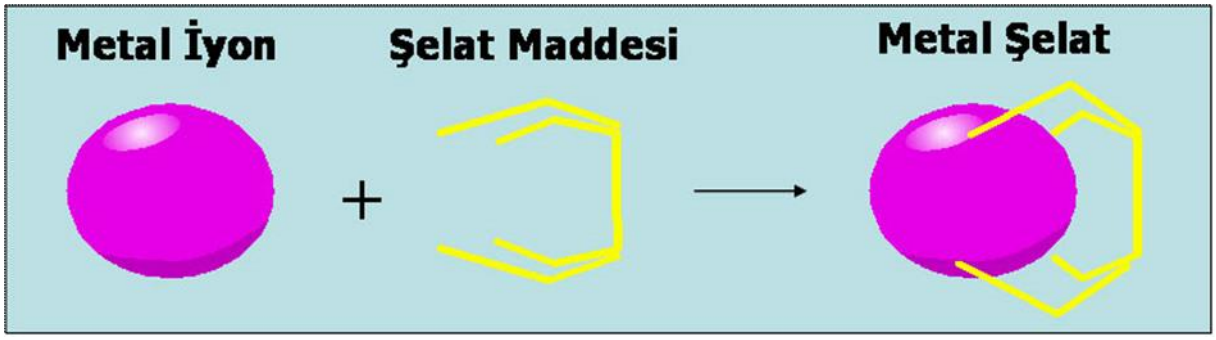
ML →M + L

L + M'L' → M'L + L'

Bu mekanizmaların her ikisi de ML kompleksine göre ayrılma mekanizmasıdır. Serbest ara ürün M veya L'nin M'L' kompleksiyle olan reaksiyona göre ayrılma ve ya katılma mekanizması da olabilir (Çöteli 2018).

-Hümik Asitlerin Şelatlama Reaksiyonları:

Bunların dışında aminoasitler, hümik ve fulvik asitler'de sitrik asit, glukoheptanes da bu sınıfa girmektedir. Dean (2005 ve 2007) 'e göre sıvı ve katı gübrelerde şelatlama işlemini bazı organiklerin nasıl şelat malzemesi olabilecegini, bazı uygulamaları vermiş ve kullanım şeklini açıklamıştır. Bu çalışmada şelatlama malzemesi olarak hümik ve fulvik asitlerde sayılmaktadır. Genelde sodyum ve kalsiyum gibi metal karboksilat tuzları metallerle kolay bir şekilde yer değiştirebilir (Çöteli 2018).



Şekil 2.14. Metal İyonlarının Şelat Yapma Figürü

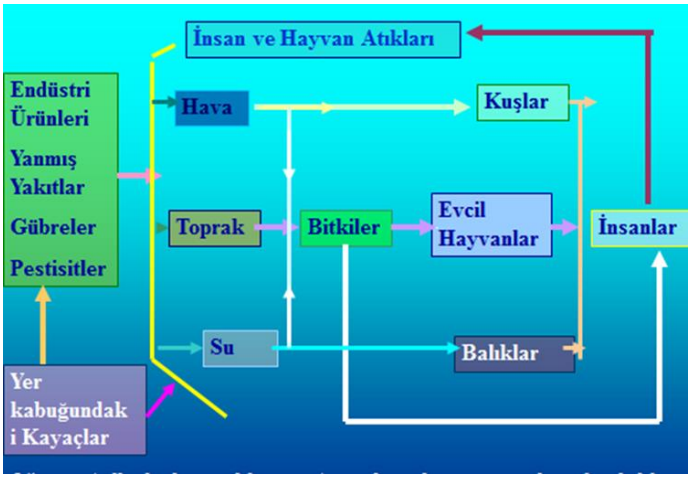
2.2. Kontamine Olmuş Topraklarda Ağır Metallerin Kaynakları

Ağır metaller, ana materyallerin eskimiş olduğu pedojenetik süreçlerden (<1000 $mgkg^{-1}$) ve nadiren toksik olan seviyelerden doğal yolla toprak ortamında meydana gelirler (Kabata-Pendias 2001, Pierzynski 2000). Doğanın metallerin yavaş yavaş meydana gelen jeokimyasal döngüsünün insanlar tarafından bozulması ve hızlanması nedeniyle, kırsal ve kentsel çevrelerin çoğu toprağı, insan sağlığına, bitkilere, ekosistemler ve hayvanların zarar görmesine neden olacak kadar yüksek arka plan değerlerine sahip bir veya daha fazla ağır metal biriktirebilir (D'Amore 2005). Ağır metaller, esas olarak, (i) insan yapımı döngüler yoluyla oluşma oranları doğal olanlara göre daha hızlıdır, (ii) doğrudan maruz kalmanın daha yüksek potansiyellerinin bulunduğu rastgele çevre konumuna taşınırlar; iii) atılan ürünlerdeki metal konsantrasyonları, alıcı ortamdakilere kıyasla nispeten yüksektir ve (iv) alıcı çevre sisteminde bir metalin bulunduğu kimyasal form biyolojik olarak daha kullanılabilir

hale gelebilir (D'Amore 2005). Topraktaki ağır metallerin basit bir kütle dengesi aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Alloway 1995, Lombi 1998).

$$\mathbf{Mtotal = Mp + Ma + Mf + Mag + Mow + Mip - (Mcr + Ml)}$$

Burada "M" ağır metal, "p" ana materyal, "a" atmosferik çökelme, "f" gübre kaynakları, "ag"agrokimyasal kaynaklar, "ow" organik atık kaynakları, "ip" diğer inorganik kirleticiler, "cr" ekinlerin uzaklaştırılması ve "l" liç, havalandırma ve benzeri kayıplardır.



Şekil 2.15. Ağır Metal Kaynakları ve Tabiattaki Döngüsü

Kirlenmiş alanlardaki metal taşıyan katılar, metal madeni atıkları biçiminde çok çeşitli antropojenik (İnsan aktiviteleri sonucu) kaynaklardan, uygun olmayan şekilde korunan toprak alanlardaki yüksek metal atıklarının atılması, kurşunlu benzin ve kurşun esaslı boyalar, gübrenin araziye uygulaması, hayvan gübreleri, biyosolidler (kanalizasyon çamuru), kompost, böcek öldürücüler, kömür yakma kalıntıları, petrokimyasallar ve atmosferik çökelme (Khan 2008, Zhang 2010, Basta 2005) topraklarda ağır metal birikmesine neden olur. Toprakrakta bulunan bazı metaller aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1. Alüminyum (Al)

Alüminyum, yerkabuğunun yüzde sekizini içeren en yaygın metalik elementtir (Press ve Siever 1974). Kuvars kumu, çört parçaları ve ferromanganifer konkresyonları istisna olmak üzere hemen hemen tüm inorganik toprak parçacıklarının önemli bir

bileşenidir. Topraklarda tipik alüminyum aralığı, doğal olarak oluşan konsantrasyonların birkaç büyüklükte değişen oranlarda %1 ile %30 (10000 ile 300000 mg Al kg^{-1}) dır (Lindsay 1979, Dragun 1988).

Toplam alüminyum, topraklarda ölçülen bir parametredir, çünkü ana materyallerin kökenine ve hava koşullarına göre toprakların karakterizasyonu hakkında yararlı bilgiler sağlar. Ayrıca numunenin mineralojik bileşiminin hesaplanmasında bir temel oluşturmaktadır (Bertsch ve Bloom 1996). Bununla birlikte, alüminyum toksisite ölçütü olarak toplam toprak alüminyumunun, daha önce sunulan bilgilere dayalı olarak çok az veya hiç etkisi yoktur. Alüminyum toprak çözeltisi konsantrasyonunu, toplam toprak alüminyum ölçümüyle ilişkilendirmek mümkün değildir. Mulder ve ark. (1989), bitki köklendirme bölgelerinin altında toplanan örneklerde toplam toprak alüminyum (%) ve toprak çözeltisi alüminyumunu ölçmüş ve iki konsantrasyon arasında hiçbir ilişki bulamamıştır. Topraktaki toplam alüminyumun test edilen bitkiler ve toprak omurgasız hayvanları için toksisite oluşturması arasında bir korelasyon bulunmamıştır.

Alüminyum toksisitesi toplam alüminyum ile değil çözünür alüminyum ile ilişkilidir. Çözünür alüminyum, topraktan bitkiler içine alınan alüminyumun alımı ve biyoakümülasyonu ile ilişkilidir.

2.2.2. Arsenik (As)

Arsenik, çoğunlukla Au, Ag, Cu, Pb ve Zn içeren cevherlerin işlenmesinden elde edilebilen, çoğunlukla As_2O_3 olarak geniş bir mineral yelpazesinde ortaya çıkan ve 4. peryodun VA grubunda yer alan bir metaldir. Kömürün yanmasından kaynaklanan küllerde de bulunur. Arsenik aşağıdaki özelliklere sahiptir: atom numarası 33, atomik kütle 75, yoğunluk 5.72 g cm^{-3}, erime noktası 817 °C ve kaynama noktası 613 °C dir. Oldukça karmaşık bir kimya sergiler ve çeşitli oksidasyon(-III, 0, III, V) durumlarında mevcut olabilir. Aerobik ortamlarda, As (V) dominanttır, genellikle (AsO_4^{3-}) formundadır. Çeşitli protonlanma hallerinde arsenat: H_3AsO_4, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ ve AsO_4^{3-} şeklindede olabilir. Arsenat ve arseniklerin diğer anyonik biçimleri şelat olarak davranırlar ve metal katyonlar mevcut olduğunda çökelebilirler (Bodek 1988). Metal arsenat kompleksleri sadece belirli koşullar altında kararlıdır. Arsenik (V), asidik ve orta derecede indirgeyici koşullar altında demir oksihidroksitlerle birlikte çökelebilir veya

adsorbe edilebilir. Arsenit, metal sülfür ile adsorbe veya çökebilir ve diğer sülfür bileşikleri için yüksek bir etkiye sahiptir. Elemental arsenik ve arsin, AsH_3, aşırı indirgeme koşullarında mevcut olabilirler. Arseniklerin biyotransformasyonu, dimetil arsin HAs $(CH_3)_2$ ve trimetilarsin As $(CH_3)_3$ gibi yüksek derecede uçucu olan arsin'in metilatlanmış türevlerini oluşturur. Arsenik genellikle anyonik formda bulunduğu için, Cl^- ve SO_4^{2-} gibi basit anyonlarla kompleksler oluşturmaz. Birçok As bileşiği topraklara güçlü bir şekilde adsorbe olur ve bu nedenle sadece yer altı suyunda ve yüzey sularında kısa mesafelerde taşınır. Arsenik cilt hasarı, artmış kanser riski ve dolaşım sistemi sorunlarını ortaya çıkarabilir (Scragg 2006). Arsenik genel olarak jeolojik orjinli bir element olup yüksek değerlerde killi topraklarda mevcuttur, ancak insan kaynaklı As kirliliğide yaygındır. Avrupanın kuzey bölgelerinde As diğer bölgelere göre daha düşük seviyelerdedir. Kuzey bölgelerindeki topraklarda As konsantrasyonunun tekstürle bir ilişkisi bulunmamıştır. Güneydoğu Avrupa'da Macaristan, Romanya, Slovakya, Bulgaristan ve Yunanistan genellikle düşük As konsantrasyonlarına sahip olduğu görülmüş, bazı Akdeniz ülkelerindeki tarımsal topraklar As konsantrasyonunun üst klavuz değerlerinin üstüne çıktığı görülmüştür. Fransa, İtalya ve İspanya topraklarında As kirliği yönünden bazı üst kirlenmeler mevcuttur(Toth ve ark. 2016).

2.2.3. Baryum (Ba)

Yer kabuğunda ortalama 390 mg/kg civarında bulunur. Dünya topraklarında ortalama 460 mg/kg olarak bulunur. Rusyada Ba orta dercede tehlikeli bir element olarak değerlendirilmiştir. Ba kalsiyum metabolizmasına etki eden ve iskelet sistemi osteoarthrits olarak bilinen hastalığa neden olduğu söylenmektedir. ABD'de atık çamurda MPA (Maksimum kabuledilebilir eklenti) 100 mg/kg iken Pb ve Zn için MPA 500 ve 1500 mg/kg olarak verilmiştir. Baryum bazı endüstri tozlarından birikmektedir. Çimento üretimi, kola bitkileri, mühendislik çalışmaları stronsyum ve mangan cevherleri, cevher zenginleştirme, sonucu birikmeler olabilmektedir. Rusya'nın Chusovoi kasabasında 270-1000 mg/kg arasında Ba konsantrasyonu tespit edilmiştir (Vodyanitski 2016).

2.2.4. Berilyum (Be)

Dünyanın en toksik metallerinden biri olan Berilyum, atom enerjisi, uzay araştırmaları, kimyasal ve metalürjik endüstrilerde geniş uygulamalara sahiptir. Altı ülkeden kirlenmemiş topraklarda berilyum konsantrasyonları verilmiştir. Yüzey topraklarda berilyum ortalamaları ve aralıkları aşağıdaki gibidir: Tayland'da 1.43 (0.20-5.50) μg g^{-1} (n = 28), Endonezya'da (n = 12) 0.7'de (0.31-1.03) μg g^{-1}, Yeni Zellanda'da (n = 3) 0.99 (0.82-1.32) μg g^{-1}, Brezilya'da (n = 16) 0.58 (0.08-1.68) μg g^{-1}, Rusya'da(n = 8) 3.52 (2.49-4.97) μg g^{-1}, Yugoslavya'da (n = 10) 1.56 (1.01-2.73) μg g^{-1} olarak verilmiştir. Japonya'daki yüzey topraklarında 1.17 (0.27-1.95) μg g^{-1}(n = 27) berilyum içerikleri verilmiştir. Bütün bu ülkelerdeki yüzey topraklarında ortalama berilyum içeriği ortalaması, 1.42 μg g^{-1}'dir. Yüzey toprakları ve alt katmanlar dahil tüm toprak örneklerinde (n = 113) berilyum ve alüminyum içeriği arasındaki korelasyon katsayısı 0.505 ($p < 0.001$) olarak bulunmuştur (Asami ve Kubota 1995).

2.2.5. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum atom numarası 48, atom ağırlığı 112.4, yoğunluk 8.65 $g.cm^{-3}$, erime noktası 320.9 °C ve kaynama noktası 765 °C olan geçiş elementlerinin ikinci sırasının sonunda bulunur. Hg ve Pb ile birlikte Cd, büyük üç ağır metal zehirinden biridir ve herhangi önemli bir biyolojik işlevi bilinmemektedir. Bileşiklerinde Cd, iki değerli Cd (II) iyonu olarak bulunur. Kadmiyum, periyodik tabloda doğrudan Zn'nin altındadır, bitkiler ve hayvanlar için önemli bir mikro besin öğesi olan Zn ile kimyasal bir benzerlik göstermektedir. Bu kısmen Cd'nin toksisitesinin nedeni olabilir; çünkü Zn önemli bir eser element olduğu için Cd ile ikame metabolik süreçlerin arızalanmasına neden olabilir (Campbell 2006). Cd'nin en önemli kullanımı, yüksek çıkış, uzun ömür, düşük bakım, fiziksel ve elektriksel strese karşı yüksek tolerans gösteren şarj edilebilir veya ikincil güç kaynakları olduğu için Ni-Cd pilleridir. Kadmiyum, kaçınılmaz olan Zn'nin yan ürünü olarak ve bazen kurşun yaprağı olarak üretilir. Gübreler, böcek öldürücüler ve biyolojik kökenli katı maddeler (kanalizasyon çamuru), endüstriyel atıkların atılması veya atmosferik kirleticilerin depolanması gibi tarımsal girdilerin uygulanması, topraktaki toplam Cd konsantrasyonunu arttırır ve bu Cd'nin bitki tarafından alımını önemli derecede arttırır (Weggler ve ark. 2004). 1970'lerden bu yana, insanların besin zinciri yoluyla Cd'ye maruz kalma olasılığı, belirli türde kabuklu

deniz hayvanı ya da sebze tüketimi yoluyla olmaktadır. Bu araştırma, birtakım gıda mahsulleri için izin verilen en yüksek konsantrasyonların belirlenmesine yol açmıştır (McLaughlin ve ark. 2000). Vücuttaki kadmiyum, birçok enzimden ötürü bilinir. Proteinüri ile sonuçlanan böbrek hasarının, Cd'nin böbrek tübüllerinde proteinlerin yeniden absorpsiyonundan sorumlu olan enzimleri olumsuz bir şekilde etkisiz hale getirmesinin sonucu olduğuna inanılmaktadır. İnsan sağlığına yönelik en büyük tehlike böbreklerde böbrek fonksiyon bozukluğuna yol açan kronik birikimdir. Cd'nin vücuda girme yollarından ikisi gıdalarla ve tütün içilmesi ile olmaktadır (Manahan 2003). Avrupa Topraklarında Avrupa Ülkelerinin çoğunda % 72.6 civarında kadmiyum konsantrasyonu dedeksiyon limitinin altında çıkmıştır. Bazı ülkelerde Cd nin konsantrasyon ortalaması en yüksek İrlanda, Yunanistan ülkelerinde görülmüştür. Avrupa toprakları Cd konsantrayonu yönünden şu anda güvenli olduğu söylenmiştir. Fransa ve İspanya'da gıda güvenirliği için yüksek kadmiyum konsantrasyonu için önlemler alınması söylenmektedir. Doğu ve batı Avrupa topraklarında kadmiyum konsantrayonu yönünden önemli farklılıklar mevcuttur. Veriler Batı Avrupa topraklarındaki Cd konsantrasyonun daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Fosforlu gübreler ve antropojenik faaliyetler Cd konsantrasyonunu arttırmaktadır (Toth ve ark. 2016).

2.2.6. Demir (Fe)

Demir genel olarak topraklarda eser element olarak bulunmaz. Aslında, başta ferromagnezyum silikatlar olmak üzere litosferdeki en bol elementlerden biridir. Yaklaşık (%5) ve çoğu toprakta önemli bir element olan demir ortalama% 3-4 topraklarda bulunur. Bir mikro besin maddesi olarak önemi ve Fe eksikliği dünyanın pek çok mahsulünde, hayvanda ve insan popülasyonunda en yaygın mikro element malnutrisyon problemi olarak kabul edilmektedir. Fe'nin fizyolojik fonksiyonları, bu geçiş elementinin, +2 (demirli Fe) ile +3 (ferric Fe) arasındaki valansı değiştirme kolaylığı ve birçok organik ve inorganik ligandlarla kompleksler oluşturma kabiliyeti ile ilgilidir. Karasal ortamlarda bolluğu göz önüne alındığında, Fe eksikliğinin yaygın problem olmadığını, ancak toprakta Fe'nin biyoyararlılığı genellikle çok düşüktür. Fe, hava şartlarına bağlı olarak birincil minerallerden salındığında aerobik koşullar altında ferrik oksitler ve hidroksitler şeklinde kolaylıkla çökelir.

2.2.7. Manganez (Mn)

Manganez, litosferdeki en yaygın eser elementlerden biridir ve kayalardaki konsantrasyon aralığı 350-2000 $mgkg^{-1}$ dır. Küresel yüzey topraklarında toplam Mn içeriği esas olarak değişir, ana materyal, toprak dokusu ve antropojenik girdilerden etkilenen, <7 ile > 9000 $mgkg^{-1}$ arasında değişir ve ortalama 270-530 $mgkg^{-1}$ değerlerinde bulunur (He ve ark. 2010, Hooda 2010). Manganez, yerkabuğunda Fe'den çok daha az miktarda bulunur, ancak pek çok topraktaki iz derişimlerinin belirgin olarak üstünde bulunur. Manganez, fotosentezde ve oksidasyon durumlarını kolaylıkla değiştirebilme kabiliyeti nedeniyle süperoksit dismutaz enziminin bir parçası olarak serbest oksijen radikallerinin hidrojen peroksit haline dönüşmesini katalize etmekte önemli bir rol oynamaktadır. Manganez ayrıca diğer birçok enzimi aktive eden bir kofaktördür, ancak bu rol genellikle diğer katyonlarla, özellikle de Mg ile değiştirilebilir. Topraklardaki manganez öncelikle ferromagnezyum minerallerinden kaynaklanır. Fe oksitlerle birlikte çökelti olarak ve ayrıca organik madde ile komplekslerde ikincil toprak mineralleri olarak oksitler ve hidroksitler formunda birikir. Öte yandan, Mn oksitlerin çözülmesi ve daha sonra Mn^{2+} iyonlarının çözeltiye geçmesi, genellikle Mn toksisitesi ile sonuçlanmakta ve bu da Ca, Mg ve Fe eksikliğine neden olabilmektedir.

2.2.8. Kurşun (Pb)

Kurşun, kayalarda ve topraklarda bulunan bir eser elementtir. Çevredeki Pb'nin doğal kaynakları, jeolojik materyallerin iklim koşullarından, yanardağların atmosfere emisyonlarından, rüzgarla üflenen tozlardan, deniz spreyinden, biyojen materyalden ve orman yangınlarından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, ultrabazik (düşük Pb içerikleri) tokşidinli kayaçlardan (yüksek Pb içeriği) genel bir konsantrasyon gradyanı bulunmaktadır. Kurşun kalkopfiliktir ve bu nedenle S için güçlü bir afiniteye sahiptir ve ana cevher minerali sülfür galen (PbS) olan kayalardaki S evrelerinde yoğunlaşmaktadır. Yerkabuğundaki ortalama Pb konsantrasyonu yaklaşık 16 mg kg^{-1} olarak tahmin edilmiştir. Tortul kayaçlar, şeyller ve çamurtaşlarının ortalama konsantrasyonları 23 mg Pb kg^{-1} olarak verilmiştir. Tüm geometrik mineral toprakların ortalama Pb içeriği 13 mg kg^{-1} dır. Organik ve organomineral topraklarda ise ortalama konsantrasyon 30 mg/kg olarak verilmiştir. 1983'te İngiltere ve Galler'de toprak

analizlerinde, Pb'nin (0-5 cm) deki konsantrasyonunun 50 ila 106 mg/kg arasında olduğu bildirilmiştir. İngiltere ve Galler'deki 5000 tarım toprağında Pb dağılımı, 10.9-145 mg/kg arasında bulunmuştur. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki 3000'den fazla tarım toprağında bildirilen Pb konsantrasyonları, Birleşik Kırallık'takinden daha düşüktür ve medyan konsantrasyonu 11 mg kg^{-1} olarak bulunmuştur. Bunun nedeni, anakaya bileşimindeki farklılıklar ya da daha düşük yoğunluk, daha kısa sanayi gelişimi olabilir. Atmosferik birikim, yüzey ortamında önemli bir Pb kaynağıdır. Pb tozları ve buharı doğal ve antropojenik süreçler ve kaynaklardan atmosfere girebilir. Daha önceki çalışmalar, Pb'nin kirlenmemiş toprağın yüzey katmanında doğal olarak biriktiğini göstermektedir. Bu yüzden topraklardaki kurşun maruziyeti değerlendirilmesi gereken bir durumdur (Hooda 2010). WHO (2015), verilerine göre Avrupa nüfusu günlük kurşun alımına en az maruz kalan ülkeler arasındadır. Kurşun maruziyeti gıda materyalinde haftalık tolere edilebilir değerin çok altındadır (EFSA 2012).Yüksek kurşun maruziyeti insanlarda beyin ve sinir sistemini bozmaktadır özellikle kan basıncı kronik böbrek rahatsızlığı ve özellikle kanser meydana gelebilir (ATDSR 2007, IARC 2006). Bu yüzden topraklardaki kurşun miktarı iyice değerlendirilmelidir. Verilerde İtalya merkezi, Fransa, Almanya ve Birleşik Krallık en yüksek kurşun konsantrasyonunu göstermiştir. Baltık ülkeleri, Finlandiya, Macaristan ülkelerinde tarımsal topraklarda Pb kontaminasyonu görülmemiştir. İtalyanın Lazio kentinde eşik değerin üzerinde Pb konsantrasyonu tespit edilmiştir. Bu da muhtemelen tartarik volkanik materyalden kaynaklanmaktadır. LUCAS anketindeki 20000 örnek analizi gösterdiki Pb Avrupa ülkelerinde gıda üretimi için bir tehlike arz etmemektedir (Toth ve ark. 2016).

2.2.9. Antimon (Sb)

Yer kabuğundaki 62. elementtir ve ortalama olarak 0.2 mg/kg olarak yer alır. Antimon topraklar için tehlikeli kirletici sınıfındadır. ABD ve EU'da ilk on biyosfer kirleticisi içersinde yer almaktadır. Antimon kömür ve Sb-Au cevheri ile birikmektedir. Kömür külü içersinde 10 ile 500 mg/kg Sb bulunabilir. Büyük Britanya'da topraklar ve bitkiler çok gelişmiş bölgelerde Sb ile kontamine olmuş durumdadır. Endüstriel kontaminasyonlar 200-280 mg/kg'a kadar yükselebilir (Vodyanitski 2016). Ergitme tesisleri, kanalizasyon ve gübreleme atıkları tesislerinin yakın bölgelerinde yüksek

konsantrasyonlarda (8-61 mg kg^{-1}) Sb gözlenmiştir. Antimon akciğer fonksiyonlarını bozucu etki yapabilir bunun yanında nörolojikal kalp damar rahatsızlığı, sindirim sistemi ve hematolojik rahatsızlıklar yönünde etkilerde bulunabilir. LUCAS verileri, Avrupa topraklarında Doğu ve Batı Avrupa'da en yüksek yoğunluklu örneklerinin alındığı yerlerde Sb konsantrasyonu özellikle İrlanda ve Yunanistan ülkelerinde eşik değerin üzerinde çıkmıştır. Avusturya, Bulgaristan, Katalonya, Kuzey İtalya ve Güney Fransa'nın bazı bölgelerinde remediasyona gerek olduğu düşünülmektedir. Özellikle Avusturya, Fransa, Almanya, İtalya, Polonya ve İspanya'da tarımsal arazilerde Sb konsantrasyonu alt klavuz değerlerinin üstünde bulunmuştur. Antimon konsantrasyonu yönünden Avrupa topraklarının güvenilir olduğu söylenmiştir.

2.2.10. Kalay (Sn)

Topraktaki kalay kontaminasyonu ile ilgili literatürde sınırlı bilgi bulunmaktadır. Bulaşmanın en yaygın biçimi ergiticilerden kaynaklanmaktadır. Açıkça belirtilmemesine rağmen, böyle bir kirliliğin hem kuru birikim (örneğin toz) hem de ıslak birikim (yağıştaki çözülmüş malzeme) şeklinde oluştuğu söylenmektedir. Toprakta Sn kaynağı olarak atık çamurların olduğunu raporlayan yayınlarda vardır. Bronz maddesinin aşınmasıyla kalay kontaminasyonunun meydana geldiği söylenmektedir.

İki ayrı üründe yer alan alüvyonlu ve alüvyonsuz tarım topraklarındaki kalay konsantrasyonları, kontrol sahasında 1.36-3.20 mg kg^{-1} ile karşılaştırıldığında, 2.02-7.26 $mgkg^{-1}$ aralığında olduğu görülmüştür. Konsantrasyonların kontrol alanlarına kıyasla 3 kat arttığı görülmüştür. Egemen rüzgar yönü ile ilişkili olarak, bir ergitme alanının etkisi altındaki topraklarda 7.2- 16.6 $mgkg^{-1}$ Sn konsantrasyonu rapor edilmiştir. İnorganik kalay nispeten hareketsizdir ve topraklarda birikme eğilimi gösterir, çoğu zaman Fe ve Al bakımından zengin yoğun kirlenmiş topraklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Aslında kalay topraklardaki hareketliliği, Al ve Fe'ninki ile oldukça benzerdir, ancak kalay organik madde tarafından kuvvetle emilirken, organik madde içeriği de yönetilir (Clifford ve ark. 2010, Hooda 2010).

2.2.11. Selenyum (Se)

Tüm eser elementler belirli element ve organizmaya özgü eşik konsantrasyonlarının üzerinde toksik hale gelirken, selenyum eksikliği ve toksisitesi arasındaki marjın çok dar olması bakımından özeldir. Se'nin metabolik rolü ilk olarak 1973 yılında antioksidan enzim glutatyon peroksidazın bir unsuru olduğu tespit edildi. Günümüzde çeşitli selenoproteinlerin tiroid hormonu metabolizması, redoks dengesi ve kardiyovasküler bozukluklara karşı koruma, kimyasal olarak indüklenen karsinogenez ve civa zehirlenmesi gibi birçok süreçte kritik bir rol oynadığı bilinmektedir. Topraktaki toplam Se konsantrasyonu, <0.005'den > 20 mg'a kadar değişir; Bununla birlikte, çoğu tarım toprakları için aralık genellikle 0.1 mg ile 2.0 $mgkg^{-1}$ arasındadır ve ortalama değeri 0.2 $mgkg^{-1}$ 'dir. Yüzey topraklardaki total Se içeriği, <0,1 ila 4 mg kg^{-1} arasında değişir ve dünya çapında 0.33 $mgkg^{-1}$ ortalama değerdedir. Litosferdeki Se bolluğu 0.05-0.8 $mgkg^{-1}$ olarak bildirilmektedir. Çin'de, yüzey topraklarda toplam Se konsantrasyonunun analjebraik ortalama 0.29 $mgkg^{-1}$ ile 0.006 ila 9.13 $mgkg^{-1}$ arasında değiştiği bulunmuştur. Selenyum litosferde ve çoğu topraklarda (<10 $mgkg^{-1}$) bol miktarda mikro besin elementi değildir, ancak selenyumun topraklardaki toplam içeriği 1 g kg^{-1} 'ı aşabilir (He ve ark. 2010, Hooda 2010). Topraklardaki selenyum konsantrasyonları ana kaya ve su rejimi ile yakından ilişkilidir. Düşük konsantrasyonlar, granit gibi magmatik kayaçlardan türetilmiş yüksek derecede yıpranmış asitli topraklarda yaygındır. Yağışın yoğun olduğu bölgelerde, aerobik topraklardan çıkan sızıntı miktarı önemli olduğundan, yem bitkilerinde Se eksikliği konsantrasyonlarına yol açarak hayvancılık için tek Se kaynağı olarak yetersiz kalmaktadır. Yem bitkilerinin Se konsantrasyonu <0.04 mg kg^{-1} kuru madde olduğunda hayvancılıkta selenyum eksikliği olduğu bildirilmiştir (Schulin ve ark. 2010, Hooda 2010).

2.2.12. Vanadyum (V)

Yerkabuğunda 19. sırada yer almaktadır. Yer kabuğunda ortalama 136 mg/kg olarak bulunur. Topraktaki tehlikeli elementlerden bir tanesidir. Vanadyum başlıca anyonik kompleksler halinde bulunur. Ancak bu kompleksler nötral ve katyonik halde asidik ortamda bulunur. Asidik ortamda VO_2 daha stabil ve humus ile sıkı bir bağ yapar. Vanadyum hümik asitte daha çok tutunur fulvik asite göre, hal böyleyken nötral çevrede daha çok tehlike oluşturur. VO_3^- bitkiler için daha toksik etki gösterir. Vanadyum

canlılar için hem toksik hem de yararlı bir elemettir. Vanadyum alımının insanlarda daha çok gıda yoluyla olduğu söylenmektedir (Vodyanitski 2016). Ham petrol ve kömürdeki yüksek V konsantrasyonları, artan atmosferik V depolanmasının fosil yakıtların yakılması yoluyla ortaya çıktığı fikrini ortaya çıkarmıştır. V'nin biyokimyasal etkinliklerinin çoğunun, vanadil katyonu VO_2^{+2} 'in kompleks oluşturma kabiliyeti ile ilişkili olduğu ve vanadatın fosfat ile kimyasal benzerliği, vanadat bileşiklerinin canlı organizmalardaki sayısız enzimle etkileşime girmesini, bunları inhibe ederek veya aktive etmesini sağladığı söylenmektedir (Evans ve Barabash 2010, Hooda 2010).

Toprakta bulunan eser elementlerin toplam miktarı, öncelikle kaya minerallerinin hava koşullarından etkilenerek oluşmasıdır ancak insan faaliyetleri endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde eser element kontaminasyonunu önemli ölçüde artırabilir (Kabata-Pendias 2000). Magmatik'te sedimenter kayaçlardan çok daha yüksek miktarda eser element bulunmaktadır.

Çizelge 2.3. Topraklarda tipik iz element içeriği. Adriano (2001), Kabata-Pendias (2000) ve FAO, WHO, Chiroma ve ark. (2014)

Element	Topraktaki aralık (mg/kg)	MPL (mg/kg)
Sb	0.1 – 10	-
As	0.1 - 40	20
Ba	100 - 1000	-
Be	0.1 - 10	-
Cd	0.05 – 2	3
Fe	10000 – 50000	50000
Pb	2 – 300	100
Mn	300 - 1000	2000
Se	0.01 – 2.0	10
V	30 - 150	-

MPL: maksimum izin verilebilir limit

2.3. İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Reed tarafından bu tür plazmalar ilk başta geliştirildi. Fakat bu plazmalar Greenfield ve arkadaşları (1964) tarafından analiz için kullanılmak amacıyla geliştirildi. Sonraları Fassel, Robin, Mermet, Boumans, Beroekaert ve Barnes'in çalışmaları ile geliştirilen bu plazmalar günümüzde emisyon spektroskopisinin özellikle çözelti analizleri için en uygun uyarma kaynağı olarak yerini almıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP dir. Plazma, katyonları ve anyonları içeren elektriksel olarak iletken olan gaz

halindeki iyon akımı olarak tarif edilebilir. Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması sebebiyle ICP tekniğindeki plazma, argon gazı ile oluşturulmaktadır. Değişik yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu metotta plazma, elektromagnetik bir şekilde argon gazının, indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle meydana gelir. ICP kaynağı iç içe geçmiş üç kuvars borudan (torch) yapılmıştır. Bunların arasından dakikada 10-17 ml argon gazı geçmektedir. En geniş borunun çapı 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmında suyla soğutulan radyo indüksiyon bobini mevcuttur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 41Mhz ve 0,5-2 kW'dır. Çapı bir silindirik tüpten biraz daha büyük olan ikinci bir kuvartz silindirin içinden ise plazmayı oluşturacak argon gazı geçer. Dış silindirin uç kısmına farklı sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans jeneratörüne bağlanmaktadır. Gelen argon gazınının iyonlaşması bir tesla bobininden kıvılcım ile başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan magnetik alan sarımları ile etkileşir. Bu etkileşim neticesinde iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akmaya başlarlar. Ortamın bu akmaya karşı gösterdigi direnç ile ortamın sıcaklığı 6000-10000 ºK arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Plazmanın magnetik alandan enerji absorplaması elektrik transformatörlerinde birincil sarımdan ikincil sarıma enerji aktarımına benzer bir prosesdir (Gündüz 2003, Skoog 2002).

ICP-OES çoğu araştırma alanında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Çok sayıda numunenin seri bir şekilde ölçülmesine imkan verdiğinden çevresel analizler için uygundur ve tercih edilme nedenidir.

ICP-OES'in çevresel analizleri için uygunluğunu gösteren bazı özellikler şunlardır;

1. ICP-OES ile element analizi tekniği yaklaşık yetmiş farklı elementin yüksek gerilimlerde izlenimlerine olanak sağlar.

2. ICP-OES bilinen, eser elementlerin (örneğin, Cu, Cr, Ni ve Zn) tayininde yeterli hassasiyete sahiptir. Diğer bazı tekniklerden daha fazla gözle görülen yüksek performans sağlar. Ti, W, V gibi elementlerin ve bazı ametallerin tayininde de imkan sağlar.

3. Teorik olarak örnekler sıvı, gaz veya katı olarak sunulabilir. Ancak pratikte çoğu örnek katı veya gaz çözelti halinde değil de sıvı halde elde edilebilir. Gaz örneklerinin ölçümünde As, Se ve Sb gibi gaz halindeki kararlı hidrürler ikincil bir yöntemdir.

4. ICP-OES oldukça geniş, dinamik bir kalibrayon aralığına sahiptir. Tek bir örnek hazırlanmasıyla yüksek ve düşük ppm seviyelerinde ölçüm yapılabilir (Welz 1985).

2.4. İstatistiksel Bazı Kavramların Açıklanması

İstatistik, ampirik verilerin toplanması, analizi, yorumlanması ve sunulması için yöntemler geliştiren ve bu alanda çalışan bilimdir. İstatistik disiplinlerarası bir alandır, istatistik araştırmaların, hemen hemen tüm bilimsel alanlarda uygulanabilirliği mevcuttur ve çeşitli bilimsel alanlardaki araştırma sorunlarını, yeni istatistiksel yöntemlerin ve teorilerinin gelişimini sağlar. Metodolojinin geliştirilmesinde ve metodolojinin altında yatan kuramların çalışılmasında çeşitli matematiksel ve hesaplamalı araçlar üzerinde durur. İstatistiğin temel prensibi, tamamen büyük veri kümeleri üzerinde ilgilenilen alanlara bağlı olarak bu büyük veri kümesi daha küçük alt kümelerle temsil ve analiz edebilmektir.

-Aritmetik Ortalama: Aritmetik ortalama, bir sayı topluluğundaki sayıların toplamının topluluktaki eleman sayısına bölünmesi sonucu elde edilen değerdir.

-Ranj (Dizi Genişliği): Aynı kümedeki en yüksek değerden en düşük değeri çıkararak hesaplanan ve bir veri kümesindeki varyasyonun ölçüsüdür. Ranj, bir veri dağılımındaki datanın homojen mi yoksa heterojen mi olduğu konusunda bilgi verir.

-LOD (Algılama Sınırı): Bir analitik prosedürün algılama limiti, bir numunedeki analitin en düşük miktarıdır ve bu miktar tespit edilebilir ve tam bir değer olarak nicelendirilebilir. Algılama limitini belirlemek için çeşitli yaklaşımlar vardır. Tespit limiti analitlerin bilinen konsantrasyonlarına sahip numunelerin analizi ve analitin güvenilir şekilde tespit edilebileceği minimum seviyenin belirlenmesiyle saptanır. Sinyal-Gürültü Yaklaşımına Dayalı Sinyal-gürültü oranının belirlenmesi, analitin bilinen düşük konsantrasyonlarına sahip alınan numunelerden ölçülen sinyallerin boş numunelerinkiyle karşılaştırılması ve analitin güvenilir şekilde bulunabileceği minimum konsantrasyonun sağlanmasıyla gerçekleştirilir. 3 veya 2:1

arasındaki bir sinyal-gürültü oranı, genellikle, algılama sınırının tahmin edilmesi için kabul edilebilir.

$LOD = Xb_1 + 3Sb_1$,

burada Xb_1 şahitin ortalama konsantrasyonudur ve Sb_1 şahitin standart sapmasıdır. Bu basit ve hızlı bir yöntemdir.

-LOQ (Nicelik Sınırı): Bireysel bir analitik prosedürün nicelik sınırı, nicel olarak uygun hassasiyet ve doğrulukla belirlenebilen bir numunedeki en düşük analit miktarıdır. Nicelik sınırı, numune matrislerindeki bileşiklerin düşük seviyeleri için kantitatif deneylerin bir parametresidir ve özellikle yabancı maddeler ve / veya bozunma ürünlerinin tayini için kullanılır.

Algılama limiti bilinen analit konsantrasyonlarına sahip numunelerin analizi ve analitin kabul edilebilir doğruluk ve hassasiyetle nicelleştirilebileceği minimum seviyeyi belirleyerek belirlenir.

Sinyal-Gürültü Yaklaşımına Dayalı Sinyal-gürültü oranının belirlenmesi, analitin bilinen düşük konsantrasyonlarına sahip numunelerden alınan numunelerden ölçülen sinyallerin boş numunelerinkiyle karşılaştırılması ve analitin güvenilir şekilde bulunabileceği minimum konsantrasyonun sağlanmasıyla gerçekleştirilir. Tipik bir sinyal-gürültü oranı 10: 1'dir.

$LOQ = Xb_1 + 10Sb_1$,

burada Xb_1 şahitin ortalama konsantrasyonudur ve Sb_1 şahitin standart sapmasıdır. Bu basit ve hızlı bir yöntemdir.

-Standart Sapma: Standart sapma, verilerin nasıl yayıldığına (saçıldığına) dair ölçümsel olarak bilgi verir. Veri değerlerinin yayılımının özetlenmesi için kullanılan bir ölçüdür. Standart sapma varyansın kareköküdür.

X, X dizisinin ortalamasını ifade etmektedir. Buna göre standart sapma:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \overline{x})^2}$$

-Varyans: Varyans verinin yayılımı ile ilgili bir başka ölçüm bilgisi veren kavramdır. Genellikle değişimi ölçmek için kullanılır. Varyans, standart sapmanın karesidir. $\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(x_i-\mu)^2$

-Temel Bileşenler Analizi (PCA):

Temel bileşen analizi (PCA), Bir veri setini analiz eden çok değişkenli bir tekniktir. PCA bir sinir ağı modeli olarak ta yorumlanabilir. PCA ayrıca gözlemlerin benzerliklerine göre, değişkenleri haritada nokta olarak göstererek temsil eder. Temel bileşen analizi (PCA) muhtemelen en popüler çok değişkenli istatistiksel tekniktir ve neredeyse tüm bilimsel disiplinler tarafından kullanılmaktadır. Aynı zamanda en eski çok değişkenli teknik olması muhtemeldir. PCA, genel olarak birbiriyle ilişkili olan birkaç bağımlı değişken tarafından tanımlanan gözlemleri temsil eden bir veri tablosunu analiz eder. Amacı, önemli bilgileri veri tablosundan çıkarmak ve bu bilgiyi ana bileşenler olarak adlandırılan yeni ortogonal değişkenler olarak ifade etmektir.

PCA'nın üç temel amacı vardır:

1. Verilerin boyutunu azaltma

2. Tahminleme yapma

3. Veri setini, bazı analizler için görüntülemek

PCA uygulandığında p boyutlu uzayın gerçek boyutu belirlenir. Bu gerçek boyuta temel bileşenler adı verilir. Temel bileşenlerin üç özelliği vardır:

1. Korelasyonsuzdur

2. Birinci temel bileşen toplam değişkenliği en çok açıklayan değişkendir.

3. Bir sonraki temel bileşen kalan değişkenliği en çok açıklayan değişkendir. (Yılmaz ve Patır 2011)

PCA, boyut azaltmada çok faydalı bir yöntemdir.

• PCA, çok boyutlu verileri yaklaşık olarak ve daha az boyutlu veriyle temsil eder.

• PCA, orijinal veriler için dik-olan-en-büyük-varyans-yönleri bulup orijinal verileri bu koordinat sisteminde gösterir.

• PCA, çok boyutlu verilerin görsel gösterilmesi ve incelenmesi için kullanılabilir.

-Kümeleme Analizi (CA): Sınıflamaları hakkında açık bilgi bulunmayan durumlarda, topluluğa ilişkin tahminlerin yapılmasında yararlanılan bir yöntemler grubu olarak tanımlanan kümeleme analizi, araştırmacıya, üzerinde çalışılan herhangi bir veri setindeki benzer (homojen) birey gruplarını bulma, kendi içinde türdeş fakat diğerlerinden farklı olacak biçimde kümelere ayırma olanağı tanıyan birçok değişkenli istatistiksel analiz tekniğidir. Segment analizi ve taksonomi analizi olarak da adlandırılan kümeleme analizinin genel amacı, gruplanmamış verileri benzerliklerine göre sınıflandırmak ve araştırmacıya uygun, ise yarar ve özetleyici bilgiler elde etmede yardımcı olmaktır (Harrigan 1985, Sambamoorthi 2010, Ketchen ve Shook 1996, Doğan 2008).

Kümeleme analizi X veri matrisinde yer alan ve doğal grupları kesin olarak bilinmeyen birimleri, değişkenleri ya da birim ve değişkenleri birbirleri ile benzer olan alt kümelere (grup, sınıf) ayırmaya yardımcı olan yöntemler topluluğudur. Kümeleme analizi, birimleri değişkenler arası benzerlik ya da uzaklıklara dayalı olarak hesaplanan bazı ölçülerden yararlanarak homojen gruplar oluşturmaya çalışır (Özdamar 2004).

-Korelasyon: İki veri kümesi birbirine güçlü bir şekilde bağlı olduğunda, yüksek korelasyona sahip oldukları söylenmektedir. Korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasında değerler alabilir.

Değerler birlikte arttığında korelasyon pozitiftir, ve değerler +1 yönünde değişir. Değerlerden biri arttıkça diğeri azalıyorsa korelasyon negatiftir. Değerler -1 yönünde değişir. ‘’r ‘’ korelasyon katsayısı olarak bilinir. Korelasyon formülü:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}}$$

(xi - $\overline{x}$) her x değerinden x ortalamasının çıkarılmasıdır, (yi - $\overline{y}$) her y değerinden y ortalamasının çıkarılmasıdır.

-Basit Doğrusal Regresyon

-Bağımsız Değişken (Independent Variable): Genellikle x ile gösterilir. Başka bir değişken tarafından etkilenmeyen ama y'nin nedeni olan ya da onu etkilediği düşünülen (açıklayıcı) değişkendir.

-Bağımlı Değişken (Dependent Variable): Genellikle y ile gösterilir. x değişkenine bağlı olarak değişebilen ya da ondan etkilenen (açıklanan) değişkendir.

Bağımlı değişken sayısı tektir. Ancak bağımsız değişken sayısı birden fazla olabilir. Eğer tek bağımsız değişken var ise "Basit Doğrusal Regresyon" iki ve daha fazla bağımsız değişken var ise "Çoklu Doğrusal Regresyon" adı verilmektedir.

Regresyon Analizinde, değişkenler arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak açıklamak ve bu ilişkiyi bir modelle tanımlayabilmek amaçlanmaktadır.

Bir kitlede gözlenen X ve Y değişkenleri arasındaki doğrusal ilişki aşağıdaki "Doğrusal Regresyon Modeli" ile verilebilir;

$Y=\beta_0+ \beta_1X+\varepsilon$

Burada;

X: Bağımsız (Açıklayıcı) Değişken

Y: Bağımlı (Açıklanan; Etkilenen; Cevap) Değişken

B_0: X=0 olduğunda bağımlı değişkenin alacağı değer (kesim noktası)

B_1: Regresyon Katsayısı

ε : Hata terimi (Ortalaması=0 ve Varyansı=σ^2'dir)

2.5. Yapılan Çalışmalar

Gürel ve ark. (2015), Batı Karadeniz Bölgesinde 27 lokasyondan alınan toprak ve humus, bazı fizikokimyasal özellikler yönünden incelenmiş ve kümeleme analizi yapılmıştır (CA). Toprakların hümik asit kapsamları (Schnitzer ve Khan 1972) göre yapılmış ve hümik madde, hümik asit, fulvik asit % 1.19-4.79, %0.35-2.09, %0.74-4.69 olarak bulunmuştur. Fe ve hümik asit arasında ($r=0.383$, $P<0.05$) önemli ilişki bulunmuştur. CA analizi dendogram şeklinde özetlenmiştir.

Adiloğlu ve Karaman (2015), Trakya Bölgesi'nin son 30 yıllık bir süre içersinde organik madde içeriklerindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre 1984 yılında Trakya Bölgesi'nde yetersiz düzeydeki organik madde içeriği % 78.8 iken bu değer 30 yıllık bir sürenin sonunda % 81.6 değerine yükselmiştir. Bölgede 1984 yılında yeteri düzeyde organik madde içeren topraklar % 4 iken, 2012 yılında % 0.4'e düşmüştür. Bunun nedeni olarak bölgede uzun yıllardır uygulanan monokültür ve toprak işlemeli tarım ile anız yangınlarının önlenememiş olmasıdır. Toprakların organik gübre ve çiftlik gübresi ile iyileştirilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Adiloğlu ve Sağlam (2015), Tekirdağ İli'nde yapılan bu araştırmada Karayolu kenarındaki tarım arazilerinin organik madde miktarlarının mevcut düzeylerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 2013 yılında karayolu kenarındaki özellikle tarla bitkileri yetiştiriciliği yapılan 50 farklı tarım arazisinin toprak örneği alınmış ve organik madde miktarları belirlenmiştir. Bulgulara göre % 0.53 ile %3.01 arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir. % 84'lük gibi bir kısmının yetersiz düzeyde olduğu saptanmıştır. Organik gübrelerin arttırılmasının çözüm olacağı savunulmuştur.

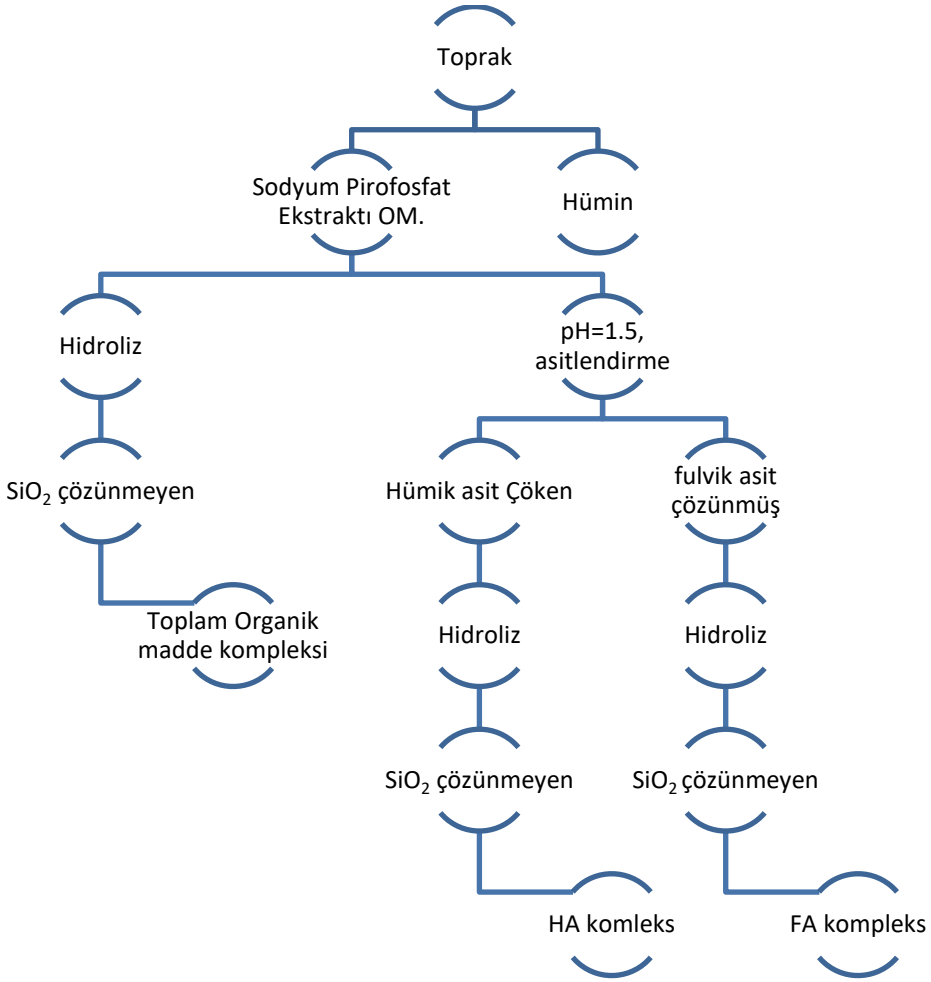
Soodan ve ark. (2014), Dünya çapında toprak kirliliğini belirlemek amacıyla kullanılan analitiksel teknikler sıralanmıştır. Bunların başında ICP-OES, ICP-AES, ICP-MS, AFS, XRF, NAA, DCP-MAES, AAS, GFAAS, SEM-EDX olarak incelenmiştir. ICP-OES: Toprak örneklerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesinde en çok kullanılan tekniktir. Bu tekniğin kullanılması fazla ekonomik olmamasına karşın son teknolojik gelişmeler ICP-OES'i çok önemli bir araç haline getirmiştir. Metal kirliliğini belirlemede bu tekniğin başlıca avantajı çoklu element analizini aynı anda ve ng/ml seviyesinde biyolojik örneklerde ölçebilmesidir. AAS çok yaygın olarak kullanılsada ICP-OES'in yeterliliklerini karşılayamamaktadır. ICP-OES için LOD değerleri birçok

element için 0.1-10 ng/ml düzeyinde olabilmektedir. ICP ilk olarak Greenfield tarafından 1965 yılında ağır metal tahmini için kullanılmıştır. Dünya çapında yapılan birçok çalışmada toprak örneklerinin ağır metal tayininde ICP-OES kullanıldığı bildirilmiştir.

Boruvka ve Drabek (2004), Bu çalışmada toprak organik maddesinin ağır metaller Cd, Pb ve Zn'in fulvik ve humik asitlerle bağlı olma durumları incelenmiştir. Geleneksel prosedüre alkali NaOH/$Na_4P_2O_7$ ekstraksiyonu ile hümik asiti asitleme ile elde edilmiştir. Üç ağır metalinde baskın bir şekilde fulvik asit ile bağ yaptığı ve sırasıyla %98.4, %82 ve %95.7 organik bağla bağlandığı belirtilmiştir. Hümik asite bağlı kurşunun pH ile negatif korelasyona sahip olduğu görülmüştür. Hümik asitlerdeki COOH ve fenolik-OH grupları başlıca metal hümik asit formasyonlarını oluşturdukları sanılmaktadır. Metal hümik asit komplekslerinin kuvveti toprağın pH ve iyonik gücüne bağlı olduğu söylenmiştir. Hümik asitlerle ilgili elde edilen detaylı bilgiler toprak kirliliğini önleyecek metotların geliştirilmesine yardımcı olabileceği vurgulanmıştır. Çalışmanın amacına yönelik 20 toprak örneği Lativka Nehri kenarından 0-20 cm den alınmıştır. Cd, Pb, Zn AAS tekniği ile tespit edilmiştir. Toprağın değişik fraksiyonlarında elementlerin konsantrasyonları ortalama mg/kg olarak, değişebilir fraksiyonda Cd:6.71, Pb:19.4, Zn:300 mg/kg, organik bağlı fraksiyonda Cd:0.727, Pb:47.4, Zn:70.7 mg/kg, NaOH/$Na_4P_2O_7$ ekstraktında Cd:5.30, Pb:49.2, Zn:311.3 mg/kg Fulvik asit fraksiyonunda, Cd:0.657, Pb:40.9, Zn:66.1 mg/kg, hümik asit fraksiyonunda, Cd:0.110, Pb:6.5, Zn:4.58 mg/kg Kral suyu ekstraksiyonunda, Cd:26.86, Pb:2440, Zn:3142 mg/kg olarak verilmiştir.

Donisa ve ark. (2003), Hümik ve fulvik fraksiyonlar arasındaki metal dağılımını incelemek için bir metod öngörmüşlerdir. Toplam organometalik kompleksler 0.1 M $Na_4P_2O_7$ çözeltisine alınmıştır. Daha sonra H_2SO_4 ile pH:1.5'a getirilmiştir, Hümik asit fraksiyonu çökmüş geriye fulvik asit kompleksleri kalmış, Ağır metaller Pirofosfat ve Fulvik asit fraksiyonunda belirlenmiş, Hümik asit fraksiyonu ile ilgili ikisi arasındaki farkla tahmin edilmiş, Genellikle metallerle reaksiyona giren ana hümik fraksiyon fulvik asittir Ca hariç. Toprak türlerinde Hümik/fulvik dağılımı değişkenlik göstere bilir, 0.1 $Na_4P_2O_7$ pH=10'da yüksek ekstraksiyon ve kompleksleşme özelliğine sahip olduğu söylenmiş (Schnitzer ve Skinner 1968). AAS ile element konsantrasyonları

belirlenmiş, podzols, andosols, cambisols ve bazı diğer toprak çeşitleri 0.1 pirofosfat ile ekstrakte edilmiş pH:1.5 de HA çöktürülmüş ve santifrüjle FA ve pirofosfat fulvik asitten ayrılmış 2 ml kralsuyu eklenmiş organik maddenin ayrışması ve pirofosfatın ortofosfata dönüşümü için çift asit hidrolizi ile (4 M HCl, 0.5 M HF) slikanın kalmaması için daha sonra solisyon içersinde element analizleri yapılmış Aşağıda organometalik kompleksler ekstraksiyon şeması verilmiştir.



Organometalik Kompleksler Ekstraksiyon Şeması

Andosol(0-16 cm, %OC: 11.6)			**Podzol (4-12 cm, % OC: 2.42)**			**Cambisol (10-19 cm, % OC: 4.43)**		
T.E ppm	FA %	HA %	TE ppm	FA %	HA %	TE ppm	FA %	HA %
Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb	Pb
433.1	74	26	13.6	89	11	21.4	74	26
Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
0.40	88	12	0.05	50	50	0.07	77	23
Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn	Mn
53	69	31	2.4	50	50	160	83	17
Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe
7836	63	37	4565	28	72	7298	64	36
Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al	Al
9305	74	26	340	93	7	3527	84	16
Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca	Ca
48.6	53	47	118	29	71	90	28	72
Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg	Mg
188	87	13	81	91	9	214	65	35
K	K	K	K	K	K	K	K	K
189	81	19	76	74	26	219	42	58

TE: Sodyum pirofosfattan Toplam Ekstraksiyon fraksiyonu, HA:TE nin % hümik asit ekstraktı frakasiyonu, FA:TE nin % fulvik asit fraksiyonu.

Şekil Andosol, Podzol ve Cambisol Toplam Ekstraksiyondaki element konsantrasyonları ve HA, FA yüzde dağılımları

Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'nın 14 tarımsal ve 4 kentsel bölgesinin toprakları analiz edilmiş, elementler ve toprak özellikleri arasındaki ilişkiler istatistiksel olarak incelenmiştir. Bazı elementlerin (RV) referans değerleri şöyle bulunmuştur. Se:2.68, Cd:0.97, Pb:137, V:120, Fe:124472, Mn:2691, ve Ba:743 mg/kg olarak bulunmuştur. Örnekler 0.5 gr tartılarak 9 ml HNO_3, 1 ml H_2O_2, 3 ml HF 2 ml HCl ve 5 ml saf su (EPA 1996) metoduna göre mikrodalgada 20 dk. 200 ^oC'de yakılmış soğuduktan sonra 3 ml borik asit eklenmiş ve mikrodalga 5 dk. 170 ^oC'de çalıştırılmıştır. Se konsantrasyonu HG-AFS ile belirlenmiş diğer elementler konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir. Analitik validasyon için CMR44-050 NIST standart referans materyali kullanılmış, istatistiksel analizler SPSS 15.0 programı ile yapılmıştır. ANOVA ve Tukey testi yapılmış, pH:3.79-9.07, OM: % 0.12-21.7 olarak belirlenmiş. Doğal ve tarımsal topraklarda bazı element konsantrasyonlarının

min. ve max. değerleri mg/kg olarak şöyle verilmiş Doğal topraklarda Se:0.06-1.32 mg/kg arasında, Cd: n.d.-0.50 mg/kg arasında, Pb:4-106 mg/kg arasında, V:n.d.-120 mg/kg arasında, Fe:2034-50135 mg/kg arasında, Mn:57-998 mg/kg arasında, Ba:127-685 mg/kg arasında, Tarımsal topraklarda Se:0.16-1.51 mg/kg arasında, Cd:0.41-2.91 mg/kg arasında, Pb:5-1292 mg/kg arasında, V:34-107 mg/kg arasında, Fe:15010-44322 mg/kg arasında, Mn:218-940 mg/kg arasında, Ba:116-439 mg/kg arasında tespit edilmiştir. Tarımsal topraklarda elementlerin büyükten küçüğe dizilişi şöyle verilmiştir. Fe>Pb>Mn>Ba>V>Cd>Se şeklindedir. Ağır metal kontaminasyonlarının hem sanayi hemde kentsel faaliyetler sonucu olduğu ve insan etkisinin As, Cd, Pb kontaminasyonunu etkilediği söylenmiş korelasyon analizi sonucu bazı elementlerin kil ve toprak organik maddesi metal konsantrasyonunu toprak kompozisyonu tarafından kontrol edildiği ortaya çıkmıştır. OM ve Se, Cd, V, Fe, ve Mn arasında yüksek korelasyon olduğu görülmüş ayrıca kil ile Cd, V, Fe, ve Mn arasında da yüksek korelasyon olduğu bildirilmiştir. Bu etkinin genellikle metal, kil ve hümik maddeler arasındaki stabilizasyonunu desteklediği bildirilmiştir. OM ve kil mineralleri arasında bir fonksiyon olduğu söylenmiştir. Bu da toprağın ekolojik sistem için önemli bir faktör olduğu ve çevresel kaliteyi belirleyen bir unsur olduğunu göstermiştir.

Şahin (2012), Erzurum-Kars çernozyum toprak çeşidinde hümik maddeler araştırılmıştır. Hümik maddelerin yaklaşık olarak %50 hümin, %40 Hümik asit ve %10 fulvik asitten oluştuğu sanıldığı söylenmiş (Karakaya 2010). Aynı kaynaktan elde edilen hümik maddeler arasında farklılıkların bulunduğu söylenmiştir. Buna ek olarak farklı coğrafya ve iklim tiplerinden elde edilen hümik maddeler arasında benzerlikler bulunabildiği söylenmiştir. Dünyanın her yerindeki hümik maddeler elementsel yapıları fark edilir bir şekilde benzer olduğu söylenmiştir. Bütün materyaller arasında önemli bileşimsel farklılıklar bulunmamaktadır ve aynı tip reaksiyonları ve etkileşimleri gösterdikleri söylenmiştir (Akıncı 2011). Hümik madde Yazıcı (2010)'e göre ekstrakte edilmiş, toprak pH:7.05, 10 g toprak 30 ml su 20 dk. çalkalandıktan sonra okuma yapılmış, hümin miktarı: %49.8, hümik asit miktarı: %29.3, HA/FA: 2.93/2.09 olarak saptanmıştır.

Rivero ve ark. (1998), Venezuella'nın bazı yüzey topraklarından (0-10 cm) hümik asitler elde edilmiş ve element karekterizasyonu için FTIR ve ESR (elektron spin

rezonans) spektrometresi kullanılmıştır. Hümik asilerin ekstraksiyonu Schinitzer (1982)'e göre yapılmış, 0.1 M NaOH ve N_2 atmosferi altında 10:1 çözelti/numune karıştırılarak 24 saat çalkalandıktan sonra HCl ile pH: 1 olacak şekilde asitlendirilmiş elde edilen hümik asit tekrar 0.1 M NaOH ile tekrar çözülmüş 0.3 M HF ve 0.1 M HCl ile dializ edildikten sonra karekterizasyon yapılmıştır. Organik serbest radikaller ESR ile belirlenmiştir.

Halim ve ark. (2003), Ağır metallerle kontamine olmuş topraklarda hümik asit ile fitoremediation potansiyeli incelenmiş kontrol grubu ve HA uygulanmış topraklara 0, 10, 20, 40 ppm Pb ve Cd uygulanmış 1 ay ve 2 ay oda şartlarında bekletilmiş, daha sonra DTPA ile 1 M HNO_3 ve % 2.5 asetik asit ile ekstrakte edilmiş ve ekstraktlar FAAS ile iki tekrarlamalı olarak element konsantrasyonları tayin edilmiştir. Ağır metallerle kirlenmiş toprakların HA ile fitoremedyasyonu rolünü doğrulayan sonuçlar elde edildiği ve cesaretlendirici rol üstlendiği görülmüştür.

De La Rosa ve ark. (2011), Bu çalışmada İberi kıyı alanı son sedimentinde bazı ağır metaller tayin edilmiştir, ayrıca sedimentten elde edilen HA'in içerdiği metal konsantrasyonları ICP-OES ile tayin edilmiş. Bu sayade HA'in elementlere ne kadar bağlandığı tahmin edilmiştir. HA standart metoda göre 0.1 NaOH ile ekstrakte edilmiş ve 6 M HCl ile pH:2 'ye ayarlanmış hümik asitler saflaştırılmıştır. Bazı elementlerin sediment ve HA içerikleri min. ve max. değerleri mg/kg olarak şöyle verilmiştir. Sedimentte Pb:34.4-454, As:38.3-517, Mn:174-643 mg/kg arasında, HA içersinde, Pb:13.7-43.5, As:11.6-47.8, Mn:7.7-96.6 mg/kg arasında tespit edilmiştir.

Tokay ve Yaşar (2008), Zeytinde bulunan Zn miktarında topraktaki hümik asit miktarı ve tayininde oldukça önemli olduğu söylenmiş. Çünkü hümik asitlerin besin tutma özelliğine sahip oldukları söylenmiştir. Ayvalık ve Küçükkuyu yörelerinden alınan toprak numunelerindeki hümik asit miktarları gravimetrik olarak belirlenmiştir. Çinko AAS ile ölçülmüştür. Hümik asit 0.1 M NaOH ile 10:1 çözelti/numune olacak şekilde çalkalayıcıda 20 saat çalkalanmış ve dekantasyonla alınan ekstrakt 6 M HCl ile pH:2'ye ayarlanmış ve hümik asitler çöktürülmüştür. Mavi bant süzgeç kağıdıyla süzülen hümik asitler kurutularak tartılmıştır. Küçükkuyu'dan alınan toprağın HA değeri % 0.39 iken, Burhaniye'den alınan toprağın değeri % 1.23 olarak bulunmuştur.

Jia ve ark. (2010), Çin'in Yucheng Şehri'ndeki 86 toprak örneğinde pH, OM, KDK ve bazı eser element analizleri yapılmıştır. Örnekler 0-20 cm'den alınmış total elementler HNO_3-$HClO_4$-HF ile çözünürleştirildikten sonra ICP-OES ile konsantrasyonları tayin edilmiştir. Metodun doğruluğu için GBW07405(GSS-5) standart referans maddesi kullanılmıştır. İstatistiksel analizler SPSS 16.0 programı ile yapılmıştır. Verilerin normalliğini kontrol amaçlı olarak 1-Sample K-S (Kolmogorov-Smirnov) testi uygulanmış, korelasyon, ANOVA, PCA ve MANOVA analizleri yapılmıştır. Topraklarda pH:7.52-9.17, KDK:43-250 cmol/kg, OM: % 6.54-41.47, alınabilir P:5.49-25.9 mg/kg arasında, P:767-1944 mg/kg arasında, As:6.87-23.2 mg/kg arasında, Cd:0.10-0.38 mg/kg arasında, Pb:17.9-32.28 mg/kg arasında bulunmuştur. Korelasyon analizinde KDK ile As, Pb, Fe, ve Al arasında pozitif korelasyon ($P<0.01$) önemli bulunmuştur. Al ile As, Pb, P ve Fe ile önemli ($P<0.01$) pozitif korelasyon bulunmuş, Fe ile As, Cd, Pb arasında önemli ($P<0.01$) pozitif korelasyon bulunmuş, Cd ile OM, As arasında pozitif önemli ($P<0.01$) korelasyon bulunmuş, toprak ile sulama suyu arasında herhangi bir kontaminasyonun olmadığı bildirilmiştir.

Mamat ve ark. (2014), Çin'nin Yanqi Havza'sından 469 yüzey toprağı toplanmış ve bazı eser elementler yönünden incelenmiştir. Tarla kullanım tipi ile metal dağılımı arasında bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 19.0 programına göre yapılmıştır. Çok değişkenli istatistiksel analizler PCA, CA, ANOVA ve korelasyon analizleri yapılmıştır. PCA analizinde faktör1'de Mn'nin, faktör3'te As'nin doğal jeolojik orjinli olduğu faktör2'de ise Cd ve Pb nin sanayi, tarım ve taşımacılıktan etkilendiği bildirilmiş. Arazi kullanımı Cd birikimini etkilemiştir. Bazı elementlerin min. ve max. değerleri mg/kg olarak şöyle bulunmuştur. As:1.81-10.89 mg/kg arasında, Cd:0.02-4.79 mg/kg arasında, Pb:11.24-69.75 mg/kg arasında, Mn:112-1086 mg/kg arasında bulunmuştur. CV değerleri As:%27.54, Cd:%199.85, Pb:22.49, Mn:23.89 olarak verilmiştir. National Standarılarına göre As:25, Cd:0.6, Pb:350 mg/kg olarak verilmiştir. Arazi kullanımına bağlı olarak metal birikimi tarım arazilerinde (171 adet) As:1.83-9.75 mg/kg arasında, Cd:0.02-0.35 mg/kg arasında, Mn:138-1086 mg/kg arasında, Pb:11.24-65.54 mg/kg arasında bulunmuştur. PCA ve CA metotlarının ağır metal kaynaklarını belirlemede oldukça etkili oldukları belirtilmiştir.

Tarhan (2011), Bazı biyokimyasal hümik maddelerin eldesi için çeşitli metotlar denenmiş ve en yüksek hümik madde verimi HNO_3 ön yükseltgemeli KOH ektraksiyon metodundan elde edilmiştir. Leonarditten elde dilen HM verimi KOH+HNO_3, 6 N HNO_3, 1 M KOH ile % 94.7 verim elde edilmiştir. Deniz yosunundan % 30.2, cibre numunesinden %26.4, Toprak numunesinden %22.3, çay atığından %21.5, linyit numunesinden % 16 HM elde edilmiştir.

Burlakous ve ark. (2013), Ağır metallerle kontamine olmuş topraklarda HM'le remediation yapılmasını değerlendirmiştir. Metallerin HM ile kompleks yapması toprağın çeşidi, metalin tipi, ve hümik asit konsantrasyonuna bağlıdır demiştir. Çalışmada bakır ve kurşunun HM 'le iyi bir şekilde remediation verdiği söylenmiştir. Element analizleri AAS ile yapılmıştır.

Toth ve ark. (2016), Çalışmada 27 Avrupa Ülkesinde LUCAS anketine göre 2009-2012 yılları arasında 22000 toprak örneği alınmış ve ağır metal analizleri yapılmıştır. Toprak örnekleri kral suyu mikrodalga yakma işlemi ve diğer bazı yöntemlere göre yapılmış olup element konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiştir. Çalışmaya göre Avrupa topraklarının büyük bir bölümünün gıda sağlığı ve üretimi için güvenli olduğu sonucuna varılmıştır. MEF (2007)'e göre bazı elementlerin eşik, alt ve üst klavuz değerleri aşağıda verilmiştir.

	Sb(mg/kg)	As(mg/kg)	Cd(mg/kg)	Pb(mg/kg)	V(mg/kg)
Eşik değer	2	5	1	60	100
Alt klavuz değer	10	50	10	200	150
Üst klavuz değer	50	100	20	750	250

(MEF 2007)

Bazı elementlerin min. ve max. konsantrasyon değerleri

İsim	Min(mg/kg)	Max (mg/kg)
Cd	**0.02**	**3.17**
As	**0.46**	**252.53**
Mn	**9.62**	**2285.23**
Pb	**1.63**	**151.12**
Sb	**0.01**	**10.91**

Esmaili ve ark. (2014), Bu çalışmada İran'ın İsfahan Şehrindeki 105 adet tarımsal toprak örneği ve 40 adet sanayi bölgesine ait toprakların ağır metal içerikleri (Al, Cd, Mn, Pb, Ni, Co, Cr, Fe, Cu, Zn) ve bazı fizikokimyasal özellikleri tespit edilmiş, sonuç verileri median absolute deviation (MAD) metodu ile değerlendirilmiştir. Korelasyon katsayısına dayalı faktör analizi birincil kaynak olarak Fe, Al 'nin geogenik orjinli olduğu buna karşın Pb, Cd' nin ise anthropogenic yani insan faaliyetleri kaynaklı olduğunu ortaya koymuştur. Metal konsantrasyonları toprak numunelerinin 4 asit karışımı ile (HF-HCl-HNO_3-$HClO_4$) EPA standart metoduna göre (EPA-3052 1996) çözünürleştirme işlemi yapıldıktan sonra ICP-MS tekniği ile element konsantrasyonları tespit edilmiş, analitik geri kazanım %90 ile %110 arasında bulunmuştur. Dedeksiyon limiti altındaki konsantrasyonlar o element için DL yarısı olarak alınmıştır ve istatistiksel analizler yapılmış, toprak özellikleri ve element konsantrasyonları arasındaki ilişki two-paired korelasyon analizi ve faktör analizi yapılarak incelenmiştir. Elementler arasındaki ilişkiler ağır metal kaynakları hakkındaki bilgiyi ve yolları göstermeye yardıncı olmuştur (Dragovic ve ark. 2008, Goovaerts 2001). Faktör analizi çeşitli türler arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için ve ağır metal orjinlerini daha iyi anlamak için yapılmış buna göre tarımsal topraklarda pH: 7.39-8.62, EC:0.26-13.89 ds/m, OM.: %1-6.6 arasında KDK:1.6-34.3 cmol/kg arasında, Al:38000-69000 mg/kg arasında, Fe :12000-77000 mg/kg arasında Mn:328-1866 mg/kg arasında Pb:7.2-319 mg/kg arasında, Cd:0.11-8.68 mg/kg arasında bulunmuştur. Fizikokimyasal özellikler, tarımsal topraklar ve background (arka plan) sonuçları arasında önemli bir fark bulunmamıştır (OM ve EC hariç) fakat bazı tarım topraklarındaki ağır metal konsantrasyonları background değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Teng ve ark. (2010), Çin'in Dexing Bölgesi'nde yapılan bu çalışmada tarımsal ve tarımsal olmayan 874 toprak numunesinde 17 eser element konsantrasyonları (Al, As, Ca, Cd, Hg, Mo, Cr, Zn, Cu, Mn, Ti, Pb, Fe, K, Si, Mg, Na) çeşitli analitik metotlar kullanılarak tespit edilmiş, sonuçların değerlendirilmesi için (MAD) metodu uygulanmış, tarımsal toprakların element konsantrasyonlarının median değeri tarımsal olmayanlarınkine benzer bulunmuştur. 437 tarımsal toprak Aralık 2003-Nisan 2004'e kadar toplanmış 0-15 cm'den örnekler toplanmıştır. İstatistiksel analizler CA(Cluster Analysis), SPSS 11.0(Statistical Package for the Social Sciences) programına göre ağırlıklı oratalamaya bağlı olarak gruplar arasındaki bağı bulmak için uygulanmış,

korelasyon analizi yakın ilişkili elementler arasındaki katsayıyı belirlemek için kullanılmıştır. Tarımsal topraklarda As:1.8-182 mg/kg arasında, Cd: 0.04-8.33 mg/kg arasında, Mn: 88-1382 mg/kg arasında, Pb: 16-1312 mg/kg arasında, Al_2O_3:% 7.3-20.65 arasında, Fe_2O_3:% 1.57-9.64 arasında bulunmuştur. Al, As, Cd, Hg, Mo, Cr, Zn, Cu, Mn, Ti, Pb, Fe, Ca, K, Si, Mg ve Na tarımsal topraklarda üç gruba ayrılmıştır. Birinci grup, As ve Hg, ikinci grup Cu, Mo, Cd, Zn, ve Pb üçüncü grup Cr, Fe, Al, K, Na, Mg, Ti ve Mn olarak ayrılmıştır.

Peinado ve ark. (2010), İspanya'da maden bölgelerindeki kirlenmiş tarımsal arazilerde As, Pb, Zn, Cu element konsantrasyonlarına bakılmış metot olarak PXRF kullanılmıştır. Metodun güvenliği ve kalite kontrol için SRM (Standart Referans Madde) kullanılmıştır. 40 örnek 0-10 cm derinlikten alınmış ve yerleri GPS ile belirlenmiştir. İstatistiksel analizler için SPSS 15.0 programı kullanılmıştır verilerin normal dağılımı için K-S analizi yapılmış ve bütün verilerin normal dağılmadığı belirlenmiş ($P<0.05$). Kümelenme analizi için A Hierarchical Cluster Analizi (HCA) analizi yapılmıştır. Elementlerden As:25.28-504.45 mg/kg arasında, Pb: 35.99- 2744.32 mg/kg arasında bulunmuştur.

Wei ve Yang (2010), Bu çalışmada Çin'in Pekin Şehri'ndeki şehir toprağı ve tarımsal topraklardaki potansiyel toksik element konsantrasyonları (As, Cd Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg) çeşitli analitik yöntemlerle tespit edilmiştir. Örnekler 10 ya da 20 cm'den alınmıştır. Çözünürleştirme için HF, $HClO_4$, HNO_3, H_2O_2, kralsuyu gibi asit karışımları kullanılmıştır. ICP-MS, ICP-OES, CV-AAS, AAS, XFS, XRF yöntemleri ile tespit edilmiştir. Pb:17.11-77.27 mg/kg arasında, Cd:0.12-2.57 mg/kg arasında, As:6.16-14.89 mg/kg arasında bulunmuştur. Maksimum kabul edilebilir toksik element konsantrasyonu Pb:300, Cd:0.3, As: 30 mg/kg olarak verilmiştir. Burada kentsel topraklardaki metal konsantrasyonları PTE-MPC konsantrasyonlarından daha düşüktür fakat tarımsal topraklardaki As ve Cd değerleri PTE-MPC değerlerinden daha yüksek çıkmıştır.

Kelepertzis (2014), Yunanistan'ın Argolida Havzası'nda bulunan 134 tarımsal toprak örneği ve 8 tarımsal olmayan toprak örneklerinde As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Cr, ve Fe elementlerinin konsantrasyonları Kralsuyu ile 0.5 g toprak örneği 95 ^oC de çözünürleştirilerek ICP-MS ile tespit edilmiştir (Fachchinelli ve ark. 2001, Mico ve

ark. 2006, Rodriguez Martin ve ark. 2013). Avrupa'da bu yönteme göre çok çözünürleştirme işlemi yapılmıştır. Acme Analitikal Laboratuvarı analizlerin kesinliği ve doğruluğunu %90-110 arasında bulmuştur. İstatistiksel Analizler SPSS 20.0 paket programına göre yapılmıştır. Temel İstatistiksel analizler yapılmış PCA (Principal Component Analysis) ve CA (Cluster Analysis) metaller arasındaki yaygın ilişki ve orjinlerini tanımlamak için kullanılmıştır (Lu ve ark. 2012, Zhang 2006). PCA sonuçları hypothetical kimyasal element kaynaklarına göre yorumlanmıştır (Peris ve ark. 2008, Yuan ve ark. 2013). Hierarchical CA Ward metoduna göre yapılmıştır (Cai ve ark. 2012, Chen ve ark. 2012, Franco-Uria ve ark. 2009, Mico ve ark. 2006, Xia ve ark. 2011). Sonuçlar özet şeklinde dendogramla gösterilmiştir. K-S normallik analizi testi yapılmış ($p>0.05$) olduğu için sonuçların normal olduğu kabul edilmiştir. Tarımsal topraklardaki Pb:3.17-48.49 mg/kg arasında, Mn:267-3495 mg/kg arasında, As:2.7-12.8 mg/kg arasında, Cd:0.07-6.1 mg/kg arasında, Fe:12800-40500 mg/kg arasında, K: 600-7400 mg/kg arasında, P:180-15150 mg/kg arasında bulunmuştur. Bunun yanında tarımsal olmayan 8 toprakta ise Pb:8.26-24.08 mg/kg arasında, Mn:313-1025 mg/kg arasında, As:3.9-8.9 mg/kg arasında, Cd:0.14-0.27 mg/kg arasında, Fe: 20500-47000 mg/kg arasında K:1200-4300 mg/kg arasında, P: 180-730 mg/kg arasında bulunmuştur. CCME'e (2007) göre Pb: 70, As:12, Cd:1.4 mg/kg eşik değerlerdir. Alman hedef değerleri ise Pb:85, As:29, Cd:0.8 mg/kg, Alman müdahele değerleri ise Pb:530, As: 55, Cd: 12 mg/kg olarak verilmiştir. CA analizinde 2 önemli grup tanımlanmış, jeokimyasal çalışma alanında 1. Grup Ni, Cr, Co, Fe ve Mn, 2. Grup ise Pb, As, Zn, P, Cd, K, ve Cu olduğu açıklanmıştır. Cu, Zn, Cd, Pb, As, gibi elementleri tarımsal topraklarda birikmesinin nedeni olarak anthropogenic ajanların çokluğundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Bunların başında kontrolsüz kullanılan kimyasal gübreler, pestisitler, fungusitler olduğu söylenmiştir.

Senn ve Kingman'e (1973) göre, Hümik asit, toprakta organik madde miktarını artırır. Makro ve mikro besin elementleri takviyesi yaparak, bitki kök bölgesinden uzaklaşmasını engeller. Toprağa uygulanan bitki besin maddelerini (N, P, K, Mg, Ca, Zn, Fe, Cu, Mn, B vb.) alınabilir şekle dönüştürerek, alınımını en yüksek düzeye çıkartır. Toprağın pH'ını düzenleyerek asidik ve bazik toprakları nötr seviyesine getirir denilmiştir.

Nicholson ve ark. (2003), Bu çalışmada İngiltere ve Galler'de 2000 yılında tarımsal topraklara ağır metal girişi incelenmiştir. Bunlar atmosferde birikme, atık çamur, hayvan gübresi, kimyasal gübreler, kireç, tarım ilaçları, sulama suyu, sanayi atıkları ve kompost olarak söylenmiştir. En çok metal girişinin ise atmosferik çökelme ile olduğu söylenmiştir. Hayvan gübresi ve atık çamur diğer önemli sebeplerdendir denilmiştir. Ağır metal birikimleri (g/ha/yıl) olarak İngiltere ve Galler'de ortalama Pb: 54, Cd: 1.9, As:3.1 olarak, Avusturya'da Pb:8.5, Cd:2.7, Belçika'da Pb:24, Cd:<0.1, Danimarka'da Pb:10.4, Cd:0.3, As:1.1, Finlandiya'da Pb:5.7, Cd: 0.2, As:0.7, Almanya'da Pb:57.2, Cd:2.5, Macaristan'da Pb:101.9, Cd:9.9, İrlanda'da Pb:13.3, Cd: 0.6, İtalya'da Pb:58.1, Cd:3.3, Norveç'te Pb:16.1, Cd:0.6, Polonya'da Pb: 100, Cd:2 , İsveç'te Pb:6.3, Cd:0.8, İsviçre'de Pb:28, Cd:0.8 Hollanda'da Pb:47 , Cd:1.3, As:3.2, Avrupa ortalaması, Pb:38, Cd:1.9, As:2 olarak verilmiştir (Alloway ve ark. 2000, Eckel ve ark. 2001).

Belon ve ark. (2012), Bu çalışmada Fransa'da tarımsal topraklara As, Cd, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Zn gibi ağır metallerin girişlerinin envanteri yapılmıştır. Altı ana kaynaktan girişler belirlenmiştir bunlar, pestisitler, atık çamur, hayvan gübresi, atmosferik çökelme, kimyasal gübreler, kompost ve kireç materyali olarak belirlenmiştir. Eser element girişleri büyükten küçüğe Zn≥ Cu≥ Cr> Pb> Ni> As=Mo> Se>Cd>Hg şeklinde olmuştur. Hayvan gübresi, kimyasal gübre ve pestisitler diğer kaynaklara göre daha çok etkiliyken, bulunan değerler global literatüre yakın ve atmosferik çökelmenin diğer sanayileşmiş ülkelerinkinden (Çin, İngiltere) daha düşük değere sahip olduğu söylenmiştir. Ağır metallerin toprağa girişlerinin bölgeden bölgeye yapılan tarımsal aktivitelere bağlı olarak değişmekte olduğu söylenmiştir. Çin'de elementlerin toprağa girişleri büyükten küçüğe doğru şöyle sıralanmıştır Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>As>Cd>Hg şeklindedir. Fransa'da yıllık hektar başına gram olarak (g/ha/y) ortalama olarak Pb:696, As:134, Cd:54, Se:89 bulunduğu söylenmiştir.

Luo ve ark. (2009), Bu çalışmada eser elementlerin toprağa girişleri envanterlenmiştir. Bunların bazıları atmosferik çökelme, hayvan gübresi, kimyasal gübreler, kimyasal bitki ilaçları, atık çamur olduğu söylenmiştir. Buna göre atmosferik çökelme %43-85 oranında total As, Cr, Hg, Ni ve Pb girişlerini etkilediği, hayvan gübresi yaklaşık olarak %55, 69,51 total Cd, Cu, ve Zn girişlerini göstermektedir.

Çin'de bazı elementlerin (mg/m^2/yıl) olarak birikimleri As:0.04-11.7 arasında, Cd:0.04-2.5 arasında, Pb:0.51-75-6 arasında olduğu bildirilmiştir. Tokyo'da As:2.9, Cd:0.39, Pb:9.9 olarak verilmiştir, Yeni Zellanda'da Cd:0.02, Pb:2.3 olarak verilmiştir.

Mico ve ark. (2006), İspanya'nın Alicante İline ait 54 tarımsal toprağın eser element (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, ve Zn) konsantrasyonlarına bakılmış örnekler kralsuyu ile çözünürleştirildikten sonra AAS yöntemine göre okumalar yapılmıştır. İstatistiksel analizler SPSS 12.0 ile yapılmıştır. Çok değişkenli istatistiksel analizler PCA ve CA metotları sonuçlara uygulanarak elementlerin Hypothetical kaynaklar (lithogenic, anthropogenic ya da karışık) hakkında fikir sahibi olunmuştur. CA metodunda sonuçlar dendogram şeklinde gösterilmiş. K-S analizi sonuçların normalliği için uygulanmıştır (pH, EC, ve kum hariç). Bazı fizikokimyasal özellikler ve element içerikleri şöyle bulunmuştur. pH:7.8-9.1, EC:0.1-4.9 ds/m, OM. 0.8-3.3 (%), KDK: 8.1-25.1 cmol/kg, kum:% 2-45, Silt:% 14-63, kil:%8-56, Cd: 0.10-0.88 mg/kg arasında, Fe:6588-19807 mg/kg arasında, Mn: 133-406 mg/kg arasında Pb:6.8-101.3 mg/kg arasında bulunmuştur. Elementlerin ortalama değerlerine göre büyükten küçüğe doğru sıralanması Fe>Mn>Zn>Cr>Pb>Cu>Ni>Co>Cd şeklinde olmuştur. PCA, CA ve korelasyon matriksi uygulanmış, normal dağılımda Pearson, normal olmayan dağılımda ise Spearman katsayısı kullanılmış. PCA analizine göre PC1:Co, Cr, Fe, Mn, Ni, ve Zn' nin topraklara girişi toprağın ana kayasından kaynaklı olduğu, PC2: Cu ve Pb'nin anthropogenic kaynaklı olduğu, PC3: Cd'nin atmosferik çökelme ve kimyasal gübrelerden ya da sanayi atıklarından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Xinyong ve ark. (2009), Çin'in Xuzhou kentinde bazı tarımsal toprakların selenyum kirliliği incelenmiş, selenyumun backgroundu toprak profilinde 0.08 mg/kg, selenyumun tarımsal topraklardaki ve sulama suyundaki konsantrasyonları sırasıyla 0.21-4.08 mg/kg arasında, 0.002-0.29 mg/L arasında olduğu söylenmiştir. Selenyumun topraklarda birikmesi daha çok insan faaliyetleri sonucu olduğu savunulmuş. Çalışmada 70 toprak örneği çalışılmış örneklerin çözünürleştirilmesinde HF-HNO_3-$HClO_4$ asit karışımları kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçümleri Hidrür sistemli Atomik Floresans Spektrometresinde yapılmıştır. Metodun doğruluğu için (GBW-07402) SRM maddesi kullanılmıştır, (%94-102) arasında doğruluk elde edilmiştir. İstatistiksel analizlerde SPSS 10.0 programı kullanılmıştır.

Li ve ark. (2008), Bu çalışmada Çin'in Güneybatısında 24 yüzeysel toprak örneğinin analizleri yapılmış çözünürleştirme işlemi için HNO_3-HF-$HClO_4$ asit karışımları kullanılmış ve Cr, V, Mn, Al, Fe, ICP-AES ile, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sc, ve Zn ICP-MS ile As, ve Sb ise Hidrür Sistemli Atomik Floresans Spektromesiyle yapılmıştır. Çalışma alanındaki bazı element konsantrasyonları ve fizikokimyasal bazı özelliklerin sonuçları şöyle verilmiştir pH:4.7-7.8 arasında OM: % 5.1-11.7 arasında, Mn: 641-1890 mg/kg arasında, Al_2O_3:%13.1-19.8 arasında, Fe_2O_3: %7.8-15.6 arasında, As:2.2-71.7 mg/kg arasında, Cd:0.1-75.4 mg/kg arasında, Pb:13-2485 mg/kg arasında, Sb:0.3-25.3 mg/kg arasında, V:241-512 mg/kg arasında verilmiştir.

Maleku ve ark. (2005), Etiyopya'nın Tinishu Akaki Nehri ile sulanmış bazı tarımsal toprakların Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin kralsuyu ve mikrodalga işlemleri kullanılarak çözünürleştirme işlemleri yapılmıştır 1. İşlemde 6:2 ml HCl-HNO_3, 2. İşlemde 1:5 ml $HClO_4$-HNO_3, 3. İşlemde 6:2:2:2 ml HCl-HNO_3-HF-H_3BO_3 asit karışımları kullanılmıştır. Validasyon için CRM142 light sandy soil ve CRM143 over fertilized soil Standart Referans Materyalleri kullanılmıştır. kralsuyu+mikrodalga yakma işlemi en hızlı, en güvenli ve en doğru sonuçları verdiği savunulmuştur, geri kazanım % 91-110 arasında bulunmuştur. Mikrodalga prosesi çok büyük avantajlar sağlamakta kontaminasyonların azaltılması, kesinlik ve doğruluk için uygun, hızlı ve güvenli olduğu sonucuna varılmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle verilmiştir. Cd:1±0.3 mg/kg, Mn:7746±63, Pb:81±20 mg/kg olarak verilmiştir.

Bakırcıoğlu (2009), Çevre üzerine insan kaynaklı (antropojenik) eser element kontaminasyonu özellikle atmosferik kirlenme, gübreler, pestisitler ve atıklarla toprağa geçen eser elementlerin çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile ekstrakte edildikten sonra ICP-OES ile içerikleri tayin edilmiştir. Toprakta total element tayini mikrodalga kralsuyunda çözünürleştirme işlemi ile yapılmıştır.

Manz ve ark. (1999), Almanya'nın Leipzig-Halle-Bitterfeld bölgesindeki 14 alanda ağır metallerin tarımsal topraklardaki miktarı tespit edilmiştir. Topraklar kral suyu ile çözünürleştirildikten sonra ICP-AES ile element konsantrasyonları tayin edilmiştir. Toprakların genellikle alkali olduğu görülmüş ve Almanya'nın bu bölgelerindeki ağır metal kirliliği diğer bölgelere benzer bulunmuştur. Bazı metallerin

konsantrasyon aralığı şu şekilde bulunmuştur. V:26-89 mg/kg arasında, As:2-14 mg/kg arasında, Cd:<0.1-2.1 mg/kg arasında, Ba:189-573 mg/kg arasında, Pb:22-152 mg/kg arasında bulunmuştur. Alman müdahele sınırları şöyle verilmiştir, As:29-551, Cd:0.8-12, Ba:200-625, Pb:85-530 mg/kg arasında verilmiştir.

Singh ve ark. (2011), G.B. Plant Tarım ve Teknoloji Üniversitesi, Tarai Bölgesi Hindistan'da bazı tarımsal toprakların eser element analizleri Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis (EDXRF) yöntemi ile yapılmış elementler arasındaki ilşki Pearson korelasyon katsayısı kullanılarak değerlendirilmiştir. Bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle verilmiş Mg:6653-8929 mg/kg arasında, Al:72925-98941 mg/kg arasında, K:6760-8869 mg/kg arasında, Ca: 2292-3344 mg/kg arasında, V:105-128 mg/kg arasında, Mn:436-543 mg/kg arasında, Fe:53385-64746 mg/kg arasında, Pb:21.38-27.53 mg/kg arasında bulunmuştur.

Rodriguez-İruretagoiena (2015), Santa Katariana (Brezilya) 'da bulunan kömür santrali çevresindeki tarım arazilerinde tehlike oluşturan elementlerin analizi yapılmış PCA istatistik analizi ve korelasyon analizi sonucunda yorumlamalar yapılmıştır.41 örnek alınmış örnekler EPA 3051A metoduna göre mikrodalga çözme işlemi uygulanmış, 0.5 g örnek tartılmış ve 9:3 ml HNO_3/HCl asit karışımı kullanılmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyon değerleri şöyle bulunmuş, As:15-0.10 mg/kg arasında, Fe:68700-550 mg/kg arasında Mn:1240-16 mg/kg arasında, Pb:61-3 mg/kg arasında, V:225-2.5 mg/kg arasında, Zn:280-12 mg/kg arsında, Sb:0.7 mg/kg, Se:13 mg/kg, Sn:6 mg/kg, Ba:270 mg/kg arasında bulunmuştur.

Sun ve ark. (2013), Çin'in Kuzeydoğu'sundaki Songnen Plain bölgesindeki tarım arazilerinin Jeokimyasal değerlendirmesi yapılmıştır. 2400 toprak örneği 0-20 cm derinlikten alınmış ve Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, As, B, Cd, Co, Cr, Cu, F, Hg, I, Mo, Mn, N, Ni, P, Pb, Se, S, ve Zn elementlerinin konsantrasyonuna ICP-MS, ICP-OES, AFS gibi tekniklerle bakılmış, örnekler HF-HNO_3-$HClO_4$ asit karışımları ile mikrodalga İSO 11466 prosedürüne göre yapılmıştır (Xia ve ark. 2011). Metotların doğruluğu GBW-07401-GBW(E) 070043 Standart Referans Maddeleri kullanılarak değerlendirilmiş ve analizler sonucunda elementlerin geri kazanımları %91-110 arasında bulunmuştur. Ayrıca pH, KDK, ve OC (organik karbon) analizleri yapılmıştır. İstatistiksel analizler SPSS 15.0 programına göre yorumlanmıştır. Bazı elementlerin min. ve max. değerleri

şöyle bulunmuştur. As:1.6- 39.8 mg/kg arasında, Cd:0.01-1.5 mg/kg arasında, Pb:16.3-55.7 mg/kg arasında, Se: 0.07-0.85 mg/kg arasında, N:907-2635 mg/kg arasında, Mn:137-3562 mg/kg arasında, P:161-5831 mg/kg arasında, Fe:16600-95700 mg/kg arasında, K:17200-36300 mg/kg arasında, Na:6900-31700 mg/kg arasında, Ca:7000-161200 mg/kg arasında, Mg:3500-24000 mg/kg arasında bulunmuştur. Çin'in background değerleri şöyle verilmiştir As:9.2, Cd:0.09, Pb: 23.6, Se:0.29, N: 1553, Mn: 585, Fe: 42500, K:22600, Na:15000, Ca:13000, Mg:12300 mg/kg olarak verilmiştir. PCA analizi sonucunda iki ana kaynak belirlenmiş 1.si B, Cr, Cu, Mg, Ni, Zn'in atmosferik kirlenme ve hayvan gübresi 2.si Ca, F, Cd, Hg, Se, ve P'nin kimyasal gübre ve kireçleme materyalinden kaynaklandığı bildirilmiştir.

Li ve ark. (2012), Çin'in Pearl Irmağı kenarındaki 52 tarımsal toprağın ve orada yetişen hububatların element analizleri yapılmış toprakların oldukça kontamine oldukları görülmüştür. Cd:0.099-3.778 mg/kg, Pb:14.3-103.2 mg/kg arasında, Total C: %0.95-2.12 arasında, KDK:10.11-16.47 cmol/kg arasında, pH:4.57-7.28 arasında bulunmuştur. İstatistiksel analizler SPSS 17.0 kullanılarak yorumlanmıştır.

Yu ve ark. (2008), Çin'in Gansu İline bağlı 60 tarımsal arazide kurak ve sulanmış tarım topraklarının Cu, Pb, Cr, Hg, ve As elementlerinin içeriklerine bakılmıştır. ICP-MS tekniği uygulanmıştır. İstatistiksel analizler SPSS 10.0 programı ile yapılmıştır. PCA nalizine göre sulanmış topraklarda insan faktörü ile kimyasal yapıya etki edildiği görülmüştür. Kurak topraklarda Pb:23.30, As:8.80 mg/kg, sulak topraklarda ise Pb:21.44, As:11.05 mg/kg olarak bulunmuştur.

Wong ve ark. (2002), Çin'in Pearl Nehri deltasındaki tahıl, çeltik ve doğal topraklardaki Co, Pb, Cu, Cd, Zn, Mn gibi ağır metal kirlenmesi incelenmiştir. 38 tahıl toprağı, 16 çeltik ve 18 doğal toprakları Li ve Thornton (1993)'a göre toplanmıştır. Yaklaşık 0.250 g toprak örneği pyrex tüplere tartıldıktan sonra konsantre nitrik asitten 4 ml ve 1 ml konsantre $HClO_4$ eklenmiş alüminyum blok içersinde 50 ^{o}C'de 3 saat, 150 ^{o}C'de 3 saat, 190 ^{o}C'de 18 saat ısıtılmış tamamı kuruyuncaya kadar daha sonra %5'lik nitrik asit çözeltisi ile 60 ^{o}C 'de 1 saat ısıtıldıktan sonra soğuyan karışım 3500 rpm'de 10 dk. santifrüjlenmiş daha sonra element analizleri ICP-AES ile ölçülmüştür. Metodun doğruluğu için NIST SRM 2709 standart referans materyali kullanılmıştır, geri kazanım olarak %85-105 arasında doğruluk bulunmuştur. Tahıl topraklarında Cd:n.d-1.47 mg/kg

arasında, Pb:10.1-180 mg/kg arasında bulunmuş, Çeltik topraklarında Cd:n.d.-0.90 mg/kg arasında, Pb:15.9-49.9 mg/kg arasında bulunmuştur. Doğal topraklarda ise Cd:n.d.-1.76 mg/kg arasında, Pb:3.55-78.6 mg/kg arasında bulunmuştur.

Abollino ve ark. (2002), İtalya'nın Piedmont bölgesindeki tarımsal topraklardaki ağır metaller Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, ve Zn elementlerinin konsantrasyonları incelenmiş mikrodalga asit ile yakma işleminden sonra Atomik Absorbsiyon ya da Atomik Emisyon teknikleri kullanılmıştır. Gruplama için PCA ve CA analizleri uygulanmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle bulunmuştur Al:58600, Cd: 1.3, Fe: 31600, Mn: 585, Pb:374 mg/kg olarak bulunmuştur.

Liu ve ark. (2013), Çin'in Jishui Nehri'ne yakın bazı tarım topraklarında ağır metal kirliliği incelenmiştir. As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, Zn elementleri HNO_3-$HClO_4$-HF(3:1:1 v/v) karışımıyla çözünürleştirildikten sonra ICP-AES ile analizler yapılmıştır. Konsantrasyonlar Cd: 0.52-2.55 mg/kg arasında, As:33.99, Mn: 468.70, Pb:171.8 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Ciddi bir kirlenme olduğu saptanmıştır.

Pinto ve ark. (2015), Portekizin Santiago Adası'ndaki bazı toprakların As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, V, Zn içeriklerine bakılmış ve çevresel riskleri incelenmiştir. Örnekler kralsuyu ile çözünürleştirildikten sonra ICP-MS tekniği ile ölçümler yapılmıştır. Bazı elementlerin min. ve max. değerleri şu şekilde bulunmuştur As:0.25-4.40 mg/kg arasında, Cd:0.05-1.50 mg/kg arasında, Mn:2000-13000 mg/kg arasında, Pb:0.90-47.20 mg/kg arasında, V:14-337 mg/kg arasında bulunmuştur. Tukey (1997)'e göre As:0.25-1.88 mg/kg arasında, Cd:0.05-0.35 mg/kg arasında, Mn:500-2200 mg/kg arasında, Pb:0.90-12.60 mg/kg arasında, V:23.63-312.63 mg/kg arasında bulunmuş, Dudka (1995)' göre ise As:0.23-2.45 mg/kg arasında, Cd:0.27-3.04 mg/kg arasında, Mn: 700-2200 mg/kg arasında, Pb:1.9-14.2 mg/kg arasında, V:75.9-332.3 mg/kg arasında verilmiştir.

Enamorado ve ark. (2014), İspanya'nın Lebrija Marshland Bölgesinde toprakların 25 eser elementine bakılmış, örnekler mikrodalga asitle yakma işlemi gerçekleştirildikten sonra ICP-MS ile ölçümler yapılmıştır. Metodun doğruluğu için SRM 2711 (Montana Soil) kullanılmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle verilmiştir. Be:1.92±0.04, Al:36100±1300, V:81±2, Mn:782±29, Fe:32600±1100,

As:12.8±0.6, Se:0.9±0.8, Cd:0.19±0.01, Sb:0.027±0.01, Ba:179±8, Pb:36±4 mg/kg olarak verilmiştir.

Zeiner ve ark. (2015), Avusturya'nın bazı bitki ve toprak örneklerinde ICP-MS ve ICP-AES tekniği ile element konsantrasyonlarına bakılmış mikrodalga asitle yakma işlemi uygulandıktan sonra element ölçümleri yapılmıştır. KDK: 21.6 cmol/kg, pH:6.5 olarak bulunmuştur. Bazı elementlerin konsantrasyonları ve LOD değerleri şöyle verilmiştir. Al:2272, As:22, Ba:112, Ca:8481, Cd:1.4, Fe:40568, K:3966, Mg:5260, Mn:1044, Na:394, Pb:50 mg/kg olarak verilmiştir. LOD değerleri Al:45 (MS), As:0.039 (MS), Ba:0.16 (AES), Ca:1.8 (AES), Cd:0.0009 (MS), Fe: 0.75 (MS), K:0.058 (AES), Mg:1.2 (AES), Mn:0.025 (MS), Na:17 (AES), Pb:0.026 (MS) mg/kg olarak verilmiştir.

Wu ve ark. (2015), Çin'in Dongguan kentsel bölgesindeki 170 toprak numunesinin bazı ağır metallerin kirlilik düzeylerine ICP-MS, ICP-OES, GF-AAS, HG-AFS ve CV-AFS teknikleri ile bakılmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyon değerleri şöyle verilmiştir. As:120-128 mg/kg arasında, Cd:0.018-1.94 mg/kg arasında, Mn:29.5-855 mg/kg arasında, Pb:3.40-9149 mg/kg arasında, V:22.6-768 mg/kg arasında bulunmuştur.

Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de bazı tarımsal arazilerin volkanik gübreleme işleminden kaynaklı Eser element konsantrasyonları incelenmiştir. ICP-MS, ICP-OES tekniği kullanılmıştır. Metodun doğruluğu için GXR-1, GXR-4, GXR-6, USGS SAR-M standart referans maddeleri kullanılmıştır. İstatistiksel analizler SPSS 21.0 programı ile yapılmıştır. Çok değişkenli istatistiksel analizler yapılmış pH:5.8 'den küçük OM: %5' ten düşük, EC:262 µs/cm olarak bulunmuştur. Bazı elementlerin konsantrasyonları konvansiyonel, geleneksel, organik ve referans topraklarda şöyle bulunmuştur. Konvansiyonel topraklarda P:1985±154, K:2216±47, V:62±1.4, Mn:1429±21, As:4.31±0.31, Cd:0.44±0.02, Ba:134±4.9, Pb:34±5.4 mg/kg, geleneksel topraklarda şu şekilde verilmiştir P:1603±101, K:1866±158, V:138±4.4, Mn:1496±30, As:7.57±0.5, Cd:0.36±0.01, Ba:202±56, Pb:43±1.3 mg/kg, organik topraklarda, P:1859±121, K:1141±53, V:50±4.3, Mn:1249±31, As:6.3±0.47, Cd:0.37±0.03, Ba:98.4±4.4, Pb:43±7.3 mg/kg, referans topraklarda ise, P:1046±108, K:1316±87, V:80.8±2, Mn:788±15, As:1.50±0.17, Cd:0.16±0.0, Ba:175±17, Pb: 10.7±0.16 mg/kg olarak

verilmiştir. PCA ve PDA analizleri sonucunda V ve Ba'un geogenic orjinli olduğu P, K, Mn, As, Cd, Pb' nin ise insan faaliyetleri kaynaklı olduğu saptanmıştır.

Taşova ve Akın (2013), Marmara Bölgesi'nin tarım topraklarının verimlilik, yarayışlı makro ve mikro element analizleri yapılarak haritalandırma yapılmıştır. Organik maddenin az, tuzsuz, az kireçli, azotça çok fakir, yarayışlı Ca, Mg, K bakımından çok fazla bulunmuştur.1752 noktadan toprak örnekleri alınmış ve noktalar GPS ile belirlenmiştir. 0-20 cm den örnekler alınmıştır. pH ve EC (Richards 1954), Organik madde (Jackson 1958), toplam azot (Kaçar 1972) metotlarına göre yapılmıştır. Bitki besin elementi dengesi açısından Ca/Mg=6, Ca/K=12, Mg/K=2 olması gerektiği belirtilmiştir.

Rodriguez ve ark. (2015), Bazı toprakların ağır metal konsantrasyonlarına bakılmış mikrodalga yakma işlemi EPA 3051A metoduna göre örnekler çözünürleştirilmiş (USEPA 2007). Metodun doğruluğu için NIST 2711(Montana soil) kullanılmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle bulunmuştur. Al:16000-49000 mg/kg arasında, As:4.5-26 mg/kg arasında, Cd:0.14-1.3 mg/kg arasında, Fe:8700-29000 mg/kg arasında, Mn:240-1300 mg/kg arasında, Pb:22-150 mg/kg arasında, Sn:1.3-6.8 mg/kg arasında, V:17-52 mg/kg arasında bulunmuştur. PCA ve korelasyon analizi yapılmış, Pearson korelasyon katsayıları Al-V (0.81), As-Fe (0.85), As-Pb (0.56), Cd-Sn (0.71), Fe-Mn (0.70), Fe-V (0.59) şeklinde bulunmuştur.

Başar ve ark. (2004), İznik Gölü Havza'sında artezyen, göl suyu ve akarsuyla sulanan 40 bahçenin topraklarının bazı fizikokimyasal özellikleri yanında asitte çözünür ağır metal kirliliği incelenmiştir. 3 sulanmayan, 6 akarsu, 5 artezyen ve 26 göl suyu ile sulanan topraklar 0-30 cm derinlikten alınmış tekstür (Bouyoucos 1955), ağır metal kral suyu ile çözme işleminden sonra belirlenmiştir. pH:7.13 akarsu, 7.49 artezyen, EC: 395 µs/cm kuru, 531 µs/cm artezyen, OM: %1.86 göl suyu,% 2.16 artezyen, toplam azot: % 0.08 kuru ve % 0.10 akarsu, total element konsantrasyonları Fe:27620-40249 mg/kg arasında (kuru) Mn: 926-1705 mg/kg arasında (kuru), Pb: 3.52-15.13 mg/kg arasında (kuru), Fe:31292-51255 mg/kg arasında (artezyen), Mn:878-1254 mg/kg arasında (artezyen), Pb:3.52-13.62 mg/kg arasında (artezyen), Fe: 13130-73509 mg/kg arasında (göl suyu), Mn:804-2665 mg/kg arasında (göl Suyu), Pb: 8.13-25.89 mg/kg arasında

(göl suyu), Fe:22625-75867 mg/kg arasında (akarsu), Mn:707-2152 mg/kg arasında (akarsu), Pb:12.63-21.02 mg/kg arasında (akarsu) verilmiştir.

Rodriguez ve ark. (2008), İspanya'nın Ebro Nehri Havza'sında bulunan tarım topraklarının ağır metal analizleri ICP-OES tekniği ile belirlenmiştir. 624 örnek toplanmış metodun doğruluğu için CRM 141 R Standart Referans Maddesi kullanılmıştır. İstatistiksel analizler, PCA ve korelasyon analizi yapılmıştır. Bazı toprak özellikleri ve değerleri ve eser element içerikleri şöyle verilmiştir. pH:5-9 arasında, OM:% 0.2-13 arasında, EC:0.02-9 ds/m, kum:%3.9-96 arasında, kil:%2-89 arasında, Pb:4-61 mg/kg arasında, Cd:<0.01-1 mg/kg arasında bulunmuştur.

Cai ve ark. (2015), Çin'in Shunde Pearl Nehri deltasındaki 238 Tarımsal topraktaki As, Cd, Co, Cr, Hg, ve Ni elementlerinin konsantrasyonları tespit edilmiştir. Örnekler 0-20 cm den alınmıştır. ICP-MS, ICP-OES, AFS, ve XRF yöntemleri kullanılmıştır. Örnekler HF-HNO_3-$HClO_4$ asit karışımında yakılarak çözünürleştirilmiştir (Chen ve ark. 2008). Kalite kontrol için GSS-1, GSS-4 standart referans materyalleri kullanılmıştır. Geri kazanım %89-108 arasında bulunmuştur. İstatistiksel analizler SPSS 13.0 programına göre değerlendirilmiştir. PCA ve korelasyon analizi verilere uygulanmıştır. Elementlerin CV değerleri %18.45-172.48 arasında bulunmuştur. En yüksek CV değeri Cd elementinin olmuştur. Bu Cd varyasyonun çok yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bunun nedeni insan faaliyetleri olduğu belirtilmiştir. pH:3.39-8.12 arasında, OM:% 0.48-7.33 arasında, As:5.62-74.88 mg/kg arasında, Cd:0.04-15.08 mg/kg arasında bulunmuştur. pH nın CV değeri % 17.36, OM'nin CV değeri % 52.21, As'nin CV değeri %46.80 olarak bulunmuştur.

Chandrascaran ve ark. (2015), Hindistan'nın Yelagiri tepelerindeki bazı toprakların eser element içerikleri EDXRF spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Çok değişkenli istatistiksel analizler SPSS 16.0 programı ile yapılmıştır. PCA ve CA çevresel çalışmalarda en yaygın çok değişkenli istatistiksel analizler olduğu vurgulanmıştır. Bazı elementlerin konsantrasyon ortalamaları şöyle bulunmuştur, Mg:2145, Al:57619, K:15425, Ca:611, Fe:42488, V:112, Mn:553 mg/kg olarak verilmiştir. Korelasyon analizinde Mg-Ca arasında ($r=0.634$, $P<0.01$), Al-Fe arasında ($r=0.650$, $P<0.01$) olarak bulunmuştur.

Marwa ve ark. (2012), Tanzanya'nın bazı tarımsal topraklarında bazı ağır metallerin konsantrasyonları ICP-MS tekniği ile belirlenmiş, örneklere mikrodalga yakma işlemi uygulanmış kalite kontrolü için CRM ZC 73007 standart referans maddesi kullanılmıştır. İstatistiksel analizlerde Pearson korelasyon matrixi uygulanmıştır. Çalışmada As:15.71-0.16 mg/kg arasında, Pb:31.43-2.70 mg/kg arasında değişmiştir.

Jiang ve ark. (2015), Çin'in Huzhou Bölgesi'nde 89 alandaki tarımsal arazide ağır metal konsantrasyonları belirlenmiş, İstatistiksel analizler SPSS 17.0 programı ile belirlenmiştir. Örnekler 0-20 cm'den haziran ve temmuz ayalarında alınmış. Çözünürleştirme işlemi için 5 ml HNO_3, 3 ml HF, 1 ml $HClO_4$ ile mikrodalga yakma işleminden sonra örnekler ICP-OES ile belirlenmiştir. Kontaminasyon kaynakları PCA analizi ile belirlenmiş, Kalite kontrolü için GSS-1 standart referans maddesi kullanılmıştır. Geri kazanımlar %95-104 arasında bulunmuş, pH: 4.15-8.25, OM:% 0.36-4.84 arasında, P:188-2229 mg/kg arasında, N:158-3425 mg/kg arasında As:1.74-62.33 mg/kg arasında, Cd:0.06-4.34 mg/kg arasında, Pb:14.36-57.64 mg/kg arasında, Mn:189-2076 mg/kg arasında, Fe:9800-52200 mg/kg arasında verilmiştir. As için CV :%93, Cd için %186, Pb için %27, Mn için %47, Fe için %26 olarak verilmiştir.

Mihailovic ve ark. (2015), Sırbistan'nın Novi Sad kentsel bölgesindeki 121 toprağın ağır metal analizleri yapılmış. Çözünürleştirme işlemi için (15:1 ml) HNO_3/H_2O_2 mikrodakga yakma işlemi kullanılmıştır. PCA, CA ve korelasyon analizleri yapılmıştır. Toprakların pH:7.18-7.89 arasında, OM: % 1.47-3.86 arasında, kum: % 46.8-95.9 arasında, silt: %2.3-29.7 arasında, kil:%1.6-23.5 olarak verilmiş, As:2.1-11.1 mg/kg arasında, Mn:500-623 mg/kg arasında, Pb:8.9-999 mg/kg arasında bulunmuştur. VROM (2000)'e göre müdahele sınırı As:55, Pb:530 mg/kg olarak verilmiştir. Çalışmada en çok kontaminasyonun Pb metaline ait olduğu aynı zamanda CV değerininde en büyük olduğu görülmüştür. Avrupa ülkelerinde As:5.1-13, Mn:15-418, Pb:23-298 mg/kg arasında kentsel bölge topraklarında olduğu bildirilmiştir. PCA analizinde As ve Mn'nin toprağa doğal girişlerden, Pb nin ise insan kaynaklı çalışmalardan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Günal (2014), Merzifon ve Suluova Ovaları'ndan toplam 220 toprak örneğinin DTPA ile mikro element analizi ve pH, OM, EC, kil, silt, kum içerikleri belirlenmiş. İstatistiksel analizlerde SPSS 21.0 programı kullanılmıştır. Zn-Mn pozitif korelasyon

gösterirken pH ile negatif korelasyon göstermiştir (P<0.01). pH ve EC (Rhoades 1982), organik madde analizleri Nelson ve Sommers (1982)'e göre yapılmıştır. Merzifon topraklarında kil:%26.25-66.95 arasında, kum:%12.15-64.20 arasında, silt:%7.05-37.50 arasında, pH:8.15-9.52 arasında, OM:%0.20-3.59 arasında, EC:0.21-3.70 ds/m olarak verilmiştir. Suluova topraklarında ise kil: %23.55-74, kum: %8.05-50.10, Silt: %10-42.50, pH: 8.06-9.47, OM:0.42-7.27, EC: 0.22-4.67 ds/m arasında bulunmuştur. EC de CV 'ler (%73 merzifon, %106 Suluova) yüksek çıkmıştır, sonra OM' de CV'ler (%42 Merzifon, %47 Suluoava) En düşük CV'ler pH 'da bulunmuştur (%2.7 Merzifon, %3.16 Suluova).

Soriano-Disla (2013), Bu çalışmada GEMAS Avrupa toprak örnekleme programı kapsamında tarımsal, çayır ve mera topraklarının (4130 örnek) Diffuse Reflectance Fourier Transform Mid-İnfrared (MIR) Spectroscopy ile X-ray Fluorescence (XRF) ile tespit edilen 31 elementin konsantrasyonlarını tahmin etmek için kullanılmış. MIR Spectroskopisi ile elde edilen sonuçlar arasında iyi bir uyum olduğu saptanmış, Bu çalışma 34 ülkeden elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 21.0 programı kullanılarak değerlendirilmiş, PCA ve korelasyon analizleri yapılarak veriler değerlendirilmiştir. XRF ile analiz edilen bazı elementlerin sonuçları min. ve max. değerleri şöyle bulunmuştur. Al:1535-143850 mg/kg arasında, Fe:839-154715 mg/kg arasında, K:240-79221 mg/kg arasında, Ca:50-378148 mg/kg arasında, Na:74-33977 mg/kg arasında, Mg:121-145202 mg/kg arasında, P:61-8754 mg/kg arasında, Mn:31- 17425 mg/kg arasında, Ba:16-5410 mg/kg arasında, V:2.5-706 mg/kg arasında, Pb:1.5-1287 mg/kg arasında, As:1.5-695 mg/kg arasında verilmiştir. pH:3.3-8.1, KDK:1.8-50 cmol/kg, OC:% 0.4-49 arasında bulunmuştur.

Möller ve ark. (2005), Suriye, Şam bölgesinde 22 toprak örneğinin ağır metal konsantrasyonu incelenmiştir. Toprak örnekleri kralsuyu ile çözünürleştirilmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 10.0 programı kullanılarak yapılmış. PCA ve korelasyon analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Pb konsantrasyonu 5-108 mg/kg arasında değişmiştir. Bazı toprak özelliklerinin değerleri şöyle verilmiştir. pH:6.8-7.6, EC:1-432 µs/cm, KDK.22-44 cmol/kg, OC:%1.6-5.2, kil:%22-58, Silt: %18-58, kum: %18-34 arasında bulunmuştur.

Pavlovic ve ark. (2016), Sırbistan'ın Danube Nehrinden kaynaklanan sel olaylarında kirlenen toprakların (43) örneğin ağır metal konsantrasyonları ICP-OES ile ölçülmüş, numunelerin çözünürleştirme işlemi için 10 ml HNO_3 mikrodalga işlemi uygulanmıştır. Metodun doğruluğu için Loam Soil ERM-CC141 standart referans maddesi kullanılmıştır. İstatistiksel analizler için Statistica 8 software programı kullanılmıştır. Belirlenen bazı elementlerin konsantrasyonları şöyle bulunmuştur. As:<0.06-23.5 mg/kg arasında, Cd:0.7-1.9 mg/kg arasında, Pb:17.7-85 mg/kg arasında bulunmuştur.

Helal ve ark. (2011), Hümin, hümik asit ve fulvik asit karekterizasyonunda CP/MAS, ^{13}C, NMR, IR ve Visible spektroskopi analitik metotları uygulanmıştır. FTIR için 1.5 mg 105 ^{o}C'de 72 saat kurutulmuş numune 300 mg KBr ile öğütülerek vakum altında 10 dk. boyunca sıkıştırılarak 10 mm çapında ve 1-2 mm kalınlığında disk elde edilmiştir. Çünkü KBr, IR spektrumunda 4000-500 cm^{-1} bölgesinde ışık absorblamaz. Bütün spektrum hümik maddeden elde edilir. Aşağıdaki çizelgede hümik maddelerin fraksiyon bazında karekterizasyonu verilmiştir.

Hümik Madde Fraksiyonları Karekterizasyonu (Helal 2007)

	Elementel Kompzisyon (%)					Atomik Oran			
	C	H	O	N	S	H/C	C/N	COO^- (meq OH/g)	PKa
FA	51.5	5.03	39.41	2.11	1.95	1.17	28.5	5	5.17
HA	56.2	4.48	34.90	2.60	1.82	0.96	25.2	4.4	5.50
Hümin	57.6	4.57	33.74	2.34	1.75	0.95	25.7	4.2	5.65

Chai ve ark. (2015), Çin'in Kuzeydoğu'sunda 154 çayır alanındaki topraklarda bazı ağır metallerin konsantrasyonlarına bakılmıştır. Çözünürleştirme işlemi için 0.2 g toprak örneği tartılarak HF, HNO_3, $HClO_4$ asit karışımı ile çözme işlemi gerçekleştirilmiştir. Analizler ICP-AES, XRF ve AFS teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Çok değişkenli istatistiksel analizler yapılmıştır. Kümeleme (CA) analizi yapılmıştır. K-S testi verilerin normalliği için yapılmıştır. pH, EC, OC, TN, Fe, Mn, As, Cd, ve Pb log-transformasyondan sonra veriler normal hale getirilmiştir. P, Al, Na normal dağılım gösterdiği söylenmiş, toprakların element içerikleri şöyle verilmiştir mg/kg olarak, As:2.4-23.2, Cd:0.043-0.174, Pb:4.5-30.4, N:137-3610, P:149-797, Al:37900-80100, Fe:5500-34600, Na:9300-37400, Mn:148-857 mg/kg arasında verilmiştir, pH:7-10.6,

EC:8-1085 µs/cm, OC:% 0.12-3.65 arasında verilmiştir. Korelasyon analizinde Fe-As, Mn-As, arasında güçlü pozitif korelasyon olduğu görülmüştür.

Ramamoorthy (2015), Hindistan'ın Puducherry bölgesindeki 10 çiftlikteki toprakların fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmış ve bazı ağır metallerin konsantrasyonları WD-XRF tekniği kullanılarak analiz edilmiştir (Becckhoff ve ark. 2004). Element konsantrasyonlarının min. ve max. değerleri mg/kg olarak şöyle verilmiştir. As: 2±1-6±1 arasında, Pb:7±2-16±2 arasında, Mn:52±2-155±6 arasında, V:27±1-58±1 arasında, Ba:78±5-654±13 arasında veilmiştir. Ayrıca pH: 6-7.94, EC: 0.069-0.43 ms/cm, Toplam azot: 920-2380 mg/kg, Toplam Fosfor:15600-62200 mg/kg, organik karbon: 6050-9600 mg/kg arasında verilmiştir. Verilerin korelasyon analizleri yapılmıştır. Element konsantrasyonları büyükten küçüğe doğru şöyle sıralanmıştır Ba>Mn>V>Pb>As konsantrasyonların kabul edilebilir değerler arasında olduğu söylenmiştir.

Romic ve Romic (2003), Hırvatistan'ın Zagreb kentindeki 311 tarımsal araziden alınan toprak örneklerinde eser element konsantrasyonları belirlenmiştir. Örnekler kralsuyu ile çözünürleştirildikten sonra AAS tekniği ile derişimler tayin edilmiştir. Bazı element konsantrasyonları şöyle bulunmuştur. Cd:0.25-3.85 mg/kg arasında, Pb:1.50-139 mg/kg arasında, Mn:79.2-1282 mg/kg arasında, Fe:5800-51800 mg/kg arasında bulunmuştur. Çok değişkenli istatistiksel analizler sonucunda Cd ve Pb'nin insan faaliyetleri kaynaklı olduğu Fe ve Mn 'nin geogenic ve pedogenic orjinli olduğu değerlendirilmiştir. Elementler arası korelasyon analizi yapılmıştır.

Yong ve ark. (2015), Çin'in Taiyuan Şehri çevresindeki tarımsal topraklarda bazı ağır metallerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Çok değişkenli istatistiksel analizler yapılmış PCA, ANOVA ve korelasyon analizleri yapılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS 16.0 programı kullanılmıştır.139 örnek 0-20 cm den alınmış ve numuneler (5:2:3) HNO_3/$HClO_4$/HF asit karışımında çözünürleştirildikten sonra (Li ve ark. 2012). ICP-AES ile element ölçümleri yapılmış, Kalite güvence ve kalite kontrol için GSS-2, GSS-3 ve GSS-8 (Geochemical Standart Soil) standart referans maddeleri kullanılmıştır. Bazı element konsantrasyonları ve CV değerleri şöyle verilmiştir. As:0.62-23.48 mg/kg arasında, Cd:0.04-1.44 mg/kg arasında, Pb:6.32-73.65 mg/kg

arasında bulunmuştur. As için CV: % 39.9, Cd için %68, Pb için %35.6 olarak bulunmuştur.

Vodyanitski (2016), Bu çalışmada Alman Ekolojistlerin elde ettiği ekolojikal ve toksikolojikal veriler ağır metal topraktaki tehlike sırasına göre Se> Tl> Sb> Cd> V> Hg> Ni> Cu> Cr> As> Ba olarak önerilmiş fakat bu dizilim (GOST) Rusya (Standart Norms and Standarsts) 'tan farklıdır. As, Cd, Hg, Se, Pb, Zn, çok güçlü tehlike arz aden elementler olmasına karşın, Co, Ni, Mo, Sb, ve Cr ise orta seviyede tehlikeli elementler olarak verilmiştir. Alman genel toksikolojikal yaklaşımı ile karşılaştırıldığında Pb, Zn, ve Co daha az tehlikeli, V, Sb, ve Ba daha yüksek tehlike arz eden elementler olduğu söylenmiştir. Tehlike sınıfı Rus ve Alman ekoljistlere göre sınıflama

Tehlike Sınıfı	**Rusya**	**Almanya**
Çok Tehlikeli	As,Cd,Hg,Se,Pb,Zn	Be,Se,Tl,Sb,Cd
Orta Tehlikeli	Co,Ni,Mo,Cu,Sb,Cr	V,Hg,Ni,Cu, Cr,As,Ba
Düşük Tehlikeli	Ba,V,W,Mn,Sr	Zn,Co,Sn,Ce,Pb,Mo

çizelgede verilmiştir.

Tariq ve ark. (2016), Bu çalışma yoğun olarak pestisit kullanılan 52 tarımsal arazinin bazı element konsantrasyonları belirlenmiştir. 0-15 cm'den alınan numuneler yaş yakma yöntemi 1 g örnek tarılarak 15 ml HNO_3 ile 95 ^oC de 15 dk. Sonra 3 ml konsantre HNO_3 eklenmiş oda sıcaklığına geldikten sonra 5 ml %30 H_2O_2 eklenmiş ve efervesan bitene kadar çözünürleştirme işlemine devam edilmiş sonra 15 ml konsantre HCl ilave edilmiş ve soğumaya bırakılmıştır, filtre kağıdından geçirildikten sonra 50 ml saf su ile tamamlanmıştır. Çalışmada Cd:0.347-1.019 mg/kg arasında, Pb:10.93-21.85 mg/kg arasında bulunmuş, pH:7.6-8.5, OC:%1.291-11.39, EC:980-1887 µs/cm olarak bulunmuştur. Korelasyon ve CA analizleri yapılmıştır.

Zarcinas ve ark. (2004), Tayland'da 318 toprağın eser element analizleri yapılmış, toprak numuneleri kralsuyu ile çözünürleştirildikten sonra ICP ile element konsantrasyonları tayini yapılmıştır. As ve Pb'nin güçlü bir şekilde Al ve Fe ile korelasyonlu olduğu görülmüş Cd nin OM ile güçlü korelasyonlu olduğu görülmüştür. Bazı elementlerin min. ve max. değerleri mg/kg olarak şöyle bulunmuştur, As:0.08-124 mg/kg arasında, Cd:0.01-1.3 mg/kg arasında, Pb:0.1-550 mg/kg arasında bulunmuş

pH:3.45-8.05, OC:%0.12-12.9 arasında, yarayışlı P:3.05-1260 mg/kg arasında, EC:9-1530 µs/cm arasında bulunmuştur.

Biasioli (2010), Bu çalışma son yıllarda yayınlanmış 153 kentsel ekosistemde, dünya çapında 94 şehirde eser element kapsamları derlenmiş, 12000 örnek (94 çalışma) 2272 örnek kral suyu ile yakma işlemi uygulanmış, 13 çalışma 1002 örnekte HF ile birlikte diğer güçlü asitlerle çözme işlemi uygulanmış, 9 çalışma 1043 örnek HNO_3:$HClO_4$ karışımı ile yakma yapılmış, 7 çalışma HNO_3:H_2O_2 995 örnek yakma işlemi uygulanmış, 12 çalışma 1826 örnek HNO_3 değişik konsantrasyonları ile yakılmıştır. 7 çalışma 3389 örnek XRF ile analiz edilmiştir. Pb 17 ülkede 100 ppm'in altında, 13 ülkede 100 ile 200 ppm arasında 5 ülkede 200 ppm üzerinde 4 ülkede 500 ppm altında 3 ülkede 500 ppm'in üstünde çıkmıştır. Cd 9 ülkede 0.30 ppm altında 29 ülkede 0.30 ppm üstünde, As 13 ülkede 10 ppm altında 6 ülkede ise 10 ppm üstünde çıkmıştır.

Dudare (2015), Bu çalışmada turbalardaki ağır metal konsantrasyonuna bağlı olarak çevresel değişimlerin arşivi yapılmak istenmiş özellikle hümik madde ve metal etkileşimi antropojenik kirliliğin turba profilindeki eser elementlerle bir etkileşimi sonucu olduğu ve ana nedenin turbanın yapısındaki HA'ler olduğunu ortaya koymuştur. Hümik asitlerin çeşitli metalleri yapılarında bulunan fonksiyonel gruplar sayesinde bağ yapabilme özelliğine sahip olduğu söylenmiştir. Çalışmanın amacı turbaların organik maddelerini analiz etmek hümik asitlerin özelliklerininn değişimini hümifikasyon prosesi ile ilişkilerini turba özelliklerini turba hümik asit metal iyonlarıyla etkileşimini ve aynı zamanda metalleri biriktirme yeteneklerini incelemektir. Turba ve HA saksılarında biriken eser elementlerin konsantrasyonları şöyle verilmiştir. HA'da Se:0.40, Pb:0.60, Mn:0.70, V:0.80, As:1.10, K:70, Fe:90, Ca:100 ppm olarak verilmiş, turbada Pb:4, Mn:6, As:0.70, K:100, Fe:500, Ca:1000 ppm olarak verilmiştir.

Kulikowska (2015), Bazı ağır metallerin kontamine ettiği toprakları hümik maddeler ile remediasyon etmesi incelenmiş ve uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

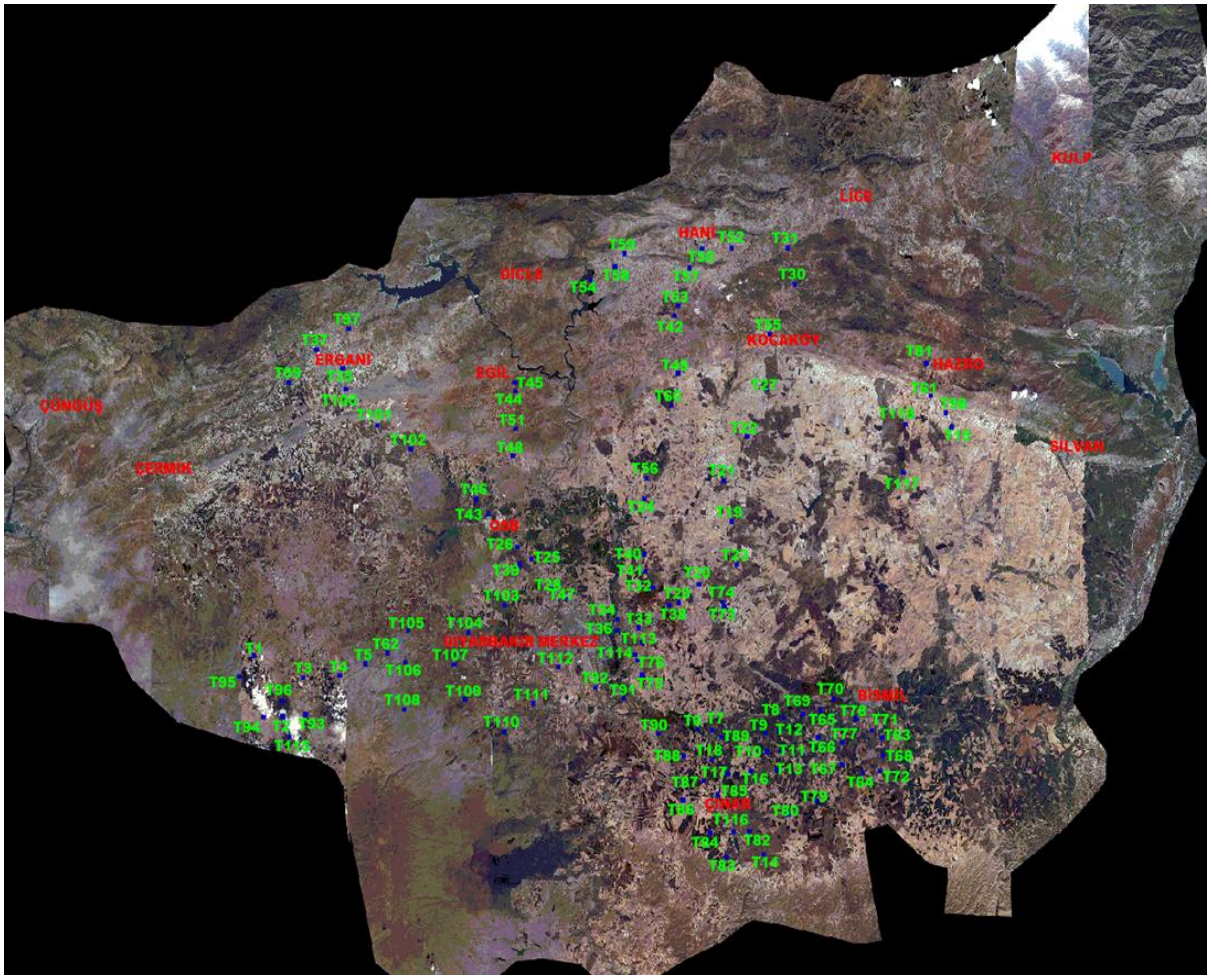
Dragovic ve ark. (2008), Sırbistan'ın bazı topraklarındaki eser elementlerin miktarları, birbirleri ile olan ilişkileri, CA analizi ve toprağa giriş kaynakları analiz edilmiştir. Mn, Pb'nin litojenik kaynaklı, Cd'nin antropojenik kaynaklı olduğu

saptanmıştır.174 örnek IAEA (2004) metoduna göre alınmış, pH, OM, KDK, analizleri yapılmış toprak örnekleri kralsuyu ile çözünürleştirilmiştir. Element konsantrasyonları AAS ile belirlenmiştir. Bazı element konsantrasyonlarının min. ve max. değerleri mg/kg olarak verilmiştir. Cd:0.01-3.6 mg/kg arasında, Mn:206-1742 mg/kg arasında, Pb:1.2-71.5 mg/kg arasında verilmiştir. OM: % 1.27-10.7, KDK:21.7-67 cmol/kg, pH:4.57-7.21, kum: %3.2-29.9, silt: %39.8-82, kil: %5.3-22.3 arasında bulunmuştur. CA analizleri dendogram şeklinde özetlenmiştir.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyalin Alındığı Konum

Materyal, Diyarbakır İli'nin 38° 22' 12.43" ile 37° 39' 33.11" kuzey enlemleri ve 39° 39' 13.55" ile 40° 41' 4.85" doğu boylamlarını kapsayan koordinatlar arasında 14 ilçenin sınırları içersinde (Sur: 24, Çınar: 23, Ergani: 17, Bismil: 13, Bağlar: 8, Yenişehir: 7, Hani: 5, Hazro: 5, Kayapınar: 4, Eğil: 4, Dicle: 3, Kocaköy: 2, Lice: 2, Silvan: 1) toplam 118 örnek toplandı. Bunun için Mayıs, Haziran ve Temmuz aylarında Diyarbakır'ın çeşitli ilçe ve köylerinden 0-20 ve 0-30 cm derinlikten paslanmaz kürek ile toprak örnekleri alındı ve bez torbalara konularak örnek numarası yazılmak suretiyle etiketlendi. Alınan numunelerin enlem ve boylamları, ilçe ve köy adları belirlendi. Netcad 7.6 programı ile noktalar Diyarbakır haritası üzerinde gösterildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Toprak Örneklerinin Alındığı Noktaların Diyarbakır İli Haritası Üzerindeki Yerleri

Alınan toprak örneklerinden yaklaşık 1 kg alınarak bez torbalara konuldu ve laboratuvara getirilerek güneşin görmediği bir alanda temiz ambalaj kağıtlarına serildi. Kuruyan ve nemi uzaklaşan topraklar önce sap, saman vb. maddelerden temizlendi, daha sonra tahta tokmaklarla dövülerek 2 mm'lik çelik elekten geçirildi, analizler için gerekli miktarlar polietilen kutulara konularak etiketlendi.

Toprak örnekleri analizin yapılacağı zamana kadar uygun ortamda muhafaza edildi. Analizlerde kullanılan kimyasal, sarf malzeme ve cihazlar çizelge 3.1 ve çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Analizlerde Kullanılan Kimyasallar ve Bazı Özellikleri

KİMYASALIN FORMÜLÜ	**%**	**MA (gr/mol)**	**MERCK NO**
HNO_3	65	63.01	1.00456.2500
H_2O_2	35	34.02	1.08600.2500
HCl	37	36.5	1.00317.2500
H_2SO_4	95-97	98.08	1.00731.2500
HF	38-40	20.01	1.00337.2500
H_3BO_3	99.5	61.83	1.00165.0500
C_2H_5OH	99	46.07	1.00983.2500
CH_3COONa	99	82.03	1.06268.1000
$CH3COONH_4$	98	77.8	1.01116.1000
$K_2Cr_2O_7$	99.5	294.19	1.0486. 1000
KOH	85	56.11	1.05033.1000
$FeSO_4.\ 7H_2O$	99.5	278.02	1.03965.1000
NaOH	99	40	1.06462.1000
Argon Gazı(Ar)	99.999		Barkod:1932191

Çizelge 3.2. Analizlerde Kullanılan Cihaz Model ve Markaları

CİHAZIN ADI	MARKASI
ICP-OES	Thermo ICAP 6300 model
Autosampler	Cetac ASX 260
Mikrodalga Ünitesi	Milestone Start D
Su saflaştırma Sistemi	Millipore Direct-Q 8UV
Santifrüj Cihazı	Hettich
Flame Fotometre	
Kondüktüvi metre	Hanna EC215
pH metre	İnolab 720
Sallayıcı	Mipro MSL 40
Hassas terazi	Shimadzu ATX224
Çeker Ocak	Modkim
Etüv	Fisher model 318G
Mesh	Utest
Hotplate	Sybron
Karıştırıcı	WiseStir MSH-20A
Mikropipetler (10 ml, 100-1000 µl, 10-100 µl)	Axygen
Desikatör, Balon Jojeler, Filtre kağıtları, Santifrüj tüpleri, Huniler, Erlen Mayerler, Mezürler, Beherler, Pisetler, Nitril Eldivenler, Terazi	

3.2. Metotların Uygulanması

3.2.1. Hümik Asit Analizi

Elimizde hümik asitle ilgili Standart Referans Materyal olmadığı için metodumuzun doğruluğunu değerlendirmek için Sigma-Aldrich firmasından (Humic acid sodium salt lot: STBF9164V, Germany) maddesi satın alınarak analizler yapıldı. Bulduğumuz sonuçlar materyalin içeriğine yakın çıkmıştır. Etiket Değeri %50-60, bulduğumuz değer %58 çıkmıştır.

Toprak örneklerinin hümik asit kapsamı Uluslararası Hümik Maddeler Birliği (IHSS) tarafından bildirilen ekstraksiyon teknikleri kullanılarak (Schnitzer ve Khan, 1972, Stevenson 1982) yapılmıştır.

-Hümik Asit Eldesi: 1 g Humic acid sodium salt maddesinden santrifüj tüpüne tartıldı ve üzerine 50 ml 0.5 N NaOH eklendi. Çalkalayıcıda 25 ^{o}C'de 20 saat 200 devir/dak. çalkalandı. Çalkalama işlemi tamamlandıktan sonra dekantasyonla ayrılan ekstrakt, 6000 rpm devirde 30 dakika santifrüjlenerek askıda kalan katı kısmın tamamı çözelti fazından ayrıldı. Bu işlem çözeltinin açık çay rengini almasına kadar devam edildi. Daha sonra bütün ekstraktlar birleştirildi ve katı fazdan tamamen ayrılan alkali çözelti, 6 M HCl ile pH 1.0 ile 2.0 (pH metre, İnolab 720) arasında bir değer oluncaya kadar asitlendirildi. Hümik asit çözünürlüğü pH 1.0 ile 2.0 arasında çok düşük olduğu için çökeldi. Çözelti buzdolabı içersinde 24 saat bekledildikten sonra hümik asitler gözle görülebilecek hale geldi ve koyu renkli hümik asitler elde edildi. Hümik asit etüvde 65 ^{o}C'de 24 saat kurutuldu ve aşağıdaki formüle göre miktarı hesaplandı.

Aynı işlemler 118 adet toprak örneklerine uygulandı, Toprak miktarı 50 g olarak alındı.

%Humik Asit = (m/n).100

m: etüv sonrası tartılan örnek (g)

n: alınan örneğin FKT (Fırın kuru tartım değeri, g)

3.2.2. Toprak Örneklerinin Çözünürleştirilmesi

1-Mikrodalga ile Yaş Yakma Metodu: Bu işlemde hem SRM 2586 NIST Gaithersburg, MD 20899 SC ve CRM-SOİL-A, Lot:1309920 Charleston, Standart Referans Maddeleri hem de toprak örnekleri yakma işlemine tabi tutuldu. Bu işlemde 0.3 g toprak örneği mikrodalga ünitesinin TFM kaplarına tartıldı ve otomatik pipet yardımıyla 8 ml % 65'lik HNO_3, 1 ml % 30'luk H_2O_2 ve 3 ml % 40'lık HF ilave edildi, kapların ağızları kapatma aparatı ile sıkıca kapatıldı. Kaplar üniteye yerleştirilerek mikrodalga ünitesi aşağıdaki programa göre çalıştırıldı (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3. Toprak Örneklerinin Mikrodalga Çözünürleştirme Programı

Adım	Zaman (dk.)	Sıcaklık (^{o}C)	Güç (W)
1	20:00	180	1200
2	20:00	180	1200

Çözünürleştirme işlemi tamamlandıktan sonra oluşan çözelti mavi bant 110 mm süzgeç kağıtları yardımıyla polipropilen balon jojelere süzüldü. Daha sonra Ultra saf su (Millipore, Direct-Q 8UV 18.2 micron) ile 50 ml'ye tamamlandı.

2- Kralsuyu+HF ile Mikrodalga Yaş Yakma Metodu: İlk önce 0.3 g toprak örneği (SRM) tartıldı ve üzerine 4 ml %40 'lı HF eklendi, bir gece bekletildikten sonra, suyundan 12 ml örneğin üzerine ilave edildi. Mikrodalga ünitesi aşağıdaki programa göre çalıştırıldı (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4. Toprak Örneklerinin Mikrodalga Çözünürleştirme Programı

Adım	Zaman(dk.)	Sıcaklık(^{o}C)	Güç(W)
1	15:00	150	1200
2	20:00	150	1200

Çözünürleştirme işleminden sonra örnekler ultra saf su ile 50 ml' ye tamamlandı.

3- Kralsuyu ile Klasik Yaş Yakma Metodu: Bunun için 0.500 g SRM maddesi 250 ml'lik erlen mayere tartıldı ve üzerine daha önce anlattığımız gibi hazırlanan kralsuyundan 12 ml ilave edildi ve üzeri saat camı ile kapatılarak 110 ^{o}C ye ayarlanmış hotplate üzerinde 3 saat kaynatıldı. Kurumaya yakın, hazırladığımız % 2' lik HNO_3 'ten 20 ml eklenerek mavi bant süzgeç kağıdı ile 50 ml'lik polipropilen balon jojelere süzüldü ve ultra saf su ile 50 ml' ye tamamlandı.

3.2.3. Element Analizinde Kullanılan Stok ve Çalışma Standartlarının Hazırlanması:

ICP analizlerinde standart çözeltiler Ca, Na, K, Mg, Al, Fe için 50, 100, 200, 400 ppm derişimlerinde, Ba, P ve Mn için 5, 10, 25, 50 ve 100 ppm derişimlerinde, Sn, Cd, Pb ve V için 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1 ppm derişimlerinde hazırlandı. Bunun için ICP Multielement Stock Solition çözeltisi (HİGH-PURİTY, ICV-4, 1408726, Charleston, SC) seyriltilerek belirlenen derişimlerdeki standart çözeltiler % 2' lik HNO_3 çözeltisi ile hazırlandı.

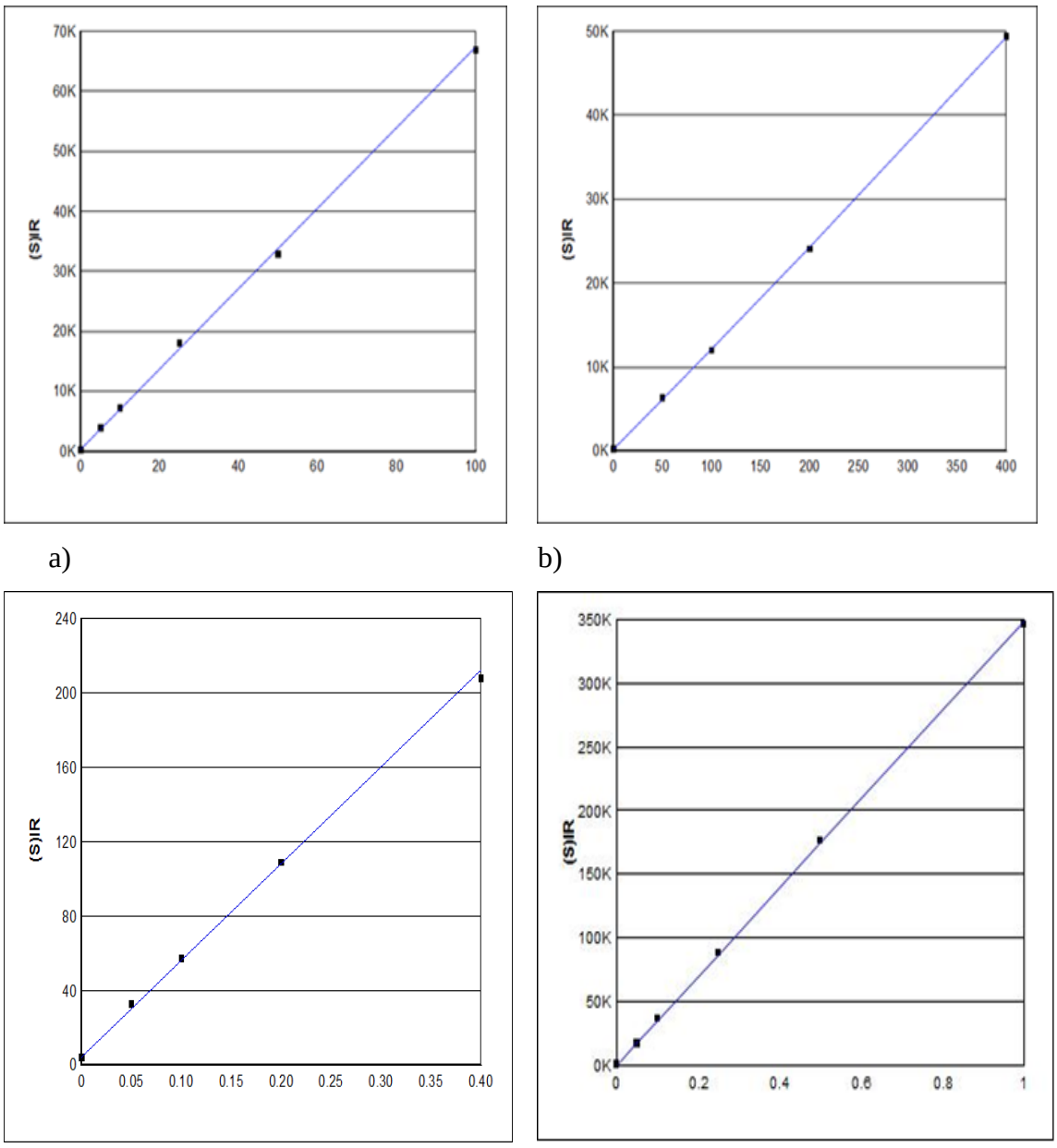
ICP-OES'in hidrür sistemi ile As, Se ve Sb elementlerinin konsantrasyonları tayin edildi. Standartları 1 ppm olacak şekilde As 100 ml'lik balona aktarıldı ve üzerine % 1 KI ve Askorbik asit olacak şekilde ilave edildi ve % 10 'luk HCl ile tamamlandı. Oluşan stoktan 50, 100, 200, 400 ve ppb'lik standartlar hazırlandı. Standartlarda yine % 1 lik KI ve Askorbik asit olacak şekilde % 10' luk HCl ile tamamlandı. Se için, 1 ppm selenyum alınarak 10 ml 6 M HCl ile 15 dakika kaynatıldı, daha sonra 100 ml balon jojede 6 M HCl ile hacme tamamlandı. Oluşan stoktan 50, 100, 200, 400 ppb'lik standartlar hazırlandı. Sb içinde aynı prosedür uygulandı.

As için, numune içerisine %1 Potasyum İyodur (KI) ve %1 askorbik asit olacak şekilde ilave edildi ve numune % 10 HCl ile 50 ml hacme tamamlandı. Se için, numuneye 6 M HCl eklendi ve 15 dakika kaynatılarak numunenin içersine %1'lik KI ve %1'lik askorbik asit olacak şekilde ilave edildi % 10'luk HCl ile her bir numune 50 ml ye tamamladı. Sb içinde aynı prosedür uygulandı.

Her üç yöntemle çözünürleştirilen SRM ve diğer toprak örneklerinin element analizi ICAP 6300 Duo Thermo Scientific (ICP-20113107, England) model ICP-OES cihazında yapıldı. Autosampler olarak Cetac ASX-260 model örnekleyici kullanıldı. Okuma işlemi için aşağıdaki ICP-OES cihaz parametreleri kullanıldı (Çizelge 3.5). Kalibrasyon eğrileride Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Eser Elementlerin Analizi İçin ICP-OES Cihazının Çalışma Koşulları

Parametreler	**Normal okuma**	**Hidrür Sistemi ile**
Güç	1150 W	1350 W
Flush için Pompa Dönme hızı	100 rpm	50 rpm
Analiz için pompa Dönme hızı	50 rpm	30 rpm
Pompa Dinlenme Zamanı	5 saniye	5 saniye
Purge gaz	Argon	Argon
Plazma gaz akışı	12 L/dk.	16 L/dk.
Yardımcı gaz akışı	0.5 L/dk.	0.5 L/dk.
Sisleştirici gaz akışı	0.6 L/dk.	0.3 Ldk.
Torch (Hamlaç)	Axial, Radial	Axial
Oto Örnekleyici	Cetac ASX-260	-
Örnek Girişi	Nebuliser	-
Örnek flush Zamanı	20 saniye	-



Şekil 3.2. a) Mn, Ba ve P için kalibrasyon grafiği, b) Ca, K, Mg, Fe ve Al için kalibrasyon grafiği c) As , Se ve Sb için kalibrasyon grafiği, d) Sn, Cd, Pb ve V için kalibrasyon grafiği (R=0.999' dan büyük).

SRM ve diğer örnekler ICP-OES cihazı ile analiz edildikten sonra metodumuzun doğruluğu ve hangi elementin hangi çözünürleştirme yöntemine göre daha iyi çözündüğü değerlendirildi. Değerlendirmeler sonucunda Al, Ba, Ca, Mg, P elementleri için Kralsuyu ile klasik yaş yakma metodu (Chen ve Ma 2001), K, Na, As, Sb, Se, Sn, V ve Pb elementleri için Mikrodalga HNO_3 +H_2O_2 + HF ile yaş yakma metodu, Be, Fe, Mn ve Cd elementleri ise Mikrodalga ile Kralsuyu + HF yaş yakma metoduna göre(Chen ve Ma 2001) iyi sonuçlar elde edildiği belirlendi. Çözünürleştirme işlemleri bu tekniklere göre yapıldı.

3.2.4. Toprakların Fizikokimyasal Analizleri

Toprak örneklerinde tekstür Bouyoucos hidrometre yöntemine göre (Kurucu ve ark. 1990), pH ve EC (Elektriksel iletkenlik) saturasyon çamurunda (Richard 1954); Katyon değişim kapasitesi (KDK): Toprakların katyon değişim kapasitesi "sodyum asetat metodu" ile tayin edilmiştir (Chapman ve Pratt 1982, Jackson 1962). Organik madde: Toprak örneklerinde organik karbon "Wackley-Black ıslak yakma metodu" ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 1.72 (organik madde çevirim katsayısı) ile çarpılarak organik madde değerlerine dönüştürülmüştür (Irmak 1954, Gülçur 1974, Chapman ve Pratt 1982).

3.2.5. İstatistiksel Analizler

Elde edilen veriler SPSS 21.0 ve JMP 5.0.1 istatistik paket programları kullanılarak çok değişkenli istatistiksel yöntemlerle değerlendirildi. Merkezi dağılım (Standart sapma, varyans, genişlik (ranj)) ve eğilim (aritmetik ortalama, medyan) ölçülerinin yanısıra, korelasyon, regresyon, Temel Bileşen analizi (PCA) ve Aşamalı Kümeleme (Cluster) analizleri uygulanarak değişkenler arasındaki ilişkiler değerlendirildi. Verilerin normal dağılımını belirlemek için K-S (Kolmogorov-Simirnov) Testi uygulandı, normal dağılım göstermeyen veriler Log Transformasyon ile normal değere döndürüldü. Ayrıca aşırı uçlu veriler normalliği bozduğundan değerlendirmeye alınmadı. Korelasyon analizinde normal dağılımlarda Pearson korelasyon katsayısı baz alındı. Normal olmayan ve gözlem sayısı küçük olan değerlendirmelerde Nonparametrik korelasyon olan Spearman rho korelasyonu baz alındı. Farklı grupların varyans analizi, Tukey HSD ve Tamhane T2 testleri ile değerlendirildi. Varyansların homojenitesi için Levene Testi uygulandı.Varyanslar eşit çıkmadığında Tamhane T2 Post Hoc testi baz alındı. Uygulamalar arasındaki farklar, p değeri 0.05'ten küçükse ($p<0.05$) önemli olarak kabul edildi. LOD'den küçük değerler LOD'nin yarısı alınarak değerlendirmeye alındı (Esmaili ve ark. 2014).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Çizelge 4.1'.de ICP-OES ile çalışılan elementlerin dalga boyları LOD ve LOQ değerleri ve plazma dikey-yatay çalışma şekli, Çizelge 4.2'de SRM'lerin analiz sonuçları ve Çizelge 4.3'te toprak örneklerinin hümik asit miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.1. ICP-OES için Element Dalgaboyları ve Metot LOD ve LOQ değerleri

Element	Dalgaboyu(nm)	Plasma Görünümü	LOD(mg/kg)	LOQ(mg/kg)
Al	396.152	Radial	0.0716	0.2389
As	189.042	Aksial	0.0016	0.0050
Ba	493.409	Aksial	0.0015	0.0051
Be	234.861	Aksial	0.0005	0.0017
Ca	422.673	Radial	0.0101	0.0339
Mg	202.582	Radial	0.0029	0.0097
K	766.490	Radial	0.5675	1.8750
Na	589.582	Radial	0.1125	0.3751
Fe	259.940	Radial	0.0190	0.0634
Mn	257.610	Aksial	0.0017	0.0057
Pb	261.418	Aksial	0.0227	0.0759
Cd	214.438	Aksial	0.0005	0.0018
Sn	189.918	Aksial	0.0037	0.0123
Sb	206.833	Aksial	0.0067	0.0224
P	177.495	Radial	0.1682	0.5606
Se	196.090	Aksial	0.0030	0.0100
V	292.402	Aksial	0.0077	0.0259

Çizelge 4.2. Standart Referans Maddelerin ICP-OES ile Elde Edilen Analiz Sonuçları

Element	**CRM-SOİL-A**			**SRM 2586**		
	Bulunan Değer	Referans Değer	Geri kazanım (%)	Bulunan Değer	Referans Değer	Geri Kazanım (%)
Al	495±5.5	500±3	99	63526±540	66520±760	95.4
As	0.19±0.002	0.20±0.01	95	8.2±2.2	8.7±1.5	94.2
Ba	4.85±0.06	5.00±0.05	97	402±24	413±18	97.3
Be	-	-	-	1.32	1.4	94.3
Cd	0.0029±0.00025	0.003	96.6	2.60±0.62	2.71±0.54	95.9
Fe	203.6±2.5	200±1	101.8	50315±962	51610±890	97.5
Mn	0.098±0.002	0.100±0.001	98	1024±32	1000±18	102.4
Pb	0.38±0.03	0.40±0.02	95	412±13	432±17	95.4
Sb	0.031±0.003	0.030±0.001	103.3	-	-	-
Sn	-	-	-	-	-	-
Se	0.0095±0.0008	0.010±0.001	95	0.55±0.09	0.6	91.6
V	0.98±0.05	0.100±0.005	98	152±12	160	95
P	10.6±0.08	10.0±0.1	106	1029±96	1001±77	102.8
Ca	355±12	350±2	101.4	23560±630	22180±540	106.2
Mg	68±0.65	70±0.4	97.1	16250±653	17070±840	95.2
K	204±10	200±1	102	9880±255	9760±180	101.2
Na	67.3±0.5	70±0.4	96.1	4956±756	4680±730	105.9

Analiz sonucunda elementlerin geri kazanım değerleri %91.6 ile %105.9 arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.3'te Toprak örneklerinin hümik asit yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. Toprak Örneklerinden Elde edilen Hümik Asit Miktarları

Örnek No:	HA (%)	Örnek No:	HA (%)
T1	0.360	**T60**	0.441
T2	1.020	**T61**	0.092
T3	0.133	**T62**	0.181
T4	0.112	**T63**	0.133
T5	2.340	**T64**	0.132
T6	0.133	**T65**	0.232
T7	0.390	**T66**	0.174
T8	0.146	**T67**	0.190
T9	0.076	**T68**	0.240
T10	0.115	**T69**	0.122
T11	0.230	**T70**	0.151
T12	0.112	**T71**	0.177
T13	0.121	**T72**	0.160
T14	0.155	**T73**	0.171
T15	0.074	**T74**	0.152
T16	0.142	**T75**	0.095
T17	0.190	**T76**	0.113
T18	0.112	**T77**	0.106
T19	0.121	**T78**	0.130
T20	0.100	**T79**	0.103
T21	0.133	**T80**	0.133
T22	0.164	**T81**	0.120
T23	0.100	**T82**	0.132
T24	0.122	**T83**	0.105
T25	0.102	**T84**	0.156
T26	0.142	**T85**	0.142
T27	0.096	**T86**	0.130
T28	0.170	**T87**	0.095
T29	0.455	**T88**	0.097
T30	0.146	**T89**	0.113
T31	0.126	**T90**	0.220
T32	0.211	**T91**	0.116
T33	0.170	**T92**	0.076
T34	0.130	**T93**	0.152
T35	0.144	**T94**	1.920
T36	0.090	**T95**	0.104
T37	0.070	**T96**	1.080
T38	0.141	**T97**	0.092
T39	0.221	**T98**	0.040
T40	0.154	**T99**	0.085
T41	0.126	**T100**	0.076
T42	0.110	**T101**	0.070
T43	0.087	**T102**	0.087
T44	0.121	**T103**	0.230
T45	0.235	**T104**	0.158
T46	0.090	**T105**	0.177
T47	0.086	**T106**	0.172
T48	0.132	**T107**	0.166
T49	0.390	**T108**	0.082
T50	0.142	**T109**	0.360
T51	0.440	**T110**	0.933
T52	0.106	**T111**	0.110
T53	0.134	**T112**	0.126
T54	0.200	**T113**	0.172
T55	0.230	**T114**	0.131
T56	0.080	**T115**	1.230
T57	0.076	**T116**	0.910
T58	0.122	**T117**	0.210
T59	0.151	**T118**	0.111

Çizelge 4.4. Toprak Numunelerinin ICP-OES ile Analizlerinden Elde edilen Element Konsantrasyonları (mg/kg, kuru ağırlık, ortalama±standart sapma,n=3)

Örnekk	Al	As	Ba	Be	Cd	Fe	Mn
T1	57484±472	<0.0016	217±1.95	0.43±0.02	<0.0005	86199±1216	2197±144
T2	38478±586	<0.0016	268±5.0	0.75±0.01	1.75±0.01	44529±121	3006±50
T3	68922±204	0.94±0.19	332±1.2	1.05±0.01	<0.0005	72292±535	1944±3.3
T4	67328±3.73	<0.0016	320±1.6	0.59±0.01	<0.0005	82576±553	2431±12
T5	51223±382	<0.0016	273±1.8	0.32±0.01	<0.0005	83277±1489	2722±20
T6	52825±348	11.04±0.2	179.5±1	0.50±0.01	0.23±0.01	57985±435	1254±6.8
T7	41325±283	10±0.15	143±1.0	0.23±0.01	0.28±0.02	48054±99	1134±0.4
T8	43667±471	13.46±0.2	144±1.7	0.47±0.01	0.32±0.06	46244±381	1153±10
T9	32350±271	10.3±0.60	215±1.7	0.40±0.01	0.22±0.01	37956±198	835±3.68
T10	44721±564	12.06±0.1	203±2.3	0.64±0.02	0.36±0.03	43945±463	976±11.2
T11	37534±354	9.73±0.12	164±1.8	0.51±0.01	0.28±0.04	38433±164	980±4.61
T12	37342±105	11.9±0.19	169±0.4	0.31±0.01	0.24±0.03	42355±216	1075±4.6
T13	44199±315	11.3±0.12	240±1.8	0.70±0.03	0.50±0.02	40836±295	1040±5.7
T14	50653±300	16.5±0.36	214±1.3	0.74±0.023	0.72±0.01	49084±207	1131±5.1
T15	67778±145	8.2±0.02	412±3.4	0.32±0.04	0.96±0.06	41241±83	829±1.3
T16	56713±724	13.8±0.34	250.5±3.	0.87±0.02	0.52±0.01	50964±504	1136±13
T17	52540±255	10.7±0.69	200±1.1	0.54±0.00	0.32±0.01	47829±519	1152±6.1
T18	53815±211	15.3±0.34	228±0.4	0.76±0.01	0.76±0.03	48366±199	1161±4.2
T19	46167±309	6.6±0.54	168±1.2	0.41±0.01	0.38±0.02	38433±279	799±5.8
T20	26970±38	9.96±0.45	113±0.8	1.01±0.01	0.84±0.05	35755±121	1219±1.8
T21	42282±120	8.7±0.36	118±0.1	1.06±0.00	1.12±0.01	46228±42	1145±8.2
T22	35460±396	12.5±0.18	103±0.5	0.63±0.04	1.19±0.02	38925±317	1087±15
T23	31296±122	7.8±0.74	136±1.4	0.82±0.02	1.07±0.03	42444±152	1158±0.5
T24	23854±504	4.83±0.42	103±1.1	1.31±0.07	0.92±0.02	28413±502	1307±27
T25	36644±440	7.6±0.45	113±1.2	1.10±0.00	0.95±0.001	51071±440	1202±11
T26	31436±390	7.5±0.40	130±0.5	1.30±0.01	1.05±0.05	54400±280	1394±4.8
T27	30334±456	15.9±0.24	163±3.7	0.07±0.00	1.18±0.03	36298±366	788±11
T28	39950±726	7.95±0.14	119±4.6	1.79±0.03	0.84±0.01	53726±760	1476±26
T29	40753±996	2.19±0.24	285±7	0.60±0.02	0.043±0.003	47919±103	2094±49
T30	47606±770	5.15±0.1	151±1.0	1.08±0.05	1.09±0.06	51891±637	2481±48
T31	12648±46.5	6.78±0.22	99.3±3.2	0.71±0.05	0.78±0.03	13367±202	1165±21
T32	29800±573	7.26±0.3	74±1.1	0.74±0.03	1.1±0.027	46484±460	1199±10
T33	33199±263	10.05±0.9	216±0.9	0.78±0.02	0.77±0.02	41997±274	952±6.97
T34	20775±374	8.96±0.04	218±5.1	0.90±0.05	0.91±0.03	42687±518	1095±11
T35	12512±57	5.6±1.12	240±1.7	0.91±0.03	0.86±0.03	29333±97	1042±3.5
T36	25534±305	8.13±0.09	249±3.5	0.90±0.04	0.83±0.009	41742±476	1122±13
T37	68476±2179	<0.0016	229±7.0	0.27±0.00	<0.0005	45384±137	1020±28
T38	53974±818	10.02±0.2	171±2.9	0.60±0.00	0.95±0.05	48929±398	1032±7.8
T39	29127±5	7.86±0.63	110±0.7	1.03±0.08	0.92±0.02	43274±54	1307±2.6
T40	14580±66	3.62±0.90	188±0.5	1.13±0.01	0.88±0.00	37188±150	1187±2.6
T41	52524±492	10.8±0.72	227±2.0	0.82±0.04	0.94±0.03	51386±311	1197±5.2
T42	54740±584	3.8±0.42	224±3.3	1.13±0.00	0.87±0.02	50375±359	1467±12
T43	55192±126	4.75±0.75	257±0.4	2.88±0.02	0.62±0.00	68000±86	1533±13
T44	60436±819	13±1.9	148±3	0.75±0.04	1.57±0.03	61513±531	1169±9.68

Çizelge 4.4. (Devamı)

Örnek No:	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
T1	35.6±0.6	4.98±0.2	0.54±0.1	1.42±0.2	-	863±3.78
T2	38.59±0.17	5.56±0.59	0.40±0.08	-	147±4.5	690±15
T3	43.3±0.24	4.43±0.26	0.84±0.12	0.96±0.04	-	713±3.31
T4	39.12±0.40	4.88±0.21	0.78±0.06	1.16±0.12	-	832±1.66
T5	53.2±0.28	5.06±0.09	0.57±0.17	1.23±0.14	-	1071±3.21
T6	49.32±0.52	3.42±0.35	0.52±0.06	0.74±0.08	-	816±1.38
T7	52.9±0.68	3.20±0.16	1.55±0.03	0.98±0.01	-	1597±8.3
T8	33.6±0.04	2.63±0.23	0.36±0.09	0.92±0.13	-	1079±3.48
T9	22.68±0.52	1.54±0.31	0.22±0.03	0.55±0.07	-	578±1.59
T10	52.7±0.23	2.06±0.20	0.51±0.1	0.86±0.08	-	564±2
T11	37.44±0.60	1.77±0.33	0.22±0.03	0.75±0.05	-	795±3.42
T12	29.8±0.44	2.09±0.075	0.47±0.09	0.76±0.24	-	693±3.72
T13	35.56±0.84	3.90±0.33	0.34±0.1	0.72±0.05	-	868±4.1
T14	37.3±0.56	2.24±0.22	0.46±0.029	0.96±0.13	-	889±4.96
T15	44.50±0.75	3.90±0.24	0.34±0.007	0.75±0.03	-	712±1.63
T16	48.42±0.86	2.70±0.148	0.48±0.054	1.01±0.06	-	833±4.12
T17	32.2±0.36	2.63±0.13	0.34±0.11	0.93±0.08	-	711±3.8
T18	37.5±0.46	2.48±0.33	0.26±0.04	0.90±0.1	-	917±1.36
T19	15±0.09	3.39±0.17	0.67±0.04	0.33±0.05	-	580±6
T20	35.2±0.15	4.94±0.28	0.32±0.06	1.03±0.15	179±0.77	727±3.34
T21	51.64±1.02	5.65±0.23	0.34±0.08	1.04±0.025	92±0.82	677±13
T22	50.57±0.52	5.7±0.22	0.32±0.04	0.75±0.12	133±2.1	622±7
T23	48.86±0.44	5±0.43	0.32±0.05	0.635±0.10	115±1.23	703±1.2
T24	36.02±0.90	4.10±0.19	0.30±0.02	0.78±0.25	215±6.2	677±10
T25	45.0±0.1	6.55±0.35	0.34±0.09	1.52±0.26	119±0.70	581±4.46
T26	49.3±0.78	7.15±0.72	0.34±0.06	1.42±0.02	148±0.96	959±17.4
T27	49.5±0.01	4.05±0.15	0.36±0.08	0.26±0.02	79.3±1.56	678±2.2
T28	44.8±0.39	6.88±0.037	0.34±0.14	1.82±0.08	138±2.4	757±6.4
T29	24.7±0.2	3.85±0.17	0.77±0.02	0.44±0.03	-	755±6
T30	56.3±0.40	9.92±0.88	0.34±0.02	1.14±0.09	87.3±2.28	614±8.35
T31	24.5±0.28	9.8±0.77	0.36±0.02	0.24±0.5	144±2.5	1001±15.9
T32	47.3±0.034	5.71±0.54	0.34±0.08	1.15±0.23	129±1.96	666±3.6
T33	36.02±0.03	5.62±0.15	0.39±0.1	0.98±0.12	111±0.06	739±2.44
T34	40.85±0.05	5.24±0.21	0.38±0.14	1.04±0.05	157±5.38	815±1.13
T35	34.58±0.20	3.58±0.21	0.36±0.04	0.45±0.1	223±1.9	723±2.96
T36	38.14±0.4	4.91±0.30	0.48±0.1	0.63±0.1	198±1.4	801±5.44
T37	18.5±0.04	3.93±0.6	0.45±0.06	0.56±0.03	-	537±11
T38	44.18±0.08	5.22±0.35	0.36±0.016	0.85±0.3	41±0.72	600±1.68
T39	42.7±0.07	5.46±0.38	0.37±0.14	1.15±0.2	112±1.8	719±0.22
T40	37.3±0.3	4.86±0.55	0.37±0.12	0.62±0.19	207±1.10	836±2.65
T41	45.62±0.81	5.61±0.43	0.38±0.16	0.90±0.18	71±2.64	726±12.13
T42	40.95±0.006	4.40±0.0009	0.36±0.06	1.03±0.08	120±3.6	624±1.16
T43	38.53±0.28	7.50±0.09	0.34±0.10	2.5±0.03	123±1.5	741±2.06
T44	43.28±0.26	6.59±0.39	0.37±0.18	1.35±0.21	90±0.90	1000±4.28

Çizelge 4.4. (Devamı)

Örnek No:	Al	As	Ba	Be	Cd	Fe	Mn
T45	53661±67	15.5±0.15	187±3.6	0.52±0.02	1.70±0.02	49267±392	1055±6.37
T46	78369±61	<0.0016	309±0.55	1.1±0.01	0.012±0.00	64831±130	1491±2.5
T47	81696±1974	3.72±0.15	331±7.3	0.75±0.02	0.18±0.004	68590±1513	1786±38
T48	38624±340	13±1.2	153±3.39	0.84±0.06	0.97±0.01	22582±226	1032±9.2
T49	67419±73	11.5±0.93	170±0.01	0.88±0.006	1.57±0.02	56104±77	1137±2.8
T50	46512±510	4.68±0.94	152±1.9	0.76±0.04	0.91±0.01	20703±26	833±2.11
T51	66955±396	10.8±1.05	191±1.8	1.39±0.01	1.65±0.06	61596±403	1429±15
T52	62373±409	3.2±0.3	338±2.6	0.76±0.007	0.90±0.04	48763±98	985±5.2
T53	12336±125	2.1±0.4	257±3.6	0.86±0.04	0.92±0.02	25575±109	1068±14
T54	52281±1660	4.17±0.96	245±13	0.67±0.05	0.99±0.00	42430±861	838±26
T55	56097±28	10.12±1.5	180±3.5	0.64±0.06	1.27±0.03	47218±220	1108±6.5
T56	41818±220	4.35±0.33	372±3.36	1.27±0.01	0.83±0.02	46635±70	1257±3.4
T57	5304±238	1.23±0.3	176±0.84	0.90±0.03	0.76±0.02	19945±164	963±7.4
T58	35948±412	3.38±0.36	194±2.4	0.94±0.01	0.83±0.004	31622±159	843±5.3
T59	72140±600	<0.0016	335±0.84	1.14±0.03	1.04±0.09	38266±143	1351±11
T60	56956±268	1.8±0.63	208±0.9	0.57±0.02	0.068±0.04	45510±285	1597±7.5
T61	1522±1.2	6.9±0.23	201±0.007	0.88±0.045	0.89±0.01	21088±8.33	953±3.2
T62	62548±364	<0.0016	270±2.03	1.07±0.006	<0.0005	86647±907	2416±10
T63	46134±361	7.58±0.15	134±1.78	1.04±0.02	0.77±0.02	29013±364	626±5.85
T64	44902±544	8.9±0.39	201±2.13	0.62±0.02	0.91±0.03	25917±337	913±9.39
T65	44581±633	6.48±0.52	197±2.76	0.48±0.006	0.99±0.01	43391±321	1086±11
T66	43194±130	7.23±0.037	280±0.96	1.31±0.016	0.83±0.04	62313±625	1472±18.9
T67	49504±87	10.9±0.21	345±1.75	0.73±0.02	0.92±0.01	32381±302	984±3.63
T68	38977±432	7.17±0.07	276±2.09	0.37±0.02	1.11±0.01	38848±426	930±12.5
T69	29557±156	7±0.27	63±0.69	1.03±0.02	0.71±0.06	30403±214	571±3.15
T70	37398±506	5.72±0.44	207±1.26	0.94±0.03	0.85±0.03	49665±474	921±10.3
T71	33327±140	10.6±0.07	79±0.09	0.99±0.01	0.81±0.04	33822±208	673±3.31
T72	37554±63	9.21±0.45	267±1.38	0.77±0.05	0.91±0.01	24252±262	978±7.6
T73	15358±235	8.79±0.63	207±22	0.75±0.08	0.96±0.02	30522±54	907±90
T74	62002±1490	9.48±0.18	237±2.4	0.74±0.025	0.98±0.008	41900±549	1023±16
T75	47893±384	8.73±0.3	174±1.47	0.49±0.01	1.26±0.01	42174±60	968±2.05
T76	53397±783	8.43±0.6	-	1.06±0.03	1.59±0.02	45058±98	1156±5.1
T77	35671±546	13.5±0.12	162±3.5	0.48±0.01	1.16±0.001	30880±138	720±3.79
T78	40540±270	6.15±0.21	149±1.4	0.58±0.02	0.85±0.003	39924±63	765±4.35
T79	43444±524	7.56±0.12	192±3.76	0.49±0.004	1.02±0.01	39255±96	652±3.20
T80	44598±253	10.8±0.9	168±0.9	0.57±0.14	1.24±0.005	40939±100	939±5.26
T81	5440±578	6.56±0.46	225±2.2	0.62±0.014	1.22±0.04	21923±16	419±0.34
T82	29440±237	8.91±0.6	110±1.1	0.35±0.01	0.82±0.003	25773±99	537±10.2
T83	52080±150	6.12±0.24	174±0.54	0.90±0.003	1.28±0.01	48369±152	730±2.05
T84	34869±106	9.18±0.21	135±0.39	0.75±0.05	1.08±0.004	33021±115	640±4.44
T85	43822±365	7.47±0.12	196±5.34	0.56±0.02	0.53±0.03	34371±439	751±5.51
T86	42472±178	9.45±0.9	208±1.35	0.54±0.01	0.95±0.001	34009±174	798±7.77
T87	44929±303	11.1±0.12	197±1.23	0.59±0.02	1.22±0.002	41367±98	680±1.82
T88	48571±297	6.60±0.9	189±0.69	0.85±0.04	1.17±0.005	48030±202	945±10.4

Çizelge 4.4. (Devamı)

Örnek No:	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
T45	41.16±0.04	6.07±0.15	0.37±0.18	1.03±0.06	89±0.16	1300±0.47
T46	32±0.11	5.65±0.25	1.25±0.08	0.84±0.09	-	692±7.4
T47	30.4±0.2	5.88±0.6	1.25±0.07	1.02±0.06	-	648±13
T48	31.98±0.21	3.63±0.37	0.59±0.06	0.83±0.04	191±1.3	1503±1.7
T49	43.55±0.34	6.35±0.41	0.56±0.12	1.5±0.16	52±2.1	1575±0.69
T50	30.5±0.32	2.46±0.20	0.70±0.2	1.08±0.03	185±0.15	913±4.27
T51	51.5±0.1	7.64±0.01	0.58±0.14	1.53±0.2	77±0.56	1065±7.3
T52	42.52±0.4	4.47±0.41	0.58±0.08	0.68±0.03	47±0.92	859±3.45
T53	39.1±0.18	3.35±0.13	0.62±0.10	0.50±0.03	209±3.1	957±0.30
T54	49.24±0.41	4.56±0.14	0.56±0.18	0.76±0.01	54±0.8	907±3.48
T55	43.04±0.03	4.84±0.13	0.62±0.16	1.025±0.2	76±1.4	1110±2.24
T56	38.27±0.09	4.66±0.24	0.28±0.09	0.94±0.1	138±2.38	760±2.69
T57	30.78±0.25	2.97±0.05	0.60±0.10	0.46±0.1	221±1.5	942±4
T58	35.7±1.30	3.63±0.48	0.60±0.14	0.65±0.02	146±0.72	888±6.85
T59	50.57±0.2	4.24±0.11	0.54±0.14	0.50±0.14	<0.0077	624±7.35
T60	24±0.08	3.66±0.3	0.96±0.05	0.60±0.04	-	508±7
T61	31.51±0.22	2.59±0.69	0.46±0.12	0.69±0.03	161±1.52	998±2.84
T62	36.39±0.47	4.82±0.17	0.49±0.10	1.72±0.08	<0.0077	1019±5.32
T63	22.63±29	1.54±0.16	0.42±0.02	0.64±0.1	157±1.2	822±1.49
T64	34.40±0.23	2.14±0.09	0.54±0.08	0.63±0.11	175±0.64	880±0.73
T65	42.4±0.01	2.51±0.12	0.74±0.10	0.67±0.06	<0.0077	1756±3.6
T66	43.85±0.04	2.57±0.69	0.47±0.13	1.70±0.03	<0.0077	1447±2.88
T67	36.20±0.52	2.42±0.20	0.50±0.16	0.80±0.03	187±2.57	996±6.75
T68	43.37±0.08	1.94±0.07	0.60±0.02	0.71±0.05	121±0.38	1121±4.74
T69	21.79±0.12	1.94±0.22	0.60±0.12	0.595±0.02	157±2.30	843±3.76
T70	43.07±0.16	2.89±0.30	0.40±0.16	0.86±0.14	113±0.046	1147±1.11
T71	23.73±0.06	1.80±0.17	0.51±0.03	0.63±0.06	127±0.54	1268±8.17
T72	33.19±0.18	1.71±0.24	0.36±0.08	0.83±0.09	199±2.5	828±4
T73	39.4±0.14	3.71±0.36	0.36±0.04	0.41±0.80	148±20.5	847±5.11
T74	41.9±0.34	3.90±0.29	0.37±0.008	0.635±4.73	42±0.26	751±0.66
T75	22.9±0.13	4.68±0.48	0.56±0.05	1.008±0.09	138±0.82	1080±5.4
T76	50±1.0	5.60±0.33	0.21±0.02	0.12±0.004	110±0.9	828±5.1
T77	45.9±0.6	4.08±0.1	0.50±0.01	0.74±0.01	142±0.72	1164±8.8
T78	31.6±0.4	2.59±0.32	0.17±0.09	1.26±0.05	140±0.55	846±4.8
T79	38.5±0.7	3.08±0.61	0.22±0.03	0.21±0.05	97.9±0.69	666±4.8
T80	55.7±2.38	4.3±0.08	0.26±0.08	0.84±0.09	149±0.84	745±5.2
T81	54.21±0.15	3.09±0.07	0.42±0.12	0.093±0.004	137±0.75	1319±4.5
T82	38.1±1.5	3.1±0.24	0.80±0.09	1.14±0.05	114±126	631±4.2
T83	32.7±0.20	3.07±0.02	0.25±0.08	0.14±0.003	143±0.91	806±2.2
T84	29.3±0.24	2.72±0.28	0.28±0.03	1.53±0.6	132±1.4	596±4.2
T85	56.4±0.37	4.34±0.30	0.72±0.03	0.12±0.003	-	727±1.73
T86	34.85±0.68	4.04±0.12	0.83±0.12	0.83±0.06	129±1.77	560±2.3
T87	48.3±0.08	3.18±0.31	0.48±0.05	0.48±0.04	145±1.59	680±3
T88	25.2±0.9	3.22±0.29	0.62±0.04	1.13±0.11	166.4±0.71	596±2.9

Çizelge 4.4. (Devamı)

Örnek No:	Al	As	Ba	Be	Cd	Fe	Mn
T89	56835±1227	6.39±0.09	162±4.17	0.41±0.001	1.46±0.014	55410±436	1165±27
T90	46098±171	10.5±0.90	186±1.08	0.63±0.02	1.21±0.007	42136±270	989±7.2
T91	42892±1125	8.2±0.09	142±3.58	0.29±0.01	1.27±0.008	38322±283	844±18
T92	54601±553	9.27±0.9	165±1.22	1.23±0.07	1.71±0.021	56278±109	1138±5.13
T93	54868±406	<0.0016	270±2.26	0.89±0.02	1.87±0.003	71205±177	2425±20
T94	37242±225	<0.0016	555±2.66	0.36±0.008	1.64±0.016	74770±385	2768±23
T95	38799±352	<0.0016	352±3.27	0.36±0.01	1.65±0.018	62218±439	2650±22
T96	42330±432	<0.0016	165±1.65	<0.0005	1.36±0.005	70120±1100	1996±12.9
T97	59310±450	<0.0016	237±3.9	0.77±0.03	0.90±0.001	45088±354	990±6.6
T98	63336±47	9.1±0.15	261±0.91	0.36±0.05	1.01±0.0007	39332±84	835±1.34
T99	40911±294	3.54±0.03	133±0.75	0.98±0.01	0.93±0.013	38739±244	683±7.82
T100	58633±604	0.51±0.03	201±2.28	0.37±0.02	1.50±0.025	40917±267	1483±3.33
T101	43124±104	10.05±2.5	225±0.68	1.33±0.01	1.59±0.009	43621±281	863±7.18
T102	68451±1074	0.42±0.18	286±4.95	1.00±0.02	1.25±0.012	54286±123	1689±26
T103	65155±1083	5.1±0.09	258±4.14	0.50±0.02	1.77±0.024	59655±223	1522±3.13
T104	69114±897	0.42±0.2	270±0.76	0.64±0.02	1.51±0.024	71698±729	1521±6.9
T105	59127±475	<0.0016	243±2.17	-	1.77±0.016	63163±457	1729±8.47
T106	50637±354	2.52±0.9	253±2.14	0.81±0.03	1.82±0.010	59866±283	1777±3.33
T107	65682±522	5.22±0.24	290±2.86	0.50±0.02	1.86±0.006	66408±115	2377±3.9
T108	72903±171	<0.0016	249±1.5	0.18±0.01	1.75±0.010	68134±570	2161±17.9
T109	40728±175	<0.0016	234±0.93	1.09±0.07	1.56±0.019	55192±240	1513±8.35
T110	44079±83	<0.0016	249±0.27	0.13±0.02	2.00±0.022	66820±346	2124±8.9
T111	64729±1276	6.93±0.6	241±4.36	0.67±0.01	1.79±0.002	63403±333	1374±5.52
T112	41496±249	3.07±0.03	153±0.66	-	1.10±0.017	47884±75	1044±2.89
T113	63613±1759	6.69±0.69	207±5.5	0.72±0.016	0.62±0.03	51082±1206	1000±25
T114	69588±53	9.6±0.24	306±1.5	0.56±0.003	0.81±0.04	49067±70	1007±2.3
T115	62995±994	<0.0016	228±3.34	0.80±0.03	1.49±0.005	51663±291	2097±9.84
T116	23767±345	12.54±0.60	81.6±1.96	0.09±0.007	1.39±0.007	23062±48	487±4.36
T117	65598±369	13.7±0.30	228±2	0.89±0.004	1.04±0.02	48507±224	1336±7.54
T118	60192±877	7.32±0.42	168±3.6	0.603±0.005	0.91±0.02	45080±800	1143±16

Çizelge 4.4. (Devamı)

Örnek No:	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
T89	30.9±0.24	4.74±0.13	0.42±0.13	0.11±0.004	102±0.51	982±7.9
T90	57.8±0.24	2.02±0.46	0.62±0.03	0.92±0.05	134±1.4	617±2.5
T91	43.2±0.27	4.42±0.29	0.60±0.03	0.94±0.08	133±0.5	756±8.6
T92	46±1.1	5.82±0.32	0.22±0.06	0.16±0.009	98.7±0.84	732±3.9
T93	41.3±0.76	4.73±0.37	0.39±0.01	0.18±0.01	132±1.04	1086±8.3
T94	28.5±2.4	6.62±0.22	0.59±0.15	1.5±0.07	232±2.5	1355±6.3
T95	72.7±0.37	7.34±0.22	0.77±0.03	1.56±0.06	193.5±1.95	790±1.1
T96	45.5±1.02	9.00±0.38	1.12±0.04	2.8±0.05	252±1.5	1045±3.17
T97	44.17±0.13	5.95±0.02	0.34±0.12	0.70±0.09	61±1.2	746±0.61
T98	45.06±0.32	4.05±0.21	0.36±0.10	0.319±0.16	5.83±0.07	735±2.16
T99	47.6±0.34	3.55±0.30	0.24±0.03	0.75±0.08	158±1.9	614±3.77
T100	32.4±0.68	2.85±0.09	0.18±0.04	0.70±0.13	99±0.13	200±1.59
T101	48.5±0.5	4.81±0.38	0.55±0.09	0.44±0.02	129±1.24	636±0.30
T102	74.8±0.8	2.48±0.17	0.18±0.07	0.13±0.003	101±0.43	360±2.1
T103	40.8±0.51	5.96±0.24	0.83±0.06	1.3±0.09	113±0.68	1050±6.6
T104	30.2±0.12	5.23±0.54	0.63±0.05	-	127±2.7	655±3.3
T105	57.8±4	7.06±0.31	0.96±0.05	1.58±0.07	197±1.1	789±3.6
T106	74.2±0.4	5.39±0.51	0.54±0.08	1.05±0.05	104±1.28	533±6.0
T107	67±0.20	6.30±0.05	0.65±0.13	1.24±0.03	174±1.05	723±4.2
T108	21.9±3.4	5.08±0.32	0.23±0.05	<0.0030	217±3.15	670±3.6
T109	42±0.2	9.32±0.67	0.22±0.02	0.13±0.01	229±1.45	628±4.0
T110	62.9±1.3	4.98±0.46	1.08±0.09	1.28±0.05	173±1.5	780±3.7
T111	34.5±4	5.83±0.42	0.57±0.09	0.17±0.003	132±0.22	550±2.36
T112	31.3±0.34	3.63±0.29	0.91±0.08	0.83±0.07	216.0±0.45	2154±7.4
T113	26.16±0.13	4.45±0.17	1.03±0.07	0.62±0.05	-	785±4.6
T114	40.38±0.44	5.01±0.06	0.35±0.02	0.93±0.1	40.5±0.37	762±0.99
T115	28±0.12	8.98±0.23	0.30±0.07	0.19±0.01	186±1.06	1481±7
T116	24.4±0.16	2.05±0.03	0.08±0.03	1.20±0.4	83.7±1.24	2088±19
T117	50.84±0.5	3.53±0.42	0.17±0.04	0.76±0.90	95±0.08	1053±4
T118	49.3±0.14	5.32±0.56	0.32±0.12	0.68±0.03	20.5±0.52	848±1.1

Çizelge 4.5. Toprak Fraksiyonunun İçerdiği Element Konsantrasyonları (mg/kg, k.a.)

Örnek No:	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Fe	K
T116	21432±357	2.63±0.07	33±0.87	0.24±0.01	110545±270	2±0.01	19437±321	2666±40
T115	66159±754	<0.0016	150±1.05	1.11±0.01	7661±280	1.5±0.09	106086±2910	3547±7.6
T113	58296±795	1.15±0.15	129±2.85	0.74±0.03	24740±308	2.34±0.07	51795±823	5096±34
T96	22030±228	<0.0016	104.1±1.13	<0.0005	4832±16.4	<0.0005	80450±713	8270±99.5
T37	58488±2005	<0.0016	152±1.05	0.08±0.008	27728±618	2.14±0.07	33648±272	3089±37
T19	40419±925	2.65±0.07	125±2.25	0.27±0.013	47793±258	1.85±0.06	37878±807	2277±35
T29	52984±927	0.06±0.02	125±0.21	0.32±0.003	38675±58	2.2±0.08	44827±775	4163±47
T94	49251±409	<0.0016	141±2.1	<0.0005	7712±52.3	1.4±0.05	88288±1207	5074±227
T46	76618±1891	<0.0016	168±1.8	1.2±0.05	10033±225	2.32±0.009	66417±1624	5976±142
T60	53100±1558	0.73±0.16	112±2.25	0.36±0.02	13818±478	2.62±0.02	46666±1264	2068±45
T47	77095±2175	<0.0016	139±2.85	1±0.07	14945±74	2.23±0.05	61689±1146	5160±107
T5	40969±68	<0.0016	141±1.5	0.23±0.006	9421±96	1.89±0.04	51442±195	1723±21
T2	34063±486	<0.0016	230±1.5	0.14±0.04	5652±68	2.2±0.02	59356±1032	1435±24

Çizelge 4.5. (Devamı)

Örnek No:	Mg	Mn	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
T116	9296±183	326±4	18.8±0.34	1.68±0.13	0.16±0.003	0.36	52.5±0.75	2022±24
T115	7716±110	2223±23	28±0.84	7.36±0.16	0.22±0.002	1.31	99±0.81	1030±4.8
T113	15749±244	666±11	26.7±0.8	3.73±0.18	0.16±0.003	0.27±0.01	76.8±0.97	588±6.4
T96	13591±73	1413±11.4	40.7±0.35	7.07±0.22	0.61±0.04	1.68±0.05	170.2±0.1	530±6.23
T37	14002±552	667±21	13.9±0.12	3.30±0.16	0.15±0.002	0.23±0.02	129±0.4	495±11
T19	10807±302	531±12	12.9±0.36	3.11±0.37	0.17±0.004	0.41	116±1.2	530±2.25
T29	14325±304	746±13	18.2±0.88	3.52±0.36	0.20±0.10	0.25±0.002	103±1.1	660±8.2
T94	7175±38.6	5645±74	42.3±0.07	5.10±0.10	0.18±0.001	1.8±0.1	177±1	1145±3.15
T46	12408±377	1021±24	28.9±0.34	4.73±0.24	0.27±0.003	0.76±0.1	-	529±3.29
T60	6621±162	1079±28	24.8±0.88	3.68±0.2	0.17±0.002	0.48±0.13	-	443±10
T47	10973±310	1181±31	28.62±0.82	4.96±0.40	0.27±0.006	0.9±0.06	-	516±4.7
T5	9774±38	1801±6.7	32.9±0.81	3.44±0.2	0.17±0.005	2.11±0.17	82±0.9	494±6.3
T2	9927±178	3134±23	33.1±0.41	4.11±0.09	0.17±0.003	3±0.27	146±0.93	667±6.7

Çizelge 4.6. Hümik Asit Fraksiyonunun içerdiği Element Konsantrasyonları (mg/kg)

Element	Al	As	Ba	Be	Ca	Cd	Fe
T116	3436±130	5.87	0.186	<0.0005	1491±13	<0.0005	331±5.84
T115	353±34	3.47	0.095	<0.0005	663±4	<0.0005	176±7
T113	212±23	9.4±2	0.091	<0.0005	672±0.4	<0.0005	249±16
T37	5784±239	0.0018	123±0.17	0.62	11008±48	<0.0005	0.11
T96	10748±67.2	6.55±0.12	10.4±0.8	<0.0005	376.5±16	<0.0005	1286±9.3
T29	429±0.04	4.9±0.003	14.8	<0.0005	14±0.003	<0.0005	32.5±0.12
T94	1531±10	4.27±0.55	23.6	<0.0005	738±2.2	<0.0005	281±0.25
T46	1366±202	16.8±3	0.12	0.28	2229±76	<0.0005	303±3.2
T60	393±12	4.31	0.0068	<0.0005	600±21	<0.0005	384±16
T47	1369±203	29.3	0.027	0.57	279±35	<0.0005	696±13
T5	2602±46	3.15±0.49	0.045	<0.0005	694±7.8	0.0025	1597±36
T2	683±28	4.12±0.59	0.046	<0.0005	475±5.3	<0.0005	519±3.2

Çizelge 4.6. (Devamı)

Element	Mg	Mn	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
T116	116±12	0.014	0.012	<0.0067	0.071	<0.0030	73±7.3	1836±0.45
T115	0.020	0.011	0.0086	<0.0067	0.066	<0.0030	196±1.61	2797±13
T113	109±11	0.0073	0.0096	<0.0067	0.085	<0.0030	<0.0077	1279±84
T37	<0.0029	0.0051	0.019	<0.0067	0.14	<0.0030	<0.0077	553±13
T96	2.45±2.4	35.8±0.18	1.32±0.08	<0.0067	<0.0037	<0.0030	<0.0077	2481±16.3
T29	<0.0029	0.0065	0.0052	<0.0067	0.07	0.38	136±2.1	2182±17
T94	<0.0029	1.37±0.17	0.0098	<0.0067	0.026	0.80	154±1.98	1886±0.92
T46	0.025	0.0047	0.012	<0.0067	0.15	<0.0030	<0.0077	1042±13
T60	0.076	0.0098	0.0074	<0.0067	0.10	0.016	<0.0077	1542±12
T47	0.031	0.0062	0.0067	<0.0067	0.24	<0.0030	4.06±0.2	2176±11
T5	147±3.7	5.2±0.009	0.0079	<0.0067	0.11	0.89	202±1.9	2790±2.33
T2	8.6±0.65	0.9	0.0070	<0.0067	0.068	0.59	21.7±0.91	2873±7.16

Çizelge 4.7. Bazı Toprak Öreneklerinin Fizikokimyasal Özellikleri

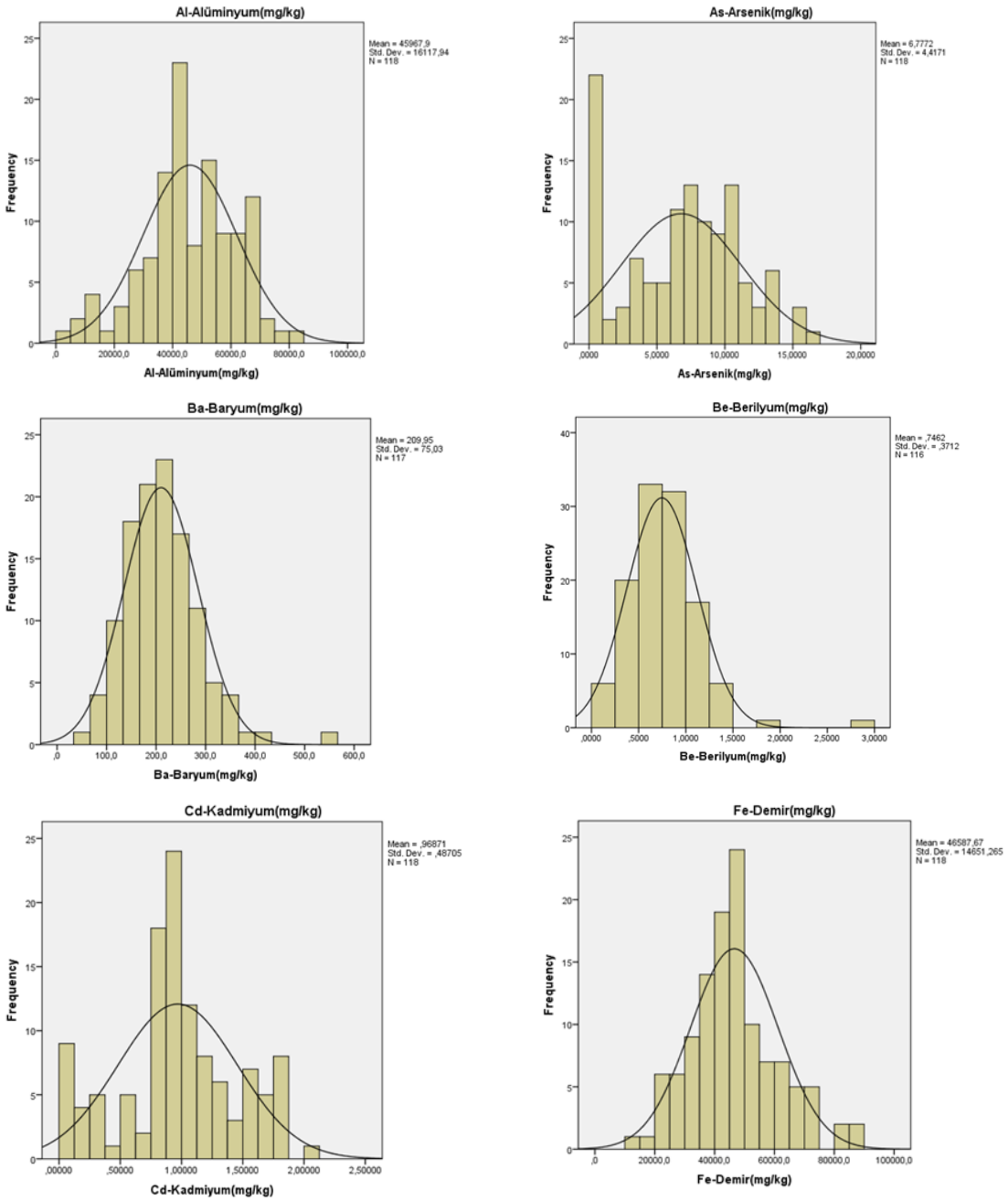
Örnek No	Organik madde (%)	OC	KDK(meq/ 100 g)	HA (%)	pH	EC	Kil(%)	Silt(%)	Kum(%)	Bünye
T116	2.31	1.39	44	0.910	7.50	0.29	30.74	39.14	30.12	CL
T115	2.51	1.45	-	1.230	6.60	0.22	45.50	29.50	25.0	C
T113	0.70	0.13	31.4	0.172	7.83	0.31	55.24	22.88	21.88	C
T37	0.48	0.28	30.7	0.070	8.16	0.16	14.52	16.44	69.40	SL
T19	0.77	0.45	-	0.121	8.10	0.23	29.04	18.56	52.40	SCL
T29	3.42	1.98	-	0.455	7.95	0.24	47.60	25.36	27.04	C
T94	5.54	3.21	35.6	1.920	6.15	0.25	30.45	20.35	49.20	SCL
T46	0.76	0.44	-	0.090	7.71	0.30	66.96	17.56	15.48	C
T60	4.52	2.62	25.3	0.441	7.87	0.25	43.10	25.66	31.24	C
T47	1.30	0.75	33.3	0.086	7.70	0.43	53.04	25.72	21.24	C
T5	11.2	6.49	39.3	2.340	6.95	0.43	46.20	29.30	24.50	C
T2	3.39	1.92	33.2	1.020	6.12	0.30	27.70	43.27	29.03	L

C:killi, CL:killi-tınlı, SL:kumlu-tınlı, SCL:kumlu-killi-tınlı, L:tınlı

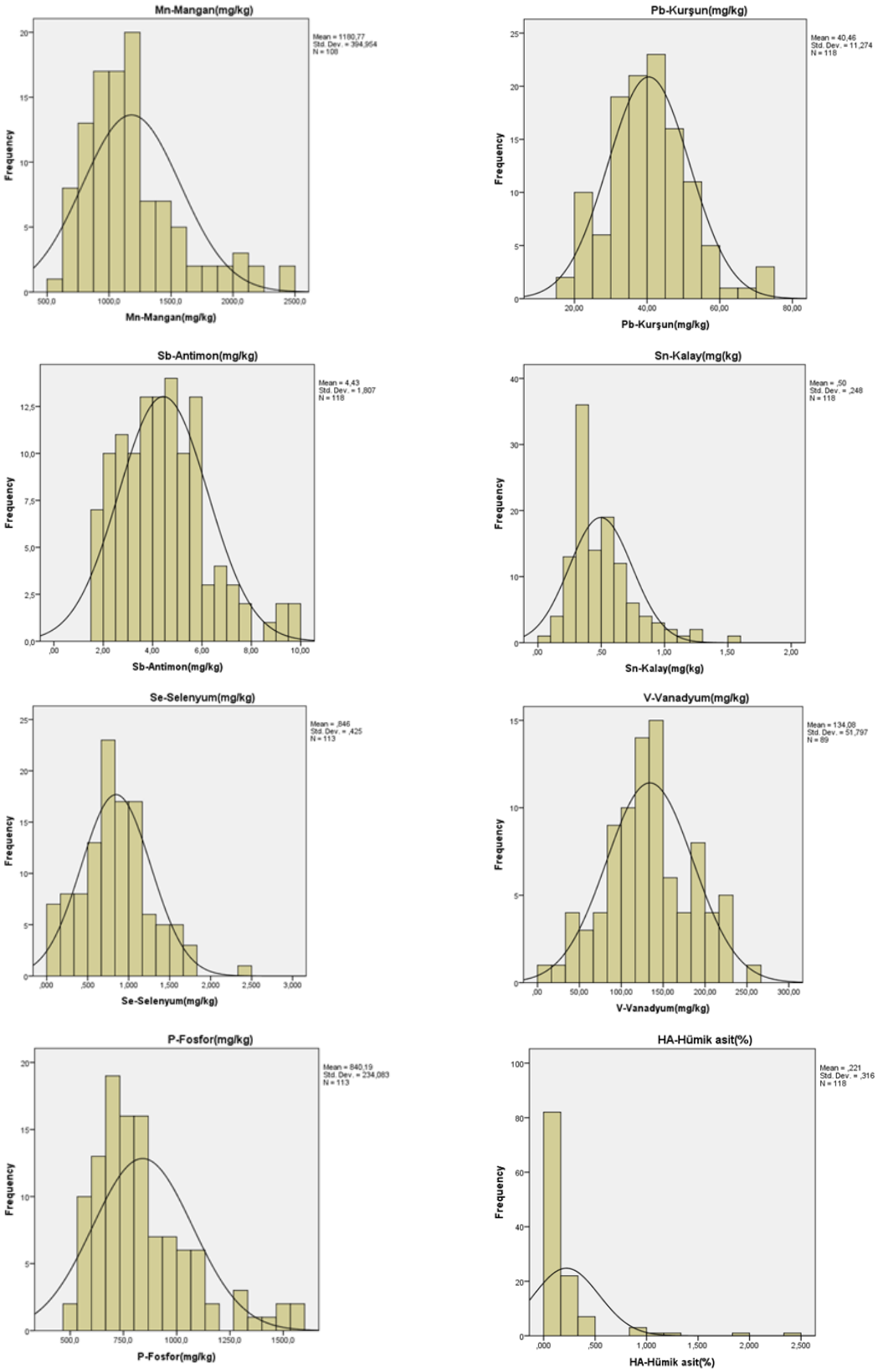
Çizelge 4.8. Toprak Örneklerine Ait Element Konsantrasyonlarının Merkezi Eğilim ve Dağılım ölçüleri

Elementler	**N**	**Ortalama**	**Medyan**	**S.Sapma**	**Çarpıklık**	**Basıklık**	**Min.**	**Max.**	**CV(%)**
Al	118	45967.9	44811.5	16117.9	-0.401	0.129	1522	81696	35.06
As	118	6.77	7.29	4.42	-0.083	-0.839	0.0008	16.5	65.24
Ba	117	209.9	203	75.03	1.023	3.072	63	555	35.74
Be	116	0.746	0.74	0.371	1.734	8.641	0.0003	2.88	49.74
Cd	118	0.968	0.945	0.487	-0.161	-0.311	0.00025	2	50.27
Fe	118	46587.7	45236	14651.3	0.470	0.327	13367	86647	31.44
Mn	118	1249.6	1126.5	529.4	1.352	1.474	419	3006	42.36
Pb	118	40.5	40.25	11.3	0.511	0.778	15	74.8	27.85
Sb	118	4.43	4.37	1.81	0.767	0.680	1.54	9.92	40.79
Sn	118	0.495	0.435	0.248	1.484	3.029	0.08	1.55	50.10
Se	115	0.856	0.83	0.464	1.011	2.741	0.093	2.8	54.20
V	89	134.1	133	51.8	-0.041	-0.226	5.83	252	38.62
P	118	860.2	787	304.6	1.779	4.578	200	2154	35.40
HA(%)	118	0.221	0.133	0.316	4.643	24.471	0.040	2.340	143.63

Şekil 4.1 ‘de Elementlere ait histogram ve normal dağılım eğrileri verilmiştir.

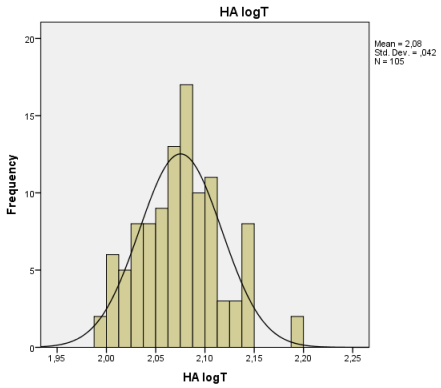


Şekil 4.1. Al, As, Ba, Be, Cd ve Fe Elementlerine Ait Histogram ve Normal Dağılım Eğrileri



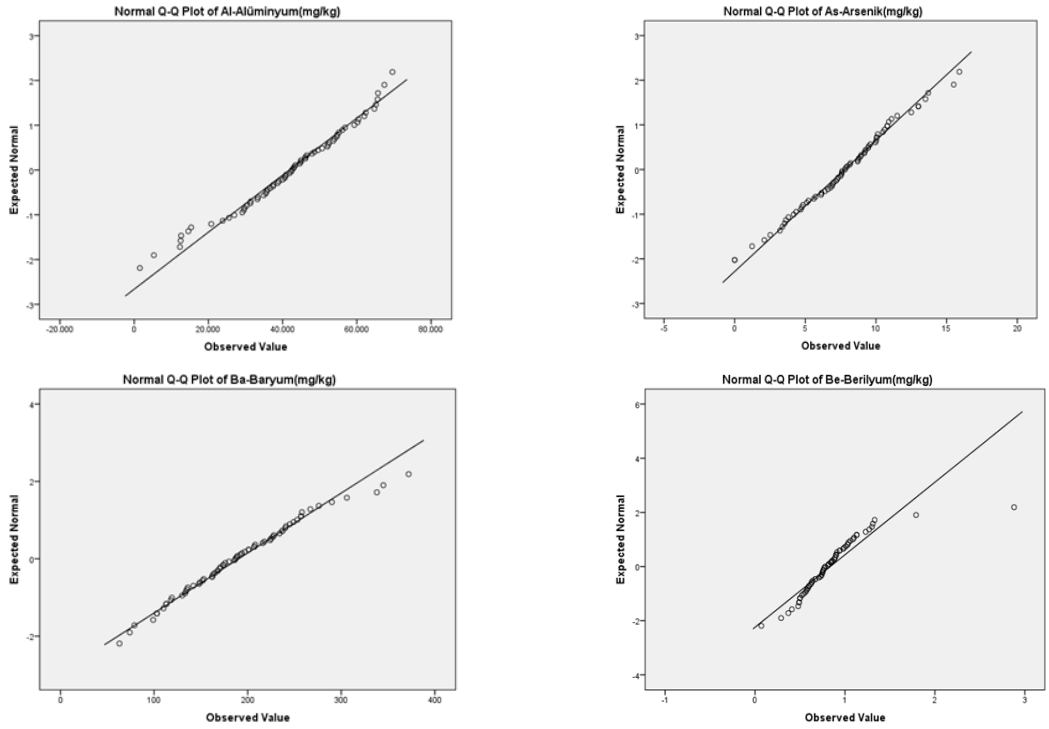
Şekil 4.2. Mn, Pb, Sb, Sn, Se, V, P ve HA'e Ait Histogramlar ve Normal Dağılım Eğrileri

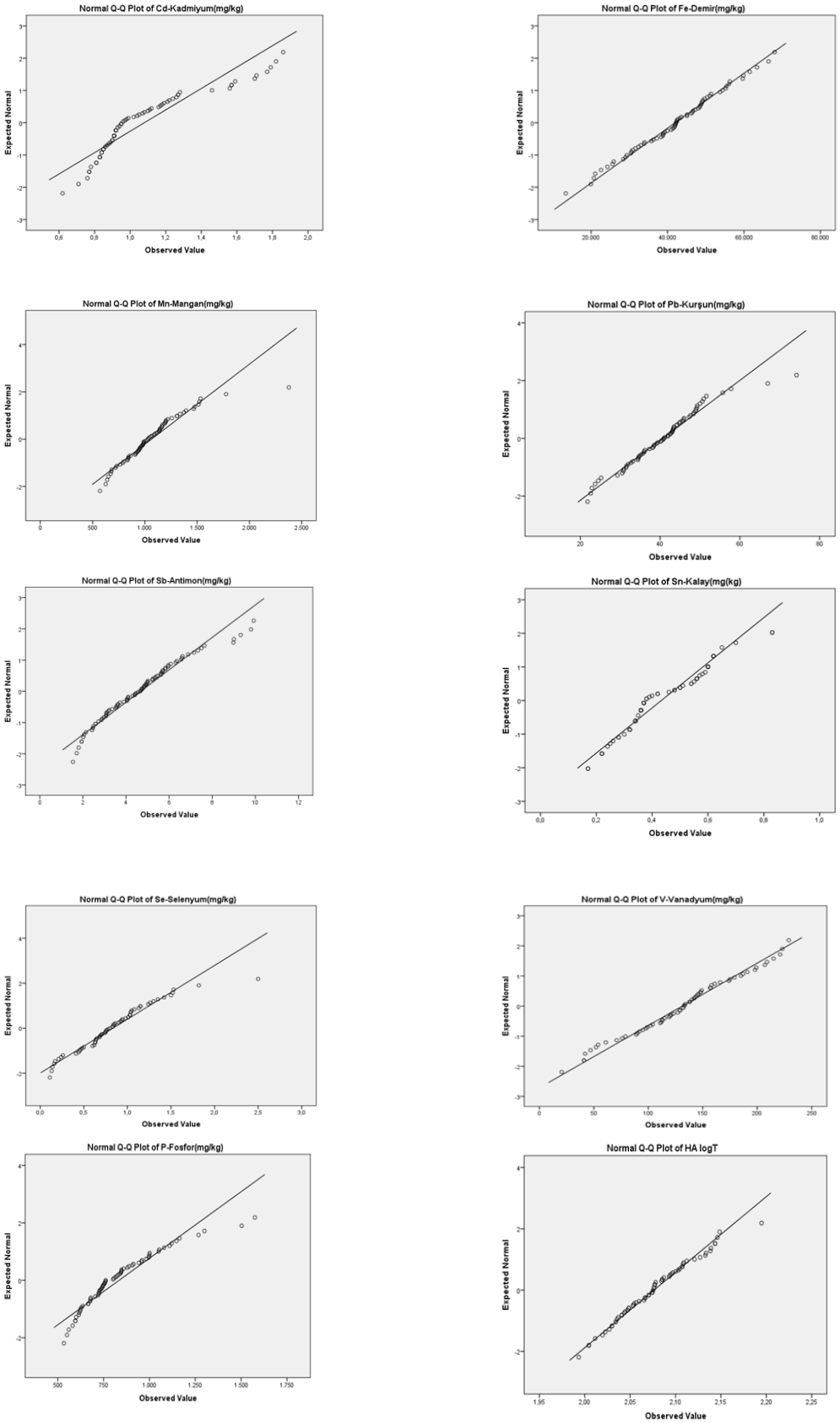
Şekil 4.3'te HA değerlerinin log transformasyonla(logaritma ile normale çevirme) normal değerlere döndürülmesi yapılmıştır.



Şekil 4.3. Log Transformasyon ile Normale Çevirilen HA Histogramı ve Normal Dağılım Eğrisi

Şekil 4.4'te Elementlere ve Hümik asit'e ait Q-Q (quantile-quantile) grafikleri verilmiştir.



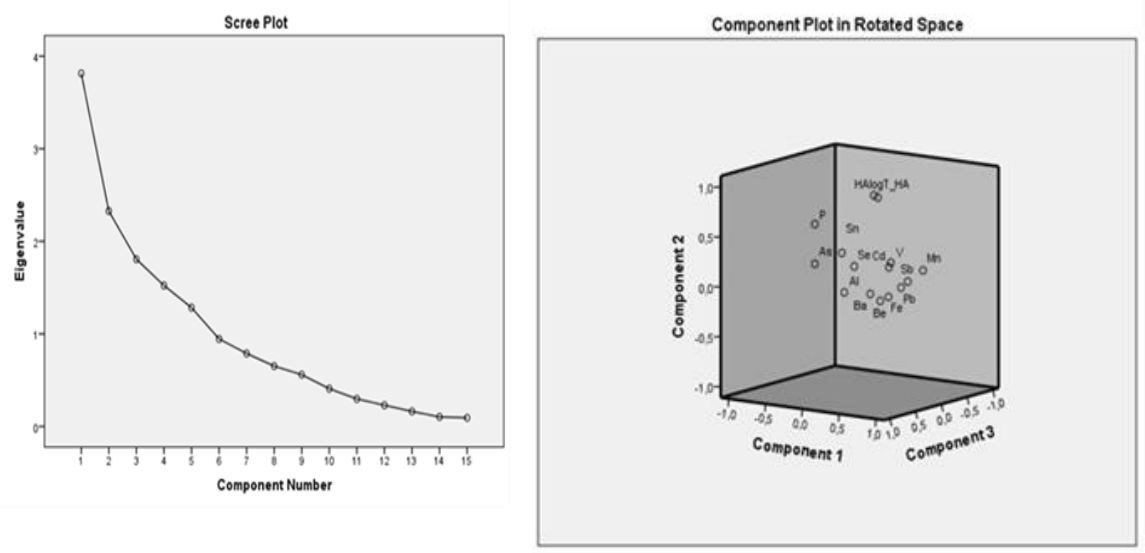


Şekil 4.4. Elementlerin ve Hümik Asitin Normal Q-Q (Quantile-quantile) Grafikleri

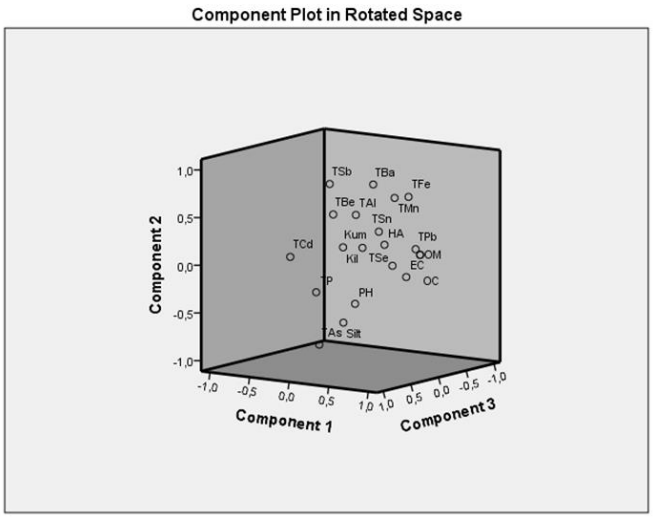
Elementlerin ve hümik asitin Temel Bileşen Analizi (PCA) yapıldı. Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) katsayısının 0.60 üstü çıkması veri setimizin PCA'ya uygun olduğunu gösterdi. Barlett Küresellik Testi önemlilik değeri 0.01 olarak bulundu.

KMO Katsayısı 0.624 olarak bulundu ve P<0.01 seviyesinde anlamlı çıkmıştır. Faktör analizi uygulamasında özdeğerleri 1'den büyük olan 5 temel faktör belirlendi. Toplam değişimin %71.70 'i bu faktörler tarfından açıklanmaktadır.

F1: Mn, Fe, Pb, Cd, ve Sb, F2: HA ve P, F3: V, Al, As, F4: Be, Se, F5: Ba ve Sn olarak belirlenmiştir. Döndürme metodu olarak Varimax kullanılmıştır.



Şekil 4.5. Temel Bileşen Analizi sonucunda oluşan Scree Plot ve Bileşen Grafikleri



Şekil 4.6. Toprak fizikokimyasal Özellikleri ve Toplam Elementlerin Temel Bileşen Grafiği

F1: OM, OC, TPb, TSe, HA, F2: TAs, TSb, TBa, TMn, TFe, F3:TCd, TP, PH, TSn, Silt, TAl, F4: Kil, Kum, TBe, EC, Bu faktörler toplam değişimin % 88.23'ünü açıklayabilmektedir.

Hümik asit ve diğer bütün elementler arasındaki korelasyon Pearson korelasyon metodu uygulanarak belirlendi. Hümik asidin sabit tutulup diğer değişkenler arasındaki korelasyon, kısmi korelasyon yöntemi ile belirlendi. Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10 aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Hümik Asit ve Elementler Arasındaki Korelasyon İlişkisi (Pearson Korelasyonu)

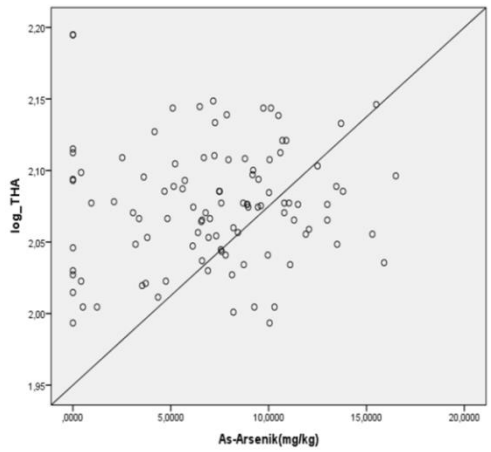
	Al	As	Ba	Be	Cd	Fe	Mn	Pb	Sb	Sn	Se	V	P	HA
Al	1													
As	-0.178	1												
Ba	0.398**	-0.411**	1											
Be	-0.035	-0.060	-0.043	1										
Cd	0.020	-0.030	0.005	-0.027	1									
Fe	0.623**	-0.405**	0.428**	0.054	0.032	1								
Mn	0.374**	-0.595**	0.471**	0.021	0.104	0.734**	1							
Pb	0.105	0.008	0.129	0.057	0.338**	0.245**	0.225*	1						
Sb	0.181*	-0.311**	0.082	0.231*	0.352**	0.441**	0.515**	0.252**	1					
Sn	0.112	-0.279**	0.193*	-0.220*	-0.175	0.250**	0.208*	0.023	0.066	1				
Se	0.135	-0.066	0.025	0.179	-0.007	0.447**	0.368**	0.140	0.299**	0.224*	1			
V	-0.451**	-0.399**	0.100	0.029	0.043	-0.088	0.248*	-0.237*	-0.005	0.299**	0.103	1		
P	-0.081	0.143	-0.071	-0.113	0.101	-0.035	-0.042	-0.125	-0.046	0.161	0.138	0.111	1	
HA	-0.004	-0.282**	0.002	-0.098	0.082	0.185*	0.273**	0.011	0.087	0.242**	0.325**	0.040	0.315	1

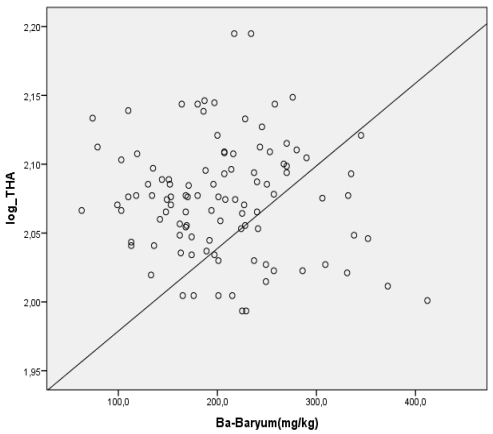
**Korelasyon (P<0.01) seviyesinde önemlidir.
* Korelasyon (P<0.05) seviyesinde önemlidir.

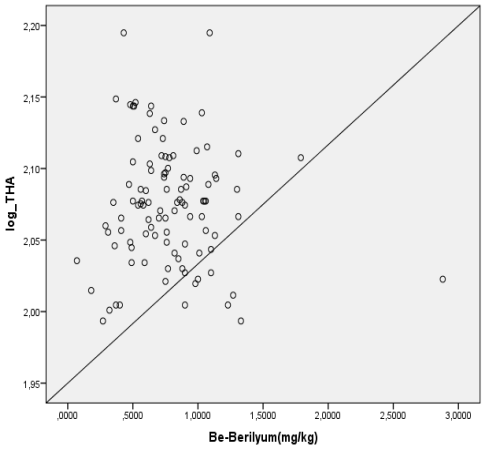
Çizelge 4.10. Hümik Asit Sabit Tutulduğunda Elementler Arasındaki Korelasyon İlişkisi (Kısmi korelasyon)

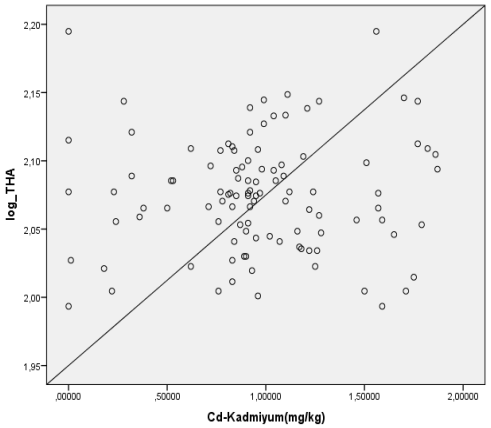
	Al	As	Ba	Be	Cd	Fe	Mn	Pb	Sb	Sn	Se	V	P
Al	1												
As	0.020	1											
Ba	0.268*	-0.324**	1										
Be	-0.010	-0.160	0.005	1									
Cd	0.423**	-0.045	0.135	-0.246*	1								
Fe	0.636**	-0.221*	0.310**	0.223*	0.555**	1							
Mı	0.283**	-0.479**	0.361**	0.204	0.424**	0.663**	1						
Pb	0.265*	-0.131	0.249*	-0.075	0.465**	0.509**	0.507**	1					
Sb	0.188	-0.141	-0.037	0.289**	0.244*	0.521**	0.579**	0.300**	1				
Sn	-0.002	-0.141	0.120	-0.270*	0.169	0.070	0.109	0.118	-0.015	1			
Se	0.094	0.068	-0.127	0.257*	-0.098	0.323**	0.216	0.150	0.276*	0.293**	1		
V	-0.567**	-0.310**	0.005	0.145	-0.124	-0.273*	0.119	-0.206	-0.097	0.225*	0.006	1	
P	-0.138	0.379**	-0.173	-0.054	-0.055	-0.318**	-0.338**	-0.303**	-0.157	-0.014	-0.051	-0.084	1

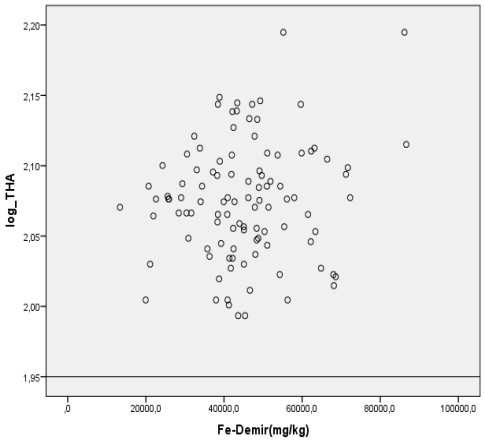
**Korelasyon (P<0.01) seviyesinde önemlidir.
* Korelasyon (P<0.05) seviyesinde önemlidir

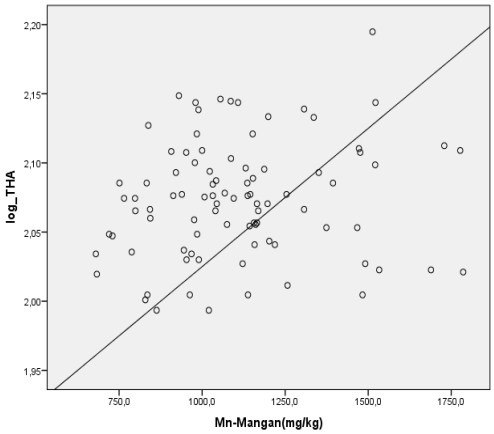

log_THA
As-Arsenik(mg/kg)

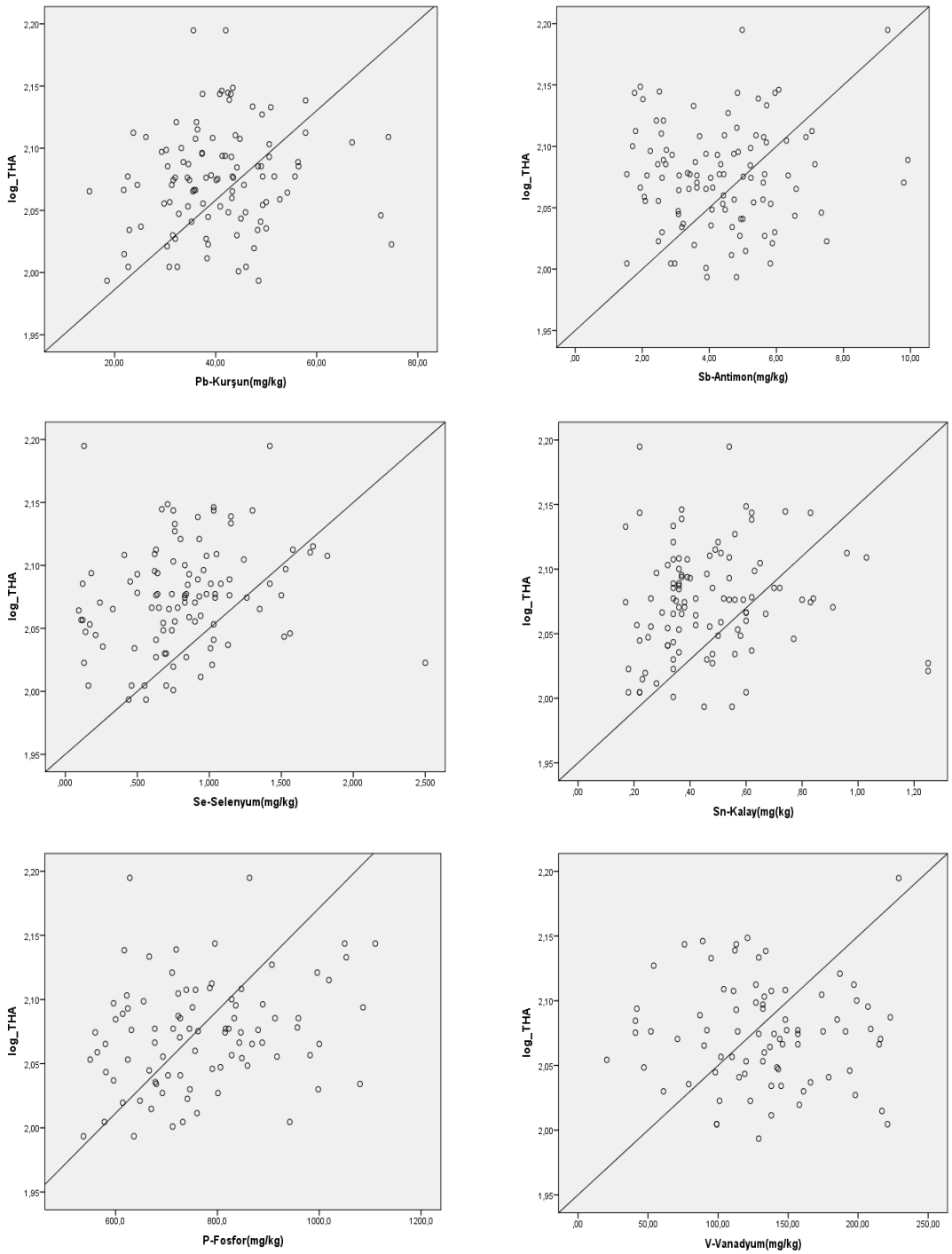

log_THA
Ba-Baryum(mg/kg)


log_THA
Be-Berilyum(mg/kg)


log_THA
Cd-Kadmiyum(mg/kg)


log_THA
Fe-Demir(mg/kg)


log_THA
Mn-Mangan(mg/kg)



Şekil 4.7. Hümik Asit'in Elementlerle Oluşturduğu Serpme Grafikleri

Stepwise Metodu ile çoklu regresyon analizi yaptığımızda ortaya iki model çıkmıştır, bağımlı değişken HA olduğunda $p<0.01$ önem seviyesinde P ve Mn ile oluşturulan model önem kazandı. Regresyon modelinde $\mathbf{R^2 = 0.407}$ olarak bulundu. **F = 23.688** olarak bulundu. Model denklemi aşağıda gösterildi.

HA= -0.294+0.000201*Mn+0.000282*P olarak bulundu.

Hümik Asidin diğer değişkenlerle oluşturduğu basit linear regresyon analizinde önemli çıkan modeller aşağıda Çizelge 4.11'de gösterilmiştir. R^2 Determination (tanımlama) katsayısı, F ANOVA katsayısı, N örnek sayısıdır. HA, bağımsız değişken, diğerleri bağımlı değişkendir. R^2, bağımsız değişkenin bağımlı değişkendeki değişimin yüzde kaçını açıklayabildiğini belirlemektedir.

Çizelge 4.11. Hümik asidin Bağımlı değişken olarak diğer değişkenler üzerindeki Etkisini gösteren Regresyon-modelleri

HA-Al	N=12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-As	N=12 (önemsiz)	N=118 Önemli(P<0.01),	R^2 =0.080, F=10.050 Model: **As=7.648+ (-0.942)*HA**
HA-Ba	N= 12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-Be	N= 12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-Cd	N= 12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-Fe	N= 12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-Mn	R^2 =0.448, (P<0.05) F=8.118, N:12 Model; **Mn= 1207.9+719.6*HA**	N=108 önemli P<0.01	R^2 = 0.224, F:30.585, Model: **Mn= 981.7+1124.3*HA**
HA-Pb	R^2 = 0.465, F:8.702, P<0.05 Model; **Pb= 22.2+ 8.757*HA**	N=118 (önemsiz)	
HA-Sb	N=12 (önemsiz)	N=118 (önemsiz)	
HA-Sn	N=12 (önemsiz)	N=103, (P<0.05)	R^2 = 0.042, F:4.388, Model; **Sb= -1.413+ * 0.900*HA**
HA-Se	N=12 (önemsiz)	N=118	R^2= 0.040, F=4.212, Model; **Se= -3.347+ 2.015*HA**
HA-P	N=12 (önemsiz)	N=111, (P<0.01)	R^2 = 0.102, F:12.605 Model; **P= 788.6+ 236.5*HA**
HA-OM	N=12, P<0.01, önemli	R^2= 0.752 , F:30.242 model ;**OM = 0.537+ 3.432*HA**	
HA-PH	N=12, P<0.01, önemli	R^2 =0.594, F=14.649, model; **PH = 7.935+ (-0.743)*HA**	
HA-HAfMn	N=12, P<0.01, önemli	R^2 =0.641, F:16.080, Model **; HAfMn = -0.595+ 1.612*HA**	
HA –HAfSe	N=12, P<0.01, önemli	R^2 =0.671, F:18.369, Model ; **HAfSe = -0.054+ 0.375*HA**	
HA-HAfP	N=12, P<0.05,önemli	R^2 =0.405 ,F:6.138, Model ;**HAfP = 1411.8+ 621.2*HA**	
HA-TfCd	N=12, P<0.05, önemli	R^2 = 0.396, F:6.546, Model ; **TfCd = 2.270+ (-0.288)*HA**	
HA-Tf Mn	N=12, P<0.05, önemli	R^2 = 0.441, F:7.899 , Model ; **Tf Mn =618.7+ 1309.5*HA**	
HA-TfPb	N=12, P<0.05, önemli	R^2 = 0.416, F:7.111, Model ; **TfPb = 20.4+ 7.232*HA**	
HA -TfSe	N=12, P<0.05, önemli	R^2 =0.479 , F:9.190, Model; **TfSe = 0.396+ 0.804*HA**	

HAf:Hümik asit fraksiyonu, Tf:Toprak fraksiyonu

İlçeler arasında element ortalamaları arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olup olmadığı One Way ANOVA testi uygulanarak değerlendirildi. Aşağıdaki çizelgelerde varyans analizleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.12. İlçeler Bazında Al Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı Fark
Al	Sur	24	41587.6	16224.9	1.752	0.066	yok
	Bağlar	8	52549.5	11376.0			
	Yenişehir	7	50344.8	21966.8			
	Kayapınar	4	64117.7	4273.2			
	Çınar	23	44127.9	8650.2			
	Bismil	13	40385.0	5635.4			
	Ergani	17	52059.8	15657.4			
	Hani	5	36253.0	25783.3			
	Hazro	5	39653.6	33159.6			

Çizelge 4.13. İlçeler Bazında As Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
As	Sur	24	7.87	2.78	16.703	0.000	var
	Bağlar	8	2.72	3.59			
	Yenişehir	7	5.62	2.99			
	Kayapınar	4	1.41	2.54			
	Çınar	23	10.40	2.65			
	Bismil	13	8.76	2.63			
	Ergani	17	1.53	2.87			
	Hani	5	3.00	1.36			
	Hazro	5	7.61	1.03			

Tamhane T2 Testi: Sur-Ergani, Sur-Hani ($P<0.01$) önemli, Bağlar-Çınar ($P<0.05$) önemli, Çınar-Ergani, Çınar- Hani ($P<0.01$) önemli, Bismil-Ergani, Bismil-Hani ($P<0.01$) önemli, Hani-Hazro ($P<0.05$) önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.14. İlçeler Bazında Ba Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Ba	Sur	23	190.9	71.17	2.373	0.010	var
	Bağlar	8	227.1	43.63			
	Yenişehir	7	195.5	99.40			
	Kayapınar	4	268.2	19.29			
	Çınar	23	182.8	39.48			
	Bismil	13	192.6	82.65			
	Ergani	17	265.6	93.27			
	Hani	5	229.4	73.19			
	Hazro	5	253.4	94.94			

Tamhane T2 Testi: Sur-Kayapınar ($P<0.05$) önemli, Kayapınar-Çınar ($P<0.01$) önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.15. İlçeler Bazında Be Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Be	Sur	23	0.793	0.258	3.920	0.000	var
	Bağlar	7	0.632	0.438			
	Yenişehir	7	1.421	0.717			
	Kayapınar	3	0.736	0.297			
	Çınar	23	0.562	0.205			
	Bismil	13	0.754	0.286			
	Ergani	17	0.668	0.345			
	Hani	5	0.882	0.151			
	Hazro	5	0.556	0.226			

Çizelge 4.16. İlçeler Bazında Cd Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Cd	Sur	23	0.912	0.373	1.892	0.044	var
	Bağlar	7	1.390	0.660			
	Yenişehir	7	0.653	0.405			
	Kayapınar	4	1.285	0.869			
	Çınar	23	0.773	0.427			
	Bismil	13	0.856	0.204			
	Ergani	16	0.684	0.171			
	Hani	5	0.872	0.065			
	Hazro	5	0.998	0.132			

Çizelge 4.17. İlçeler Bazında Fe Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Fe	Sur	23	43121.0	6488.9	6.630	0.000	var
	Bağlar	8	62606.7	10660.3			
	Yenişehir	7	57698.8	9611.3			
	Kayapınar	3	67089.6	4308.1			
	Çınar	23	42241.2	8582.9			
	Bismil	13	37465.6	10794.0			
	Ergani	15	14111.7	3643.6			
	Hani	5	33072.2	15224.2			
	Hazro	5	33732.8	11356.1			

Tamhane T2 Testi: Bağlar-Çınar ($P<0.05$) önemli, Bağlar-Bismil ($P<0.01$) önemli, Kayapınar-Bismil ($P<0.01$) önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.18. İlçeler Bazında Mn Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Mn	Sur	23	1145.3	260.9	7.091	0.000	var
	Bağlar	7	1590.1	447.4			
	Yenişehir	7	1455.5	185.7			
	Kayapınar	4	2010.7	453.7			
	Çınar	21	960.1	191.3			
	Bismil	13	907.0	245.8			
	Ergani	12	1460.5	528.8			
	Hani	5	1063.2	240.9			
	Hazro	4	940.0	146.8			

Çizelge 4.19. İlçeler Bazında Pb Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Pb	Sur	24	38.3	9.68	0.842	0.608	yok
	Bağlar	8	45.7	17.2			
	Yenişehir	7	6.99	2.64			
	Kayapınar	4	47.8	17.40			
	Çınar	23	39.4	10.9			
	Bismil	13	35.0	8.48			
	Ergani	17	42.0	14.25			
	Hani	5	36.7	5.70			
	Hazro	5	44.9	8.44			

Çizelge 4.20. İlçeler Bazında Sb Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Sb	Sur	24	4.84	0.78	15.541	0.000	var
	Bağlar	8	5.63	1.63			
	Yenişehir	7	6.43	0.78			
	Kayapınar	4	5.85	1.01			
	Çınar	23	2.95	0.88			
	Bismil	13	2.36	0.66			
	Ergani	17	5.27	1.89			
	Hani	5	3.53	0.88			
	Hazro	5	3.79	1.04			

Tamhane T2 Testi: Sur-Çınar, Sur-Bismil ($P<0.01$) önemli . Bağlar-Bismil ($P<0.05$) önemli , Yenişehir-Çınar, Yenişehir-Bismil ($P<0.01$) önemli,Yenişehir-Hani ($P<0.05$) önemli, Çınar-Ergani ($P<0.05$) önemli, Ergani-Bismil ($P<0.01$) önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.21. İlçeler Bazında Sn Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Sn	Sur	24	0.459	0.211	1.048	0.412	yok
	Bağlar	8	0.542	0.323			
	Yenişehir	5	0.346	0.013			
	Kayapınar	4	0.682	0.198			
	Çınar	22	0.427	0.202			
	Bismil	13	0.474	0.140			
	Ergani	17	0.521	0.267			
	Hani	5	0.572	0.126			
	Hazro	5	0.380	0.058			

Çizelge 4.22. İlçeler Bazında Se Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
Se	Sur	23	0.815	0.270	3.251	0.001	var
	Bağlar	7	0.692	0.524			
	Yenişehir	7	1.467	0.561			
	Kayapınar	3	1.513	0.246			
	Çınar	23	0.774	0.366			
	Bismil	13	0.845	0.311			
	Ergani	15	0.801	0.492			
	Hani	5	0.750	0.291			
	Hazro	5	0.506	0.286			

Çizelge 4.23. İlçeler Bazında V Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
V	Sur	20	122.5	54.2	1.634	0.100	yok
	Bağlar	7	167.1	55.4			
	Yenişehir	5	128.0	14.3			
	Kayapınar	3	166.0	35.6			
	Çınar	11	126.9	24.7			
	Bismil	10	151.8	28.6			
	Ergani	13	155.9	57.9			
	Hani	5	72.5	32.4			
	Hazro	4	81.1	79.2			

Çizelge 4.24. İlçeler Bazında P Elementinin Varyans Analizi

Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
P	Sur	24	774.0	203.7	2.788	0.003	var
	Bağlar	7	709.1	183.0			
	Yenişehir	7	728.1	118.1			
	Kayapınar	4	796.5	158.1			
	Çınar	22	766.6	222.4			
	Bismil	12	1036.7	202.0			
	Ergani	15	877.4	273.9			
	Hani	5	859.0	136.6			
	Hazro	5	922.4	248.9			

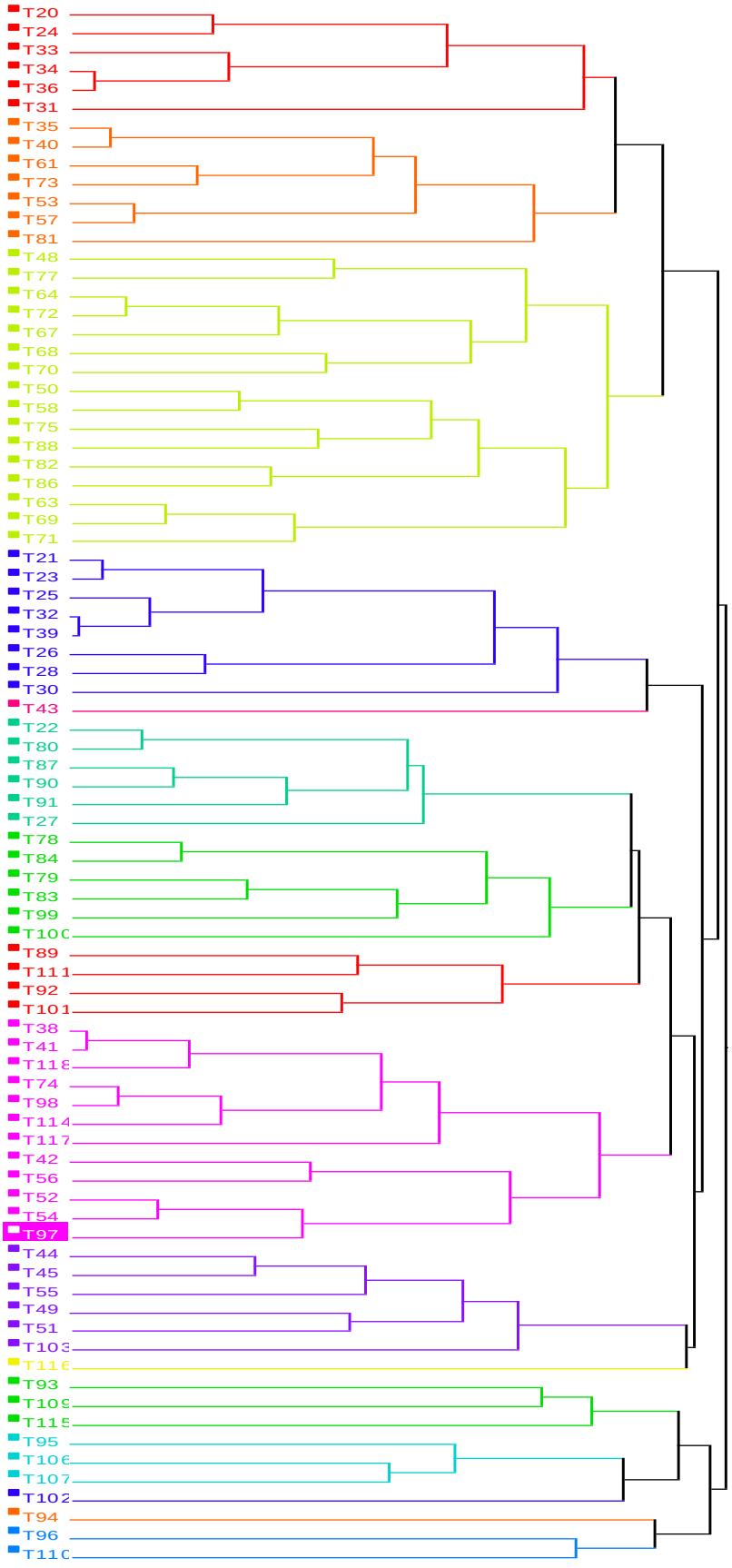
Tamhane T2 Testi : Yenişehir-Bismil ($P<0.05$) önemli bulunmuştur.

Çizelge 4.25. İlçeler Bazında HA Elementinin Varyans Analizi

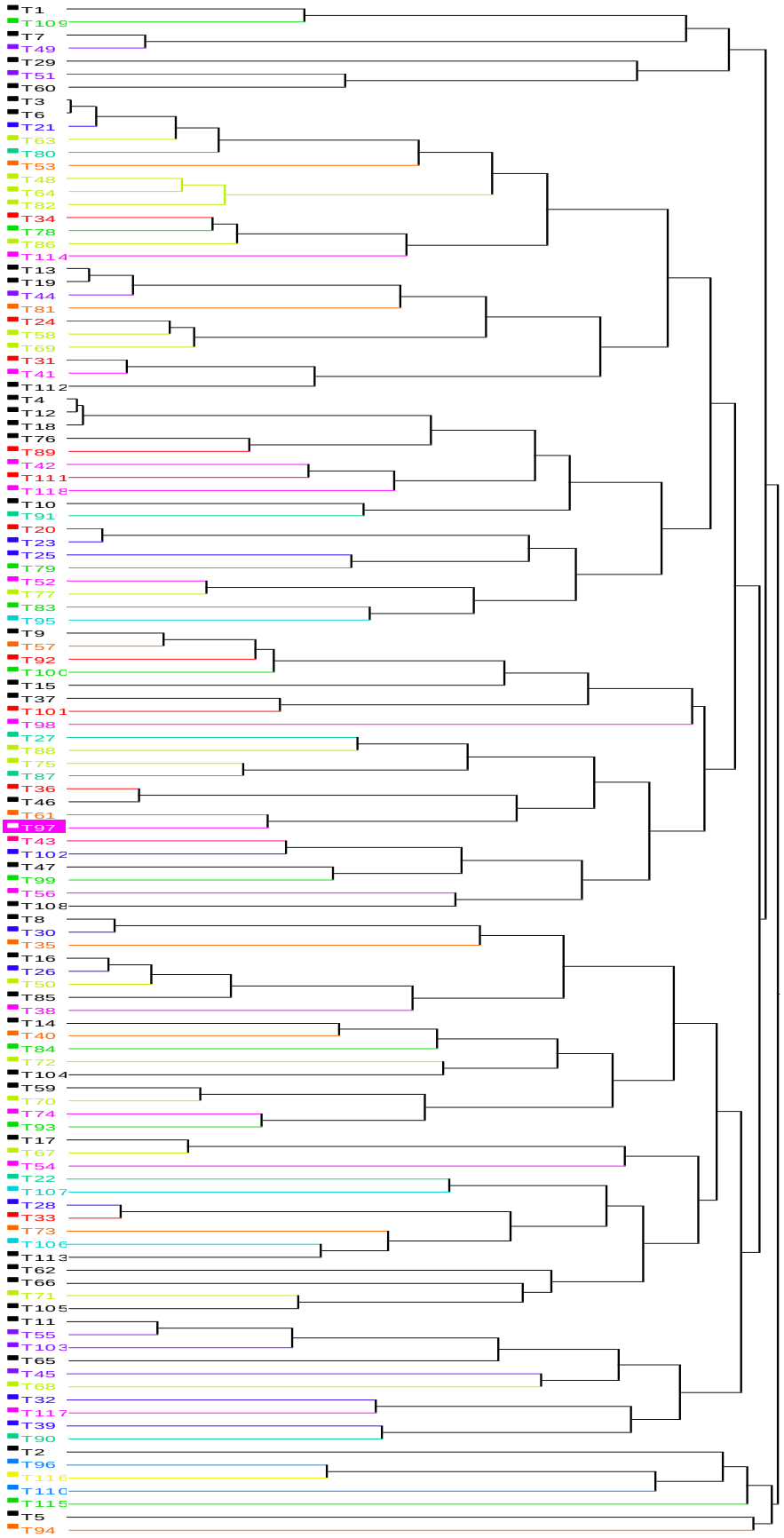
Element	İlçeler	N	X	SS	F	P	Anlamlı fark
HA	Sur	24	0.169	0.104	1.455	0.154	yok
	Bağlar	8	0.524	0.787			
	Yenişehir	7	0.128	0.051			
	Kayapınar	4	0.170	0.010			
	Çınar	23	0.178	0.172			
	Bismil	13	0.161	0.040			
	Ergani	17	0.399	0.539			
	Hani	5	0.113	0.026			
	Hazro	5	0.087	0.031			

N:örnek sayısı, X:ortalama, SS:standart sapma, P:anlamlılık

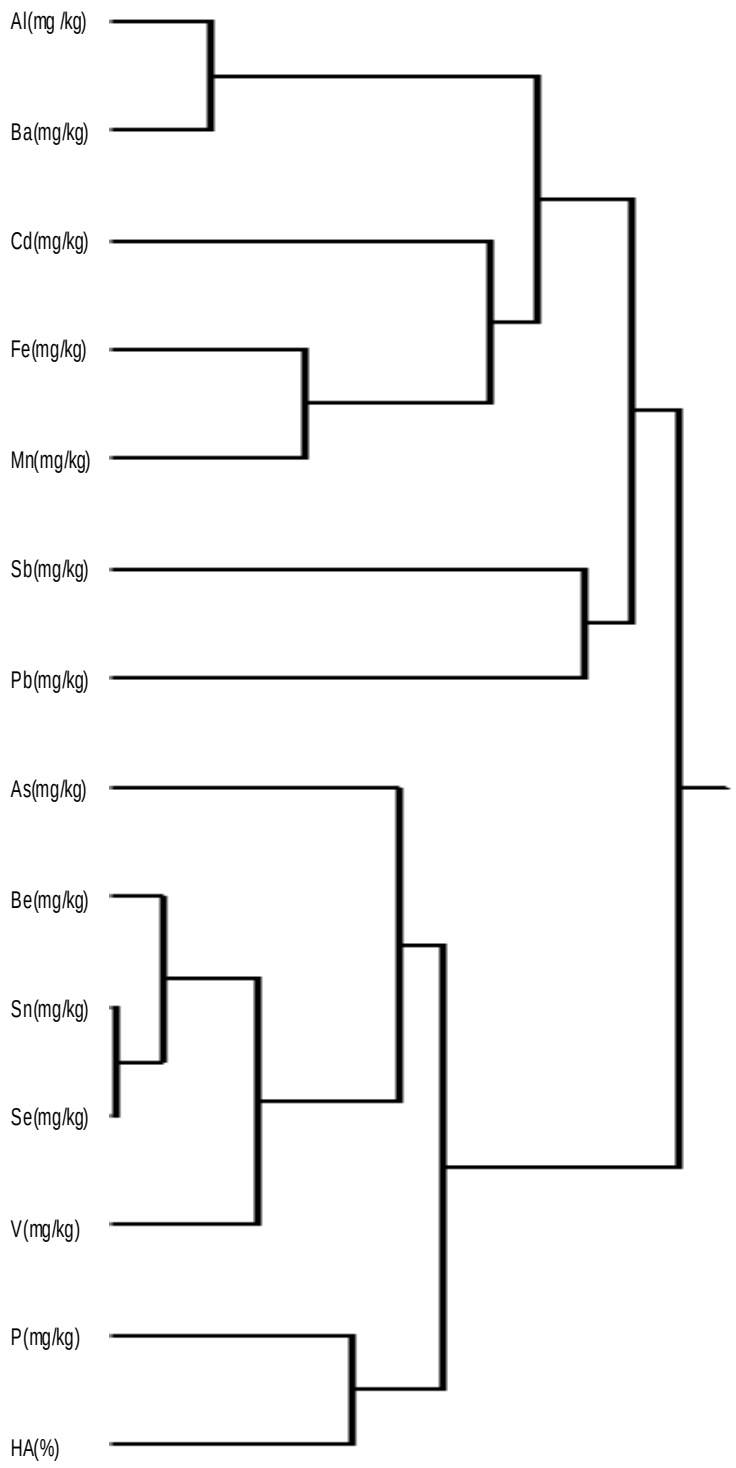
Aşamalı Kümeleme (HCA) analizi yapıldı ve özetlenmiş hali dendogram şeklinde aşağıda verildi. Bütün değişkenler dikkate alındığında örneklerin kümelenmiş hali ve hümik asit analizleri sonucu örneklerin oluşturduğu dendogramlar şekil 4.8, Şekil 4.9 ve şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Bütün Değişkenlerin Kümeleme Analizi Yapıldığında Oluşan Dendogram



Şekil 4.9. Hümik Asidin Kümeleme Analizi Sonucu oluşan Dendogram



Şekil 4.10. Değişkenlerin Kümeleme Analizi ile Oluşan Dendogram

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Alüminyum: Çalışma bulgularımıza göre Al'nin ortalama, minumum ve maksimum değerleri sırasıyla 45967.9, 1522, 81696 mg/kg olarak saptandı. Varyasyon katsayısı CV: % 35.06 olarak bulundu. Faktör analizinde Al, V, As aynı faktörde yer alırken (N:118), (N:12)'de Cd, P, Sn, Silt ile aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonuna göre Al'nin Ba ile ($r=0.393, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Fe ile ($r=0.623, P<0.01$) önemli pozitif, Mn ile ($r=0.374, P<0.01$) önemli pozitif, Sb ile ($r=0.181, P<0.05$) önemli pozitif, V ile ($r=-0.451, P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü. Kısmi korelasyonda ise Ba ile ($r=0.268, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Cd ile ($r=0.423, P<0.01$) önemli pozitif, Fe ile ($r=0.623, P<0.01$) önemli pozitif, Mn ile ($r=0.283, P<0.01$) önemli pozitif, Pb ile ($r=0.265, P<0.05$) önemli pozitif, V ile ($r=-0.567, P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü. Varyans analizinde ilçeler arasında Al ortalamaları yönünden önemli bir fark bulunmadı. Aşamalı Kümeleme analizinde Al, Ba, Cd, Mn, ve Fe aynı grupta yer aldı. Al toprak fraksiyonunda 21439-77095 mg/kg arasında yer alırken, HA fraksiyonunda 212-10748 mg/kg arasında bulundu. Donisa ve ark (2003)'e göre Andosol'dan sodyum pirofosfat ile ekstrakte edilen çözeltide 9305 ppm Al olduğu, toplam fraksiyonun % 26'sının HA olduğu söylenmiş, Podsol'da 340 ppm Al, HA'nın' %7 olduğu, Cambisol'da 3527 ppm Al olduğu, HA'nın % 16 olduğu söylenmiştir, eğer element konsantrasyonu fraksiyon yüzdesine göre dağılmış olsa Andosol'daki HA 'da 2419 ppm Al, Podsol'daki HA'da 23.8 ppm Al, Cambisol'daki HA'da 564 ppm Al olduğu söylenebilir. Çalışmamızda Al' nin HA fraksiyonundaki ortalama değeri 1651 ppm olarak bulunmuştur. Esmaili ve ark. (2014)'e göre yaptıkları çalışmada toprakta Al konsantrasyonu 38000-69000 mg/kg arasında bulunmuş, bu değerler bulduğumuz alt değerden yüksek fakat bulduğumuz üst değerin altında değerler olup ortalama değerimize yakın sonuçlardır. Singh ve ark. (2011), Hindistan'da yaptığı çalışmaya göre Al konsantrasyonunu 72925-98941 mg/kg arasında bulmuş, bu değerler bulduğumuz Al değerlerinin üstünde çıkmıştır. Abollino ve ark. (2002), İtalya'da yaptıkları çalışmaya göre Al ortalamasını 58600 mg/kg olarak bulmuşlardır, bu değer bulduğumuz ortalama değerin biraz üstündedir. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da Al değerini 36100 mg/kg olarak bulmuştur. Bulduğumuz ortalama değerin altında bir değerdir. Rodriguez ve ark. (2015), Al-V arasında Pearson korelasyonuna göre ($r=0.81$) pozitif korelasyon

bulmalarına karşın çalışmamıza göre Al-V ile (r=-0.451,P<0.01) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü. Yine Chandrascaran ve ark. (2015), Hindistan'da Al konsantrasyonunu ortalama 57619 mg/kg olarak bulmuş bu değer ortalama değerimizin üstünde çıkmıştır, Al-Fe arasında çok önemli (r=0.650) korelasyon bulmuşlar, çalışmamıza göre de Al-Fe ile (r=0.623,P<0.01) önemli pozitif korelasyon gösterdiği saptandı, bulundukları sonuç bulduğumuz sonuca çok yakındır. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa Ülkelerinde yapılan çalışmada Al'yi 1535-143850 mg/kg arasında bulunduğunu söylemişler, bulunan alt sınır değer bulduğumuz değere çok yakın çıkmış fakat üst değer bulduğumuz üst değerden çok daha yüksek bir değerdir. Chai ve ark. (2015), Çin'in Kuzeydoğusu'nda Al'yi 37900-80100 mg/kg arasında bulmuşlar, buldukları üst değer bulduğumuz değere çok yakındır.

Arsenik: Çalışma bulgularımıza göre As'nin ortalama, minumum ve maksimum değerleri sırasıyla, 6.77, <0.0016, 16.5 mg/kg olarak bulundu. Varyasyon katsayısı CV: % 65.24 olarak saptandı, As toprak fraksiyonunda <0.0016-2.65 mg/kg arasında bulunurken, HA fraksiyonunda 0.0018-29.3 ppm arasında saptandı. Faktör analizinde As, V, Al aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12 'de As, Sb, Ba, Mn ve Fe aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonunda As'nin Ba ile (r=-0.411,P<0.01) önemli negatif korelasyon gösterdiği, Fe ile (r=-0.405,P<0.01) önemli negatif, Mn ile (r=-0.595,P<0.01) önemli negatif, Sb ile (r=-0.311, P<0.01) önemli negatif, V ile (r=-0.399, P<0.01) önemli negatif, Sn ile (r=-0.279, P<0.01) önemli negatif, HA ile (r=-0.282,P<0.01) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü. Kısmi korelasyonda ise As'nin Ba ile (r=-0.324, P<0.01) önemli negatif, Fe ile (r=-0.221,P<0.05) önemli negatif, Mn ile (r=-0.479, P<0.01) önemli negatif, V ile (r=-0.310,P<0.01) önemli negatif, P ile (r=0.379,P<0.01) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü. Varyans analizinde ilçeler arasında As ortalamaları yönünden (P<0.01) önemli fark bulundu. Tamhane T2 Testi'ne göre As ortalamaları yönünden, Sur-Ergani, Sur-Hani (P<0.01) önemli, Bağlar-Çınar (P<0.05) önemli, Çınar-Ergani, Çınar-Hani (P<0.01) önemli, Bismil-Ergani, Bismil-Hani (P<0.01) önemli, Hani-Hazro (P<0.05) önemli bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde As, Be, Se, Sn ve V aynı grupta yer aldı. Jia ve ark. (2010), Korelasyon analizinde As nin Al, Pb, P, ve Fe ile pozitif korelasyon gösterdiği söylenmiş, bulduğumuz kısmi korelasyonda As'nin P ile pozitif, Fe ile negatif önemli korelasyon gösterdiği görüldü. Mamat ve ark. (2014), Çin'in Yanqi Havzası'nda yapılan

çalışmada As derişimlerini toprakta 1.81-10.89 mg/kg arasında bulmuşlar, üst değer bulduğumuz değerin altındayken, alt değer bulduğumuz değerin üstünde çıkmıştır. As'nin CV değeri ise %27.54 olarak bildirilmiş buna karşın bulduğumuz CV değerinin (% 65.24) lokasyonlar arasında As konsantrasyonu yönünden önemli seviyede farklılık gösterdiği görüldü. Çalışmalarında Çin Ulusal Standartlarına göre As:25 mg/kg olarak belirtilmiş, bulduğumuz üst değer bu değerin altındadır. Toth ve ark. (2016), LUCAS anketine göre As'nin eşik, alt ve üst klavuz değerleri sırasıyla 5, 50 ve 100 mg/kg olarak verilmiş, As ortalama değerimizin eşik değerin biraz üstünde olduğu fakat alt klavuz değerin çok altında olduğu görüldü. 27 Avrupa ülkesinin As konsantrasyonları 0.46-252.53 mg/kg arasında verilmiş, değerlerin oldukça varyasyonlu olduğu gözükmektedir. Teng ve ark. (2010), Çin'in Dexing Bölgesi'nde yaptıkları çalışmada ise As değerleri 1.8-182 mg/kg arasında bulunmuştur bu değerler hem çok varyasyon göstermekte hemde bulduğumuz değerlerin çok üstünde değerlerdir. Wei ve Yang (2010), Çin'in Pekin Şehri tarımsal topraklarında As değerlerini 6.16-14.89 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bulduğumuz değerlere çok yakın değerlerdir. Kelepertzis (2014), Yunanistan'ın Argolida Havzası'nda As 2.7-12.8 mg/kg arasında bulunmuş, ortalama olarak bulduğumuz değerlerle paraleldir. Li ve ark. (2008), Çin'in Güneybatısı'nda As derişiminin 2.2-71.7 mg/kg olduğunu söylemiş, alt ve üst değerler bulduğumuz değerin çok üzerinde çıkmıştır. Manz ve ark. (1999), Almanya'da yapılan bir çalışmada As değerlerini 2-14 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bulduğumuz değerlere paralel değerlerdir ve Alman müdahele sınırlarının çok daha düşük değerlerdir (As:29-551 ppm). Rodriguez-İruretagoina (2015), Brezilya'da yaptıkları çalışmada As'yi 15-0.10 mg/kg arasında bulmuşlar çalışmamızdaki değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Çin'in Gansu İli'nde kurak topraklarda As:8.80 mg/kg iken sulak topraklarda 11.05 mg/kg olarak verilmiş, sulanmış topraklarda As'nin yüksek çıkması kontaminasyonun sudan geldiğini düşündürmektedir. Pinto ve ark. (2015), Portekiz'in Santiago Adası'nda As:0.25-4.40 mg/kg arasında bulunmuş, çalışmamızdaki ortalama değerin altında bulunmuş. Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de As'yi 4.31-0.31 mg/kg arasında bulmuşlar, üst değer bulduğumuz değerin altında olmasına karşın alt değer bulduğumuz alt değerin üstünde çıkmıştır. Cai ve ark. (2015) Çin'in Shunde Pearl Nehri Deltası'nda As değerlerini 5.62-74.88 mg/kg arasında bulmuşlar ve As'nin CV değerinin %46.80 olduğu saptanmıştır, bulduğumuz As, CV değerinin altında olduğu görülmüştür.Marwa

ve ark. (2012), Tanzanya'da As konsantrasyonunu 15.71-0.16 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bizim bulduğumuz değerlere çok yakındır. Jiang ve ark. (2015), Çin'in Huzhou Bölgesi'nde As değerlerini 1.74-62.33 mg/kg arasında bulmuşlar CV: % 93 olarak bulmuşlar, bulduğumuz CV değerinin çok üstünde bir değer olduğu görüldü, bu da toprakların As derişimleri yönünden çok değişken olduğunu göstermektedir. Mihailovic ve ark. (2015), Sırbistan'da As konsantrasyonunu 2.1-11.1 mg/kg arasında bulmuşlar. Soriano-Disla (2013), Avrupa'da GEMAS toprak örneklemede As 1.5-695 mg/kg arasında bulunmuş, değerler arasında oldukça büyük bir fark olduğu görülmekte ve As'nin bizim bulduğumuz değerleden çok daha farklılık gösterdiği görülmektedir. Romamoorty (2015), Hindistan'da As'yi 2-6 ppm arasında bulmuş, bu değerler ortalama değerimizin altında değerlerdir. Zarcinas ve ark. (2004), Tayland'da As değerlerini 0.08-124 mg/kg arasında bulmuşlar As derişiminin çok değişken olduğunu ve değerlerin çalışmamızdaki değerlerden farklılık gösterdiğini söyleyebiliriz.

Baryum: Çalışma bulgularımıza göre Ba'un ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 209.9, 63, 555, mg/kg olarak bulundu. CV değeri %35.74 olarak saptandı. Baryum toprak fraksiyonunda 33-230 mg/kg bulunurken, HA fraksiyonunda 0.0068-123 ppm arasında bulundu. Faktör analizinde Ba ve Sn aynı faktörde yer alırken (N:118), N:12'de Ba, Mn, Fe, As, ve Sb, aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonuna göre Ba'un Fe ile ($r=0.428, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Mn ile ($r=0.471, P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=0.193, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü, kısmi korelasyonda ise Fe ile ($r=0.310, P<0.01$) önemli pozitif, Mn ile ($r=0.361, P<0.01$) önemli pozitif, Pb ile ($r=0.249, P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü. İlçeler arasında varyans analizinde Ba ortalamaları yönünden ($P<0.05$) önemli fark bulundu. Tamhane T2 Testi'ne göre Ba ortalamaları yönünden Sur-Kayapınar ($P<0.05$) önemli, Kayapınar-Çınar ($P<0.01$) önemli bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Ba, Al, Cd, Fe, ve Mn aynı grupta yer aldı. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da yapılan çalışmada doğal topraklarda Ba'yı 127-685 mg/kg arasında bulmuşlar, tarımsal topraklarda ise 116-439 mg/kg arasında bulmuşlar, doğal toprakların içerdiği Ba derişiminin hem alt hem de üst değerlerin bulduğumuz değerlerin üstünde çıktığı görülürken, tarımsal topraklardaki alt değer bulduğumuz alt değerin üstünde iken bulduğumuz üst değer tespit ettikleri üst değerin üstünde çıkmıştır. Manz ve ark. (1999), Almanya'da Ba konsantrasyonunu 189-573 mg/kg arasında

bulmuşlar, hem alt hem de üst değer bulduğumuz değerlerin üstünde çıkmıştır. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da yaptıkları çalışmada Ba değerini ortalama olarak 178±8 mg/kg olarak bulmuştur, bulduğumuz Ba ortalaması daha yüksek çıkmıştır. Zeiner ve ark. (2015), Avusturya'da yaptıkları çalışmada Ba derişimini ortalama olarak 112 mg/kg bulmuşlar, ortalama değerimizin altında bir değer olduğu görüldü. Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de gübreleme sonucu topraklarda oluşan kontaminasyonu ölçmek için yaptıkları çalışmada Ba konsantrasyonunu konvansiyonel topraklarda 134 mg/kg, organik topraklarda 98.4 mg/kg, geleneksel topraklarda 202 mg/kg bulmuşlar. Konvansiyonel ve organik topraklardaki Ba konsantrasyonu bulduğumuz Ba ortalamasının çok altındayken geleneksel topraklardaki Ba ortalaması Ba ortalamamıza yakın çıkmıştır. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa toprak örnekleme programında (4130 örnek) Ba değerlerini 16-5410 mg/kg arasında bulmuştur oldukça büyük bir değişim aralığı gösterdiği görülmekte ve bulunan alt değerin alt değerimizden oldukça düşük fakat üst değerin bulduğumuz üst değerin çok daha üstünde olduğu görülmektedir. Romamoorthy (2015), Hindistan'da yaptığı çalışmada Ba değerlerini 78-654 ppm arasında bulmuş, bulduğumuz değerlere paralel sonuçlar olduğu görülmektedir.

Berilyum: Bulgularımıza göre Be'un ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 0.746, <0.0005, 2.88 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 49.74 olarak bulundu. Be toprak fraksiyonunda <0.0005-1.2 mg/kg arasında bulunurken, HA fraksiyonunda ise <0.0005-0.62 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde Be ve Se aynı bileşende yer aldı (N:118), N:12'de ise kil, kum, Be, EC aynı bileşende yer aldı. Pearson korelasyonunda Be'nin Sb ile ($r=0.231, P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Sn ile ($r=-0.220, P<0.05$) önemli negatif korelasyon gösterdiği, kısmi korelasyonda ise Cd ile ($r=-0.246, P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Fe ile ($r=0.223, P<0.05$) önemli pozitif, Sb ile ($r=0.289, P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=-0.270, P<0.05$) önemli negatif, Se ile ($r=0.257, P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü, ilçeler arasında varyans analizinde Be ortalamaları yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Be, As, Sn, Se ve V aynı grupta yer aldı. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da yaptıkları çalışmada Be değerini 1.92±0.04 mg/kg olarak bulmuşlar, bulduğumuz ortalama değerin üstünde bir değer olduğu görüldü.

Kadmiyum: Bulgularımıza göre Cd'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 0.968, <0.0005, 2 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 50.25 olarak bulundu. Toprak fraksiyonunda <0.0005-2.62 mg/kg arasında bulunurken HA fraksiyonunda ise <0.0005-0.0025 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde Cd, Mn, Fe, Pb, ve Sb ile aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de Cd, P, PH, Sn, Silt ve Al aynı faktörde yer aldı. Varyans analizinde ilçeler arasında Cd ortalamaları yönünden ($P<0.05$) önemli fark bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Cd, Ba, Al, Fe, Mn aynı grupta yer aldı. Boruvka ve Drabek (2004), Toprağın HA fraksiyonunda Cd'yi 0.110 mg/kg olarak bulmuşlar bu değer bulduğumuz değerden oldukça yüksektir. Donisa ve ark. (2003), Andosol'da toplam ekstraksiyon fraksiyonunda Cd'yi 0.40 ppm olarak bulmuş, % 12' sinin HA fraksiyonunda olduğu, Podzol'da Cd değeri 0.05 ppm bulunmuş %50'sinin HA'da olduğu, Cambisol'da Cd değeri 0.07 ppm bulunmuş %23'ünün HA'da olduğu söylenmiş bu değerler bulduğumuz HA fraksiyonundaki Cd konsantrasyonuna yakındır. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da yaptıkları çalışmada, doğal topraklarda Cd:n.d-0.50 mg/kg arasında olduğunu, tarımsal topraklarda ise Cd:0.41-2.91 mg/kg arasında olduğunu söylemişler, çalışmamızdaki Cd'nin alt ve üst değerleri doğal topraktakinin üstündeyken, tarımsal topraklardaki alt ve üst değerin altında çıkmıştır. Mamat ve ark. (2014), Çin'de yaptıkları çalışmaya göre Cd değerlerini 0.02-4.79 mg/kg arasında bulmuşlar, CV değerinin % 199.85 olduğu söylemişler, Cd değerlerinin büyük varyasyon gösterdiği görülmekte ve buldukları değerlerin bizim Cd değerlerinden oldukça yüksek değerler olduğu görülmektedir. Toth ve ark. (2016), 27 Avrupa ülkesinde yapılan LUCAS anketine göre Cd nin eşik, alt ve üst klavuz değerleri sırasıyla 1, 10, 20 mg/kg olarak verilmiştir. Cd'nin min. ve max. değerleri 0.02-3.17 mg/kg arasında olduğunu belirtmişler, bulgularımızdaki Cd değerleri alt değerin ve üst değerin daha düşük olduğu görülmektedir. Bulduğumuz Cd ortalaması LUCAS çalışmasındaki eşik değerin altında çıkmıştır. Esmaili ve ark. (2014), İran'da yaptıkları çalışmaya göre, Cd:0.11-8.68 mg/kg olarak bulmuşlar, bu değerler hem bizim değerlerimizin çok üstünde değerlerdir hem de LUCAS çalışmasındaki eşik değerinden de yüksektir. Wei ve Yang (2010), Çin'de Cd değerlerini 0.12-2.57 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bulduğumuz değerlere yakın değerlerdir. Kelepertzis (2014), Yunanistan'da yaptıkları çalışmaya göre Cd'yi 0.07-6.1 mg/kg arasında bulmuşlar, bulunan üst değerin bizim değerimizin çok daha üstünde olduğu görülmekterdir. Mico

ve ark. (2006), İspanya'da yaptıkları çalışmaya göre Cd'yi 0.10-0.88 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerler bulduğumuz ortalama değerin altında değerlerdir ayrıca LUCAS anketindeki eşik değerin de altında değerlerdir. Manz ve ark. (1999), Almanya'da bazı tarımsal topraklarda Cd:<0.1-2.1 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin bizim bulduğumuz değerlere paralel olduğu görülmektedir. Wong ve ark. (2002), Çin'in Pearl Nehri deltasında tarım topraklarında Cd değerleri n.d-1.47 mg/kg arasında, çeltik topraklarında Cd:n.d-0.90 mg/kg arasında olduğu, doğal topraklarda Cd değerleri n.d.-1.76 mg/kg arasında bulmuşlar, çalışmamızdaki üst değer daha yüksek çıkmıştır fakat ortalama değerin buldukları üst değerin altında olduğu görülmektedir. Abollino ve ark. (2002), İtalya'nın Piedmont Bölgesi'nde yaptıkları çalışmaya göre Cd'yi 1.3 mg/kg olarak bulmuşlar, bu değer bizim ortalama değerin biraz üstünde çıkmıştır. Liu ve ark. (2015), Portekizin Santiago Adası'nda yaptıkları çalışmada Cd'yi 0.05-1.50 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerlerin bulduğumuz değerlere paralel olduğu görüldü. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'nın Marshland Bölgesi'nde yaptıkları çalışmaya göre Cd'yi, 0.19±0.01 olarak bulmuşlar, bu değer bizim ortalama değerimizin çok altında bir değerdir. Wu ve ark. (2015), Çin'in Dongguan Kentsel Bölgesi'nde Cd derişimini 0.018-1.94 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerlerin bulduğumuz değerlere paralel olduğu görüldü. Cai ve ark. (2015), Çin'de Shunde Pearl deltasında 238 tarımsal toprakta yapılan çalışmada Cd değerlerini 0.04-15.08 mg/kg arasında bulmuşlar, varyasyonun en yüksek Cd'de olduğu bulunmuş, bulduğumuz Cd CV değerlerinin çok üstünde bir değer olduğu görüldü, yine Jiang ve ark. (2015) Çin'de yaptıkları çalışmada Cd'yi 0.06-4.34 mg/kg arasında bulmuşlar ve CV değerini % 186 olduğu belirtilmiştir. Romic ve Romic (2003), Hırvatistan'ın Zagreb Kenti'nde Cd değerlerini 0.25-3.85 mg/kg arasında bulmuşlar. Bu değerlerin hem alt hem de üst değerleri bulduğumuz değerlerin üstündedir. Yong ve ark. (2015), Çin'in Taiyuan Şehri'nde Cd değerlerini 0.04-1.44 mg/kg arasında olduğunu ve CV değerinin % 68 olduğu belirtilmiş, buldukları üst değerin bulduğumuz üst değerin altında olmasına karşın varyasyon yönünden daha büyük olduğu görülmektedir. Zarcinas ve ark. (2004), Tayland'da yapılan çalışmada tarımsal topraklarda Cd değerlerini 0.01-1.3 mg/kg arasında olduğunu saptamış, değerlerin ortalama değerimize yakın olduğu görülmüştür. Dragovic ve ark. (2008), Sırbistan'ın bazı topraklarında Cd'yi 0.01-3.6 mg/kg arasında vermiş, hem alt hem de üst değerin bulduğumuz değerlerin üstünde çıktığı görülmüştür.

Demir: Bulgularımıza göre Fe'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla 46587.7, 13367, 86647 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 31.44 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda Fe 19437-106086 mg/kg arasında bulunurken, HA fraksiyonunda ise 0.11-1597 mg/kg arasında bulundu. Pearson korelasyonuna göre Fe'nin Mn ile ($r=0.734, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Pb ile ($r=0.245, P<0.01$) önemli pozitif, Sb ile ($r=0.441, P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=0.250, P<0.01$) önemli pozitif, Se ile ($r=0.447, P<0.01$) önemli pozitif, HA ile ($r=0.185, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdği saptandı. Kısmi korelasyonda Fe'nin Mn ile ($r=0.663, P<0.01$) önemli pozitif, Pb ile ($r=0.509, P<0.01$) önemli pozitif, Sb ile ($r=0.521, P<0.01$) önemli pozitif, Se ile ($r=0.323, P<0.01$) önemli pozitif, V ile ($r=-0.273, P<0.05$) önemli negatif, P ile ($r=-0.318, P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü. İlçeler arasında varyans analizinde Fe ortalamaları yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Tamhane T2 Testi'ne göre, Fe ortalamaları yönünden Bağlar-Çınar ($P<0.05$) önemli, Bağlar-Bismil ($P<0.01$) önemli, Kayapınar-Bismil ($P<0.01$) önemli bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Fe, Mn, Cd, Ba, ve Al, nin aynı grupta yer aldığı görüldü. Gürel ve ark. (2015), Fe ve HA arasında ($r=0.383, P<0.01$) önemli ilişki olduğunu söylemişler, çalışmamızda da Fe'nin HA ile önemli pozitif korelasyon gösterdği saptandı. Donisa ve ark. (2003), yaptıkları çalışmaya göre Andasol'da Fe'nin toplam ekstraksiyonda 7826 ppm olduğunu, bunun %37'sinin HA 'da olduğu, Podsol'da 4565 ppm bulunduğu bunun %72'sinin HA'da olduğunu, Cambisol'da 7298 ppm bulunduğunu bunun % 36'sının HA'da olduğunu söylemişler, Çalışmamızda HA fraksiyonunda ortalama 415.3 ppm Fe olduğu saptandı, bu değer buldukları değerin çok altındadır. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da yaptıkları çalışmada, doğal topraklarda Fe'yi 2034-50135 mg/kg arasında, tarımsal topraklarda 15010-44322 mg/kg arasında bulmuşlar doğal topraklarda buldukları değer bizim değerlerimizden daha düşük iken tarımsal topraklarda alt değerin bizimkine çok yakın olduğu üst değerinde ortalama değerimizden yüksek fakat üst değerimizin altında olduğu görüldü. Jia ve ark. (2010), Fe ile As, Cd, Pb arasında çok yüksek korelasyon olduğu söylenmiş, çalışmamızda da Fe'nin Pb ile pozitif önemli korelasyon gösterdiği saptandı. Esmaili ve ark. (2014), İran'nın İsfahan kentinde yapılan çalışmada Fe:12000-77000 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bizim değerlere paralel değerlerdir. Teng ve ark. (2010) Faktör analizinde Fe, Al, K, Mg, Mn, aynı faktörde yer aldığı söylenmiş,

yaptığımız faktör analizinde yine Fe ve Mn'nin aynı faktörde yer aldığı görüldü aynı şekilde aşamalı kümeleme analizinde de Fe ve Mn aynı grupta yer aldı. Kelepertzis (2014), Yunanistan'da Fe değerlerini 20500-47000 mg/kg arasında bulmuşlar alt değerleri bulduğumuz alt değerin üstündeyken üst değerleri bulduğumuz alt değerin çok altında bir değerdir. Mico ve ark. (2006), İspanya'nın Alicante İli'nde Fe değerlerini 6588-19807 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerler bulduğumuz değerlerden çok düşüktür. PCA analizinde korelasyon matriksi kullanılmış Fe ve Mn'in aynı faktörde yer aldığı söylenmiştir, aynı şekilde bizde Fe ve Mn'yi aynı faktörde bulduk. Singh ve ark. (2011), Hindistan'ın bazı topraklarında Fe:53385-64746 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bulduğumuz ortalama değerden yüksek iken üst değerimizden daha düşük değerlerdir. Rodriguez-İruretagoiena (2015), Fe değerlerini 68700-550 mg/kg arasında bulmuş bu değerlerin alt konsantrasyonu çok düşük bulunmuş üst değer ise ortalama değerimizden yüksek çıkmıştır. Sun ve ark. (2013), Çin'in Kuzeydoğusu'nda Fe:16600-95700 mg/kg arasında bulmuş, bu değerler bulduğumuz Fe değerlerine çok yakın değerlerdir. Abollino ve ark. (2002), İtalya'da yapılan çalışmada Fe:31600 mg/kg olarak bulunmuş ortalama değerimizin altında bir değer olduğu görüldü. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da yapılan çalışmada Fe:32600 mg/kg olarak bulunmuş aynı şekilde ortalama değerimizin altında bir değer olduğu görüldü. Rodriguez ve ark. (2015), Pearson korelasyonuna göre Fe ile Mn (r=0.70), Fe ile V(r=0.59) arasında önemli korelasyon olduğunu söylemiş aynı şekilde çalışmamızda da Fe ile Mn arasında çok önemli pozitif korelasyon olduğu görüldü fakat kısmi korelasyonda Fe'nin V ile önemli negatif korelasyon gösterdiği saptandı. Başar ve ark. (2004), İznik Gölü Havzası'nda kuru tarım alanında Fe:27620-40249 mg/kg arasında, sulu arazide ise Fe:13130-73509 mg/kg arasında bulmuş, sulu arazideki değerlerin bulduğumuz değerlere yakın olduğu görüldü. Chandrascaran ve ark. (2015), Hindistan'da Fe'yi 42488 mg/kg olarak bulmuşlar bu değer ortalama Fe değerimize yakın bir değerdir. Jiang ve ark. (2015), Çin'in 89 alanında Fe değerlerini 9800-52200 mg/kg arasında bulmuş ve Fe için CV değerini % 26 olarak bulmuş bu değer bulduğumuz CV değerine yakındır yani Fe de varyasyon daha azdır. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa toprak örnekleme programında Fe'yi 839-154715 mg/kg arasında bulmuş, değerlerin çok büyük değişim aralığına sahip olduğu görülmektedir. Romic-Romic (2003), Hırvatistan'ın Zagreb

kentindeki 311 tarımsal toprakta Fe değerlerini 5800-51800 mg/kg arasında bulmuş, bulduğumuz alt ve üst değerin altında değerler olduğu görüldü.

Mangan: Bulgularımıza göre Mn'in Ortalama, minumum ve maksimum değerleri sırasıyla, 1249.6, 419, 3006 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 42.36 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda 326-5645 mg/kg arasında, HA fraksiyonunda ise 0.0047-35.8 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde Mn, Fe, Pb, Cd, Sb, aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de As, Sb, Ba, Mn ve Fe aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonunda Mn'nin Pb ile ($r=0.225, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, Sb ile ($r=0.515, P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=0.208, P<0.05$) önemli pozitif, V ile ($r=0248, P<0.05$) önemli pozitif, HA ile ($r=0.273, P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği saptandı. Kısmi korelasyonda Mn'nin Pb ve Sb ile ($r=0.507, r=0.579, P<0.01$) önemli pozitif, P ile ($r=-0.338, P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği saptandı. Çoklu regresyon analizinde Stepwise metoduna göre HA bağımlı değişken olduğunda, Mn ve P bağımsız değişken olduğunda önemli ($P<0.01$) bir regresyon modeli ortaya çıktı. Varyans analizinde ilçeler arasında Mn ortalamaları yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Mn, Fe, Cd, Ba ve Al aynı grupta yer aldı. Donisa ve ark. (2003), Andosol'da toplam ekstraksiyon çözeltisinde 53 ppm Mn bulundu, % 31'inin HA'te olduğu, Podzol'da 2.4 ppm Mn olduğu %50'sinin HA'te olduğu, Cambisol'da 160 ppm Mn olduğu %17'sinin HA'te olduğu söylenmiş, çalışmamızda HA fraksiyonunda ortalama 0.685 ppm Mn olduğu görüldü. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da yapılan çalışmada doğal topraklarda Mn değerlerini 57-998 mg/kg arasında, tarımsal topraklarda 218-940 mg/kg arasında bulunmuş, alt ve üst değerlerimizin hem doğal hem de tarımsal topraklarınkinden yüksek olduğu görüldü. Mamat ve ark. (2014), Çin'in Yanqi Bölgesinde 469 toprak örneğiyle yapılan çalışmada Mn değerlerinin 112-1086 mg/kg arasında olduğunu ve CV değerinin % 23.89 olduğunu söylemişler, Alt, üst ve CV değerlerinin bulduğumuz değerlerden daha küçük olduğu görüldü. Esmaili ve ark. (2014), İran'da yaptığı çalışmada Mn'yi 328-1866 mg/kg arasında bulmuşlar bulunan değerlerin bizim değerlere daha yakın olduğu saptandı. Teng ve ark. (2010), Çin'de Mn değerlerini 88-1382 mg/kg arasında bulmuşlar ve faktör analizinde Mn, Mg, Na, K, Al, ve Fe ile aynı faktörde yer aldığını söylemişler bulunan değerler bulduğumuz değerlerin altında çıkmıştır, faktör analizinde de Mn'nin aynı şekilde Fe ile aynı faktörde yer aldığı ancak Al ile aynı grupta yer aldığı

görülmektedir. Kelepertzis (2014), Yunanistan'ın 134 tarımsal toprağında yaptığı çalışmada Mn değerlerinin 313-1025 mg/kg arasında olduğunu, faktör analizinde de Fe ve Mn'nin aynı faktörde yer aldığını söylemişler aynı şekilde bizim faktör ve kümeleme analizimizde de Mn ve Fe aynı kategoride yer aldı. Li ve ark. (2008), Çin'de yapılan çalışmaya göre, Mn değerleri 641-1890 mg/kg arasında bulunmuş, alt değerin bulduğumuz alt değerden daha yüksek olduğu üst değerin bizimkinden daha düşük olduğu görüldü. Maleku ve ark. (2005), Etiyopya'da sulanmış bazı tarımsal topraklarda Mn'yi 7746 mg/kg olarak bulmuşlar bu değerin bulduğumuz ortalama ve üst değerden çok daha yüksek olduğu görüldü. Singh ve ark. (2011), Hindistan'ın Tarai Bölgesi'nde Mn değerlerini 436-543 mg/kg arasında bulmuşlar alt değerin bizimkine yakın olduğu fakat üst değerin bizim bulduğumuz üst değerin çok altında olduğu görüldü. Sun ve ark. (2013), Çin'in Kuzeydoğusu'nda Mn değerlerini 137-3562 mg/kg arasında bulmuşlar, üst değerin bulduğumuz üst değerin çok üstünde olduğu görüldü. Pinto ve ark. (2015), Portekiz'in Santiago Ada'sındaki bazı topraklarda Mn derişimini 2000-13000 mg/kg arasında bulmuşlar, alt ve üst değerlerin oldukça yüksek olduğu görüldü. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da Mn değerini 782 mg/kg olarak bulmuşlar, bulduğumuz ortalama değerin altında bir değer olduğu görüldü. Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de bazı tarımsal topraklarda Mn derişimleri, konvansiyonel topraklarda Mn değerini 1429 ppm, organik topraklarda Mn'yi 1249 ppm, geleneksel topraklarda Mn'yi 1496 ppm olarak bulmuşlar, bulunan değerler her üç topraktada ortalama değerimize yakın çıkmıştır. Başar ve ark. (2004), İznik Gölü Havzası'nda kuru arazide Mn değerlerini 926-1705 ppm, sulu arazide Mn'yi 878-1254 mg/kg arasında bulmuşlar alt değerler her iki arazi çeşidinde de bulduğumuz değerden yüksek çıkmıştır. Chandrascaran ve ark. (2015), Hindistan'da Mn değerini 553 mg/kg olarak bulmuş ortalama değrimizden çok daha düşük bir değer olduğu görüldü. Jiang ve ark. (2015), Çin'de 89 tarım arazisinde Mn'yi 189-2076 mg/kg arasında bulmuşlar ve CV değeri % 47 olarak bulunmuş varyasyonun bulduğumuz CV değerine yakın çıktığı görüldü. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa toprak örnekleme projesinde Mn derişimlerini 31-17425 mg/kg arasında bulmuşlar, değerlerin oldukça büyük bir değişim aralığı gösterdiği alt ve üst değerlerin bulduğumuz değerlerden çok farklı olduğu görüldü. Chai ve ark. (2015), 154 çayır toprağında Mn derişimini 148-857 mg/kg arasında bulmuşlar ve değerlerin tarımsal topraklarınkinden düşük olduğu görülmüştür. Bu değerler ortalama değerimizden daha

düşük değerlerdir. Ramamoorthy (2015), Hindistan'ın 10 çiftliğinde Mn değerlerini 52-155 mg/kg arasında bulmuşlar bulunan değerlerin ortalamamıza göre çok düşük olduğu görüldü. Romic ve Romic (2003), Hırvatistan'ın Zagreb kentinde 311 toprakta yaptıkları çalışmada Mn değerlerini 79.2-1282 mg/kg arasında bulmuşlar bulunan değerin ortalama değerimizden düşük olduğu görüldü. Dragovic ve ark. (2008), Sırbistan'da yaptıkları çalışmada Mn derişimlerini 206-1742 mg/kg arasında bulmuşlar üst değerin ortalama değirimizden yüksek olduğu görüldü.

Kurşun: Bulgularımıza göre Pb'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 40.5, 15, 74.8 mg/kg olarak bulundu. Varyasyon katsayısı CV:%27.85 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda Pb 12.9-42.3 mg/kg arasında bulunurken, HA fraksiyonunda ise 0.0067-1.32 mg/kg arasında olduğu görüldü. Faktör analizinde Pb, Mn, Fe, Cd, ve Sb aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de OM, Pb, Se, ve HA aynı faktörde yer aldı, Pearson korelasyonunda Pb'nin Sb ile ($r=0.252$, $P<0.01$) önemli pozitif, V ile ($r=-0.237$,$P<0.05$) önemli negatif korelasyon gösterdiği görüldü, kısmi korelasyonda Pb'nin Sb ile ($r=0.300$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, P ile ($r=-0.303$, $P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği saptanmıştır. İlçeler arasında varyans analizinde Pb ortalamaları yönünden önemli bir fark bulunmadı. Aşamalı Kümeleme analizinde Pb ve Sb aynı grupta yer aldı. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da, doğal topraklarda Pb'yi 4-106 mg/kg arasında, tarımsal topraklarda Pb:5-1292 ppm arasında bulmuşlar, alt değerlerin bulduğumuz değerlerden düşük olduğu fakat üst değerlerin özellikle tarımsal topraklarda çok yüksek olduğu görüldü. Jia ve ark. (2010), Çin'in Yucheng Şehrinde yapılan çalışmada Pb'yi 17.9-32.28 mg/kg arasında bulmuşlar alt değerin bulduğumuz değerin üstünde olduğu, üst değerin ise bulduğumuz değerin altında olduğu görüldü. Mamat ve ark. (2014), Çin'de Pb derişimlerini 11.24-69.75 mg/kg arasında bulmuşlar bulduğumuz değerlere yakın değerlerdir. Toth ve ark. (2016), 27 Avrupa ülkesinde yapılan LUCAS anketine göre Pb için eşik, alt ve üst klavuz değerleri 60, 200, 750 mg/kg olarak verilmiştir. Ankette Pb konsantrasyonlarının 1.63-151.12 mg/kg arasında olduğu bu değerlerin büyük bir değişim aralığı gösterdiği ve bulgularımıza göre daha varyasyon gösterdiği görülmektedir. Esmaili ve ark. (2014), İran'da yaptıkları çalışmaya göre Pb:7.2-319 mg/kg arasında bulmuşlar yine değerler arasında oldukça varyasyon olduğu görüldü ve değerlerimizin üst sınırının çok üstünde olduğu görüldü. Yine Teng ve ark. (2010), Çin'de yapılan 874 örneklik çalışmada Pb

konsantrasyonlarını 16-1312 mg/kg olarak bulmuşlar alt değerin bulduğumuz değere çok yakın olduğu fakat üst değerin çok yüksek olduğu görüldü. Pienada ve ark. (2010), İspanya'da madenlerle kirlenmiş tarımsal arazilerde Pb konsantrasyonlarını 35.99-2744.32 mg/kg arasında bulmuş kirlenmenin çok yüksek olduğu görülmektedir. Wei ve Yang (2010), Pekin'de Pb değerlerini 17.11-77.28 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler hemen hemen bulduğumuz değerlerle aynı çıkmıştır. Kelepertzis (2014), Yunanistan'da 134 tarım toprağında Pb derişimlerini 3.17-48.49 mg/kg arasında bulmuşlar, ortalama değerimizin biraz üstünde bir üst değer bulmuşlar. Mico ve ark. (2006), İspanya'nın Alicante kentinde Pb'yi 6.8-101.3 mg/kg arasında bulmuşlar üst değerin bulduğumuz üst değerin üstünde olduğu fakat alt değerin bulduğumuz alt değerden daha düşük olduğu görüldü. Maleku ve ark. (2005), Etiyopya'da akarsu ile sulanmış topraklarda Pb değerini 81 mg/kg olarak bulmuş üst değerimizin üstünde bir değer olduğu görüldü. Manz ve ark. (1999), Almanya'da 14 alanda yapılan çalışmada Pb değerlerini 22-152 mg/kg arasında bulmuşlar alt ve üst değerlerin bulduğumuz değerlerden yüksek çıktığı görülmektedir. Singh ve ark. (2011), Hindistan'da Pb'yi 21.38-27.53 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin birbirine çok yakın olduğu ve alt değerimizden yüksek olduğu görüldü. Rodriguez-İruretogoiena (2015), Brezilya'da yaptıkları çalışmada Pb konsantrasyonunu 61-3 mg/kg arasında bulmuşlar alt ve üst değerlerin bulduğumuz alt ve üst değerlerden daha düşük olduğu görüldü. Sun ve ark. (2013), Çin'de 2400 toprak örneğiyle yaptıkları çalışmada Pb değerlerini 163-55.7 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler ortalama değerimizden yüksek değerlerdir. Li ve ark. (2012), Çin'de yaptıkları çalışmada 52 toprak örneğinde Pb değerlerini 14.3-103.2 mg/kg arasında bulmuşlar alt değerin bulduğumuz değere yakın olduğu fakat üst değerin bulduğumuz değerden daha yüksek olduğu görüldü. Abollino ve ark. (2002), İtalya'nın Peidmont Bölgesi'nde Pb derişimini 374 mg/kg olarak bulmuşlar ve ortalama değerimizin çok üstünde bir değer olduğu görüldü. Pinto ve ark. (2015), Portekiz'de Pb değerlerini 0.90-42.20 mg/kg arasında bulmuşlar ve üst değerin ortalama değrimize yakın olduğu görüldü. Yine Enamorado ve ark. (2014) İspanya'da yaptıkları çalışmada Pb değerini 36 mg/kg olarak bulmuşlar ortalama değerimize yakın olduğu görülmektedir. Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de bazı tarımsal arazilerde konvansiyonel topraklarda Pb'yi 34 mg/kg, geleneksel topraklarda Pb'yi 43 mg/kg, organik topraklarda Pb'yi 43 mg/kg olarak bulduğu, her üç değerinde bulduğumuz Pb

ortalama değerlerine çok yakın olduğu görüldü. Rodriguez ve ark. (2015), yaptıkları çalışmada Pb değerlerini 22-150 mg/kg arasında bulmuşlar ve hem üst hem de alt değerlerin bizim bulduğumuz değerlerin çok üstünde olduğu görüldü. Başar ve ark. (2004), İznik Gölü Havzası'nda kuru arazide Pb'yi3.52-15.13 mg/kg arasında olduğu, suluda Pb'yi 3.52-13.62 mg/kg arasında olduğu, göl suyu ile sulamada ise Pb'yi 8.13-25.89 mg/kg arasında olduğu söylenmiş göl suyundan kaynaklanan kontaminasyon ortaya çıkmıştır ama yine de bulunan değerler bizim değerlerimizin altında çıkmıştır. Rodriguez ve ark. (2008), İspanya'da Ebro Nehri Havzası'nda 624 örnekte yaptıkları çalışmada Pb derişimlerinin 4-61 mg/kg arasında olduğu söylenmiş bu değerler alt ve üst değerlerimizden daha düşük çıkmıştır. Marwa ve ark. (2012), Tanzanya'da Pb derişimini 31.43-2.70 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bizim bulduğumuz derişimden daha düşüktür. Jiang ve ark. (2015), Çin'de 89 toprakta Pb derişimini 14.36-57.64 mg/kg arasında bulmuşlar ve Pb için CV değerini % 27 olarak bulmuşlar alt değer ve CV değeri bizimkine çok yakın değerdedir. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa toprakları örnekleme çalışmasında Pb:1.5-1287 mg/kg arasında bulunmuş çok büyük varyasyonun olduğu görülmüştür ve üst değerin bulduğumuz üst değerden çok yüksek olduğu görüldü. Möller ve ark. (2005), Suriye Şam'da yapılan çalışmada 22 toprak örneğinde Pb derişimini 5-108 mg/kg arasında bulmuşlar ve değerlerin oldukça büyük bir değişim aralığı gösterdiği söylenmiştir, alt değerin bizim değerimizin altında çıkmasına karşın üst değerin bulduğumuz değerin üstünde çıktığı görüldü. Pavlovic ve ark. (2016), Sırbistan'da yaptıkları çalışmada Pb konsantrasyonunu 17.7-85 mg/kg arasında bulmuşlar ve bulduğumuz aralığa çok yakın değerler olduğu görüldü. Romic ve Romic (2003), Hırvatistan'ın Zagreb kentinde 311 toprakla yaptıkları çalışmaya göre Pb değerlerini 1.50-139 mg/kg arasında bulmuşlar yine bu değerlerin geniş bir değişim aralığı gösterdiği görüldü ve bulduğumuz değerin üstünde bir üst değere sahip olduğu görüldü. Yong ve ark. (2015), Çin'de yapılan çalışmaya göre Pb konsantrasyonu 6.32-73.65 mg/kg arasında bulmuşlar ve CV değerini % 35.6 olarak bulmuşlar değişim aralığı ve varyasyonun bulduğumuz değerlere çok yakın olmasada çokta uzak olmadığı görüldü. Dragovic ve ark. (2008), Sırbistan'da yapılan çalışmada Pb değerlerini 1.2-71.5 mg/kg arasında bulmuşlar, üst değerin bulduğumuz alt değere yakın olduğu görüldü.

Antimon: Bulgularımıza göre Sb'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 4.43, 1.54, 9.92 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 40.79 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda 1.68-7.36 mg/kg arasında, HA fraksiyonunda ise dedeksiyon limiti altında bulundu. Faktör analizinde Sb, Cd, Pb, Fe ve Mn aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de As, Sb, Ba, Mn, Fe aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonuna göre Sb'nin Se ile ($r=0.299$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, kısmi korelasyonda ise Sb'nin Se ile ($r=0.276$,$P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği bulundu. Varyans analizinde İlçeler arsında Sb ortalamaları yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Tamhane T2 Testi'ne göre Sb ortalamaları yönünden Sur-Çınar, Sur-Bismil ($P<0.01$) önemli, Bağlar-Bismil ($P<0.05$) önemli, Yenişehir-Çınar, Yenişehir-Bismil ($P<0.01$) önemli, Yenişehir-Hani ($P<0.05$) önemli, Çınar-Ergani ($P<0.059$) önemli, Ergani-Bismil ($P<0.01$) önemli bulundu. Aşamalı Kümeleme analizinde Sb, Pb aynı grupta yer aldı. Toth ve ark. (2016), 27 Avrupa Ülkesinde LUCAS anketine göre Sb nin eşik, alt ve üst klavuz değerleri 2, 10, 50 mg/kg olarak verilmiş. 22000 örnekte Sb'yi 0.01-10.91 mg/kg arasında bulmuşlar, ortalama değerimiz bu aralık içersinde yer almaktadır. Li ve ark. (2008), Çin'de yapılan çalışmada Sb'yi 0.3-25.3 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerler oldukça büyük bir değişim aralığı gösterirken, bulduğumuz alt değerden daha düşük fakat üst değerden daha yüksek değerler olduğu görüldü. Rodriguez-İruretapoiena (2015), Brezilya'da Sb değerini 0.7 mg/kg olarak bulmuşlar, bu değer ortalama bulduğumuz değerden çok daha düşük bir değerdir. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'nın Marshland Bölgesi'nde Sb değerini 0.027 mg/kg olarak bulmuşlar bu değerin ortalama değerimizden çok daha düşük olduğu görülmektedir.

Kalay: Bulgularımıza göre Sn'nin ortalama minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 0.495, 0.08, 1.55 mg/kg olarak bulundu. CV değeri %50.10 olarak bulundu. Sn toprak fraksiyonunda 0.15-0.61 mg/kg arasında, HA fraksiyonunda ise <0.0037-0.24 ppm arasında bulundu. Faktör analizinde Sn ve Ba aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de Cd, P, PH, Sn, Silt ve Al aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonunda Sn'nin Se ile ($r=0.224$,$P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği, V ile ($r=0.299$, $P<0.01$) önemli pozitif, HA ile ($r=0.242$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü. kısmi korelasyonda Se ile ($r=0.293$, $P<0.01$) önemli pozitif, V ile ($r=0.225$,$P<0.05$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği görüldü. İlçeler arasında varyans analizinde Sn

ortalamaları yönünden bir fark bulunmadı. Aşamalı Kümeleme analizinde Sn, As, Be, Se, V aynı gurupta yer aldı. Rodriguez-İruretagoiena (2015), Brezilya'da kömür santrali çevresindeki tarım arazilerinde Sn değerini 6 mg/kg olarak bulmuş ve ortalama değerimizin çok üstünde bir değer olduğu görüldü. Rodriguez ve ark. (2015), Bazı toprakların Sn konsantrasyonlarını 1.3-6.8 mg/kg arasında bulmuşlar, alt değerin bulduğumuz üst değerden düşük olduğu fakat her iki değerin de ortalama değerimizden çok yüksek olduğu görüldü.

Selenyum: Bulgularımıza göre Se'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 0.856, 0.093, 2.8 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 54.20 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda Se değerleri 0.23-3 mg/kg arasında, HA fraksiyonunda ise <0.0030-0.89 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde Se ve Be aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de Se, OM, Pb, HA aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonuna göre Se'nin HA ile ($r=0.325, P<0.05$) önemli pozitif korelasyon bulundu. İlçeler arasında Se yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Değişkenlerin kümeleme analizinde Se, Be, As, V, Sn aynı gurupta yer aldı. Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da doğal topraklarda Se değerlerini 0.006-1.32 mg/kg arasında, tarımsal topraklarda ise Se'yi 0.16-1.51 mg/kg arasında bulmuşlar, bulduğumuz Se ortalama değeri bu aralık içindedir fakat üst değerimizin buldukları üst değerden yüksek olduğu görüldü. Rodriguez-İruretagoiena (2015), Brezilya'da kömür madeni yakınlarındaki tarım arazilerinde Se derişimi 13 mg/kg olarak bulmuşlar ve bu değerin bulduğumuz üst değerin çok üstünde bir değer olduğu görülmektedir. Sun ve ark. (2013), Çin'in Kuzeydoğusu'nda Se değerlerini 0.07-0.85 mg/kg arasında bulmuşlar, ortalama Se değerimiz bu aralıktaki değerlerden yüksek olduğu görülmektedir. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da Se ortalama değerini 0.9 mg/kg olarak bulmuşlar bu değer bizim ortalama değerimize çok yakın bir değerdir.

Vanadyum: Bulgularımıza göre V'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 134.1, 5.83, 252 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 38.62 olarak saptandı. Toprak fraksiyonunda 52.5-170.2 mg/kg arasında V bulunurken, HA fraksiyonunda ise 40.6-202 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde V, Al, As aynı faktörde yer aldı. Varyans analizinde ilçeler arasında V yönünden önemli bir fark bulunmadı. Aşamalı Kümeleme analizinde V, Se, Sn, Be ve As aynı grupta yer aldı.

Perez ve ark. (2010), Doğu İspanya'da doğal topraklarda V'yi nd-120 mg/kg arasında, tarımsal topraklarda ise V'yi 34-107 mg/kg arasında bulmuşlar, bu değerler ortalama değerimize yakınken üst değerimizin çok altında değerlerdir. Toth ve ark. (2016), 27 Avrupa ülkesinde LUCAS anketine göre V'nin eşik, alt ve üst klavuz değerleri 100, 150, 250 mg/kg olarak söylenmiş ortalama değerimizin eşik ve alt klavuz değerinin arasında olmasına karşın üst değerimiz üst klavuz değerine yakın çıkmıştır. Li ve ark. (2008), Çin'in Güneybatı'sında V değerlerini 241-512 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin bulduğumuz değerlerden çok yüksek çıktığı görüldü. Manz ve ark. (1999), Almanya'da V derişimini 26-89 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin ortalama değerimizden düşük olduğu fakat alt değerimizden yüksek olduğu görüldü. Singh ve ark. (2011), Hindistan'da yaptıkları çalışmaya göre V'yi 105-128 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin ortalama değerimize yakınken üst değerimizden daha düşük bir değer olduğu görüldü. Rodriguez-İruretagoiena (2015). Brezilya'da yaptıkları çalışmaya göre V değerlerini 225-2.5 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin değişim aralığı bizim değişim aralığımıza çok yakın çıkmıştır. Pinto ve ark. (2015), Portekiz'de V değerlerini 14-337 mg/kg arasında bulmuşlar, hem üst hem de alt değerlerin bulduğumuz değerlerden büyük olduğu görüldü. Enamorado ve ark. (2014), İspanya'da V değerini 81 mg/kg arasında bulmuşlar bu değer ortalama değerimizin altında bir değerdir. Wu ve ark. (2015), Çin'de 170 toprakta yaptıkları çalışmada V değerlerini 22.6-768 mg/kg arasında bulmuşlar ve değişim aralığının çok büyük olduğu görülmekte bu değişim aralığı bizim değişim aralığından çok büyüktür. Parelho ve ark .(2014), Portekiz'de konvansiyonel toraklarda V'yi 62 mg/kg, geleneksel topraklarda V'yi 138 mg/kg, organik topraklarda V'yi 50 mg/kg olarak bulmuşlar, geleneksel topraklardaki değer bizim ortalama değerimize çok yakındır. Chandrascaran ve ark (2015), Hindistan'da V değerini 112 mg/kg olarak bulmuşlar bu değerin ortalama değerimizin biraz altında olduğu görüldü. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa ülkeleri toprak örnekleme programında (4130 örnek) V konsantrasyonlarını 2.5- 706 mg/kg arasında bulmuşlar ve çok yüksek bir değişim aralığına sahip olduğu görüldü. Üst değerin bulduğumuz üst değerin çok üstünde olduğu görüldü. Ramamoorthy (2015), Hindistan'da 10 çiftlikte yaptıkları çalışmada V değerini 27-58 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerler bulduğumuz alt değerden yüksek değerler iken ortalama değerimizin çok altında değerler olduğu görüldü.

Fosfor: Bulgularımıza göre P'nin ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 860.2, 200, 2154 mg/kg olarak bulundu. CV değeri % 35.40 olarak saptandı. toprak fraksiyonunda P 443-2022 mg/kg arasında bulunurken, HA fraksiyonunda ise 553-2797 mg/kg arasında bulundu. Faktör analizinde HA ile P aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de Cd, P, PH, Sn, Silt, Al, aynı faktörde yer aldı. Pearson korelasyonuna göre P'nin HA ile ($r=0.315$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği bulundu. Kısmi korelasyonda P'nin As ile ($r=0.379$,$P<0.05$) pozitif korelasyon gösterdiği, Fe ile ($r=-0.318$, $P<0.05$) önemli negatif, Mn ile ($r=-0.338$, $P<0.05$) önemli negatif, Pb ile ($r=-0.305$,$P<0.05$) önemli negatif korelasyon gösterdiği saptandı. Çoklu regresyon analizinde Stepwise metodu ile HA'in bağımlı değişken olduğunda P ve Mn ile ($P<0.01$) önemli regresyon modeli olduğu görüldü. İlçeler arasında P ortalamaları yönünden ($P<0.01$) önemli fark bulundu. Tamhane T2 Testi'ne göre ortalama yönünden Yenişehir-Bismil ($P<0.05$) önemli bulundu. Aşamalı kümeleme analizinde P ve HA aynı kümede yer aldı. Faktör analizinde de P ve HA ayanı faktörde yer aldı. Jia ve ark. (2010), Çin'de yaptıkları çalışmada P derişimini 767-1944 mg/kg arasında bulmuşlar ortalama değerimizin bu aralık içinde olduğu görüldü fakat alt değerimizin buldukları alt değerden oldukça düşük olduğu görüldü. P ile Fe, Pb, As, Al arasında ($P<0.01$) önemli korelasyon olduğunu bulmuşlar aynı şekilde çalışmamızda P'nin As ve Fe ile önemli korelasyon gösterdiği görüldü. Kelepertzis (2014), Yunanistan'da 134 tarımsal toprakta yaptıkları çalışmada P değerlerini 180-15150 mg/kg arasında bulmuşlar çok büyük bir değişim aralığına sahip olmalarının yanı sıra üst değerin çok yüksek bir değer olduğu görüldü. Buldukları alt değerin bizim alt değerimize yakın olduğu görüldü. Sun ve ark. (2013), Çin'in Kuzeydoğusu'nda tarım arazilerinde P değerlerini 161-5831 mg/kg arasında bulmuşlar, yine bu değerlerin çok büyük bir değişim aralığına sahip olduğu görüldü ve alt değerin bulduğumuz alt değere yakın olduğu görüldü fakat üst değerleri bizim üst değerimizden çok yüksek bulundu. Parelho ve ark. (2014), Portekiz'de yaptıkları çalışmaya göre konvansiyonel topraklarda P'yi 1985 mg/kg, geleneksel topraklarda P'yi 1603 mg/kg, organik topraklarda P'yi 1859 mg/kg olarak bulmuşlar, buldukları değerler ortalama değerimizden çok yüksek fakat üst değerimizin altında olduğu görüldü. Jiang ve ark. (2015), Çin'de P değerlerini 188-2229 mg/kg arasında bulmuşlar, bu aralığı bizim bulduğumuz aralığa çok yakın olması dikkatimizi çekti. Soriano-Disla (2013), GEMAS Avrupa toprak örnekleme programında (4130

örnek) P değerlerini 61-8754 mg/kg arasında bulmuşlar bu değerlerin büyük bir değişim aralığı gösterdiği üst değerin bulduğumuz değerden çok yüksek olduğu görüldü, alt değerin ise bulduğumuz alt değerden daha düşük olduğu görüldü. Zarcinas ve ark. (2004), Tayland'ta 318 toprakta yaptıkları çalışmada P değerlerini 3.05-1260 mg/kg arasında bulmuşlar, buldukları alt değerin çok düşük olduğu üst değerlerinin ortalama değerimizden büyük olduğu görüldü.

Hümik Asit: Bulgularımıza göre HA'nın ortalama, minimum ve maksimum değerleri sırasıyla, 0.221, 0.040, 2.340 (%) olarak bulundu. CV değeri % 143.63 olarak saptandı. Sonuçların değişim aralığı ve varyasyonu çok büyük olduğundan veriler normalden uzaktı. Verileri normale döndürmek için log transformasyon uygulandı. Faktör analizinde HA ile P aynı faktörde yer aldı (N:118). N:12'de OM, Pb, Se, HA aynı faktörde yer aldı. Aşamalı kümeleme analizinde de HA ve P aynı grupta yer aldı. Pearson korelasyonuna göre HA'nın As ile ($r=-0.282$, $P<0.01$) önemli negatif korelasyon gösterdiği, Fe ile ($r=0.185$, $P<0.05$) önemli pozitif, Mn ile ($r=0.273$, $P<0.01$) önemli pozitif, Sn ile ($r=0.242$, $P<0.05$) önemli pozitif, Se ile ($r=0.325$, $P<0.05$) önemli pozitif, P ile ($r=0.315$, $P<0.01$) önemli pozitif korelasyon gösterdiği saptandı. Stepwise metodu ile regresyon analizinde HA'nın bağımlı değişken olduğunda ($P<0.01$) önemli R^2 :0.407 olan P ve Mn ile regresyon modeli olduğu görüldü. HA'nın bağımlı değişken olduğu durumda basit linear regresyonda Al ile önemsiz, As ile (N:118,$P<0.01$) önemli, Ba ile önemsiz, Be ile önemsiz, Cd ile önemsiz, Fe ile önemsiz, Mn ile hem (N:12, $P<0.05$) ve hem de (N:118, $P<0.01$) önemli regresyon modeli bulundu. HA ile Pb arasında (N:12, $P<0.05$) önemli regresyon modeli bulundu, HA ile Sb önemsiz, HA ile Sn arasında (N:103, $P<0.05$) önemli regresyon modeli bulundu, HA ile Se arasında (N:118, $P<0.05$) önemli regresyon modeli bulundu. HA ile P arasında (N:111, $P<0.01$) önemli regresyon modeli bulundu. HA ile OM arasında (N:12, $P<0.01$) önemli, HA ile pH arasında (N:12, $P<0.01$) önemli, HA ile HAfMn arasında (N:12, $P<0.01$) önemli, HA ile HAfSe arasında (N:12, $P<0.01$) önemli, HA ile HAfP arasında (N:12, $P<0.05$) önemli, HA ile TfCd arasında (N:12, $P<0.05$) önemli, HA ile TfMn arasında (N:12, $P<0.05$) önemli, HA ile TfPb arasında (N:12, $P<0.05$) önemli, HA ile TfSe arasında (N:12, $P<0.05$) önemli regresyon modeli bulundu. İlçeler arasında HA yönünden önemli bir fark bulunmadı. Gürel ve ark. (2015), Batı Karadeniz Bölgesi'nde 27 lokasyonda yaptıkları çalışmada HA değerlerini % 0.35 ila % 2.09 arasında

bulmuşlar, bulduğumuz HA değerlerine paralel değerler olduğu görüldü. HA ile Fe arasında ($r=0.383$, $P<0.05$) önemli korelasyon olduğunu bulmuşlar, çalışmamızda da HA ile Fe arasında pozitif önemli korelasyon olduğu görüldü. Şahin (2012), Erzurum-Kars çernozyum toprak çeşidinde HA miktarını % 29.3 olarak bulmuş bu değerin bulduğumuz değerlerden çok yüksek olduğu ve çernozyum toprağının hümik asitçe çok zengin olduğu görülmüştür. Tokay ve Yaşar (2008), Küçükkuyu ve Burhaniyeden aldıkları topraklarda, Küçükkuyu toprağında % 0.39, Burhaniye'den aldıkları toprakta ise % 1.23 HA olduğunu söylemişler, ortalama değerimizin bu aralık içinde olduğu görülmektedir. Hümik asit fraksiyonundaki element konsantrasyonlarını toprak fraksiyonundaki element konsantrasyonlarına oranladığımızda (Çizelge 4.5 ile Çizelge 4.6) elementlerin HA'e tutunma durumlarının As> P> V> Sn> Be> Se> Ba> Ca> Al> Fe> Mg> Sb> Mn> Pb> Cd şeklinde olduğu görüldü.

Sonuç olarak yöredeki toprakların hümik asit yönünden çok önemli varyasyon gösterdiği görüldü ve yörede hümik asit bakımından oldukça fakir toprakların olduğu saptandı. Aşırı kimyasal gübreleme ve anız yangınlarının bu oluşumu hızlandırdığı sanılmaktadır. Örneğin Bismil ve Çınar yöresinde anız yangınları yaygın olduğundan buradaki toprakların hümik asit içeriği nisbeten daha düşük bulundu. Karacadağ yöresinde topraklar bakir ve anız yangınları olmadığından toprakların hümik asit içerikleri diğer lokasyonlara göre daha yüksek bulundu (Şekil 3.1, Çizelge 4.3). Ağır metallerin bazı topraklarda eşik değerin üzerinde olduğu görüldü fakat genel itibari ile yöredeki toprakların diğer bazı ülkelerin topraklarından toksik elementler bakımından daha güvenli olduğu görüldü. Hümik asitçe zengin bazı topraklarda edindiğimiz verilere göre uzmanlarca toprak için tehlikeli olduğu düşünülen bazı ağır metallerin toprak fraksiyonunda daha az olduğu görüldü, toprak fraksiyonunda bitki besin elementi olarak görev yapan elementlerin de toprak fraksiyonunda daha fazla olduğu görüldü. Hümik asitler toprak organik maddesinin en önemli bileşenlerindendir. Daha sağlıklı topraklar ve daha sağlıklı ürünlerin elde edilmesi için yöremizdeki toprakların daha da zenginleştirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Petralla, F. 2002. Heavy Metals in Agricultural Soils from Piedmont, İtaly Distribution Speciation and Chemometric Data Treatment, ***Chemosphere*** (49): 545-557.

Achard, F.K. 1786. Chemische Untersuchung des Torf. Crell's Chem. Ann. (2): 391-403.

Adiloğlu, A., Karaman, M. R. 2015. Trakya Bölgesi'nde Toprakların Organik Madde İçeriklerinin 1984- 2013 Yılları Arasındaki Değişim Trendi. II. Uluslararası Katılımlı Ulusal Humik Madde Kongresi, 26-28 Ekim 2014, Kahramanmaraş. ***KSÜ Doğa Bil. Der.*** Özel Sayı

Adiloğlu, S., Sağlam, M. T. 2015. Tekirdağ İlinde Karayolu Kıyısındaki Toprakların Organik Madde Miktarları. II. Uluslararası Katılımlı Ulusal Humik Madde Kongresi, 26-28 Ekim 2014, Kahramanmaraş. ***KSÜ Doğa Bil. Der.*** Özel Sayı

Adriano, D.C. 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer Verlag

Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. 1985. Humic Substances in Soil, Sediment and Water. Geochemistry, Isolation and Characterization. Wiley, New York.

Akgül, M. 2002. Investion of Adsorbtions of Cr and Fe Ions on Beypazarı (Çayırhan) Lignites and Their effect on decarboxyllation

Akıncı, Ş. 2011. Hümik Asitler Bitki Büyümesi ve Besleyici Alımı. ***Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*** 23 (1): 46-56.

Alloway, B. J. 1998. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, London, UK, 2nd edition

Alloway, B.J. 1995. Soil Processes and The Behaviour of Metals in Alloway BJ, Editor, Heavy Metals in Soils, 2nd ed. London. Blackie Acedemic and Profesional p.11-37.

Anonim, 2013. Available: http://www.anlak.com/temelbilesenler-analizi-pca-cikarimi/. tarihinde erişilmiştir 25.12.2013.

Asami,T., Kubota, M. 1995. Background Levels of Soil Beryllium in Several Countries ***Environmental Geochemistry and Health***, Volume 17, Issue 1, pp 32–38.

ATDSR (United States Agency For Toxic Substances and Disease Registry) 2007. Toxicological Profile for Lead US. Department of Health and Human Services p.582.

Bakırcıoğlu, D. 2009. Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini. Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Basta, N. T., Ryan, J. A., Chaney, R. L. 2005. "Trace Element Chemistry in Residual-Treated Soil: Key Concepts and Metal Bioavailability"***Journal of Environmental Quality***, vol. 34,no. 1, pp. 49–63.

Başar, H., Gürel, S., Katkat, A. 2004. İznik Gölü Havzasında Değişik Su Kaynaklarıyla Sulanan Toprakların Ağır Metal içerikleri. ***Ulud. Üniv. Zir.Fak.Derg***, 18(1): 93-104.

Beckhoff, B., Kanngiber, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H. 2006. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis. (Eds) Springer. ISBN 3-540-28603-9 P:842.

Beckley, V.A. 1921. The Preparation and Fractionation of Humic acid. ***J. Agric. Sci***.(11): 66-68.

Belon, E., Boisson, M., Deportes, I.Z., Eglin, T.K., Feix, I., Bispo, A.O., Galsomies, I., Leblond, S., Guellier, C.R. 2012. An İnventory of Trace Elements İmputs to French Agricultural Soils.***Science of The Total Environment*** (439): 87-95.

Bertsch, P.M., Bloom, P.R. 1996. Chapter 18: Aluminum. In D.L. Sparks (ed.) Methods of Soil Analysis, Part 3; Chemical Methods. No. 5. ***Soil Sci. Soc. Amer.***, Inc. pg. 517-550.

Blum W.E.H. Trace Elements. Environmental and Ecological Chemistry – Vol. II – Trace Elements - Blum W.E.H., O. Horak, A. Mentler, M. Puschenreiter.

Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H. 1988. In Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods, Pergamon Press, Elmsford, NY, USA

Bolan, N. S., Ko, B.G., Anderson, C.W.N. and Vogeler, I. 2008. "Solute interactions in soils in relation to bioavailability and remediation of the environment," in Proceedings of the 5th International Symposium of Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms, Puc´on,Chile,

Boruvka, I., Drabek, O. 2004. Heavy Metal Distribution Between Fractions of Humic Substances in Heavyly Polluted Soils. ***Plant Soil Environ***. 50(8):339-345.

Bouyoucos, G.J. 1955. A Recalibration of The Hydrometer Method For Making Mechanical Analysis of the soils. ***Agronomy Journal*** 4 (9): 434.

Bozkurt, M. 2005. Ayrışma Dereceleri Farklı Peatlerin Hümik Asit Kapsamlarının İki Ayrı Yöntemle Karşılaştırılması. A.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi.

Bracewell, J.M., Robertson, G.W. 1973. Humus Type Discrimination Using Pattern Recognition of The Mass Spectra of Volatile Pyrolysis Products. ***J. Soil Sci***. (24): 421-428.

Bracewell, J.M., Robertson, G.W. 1977. Pyrolysis Studies on Humus in Freely Drained Scottish Soils. In Analytical Pyrolysis, C.R.C. Jones and C.A. Cramers (eds.), pp. 167-178, Elsevier, Amsterdam.

Burlakous, J., Klavins M., Osinska, L., Purmalis, O. 2013. The İmpact of Humic Substances as Remediation Agent to The Speciations Forms of Metals in soil.***APCBEE Procedia*** (5) :192-196.

Cabral Pinto, M.M.S., Ferreira da Silva, E., Silva, M.M.V.G., Melo Gonçalves, P.2015. Heavy Metals of Santiago Island (Cape Verde) Topsoils: Estimated Background Value Maps and Environmental Risk Assessment. ***Journal of African Earth Sciences*** (101): 162-176.

Cai, I., Xu, Z., Ren, M., Guo, Q., Hu, X.,Hu, G., Wan, H., Peng, P. 2012.Source İdentification of Eight Hazardous Heavy Metals in Agricultural Soils of Huizhov, Guandang, Province, China, ***Ecotoxical, Environ. Sal.*** (78): 2-8.

Cai, L., Xu, Z., Bao, P., He, M., Dou, L., Chen,L., Zhang, Y., Zhu, Y.G. 2015. Multivariate and Geostatistical Analyses of The Spatial Distribution and Source of Arsenic and Heavy Metals in Agricultural Soils in Shunde Southeast China. ***Journal of Geochemical Exploration*** (148): 189-195.

Campbell, P.G.C. 2006. "Cadmium-Aprioritypollutant,"***Environmental Chemistry***, vol. 3, no. 6, pp. 387–388.

CCME, 2007. Canadian Soil Qualyty Guidelines for The Protection of Environmental and Human Health. Canadian Council of Minister of the Environment.

Chai, Y., Guo, J., Chai, S., Cai, J., Xue, L., Zhang, Q. 2015.Source İdentification of Eight Heavy Metals in Grassland Soils by Multivariate Analysis From The Baicheng-Songyuan Area, Jilin Province, Northest China. ***Chemosphere*** (134): 67-75.

Chandascaran, A., Ravisankar, R., Harikrishnan, N., Satapathy, K.K., Parasad, M.V.R., Kanagasabapathy, K.V. 2015. Multivariate Statistical Analysis of Metal Concentration in Soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, İndia-Spectroscopical Approach.Spectrochimica Acta Part A:***Molecular and Biomolecular Spectroscopy*** (137): 589-600

Chen, T., Liu, X.M., Zhu, M.Z., Zhao, K,L., Wu, J.J., Xu, J.M., Huang, P.M. 2008. İdentification of Trace Element Sources and Associated Risk Assesment in Vegetable Soils of The Urban Rural Transitional Area of Hangzhou, ***China .Environ. Pullot***. (151): 67-78.

Chen, X., Lu, X., Yang, G. 2012. Sources İdentification of Heavy Metals in Urban Topsoils from İnside the Xi'an Second Ringroad, NW China Using Multivariate Statistical Methods. ***Catena*** (98): 73-78.

Chen, M., Ma, L.Q. 2001. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. Published in ***Soil Sci. Soc. Am. J***. (65):491–499.

Chiroma, T. M., Ebewele, R. O., Hymore, F.K. 2014. Comparative Assessement Of Heavy Metal Levels In Soil, Vegetables And Urban Grey Waste Water Used For Irrigation In Yola And Kano. International Refereed Journal of Engineering and Science Volume 3, Issue 2, PP.01-09.

Clifford, M.J., Hilson, G.M., Hodson, M.E. 2010. Tin and Mercury. Trace elements in soils / edited by Peter S. Hooda. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-4051-6037-7.

CNEMC (China National Environmental Monitoring Centre) 1990. The Background Values Chenese Soils, Environmental Science Press of China, Beijing.

Cömert, Z. 2015. Temel Bileşenler Analizine Genel Bir Bakış.21.05.2015.

Çelik, C., 2010. Zeytin Karasuyundan Hümik Asit (HA) ve Fulvik Asitlerin (FA) Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Çobanoğlu, Ç.G.Z. 2001.Toprak Kirliliği, Çevre Sağlığı Temel Kayanak Dizisi No:40 Ankara

Çöteli, M. 2018. Organik Gübreler https://tr.scribd.com/doc/ 169305695/ ORGAN%C4%B0K-GUBRELER (Erişim Tarihi: 05.03.2018)

D'Amore, J. J., Al-Abed, S. R. , Scheckel, K. G. Ryan, J. A. 2005. "Methods for speciation of metals in soils: a review," ***Journal of Environmental Quality***, vol.34,no.5,pp.1707–1745,

Darwish, M.A.G., Pölmann, H. 2015. Trace Elements Assessment in Agricultural and Desert Soils of Aswan Area, South Egypt Geochemical Characteristics and Environmental İmpacts. ***Journal African Earth Sciences*** (112): 358-373.

Davidson, R, M.1982. İn Coal Science Vol.1,83.

Davis, H.T., Aelion, C.M., Mc Dermott, S.Z., Lawson, A.B. 2009. İdentifiyling Natural and Anthropogenic Sources of Metals in Urban and Rural Soils Using GIS-Based Data, PCA and Spatial İnterpolation. ***Environmental Pullution*** (157): 2378-2385.

De la Rosa, J.M., Santos, M., Araujo, M.F. 2011. Metal Binding by Humic Acids in Recent Sediments from The SW Iberian Coastal Area. Estuarine, ***Coastal and Shelf Science*** (93): 478-485.

De Saussure, Th. 1804. Recherches chimiques sur la vegetation. Paris. As quoted by Waksman (1936).

Dean, F. 2005.Chelation Compositions. Us patent 6,870,026

Dean, F.2007.Chelating Compositions. Us patent 7, 166,688

Demiröz, B. E. 2012.«Temel Bileşenler Analizi (PCA) çıkarımı,» 05.02.2012. Çevrimiçi.

Doğan, B. 2008. Bankaların Gözetiminde Bir Araç Olarak Kümeleme Analizi: Türk Bankacılık Sektörü İçin Bir Uygulama, Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul: Kadir Has Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü

Donisa, C., Mocanu, R., Steinnes, E., 2003. Distribution of Some Major and Minor Elements Between Fulvic and Humic Acid Fractions in Natural Soils, ***Geoderma*** (111): 75–84.

DPR-EGASPIN, 2002. Environmental Guidelines and Standards for the Petroleum Industryin Nigeria (EGASPIN), Department of Petroleum Resources, Lagos, Nigeria

Dragoviv, S., Mihailovic, N., Gajic,B. 2008.Heavy Metals in Soil; Distribution, Relationship with Soil Characteristicts and Radionuctides and Multivariate Assessment of Contamination Sources. ***Chemosphere*** (72): 491-495.

Dragun, J. 1988. The Soil Chemistry of Hazardous Materials. Hazardous Materials Control Research Institute. Silver Spring, MD USA

Dudare, D., Klavins, M. 2015.The İnteraction Between Humic substances and Metals, Depending on Structure and Properties of Humic Substances.4. İnternational Conference on Environmental Energy and Biotechnology Volume 85 of IPCBEE

Dudka , S., Plotrowska, M., Chlopecka, A., Wittek, T. 1995.Trace Metal Contamination of Soils and Crop Plants by Mining and smelting İndustry in Upper Silesia, South Poland. ***J. Geochem. Expl.*** (52): 137-250.

Eckel, H., Dohler ,H., Roth, U. 2001. Assessment and Reduction of Heavy Metal İmputs İnto Agro-ecosystems (ARONIS) EU Concerted Action. QLK5-2000-00670, Report of the first Meeting. Darmstadt: KTBL

Ecological Soil Screening Level for Aluminum Interim Final 2003. OSWER Directive 9285.7-60. U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response 1200 Pennsylvania Avenue, N.W. Washington, DC 20460

EFSA, 2012. Lead Dietary Exposure in The European Population. Scientific Report of EFSA, ***The EFSA journal*** 10 (7): 2831 (European Food Safety Authority)

Eller, W. 1921. Kunstliche und natürliche Huminsauren. ***Brennstoff. Chem***. (2): 129-133.

Enamorado, S., Abril, J.M., Delgado, A., Mas, J.L., Polvillo, O. 2014.İmplications For Food Safety of The Uptake by Tomato of 25 Trace Elements From A Phosphogypsum Amended Soil From SW Spain. ***Journal of Hazardous Materials*** (266):122-131.

EPA, 1996. Method 3052 Microwave Asisted Acid Digestion of Sliceous and Organically Based Matrices U.S. Environmental Protection Agency Office of Soşid Waste and Emergency Response. Washinton DC.

Esmaili, A., Moore, F., Keshavarzi, B., Jaafarzadeh, N., Kermani, M. 2014. A Geochemical Survey of Heavy Metals in Agricultural and Background Soils of The İsfahan İndustrial Zone, İran. ***Catena*** (121): 88-98.

Evans, L.J., Barabash, S.J. 2010. Molibdenyum, Silver Thallium and Vanadium. Trace elements in soils / edited by Peter S. Hooda. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-4051-6037-7

Fachinelli, A., Sacchi, E., Mallen, I. 2001. Multivariate Statistical and GIS-based Approach to İdentify Heavy Metal Sources in Soils. ***Environ. Pollut.*** (114): 313-324.

Faix, O., Meier, D., Grobe, I. 1987. Studies on isolated lignins and lignins in woody materials by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detection. ***J. Anal. Appl. Pyrol.*** (11): 403-416.

Franco-Uria, A., Lopez-Mateo, C., Roca, E., Fernandez-Marcos, M.I. 2009. Source İdentification of Heavy Metals in Pastureland by Multivariate Analysis in NW Spain. ***J.Hazard. Mater***.(165): 1008-1015.

Frimmel, F.H., Christman, R.F. 1988. Humic Substances and their Role in the Environment. Wiley, Chichester

Gjessing, E.T. 1976."Physical and Chemical Characteristic of Aquatic Humus". Ann Arbor Science, Michigan, (3): 3-84.

Goovaerts, P. 2001. Geostatistical Modeling of Uncertainity in Soil Science. ***Geoderma*** (103): 3-26.

Günal, E. 2014. Suluova ve Merzifon Ovaları Topraklarının DTPA'da Ekstrakte edilebilir Demir, Bakır, Çinko ve Mangan Konsantrasyonlarının Mesafeye Bağlı Değişimi. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Osman-Paşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat

Gündüz, T. 2003. Enstrümental Analiz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara

Gürel, A., Özdemir, M., Tandoğan, M., Horuz, A., Polatoğlu, K., Tutar, A. 2015 . Batı Karadeniz Mor Çiçekli Orman Gülü Topraklarında Fizikokimyasal Özelliklerinin Bazı Meşcere Unsurları Yönünden Algoritma Hiyeraşik Cluster (AHC) Yöntemi İle Kümeleme Analizlerinin Yapılması. II. Uluslararası Katılımlı Ulusal Humik Madde Kongresi, 26-28 Ekim 2014, Kahramanmaraş. ***KSÜ Doğa Bil. Der.*** Özel Sayı

Haider, K., Nagar, B.R., Saiz, C., Meuzelaar, H.L.C., Martin, J.P. 1977.Studies on soil humic compounds, fungal melanins and model polymers by pyrolysis mass spectrometry. In Soil Organic Matter Studies, vol. 2, pp. 213-220, I.A.E.A., Vienna

Halim, M., Conte, Piccolo, A. 2003. Potential Availability of Heavy Metals to Phytoextraction from Contaminated Soils İnduced by Exogenous Humic Substances. ***Chemosphere*** (52): 265-275.

Harrigan, K.R. 1985. "An Application of Clustering for Strategic Group Analysis", ***Strategic Management Journal,*** 6 (1): 55-73.

Haworth, R.D. 1971. The chemical nature of humic acid. ***Soil Sci***. Ill, 71-79.

He, Z.L., Shentu, J., Yang, X.E. 2010. Manganese and Selenium. Trace elements in soils / edited by Peter S. Hooda. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-4051-6037-7

Helal, A.A. 2007. ***Saudi Chem. Soc***. 11/3, 377-386.

Helal, A.A., Murad, G.A., Helal, A.A. 2011. Characterization of Different Humic Materials by Various Analytical Tecniques.***Arabian Journal of Chemistry*** (4): 51-54.

Hooda, P.S. 2010. Trace Elements in Soils. Trace elements in soils / edited by Peter S. Hooda. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-4051-6037-7

Huang, S.S., Liao, Q.L., Hua, M., Wu, X.M., Bi, K.S., Yan, C.Y., Chen, B., Zhang, X.Y. 2007.Survey of Heavy Metal Pollution and Assessment of Agricultural Soil in Yangzhong District, Jiangsu Province, China. ***Chemosphere*** (67): 2148-2155.

IAEA-TECDOC-1415, 2004. Soil Sampling for Environmental Contaminants, İnternational Atomic Energy Agency, Vienna, Austria.

ISO 11047, 1998. Soil Quality-Determination of Cadmium, Cromium, Cobalt, Copper, Lead, Manganese, Nickel and Zinc-Flame and Electrothermal Atomic Absorbtion Spectrometric Methods. İnternational Standart Organization, Geneva, Switzerland.

İstatistik Eğitim ve Bilgilendirme Sitesi, «Stat,» 2013. Çevrimiçi. Available: http://www.stat.gen.tr/index.php?istek= sinif&dersid=ist01&konuid=pca&max=1. Erişim Tarihi: 25. 12. 2012.

Jia, L., Wang, W., Li, Y., Yang, L. 2010. Heavy Metals in Soil and Crops of an İntensively Farmed Area: A Case Study in Yucheng City, Shandong, Province, China.***İnt.J. Environ. Res. Public Health*** (7): 395-412.

Jiang, C., Jun, Z., Gao, L. 2015.Sources and Ecological Risk Assessment of Heavy Metal(loid)s in Agricultural Soils of Huzhou, China.***Soil and Sediment Contamination***, (24): 437-453.

Kabata-Pendias A. 2000. Trace Elements in Soils & Plants. CRC Press, Boca Raton, USA

Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 2001. Trace Metals in Soils and Plants, CRC Press, Boca Raton, Fla, USA, 2nd edition

Karakaya, S. 2010. Ormangülü Humusundaki Fulvik Asit Karekterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

Kaya, S. 1995. Çeşitli absorbanlar ile hümik bileşiklerinin adsorbsiyonu üzerine bir çalışma. Yüksek Lisans Tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. İstanbul

Kelepertzis, E. 2014. Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils of Mediterranean: İnsights from Argolida Basin, Peloponnese, Greece. ***Geoderma*** (221-222): 82-90.

Kelepertzis, E., Galanos, E., Mitsis, I. 2013. Origin Mineral Speciation and Geochemical Baseline Mapping of Ni and Cr in Agricultural Topsoils of Thiva Valley (Central Greece).***J. Geochem. Explor.*** (125): 56-68.

Ketchen, D.Jr., Shook, C.L. 1996. "The Application of Cluster Analysis in Strategic Management Research: An Analysis and Critique", ***Strategic Management Journal***, 17 (6), pp. 441-458.

Khan, S., Cao,Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., Zhu, Y. G. 2008. "Health risks of heavy metals in contaminatedsoils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China," ***Environmental Pollution***, vol. 152, no. 3, pp. 686–692.

Kulikowska, D., Gusiatin, Z.M. 2015. Feasibility of Using Humic Substances From Compost to Remove Heavy Metals (Cd, Cu,Ni,Pb, Zn) from Contaminated soil Aged for Different Periods of Time.***Journal of Hazardous Materials*** (300): 882-891.

Kurucu, N., Börekçi, M., Gedikoğlu, İ., Sönmez, B., Eyüpoğlu, F. ve Ağar, A., 1990. Toprak ve Su Analiz Laboratuarları El Kitabı. (Editor: Aslan Tüzüner) TC. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müd. s: 375 Ankara.

Li, P., Lin, C., Cheng, H., Duan, X., Lei, K. 2015. Contamination Health of Soil Heavy Metals Around A lead/Zinc Smelter in Southwestern, China. ***Ecotoxicology and Environmental Safety*** (113) 391-399.

Li, Q., Chen, Y., Fu,H., Cui, Z., Shi, L., Wang, L., Liu, Z. 2012. Health Risk of Heavy Metals in Food Croops Grown on Reclaimed Tidal Flat Soil in The Pearl River Estuary, China. ***Journal of Hazardous Materials*** (227-228): 148-154.

Li, X.D., Thorton, I. 1993.Multielement Contamination in Soil and Plant in The Old Mining Area.U.K. ***Applied Geochemistry*** (52): 51-56.

Lin, C., He, M.C., Zhou, Y.X., Guo, W.,Yang, Z.E. 2008. Distribution and Contamination Assessment of Heavy Metals in Sediment of The Second Sonhan River, China.***Environ. Monitor. Asses.*** (137): 329-342.

Lindsay, W.L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. John Wiley & Sons, New York

Liu, G., Tao, L., Liu, X., Hou, J., Wang, A., Li, R. 2013.Heavy Metal Speciation and Pullution of Agricultural soils Along Jishui River in Non-Ferrous Metal Mine Area in Jiangxi Province, China. ***Journal of Geochemical Exploration*** (132): 156-163.

Lombi, E., Gerzabek, M. H. 1998. "Determination of mobile heavy metal fraction in soil: results of a pot experiment with sewage sludge," ***Communications in Soil Science and Plant Analysis***, vol. 29, no. 17-18, pp. 2545–2556.

Lu, A., Wang, J., Qin, X., Wang, K., Han, P., Zhang, S. 2012. Multivariate and Geostatistical Analyses of the Spatial Ditribution and Origin of Heavy Metals in The Agricultural Soils in Shunyi, Beijing, China, ***Sci. Total Environ***. (425): 66-74.

Lu, X.W., Wang, I.J., Li, L.Y., Lei, K., Huang, L., Kang, D. 2010. Multivariate Statistical Analysis of Heavy Metals in Street Dust of Baoji, NW, China. ***Journal of Hazardous Materials***(173): 744-749.

Luo, L., Ma, Y., Zhang, S., Wei, D., Zhu, Y.G. 2009. An İnventory of Trace Elements İmputs to Agricultural Soils in China. ***Journal of Environment Managment*** (90): 2524-2530.

Maleki, N., Safavi, A., Dorodmand, M.M. 2005. Determination of Selenium in Water and Soil by Hydride Generation Atomic Absorbtion Spectrometry Using Solid Reacents.***Talania*** (66): 858-862.

Maleku, S., Dams, R., Moens, L. 2005. Determination of Trace Elements in Agricultural Soil Samples by İnductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry: Microwave Acid Digestion Versus Aqua Regia Extraction. ***Analytica Chimica Acta***, 117-123.

Mamat, Z., Yimit, H., Ji, R.Z., Eziz, M. 2014. Source İdentification and Hazardous Risk Delineation of Heavy Metal Contamination inYanqi Basin, Northwest, China.***Science of The Total Environment*** (493): 1098-1111.

Manahan, S.E. 2003. Toxicological Chemistry and Biochemistry, CRC Press, Limited Liability Company (LLC), 3rd edition

Manz, M., Weissflog, L., Kühne, R., Schüürmann, G. 1999. Ecotoxicological Hazard and Risk Assessment of Heavy Metal Contents in Agricultural Soils of Central Germany. ***Ecotocsicology and Environmental Safety*** (42): 191-201.

Marsan, F.A., Biasioli , M. 2010.Trace Elements in Soils of Urban Areas.Water Air Soil Pollut. DOI 10.1007/S11270-010-0376-6

Marwa, E.M.M., Mehang, A.A., Rice, C.M. 2012. Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Agricultural Soils and Maize Tissues From Selected Districts in Tanzania.***Science of The Total Environment*** (416): 180-186.

McLaughlin, M. J., Hamon, R. E., McLaren, R. G., Speir, T. W. Rogers, S. L. 2000. "Review: a bioavailability-based rationale for controlling metal and metalloid contamination of agricultural land in Australia and New Zealand," ***Australian Journal of Soil Research***, vol. 38, no. 6, pp. 1037–1086.

Meistepro. 2006. Crop Protection HANBOOK. The Global İndustry Standard.

Meisterpro. com. Sec. Fertilizers Dictionary. ISBN: 1-892829-16-9

Mico, C., Recatala, L., Peris, M., Sanchez, J. 2006. Assesing Heavy Metal Sources in Agricultural Soils of An Mediterranean Area by Multivariate Analysis. ***Chemosphere*** (65): 863-872.

Mico, C., Recetala, I., Peris, M., Sanchez, J. 2006. Assesing Heavy Metal Sourches in Agricultural Soils of an European Mediterranean Area by Multivariate Analysis.***Chemosphere*** (65): 863-872.

Mihailovic, A., Petkovic, L.J., Popov, S., Ninkov, J., Vasin , J., Ralevic ,N.M., Vasic M.V. 2015. Spatial Distribution of Metals in Urban Soil of Novi Sad, Serbia:GIS-based Approach. ***Journal of Geochemical Exploration*** (150): 104-114.

Ministry of The Environment, Finland, 2007.Government Decree on The Assesment of Soil Contamination and Remediation Needs (214/2007, March 1.

Möller, A., Müller, H.W., Abdullah, A., Abdelgawad, G., Utermann, J. 2005.Urban Soil Pollution in Damascus Syria:Concentrations and Patterns of Heavy Metals in The Soils of The Damascus Ghouta.***Geoderma*** (124): 63-71.

Mulder, J, Van Breemen, N,. Rasmussen, L., Driscoll., C.T. 1989. Chapter 10: Aluminum Chemistry of Acidic Sandy Soils with various inputs of Acidic deposition in the Netherlands and Denmark. In T.E. Lewis (Ed) Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminum. Lewis Publishers, pg 171-194.

Nebel, B. 1990. Environmental Science The Way The World Works, Prentice Hail, Englewood Cliffs

Nelson, D.V., Sommer, L.E. 1982.Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter p.539-579, in AL.Page(ed.) Methods of Soil Analysis, 2nd Ed. ASA Monogr. 9(2).Amer. Soc. Agron. Madison, WI.

Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith, C., Chambers, B.J. 2003.An İnventory of Heavy Metal İnputs to Agricultural Soils in England an Wales.***The Science of the Total Environment*** (311): 205-219.

Ohlendorf, H.M. 1989. Bioaccumulation and Effect of Selenium in Wildlife İn: Selenium in Agriculture and Environment, Medison, Wisconsis, USA: ***Soil Science Society of America Special Publication*** 133-177.

Özdamar, K. 2004. Paket Programlar İle İstatistiksel Veri Analizi 2, Eskişehir: Kaan Kitabevi.

Özdemir, A. 2011.Linyitlerden Hümik Asit ve Fulvik Asit Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Parelho, C., Rodriguez, A.S., Cruz, J.V., Garcia, P. 2014. Linking Trace Metals and Agricultural Land Use in Volcanic Soils-A Multivariate Approach.***Science of The Total Environment*** (496): 241-247.

Pavlovic, P., Mitrovic, M., Dordevic, D., Sakan, S., Slobodnik,J., Liska, I., Csanyi, B., Jaric ,S., Kostic, O., Pavlovic, D., Marinkovic, N., Tubic,B., Paunovic, M. 2016. Assessment of The Contamination of Riberian Soil and Vegetation by Trace Metals- A Danube River Case Sludy. ***Science of The Total Environment*** (540): 396-409.

Peinado, M, F., Ruano, S.M., Gonzales, M.G.B., Molina, C.E. 2010. A Rapid field Procedure for Screening Trace Elements in Polluted Soil Using Portable X-Ray Fluorescence (PXRF).***Geoderma*** (159): 76-82.

Peker, İ. 1977. Düşük Kalorili Demirci Köy Linyitinden Azotlu Gübreler Hazırlanması. Doktora tezi İ.T.Ü. KimyaMühendisliği Bölümü,İstanbul.

Perez, L.R., Gil, C., Gervera, M.L., Gonzaluez,A., Miras, J.R., Pons, V., Bech, J., Boluda, R. 2010. Selenium and Heavy Metals Content in Some Mediterranean Soils.***Journal of Geochemical Exploration*** (107): 110-116.

Peris, M., Recatala, I., Mico, C., Sanchez, R., Sanchez, J. 2008. Increasing the Knowledge of Heavy Metal Contents and Sources in Agricultural Soils of the European Mediterranean Region. ***Water Air Soil Pollut.*** (192): 25-37.

Pierzynski, G. M., Sims, J. T., Vance, G. F. 2000. Soils and Environmental Quality, CRC Press, London, UK, 2 nd edition

Press, F. and R. Siever. 1974. Earth. W. H. Freeman and Co., San Francisco

Ramamoorthy, D., 2015. Assesment of Heavy Metal Pollution and İts İmpacts on Soil Physical, Chemical Properties and β-Glucsidase Activites in Agricultural Lands Puduscherry Region.Project Report Submitted to Department of Science,Tecnology and Environment Government of Puducherry

Rhoades, J.D. 1982. Cation Exchange Capacity. İn AL page, R.H. Miller and D.R. Keeney (eds) Methods of Soil Analaysis, Part 2. Agron. Monogr. 9, Am. Soc. Agron, Madison, WI. P.149-157.

Richard, L.A., 1954. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. US Dept. ***Agr. Handbook*** 60: 105-106.

Riley, R. G., Zachara, J. M., Wobber, F. J. 1992. "Chemical contaminants on DOE lands and selection of contaminated mixtures for subsurface science research," US-DOE, Energy Resource Subsurface Science Program, Washington, DC, USA

Rivero, C., Senesi, N., Poolini, J., Orazio, V.D. 1998. Characteristics of Humic Acids of Some Venezuellan soils. ***Geoderma*** (81): 227-239.

Rodriguez Martin, J.A., Ramos-Miras, J.J., Boluda, R., Gil, C. 2013. Spatial Relations of Heavy Metals in Arable and Greenhouse Soils of A Mediterranean Environment Region (Spain), ***Geoderma*** (200-201):180-188.

Rodriguez, J.A., Nanos, N., Grau,M., Gil, L., Arias, M.L. 2008.Multiscale Analysis of Heavy Metal Contents in Spanish Agricultural Topsoils. ***Chemosphere*** (70): 1085-1096.

Rodriguez-Iruretagoiena, A., Trebolazabala, J., Madariaga, J.M. 2015. Metals and Metaloids in Fruits of Tomatoes (Solanum lycopersicum) and Their Cultivation Soils in The Basque Country (Concentration and accumulation trends).***Food Chemistry*** (173): 1083-1089.

Rodriguez-İruretagoiena, A., Folez-Ortiz de Valle-Juelo, Gredilla, A., Ramos, C.G., Oliveira Gorka Arana, L.S., De Diego,A., Madariaga, J.M., Silva, L.F.O. 2015. Fate of Hazardous Elements in Agricultural Soils Surronding A Coal Power Plant Complex From Santa Catarina (Brazil).***Science of Total Environment*** (508): 374-382.

Romic, M., Romic, D. 2003. Heavy Metals in Agricultural Topsoils in Urban Area. ***Environmental Geology*** (43): 795-805.

Rotruer, J.T., Poue, A.L. 1993. Se Biochemical Role as A Component of Glutathione Peroxidase. ***Science*** (179): 588-589.

Saiz-Jimenez, C, Haider, K., Meuzelaar, H.L.C. 1979. Comparisons of soil organic matter and its fractions by pyrolysis-mass spectrometry. ***Geoderma*** (22): 25-37.

Saiz-Jimenez, C, Hawkins, B.L., Maciel, G.E. 1986. Cross polarization, magic angle spinning ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy of soil humic fractions. ***Org. Geochem***. (9): 277-286.

Sambamoorthi, N. 1999. "Hierarchical Cluster Analysis Some Basics and Algorithms", ErişimTarihi: 10.03.2010, http://www.crmportals.com/hierarchical_cluster_analysis.pdf.

Savastano, C, A. 1990. ”Equilibria of Vanayl Ion Chelation by Synthesis Humic acids”***Hydrometalurgy,*** (25): 111-121.

Schnitzer M., Khan S.U. 1972. Humic substances in the environment. Marcel Dekker. NewYork, 317.

Schnitzer, M. 1978. Humic substances: chemistry and reactions. In Soil Organic Matter, M. Schnitzer and S.U. Khan (eds.), pp. 1-64, Elsevier, Amsterdam.

Schnitzer, M., Skinner, S.J.M. 1968. Alkali Versus Acid Extraction of Soil Organic Matter.***Soil Sci.*** (105): 392-396.

Schulin, R., Johnson, A., Frossard, E. 2010. Trace Element-Deficient Soils. Trace elements in soils / edited by Peter S. Hooda. Includes bibliographical references and index. ISBN 978-1-4051-6037-7

Scragg, A. 2006. Environmental Biotechnology, Oxford University Press, Oxford, UK, 2nd edition

Stevenson, I.L, Schnitzer,M 1982.Transmission Electron Microscopy of Extracted Fulvic and Humic Asids.Soil Science (133): 3.

Senesi, G.S., Baklassore, G., Senesi, N. 1999. Trace Element İmputs İnto Soils by Anthropogenic Activites and İmplications for Human Health. ***Chemosphere*** (39): 343-377.

Senn, T.L. Kingman, A.R., 1973. Agricultural Experiment Station A Review of Humus and Hümic Asids, South Carolina

Shen, Y.H. 1999. Sorbtion of Humic Acid to Soil: The Role of Soil Mineral Composition. ***Chemosphere*** vol:38 No:11 pp. 2489-2499.

Shunsheng, H., Ming, H., Jinshun, F., Xinyang, Z., Yang, J., Baiwan, Z., Hua, L. 2009. Assesment of Selenium Pollution in Agricultural Soils in The Xuzhou District, Northest Jiangsu, China. ***Journal of Environmental Sciences*** (21):481-487.

Singh, V., Agrawal, H.M., Joshi, G.C., Sudershan, M., Sinha, A.K. 2011. Elemental Profile of Agricultural Soil by The EDXRF Technique and Use of The Principal Component Analysis (PCA) Method İnterpret The Complex Data.Aplied Radiation and İsotopes (69): 969-974.

Skoog, D.A. Holler, F.J. West, D.M. 2002.Enstrümental Analiz İlkeleri

Soodan, R.K., Pakade, Y.B., Nagpal, A., Katnoria, J.K. 2014.Analytical Tecniques For Estimation of Heavy Metals in Soil Ecosystem: A Tabulated Review.***Talanta*** (125): 405-410.

Soriano-Disla, J.M., Janik, L., Mclaughlin, M.J., Forrester, S., Kirby, J., Reimann, C.,2013. The Use of Diffuse Reflectance Mid-İnfrared Spectroscopy for The Prediction of The Concentration of Chemical Elements Estimated by X-ray Fluorescence in Agricultural and Grazing European Soils.The Euro Geosurvey GEMAS Project Team. ***Applied Geochemistry*** (29): 135-143.

Sprengel, C. 1837. Die Bodenkunde oder die Lehre vom Boden. Muller, Leipzig. Stevenson, F.J. 1982. Humus Chemistry, Wiley, New York

Sun, G., Chen, Y., Bi, X., Yang, W., Chen, X., Zhang, B., Cui, Y. 2013. Geochemical Assesment of Agricultural Soil:A Case Study in Songnen-Plain (Northestern China).***Catena*** (111): 56-63.

Şahin, E. 2012. Karasal ve Karasal Kökenli Hümik Madde Eldesinde Yeni Bir Kaynak Araştırması. SAÜ Fen Edebiyat Dergisi,1

Tarhan, İ., 2011. Hümik Maddelerin Bazı Biyokimyasal Kaynaklardan Ekstraksiyonu ve Akış Enjeksiyon Sistemleriyle Tayin Metotlarının Geliştirilmesi.Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, Selçuk Ünivesitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Tariq, S.R., Shafia, M., Chotana, G.A. 2016. Distribution of Heavy Metals in Soils Associated with The Commonly Used Pesticides in Cotton Fields. Hindawi Publishing Corporation Scientifica p:11.

Taşova, H., Akın, A. 2013. Marmara Bölgesi Topraklarının Bitki Besin Maddesi Kapsamlarının Belirlenmesi Veri Tabanının Oluşturulması ve Haritalanması.***Toprak Su Dergisi*** Cilt 2 (2): 83-95.

Teng, Y., Ni, S., Wang, J., Zou, R.,Yang, J. 2010. A Geochemical Survey of Trace Elements in Agricultural and Non- Agricultural Topsoil in Dexing Area, China. ***Journal of Geochemical Exploration*** (104): 118-127.

Tipping, E. 2004. Cation Binding by Humic Substances, Cambridge University Press, p.2

Tokay, F., Yaşar, S.B. 2008. Topraktaki Hümik Asit Miktarına Bağlı Olarak Zeytin Toprağı, Zeytin Yaprağı ve Zeytin'in Meyvesinde Çinko Miktarının Değişimi, I.Ulusal Zeytin Kongresi 17-18 Mayıs, Edremit, Balıkesir

Toth, G., Herman, T., Da Silva, M.R., Montanarella, E. 2016. Heavy Metals in Egricultural Soils of The European Union with İmplications for Food Safety.***Environment İnternational*** (88): 299-309.

Tukey, J.W. 1997.Exploratory Data Analysis. Addison Wesley Reading

USEPA, 2007. Method 3051A, Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and oils.Retrieved From '' http:// www.epa.gov accesed october,2014

Vikipedi, «Vikipedi,» 01 12 2013. Çevrimiçi. Available:http://tr.wikipedia.org/wiki/%C4%B0statistik. Erişim Tarihi: 25. 03. 2014.

Vodyanitski, Y.N. 2016. Standarts For The Contents of Haavy Metals in Soils of Some States. ***Annals of Agrarian Science*** (14): 257-263.

Vodyanitski, Y.N. 2016. Standarts Fort he Contents of Heavy Metals in Soils of Some States.***Annals of Agrarian Science*** (14): 257-263.

VROM (Ministry of Housing, Spatial Planning and The Environment The Netherlands) 2000. Circular on Target and İntervention Values for Soil Remediation. Netherlands, Government Gazette of the 24 th. February 2000. No:39

VROM, 2000. Circular on Target Values and İntervention Values for Soil Remedation Annex A: Target Values Soil Remedation İntervention Values and İndication Levels for Serious Caontamination, Dutch Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment(VROM).

Waksman, S.A. 1936. Humus, Williams & Wilkins, Baltimore

Wallerius, J.G. 1761. Agriculturae fundamenta chemica spez. De Humo. Diss. Upsala. As quoted by Waksman (1936)

Wedepohl, K.H. 1991. The composition of the upper earth's crust and the natural cycles of selected metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources. In: Merian E. 1990. Metals and their compounds in the environment. VCH, Weinheim, pp.3-17.

Weggler, K., McLaughlin, M. J., Graham, R. D. 2004. "Effect of Chloride in Soil Solution on the Plant Availability of Biosolid-Borne Cadmium," ***Journal of Environmental Quality***, vol. 33, no. 2, pp. 496–504.

Wehmer, C. 1915. Zum Abbau der Holzsubstanz durch Pilze. Ber. Deut. Chem. Gesell. 48, 130-134.

Wei, B., Yang, L. 2010. A Review of Heavy Metal Contaminations in Urban Soils, Yrban Road Dusts an Agricultural Soils from China.***Microchemical Journal*** (94): 99- 107.

Welz, B. 1985. Atomic absorption spectrometry. Weinheim, VCH. Medcalfe, E. (1987)

WHO, 2015. Global Health Observatory Data Repository. Burden of Disease, Lead Attributable Dailys (Last accesed: December, 2015)

Wong, S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Min, Y.S. 2002. Heavy Metal in Agricultural Soils of Pearl River Delta, South China. ***Environmental Pollution*** (119): 33-44

Wu, S., Peng, S., Zhang, X., Wu, D., Luo, W., Zhang, T., Zhou, S., Yang, G., Wan, H., Wu, L. 2015.Levels and Health Risk Assesment of Heavy Metals in Urban Soils in Dongguan, China. ***Journal of Geochemical Exploration*** (148): 71-78.

Wuana, R.A. Okieimen, F. E. 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risksand Best Available Strategies for Remediation. International Scholarly Research Network ISRN Ecology Volume 2011,ArticleID 402647,20 pages

Xia, X., Chen, X., Liu, R., Liu, H. 2011. Heavy Metals in Urban Soils with various Land Type of Land Use in Beijing, China. ***Environ. Pollut***. (119): 33-44.

Yılmaz, Ş.K., Patır, S. 2011. Kümeleme Analizi ve Pazarlamada Kullanımı, Akademik Yaklaşımlar Dergisi ***Journal of Academıc Approaches***, cilt:2 sayı:1

Yong, L., Huifeng, W., Xiaoting, L., Jinchang, L. 2015. Heavy Metal Contamination of Agricultural Soils in Taiyuan, China. ***Pedosphere*** 25 (6): 901-909.

Yu, L.,Xin, G., Gang, W., Qiang, Z., Qiang, S, Guoju, X. 2008. Heavy Metal Contamination and Source in Arid Agricultural Soil in Central Gansu Province China.***Journal of Environmental Sciences*** (20): 607-612.

Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J. 2013. Environmental Geochemical Mapping and Multivariate Geostatistical Analysis of Heavy Metals in Topsoils of A Closed Steel Smelter: Capital İron and Steel Factory, Beijing, China. ***J. Geochem. Explore*** (130):15-21.

Zarcinas, B.A., Pongsakul, P., Mclaughlin, M.J., Cozens, G. 2004. Heavy Metals in Soils and Crops in Southeast Asia, 2. Thailand. ***Environmental Geochemistry and Health*** (26): 359-371.

Zeiner. M., Cindric, I.J., Pozgaj, M., Pirkl, R., Silic, T., Stingeder, G. 2015.İnfluence of Soil Composition on The Major ,Minor and Trace Metal Content of Velebit Biomedical Plants. ***Journal of Pharmacentical and Biomedical Analysis*** (106): 153-158.

Zhang, C. 2006. Using Multivariate Analyses and GIS to İdentifiy Pollutants and their spatial Patterns in Urban Soils in Galway, İreland. ***Environ. Pollut***. (142):501-511.

Zhang, M. K., Liu, Z. Y., Wang, H. 2010. "Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice," ***Communications in Soil Science and Plant Analysis***, vol. 41, no. 7, pp. 820–831.

Zhaoand, Q., Kaluarachchi, J.J. 2002. "Risk assessment at hazardous waste-contaminated sites with variability of population characteristics," ***Environment International***, vol. 28, no. 1-2, pp. 41–53.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet DÜZGÜN

Doğum Yeri : Mardin/ Kızıltepe

Doğum Tarihi : 31.03.1976

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kızıltepe Lisesi, 1995

Lisans : Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2001

Çalıştığı Kurum ve Yıl

Gap Uluslararası Tarımsal Araştırma ve Eğitim Merkezi Müdürlüğü 2011- …….

Yayınları (SCI ve diğer):

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI İNTİHAL RAPORU FORMU

ÖĞRENCİ BİLGİLERİ	
ADI VE SOYADI	Mehmet DÜZGÜN
ÖĞRENCİ NO	13803516
EĞİTİM – ÖĞRETİM YILI	2017-2018
YARIYIL	☐ Güz X☐ Bahar
ANABİLİM DALI	KİMYA
PROGRAM	DOKTORA
TEZ KONUSU	DİYARBAKIR YÖRESİNDEKİ TARIM TOPRAKLARININ HÜMİK ASİT YÖNÜNDEN ARAŞTIRILMASI VE AĞIR METALLERLE İLİŞKİLENDİRİLMESİ
İNTİHAL RAPORU BİLGİLERİ	
RAPOR TÜRÜ	Tez Savunma Sınavı Sonrası
SAYFA SAYISI	152
BENZERLİK ORANI	%20
RAPORLAMA TARİHİ	18/06/ 2018

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın kapak sayfası, giriş, ana bölümler, sonuç ve tartışma kısımlarından oluşan toplam 152 sayfalık kısmına ilişkin, 18/06/2018 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından *TURNİTİN.* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 20 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

☐ Kabul/Onay sayfaları hariç,
☐ Kaynakça hariç
☐ Alıntılar hariç/dâhil
☐ Diğer

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Programlarda Tez Çalışması İntihal Raporu Uygulama Esaslarını inceledim ve bu Uygulama Esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edilmesi durumunda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

(İmza)
Mehmet DÜZGÜN

(İmza) 19/06/ 2018 Doç. Dr. M.Zahir DÜZ **Tez Danışmanı**	(İmza) 19/06/ 2018 Prof. Dr. Haluk AYDIN **Anabilim Dalı Başkanı**