

Tarım Topraklarında Ağır Metaller; Kökenleri, Yayılışları ve Etkileri

İbrahim İlker ÖZYİĞİT^{1,2,*},^a

¹Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü, İstanbul, Türkiye

²Kırgızistan-Türkiye Manas Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, Bişkek, Kırgızistan

*Sorumlu Yazar e-mail: ilkozyigit@manas.edu.kg and ilkozyigit@gmail.com

^aORCID: (<https://orcid.org/0000-0002-0825-5951>)

Makale Bilgileri

ÖZ

Makale Geçmişi

Geliş: 28.11.2021

Kabul: 28.12.2021

Yayın: 31.12.2021

Anahtar Kelimeler:

Akümülyasyon,

Bitkiler,

Fitoremediasyon,

Kirlilik,

Stres,

Su,

Toksisite,

Toprak.

Ağır metaller yer kabuğunun doğal bileşenlerinden olup, miktar ve dağılımları bölgeden bölgeye farklılık gösterebilmektedir. Doğal yollardan ya da insan kökenli faaliyetlerle deşarj edildiklerinde, yüksek çözünürlüklerinden dolayı son derece toksik kirleticilere dönüşebilmekte ve hava, toprak ve sulara yaşayan canlıları olumsuz etkileyebilmektedirler. Bazı ağır metaller, metabolik aktiviteleri ile ilgili olarak canlı organizmalar açısından eser miktarlarda çok önemliken bazılarının düşük konsantrasyonları bile canlılarda toksik etkilere sebep olmaktadır. Her ne kadar ağır metallerin çevre ve canlılar üzerine etkileri ağır metalin türüne ve konsantrasyonuna göre değişiklik gösterse de özellikle tarım toprakları ve bitkiler yolu ile besin zincirine girdiklerinde, insanların ve diğer canlıların sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Günümüzde ağır metal kirliliğine maruz kalmış toprakların tespit edilmesi ve uygun iyileştirme önlemlerinin geliştirilmesi ile ilgili bazı çalışmalar vardır. Ancak önemli olan konu kirlenmiş alanların temizlenmesi değil, kirliliğin önlenmesi ya da kirlenme hızının minimum seviyeye düşürülmesidir. Ayrıca ağır metallerin çevre ve canlılar üzerindeki etkilerinin iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu nedenlerle ağır metallerin tarım toprakları ve sulama suları ile etkileşimlerine ek olarak bitki ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin doğru bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Bu çalışmada; ağır metallerin kaynakları, tarım toprakları ve sulama sularına bulaşma şekilleri, toprak su ve bitkiler üzerindeki etkileri hakkında en son literatürlerden yararlanılarak bilgiler verilmiştir.

Heavy Metals in Agricultural Soils; Origins, Distribution and Effects

Article Info

ABSTRACT

Article History

Received: 28.11.2021

Accepted:

Published:

Keywords:

Accumulation,

Phytoremediation,

Plants,

Pollution,

Soil,

Stress,

Toxicity,

Water.

Heavy metals are natural components of the earth's crust and their concentration and distribution may differ from one region to another. Due to their high solubility, when discharged to the air, soil and water, they can turn into highly toxic pollutants and adversely affect living organisms. While some heavy metals are very important in trace amounts for living organisms regarding their metabolic activities, some of them cause toxic effects even at low concentrations. Although the effects of heavy metals on the environment and living things vary according to their type and concentrations, they pose a great threat for the people's health and other living organisms, especially when they enter the food chain through agricultural soils and plants. Nowadays, there are some studies on identifying soils exposed to heavy metal pollution and developing appropriate remediation measures. However, the important point is not to clean the polluted areas, but to prevent pollution or reduce the rate of pollution to a minimum level. In addition, the effects of heavy metals on the environment and living organisms should be well understood. Therefore, in addition to their interactions with agricultural soils and irrigation waters, it is necessary to understand the effects of heavy metals on plant and human health properly. In this study, information about the sources of heavy metals, the way they contaminate agricultural lands and irrigation waters, their effects on soil, water and plants are given by using the latest literature.



Atıf/Citation: Ozyigit, I. I. (2021). Heavy Metals in Agricultural Soils; Origins, Distribution and Effects, *Ereğli Tarım Bilimleri Dergisi*, 1(1), 46-71

GİRİŞ

Toprak, litosferin üst tabakasını kaplayan, kayaçların ve organik maddelerin ayrışmasıyla oluşan ürünlerin farklı oranlarda karışması sonucu şekillenen, su, mineraller ve organik maddelerle birlikte çözünebilir tuzlar ve iyonları içeren ve canlıların üzerinde hayatlarını sürdürebileceği bir ortam sağlayan doğal ve dinamik bir yapıdır (Yıldıztekin ve ark., 2019; Khomiakov, 2020; Yadav ve ark., 2021). Bu yüzden toprak, biyolojik sistemlerde büyüme, gelişme ve dayanıklılık ile ilgili temel bileşenleri içeren önemli bir malzeme ve yaşam ortamı olarak kabul edilir (Qayyum ve ark., 2020). Ancak bu önemli yapı doğal (geojenik/litojenik) ya da insan kökenli (antropojenik) sebeplerden ötürü kirlenip kendisinden yararlanan canlılar için zararlı hale gelebilmektedir.

Hızlı sanayileşmeye ek olarak özellikle yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi dünya genelinde çevre kirliliğinin artmasına neden olmuştur. Şehirleşme ve endüstrileşme sürecine bağlı olarak artan çevre kirliliği sebebiyle topraktaki kirlilik miktarı da artmış ve günümüzde canlılar için tehlikeli boyutlara ulaşmıştır (Ozturk ve ark., 2017; Turan ve ark., 2020; Yılmaz ve ark., 2021a). Toprak kirliliğinden özellikle besin zinciri yoluyla pek çok farklı organizmanın olumsuz etkileniyor olması, bu problemin ne kadar büyük olduğunu açık şekilde ortaya koymaktadır (Ozyigit ve ark., 2021a). Çevre ve toprak kirlenmesinin en önemli sebeplerinden bir tanesi ağır metallerdir.

Genel olarak topraklardaki ağır metal kirliliği, fosil yakıtların yanması, termik santraller, tarım topraklarında atık veya kirli suların, gübre ve pestisitlerin kullanımı, madencilik atıkları ve çöp sahası filtreleme gibi insan kökenli uygulamalardan kaynaklanabileceği gibi, minerallerin doğal ayrışma süreci, erozyon, orman yangınları ve volkanik aktiviteler gibi sebeplerden de kaynaklanabilir (Osma ve ark., 2012; Hu ve Cheng, 2016; Sumiahadi ve Acar, 2018).

Dünya genelinde son yıllarda doğal yollardan atmosfere salınan ağır metallerin miktarlarına bakıldığında bu değerlerin As (arsenik), Cd (kadmiyum), Cu (bakır), Ni (nikel), Pb (kurşun) ve Zn (çinko) için sırasıyla yıllık 12,0, 1,3, 28,0, 30,0, 12,0 45,0 bin ton olduğu, aynı ağır metallerin insan kökenli salınan miktarlarının ise sırası ile yıllık 18,0, 7,6, 35,0, 56,0, 332,0 ve 132,0 bin ton olduğu görülmekte ve bu değerlerin insan kökenli kaynaklar yönünde yıldan yıla daha fazla arttığı bilinmektedir (Yadav ve ark., 2017).

Günümüzde özellikle tarım topraklarındaki ağır metal kirliliği, tarımsal ürünlerin güvenliğine yönelik artan endişeden dolayı kamuoyunun büyük ölçüde dikkatini çeken dünya genelinde bir çevre sorunu haline gelmiştir (Hu ve ark., 2017). Bugün, dünya üzerinde 5 milyon farklı bölgede, yaklaşık 500 milyon hektarlık alan kaplayan ağır metal ve metaloit kökenli toprak kirliliği mevcuttur. Dünya genelinde tarım topraklarındaki ağır metal kirliliği, telafi edilebilir bir ekolojik problem olmaktan çıkmış, hem dünya çapında bir sağlık sorunu hem de yılda 10 milyar ABD dolarını aşan bir ekonomik kayıp haline gelmiştir (Li ve ark., 2019). Toprak kirliliğini dolaylı olarak etkileyen unsurlardan bir tanesi de tatlı suların, özellikle de tarımda kullanılan sulama sularının kirliliğidir. Tatlı su kirliliğinin başlıca kaynakları, arıtılmamış endüstriyel atıkların ve tarım alanlarından gelen akışın tatlı sulara karışmasıdır. Atık suların içme ve kullanma sularına karışan ağır metaller, diğer toksik kimyasallar ile birlikte hem karıştıkları sulara yaşayan organizmalar için, hem de bu suların içme suyu ya da sulama suyu olarak kullanılması durumunda insanlar ve diğer canlılar için zararlı olabilmektedir (Fu ve Xi, 2020; Sall ve ark., 2020). Günümüzde, gelişmekte olan ülkelerde kirlilik kökenli çevre sorunlarının %70-80'ini doğrudan ya da dolaylı olarak kirli sular oluşturmaktadır (Vardhan ve ark., 2019).

Ağır metallerin özellikle insan sağlığı üzerindeki etkileri daha iyi bilinmeye başlandıkça, kullanımları daha kısıtlı hale gelmiştir. Örneğin dünya genelinde pek çok ülkede, çok özel uygulamalar dışında Hg (cıva) ve Pb kullanımı yasaklanmış ve salınımları izlenmeye başlamıştır. Ekosistemlerin toksik elementlere maruz kalmasını en aza indirmek için devlet kurumları özellikle içme ve sulama sularındaki ağır metal konsantrasyonlarına mevzuatlar ile sınırlar

getirmiştir. Ancak, tüm hükümetler bu konuyla ilgili aynı düzeyde kaygı taşımamaktadır ve bu nedenle farklı ülkelerde farklı kriterleri esas alan mevzuatlar yürürlükte (Vareda ve ark., 2019).

Ağır metal kirliliği organik kirleticilerin aksine, örtülü, kalıcı ve geri döndürülemez nitelikte olup, yalnızca atmosfer, toprak ve su kütlelerinin kalitesini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda besin zincirinde birikim yoluyla insanların ve diğer canlıların sağlığı için de büyük bir tehdit oluşturur. (Li ve ark., 2019; Turksoy ve ark., 2021). Ağır metaller ayrıca organik kirleticilerin biyobozunurluğunu etkileyerek onları daha az parçalanabilir hale getirir ve böylece çevreyi kirletme etkilerinin daha da artmasına sebep olur. Toprakta bulunan ağır metaller biyosferin geneli için risk oluşturur ve toprağın pH, renk, gözeneklilik ve doğal kimyası gibi özelliklerini değiştirerek toprağın kalitesini olumsuz yönde etkiler (Muchuweti ve ark., 2006; Gupta ve ark., 2012). Ağır metallerin hareketi, sıcaklığa, yüzey sularının hareket hızına ve yönüne, hava kütlelerinin dolaşımına ve rüzgâr hızına bağlıdır. Bunların dışında bu kirleticilerin dağılımını ve hareketini etkileyen polarite, basınç ve moleküler kararlılık gibi başka faktörler de vardır (Briffa ve ark., 2020).

Özellikle son yıllarda tarım topraklarının atık su kullanarak sulanması, çamur uygulaması ve endüstriyel atık suların karışması gibi insan kökenli ağır metal kaynakları tarafından kirletilmesi gıda güvenliğini olumsuz etkilemektedir (Sumiahadi ve Acar, 2018; Can ve ark., 2021a). Gıda güvenliği insan sağlığı için küresel bir öncelik ve günümüz şartlarında ağır tehdit altındadır. Ayrıca, kirli topraklarda yetişen bitkiler de kirlilikten olumsuz etkilenmekte ve bu durum ürün verimini olumsuz etkilemektedir (Rai ve ark., 2019). Ayrıca yapılan çalışmalar, tarım bitkilerinin kontrollü bir şekilde kapalı alanlarda yetiştirilmesinin de ağır metal kontaminasyonu ve gıda güvenliği açısından mutlak bir çözüm olmadığını göstermiştir. Seralarda yetiştirilen sebzelerin de çoğunlukla insan kökenli kirlilik kaynakları ile kontamine olabildiği görülmüştür (Acosta ve ark., 2011; Xu ve ark., 2015; Fan ve ark., 2017).

Tarım topraklarının ağır metallere temizlenmesi, toprak-ekin sisteminde ağır metallerin transferini önleyebilmektedir. Günümüzde ağır metallerin topraktan ekinlere geçiş mekanizmaları iyi anlaşılmıştır (Ozyigit ve ark., 2021a). İyileştirme çabaları, öncelikli olarak ekinlere sonradan geçişi en aza indirmek için topraktaki metal konsantrasyonlarını azaltmaya yönelik olmalıdır (Zou ve ark., 2017). Toprağın ağır metaller bakımından iyileştirilmesi fiziksel, biyolojik, ekolojik ve kimyasal yaklaşımlarla gerçekleştirilebilmekle birlikte uygulanacak teknolojiler çevre dostu, hızlı ve uygun maliyetli olmalıdır (Ozyigit ve Dogan, 2014; Malik ve ark., 2019; Dhaliwal ve ark., 2020). Ayrıca, yerel yönetimlerin de tarım alanlarını endüstriyel ağır metal kaynaklarından uzakta konumlandırmak için uygun arazi kullanım politikaları ile arazi kullanım değişiklikleri yapması gerekmektedir (Rock ve ark., 2017).

Bu çalışmada öncelikle metal ve ağır metal terimleri üzerinde durulmuş, sonrasında sırası ile tarım topraklarında ve sulama sularındaki ağır metaller, bunların kaynakları ve toprak ve sulara etkilerine ek olarak bitkilere alınma mekanizmaları ve bitkilerdeki etkilerinden bahsedilmiştir.

METALLER

Metaller, fiziksel anlamda metalik parlaklığa sahip, dövülebilen, tel ve levha haline getirilebilen, ısı ve elektriği iletebilen, yüksek mukavemet değeri olan, kimyasal anlamda kısa mesafeli düzenli atom dizilişine sahip, katyon oluşturan ve bazik oksitleri olan elementler olarak tanımlanır (Atkins ve Jones, 1997; Smith ve Nordberg, 2015; Hanawa 2019). Bilinen tüm elementlerin %75'inden fazlası metalik özellik gösterir. Metaller yoğunluklarına göre hafif metaller ve ağır metaller olarak iki gruba ayrılırlar (Morkunas ve ark., 2018).

Biyoloji ve çevre bilimleri ile ilgili çalışmalarda, metallerle ilgili olarak kullanılan terimler; metal, yarı metal/metaloit, hafif metal, ağır metal, esansiyel metal, faydalı metal, toksik metal, bol metal, eser metal, kullanılabilir metal ve mikro besindir (Duffus, 2002). Bazı metaller biyolojik sistemlerde kritik öneme sahiptirler ve organizmadaki belli başlı biyomoleküllerin bir parçası olarak fizyolojik ve biyokimyasal süreçlerde yer alırlar. Bu sebeple yaşam için mutlak gereklidirler ve bunların eksikliği veya fazlalığı metabolik bozukluklara ve buna bağlı çeşitli hastalıklara yol

açabilir. Bu yüzden organizmada mutlaka belli bir konsantrasyon aralığında var olmak zorundadırlar (Ali ve ark., 2019; Can ve ark., 2021b; Karahan ve ark., 2020).

Metaller biyolojik olarak ya da başka yollarla parçalanamazlar. Organizmalar, kendilerini metallerin toksik etkilerinden (1) metalleri inaktif formda bir proteine bağlayarak, (2) hücre içindeki granüllerde çözünmez formda uzun süreli depolayarak veya (3) organizmadan bazı salgılarla birlikte dışarı atarak koruyabilmektedir. Ağır metaller de diğer metaller gibi organizmaya alındığında biyolojik olarak birikirler. Bu biyobirikim ağır metalin cinsine ve konsantrasyonuna bağlı olarak komplikasyonlara neden olabilmektedir (Chalkiadaki ve ark., 2014; Dubey ve ark., 2018; Briffa ve ark., 2020). Bu sebeplerden dolayı özellikle mutlak toksik olan metallerin organizmaya girişi engellenmelidir.

Ağır Metaller

Yukarıda bahsedilen çeşitli metal gruplarından biri olan ağır metallerin günümüze kadar pek çok farklı tanımları yapılmıştır. Bunlar arasında en geçerli olan birkaçı aşağıda verilmiştir. Buna göre, Csuros ve Csuros (2016) ağır metalleri, “yoğunluğu (özgül ağırlığı) 5 g cm^{-3} ’ten büyük olan herhangi bir metal” olarak tanımlamıştır. Bu tanıma uygun olan bazı ağır metaller Ag (gümüş), Au (altın), Cd, Co (kobalt), Cr (krom), Cu, Fe (demir), Hg, Mn (manganez), Mo (molibden), Ni, Sn (kalay), Pb, Pt (platin), Va (vanadyum) ve Zn’dir. Son dönemlerde kabul gören bir diğer tanıma göre de ağır metaller üç önemli kritere sahip olmalıdır. Buna göre ağır metaller; (1) atom numarası (bağlı atom kütlesi) 20’den, (2) yoğunluğu da 5 g cm^{-3} ’ten büyük olan ve (3) doğal olarak oluşan metallerdir.

Duffus (2002)’a göre ise “ağır metal” terimi genellikle kontaminasyon, potansiyel toksisite veya ekotoksisite ile ilişkilendirilen metal ve metaloitler için bir grup adı olarak da kullanılır. Duffus (2002)’un tanımına uygun olarak günümüzde pek çok bilimsel literatürde ağır metaller toksisite ve kirlilik ile ilişkilendirilen elementler için kullanıldığından aslında yoğunluğa göre yapılan tanıma uygun olmayan pek çok metal ya da metaloit karşımıza ağır metal olarak çıkmaktadır (Nassouhi ve ark., 2018).

Bu sebeple uluslararası indekslerce (WOS) taranan pek çok kabul görmüş dergilerdeki bazı çalışmalarda Al (alüminyum), As, Ba (baryum), Cs (sezyum), Sb (antimon) ve Sr (stronsiyum) gibi elementler ağır metal kategorisinde sunulmuştur. Al yoğunluğu $2,70 \text{ g cm}^{-3}$ olan bir metalken As sıvı haldeki yoğunluğu $2,267 \text{ g cm}^{-3}$ olan bir metaloitir. Ba ise periyodik tablonun 2. grubunun bir alkali toprak metalidir ve yoğunluğu $3,510 \text{ g cm}^{-3}$ ’tür. Cs ve Sr, sırasıyla $1,843 \text{ g cm}^{-3}$ (sıvı halde) ve $2,640 \text{ g cm}^{-3}$ element yoğunluklarına sahip alkali ve toprak alkali metallerdir (Fu ve ark., 2008; Ali ve ark., 2013; Fang ve ark., 2016).

Hubner ve ark., (2010) “ağır metaller” teriminin kullanımı konusunu ciddi şekilde ele almış, tanımlama ve sınıflandırma adına sorunun çözümüne odaklanmışlardır. Bu yazarlar, Duffus (2002) makalesinde verilen “ağır metal” teriminin 40 farklı tanımını gözüne alarak tanımların çoğunun elementlerin çeşitli kimyasal ve fiziksel özelliklerine, özellikle yoğunluk ve bağlı atom kütlesine dayandığını açıklamışlardır. Ayrıca bu tanımlarda eşik seviyeleri olarak geniş yoğunluk aralıklarını ($3,5-7,0 \text{ g cm}^{-3}$) ve atom ağırlığını (23-40) tercih etmişlerdir.

Çevresel ve biyolojik anlamda tehlikeli ve toksik ağır metaller

Hemen hemen her ağır metal ve metaloit, miktarına ve maruz kalma süresine göre toksik olabilmektedir. Çevresel ve biyolojik anlamda toksik kabul edilen ağır metaller ve metaloitler arasında As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn sayılmaktadır (Ali ve ark., 2019; Ashraf ve ark., 2019). Biyolojik sistemlerdeki rollerine göre ağır metaller esansiyel (temel/gerekli) ve esansiyel olmayan ağır metaller olarak nitelendirilirler (Can ve ark., 2021b). Esansiyel ağır metaller yaşam için önemlidirler ve organizmada oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunmalıdırlar. Esansiyel olmayan ağır metallerin canlı organizmalar için bilinen biyolojik rolleri yoktur (Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020). Esansiyel ağır metaller arasında Co, Cu, Fe, Mn, Mo ve Zn sayılabilirken, As, Cd, Hg ve Pb biyolojik olarak toksiktir ve esansiyel

olmayan ağır metaller olarak kabul edilirler (Karahan ve ark., 2020; Ozyigit ve ark., 2021a, Yilmaz ve ark., 2021b). Yine Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ve Zn bitkiler için mikro besinler veya eser elementler olarak nitelendirilirler. Bunlar büyüme, gelişme ve strese karşı dayanıklılık gibi farklı olaylarda olduğu kadar, karbonhidratlar, bazı enzimler, hormonlar, klorofil, nükleik asitler ve sekonder metabolitler gibi biyomoleküllerin biyosentez ve işlevleri için de gereklidirler (Akguc ve ark., 2010; Osma ve ark., 2012; Ozyigit ve ark., 2018; Ali ve ark., 2019; Briffa ve ark., 2020). Bir ağır metalin zararlılığı, oksidasyon basamağına bağlıdır. Örneğin, Cr(VI) Cr'nin en zehirli türü olarak görülür ve kimyasal olarak, kromat (CrO_4^{2-}) veya dikromat ($Cr_2O_7^{2-}$) şeklinde oksijene bağlı bulunur. Toprakta ve sucul sistemlerde yaygın olarak organik moleküller içerisinde yer alan Cr(III) ise daha az taşınabilir daha az zararlıdır (Vardhan ve ark., 2019).

Esansiyel bir ağır metalin eksikliği veya fazlalığı hastalıklara veya yetersizlik semptomları denilen anormal durumlara yol açabilmektedir. Esansiyel ağır metallerin toksik etkileri belli bir konsantrasyonu aştıktan sonra başlar. Esansiyel olmayan ağır metaller düşük konsantrasyonlarda bile toksisiteye neden olabilirler (Edelstein ve Ben-Hur, 2018; Ozyigit ve ark., 2018; Karahan ve ark., 2020). Bununla birlikte, esansiyel ağır metaller, bitkiler, hayvanlar ve bakteriler gibi farklı organizma grupları için farklı olabilir (Chalkiadaki ve ark., 2014). Örneğin Cr elementi bitkiler için toksik iken insanlarda glukoz metabolizması için gerekli olduğu son yıllardaki çalışmalarda gösterilmiştir (Sharma ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020).

Tablo 1. Bazı Ağır Metallerin Çevresel ve Biyolojik Olarak Sınıflandırılması (Yerli ve ark., 2020'den) * Özgül Ağırlığa Göre Yapılan Tanıma Uymamaktadır

Element	Özgül Ağırlık (g cm ⁻³)	Canlılar İçin Gerekliliği		Kirleticilik Durumu
As*	2,3		X	✓
Cd	8,5		X	✓
Co	8,9		✓	✓
Cr	7,2	Bitkiler X	Hayvanlar ✓	✓
Cu	8,9		✓	✓
Fe	7,9		✓	✓
Hg	13,6		X	✓
Mn	7,4		✓	X
Mo	10,2		✓	✓
Ni	8,9		✓	✓
Pb	11,3		X	✓
Zn	7,1		✓	✓

Yarılanma ömürleri oldukça uzun olan ağır metaller doğada parçalanmamaktadır. Ayrıca, toprakta, suda, sedimentte ve canlı dokularında birikebildiklerinden direkt olarak çevreden, ya da dolaylı olarak besin zinciri yoluyla alındığında insan sağlığı açısından tehdit oluşturabilmektedirler (Li ve ark. 2019; Turksoy ve ark., 2021). Tablo 1'de çevresel ve biyolojik anlamda bazı ağır metallerin sınıflandırılması yapılmıştır.

TARIM SAHALARINDA AĞIR METALLER

Tarım Topraklarında Ağır Metaller

Tarım topraklarındaki ağır metaller, tıpkı dünyadaki diğer ortamlarda olduğu gibi doğal yollardan ve insan kökenli olarak çevreye yayılmaktadır. Normal şartlarda, topraklardaki ağır metallerin birincil kaynağı, oluştukları ana malzemedir. Yer kabuğunun yaklaşık %95'i magmatik kayalardan ve %5'i tortul kayalardan oluşur (Sarwar ve ark., 2016). Genel olarak bazaltik magmatik kayaçlar Cd, Co, Cu ve Ni gibi ağır metaller açısından zengin, silt ve kil içeren tortul kayalar büyük miktarlarda Cd, Cu, Mn, Pb ve Zn içerir (Muradoglu ve ark., 2015; Mishra ve

ark., 2019). Doğal yoldan metallerin çevreye yayılmaları genellikle orman yangınları ve bitkilerden salınım gibi biyolojik kökenli ya da biyolojik olmayan kayaların aşınması, volkanik patlamalar ve erozyon gibi olaylar ile olurken, insan kökenli temel kaynak dünya genelindeki şehirleşme ve endüstrileşmedir (Muradoglu ve ark., 2015; Ozturk ve ark., 2017; Kapahi ve Sachdeva, 2019; Can ve ark., 2021a).

Yapılan bazı çalışmalar As, Cr ve Ni'nin esas olarak ayrılmış kayalar tarafından doğaya salındığını, buna karşın Hg ve Pb gibi metalik kirleticilerin endüstriler, taşıt dumanları, partiküller ve sulama için atık suyun yeniden kullanımı yoluyla çevreye karıştığını göstermektedir (Yan-Li ve ark., 2012; Khatri ve Tyagi, 2015; Yerli ve ark., 2020). Bu sebeple, toprak kirleticilerinin ve kaynaklarının belirlenmesi, insan sağlığı bakımından oldukça önemlidir. Günümüze kadar yapılan çalışmalar özellikle tarım topraklarında insan kökenli ağır metal kirliliği payının doğal yolla olandan çok daha fazla olduğunu göstermektedir (Osma ve ark., 2012; Shifaw, 2018; Kumar ve ark., 2019; Rai ve ark., 2019).

Çevre genelindeki insan kökenli ağır metal kaynakları büyük ölçüde madencilik, endüstriyel ve tarımsal faaliyetleri içerir. Ağır metaller, madencilikte ilgili cevherlerinden farklı elementlerin çıkarılması sırasında serbest bırakılır. Madencilik, eritme ve diğer endüstriyel işlemler sırasında atmosfere salınan ağır metaller kuru ve ıslak çökeltme yoluyla toprağa geri döner (Ali ve ark., 2019). Bugün madencilik sektörünün, özellikle Avrupa'da toplam ağır metal kirliliğinde %48'lik bir payla ön sıralarda olduğu bilinmektedir (Vareda ve ark., 2019). Yine çeşitli ürünlerin imalatındaki geniş uygulamalar için metallerin madencilik alanlarından çeşitli endüstrilere taşınması da çevre için önemli bir metal kontaminasyonu kaynağıdır (Mishra ve ark., 2019). Bunlara ek olarak, endüstriyel ve evsel kanalizasyon suları gibi atık suların deşarjı da ağır metallerin çevreye salınımına sebep olmaktadır. Kimyasal gübrelerin uygulanması ve fosil yakıtların yakılması da ağır metallerin insan kökenli olarak çevreye yayılmasına katkıda bulunur. Ticari olarak üretilen ve satılan kimyasal gübrelerdeki ağır metallerin içeriği ile ilgili olarak, fosfatlı gübreler özellikle ağır metal kirliliğinde önem taşımaktadır (Osma ve ark., 2014; Ali ve ark., 2019). Her ne kadar bazı gübreler, bitkilerin sağlıklı ve verimli bir şekilde büyümesinde hayati rol oynayan Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ve Zn gibi ağır metalleri önemli miktarda içerse de bu tür metallerin aşırı konsantrasyonları uygulandıkları tarım topraklarını ve su kaynaklarını kontamine ederek organizmalar için zararlı hale gelmelerine neden olabilmektedirler (Mishra ve ark., 2019).

Genel olarak fosfatlı gübreler, fosfat kayalarından asitleme ile üretilir. Tek süperfosfatın asitlenmesinde sülfürik asit, üçlü süperfosfatın asitlenmesinde ise fosforik asit kullanılır. Böylece elde edilen son ürün, fosfat kayasında bileşen olarak bulunan tüm ağır metalleri içerir (Mortvedt, 1996; Dissanayake ve Chandrajith, 2009). Ticari inorganik gübreler ve özellikle fosfatlı gübreler potansiyel olarak ağır metallerin küresel anlamda taşınmasına da katkıda bulunabilirler (Carnelo ve ark., 1997). İnorganik gübreler yoluyla tarım topraklarına eklenen ağır metaller, yeraltı sularına sızabilir ve onları kontamine edebilirler. Ne yazık ki fosfatlı gübreler de toksik ağır metaller açısından zengin olabilmektedirler. Fosfatlı gübrelerden insan vücuduna toksik ağır metallerin transferinde iki ana yol görülmektedir (Dissanayake ve Chandrajith, 2009; Ali ve ark., 2019). Buna göre ağır metaller fosfatlı gübreler aracılığı ile (1) Fosfatlı kayalar → gübre → toprak → bitki → gıda → insan vücudu ve (2) Fosfatlı kayalar → gübre → su → insan vücudu şeklinde taşınmaktadır.

Yukarıda da belirtildiği gibi, fosil yakıtların endüstrilerde, evlerde ve taşımacılıkta kullanımı, insan kökenli ağır metallerin yayılması için en önemli kaynaklardandır. Yine, özellikle son yıllarda otoyolların kenarlarındaki tarım toprakları yoğun araç trafiği yüzünden ağır metallere etkilenmiş ve bu tip tarım arazilerinde Cd, Cr, Pb ve Zn konsantrasyonları önemli ölçüde artmıştır (Seven ve ark., 2018). Kentsel ve metropol alanlardaki yollar boyunca yer alan tarım topraklarında yetişen bitkilerde çevresel açıdan önemli ağır metallerin yüksek konsantrasyonları yapılan pek çok çalışmada rapor edilmiştir (Osma ve ark., 2012; Yalcin ve ark., 2020; Al-Taani ve ark., 2021; Hu ve ark., 2021). Son dönemlerde hızla gelişen tekstil, boya ve kağıt endüstrileri, galvanik kaplama, boyama, tabaklama gibi endüstriyel

aktiviteler de dünya genelinde ağır metal kirliliğinin artmasında önemli rol oynamaktadır (Seven ve ark., 2018; Mishra ve ark., 2019).

Arıtma çamuru, tarımda toprak düzenleyici olarak büyük miktarlarda toplanmakta ve pek çok ülkede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son dönem verilerine bakıldığında Japonya'da 70, Çin'de 30 ve ABD'de 6 milyon ton kadar yıllık kullanımı olan ve ağır metal içerebilen arıtma çamurlarının belirsiz veya kısmen arıtılmış atık su ve kanalizasyon çamuru şeklinde kullanılmasının halk sağlığı ve çevresel koşullar için olumsuz yansımaları bildirilmiştir (Toth ve ark., 2016; El-Kady ve Abdel-Vahhab, 2018; Rai ve ark., 2019).

Ağır metallerin hem tarım topraklarına, hem de diğer ortamlara yayılmasında kaynaktan çevreye yayılan metalin miktarı ve kaynağın türü önemli iki kriterdir. Ağır metal taşınması hava yolu ile bile olsa hem topraklar, hem de sular bundan etkilenir. Toprakta farklı fraksiyonlarda, hareketli ve hareketsiz formda bulunan ve kanyonlar ile reaksiyona girebilen bazı bileşenler olduğundan ağır metal değerleri havada, suda ve sedimentlerde farklı olabilirler (Vareda ve ark., 2019; Turan ve ark., 2020). Bazı otoriteler tarım topraklarında ağır metallerin hareketliliğini azaltmak, ve canlılara, özellikle de bitkilere geçebilirlik seviyesini düşürmek için tarım topraklarına kompost, talaş, ağaç kabuğu ve granüle ya da toz haline getirilmiş linyit gibi organik bileşenler açısından zengin malzemelerin eklenmesini sıklıkla önerirler (Brown ve ark., 2012; Attanayake ve ark., 2014, 2015).

Ağır metallerin insan kökenli kaynakları ile ilgili olarak özellikle kömür yanmasından ve diğer yanma süreçlerinden kaynaklanan salınımlar çok önemlidir (Merian, 1984). Şehirlere ya da endüstriyel alanlara yakın bulunan tarlalarda kömürün yanması sırasında açığa çıkan kısmen uçucu olan As, Cd, Pb ve tamamen uçucu özellikte olan Hg tarım toprakları için büyük riskler oluşturmaktadır (Tian ve ark., 2013).

Avrupa Birliği'nin tarım topraklarındaki ağır metaller ilgili mevzuatı vardır. Tarım topraklarındaki ağır metal konsantrasyonu için sınır değerler, kabul edilen maksimum konsantrasyonlar ve AB direktifine ilişkin bir revizyon önerisi Tablo 2'de özetlenmiştir. Tarım topraklarındaki ağır metaller için maksimum limitler, tarım bitkilerinin yetiştirilebilmesi, ürünlerin bu kirleticileri aşırı miktarda içermemesi ve dolayısıyla yenilebilir kalmasını sağlamak amacıyla yönelik olarak hazırlanmıştır (Vareda ve ark., 2019).

Tablo 2. Tarım Topraklarında Ağır Metal Konsantrasyonları İçin $mg\ kg^{-1}$ Kuru Ağırlık Bazında Sınır Değerler (Avrupa Birliği Komisyonu, 1986; Gawlik ve Bidoglio, 2006; Vareda ve ark., 2019).

Ağır Metal	AB, Mevcut Değer (Toprak pH'ı: $6 \leq pH < 7$)	AB, Teklif Edilen (Toprak pH'ı: $6 \leq pH < 7$)
Cd	1-3	1
Cr	-	75
Cu	50-140	50
Pb	50-300	70
Hg	1-1,5	0,5
Ni	30-75	50
Zn	150-300	150

Tarım Topraklarında Ağır Metallerin Etkileri

Tarım topraklarında ağır metallerin sebep olduğu kirlilik sadece ürün verimi ve kalitesini etkilemekle kalmaz, aynı zamanda mikrobiyal floranın bileşimini, boyutunu ve aktivitesini de değiştirir (Yao ve ark., 2003). Bu nedenle, ağır metaller toprak bozulmasının birincil kaynağı olarak kabul edilir. Toprak kirliliği, temel olarak organik madde, pH ve kil içeriğinin yanı sıra toprak biyolojisi ve biyokimyası üzerinde büyük etkisi olan Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ağır metallerinden kaynaklanmaktadır (Speir, 1999; Akguc ve ark., 2008; Jaiswal ve ark., 2018).

Topraktaki ağır metaller genellikle toprak taneciklerine bağlı olarak bulunurlar. Bunun yanında bazı organik bileşiklerin yapısına katılabilir, minerallere bağlanarak, şelatlı bileşiklerin yapısında, katı halde ya da iyon halinde çözültü içerisinde yer alabilirler. Yer kürede ise karbonat, silikat ve sülfür halinde stabil bileşikler olarak ya da silikatlar

içinde bağlanmış halde bulunabilirler (Yerli ve ark., 2020). Asit yağmurlarının etkisindeki tarım topraklarında pH'nın düşmesi, bu topraklarda ağır metal hareketliliğinde artışa sebep olur. Bunun sonucunda bitkiler tarafından ağır metallerin (Mo hariç) alınması artar ve böylece ağır metaller bitkileri olumsuz yönden etkilemeye başlar (Seven ve ark., 2018).

Ağır metaller, dolaylı olarak enzimlerin sentezine yardımcı olan mikrobiyal popülasyonu etkileyerek toprağın enzimatik performansını değiştirirler (Huang ve ark., 2009). Ayrıca önemli mikrobiyal süreçleri değiştirerek ve biyotik aktiviteyi azaltarak toprak biyotasına zarar verebilirler (Jaiswal ve ark., 2018). Her ne kadar toprak, tamponlama özelliği sayesinde belli bir dereceye kadar kirliliğin canlılarda oluşabilecek olumsuz etkilerini azaltabilse de bu durum belli bir dereceden sonra toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik anlamda gelişiminin engellenmesi veya değişimi ile sonuçlanabilir (Yerli ve ark., 2020). Toprak mikroorganizmaları, bitki besinlerinin geri dönüştürülmesinde, toprak yapısının korunmasında, toksik kimyasalların detoksifiye edilmesinde ve zararlıların kontrolünde önemli rol oynar (Wang ve ark., 2007; Ozyigit ve Dogan, 2014). Ağır metallerin tarım topraklarındaki uzun vadeli etkileri, metallere maruz kalan bakteri ve mantar popülasyonlarının bu metallere karşı toleranslarındaki değişiklikler şeklinde karşımıza çıkar. Ağır metaller bakteri türlerinde azalma, bakteri topluluklarında hem biyokütle hem de çeşitlilik bakımından azalmaya neden olabilmektedir (Chen ve ark., 2010). Tarım topraklarındaki ağır metaller, özellikle tarımsal üretim için yararlı olabilen toprak böceklerini, omurgasızları, büyük ve küçük memelileri olumsuz etkiler ve böylece ürün verimi de dolaylı yoldan etkilenir (Rai ve ark., 2019).

Toprak sistemindeki enzimler, kimyasal afiniteleri nedeniyle çeşitli metallere etkilenir. Tarım topraklarında Cd ve Pb'nin enzimler üzerine etkileri karşılaştırıldığında, Pb'nin daha az hareketli olması ve toprak kolloidleri ile bağlanmak için artan afinitesi nedeniyle enzimleri Cd'ye kıyasla daha az etkilediği görülmektedir. Pb, β -glukozidaz aktivitesini selülaz aktivitesinden daha fazla inhibe eder. Ayrıca, katalaz, üreaz, asit fosfataz ve invertaz aktivitelerini önemli ölçüde azaltır. Sülfataz ve fosfataz, genellikle As tarafından inhibe edilir. Cr, üreaz, alkalın fosfataz, proteaz ve arilsülfataz aktivitesi üzerinde aktiviteyi azaltıcı yönde bir etkiye sahipken invertaz aktivitesi üzerindeki etkisi önemsizdir. Toprak enzimleri, farklı ağır metallere karşı farklı duyarlılık gösterir. Ağır metallere bazıları sırası ile Cr>Cd>Zn>Mn>Pb şeklinde üreaz aktivitesini inhibe edebilme özelliğine sahiptirler (Jaiswal ve ark., 2018).

Cr genellikle toprakta Cr(III) ve Cr(VI) olarak bulunur ve bunlar belirli kimyasal özellikleri ve toksisiteleri ile ayırt edilir. Cr(VI) güçlü bir oksitleyici ajandır ve bu nedenle oldukça toksiktir, ancak Cr(III) 10 ila 100 kat daha az toksik, tehlikesiz bir ağır metaldir. Cr(VI)'nın toprak mikrobiyal topluluklarının organizasyonunu değiştirdiği ve yüksek konsantrasyonlarda mikrobiyal hücre metabolizması üzerinde ciddi etkileri olduğu bilinmektedir (Huang ve ark., 2009). Toprak mikroorganizmaları üzerindeki bu toksik etkiler, popülasyon büyüklüğünün, çeşitliliğinin ve genel aktivitenin değişmesi şeklinde karşımıza çıkar (Jaiswal ve ark., 2018).

Cd, Cr ve Zn ağır metallerinin mikroorganizmaları metabolik anlamda olumsuz etkilediği ve özellikle mikroorganizmalardaki solunum hızı ve enzim aktivitesindeki azalmaların toprak kirliliğinin etkili göstergeleri arasında olduğu bilinmektedir (Ashraf ve ark., 2007).

Tarımda Kullanılan Sular ve Ağır Metaller

Yukarıda da belirtildiği gibi özellikle volkanik patlamalar ve farklı endüstriyel faaliyetler ile atmosfere salınan ağır metaller nihayetinde toprağa geri dönerek suların ve toprağın kirlenmesine sebep olur (Kapahi ve Sachdeva, 2019; Can ve ark., 2021a; Yılmaz ve ark., 2021a). Ağır metaller çevrede kalıcı oldukları için ya biyotada birikirler ya da yer altı sularına sızarlar. Biyota ve yer altı sularının potansiyel olarak toksik ağır metallerle kontaminasyonu insan sağlığı için önemli etkilere sahiptir. Bu elementlerin konsantrasyonlarını ve dağılımlarını araştırarak su ekosistemlerindeki ağır metal kirliliğinin derecesini değerlendirmek önemlidir (Yılmaz ve ark., 2015; Islam ve ark., 2018).

Kirleticiler yüzey sularında çözelti veya süspansiyon şeklinde bulunabilirler. Partiküller, parçacık halinde dibe inebileceği gibi, su yoluyla geniş bir alana da yayılabilir. Nehirlerde kat edilen mesafe, kirleticinin kimyasal kararlılığı ve fiziksel durumuna bağlıdır. Denize ve okyanuslara ulaştığında, rüzgâr ve akıntılar kirleticiyi daha da ileri taşır. Deniz suyunun yoğunluğundaki, tuz konsantrasyonundaki ve sıcaklıktaki farklar kirleticilerin taşınmasını etkileyen faktörlerdendir. Metallerin çözünürlüğü çoğunlukla suyun pH'ına bağlıdır. Özellikle ağır metaller gibi kalıcı kirleticiler balıklar gibi deniz canlıları yoluyla besin zincirine girebilir ve daha sonra bu balıkları tüketen diğer balıklar, göçmen kuşlar ve insanlara geçerek farklı ekosistemlerdeki tüm bu canlıları etkileyebilir (Beasley ve Levengood, 2012; Briffa ve ark., 2020; Yılmaz ve ark., 2021a).

Su evrensel bir çözücü olduğu için farklı organik ve inorganik kimyasalları ve çevre kirleticilerini çözer. Hem tatlı su hem de deniz suyu ekosistemleri kirliliğe karşı oldukça hassastır (Rezania ve ark., 2016). Su kütlelerinin, özellikle tarımda kullanılan sulama sularının ağır metallerle kirlenmesi, ağır metallerin çevresel kalıcılık, biyobirikim ve besin zincirlerinde biyomagnifikasyon özellikleri ve toksisiteleri nedeniyle dünya çapında önemli bir sorundur (Rajaei ve ark., 2012; Szykowska ve ark., 2018; Ali ve ark., 2019).

Su kaynaklarının ağır metallerle kirlenmesi ve özellikle kirli suların tarımda kullanılması bitki, hayvan ve insan sağlığını olumsuz yönde etkileyen kritik bir çevre sorunudur. Sucul ekosistemler, farklı kaynaklardan gelen ağır metallerle kirlenir. Tarım alanındaki herbisit, pestisit, böcek ilacı, gübre vb. ağır metal içeren kimyasalların kullanımı da sulardaki kirliliğin önemli kaynaklarından (Briffa ve ark., 2020; Kaya ve ark., 2020).

Su ekosistemlerindeki ağır metal kaynaklarından bir diğeri de madencilik işlemlerinden çıkan atıklardır (Zhuang ve ark., 2013). Ağır metal kaynaklı su kirliliğinin diğer sebepleri farklı endüstriyel ve evsel atık sulardır. Endüstriyel atıkların arıtılmadan dereler, göller ve nehirler gibi tatlı su kütlelerine salınması, ya da kontamine olmuş topraktan yüzey ve yeraltına süzülerek ulaşması sonucunda kirlenen suların tarım topraklarında kullanılması hem ekosistemi hem de insan sağlığını önemli ölçüde etkilemektedir (Afzal ve ark., 2018).

Tarımda kullanılan sulama suları ile ilgili dünya genelinde mevzuata bakıldığında; Avrupa Birliği tarafından sulama sularında ağır metallerin miktarları için tanımlanmış herhangi bir direktif bulunmadığı görülmektedir. Öte yandan, FAO ve birkaç ülke tarafından bazı değerler tanımlanmıştır. Ancak bu değerler de sadece kılavuz niteliğindedir ve yasal bağlayıcılıkları yoktur (Pescod, 1992; Ministério do Ambiente, 1998; Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi, 1999; Vareda ve ark., 2019). FAO, Kanada ve Portekiz tarafından sulama suyundaki ağır metal konsantrasyonları için önerilen maksimum değerler Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Sulama Sularında Ağır Metal Konsantrasyonları İçin $\mu\text{g L}^{-1}$ Bazında Tavsiye Edilen Maksimum Değerler (Pescod, 1992; Ministério do Ambiente, 1998; Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi, 1999; Vareda ve ark., 2019).

Ağır Metal	FAO	Portekiz	Kanada
As	100	100	100
Cd	10	10	5
Cr	100	100	8 Cr(VI), 5 Cr(III)
Cu	200	200	200
Pb	5000	5000	200
Ni	200	500	200
Zn	2000	2000	1000 pH< 6,5

Sucul Ekosistemlerde Ağır Metallerin Etkileri

Sucul ekosistemlerdeki ağır metallerin özellikle bu sistemlerde yaşayan organizmalar üzerinde ciddi etkileri vardır. Ağır metaller, kararlı yapılarından dolayı sucul ekosistemlerde az miktarda dahi oldukça zararlıdır ve su canlılarında aşırı oksidatif aktivite oluşturur. Bu nedenle ekotoksikolojik açıdan oldukça önemlidirler. Ayrıca, biyolojik olarak parçalanamaz olduklarından sucul ekosistemlerde kalıcıdır (Woo ve ark., 2009; Yılmaz ve ark., 2015).

Nehirlerin özellikle toksik ağır metallere kirlenmesi sucul sistemlerin dengesine zarar verir ve sudaki organizma çeşitliliği kirliliğin artan boyutuyla birlikte hızla azalır (Ayandiran ve ark., 2009).

Sucul ekosistemlere salınan ağır metallere genellikle partiküllerle sınırlıdır ve sonuçta sedimentlere gömülürler. Yüzeysel sedimentleri sucul sistemlerde ağır metallere ve diğer pek çok toksik maddelerin rezervuarları olarak görev yaparlar ve belirli dönemlerde sudaki bazı organizmalar ve sucul makrofitler tarafından işgal edilebilirler (Peng ve ark., 2008). Sucul sistemlere giren ağır metallere daha büyük kısmı aşağı sedimentlerde bulunur ve buradaki mikroorganizmalar ağır metallere olumsuz yönde etkilenirler (Gurrieri ve ark., 1998).

Özellikle, nehirlerde artan ağır metallere ve diğer kirlenmelerin bu ekosistemlerdeki diatomların sayılarını olumsuz yönde değiştirdiği bilinmektedir (De Jonge ve ark., 2008). Ağır metallere balıklara beş yoldan girer. Bunlar; (1) solungaçlar, (2) yiyecekler, (3) yiyecek olmayan parçacıklar, (4) su ve (5) deri. Vücuda giren ağır metallere kan yolu ile kemik ve karaciğere taşınır ve bu organlarda depo edilirler. Karaciğere ulaşanlar yağ dokularında depolanabilirler, ya da karaciğer tarafından safra yoluna, ya da böbrekler ve solungaçlar tarafından atılmak üzere kan dolaşımına geri verilebilirler (Ayandiran ve ark., 2009). Atılmayan ağır metallere ise direkt veya dolaylı yollardan hücre toksisite, nekroz ve daha sonra doku ölümü olarak ortaya çıkan olaylara sebep olduğu görülmektedir (Bailey, 1996; Jaiswal ve ark., 2018). Ağır metallere kirlenmiş sularda yaşayan canlılar besin zinciri yolu ile tüketildiklerinde, dolaylı yoldan insan ve hayvan vücuduna girip toksik etkiye neden olabilirler. Ayrıca bu sular tarım topraklarına sulama amaçlı ulaştıklarında ise burada yetiştirilen bitkiler ve toprakta doğal olarak bulunan yararlı mikroorganizmalar gibi canlıların bünyelerine girip olumsuz etkiler oluştururlar (Can ve ark., 2021b).

Bitkiler ve Ağır Metaller

Bitkilerde ağır metallere bitkiye genellikle bitki yaşadığı ortamdan su alırken su ile birlikte girerler. Daha seyrek olarak da atmosferde partikül halinde bulunan ağır metallere yapraklar aracılığı ile alınır (Ozyigit ve ark., 2021a). Bitki kökleri, redoks reaksiyonları, bitki kaynaklı pH ayarlamaları ve bitki kaynaklı şelatlama ajanları yardımıyla, topraktaki nispeten çözünmeyen çökeltilerden bile metallere çok düşük seviyelerde alabilme kabiliyetine sahiptir. Bitkiler ayrıca bu elementlerin yerini değiştirmek ve depolamak için özel işlevler geliştirmiştir. Amino asitler ve organik asitler sıklıkla metal iyonlarının ksilem yoluyla hareketini kolaylaştıran metal şelatlayıcılar olarak görev alırlar (Kananke ve ark., 2018).

Bitki bünyesine giren ağır metallere, bitkilerde fizyolojik ve biyokimyasal süreçleri olumsuz anlamda etkileyerek toksisiteye sebep olmakta ve bu durum uzun vadede bitkinin ölümü ile sonuçlanabilmektedir. Böylelikle bitkilerdeki ağır metal birikimi bitkide verim ve kaliteyi azaltıcı unsurların başında yer almaktadır (Yerli ve ark., 2020; Ozyigit ve ark., 2021b).

Ağır metallere, Kaspari şeritleri tarafından bloke edilmeleri veya köklerin hücre duvarları tarafından yakalanmaları nedeniyle genellikle kök hücrelerde birikir (Shahid ve ark., 2015; Ozyigit ve ark., 2021c). Ağır metallere bitkiye girdiklerinde diğer yararlı besin elementlerinin alınımını belirgin ölçüde azaltarak temel besin element eksikliğine sebep olurlar. Bu durum kök, gövde ve yapraklar gibi bitki organlarında büyüme ve gelişme bozuklukları olarak ortaya çıkar (Ozyigit ve ark., 2016; Ghori ve ark., 2019; Ozyigit ve ark., 2019). Bazı ağır metallere bu etkiyi bitkinin kök hücrelerinin yapılarını bozarak, ya da hücre bölünmesini olumsuz etkileyerek gösterirken bazıları besin element alımı ile yarışarak gösterir (Dubey ve ark., 2018; Kim ve ark., 2019; Can ve ark., 2021a; Ozyigit ve ark., 2021b).

Ağır metallere, çimlenme aşamasından başlayarak büyüme ve gelişmeyi, su ve mineral madde alımı ve taşınmasını, stoma hareketlerini, terleme, fotosentez, solunum ve embriyo gelişimi gibi fizyolojik olayları, klorofil, karotenoid, protein ve enzim sentezi gibi biyokimyasal süreçleri olumsuz etkiler (Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020; Ozyigit ve ark., 2021d). Ayrıca bitkilerdeki süperoksit (O_2^-) ve hidroksil radikali (OH^-) ile hidrojen peroksit (H_2O_2)

gibi reaktif oksijen türleri (ROS)'nin üretimini uyarır (Hossain ve ark., 2012). Metilglioksal adı verilen başka bir sitotoksik bileşiğin de ağır metal stresi sırasında arttığı bildirilmiştir (Kharbech ve ark., 2020).

Bu oldukça reaktif bileşikler, özellikle lipid peroksidasyonuna yol açar. Hücre zarlarının sızıntı yapmasına, biyomoleküllerin zarar görmesine ve topluca oksidatif stres olarak bilinen strese sebep olur. Bunun sonucunda bitki hücrelerinde DNA, RNA ve protein düzeyinde değişiklikler oluşur (Ghori ve ark., 2019). DNA düzeyinde değişiklikler genellikle mutasyonlar şeklinde görülür ve bunlar da özellikle moleküler marker teknikleri ile yapılan çalışmalarda kontrol grubuna kıyasla deney gruplarının DNA bantlarında intensite (yoğunluk) değişiklikleri, yeni bant oluşumları ya da var olan bantlarda kaybolma şeklinde kendini gösterir (Ozyigit ve ark., 2016; Ozyigit ve ark., 2021b).

Ağır metaller fotosentez olayının gerçekleştiği yer olan kloroplastlarda yapısal değişimlere sebep olurlar ve bu durum bitkide genellikle klorofil miktarında azalma şeklinde görülür. Ancak yapılan bazı çalışmalar, ağır metalin çeşidine ve bitkideki konsantrasyonuna bağlı olarak klorofil miktarının bazı bitkilerde azalırken bazılarında strese bir yanıt olarak artabildiğini göstermektedir (Ozyigit ve ark., 2016; Ozyigit ve ark., 2021a). Yine ağır metaller, bitkilerin stoma iletkenliğini etkilemek yoluyla fotosentezin devamlılığını engeller. Bitkinin su tüketiminde de azalmaya yol açarak özellikle tarla bitkilerinde verim ve kaliteyi azaltabilirler (Yerli ve ark., 2020). Bitkiler ile *in vitro* koşullarda yapılan pek çok çalışmada, özellikle düşük konsantrasyonda uygulanan ağır metallerin bitkide bazı büyüme ve gelişme parametrelerini ve spesifik bazı mineral elementlerin alımını olumlu yönde etkilediği, ancak konsantrasyon arttıkça bu parametrelerde kontrol grubu bitkilere kıyasla bozulmaların olduğu bildirilmiştir (Ozyigit ve ark., 2016; Ozyigit ve ark., 2021c; Ozyigit ve ark., 2021d). Bu durum pek çok bitkinin düşük derecelerdeki ağır metal stresi ile baş edebildiğini, hatta düşük streslere karşı bitkilerin verdiği savunma yanıtlarının büyüme ve gelişmeyi olumlu etkileyebileceğini düşündürmektedir.

Bitkiler, ağır metal stresinin üstesinden gelebilmek için karmaşık biyokimyasal ve genomik süreçleri de içeren çeşitli moleküler ve fizyolojik mekanizmalara sahiptir. Bitkiler, toprakta bulunan ağır metallere kaçınacak ya da tolerans sağlayacak çeşitli mekanizmalar kullanırlar. Bazı mekanizmalar özeldir ve yalnızca belirli bir metalin oluşturduğu toksisiteyle karşılaşıldığında etkinleştirilir (Krzyszowska 2011; Ozyigit ve ark., 2021a).

Ağır metallere maruz kalan bitkilerdeki ilk savunma hattı, kök hücrelerinin sızıntıları yardımıyla metal alımını azaltmaktır. Bu sızıntılar, hücre duvarlarına akışı veya biyosorpsiyonu artırarak metallerin hücreye girmesini kısıtlar ve kaçınma mekanizması olarak adlandırılır. Yine pek çok bitki belli başlı ağır metallere karşı tolerans mekanizması olarak isimlendirilen bazı özel mekanizmalara sahiptir. Bu mekanizmalar ile metal iyonları, hücrelerin hassas bileşenlerini metal etkileşimlerinden koruyan bölmelerde tutulur. Bu tür mekanizmalarda bazı amino asitler, glutatyon, fitoşelatinler, metalotiyoneinler gibi özel bileşikler ile süperoksit dismutaz ve peroksit gibi enzimler yer almaktadır (Hossain ve ark. 2012; Filiz ve ark., 2019a; Filiz ve ark., 2019b).

Bununla birlikte, bir hücre sürekli olarak ağır metal stresi ile karşı karşıya kaldığında, rutin savunma tepkilerinin tükenebileceği de unutulmamalıdır. Bu zamanlarda hayatta kalmak için bitkiler, metallerin bitkinin vakuolünde şelatlanabileceği, taşınabileceği, tutulabileceği veya detoksifiye edilebileceği detoksifikasyon işlemleri için çeşitli özel mekanizmaları harekete geçirir. Bitkinin bu sistemlerden herhangi birini aktive etmesi gerektiğinde, strese bağlı proteinlerin ve hormonların, antioksidanların, ısı şoku proteinlerini içeren sinyal moleküllerinin sentezi başlatılır (Ghori ve ark., 2019; Can ve ark., 2021b; Ozyigit ve ark., 2021a). Stres altındaki bitkiler ayrıca, metalleri rizosferde biriktiren ve bunların bitki için kullanılabilirliğini engelleyen mikorizal mantarlar gibi diğer organizmalarla simbiyotik ilişkilere sahip olarak da ağır metal stresi ile baş etmeye çalışırlar. Bu da, zor zamanlarda gelişebilmek için başka bir stratejidir (Ozyigit ve Dogan, 2014; Ghori ve ark., 2019).

Yukarıdaki bilgilerden anlaşılacağı üzere, bitkiler aslında ağır metaller için iyi akümülatörlerdir. Bunun yanında bazı bitkiler vardır ki, onlar bazı ağır metallere herhangi bir toksisite semptomu göstermeden yer üstü organlarında

oldukça yüksek konsantrasyonlarda biriktirebilirler. Bu özelliğe sahip bitkiler hiperakümülatör bitkiler olarak adlandırılırlar (Ozyigit ve ark., 2021a; Ozyigit ve ark., 2021b). Herhangi bir hiperakümülatör bitki, aynı koşullar altında yaygın hiperakümülatör yapmayan diğer türlerden 100 kat daha fazla metal biriktirebilir (Rascio ve Navari-Izzo, 2011). Herhangi bir bitkinin hiperakümülatör olabilmesi için aşağıdaki kriterleri karşılaması gerekmektedir. Buna göre; (1) ağır metal konsantrasyonunun sürgün/kök oranı 1'den büyük olmalıdır, bu durum metalleri köklerden sürgünlere taşımada etkin bir yeteneğin işaretidir, (2) ağır metal konsantrasyonunun sürgün/toprak oranı da 1'den büyük olmalıdır, bu da ağır metalleri topraktan alma kapasitesinin daha yüksek olduğunu gösterir, ve (3) sürgündeki metal konsantrasyonunun Hg için 10 mg kg^{-1} , Cd ve Se için 100 mg kg^{-1} , Co, Cu, Cr, Ni ve Pb için 1.000 mg kg^{-1} ve Mn ve Zn için $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ 'den yüksek olması gerekmektedir (Van der Ent ve ark., 2013; Ozyigit ve Dogan, 2014; Li ve ark., 2019). Son yıllarda, bu kriterlere yeterli miktarda ağır metal akümüle eden hiperakümülatör bitkilerde DNA düzeyinde düşük genomik kararlılık göstergesinin de eklenmesi önerilmiştir (Ozyigit ve ark., 2021b).

Günümüzde yaklaşık 450 kadar bitki türü ağır metaller için hiperakümülatör olarak bilinmektedir ve bu sayı bazı yeni bitkilerin de bu özelliklerinin keşfedilmesi ile günden güne artmaktadır (Ozyigit ve Dogan, 2014). Ağır metallerden Ni, pek çok hiperakümülatör bitki tarafından en çok akümüle edilen ağır metaldir. Günümüze kadar 300 kadar farklı bitki türünün Ni elementini hiperakümülatör derecesinde bünyesine aldığı belirlenmiştir. Bazı iyi bilinen hiperakümülatör türler ve akümüle ettikleri ağır metal/metaloitler şu şekilde özetlenebilir; *Alyssum bertolonii* ve *A. murale* (Ni), *Arabidopsis thaliana* (Cu, Mn, Pb ve Zn), *A. halleri* (Cd ve Zn), *Astragalus racemosus* ve *A. bisulcatus* (Se), *Azolla pinnata* (Cd), *Bidens pilosa* (Cd), *Cardaminopsis halleri* (Cd ve Zn), *Clerodendrum infortunatum* (Cu), *Euphorbia cheiradenia* (Pb), *Haumaniastrum katangense* (Cu), *Pteris vittata* (As, Cr ve Se), *Rorippa globosa* (Cd), *Sedum alfredii* (Cd, Pb ve Zn), *Sonchus asper* (Pb ve Zn), *Thlaspi caerulescens* (Cd, Ni ve Zn) ve *Viola baoshanensis* (Cd) (Ozyigit ve Dogan, 2014; Morkunas ve ark., 2018; Muthusaravanan ve ark., 2018; Ashraf ve ark., 2019).

Hiperakümülatör pek çok bitki, özellikle ağır metaller ile kirletilmiş karasal ve sucül ekosistemlerin temizlenmesinde (fitoremediasyon) kullanılabilir. Tarla bitkilerinden ağır metallerin fitoremediasyonu amacıyla kullanılabilen belli başlı türler arasında; *Allium schoenoprasum* (Cd, Co ve Ni) *Brassica juncea* ve *B. napus* (Cd, Cu, Pb ve Zn), *B. oleracea* (Cd), *Cajanus cajan* (As ve Cd) *Cicer arietinum* (Cd, Cr, Cu ve Pb), *Helianthus annuus* (Cd, Cr ve Ni), *Jatropha curcas* (Al, As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn ve Zn), *Lactuca sativa* (As, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn), *Lantana camara* ve *Lens culinaris* (Pb), *Lepidium sativum* (As, Cd, Fe, Hg ve Pb), *Medicago sativa* (Cd), *Oryza sativa* (Cu ve Cd), *Pisum sativum* (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn), *Raphanus sativus* (As, Cd, Cu Fe ve Pb), *Spinacia oleracea* (Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn), *Solanum nigrum* ve *S. photeinocarpum* (Cd), *Sorghum bicolor* (Cd, Cu, Fe ve Zn) ve *Zea mays* (Cd, Cu, Pb ve Zn) sayılabilir (Ozyigit ve Dogan, 2014; Dubey ve ark., 2018; Muthusaravanan ve ark., 2018; Sumiahadi ve Acar, 2018; Dhaliwal ve ark., 2020). Ancak bu bitkiler fitoremediasyon amaçlı kullanıldıktan sonra asla besin zincirine yeniden katılmalı ve canlılar tarafından asla tüketilmemelidir. Ayrıca, bu bitkiler bazı ağır metaller için iyi birer akümülatör, hatta hiperakümülatör olduklarından, bu bitkilerin kirli ortamlarda yetişen bireylerinin tüketilmesi de canlılar üzerinde ciddi toksik etkiler oluşturabilmektedir.

Aynı durum tıbbi bitkiler için de geçerlidir. Özellikle sarı kantaron gibi bazı tıbbi bitkilerin bazı ağır metaller için iyi akümülatör ya da hiperakümülatör olmaları, normal sınırlarda ya da az üstünde ağır metal içeren topraklarda dahi yetişmeleri durumunda bünyelerinde yüksek miktarda ağır metal biriktirebileceklerinden, tüketildiklerinde kısa veya uzun vadeli toksik etkilerin oluşabileceği bilinmelidir (Ozyigit ve ark., 2018).

Belli Başlı Ağır Metallerin Kökenleri ve Bitkilerde Etkileri

Arsenik

Esansiyel olmayan ve toksik olarak bilinen As yarı metalik bir elementtir. As, ağırlıklı olarak tekstil, duvar kâğıdı ve oyuncak yapım endüstrilerinde renklendirici olarak kullanılır. Ayrıca keresteyi termitlerden ve sıçanlardan korumak ve saklanmak için böcek ilacı ve sıçan öldürücü olarak da kullanılır ve tarım topraklarına ulaştığında canlılar için toksik etkiler gösterebilir (Singh ve ark., 2007).

İnorganik As bileşikleri, diğerlerine kıyasla en toksik olanlardır (Ghori ve ark., 2019). As, fosfata benzer olduğundan, bitkilerin plazma zarında bulunan aynı taşıyıcılar için rekabet eder (Hasanuzzaman ve ark., 2015). As(V) ve As(III), bitki kökünün hücreleri tarafından kolayca emilir. Hücre içinde As(V), bitki metabolizmasını bozan daha toksik bir form olan As(III)'e kolaylıkla dönüştürülebilir (Yan ve ark., 2020). Fosfat bağımlı metabolizma, As(V)'in kimyasal olarak fosfatlara benzer olmasıyla kesintiye uğrayabilir ve ayrıca fosfat taşıyıcıları tarafından hücresel membranlar boyunca hareket ederek fosfat arzında dengesizliklere neden olabilir. As, yine fosforilasyon reaksiyonları sırasında fosfat ile rekabet edebilir ve ATP sentezi sırasında fosfatın yerini alarak oksidatif fosforilasyonu engeller (Finnegan ve Chen 2012). As(III), sistein veya ditiol kofaktörleri içeren enzimleri potansiyel olarak inhibe eder (Meharg ve Hartley-Whitaker 2002). As bitkilerde metabolik süreçlere müdahale eder ve bitkinin üreme kapasitesini olumsuz etkiler. Ayrıca kök uzaması ve çoğalmasıyla birlikte biyokütle üretimini ciddi şekilde engelleyerek bitki büyüme ve gelişmesinde gerilemeye sebep olur (Garg ve Singla, 2011). As'ye maruz kalan bitkilerde genellikle oksidatif strese yol açabilen reaktif oksijen türlerinin üretimi indüklenir. Bağlayıcı As(III)'ün proteinlere bağlanması, onların katlanması üzerinde derin etkilere sahip olabilir. As(III)'ü bağladığı bilinen proteinler arasında transkripsiyon faktörleri, sinyal transdüksiyon proteinleri, bazı metabolik enzimler, redoks proteinleri ve yapısal proteinler bulunur (Cline ve ark., 2003; Ramadan ve ark., 2007). As, ayrıca kloroplast membranına zarar vererek fotosentez kalitesini de düşürür (Miteva ve Merakchiyska, 2002).

Bakır

Bir mikro besin olarak tüm canlı organizmaların büyüme, gelişme ve metabolik süreç devamlılığı için gerekli olan ağır metallerden biri Cu'dur ve doğada kayalarda, suda ve havada bulunur (Osma ve ark., 2014). Bu ağır metal Cu ve diğer metallerin madenciliğinden ve metalik Cu ve Cu bileşikleri üreten ya da kullanan endüstriler sebebiyle çevreye yayılabilir. Sanayide ise genellikle elektrik santrallerinde, elektronik çiplerde, pillerde, cep telefonlarında, yarı iletkenlerde, basınçlı sistemlerde, su borularında, vanalarda, gübre, otomotiv, boya, kağıt hamuru ve kağıt endüstrilerinde, katalizörlerde ve metal işleme ürünlerinde kullanılır ve bu sanayiler tarafından çevreye salınır (Akguc ve ark., 2010; Seven ve ark., 2018; Vardhan ve ark., 2019). Cu ayrıca tarımda (bitki besini olarak, böcek ilaçları ve mantar öldürücülerde), ahşap koruma ve tıbbi uygulamalarda da kullanılan bir ağır metaldir (Kanoun-Boule ve ark., 2008; Osma ve ark., 2012).

Cu, bitkilerde düşük miktarları ile yetersizlik semptomları ortaya çıkarırken, yüksek miktarıyla toksik etki oluşturmaktadır (Kumar ve ark., 2021). Aşırı Cu yüklenmesi bitkilerde oksidatif strese sebep olarak membranlara ve makromoleküllere zarar verebilmektedir. Bu durumdan dolayı olarak farklı biyokimyasal yollar ve DNA olumsuz etkilenir (Yadav 2010). Bitkilerde yüksek miktarlardaki Cu'dan, protein sentezi, fotosentez ve solunum metabolizmaları da olumsuz olarak etkilenir. Cu ayrıca kloroplast yapısının değişmesine ve klorofil miktarının azalmasına paralel olarak bitkide kloroza sebep olur. Yüksek Cu miktarlarına maruz kalan bitkilerin kökleri de bu elementten olumsuz etkilenir ve bitkide su dengesizliği, iyon sızıntısı, mineral beslenme problemleri ve gecikmiş kök büyümesi gibi farklı semptomlar görülebilir (Alaoui-Sossé ve ark., 2004; Braz, 2005; Bouazizi ve ark., 2010; Yerli ve ark., 2020).

Cıva

Canlılar için toksik olan Hg, bromdan sonra standart basınç ve sıcaklık koşullarında sıvı halde bulunan tek ağır metaldir ve dünya genelinde, çoğunlukla zinober (cıva sülfür) olarak tortularda bulunur (Wang ve ark., 2012). Genellikle termometreler, barometreler, kan basıncını ölçmek için kullanılan aletler gibi bilimsel araç ve gereçlerde sıklıkla kullanılan Hg, diş dolgularında kullanılan amalgamda, floresan aydınlatmada, kostik soda üretiminde, nükleer reaktörlerde ve farmasötik ürünler ile ahşap işleme için antifungal ajanların korunmasında kullanılır (Tchounwou 2003; Martinez-Finley ve Aschner; 2014; Pratush ve ark., 2018). Klor (Cl) üretiminin elektrokimyasal sürecinde ve klor-alkali endüstrisinde elektrot olarak da büyük ölçüde yer alan Hg, tarım toprakları için tehlikeli ağır metallere dendir (Tchounwou 2003).

Bitki tarafından alınan elementel haldeki Hg'nin, kısmen oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan inorganik tuzlar, ortamdaki alkali bileşikler ve proteinlerle birleşerek, protoplazmayı toksik olarak etkileyip bitkilerin ölümüne neden olabilmektedir (Messer ve ark., 2005; Yerli ve ark., 2020). Ayrıca Hg, bitkinin O₂ temini ile ilgili mekanizmaları da bloke ederek O₂'ye bağlı pek çok yaşamsal faaliyetini engelleyebilmektedir (Zhou ve ark., 2006; Yerli ve ark., 2020). Hg toksisitesi, etkilediği alana bağlı olarak gözle görülür semptomlara sebep olur. Su yoluyla giren Hg, su kanalı proteinlerine bağlanıp suyun bitkilere akışını engeller. Elektron taşıma zincirine müdahale ederek bitkide oksidatif strese sebep olur ve böylece mitokondri ve kloroplast aktivitesini olumsuz yönde etkiler, ayrıca membran bozunmasına ve biyomoleküllerin oksidasyonuna sebep olur (Nagajyoti ve ark. 2010). Hg ile muamele edilen bitkilerde Hg iyonlarının hücresel fonksiyonları bozduğu, DNA'nın genomik kararlılığının olumsuz etkilendiği ve bitkide normal büyüme ve gelişmenin gerilediği görülmüştür (Malar ve ark., 2015).

Çinko

Genel olarak, temel bir mikro besin elementi olan Zn diğer ağır metaller ile kıyaslandığında daha az tehlikeli bir metaldir ve canlılardaki toksisitesi ancak belli bir konsantrasyonu aştıktan sonra ortaya çıkar (Ozyigit ve ark., 2018; Karahan ve ark., 2020). Zn'nin endüstriyel kullanımı, kimyasal ve metalürjik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Zn'nin en büyük kullanım alanı demir ve çelik ürünlerin galvanizlenmesidir. Farklı endüstrilerde yaygın şekilde kullanılan Zn, çinko oksit halinde kozmetik endüstrisinde, fotokopi kağıdı, tarım ürünleri, boyalar ve tıbbi ürünlerin eldesinde kullanılır (Osma ve ark., 2012; Vardhan ve ark., 2019). Zn sanayide, katot arıtımı uygulayan soğutma sistemlerinde ve çelik üretim tesislerinde işlem sonrası deşarj edilen proses atık suları ile çevreye salınır (Seven ve ark., 2018). Zn'nin sanayideki diğer kullanım alanları ise otomotiv endüstrisi, ipek ipliği ve lif, cam, vernik, mürekkep, karbon ve parşömen kağıtları, kuru pil ve elektrik ekipmanları, kauçuk, silgi, muşamba ve televizyon ekranlarının üretimidir (Osma ve ark., 2014; Seven ve ark., 2018). Metalin ince şekilde izole edilmiş bir türü olan Zn tozu, Ag ve Au'nun siyanür çözeltisinden ayrılmasında, tekstil malzemelerinin renklendirilmesinde ve yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Zn oksit ve Zn tozu açısından zengin, iklim koşullarına karşı dayanıklı boyalar, dış yüzeylerde en iyi ve güçlü kaplamalar arasında öne çıkmaktadır (Vardhan ve ark., 2019). Zn ayrıca, madencilik, kömür yakma ve atık yakma işlemlerini içeren endüstriler tarafından da çevreye deşarj edilebilmektedir (Alebrahim ve ark., 2017; Antoniadis ve ark., 2018).

Daha önce de belirtildiği gibi, Zn tüm canlı organizmalar için mutlak gerekli olan bir elementtir ve bitkilerdeki bazı proteinlerin, enzimlerin ve oksin türü bitki büyüme düzenleyicilerinin biyosentezinde önemli bir rol oynar (Castillo-González ve ark., 2018). Zn yüksek derecede fitotoksik metal olarak kabul edilmez, ancak çevredeki kontamine topraklarda bulunan Zn konsantrasyonu bitkiler için normal sınırları aşabilir ve fitotoksositeye neden olabilir (Kabata-Pendias ve Pendias, 1992).

Çeşitli bitki türlerinde Zn toksisitesinin ana belirtileri, bitkinin kök, gövde ve sürgün büyümesinde ve gelişmesinde azalma, köklerde mitoz bölünmenin engellenmesi, klorofil sentezinin olumsuz etkilenmesi, genç

yapraklarda kloroz, metabolizma süreçlerinde değişiklik ve oksidatif hasarın indüklenmesi şeklinde görülür (Asati ve ark., 2006; Chen ve ark., 2017; Versieren ve ark., 2017; Ackova, 2018).

Toprakta yüksek konsantrasyonlarda bulunan Zn, bitkinin mevcut Fe'den yararlanmasını engelleyerek dolaylı olarak klorofil sentezini olumsuz etkiler. Bu durum bitkide fotosentez kalitesinin düşmesine neden olabilmektedir (Asati ve ark., 2006; Yerli ve ark., 2020). Zn toksisitesi ayrıca kök ve sürgünde Cu ve Mn gibi diğer ağır metallerin birikmesine neden olabilmektedir (Nagajyoti ve ark. 2010). Zn toksisitesinin bir diğer belirtisi de morumsu kırmızı renkli yaprakların ortaya çıkması ile görülen P eksikliğidir (Lee ve ark. 1996).

Kadmiyum

Neredeyse tüm canlı türleri için toksik olan Cd'nin doğal kaynakları volkanik hareketler ve kayaların aşınmasıdır. İnsan kökenli önemli bir kaynak ise demir dışı metal madenciliği, özellikle Pb-Zn cevherlerinin işlenmesidir (Hutton, 1983). Kimyasal gübrelerin aşırı uygulanması tarım topraklarındaki Cd kirliliğinin en önemli nedenlerindedir. Yine küresel anlamda, kömür ve kanalizasyon çamurunun yakılması da tarım topraklarındaki Cd kaynaklarındandır (Wang ve ark., 2015; Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020). Özellikle fosfatlı gübreler Cd içerirler. Bu tip gübrelerdeki kadmiyum miktarları kuru ağırlık bazında eser miktardan 300 ppm'e kadar değişen konsantrasyonlarda olabilmektedir (Grant ve Sheppard, 2008). Cd'nin diğer kaynaklarına bakıldığında; endüstride Ni-Cd pillerin üretimi ve korozyonu önleme amaçlı yapılan galvanik kaplama uygulamalarına ek olarak Cd'nin plastik üretiminde, cam endüstrisinde, seramik yapımında ve bir stabilizatör olarak boya üretiminde kullanılmasıdır (Akguc ve ark., 2008; Osma vd., 2012; Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020; Yilmaz ve ark., 2021a). Yukarıda verilen bu endüstriyel alanların dışında Cd ayrıca otomobil ve kamyon lastikleri, tarım aletleri, uçak parçaları, cıvata, vida, somun ve çivi gibi bazı endüstriyel ve evsel gereçlerin üretiminde ve fotoğrafçılıkta yaygın olarak kullanılmaktadır (Awual ve ark., 2018; Ishchenko, 2018; Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020).

Bitkiler hayvanlara kıyasla düşük miktarlardaki Cd'den daha az etkilenecek metabolizmalarını düzenleyebilmelerine rağmen, Cd'nin aşırı miktarı bitkiler üzerinde olumsuz etkilere neden olabilmektedir (Ozyigit ve ark., 2021c). Yüksek düzeyde Cd'ye maruz kalan bitkiler, büyüme inhibisyonu, kloroz ve köklerin esmerleşmesi gibi gözle görülür toksisite semptomlarına ilaveten anatomik olarak da hücre ve dokularda küçülmeler, stoma ve epidermal tüy sayılarında azalma gibi olumsuz değişiklikler gösterebilmekte ve bu değişiklikler uzun vadede bitkinin ölümüne yol açabilmektedir (Yli-Pirilä ve ark., 2007; Hocaoglu-Ozyigit ve Genc, 2020; Almuwayhi, 2021; Ozyigit ve ark., 2021c). Cd, sürgünlerde kök Fe(III) redüktaz ve gövde nitrat redüktaz aktivitesi ile CO₂ fiksasyonunda yer alan enzimlerin aktivitelerini inhibe eder (Ackova, 2018). Cd ayrıca Ca, K, Mg, P ve su alımını olumsuz etkileyerek nitrat translokasyonunu ve emilimini azaltır. Cd'nin bitkilerde su dengesi bozukluğuna da sebep olduğu bilinmektedir (Nagajyoti ve ark. 2010). Yüksek Cd seviyeleri nükleusa zarar verir ve bu da kromozomal parçalanma ve aberasyona yol açar. Cd etkisi ile mitokondrilerin yapılarının bozulması da bitkilerde solunumu büyük ölçüde engeller. Cd, çeşitli yapısal proteinlerin kükürt içeren sülfhidril gruplarına bağlanıp bunların yanlış katlanmasına, yani tersiyer ve kuaterner protein yapısında bozuklulara ve dolayısıyla enzimatik aktivitenin azalması ya da durmasına yol açabilir. Bu durum da özellikle elektron taşıma zincirinde redoks reaksiyonlarının işleyişini etkiler (Ghori ve ark., 2019).

Yine yüksek konsantrasyonlarda Cd'ye maruz kalan bitkiler, ROS oluşumu ile sonuçlanan lipid peroksidasyonu, enzim inaktivasyonu ve DNA hasarı ile birlikte azalmış fotosentez, solunum inhibisyonu gibi toksisite semptomları gösterirler. Yukarıdaki etkilerinden dolayı Cd, özellikle tarla bitkilerinde verim ve kalitenin düşmesine sebep olur (Ozyigit ve ark., 2021d).

Krom

Özellikle bitkiler için toksik etki gösteren, ancak insanlarda glukoz metabolizması için gerekli olan Cr'nin doğal kaynakları Cr içeren kayaların aşınması ve toprak sızıntılarıdır (Khatrı ve Tyagi, 2015). Küresel anlamda Cr'nin odun,

kömür ve çöp yakma işlemlerinden yüksek oranda dünya geneline ve doğal olarak tarım topraklarına salındığı bilinmektedir. Tarım toprakları için bir diğer tehlike de uygulanan pek çok gübre çeşidinin yüksek konsantrasyonda Cr içermesidir (Kruger ve ark., 2017). Cr'nin insan kökenli kaynakları arasında tekstil ve demir-çelik endüstrileri, metal işleri ve dökümhaneler, elektrokaplama endüstrileri, kâğıt endüstrisi ve kimya sanayi bulunmaktadır (Akguc ve ark., 2008; Osma ve ark., 2012; Kruger ve ark., 2017). Yine deri tabaklama, giysi ve kürk boyama gibi bazı faaliyetlerin atık suları ile de çevreye Cr deşarjı olabilmektedir (Seven ve ark., 2018).

Cr elementine maruz kalan bitkilerde büyüme ve gelişme parametrelerinde olumsuz değişiklikler, yapı bozuklukları, bazı membranlar, doku ve organlarda bozulmalar, fotosentez pigmentlerinin bozulması ve enzim aktivitelerinde değişiklikler görülmektedir. Cr stresi ile özellikle köklerde meydana gelen bozulmalar, besin ve su temin mekanizmasının aksamasına yol açar ve mineral beslenme ile ilgili dengesizliklere sebep olur (Sharma ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2020). Cr toksisitesi, gözle görünür bir şekilde bitkilerde kloroz, büyüme geriliği, tepede solma ve köklerin yaralanmasına neden olabilmektedir (Kimbrough ve ark., 1999). Cr'ye maruz kalan bitkilerde stres yanıtı olarak ortaya çıkan reaktif oksijen türlerinin, DNA, protein ve lipidlerin oksidatif olarak hasar görmesine neden olabildiği bilinmektedir (Vajpayee ve ark., 2006; Yadav 2010; Yerli ve ark., 2021).

Cr'nin bitkilerde amilaz aktivitesini ve dolayısıyla şekerlerin embriyo eksenlerine taşınmasını baskıladığı gözlemlenmiştir (Zeid, 2001). Cr ayrıca fotosentez gibi temel fizyolojik süreçleri etkiler ve mineral ve su dengesinde bozukluklara sebep olur. Bununla birlikte, Cr'nin kloroplastın yapısını etkileyip etkilemediği, elektron taşıma zincirini mi yoksa karbon fiksasyonu için enzimleri mi inhibe ettiği tam olarak bilinmemektedir (Ghori ve ark., 2019).

Cr bitkileri fizyolojik ve biyokimyasal olarak 3 şekilde etkiler. Bunlar (1) antosiyanin dahil olmak üzere temel bitki pigmentlerinin sentezinin negatif yönde etkilenmesi (Boonyapookana ve ark., 2002), (2) glutatyon ve askorbik asit gibi metabolitlerin üretimini artırması (Shanker ve ark., 2003) ve (3) fitoşelatinler ve histidin gibi stres toleransına katkıda bulunan alternatif metabolitlerin üretimini indüklenmesi şeklinde karşımıza çıkar (Filiz ve ark., 2019a; Ghori ve ark., 2019).

Kurşun

Toksik bir ağır metal olan Pb'nin saf metal olarak doğada varlığı çok nadirdir. Pb çoğunlukla Ag, Cu ve Zn cevherleri ile ilişkilidir ve bu metallerin ekstraksiyonu ile birlikte ekstrakte edilir (Osma ve ark., 2012; Pratush ve ark., 2018). Pb'nin çevreye salınımına bakıldığında asit pilleri, eski tip sıhhi tesisat sistemleri ve avcılıkta kullanılan kurşunlar (tüfeklerde saçma, balıkçılıkta ağırlık) gibi farklı kaynaklar karşımıza çıkmaktadır. Bu ağır metalin sanayideki bazı kullanım alanları ise boyalar, kablolar, seramikler, lehimler, yapı malzemeleri ve pas önleyicilerdir (kırmızı kurşun/kurşun oksit) (Ozyigit ve ark., 2016; Osma ve ark., 2012). Bazı kimyasal gübreler de Pb içermektedir (Osma ve ark., 2014).

Küresel anlamda, özellikle eski dönemlerde kurşunlu benzinin yanması da önemli bir Pb kaynağı olmuştur. Günümüzde tetraetil kurşunun benzinde bir darbe önleyici madde olarak kullanılması yasaklanmış olmasına rağmen, bu bileşik dünyanın bazı gelişmekte olan bölgelerinde hala kullanılmaktadır (Ali ve ark., 2019). Bunlara ek olarak Pb elde etme fırınları, alkil kurşun sentezleyen fabrikalar, kurşun oksit ve pirinç üreten tesisler de partikül halinde Pb bileşiklerinin salınımına sebep olan endüstrilerdir (Seven ve ark., 2018).

Pb, bitkilerde uzun zamandan beri fitotoksositeye sebep olduğu bilinen ve esansiyel olmayan bir elementtir (Ozyigit ve ark., 2016). Bitkilerdeki morfolojik, anatomik, tohum çimlenmesi, fide büyümesi, su içeriği, besin alımı, fotosentez ve enzimatik aktiviteler üzerindeki olumsuz etkileri neredeyse tüm bitki türleri için doğrulanmıştır (An, 2006; Ozyigit ve ark., 2016; Chen ve ark., 2017). Pb'nin birincil toksik etkisi, enzim aktivitesinin inhibisyonuna sebep olan sülfhidril grupları ile geniş reaksiyonu ve oksidatif strese sebep olan ROS üretimi üzerindeki indüksiyon etkisidir (Patra ve ark., 2004; Reddy ve ark., 2005). Pb toksisitesinin spesifik olmayan semptomları bodur büyüme, kloroz ve

azalan kök uzunluklarıdır. Pb hücreye girdikten sonra hücre zarı geçirgenliğinin ve mineral beslenmesinin bozulması, hormonal değişiklikler ve su içeriğinin azalması gibi durumlar da ortaya çıkabilmektedir (Sharma ve Dubey 2005; Ozyigit ve ark., 2016).

Pb'nin bitkilerdeki olumsuz etkileri konsantrasyon ve maruz kalma süresi uzadıkça daha da artmaktadır. Yüksek miktarda Pb'ye maruz kalan bitkilerin protein içeriğinde, biyokütlesinde, gövde uzunluğu ve yaprak sayısında azalmalar görülmektedir (Kabir ve ark., 2009; Hussain ve ark., 2013). Ayrıca Pb, hücre turgorunda bozulmalara ve yaprak alanında küçülmelere sebep olur (Asri ve Sönmez, 2006; Verma ve Dubey, 2003; Yerli ve ark., 2020).

Fidelerde Pb toksisitesi büyümeyi geciktirir ve çimlenmeyi engeller. Pb toksisitesi ile karşı karşıya kalan bitkilerde kloroplastın ultrastrüktürel yapısının bozulduğu ve plastokinona ek olarak klorofil ve karotenoidler gibi temel pigmentlerin sentezinin de engellendiği görülmüştür. Bu durum fotosentetik yolları da olumsuz yönde etkilemektedir. Pb, ayrıca Calvin döngüsünü ve elektron taşıma zincirini bloke eder, stomaların kapanmasına ve böylece karbondioksit eksikliğine neden olur (Sharma ve Dubey 2005; Ghori ve ark., 2019).

Nikel

Bazı bitkiler için gerekli, bazıları için ise faydalı olarak kabul edilen Ni, mineral maddece zengin killi topraklarda yüksek miktarda bulunur. Doğada Ni'nin asıl kaynağının volkanik kökenli kayalar olduğu bilinmektedir (Yerli ve ark., 2020). Küresel olarak, kömür yanması insan kökenli Ni kaynakları arasında büyük yer tutmaktadır. Kömür yanınca Ni'nin büyük bir kısmı kül içinde kalır. Bu külün özellikle rüzgâr ile dağılması ve sulara ulaşarak su aracılığı ile çevreye yayılması tarım topraklarına ulaşmasında en önemli yollardandır (Merian, 1984). Atmosferik Ni kaynakları çoğunlukla benzin ve dizel yakıtla çalışan araçlardır (Akguc ve ark., 2010). Endüstride paslanmaz çelik, Cu-Ni alaşımlarının ve diğer korozyona dayanıklı alaşımların üretimi Ni'nin kullanım alanları arasında başta yer alır (Seven ve ark., 2018). Ayrıca Ni ve Ni bileşikleri madeni paralar, mücevherler, Ni-Cd piller, bazı boyalar ve seramikler, manyetik bantlar, elektrotlar, bilgisayar bileşenleri, elektrik fişleri, makine parçaları, paslanmaz çelik içeren ürünler (lavabo, mutfak gereçleri, çatal bıçak takımı) ve tıbbi protezlerde kullanılmaktadır (Akguc ve ark., 2010. Mishra ve ark., 2019; Briffa ve ark., 2020; Ozyigit ve ark., 2021b).

Ni'nin yüksek miktarları toksik etki göstererek, bitkilerde fizyolojik ve biyokimyasal süreçleri olumsuz etkileyebilir (Can ve ark., 2021b; Ozyigit ve ark., 2021e). Yüksek konsantrasyonlardaki Ni klorofillerin, karotenoidlerin ve toplam pigment konsantrasyonunun azalması ve besin eksikliğine bağlı semptomların ortaya çıkmasına sebep olur (Zengin ve Munzuroglu 2005; Asri ve Sönmez, 2006; Yerli ve ark., 2020). Toksik seviyede Ni konsantrasyonuna sahip topraklarda yetişen bitkilerde kloroz, nekroz, hücre zarının işlev bozukluğu belirtileri görülür. Ni stresi bitkinin su dengesini bozar ve hem monokotil, hem de dikotil bitkilerin su içeriğinde azalmaya sebep olur (Yadav 2010). Ni toksisitesi ayrıca oksidatif stresi indükler, azot metabolizmasını, enzimatik ve mitotik aktiviteleri inhibe eder ve diğer metallerin alımını etkiler (Ghori ve ark., 2019).

TARTIŞMA VE ÖNERİ

Bilindiği gibi verim ve ürün kalitesi, tarımsal süreçler için vazgeçilmez unsurlardır. Ancak ağır metaller ile kirlenmiş tarım topraklarında kalite ve verim azalır. Kirli tarım topraklarından sulara sızan ağır metaller hem suların kirlenmesine, hem de bu sular ile sulanan tarlaların tekrardan kontamine olarak kirliliğin artmasına sebep olur ve böylece bir kısır döngü oluşur. Ağır metaller kolayca bitkilere ve diğer canlılara geçebildiklerinden kirli topraklarda yetişen ürünlerin besin zincirinde kullanılması sonucu insanlara ulaşırlar ve insanlarda sağlık sorunlarının oluşmasına neden olabilirler. Hava, su, toprak, mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve insanlar arasında sürekli yer değiştiren ağır metallerin bu döngü dâhilinde minimize edilmesi ve zararsız hale getirilmesi oldukça önemli ancak sanayileşen ve sürekli doğaya ağır metal salınımının arttığı dünyamız için de zor bir iştir. Bu sebepten gerek dünya genelinde, gerekse yerel yönetimlerce insan sağlığını korumak için kara ve su ekosistemlerdeki ağır metal kirliliğini en aza

indirmek için bazı önlemlerin alınması gerekmektedir. Ağır metaller büyük ölçüde insan kökenli kaynaklar tarafından çevreye yayıldıkları için çevre bilinci insanlara çocuk yaşlarda aşılmalıdır. Endüstrilerden kaynaklanan atık sular, doğal su kütlelerine deşarj edilmeden önce etkin bir şekilde arıtılmalıdır. Üretimde, ilaçların ve kimyasal gübrelerin kullanımı minimuma indirilmeli, bunun yerine daha doğal yollara başvurulmalıdır. Her ne kadar ağır metallere tolerans gösteren transgenik bitkilerin ekilmesi modern bir çözüm gibi görülse de bu uzun vadede temizliğe yönelik değil kontaminasyonu artırıcı bir süreç olacaktır. Tarlalara ağır metal fitoremediasyonu yapabilme kabiliyeti olan hiperakümülatör bitkilerin ekilmesi ile kirlenmiş toprakların temizlenmesi çevre dostu, kolay, pratik ve ekonomik bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. Yine genel olarak çöplerin herhangi bir ön işlemden geçirilmeden büyük arazilerde depolanması yerine, atıklar ileri teknoloji geri dönüşüm sistemlerinden geçirilmeli ve zararları en aza indirilmelidir. Maden sahaları, nükleer tesisler ve tıbbi merkezlerden çıkan atıklar titizlikle arıtılmalı ve doğrudan doğaya bırakılmamalıdır. Şehirlerde kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar ile ısınma minimuma indirilmeli, elektrik ve doğal gaz kullanılan taşıtlar yaygınlaştırılmalıdır. Ayrıca, yerel yönetimler tarım alanlarını şehir merkezlerinden ve endüstriyel alanlardan uzakta konumlandırmak için arazi kullanım politikası değişiklikleri uygulamalıdır. Tüm bahsi geçen önlemler yasal zorunluluklarla sağlanmalı, yapılacak hukuki düzenlemeler ve verilecek cezalar caydırıcı nitelikte olmalıdır. Son olarak asıl görevimizin kirli ortamların temizlenmesi değil, temiz ortamların kirletilmemesi olduğu unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- Acosta, J. A., Faz, A., Martínez-Martínez, S., Zornoza, R., Carmona, D. M., & Kabas, S. (2011). Multivariate statistical and GIS-based approach to evaluate heavy metals behavior in mine sites for future reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, 109(1-3), 8-17.
- Afzal, M. S., Ashraf, A., & Nabeel, M. (2018). Characterization of industrial effluents and groundwater of Hattar industrial estate, Haripur. *Advances in Agriculture and Environmental Science: Open Access (AAEOA)*, 1(2), 70-77.
- Akguc, N., Ozyigit, I. I., & Yarci, C. (2008). *Pyracantha coccinea* Roem. (Rosaceae) as a biomonitor for Cd, Pb and Zn in Mugla province (Turkey). *Pakistan Journal of Botany*, 40(4), 1767-1776.
- Akguc, N., Ozyigit, I., Yasar, U., Leblebici, Z., & Yarci, C. (2010). Use of *Pyracantha coccinea* Roem. as a possible biomonitor for the selected heavy metals. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(3), 427-434.
- Alaoui-Sossé, B., Genet, P., Vinit-Dunand, F., Toussaint, M. L., Epron, D., & Badot, P. M. (2004). Effect of copper on growth in cucumber plants (*Cucumis sativus*) and its relationships with carbohydrate accumulation and changes in ion contents. *Plant Science*, 166(5), 1213-1218.
- Alebrahim, M. F., Khattab, I. A., Cai, Q., & Sanduk, M. (2017). Practical study on the electrochemical simultaneous removal of copper and zinc from simulated binary-metallic industrial wastewater using a packed-bed cathode. *Egyptian Journal of Petroleum*, 26(2), 225-234.
- Ali, H., E. Khan, and M. A. Sajad. (2013). Phytoremediation of heavy metals – concepts and applications. *Chemosphere*, 91(7): 869-881.
- Ali, H., Khan, E., & Ilahi, I. (2019). Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 1-14.
- Almuwayhi, M. A. (2021). Effect of cadmium on the molecular and morpho-physiological traits of *Pisum sativum* L. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 35(1), 1374-1384.
- Al-Taani, A. A., Nazzal, Y., Howari, F. M., Iqbal, J., Bou Orm, N., Xavier, C. M., ... & Dumitriu, C. S. (2021). Contamination assessment of heavy metals in agricultural soil, in the Liwa Area (UAE). *Toxics*, 9(3), 53.
- An, Y. J. (2006). Assessment of comparative toxicities of lead and copper using plant assay. *Chemosphere*, 62(8), 1359-1365.

- Antoniadis, V., Shaheen, S. M., Tsadilas, C. D., Selim, M. H., & Rinklebe, J. (2018). Zinc sorption by different soils as affected by selective removal of carbonates and hydrous oxides. *Applied Geochemistry*, 88, 49-58.
- Asati, A., Pichhode, M., & Nikhil, K. (2016). Effect of heavy metals on plants: an overview. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 5(3), 56-66.
- Ashraf, R., & Ali, T. A. (2007). Effect of heavy metals on soil microbial community and mung beans seed germination. *Pakistan Journal of Botany*, 39(2), 629.
- Ashraf, S., Ali, Q., Zahir, Z. A., Ashraf, S., & Asghar, H. N. (2019). Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils. *Ecotoxicology and environmental safety*, 174, 714-727.
- Asri, F. Ö. & Sönmez F. (2006). Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri. *Derim*, 23(2):36-45.
- Atkins, P. & Jones, L. (1997). *Chemistry-Molecules, Matter and Change*, W. H. Freeman, New York, NY, USA, 3rd edition.
- Attanayake, C. P., Hettiarachchi, G. M., Harms, A., Presley, D. R., Martin, S. E., & Pierzynski, G. M. (2014). Field evaluations on soil plant transfer of lead from an urban garden soil. *Journal of Environmental Quality*, 43(2), 475-487.
- Attanayake, C. P., Hettiarachchi, G. M., Martin, S., & Pierzynski, G. M. (2015). Potential bioavailability of lead, arsenic, and polycyclic aromatic hydrocarbons in compost-amended urban soils. *Journal of Environmental Quality*, 44(3), 930-944.
- Avrupa Birliği Komisyonu, 1986. Council Directive of 12 June 1986 on the Protection of the Environment, and in Particular of the Soil, when Sewage Sludge Is Used in Agriculture. Brussels. 86/278/EEC.
- Awual, M. R., Khraisheh, M., Alharthi, N. H., Luqman, M., Islam, A., Karim, M. R., ... & Khaleque, M. A. (2018). Efficient detection and adsorption of cadmium (II) ions using innovative nano-composite materials. *Chemical Engineering Journal*, 343, 118-127.
- Ayandiran, T. A., Fawole, O. O., Adewoye, S. O., & Ogundiran, M. A. (2009). Bioconcentration of metals in the body muscle and gut of *Clarias gariepinus* exposed to sublethal concentrations of soap and detergent effluent. *Journal of Cell and Animal Biology*. 3(8), 113-118.
- Bailey, G. S., Williams, D. E., & Hendricks, J. D. (1996). Fish models for environmental carcinogenesis: the rainbow trout. *Environmental Health Perspectives*, 104(suppl 1), 5-21.
- Beasley, V. R., & Levenson, J. M. (2012). Principles of ecotoxicology. In *Veterinary Toxicology* (pp. 831-855). Elsevier Inc.
- Boonyapookana, B., Upatham, E. S., Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P., & Singhakaew, S. (2002). Phytoaccumulation and phytotoxicity of cadmium and chromium in duckweed *Wolffia globosa*. *International Journal of Phytoremediation*, 4(2), 87-100.
- Bouazizi, H., Jouili, H., Geitmann, A., & El Ferjani, E. (2010). Copper toxicity in expanding leaves of *Phaseolus vulgaris* L.: antioxidant enzyme response and nutrient element uptake. *Ecotoxicology and environmental safety*, 73(6), 1304-1308.
- Braz, J. (2005). Copper in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17: 145-146.
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691.
- Brown, S. L., Clausen, I., Chappell, M. A., Scheckel, K. G., Newville, M., & Hettiarachchi, G. M. (2012). High-iron biosolids compost-induced changes in lead and arsenic speciation and bioaccessibility in co-contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 41(5), 1612-1622.
- Bucher, A. S., & Schenk, M. K. (2000). Toxicity level for phytoavailable zinc in compost-peat substrates. *Scientia Horticulturae*, 83(3-4), 339-352.

- Can, H., Ozyigit, I. I., Can, M., Hocaoglu-Ozyigit, A., & Yalcin, I. E. (2021a). Multidimensional scaling of the mineral nutrient status and health risk assessment of commonly consumed fruity vegetables marketed in Kyrgyzstan. *Biological Trace Element Research*, 1-15.
- Can, H., Ozyigit, I. I., Can, M., Hocaoglu-Ozyigit, A., & Yalcin, I. E. (2021b). Environment-based impairment in mineral nutrient status and heavy metal contents of commonly consumed leafy vegetables marketed in Kyrgyzstan: a case study for health risk assessment. *Biological Trace Element Research*, 199(3), 1123-1144.
- Carnelo, L. G. L., de Miguez, S. R., & Marbán, L. (1997). Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Science of the Total Environment*, 204(3), 245-250.
- Castillo-González, J., Ojeda-Barrios, D., Hernández-Rodríguez, A., González-Franco, A. C., Robles-Hernández, L., & López-Ochoa, G. R. (2018). Zinc metalloenzymes in plants. *Interciencia*, 43(4), 242-248.
- Chalkiadaki, O., Dassenakis, M., & Lydakis-Simantiris, N. (2014). Bioconcentration of Cd and Ni in various tissues of two marine bivalves living in different habitats and exposed to heavily polluted seawater. *Chemistry and Ecology*, 30(8), 726-742.
- Chen, G. Q., Chen, Y., Zeng, G. M., Zhang, J. C., Chen, Y. N., Wang, L., & Zhang, W. J. (2010). Speciation of cadmium and changes in bacterial communities in red soil following application of cadmium-polluted compost. *Environmental engineering science*, 27(12), 1019-1026.
- Chen, Q., Zhang, X., Liu, Y., Wei, J., Shen, W., Shen, Z., & Cui, J. (2017). Hemin-mediated alleviation of zinc, lead and chromium toxicity is associated with elevated photosynthesis, antioxidative capacity; suppressed metal uptake and oxidative stress in rice seedlings. *Plant Growth Regulation*, 81(2), 253-264.
- Cline, D. J., Thorpe, C., & Schneider, J. P. (2003). Effects of As (III) binding on α -helical structure. *Journal of the American Chemical Society*, 125(10), 2923-2929.
- Csuros, M., & Csuros, C. (2016). *Environmental Sampling and Analysis for Metals*. CRC Press.
- De Jonge, M., Van de Vijver, B., Blust, R., & Bervoets, L. (2008). Responses of aquatic organisms to metal pollution in a lowland river in Flanders: a comparison of diatoms and macroinvertebrates. *Science of the Total Environment*, 407(1), 615-629.
- Dhaliwal, S. S., Singh, J., Taneja, P. K., & Mandal, A. (2020). Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(2), 1319-1333.
- Dissanayake, C. B., & Chandrajith, R. (2009). Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 37(3), 153-165.
- Dubey, S., Shri, M., Gupta, A., Rani, V., & Chakrabarty, D. (2018). Toxicity and detoxification of heavy metals during plant growth and metabolism. *Environmental Chemistry Letters*, 16(4), 1169-1192.
- Duffus, J. H. (2002). Heavy metals a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(5), 793-807.
- Edelstein, M., & Ben-Hur, M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. *Scientia Horticulturae*, 234, 431-444.
- El-Kady, A. A., & Abdel-Wahhab, M. A. (2018). Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. *Trends in Food Science & Technology*, 75, 36-45.
- Fan, Y., Li, H., Xue, Z., Zhang, Q., & Cheng, F. (2017). Accumulation characteristics and potential risk of heavy metals in soil-vegetable system under greenhouse cultivation condition in Northern China. *Ecological Engineering*, 102, 367-373.
- Fang, H., Huang, L., Wang, J., He, G., & Reible, D. (2016). Environmental assessment of heavy metal transport and transformation in the Hangzhou Bay, China. *Journal of Hazardous Materials*, 302, 447-457.

- Filiz, E., Ozyigit, I. I., Saracoglu, I. A., Uras, M. E., Sen, U., & Yalcin, B. (2019a). Abiotic stress-induced regulation of antioxidant genes in different Arabidopsis ecotypes: Microarray data evaluation. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 33(1), 128-143.
- Filiz, E., Saracoglu, I. A., Ozyigit, I. I., & Yalcin, B. (2019b). Comparative analyses of phytochelatin synthase (PCS) genes in higher plants. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 33(1), 178-194.
- Finnegan, P., & Chen, W. (2012). Arsenic toxicity: the effects on plant metabolism. *Frontiers in physiology*, 3, 182.
- Fu, J., Zhou, Q., Liu, J., Liu, W., Wang, T., Zhang, Q., & Jiang, G. (2008). High levels of heavy metals in rice (*Oryza sativa* L.) from a typical E-waste recycling area in southeast China and its potential risk to human health. *Chemosphere*, 71(7), 1269-1275.
- Fu, Z., & Xi, S. (2020). The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 30(3), 167-176.
- Garg, N., & Singla, P. (2011). Arsenic toxicity in crop plants: physiological effects and tolerance mechanisms. *Environmental Chemistry Letters*, 9(3), 303-321.
- Gawlik, B., & Bidoglio, G. (2006). Background values in European soils and sewage sludges. *Brussels: European Commission*.
- Ghori, N. H., Ghori, T., Hayat, M. Q., Imadi, S. R., Gul, A., Altay, V., & Ozturk, M. (2019). Heavy metal stress and responses in plants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(3), 1807-1828.
- Grant, C. A., & Sheppard, S. C. (2008). Fertilizer impacts on cadmium availability in agricultural soils and crops. *Human and Ecological Risk Assessment*, 14(2), 210-228.
- Gupta, N., Khan, D. K., & Santra, S. C. (2012). Heavy metal accumulation in vegetables grown in a long-term wastewater-irrigated agricultural land of tropical India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(11), 6673-6682.
- Gurrieri, J. T. (1998). Distribution of metals in water and sediment and effects on aquatic biota in the upper Stillwater River basin, Montana. *Journal of Geochemical Exploration*, 64(1-3), 83-100.
- Hanawa, T. (2019). Overview of metals and applications. In *Metals for Biomedical Devices* (pp. 3-29). Woodhead Publishing.
- Hasanuzzaman, M., Nahar, K., & Fujita, M. (2015). Arsenic toxicity in plants and possible remediation. *Soil remediation and plants: Prospects and Challenges*, 433-501.
- Hocaoglu-Ozyigit, A., & Genc, B. N. (2020). Cadmium in plants, humans and the environment. *Frontiers in Life Sciences and Related Technologies*, 1(1), 12-21.
- Hossain, M. A., Piyatida, P., da Silva, J. A. T., & Fujita, M. (2012). Molecular mechanism of heavy metal toxicity and tolerance in plants: central role of glutathione in detoxification of reactive oxygen species and methylglyoxal and in heavy metal chelation. *Journal of Botany*, 2012.
- Hu, B., Chen, S., Hu, J., Xia, F., Xu, J., Li, Y., & Shi, Z. (2017). Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. *PLoS One*, 12(2), e0172438.
- Hu, H., Han, L., Li, L., Wang, H., & Xu, T. (2021). Soil heavy metal pollution source analysis based on the land use type in Fengdong District of Xi'an, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, 193(10), 1-14.
- Hu, Y., & Cheng, H. (2016). A method for apportionment of natural and anthropogenic contributions to heavy metal loadings in the surface soils across large-scale regions. *Environmental Pollution*, 214, 400-409.
- Huang, S. H., Bing, P. E. N. G., Yang, Z. H., Chai, L. Y., & Zhou, L. C. (2009). Chromium accumulation, microorganism population and enzyme activities in soils around chromium-containing slag heap of steel alloy factory. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(1), 241-248.
- Hubner, R., Astin, K. B., & Herbert, R. J. (2010). 'Heavy metal'-time to move on from semantics to pragmatics? *Journal of Environmental Monitoring*, 12(8), 1511-1514.

- Hussain, A., Abbas, N., Arshad, F., Akram, M., Khan, Z. I., Ahmad, K., ... & Mirzaei, F. (2013). Effects of diverse doses of Lead (Pb) on different growth attributes of *Zea mays* L.. *Agricultural Sciences*, 4(5), 262-265.
- Hutton, M. (1983). Sources of cadmium in the environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 7(1), 9-24.
- Ishchenko, V. A. (2018). Environment contamination with heavy metals contained in waste. *Environmental Problems*, 3(1), 21-24.
- Islam, M. S., Proshad, R., & Ahmed, S. (2018). Ecological risk of heavy metals in sediment of an urban river in Bangladesh. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(3), 699-720.
- Jaiswal, A., Verma, A., & Jaiswal, P. (2018). Detrimental effects of heavy metals in soil, plants, and aquatic ecosystems and in humans. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 37(3).
- Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (1992). Trace elements in soils and plants. 2nd ed. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Inc.
- Kabir, M., Iqbal, M. Z., & Shafiq, M. (2009). Effects of lead on seedling growth of *Thespesia populnea* L. *Advances in Environmental Biology*, 184-191.
- Kanada Çevre Bakanlığı Konseyi. (1999). Canadian Water Quality Guidelines for the Protection of Agricultural Water Uses - Summary Table.
- Kananke, T. C., Wansapala, J., & Gunaratne, A. (2018). Estimation of bioaccumulation, translocation and distribution patterns of cadmium and lead in commonly consumed green leafy vegetables in Colombo district, Sri Lanka. *International Journal of Science and Technology*, 4(2), 93-112.
- Kanoun-Boule, M., De Albuquerque, M. B., Nabais, C., & Freitas, H. (2008). Copper as an environmental contaminant: phytotoxicity and human health implications. *Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health*, 653-678.
- Kapahi, M., & Sachdeva, S. (2019). Bioremediation options for heavy metal pollution. *Journal of Health and Pollution*, 9(24).
- Karahan, F., Ozyigit, I. I., Saracoglu, I. A., Yalcin, I. E., Ozyigit, A. H., & Ilcim, A. (2020). Heavy metal levels and mineral nutrient status in different parts of various medicinal plants collected from eastern Mediterranean region of Turkey. *Biological Trace Element Research*, 197(1), 316-329.
- Kharbech, O., Massoud, M. B., Sakouhi, L., Djebali, W., Mur, L. A. J., & Chaoui, A. (2020). Exogenous application of hydrogen sulfide reduces chromium toxicity in maize seedlings by suppressing NADPH oxidase activities and methylglyoxal accumulation. *Plant Physiology and Biochemistry*, 154, 646-656.
- Kaya, Y., Aksoy, H. M., Edbeib, M. F., Wahab, R. A., Ozyigit, I. I., Hamid, A. A. A., ... & Aslan, A. (2020). *Agrobacterium*-mediated transformation of Turkish upland rice (*Oryza sativa* L.) for Dalapon herbicide tolerance. *Indian Journal of Biotechnology*, 19, 237-243.
- Khatri, N., & Tyagi, S. (2015). Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas. *Frontiers in Life Science*, 8(1), 23-39.
- Khomiakov, D. M. (2020). Soil is an essential component of the biosphere and the global food system (Critical assessment of the situation). *Moscow University Soil Science Bulletin*, 75(4), 147-158.
- Kim, J. J., Kim, Y. S., & Kumar, V. (2019). Heavy metal toxicity: An update of chelating therapeutic strategies. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, 54, 226-231.
- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., & Mabuni, C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1-46.
- Kruger, O., Fiedler, F., Adam, C., Vogel, C., & Senz, R. (2017). Determination of chromium (VI) in primary and secondary fertilizer and their respective precursors. *Chemosphere*, 182, 48-53.
- Kumar, S., Prasad, S., Yadav, K. K., Shrivastava, M., Gupta, N., Nagar, S., ... & Malav, L. C. (2019). Hazardous heavy metals contamination of vegetables and food chain: Role of sustainable remediation approaches-A review. *Environmental Research*, 179, 108792.

- Lee, C. W., Choi, J. M., & Pak, C. H. (1996). Micronutrient toxicity in seed geranium (*Pelargonium× hortorum* Bailey). *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 121(1), 77-82.
- Li, C., Zhou, K., Qin, W., Tian, C., Qi, M., Yan, X., & Han, W. (2019). A review on heavy metals contamination in soil: effects, sources, and remediation techniques. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 28(4), 380-394.
- Malar, S., Sahi, S. V., Favas, P. J., & Venkatachalam, P. (2015). Mercury heavy-metal-induced physiochemical changes and genotoxic alterations in water hyacinths [*Eichhornia crassipes* (Mart.)]. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(6), 4597-4608.
- Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(4), 1495-1521.
- Martinez-Finley, E. J., & Aschner, M. (2014). Recent advances in mercury research. *Current Environmental Health Reports* 1: 163-171.
- Meharg, A. A., & Hartley-Whitaker, J. (2002). Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154(1), 29-43.
- Merian, E. (1984). Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 8(1): 9–38.
- Messer, R. L., Lockwood, P. E., Tseng, W. Y., Edwards, K., Shaw, M., Caughman, G. B., ... & Wataha, J. C. (2005). Mercury (II) alters mitochondrial activity of monocytes at sublethal doses via oxidative stress mechanisms. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 75(2), 257-263.
- Ministério do Ambiente. (1998). Decreto-Lei n.o 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República - I Série-A N.o 176.
- Mishra, S., Bharagava, R. N., More, N., Yadav, A., Zainith, S., Mani, S., & Chowdhary, P. (2019). Heavy metal contamination: an alarming threat to environment and human health. In *Environmental Biotechnology: For Sustainable Future* (pp. 103-125). Springer, Singapore.
- Miteva, E., & Merakchiyska, M. (2002). Response of chloroplasts and photosynthetic mechanism of bean plants to excess arsenic in soil. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 8(2): 151-156.
- Morkunas, I., Woźniak, A., Mai, V. C., Rucińska-Sobkowiak, R., & Jeandet, P. (2018). The role of heavy metals in plant response to biotic stress. *Molecules*, 23(9), 2320.
- Mortvedt, J. J. (1996). Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. In *Fertilizers and Environment* (pp. 5-11). Springer, Dordrecht.
- Muchuweti, M., Birkett, J. W., Chinyanga, E., Zvauya, R., Scrimshaw, M. D., & Lester, J. N. (2006). Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: implications for human health. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 112(1), 41-48.
- Muradoglu, F., Gundogdu, M., Ercisli, S., Encu, T., Balta, F., Jaafar, H. Z., & Zia-UI-Haq, M. (2015). Cadmium toxicity affects chlorophyll a and b content, antioxidant enzyme activities and mineral nutrient accumulation in strawberry. *Biological Research*, 48, 1-7.
- Muthusarayanan, S., Sivarajasekar, N., Vivek, J. S., Paramasivan, T., Naushad, M., Prakashmaran, J., ... & Al-Duaij, O. K. (2018). Phytoremediation of heavy metals: mechanisms, methods and enhancements. *Environmental Chemistry Letters*, 16(4), 1339-1359.
- Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., & Sreekanth, T. V. M. (2010). Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199-216.
- Nassouhi, D., Ergönül, M. B., Fikirdeşici, Ş., Karacakaya, P., & Atasağun, S. (2018). Ağır metal kirliliğinin biyoremediasyonunda sucul makrofitlerin kullanımı. *Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi*, 14(2), 148-165.

- Osma, E., Ozyigit, I. I., Demir, G., & Yasar, U. (2014). Assessment of some heavy metals in wild type and cultivated purslane (*Portulaca oleracea* L.) and soils in Istanbul, Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin*, 23(9), 2181-2189.
- Osma, E., Ozyigit, I. I., Leblebici, Z., Demir, G., & Serin, M. (2012). Determination of heavy metal concentrations in tomato (*Lycopersicon esculentum* Miller) grown in different station types. *Romanian Biotechnological Letters*, 17(1), 6963.
- Ozturk, A., Yarci, C., & Ozyigit, I. I. (2017). Assessment of heavy metal pollution in Istanbul using plant (*Celtis australis* L.) and soil assays. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 31(5), 948-954.
- Ozyigit I. I., Dogan, I. (2014). Plant-Microbe Interactions in Phytoremediation, K. Rehman Hakeem et al. (Eds.), *Soil Remediation and Plants-Prospects & Challenges*, 255-285, Elsevier B.V. Amsterdam.
- Ozyigit, I. I., Dogan, I., Igdelioglu, S., Filiz, E., Karadeniz, S., & Uzunova, Z. (2016). Screening of damage induced by lead (Pb) in rye (*Secale cereale* L.)—a genetic and physiological approach. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 30(3), 489-496.
- Ozyigit, I. I., Yalcin, B., Turan, S., Saracoglu, I. A., Karadeniz, S., Yalcin, I. E., & Demir, G. (2018). Investigation of heavy metal level and mineral nutrient status in widely used medicinal plants' leaves in Turkey: Insights into health implications. *Biological Trace Element Research*, 182(2), 387-406.
- Ozyigit, I. I., Can, H., & Dogan, I. (2021a). Phytoremediation using genetically engineered plants to remove metals: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1), 669-698.
- Ozyigit, I. I., Arda, L., Yalcin, B., Yalcin, I. E., Ucar, B., & Hocaoglu-Ozyigit, A. (2021b). *Lemna minor*, a hyperaccumulator shows elevated levels of Cd accumulation and genomic template stability in binary application of Cd and Ni: a physiological and genetic approach. *International Journal of Phytoremediation*, (23)12, 1255-1269.
- Ozyigit I. I., Abakirova, A., Hocaoglu-Ozyigit, A., Kurmanbekova, G., Chekirov, K., Yalcin, B., & Yalcin, I. E. (2021c). Cadmium stress in barley seedlings: Accumulation, growth, anatomy and physiology. *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 4(2), 186-205.
- Ozyigit, I. I., Baktibekova, D., Hocaoglu-Ozyigit, A., Kurmanbekova, G., Chekirov, K., & Yalcin, I. E. (2021d). The effects of cadmium on growth, some anatomical and physiological parameters of wheat (*Triticum aestivum* L.). *International Journal of Life Sciences and Biotechnology*, 4(2), 217-235.
- Ozyigit, I. I., Dogan, I., Karadeniz, S., Severoglu, Z., Demir, G., Yalcin, I. E., & Yarci, C. (2021e). Mineral nutrient compositions of field-grown weed and maize (*Zea mays* L.) plants in terms of competition. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 58(1): 115-123.
- Patra, M., Bhowmik, N., Bandopadhyay, B., & Sharma, A. (2004). Comparison of mercury, lead and arsenic with respect to genotoxic effects on plant systems and the development of genetic tolerance. *Environmental and Experimental Botany*, 52(3), 199-223.
- Peng, K., Luo, C., Lou, L., Li, X., & Shen, Z. (2008). Bioaccumulation of heavy metals by the aquatic plants *Potamogeton pectinatus* L. and *Potamogeton malaianus* Miq. and their potential use for contamination indicators and in wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 392(1), 22-29.
- Pescod, M. B. (1992). Wastewater Treatment and Use in Agriculture - FAO Irrigation and Drainage Paper 47. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Pratish, A., Kumar, A., & Hu, Z. (2018). Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. *International Microbiology*, 21(3), 97-106.
- Qayyum, S., Khan, I., Meng, K., Zhao, Y., & Peng, C. (2020). A review on remediation technologies for heavy metals contaminated soil. *Central Asian Journal of Environmental Science and Technology Innovation*, 1(1), 21-29.
- Rai, P. K., Lee, S. S., Zhang, M., Tsang, Y. F., & Kim, K. H. (2019). Heavy metals in food crops: Health risks, fate, mechanisms, and management. *Environment International*, 125, 365-385.

- Rajaei, G., Mansouri, B., Jahantigh, H., & Hamidian, A. H. (2012). Metal concentrations in the water of Chah nimeh reservoirs in Zabol, Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(3), 495-500.
- Ramadan, D., Cline, D. J., Bai, S., Thorpe, C., & Schneider, J. P. (2007). Effects of As (III) binding on β -hairpin structure. *Journal of the American Chemical Society*, 129(10), 2981-2988.
- Rascio, N., & Navariizzo, F. (2011). Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it, and what makes them so interesting. *Plant Science*, 18, 169-181.
- Reddy, A. M., Kumar, S. G., Jyothsnakumari, G., Thimmanaik, S., & Sudhakar, C. (2005). Lead induced changes in antioxidant metabolism of horsegram (*Macrotyloma uniflorum* (Lam.) Verdc.) and bengalgram (*Cicer arietinum* L.). *Chemosphere*, 60(1), 97-104.
- Rezania, S., Taib, S. M., Din, M. F. M., Dahalan, F. A., & Kamyab, H. (2016). Comprehensive review on phytotechnology: heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 318, 587-599.
- Rock, B., Suriyan, J., Vijay, B., Thalha, N., Elango, S., & Rajajeyakumar, M. (2017). Organic food and health: a systematic review. *Journal of Community Medicine and Health Education*, 7, 2161-2711.
- Sall, M. L., Diaw, A. K. D., Ngingue-Sall, D., Efremova Aaron, S., & Aaron, J. J. (2020). Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 29927-29942.
- Seven, T., Darende, B. N., & Sevda, O. C. A. K. (2018). Hava ve toprakta ağır metal kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91-103.
- Shahid, M., Khalid, S., Abbas, G., Shahid, N., Nadeem, M., Sabir, M., ... & Dumat, C. (2015). Heavy metal stress and crop productivity. In *Crop Production and Global Environmental Issues* (pp. 1-25). Springer, Cham.
- Shanker, A. K., Djanaguiraman, M., Pathmanabhan, G., Sudhagar, R., & Avudainayagam, S. (2003). Uptake and phytoaccumulation of chromium by selected tree species. In (Eds.) V. P. Singh, R. N. Yadava. *Wastewater Treatment and Waste Management: Proceedings of the International*. (pp: 9-13) Allied Publishers. India.
- Sharma, A., Kapoor, D., Wang, J., Shahzad, B., Kumar, V., Bali, A. S., ... & Yan, D. (2020). Chromium bioaccumulation and its impacts on plants: an overview. *Plants*, 9(1), 100.
- Shifaw, E. (2018). Review of heavy metals pollution in China in agricultural and urban soils. *Journal of Health and Pollution*, 8(18).
- Singh, N., Kumar, D., & Sahu, A. (2007). Arsenic in the environment: Effects on human health and possible prevention. *Journal of Environmental Biology*, 28(2), 359-365.
- Smith, D. R., & Nordberg, M. (2015). General chemistry, sampling, analytical methods, and speciation. In *Handbook on the Toxicology of Metals* (pp. 15-44). Academic Press.
- Speir, T. W., Kettlesb, H. A. (1999). Percivalc HJ, Parshotam A. Is soil acidification the cause of biochemical responses when soils are amended with heavy metal salts? *Soil Biology and Biochemistry*, 31: 1953-1961.
- Sumiahadi, A., & Acar, R. (2018). A review of phytoremediation technology: heavy metals uptake by plants. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 142, No. 1, p. 012023). IOP Publishing.
- Szynkowska, M.I., Pawlaczyk, A., Maćkiewicz, E. (2018). Bioaccumulation and biomagnification of trace elements in the environment. In: Chojnacka, K., Saeid, A. (Eds.), *Recent Advances in Trace Elements*. John Wiley & Sons Ltd, New Jersey, pp. 251-276.
- Tchounwou, P. B., Patlolla, A. K., & Centeno, J. A. (2003). Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure-a critical review. *Toxicologic Pathology*, 31(6), 575-588.
- Tian, H. Z., Lu, L., Hao, J. M., Gao, J. J., Cheng, K., Liu, K. Y., ... & Zhu, C. Y. (2013). A review of key hazardous trace elements in Chinese coals: abundance, occurrence, behavior during coal combustion and their environmental impacts. *Energy & fuels*, 27(2), 601-614.

- Toth, G., Hermann, T., Da Silva, M. R., & Montanarella, L. (2016). Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. *Environment International*, 88, 299-309.
- Turan, O., Ozdemir, H., & Demir, G. (2020). Deposition of heavy metals on coniferous tree leaves and soils near heavy urban traffic. *Frontiers in Life Sciences and Related Technologies*, 1(1), 35-41.
- Turksoy, R., Terzioglu, G., Yalcin, I. E., Turksoy Terzioglu, O., & Demir, G. (2021). Removal of heavy metals from textile industry wastewater. *Frontiers in Life Sciences and Related Technologies*, 2(2), 44-50
- Vajpayee, P., Rai, U. N., Ali, M. B., Tripathi, R. D., Yadav, V., Sinha, S., & Singh, S. N. (2001). Chromium-induced physiologic changes in *Vallisneria spiralis* L. and its role in phytoremediation of tannery effluent. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(2), 246.
- Van der Ent, A., Alan J. M., Baker, R. D., Reeves, A. Joseph Pollard, and Henk Schat (2013). Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction. *Plant and Soil*, 362(1), 319-334.
- Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *Journal of Molecular Liquids*, 290, 111197.
- Vareda, J. P., Valente, A. J., & Durães, L. (2019). Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. *Journal of Environmental Management*, 246, 101-118.
- Verma, S., & Dubey, R. S. (2003). Lead toxicity induces lipid peroxidation and alters the activities of antioxidant enzymes in growing rice plants. *Plant Science*, 164(4), 645-655.
- Versieren, L., Evers, S., AbdElgawad, H., Asard, H., & Smolders, E. (2017). Mixture toxicity of copper, cadmium, and zinc to barley seedlings is not explained by antioxidant and oxidative stress biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(1), 220-230.
- Wang, D., Dang, Z., Feng, H., & Wang, R. (2015). Distribution of anthropogenic cadmium and arsenic in arable land soils of Hainan, China. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(3-4), 402-408.
- Wang, J., Feng, X., Anderson, C. W., Xing, Y., & Shang, L. (2012). Remediation of mercury contaminated sites—a review. *Journal of Hazardous Materials*, 221, 1-18.
- Wang, Y., Shi, J., Wang, H., Lin, Q., Chen, X., & Chen, Y. (2007). The influence of soil heavy metals pollution on soil microbial biomass, enzyme activity, and community composition near a copper smelter. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67(1), 75-81.
- Woo, S., Yum, S., Park, H. S., Lee, T. K., & Ryu, J. C. (2009). Effects of heavy metals on antioxidants and stress-responsive gene expression in Javanese medaka (*Oryzias javanicus*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 149(3), 289-299.
- Xu, L., Lu, A., Wang, J., Ma, Z., Pan, L., Feng, X., & Luan, Y. (2015). Accumulation status, sources and phytoavailability of metals in greenhouse vegetable production systems in Beijing, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 122, 214-220.
- Yadav, S. K. (2010). Heavy metals toxicity in plants: an overview on the role of glutathione and phytochelatins in heavy metal stress tolerance of plants. *South African Journal of Botany*, 76(2), 167-179.
- Yadav, K. K., Gupta, N., Kumar, V., & Singh, J. K. (2017). Bioremediation of heavy metals from contaminated sites using potential species: a review. *Indian Journal of Environmental Protection*, 37(1), 65.
- Yadav, M., & Kumar, D. (2021). Parameters of Soil Chemistry. *Applied Soil Chemistry*, 197-214.
- Yalcin, E., Ozyigit, I. I., Dogan, I., Demir, G., & Yarci, C. (2020). Using the Turkish red pine tree to monitor heavy metal pollution. *Polish Journal of Environmental Studies*, 29(5): 3881-3889.
- Yan-Li, L. I. U., & Ying, X. U. (2012). Absorption and metabolism mechanisms of inorganic arsenic in plants: A review. *Yingyong Shengtai Xuebao*, 23(3), 842-848.
- Yan, A., Wang, Y., Tan, S. N., Mohd Yusof, M. L., Ghosh, S., & Chen, Z. (2020). Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land. *Frontiers in Plant Science*, 11, 359.

- Yao, H., Xu, J., & Huang, C. (2003). Substrate utilization pattern, biomass and activity of microbial communities in a sequence of heavy metal-polluted paddy soils. *Geoderma*, 115(1-2), 139-148.
- Yerli, C., Çakmakçı, T., Sahin, U., & Tüfenkçi, Ş. (2020). Ağır metallerin toprak, bitki, su ve insan sağlığına etkileri. *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, 9(Özel Sayı), 103-114.
- Yildiztekin, M., Ulusoy, H., & Tuna, A. L. (2019). Ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde fitoremediasyon yöntemi: tıbbi ve aromatik bitkilerin uygunluğu. *SETSCI Conference Proceedings 4* (6), 477-480.
- Yilmaz, N., Ozyigit, I. I., Demir, H., & Yalcin, I. E. (2015). Determination of phytoplankton density, some nutrients and heavy metals in the surface water of Riva Stream; one of the water resources of Istanbul, Turkey. *Desalination and Water Treatment*, 55(3), 810-820.
- Yilmaz, N., Ozyigit, I. I., Demir, H., & Yalcin, I. E. (2021a). Assessment on phytoplankton composition and heavy metal pollution in a drinking water resource: Lake Terkos (Istanbul, Turkey). *Desalination and Water Treatment*, 225: 265-274.
- Yilmaz, N., Ozyigit, I. Dogan, I. I., Demir, G., & Yalcin, I. E. (2021b). A case study performed in Küçükçekmece Lagoon channel/Istanbul, Turkey: how the heavy metal contamination and the seasonal variations on phytoplankton composition influence water quality. *Desalination and Water Treatment*, 239: 126-136.
- Yli-Pirilä, T., Huttunen, K., Nevalainen, A., Seuri, M., & Hirvonen, M. R. (2007). Effects of co-culture of amoebae with indoor microbes on their cytotoxic and proinflammatory potential. *Environmental Toxicology: An International Journal*, 22(4), 357-367.
- Zeid, I. M. (2001). Responses of *Phaseolus vulgaris* chromium and cobalt treatments. *Biologia Plantarum*, 44(1), 111-115.
- Zengin, F. K., & Munzuroglu, O. (2005). Effects of some heavy metals on content of chlorophyll, proline and some antioxidant chemicals in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings. *Acta Biologica Cracoviensia Series Botanica*, 47(2), 157-164.
- Zhang, W., Chen, H., Ding, Y., Xiang, Q., Zhao, J., Feng, W., & Yang, L. (2020). Effect of chromium citrate on the mechanism of glucose transport and insulin resistance in Buffalo rat liver cells. *Indian Journal of Pharmacology*, 52(1), 31-38.
- Zhou, Z. S., Huang, S. Q., Guo, K., Mehta, S. K., Zhang, P. C., & Yang, Z. M. (2007). Metabolic adaptations to mercury-induced oxidative stress in roots of *Medicago sativa* L. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101(1), 1-9.
- Zhuang, P., Li, Z. A., McBride, M. B., Zou, B., & Wang, G. (2013). Health risk assessment for consumption of fish originating from ponds near Dabaoshan mine, South China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(8), 5844-5854.
- Zou, B., Jiang, X., Duan, X., Zhao, X., Zhang, J., Tang, J., & Sun, G. (2017). An integrated hg scheme identifying areas for soil remediation and primary heavy metal contributors: A risk perspective. *Scientific Reports*, 7(1), 1-11.