

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**



BARAJ SEDİMENTLERİNİN KİMYASAL ANALİZİ

Yüksek Lisans Tezi

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU

Danışman
Prof. Dr. Ahmet UYANIK

Bu çalışma Ondokuz Mayıs Üniversitesi tarafından PYO.FEN.1904.20.007 proje numarası ile desteklenmiştir.

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU tarafından, **Prof. Dr. Ahmet UYANIK** danışmanlığında hazırlanan “**BARAJ SEDİMENTLERİNİN KİMYASAL ANALİZİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 10.5.2022 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ana Bilim Dalı	☐ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ali BOLAT
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

... / ... / 20...

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : BARAJ SEDİMENTLERİNİN KİMYASAL ANALİZİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 14.12.2022 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 5

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

... / ... / 20...

Prof. Dr. Ahmet UYANIK

ÖZET

BARAJ SEDİMENTLERİNİN KİMYASAL ANALİZİ

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Ocak/2023
Danışman: Prof. Dr. Ahmet UYANIK

Barajların etkin hizmet ömürleri, sedimentlerin baraj havzasında ve savak kapaklarında birikmesi sonucunda, barajların su tutma kapasitelerinin azalması ve kapaklarının tıkanmasıyla son bulur. Savaklarda biriken sedimentlerin temizlenmesi yoluyla barajların ömrünü uzatmak mümkündür, ancak bu işlem maliyetlidir ve lojistik sorunlar içermektedir. Baraj savaklarında biriken sedimentlerin tarımda doğrudan veya toprak katkı maddesi olarak kullanımının mümkün olup olmadığının araştırılması bu çalışmanın esas hedefidir. Bu amaçla çalışmada baraj sedimentlerinin organik madde ve ağır metal içerikleri detaylı olarak araştırılmış, pH, iletkenlik ve nem tutma vb. yetenekleri belirlenmiştir. Baraj sedimentlerinin tarımda toprak veya toprak katkı maddesi olarak kullanılmaya uygun bulunması durumunda, hem alındıkları barajların ömrü uzayacak, hem de tarım sektörüne alternatif bir katkı maddesi kaynağı kazandırılacaktır. Sedimentlerin organik madde analizleri gravimetrik yöntemlerle, C, H ve N içerikleri elementel analiz cihazıyla, humik asit ve fulvik asit analizleri ise alkali ekstraksiyon metoduyla gerçekleştirilmiştir. Ağır metal analizleri için örnekler mikrodalga destekli yaş yakma yöntemiyle çözünürleştirilmiş, metal derişimleri ise ICP-OES tekniğı kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçların değerlendirilmesinde istatistiksel yöntemler %95 güven seviyesinde kullanılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Baraj sedimentleri, Humik asit, Fulvik asit, Ağır metal analizi, ICP-OES, FTIR

ABSTRACT

CHEMICAL ANALYSIS OF DAM SEDIMENTS

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Chemistry

Master, January/2023

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet UYANIK

The effective service life of the dams ends with the accumulation of sediments on the dam reservoir and sluice gates, causing the decrease in the water holding capacity and the clogging of the gates. It may be possible to extend the service life of the dam by cleaning the sediments accumulated in the weirs, but this process is costly and involves logistical problems. The main aim of this study is to investigate whether if it is possible to use the sediments accumulated in the dam reservoir directly or as a soil additive in agriculture. For this purpose, organic matter and heavy metal contents of sediments collected from various dams were investigated in detail and pH, conductivity and moisture retention *etc.* abilities are determined. If the sediments under investigation are found suitable for use as soil or soil additive in agriculture, the life of the dams will be extended, and an alternative source of additives will be provided to the agricultural sector. Organic matter analyzes of the sediments were carried out by gravimetric methods, C, H and N contents were found by using elemental analyzer, humic acid and fulvic acid analysis were done by the alkali extraction method. For heavy metal analysis, samples were solubilized by microwave assisted wet burning method, and metal concentrations were determined by employing an ICP-OES method. Statistical methods were used to evaluate the results at 95% confidence level.

Keywords: Dam Sediment, Humic acid, Fulvic acid, Heavy metal analysis, ICP-OES, FTIR

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yüksek lisans çalışmamın her aşamasında yanımda olan, maddi ve manevi hiçbir desteği esirgemeyen, hayata dair ve akademik tavsiyeleriyle beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ahmet UYANIK'a en derin saygılarımla kalpten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Barajlardan örnek alınmasını mümkün kılan ekipmanı sağlayan sayın Prof. Dr. Savaş YILMAZ'a

Ağır metal analizinde ICP-OES cihazlarını kullanmamıza olanak tanıyan Toros Tarım Samsun Üretim Tesisi'ne ve değerli vakitlerini ayırarak analizlerde bana destek olan firma çalışanları sayın Cevat ÖZGÖREN ve sayın Bülent ÜSTÜN'e,

Örneklerimin elementel analizini gerçekleştirmek için değerli vaktini ayıran sayın Öğr. Gör. Dr. Murat GÜNEY'e,

Tez çalışmam boyunca benden maddi-manevi desteklerini esirgemeyen değerli iş arkadaşlarım sayın Öğr. Gör. Dr. Seyhan ÖZTÜRK, Dr. Öğr. Üyesi Seher MERAL, Arş. Gör. Dr. Taşkın BASILI, Arş. Gör. Elif KAYMAZLAR, Arş. Gör. Onur Erman DOĞAN, Arş. Gör. Serbay Şafak GÖKÇİMEN ve değerli arkadaşlarım Mehmet TOKA, Arş. Gör. Erdi Can AYTAZ ve Dr. Alper DURMAZ'a

Eğitim hayatım boyunca bana değer katan, emekleri ile bu günlere gelmemi sağlayan tüm öğretmenlerime

Çalışmalarımı yürütebilmem için gerekli ortamı sağlayan kimya bölüm başkanlığına, öğretim üyelerine, uzmanlarına ve çalışanlarına,

Hayatım boyunca bana gösterdikleri anlayış, verdikleri maddi ve manevi destek ile yetişmemde en büyük katkıyı sağlayan annem Nalan KAHYAOĞLU ve babam Süleyman KAHYAOĞLU'na

Her zaman benim yanımda olan, akademik çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayışla destek olan sevgili eşim Naciye KAHYAOĞLU'na en içten dileklerimle teşekkür ederim.

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLOLAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. TOPRAK	4
2.1. Toprak çeşitleri	4
2.2. Gübreler	5
3. BİTKİ BESİN MADDELERİ	9
3.1. Makro Besin Mineralleri	9
3.2. Mikro Besin Mineralleri	9
3.3. Humik Asitler	10
3.4. Fulvik Asitler	13
3.5. Tarımda Humik ve Fulvik Asitler	15
4. BARAJLAR	16
5. TOPRAK ANALİZLERİ	20
5.1. Ağır Metal Analizleri	20
5.1.1. Mikrodalga destekli yaş yakma yöntemi ile çözünürleştirme	23
5.1.2. FAAS Metodu ile Ağır Metal Analizi	24
5.1.3. ICP-OES Metodu ile Ağır Metal Analizi	25
5.2. Toplam Organik Madde Analizi	28
5.2.1. Düzeltilmiş Walkley-Black yöntemi	28
5.2.2. Ağırlık azalması yöntemi	28
5.2.3. Enstrümental yöntemler	29
5.3. Alkali Ekstraksiyon Yöntemi ile Humik ve Fulvik Asit Analizi	30
5.4. pH ve İletkenlik	31
5.5. Su tutma kapasitesi	33
6. MATERYAL-METOT	34
6.1. Çalışma Alanı	34
6.2. Kullanılan Ekipman ve Cihazlar	36
6.3. Örneklerin Alınması	37
6.4. Örneklerin Kurutması	38
6.5. Kullanılan Kimyasal Maddeler	39
6.6. Toplam Organik Madde	40
6.7. Toplam Organik Karbon, Azot ve Hidrojen Analizi	40
6.8. Ağır Metal Analizi	41
6.8.1. Örneklerin Çözünürleştirilmesi	41
6.8.2. Örneklerin Analizi	42
6.9. Humik Asit ve Fulvik Asit Analizi	43
6.10. Alkali Ekstraksiyonuna Yapılan Modifikasyonun Kontrolü	44
6.10.1. FAAS Yöntemi ile Fe ve Zn Analizi	44

6.10.2. HA ve FA Safsızlık Miktarının Belirlenmesi	45
6.11. pH, İletkenlik ve Nem Analizi	45
6.12. UV Analizi	46
6.13. FTIR Analizi.....	46
6.14. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler.....	46
7. BULGULAR VE SONUÇLAR.....	48
7.1. Kurutma ve Isıl İşlemler.....	48
7.2. Toplam Organik Madde, C, H, N, C/N, HA ve FA.....	48
7.3. Modifiye Alkali Ekstraksiyonunun Geçerliliği	53
7.3.1. Fe-Zn Analizleri.....	53
7.3.2. Ağırlık Azalması Yöntemiyle Safsızlık Miktarı Tespiti.....	56
7.4. Ağır Metal Analizleri	56
7.5. pH, İletkenlik ve Nem Analizi.....	63
7.6. HA ve FA Örneklerinin Karakterizasyonu.....	64
7.6.1. FTIR Karakterizasyonu	65
7.6.2. UV-Görünür Bölge Karakterizasyonu	72
8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR	79
ÖZ GEÇMİŞ.....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR

FA	: Fulvik Asit
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GB	: Görünür Bölge
HA	: Humik Asit
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
LOD	: Gözlemlenebilirlik sınırı
OM	: Organik Madde
TOC	: Toplam Organik Karbon Analiz Cihazı
UV	: Morötesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Humik asitlerin genel oluşum mekanizmaları	11
Şekil 3.2 Fenol, kinon ve karboksil grubu yapıları	12
Şekil 3.3 Humik asit monomerinin tahmini bir modeli.....	13
Şekil 3.4 Humik maddelerin oluşum şeması ve sınıflandırılması.....	14
Şekil 3.5 Fulvik asit monomerinin tahmini yapısal modeliz.....	14
Şekil 4.1 Türkiye geneli önemli barajlar.....	17
Şekil 4.2 Boş ve sedimentle dolmuş baraj savağının şematik gösterimi.....	18
Şekil 5.1 Laboratuvar tipi mikrodalga cihazlarının şematik gösterimi	24
Şekil 5.2 ICP-OES cihazının şematik gösterimi	27
Şekil 5.3 TOC analiz cihazı çalışma şeması	29
Şekil 5.4 Alkali ekstraksiyon metodu ile humik madde analiz şeması	30
Şekil 5.5 Humik materyallere ait literatürden FTIR spektrumları	31
Şekil 6.1 Türkiye üzerinde örnek alınan bölgeler	34
Şekil 6.2 Örnek alınan baraj gölleri	35
Şekil 6.3 Ekman sediment kepçesi.....	37
Şekil 6.4 Modifiye edilen mikrodalga destekli yaş yakma düzeneği.....	42
Şekil 7.1 Kurutma ve ısıtma işlem uygulanan örneğin FTIR spektrumları	48
Şekil 7.2 Örneklerin sahip olduğu organik bileşenlerin dağılımını gösteren sütun grafiği.....	50
Şekil 7.3 Örneklerdeki C/N oranına karşılık değişen %FA içerikleri.....	50
Şekil 7.4 Örneklerdeki C/N oranına karşılık değişen %HA içerikleri	51
Şekil 7.5 Örneklerdeki %N içeriğine karşılık değişen %FA içerikleri	51
Şekil 7.6 Örneklerdeki %C içeriğine karşılık değişen %HA içerikleri.....	52
Şekil 7.7 FAAS tekniğiyle Fe analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği.....	54
Şekil 7.8 FAAS tekniğiyle Zn analizinde kullanılan kalibrasyon grafiği.	54
Şekil 7.9 ICP-OES tekniğiyle As analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	57
Şekil 7.10 ICP-OES tekniğiyle Cd analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	57
Şekil 7.11 ICP-OES tekniğiyle Co analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	58
Şekil 7.12 ICP-OES tekniğiyle Cr analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	58
Şekil 7.13 ICP-OES tekniğiyle Cu analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	59
Şekil 7.14 ICP-OES tekniğiyle Fe analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.....	59
Şekil 7.15 ICP-OES tekniğiyle Mn analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	60
Şekil 7.16 ICP-OES tekniğiyle Ni analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.....	60
Şekil 7.17 ICP-OES tekniğiyle Pb analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.....	61
Şekil 7.18 ICP-OES tekniğiyle Zn analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.	61
Şekil 7.19 Örneklerin her adımda kaybettikleri su derişimini gösteren sütun grafiği.....	64

Şekil 7.20 A1 örneğinden elde edilen HA – FA için FTIR spektrumları.....	65
Şekil 7.21 A2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	66
Şekil 7.22 O1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	66
Şekil 7.23 O2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	67
Şekil 7.24 L1 örneğinden elde edilen HA – FA için FTIR spektrumları	67
Şekil 7.25 L2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları.....	68
Şekil 7.26 D1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	68
Şekil 7.27 D2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	69
Şekil 7.28 Y1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	69
Şekil 7.29 Y2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları	70
Şekil 7.30 N1, N2, S1 ve S2'den elde edilen HA katılarının FTIR spektrumları.	70
Şekil 7.31 Örneklerin UV spektrumları	73
Şekil 7.32 Örneklerin UV spektrumları	73

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Gübrelerde izin verilen ağır metal sınır değerleri.....	6
Tablo 2.2 Yayınlanan yönetmelikte sınıflandırılan gübreler ve toprak düzenleyiciler.....	7
Tablo 2.3 Yayınlanan yönetmelikte belirtilen bazı gübre ve toprak düzenleyiciler ve aranan bazı kriterler	8
Tablo 3.1 Makro besin elementlerinin kuru bitki ağırlığı üzerinden yüzdeleri	9
Tablo 3.2 Mikro besin elementlerinin kuru bitki ağırlığı üzerinden derişimleri.....	10
Tablo 3.3 Humik asitlerin kullanım alanları	12
Tablo 5.1 İki farklı sisteme göre pH değerlerine göre toprak sınıflandırması	32
Tablo 5.2 Farklı tekstürlü topraklarda 1:1 toprak-su ekstraktında belirlenen EC ile tuzluluk sınıfları arasındaki ilişki	32
Tablo 6.1 Çalışmalarda kullanılan enstrüman ve ekipman listesi.....	37
Tablo 6.2 Sediment örneklerinin koordinat bilgileri.....	38
Tablo 6.3 Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin listesi.....	40
Tablo 6.4. FAAS yöntemi için hazırlanan standart çözelti derişimleri.....	45
Tablo 7.1 Sediment örneklerinde yapılan organik madde analizlerinin sonuçları.....	49
Tablo 7.2 FAAS analizi sonucu örneklerde bulunan Fe ve Zn derişimleri.....	55
Tablo 7.3 HA ve FA numunelerinde tespit edilen safsızlık yüzdeleri	56
Tablo 7.4 Örneklerde Hesaplanan As, Cd, Co, Cr, Cu metalleri derişimi	62
Tablo 7.5 Örneklerde Hesaplanan Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metalleri derişimi.....	62
Tablo 7.6 Örneklerin pH ve iletkenlik ölçüm sonuçları.....	63
Tablo 7.7 Örneklerin her adımda kaybettikleri su yüzdeleri.....	64
Tablo 7.8 FTIR spektrumlarında gözlenen piklerin temsil ettiği fonksiyonel gruplar.....	71

1. GİRİŞ

Günümüzde çok yüksek bir hızla artış gösteren insan nüfusu, tarih boyunca bu kadar hızlı bir artış eğiliminde hiç olmamıştır. Avcı-toplayıcı toplumların ilk çağlardaki nüfuslarına bakıldığında, nüfusların toplu bir artıştan veya azalıştan daha çok, bölgesel artış ve azalmalar şeklinde ortaya çıktığı görülmektedir. Sosyal işbirliğini ve iş dağılımını başarılı bir şekilde gerçekleştiren toplumlarda nüfus yoğunluğunun zamanla arttığı gözlenirken, birlikte yaşama ve paylaşma olgusunu gerçekleştiremeyen toplumlarda nüfusun da hızla azaldığı ortaya çıkmaktadır. (Robinson et al., 2019).

Arkeolojik kalıntılar ve fosillerden elde edilen kanıtlar, insan nüfusunun son 40-50 bin yıldır sürekli artma (yayılma) eğiliminde olduğunu göstermektedir. Ancak bulgulara göre tarihte ilk önemli nüfus patlamasına yaklaşık 12 bin yıl kadar önce rastlanmıştır. İnsan, yaklaşık 12 bin yıl önce yerleşik bir yaşam kurma ve dünyayı şekillendirme yolunda en önemli adımlardan birini atarak tarımı geliştirmiştir. Bu gelişme, yaşam mücadelesindeki doğal seçilime ilk önemli müdahale olup, gözlenen ilk tarihi nüfus patlamasıyla sonuçlanmıştır. (Wall - Przeworski, 2000)

Açlık, günümüzde bile dünyanın en azılı katilidir ve 2006 verilerine göre 5 yaşından küçük çocuklar arasındaki yıllık 10,9 milyon ölümün en önemli nedenlerinden birisidir (“A Global Famine,” 2006). Dünyada uzun zamandır süregelen çeşitli iklimsel nedenlerin ve endüstriyel gelişme ve etkileşimlerinin bir sonucu olarak gıda yetersizliği ve buna bağlı açlık tehlikesi ortaya çıkmıştır. Günümüzde yetersiz beslenme ve sürdürülebilir gıda teminindeki belirsizlikler 2 milyardan fazla insanın yüzleştiği büyük bir tehlike olarak karşımıza çıkmaktadır. Küresel gıda üretim hızı, artan küresel talebi karşılamakta oldukça yetersiz kalmaktadır. Tahminlere göre, 2050 yılında mevcut üretimin artan gıda talebini karşılamakta yeterli olmayacağı ve büyük bir gıda kıtlığı yaşanacağı öngörülmektedir (Salomon - Cavagnaro, 2022).

Tarım ve tarımsal ürünler sektörü, günümüz dünyasındaki en önemli ekonomik sektörlerin başında gelmektedir. Çevre ve iklim üzerinde belirleyici etkisi olan en önemli şey tarımdır. Tarımsal faaliyetler ve tarımsal ürünler de günümüz toplumlarının başlıca beslenme kaynağını oluşturan en temel sektördür. Hayvancılık sektörü bile tarıma bağlıdır. Bu nedenle, toplumların temel geçimleri ve sürdürülebilir yaşamları tarım ürünlerinin üretimi, ticareti ve tüketimi üzerinden şekillenmektedir. Tarım ürünlerine olan sürekli yüksek talep, tarımsal ürünlerin veriminin artırılması

abalarına da neden olmaktadır. Tarımsal verimi arttırma amacıyla kullanılan kimyasal gübreler, tarımsal zararlılarla mücadelede kullanılan pestisitler, herbisitler, fungusitler aynı zamanda önemli evre kirleticileridir. Ayrıca, retim sırasında kimyasal gübrelerin aşırı kullanılması uzun dönemde toprak kalitesinin bozulmasına ve toprağın verimsizleşmesine yol açar. Tarım sektörü, ayrıca, günümüzdeki temiz su kaynaklarının da en büyük tüketicisidir (Garbowski et al., 2023).

Tarımsal faaliyetler geleneksel yöntemlerle mevsimlik ürünler yetiştirmek üzere açık tarlalarda uygulanabildiğİ gibi, artan nüfus, su ve toprak kıtlığı sebebiyle, günümüzde kontrollü kapalı ortamlar (seralar) vasıtasıyla yaygınlaştırılıp, uygulanarak, mevsimlerden bağımsız olarak çok çeşitli ürünler de retilabilmektedir. Açık tarıma kıyasla seralardan birim alan başına daha fazla ürün alınması da mümkün olabilmektedir. Seralar, uygun toprak koşullarının, iklim koşullarının veya sosyal koşulların birinin veya birkaçının sağlanamadığı bölgelerde tarımsal faaliyetlerde bulunmayı, yoğun yağış veya kuvvetli rüzgar gibi zorlu iklim koşullarında tarım yapabilmeyi mümkün kılmaktadır. Ayrıca seralarda tarımsal zararlılarla ve tarımsal hastalıklarla başa çıkabilmek daha kolaydır (Behroozeh et al., 2022).

İster geleneksel tarım ister sera tarımı olsun, tarımsal faaliyetleri ekonomik ve etkin bir şekilde yürütebilmek için tarım toprağına ihtiyaç duyulur. Günümüzde ileri tarımsal araştırmaya enstitülerinde topraksız tarım ile ilgili çeşitli araştırmalar yapılsa ve pratikte bazı uygulamaları olsa da, yüksek enerji ve sterilizasyon maliyetleri nedeniyle bu tarım sektörü artan talepleri karşılayabilecek boyutlarda henüz üretim yapmaktan oldukça uzaktır.

Tarım toprağı, yenilenemez doğıal bir kaynaktır ve dünya üzerindeki tüm canlı türleri için yaşımsal özellikleri ve önemi vardır. Tüm canlı türlerine yaşıam alanı sağlar ve tarımsal ve hayvansal ürünler için en temel üretim ortamıdır. Her bin yılda yalnızca birkaç santim toprak oluşur (Yang et al., 2022).

Tarım toprakları insan tarafından yeniden üretilemez, fakat bitkisel, hayvansal, madensel kökenli doğıal katkı maddeleri kullanılarak, mevcut tarım toprakları daha da zenginleştirilebilir. Yağımur ve sellerin doğıal yollarla getirdiğı alüvyonlar toprakların uzun dönemde her açıdan zenginleşmesini sağlar. Bu nedenle, akarsu ağızlarında oluşmuş deltalar daha verimli tarımın yapıldığı yerler olarak karşıımıza çıkar. Toprağı zenginleştirilen bu kıymetli alüvyonlar, insan yapısı barajlarda da sediment olarak birikir ve zamanla barajın ekonomik ömrünün dolmasına neden olur. Biriken bu kıymetli alüvyonların günümüzde herhangi bir amaçla kullanıldığına dair literatürde

bir bilgi bulunmamaktadır. Eğer ağır metallerle kirletilmemişse ve yeterli miktarda toplam organik madde içeriyorlarsa, bu alüvyonlar tarım toprağını zenginleştirmek amacıyla doğal bir katkı maddesi olarak kullanılabilirler.

Bu alışmada, Marmara, Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindeki çeşitli barajlardan alınan, baraj savaklarında birikmiş ve barajların ekonomik kullanım ömrünü sınırlayan baraj sedimentleri kimyasal açıdan incelenecektir. Alınan sediment örneklerinin pH, İletkenlik, nem, organik madde, toplam organik karbon, toplam azot, toplam hidrojen, ağır metal, humik asit ve fulvik asit analizleri yapılacaktır. Elde edilen sonuçlar 23 şubat 2018 tarihli, 30341 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübreler” yönetmeliğinde verilen değerlerle kıyaslanarak baraj sedimentlerinin doğrudan ya da dolaylı toprak katkı maddesi olarak kullanılıp kullanılamayacağı detaylı bir şekilde değerlendirilecektir.

2. TOPRAK

Toprağın tanımı araştırıldığında birbirinden oldukça farklı ve çok sayıda toprak tanımı olduğu görülebilir. Toprakların genel yapıları bölgesel olarak çok farklı özellik ve bileşimlere sahip olabilir. Aynı bölgede bile, özelliği veya içeriği tamamen farklı, ortak hiçbir bileşeni bulunmayan topraklar dahi bulunabilir. Bu durum yapılacak toprak tanımının çeşitlenmesine de sebep olur. Ancak genel bir toprak tanımı şu şekilde yapılabilir: Yeryüzünü örten, bitkilere durak yeri ve besin kaynağı olan, çevreye bağımlı özelliklerini iklim koşulları ve içerdiği organizmaların etkisiyle çok uzun bir zaman sürecinde kazanmış olan doğal varlıklar topluluğuna toprak denir. Bu tanımın tüm farklı toprak türlerinin genel özelliklerini kapsayan bir toprak tanımı olduğu kolaylıkla anlaşılabilir (Kacar, 2016).

Toprak oluşumuna veya oluşmuş olan bir toprağın mevcut yapısına etki eden faktörleri genel olarak, ana materyal, iklim, biyota, zaman ve insan faktörü şeklinde sınıflandırmak mümkündür. Bu faktörlerin bazıları toprağın ilk oluşum aşamasından itibaren etkiliyken, bazıları da oluşan toprağın yapısını değiştirerek son yapının oluşmasına neden olurlar. Birbirinden tamamen farklılaşmış çok çeşitli toprak yapılarının bulunması, bu faktörlerin etkilerinin doğal bir sonucudur. Bu kadar çok farklı özellik gösteren toprak çeşidi varken, tüm toprakları genel bir tanımla tanımlamak yerine, mevcut toprağı sahip olduğu özellikleriyle tanımlamak daha anlamlı bir yaklaşımdır. Bu nedenle, bir toprağın içeriği ve özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan analizlere toprak analizleri denir ve bu analizler oldukça değerlidir.

2.1. Toprak çeşitleri

Toprağı oluşturacak ana kütlenin (materyalin) fiziksel ve kimyasal süreçler sonucunda parçalanıp ufalanmasıyla toprak oluşur. Toprakları, parçalandıkları temel ana kütlelerin cinslerine göre sınıflandırmak mümkündür. Bu temel ana kütleler aşağıda verilen dört ana başlıkta incelenebilir:

- Volkanik kül ve tebeşir gibi yumuşak kayalardan oluşanlar,
- Püskürük (granit ve bazalt), çökelti (kireç taşı ve kum taşı), ya da metamorfik (gnays ve mermer) gibi sert kayalardan oluşanlar,
- Parçalanıp dağılmadan önce ilk bulundukları yerlerden taşınmış olanlar,
 - Suyla taşınanlar,
 - Rüzgarla taşınanlar,

- Buzullarla taşınanlar.
- Turba gibi organik kütlelerden oluşunlar (Kacar, 2016).

Toprakların tarımsal faaliyetleri mümkün kılan, bitkilerin gelişimi ve ürün verimleri konusunda faydalı olan pek çok özellikleri vardır. Bu özellikler toprakların sahip oldukları içerikler ile doğrudan ilişkilidir. Bir toprağın verimliliğini arttıran içeriklerin başında toprakta bulunan organik maddeler gelmektedir. Toprağın sahip olduğu organik madde miktarı toprak solunumu ve ayrışmasını da içeren bir dizi çevresel süreçlerin olumlu bir şekilde gerçekleşebilmesi için gereklidir. Toprağın pH değeri de, toprakta cereyan eden çok sayıda biyokimyasal ve biyo-jeo-kimyasal süreçleri doğrudan veya dolaylı etkilediği için, toprağın verimliliğinin değerlendirilmesinde ölçülmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir. Toprak mikrobiyotası da, toprağın verimliliğini belirleyen bir diğer önemli özelliktir. Özellikle detoksifikasyon süreçlerinde toprak mikroorganizmaları önemli rol oynarlar. Toprağın sahip olduğu enzimatik aktivite seviyesi toprak verimliliğini belirleyen bir diğer parametre olmakla birlikte, toprak pH'sı ve mikrobiyotasıyla doğrudan ilişkilidir. Toprağın su tutma kapasitesi ve aşınabilirlik özelliği de enzimatik aktivitenin seviyesini belirleyen diğer önemli unsurlardır. Topraktaki enzimatik aktivite, besin döngüsünü destekleyerek besin maddelerinin derişimini arttır ve toprağın veriminin artmasında çok önemli bir rol oynar (Adetunji - Osarenotor, 2021).

2.2. Gübreler

Tarımsal faaliyetlerde bilinen en basit verim arttırma yöntemlerinden birisi, toprağın gübrenmesidir. Tarımda kullanılan gübreleri kaynaklarına göre, doğal (organik) gübre, sentetik (kimyasal) gübre ve biyolojik gübre olarak üç ana başlık altında incelemek mümkündür.

Doğal gübreler, hayvansal atıklar ve artıklar gibi doğal ürünlerdir (Lee, 2010). Doğal gübrelerin arzının yetersiz kalması ve tarımsal arazilerin kısıtlı olması nedeniyle zaman içerisinde üre, üçlü süper fosfatlar ve potasyum sülfat vs. gibi kimyasallar da tarımda verimliliği arttırmak amacıyla gübre olarak kullanılmaktadır (Esmaeilian et al., 2022). Kimyasal gübrelerin, bitkilerin hızlı olgunlaşmasını sağlaması, birim alanda birkaç kere bitki yetiştirebilmeye olanak sağlaması ve tarımsal verimi artırması gibi üstün avantajları olsa da, aşırı kullanımları toprak ve temiz su kaynaklarının uzun dönemde kirlenmesine neden oldukları bilinmektedir. Kimyasal gübrelerin olumsuz yönleri bu gübrelerin sorgulanmasına yol açmış, bitkisel atıkları ve artık, yararlı

bakteri ve mantarlar gibi mikro organizmaları ve bitki büyümesini teşvik eden risobakterileri de kapsayan biyolojik gübrelerin kullanılmasına yönelimi arttırmıştır.

Gübre sektörü, günümüzde tarım sektörünün vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Gübre olarak kullanılacak maddeler Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından sınıflandırılmış ve tarımda kullanılacak gübrelerin içerikler ve nitelikleri, 23 Şubat 2018 tarihli ve 30341 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik” adlı yönetmelikle tanımlanmış ve sınırlandırılmıştır. Bu yönetmelikte verilen çok sayıda tabloda, bu tezin içeriğine uygun ve yapılan çalışmaları açıklamaya ve değerlendirmeye yardımcı olabilecek olan tablolar kullanılmıştır. Örneğin, bu yönetmeliğe göre hiçbir tarımsal gübre, Tablo 2.1’de belirtilen ağır metalleri, verilen derişimlerin (mg kg^{-1}) üzerinde içeremez.

Tablo 2.1 Gübrelerde izin verilen ağır metal sınır değerleri

Ağır Metal	Derişim (mg kg^{-1})
Kadmiyum	3
Bakır	450
Nikel	120
Kurşun	150
Çinko	1100
Civa	5
Krom	350
Kalay	10

Aynı yönetmeliğin eklerinde ticari gübreler de sınıflandırılmış, tanımlanmış ve içermeleri gereken minimum bileşenler belirtilerek ticari gübrelerde aranan standartlar duyurulmuştur. Bu yönetmeliğe göre ticari gübreler Tablo 2.2’de verilen şekilde sınıflandırılmıştır:

Tablo 2.2 Yayınlanan yönetmelikte sınıflandırılan gübreler ve toprak düzenleyiciler

Organik Ürünler	• Katı Organik Gübre • Sıvı Organik Gübre • Amino Asit İçeren Katı Organik Gübre • Amino Asit İçeren Sıvı Organik Gübre • Katı Çiftlik Gübresi • Sıvı Çiftlik Gübresi • Kanatlı Katı Hayvan Gübresi • Yarasa Gübresi • Kanatlı Sıvı Hayvan Gübresi • Sıvı Yarasa Gübresi • Solucan Gübresi • Sıvı Solucan Gübresi
Organomineral Ürünler	• Azotlu Katı Organomineral Gübre • Azotlu Sıvı Organomineral Gübre • NP'li Katı Organomineral Gübre • NP'li Sıvı Organomineral Gübre • NK'lı Katı Organomineral Gübre • NK'lı Sıvı Organomineral Gübre • NPK'lı Katı Organomineral Gübre • NPK'lı Sıvı Organomineral Gübre • İkincil veya İz Element Katkılı Katı Organomineral Gübre • İkincil veya İz Element Katkılı Sıvı Organomineral Gübre • Leonardit Kaynaklı Sıvı Organomineral Gübre
Organik Kaynaklı Ürünler	• Kaplama Gübre • Vinas Ekstresi • Katı Deniz Yosunu • Sıvı Deniz Yosunu • Sıvı Humik ya da Fulvik Asit • Süspanse Haldeki Sıvı Humik Asit • Potasyum Humat ya da Fulvik Asit • Fermantasyon sonucu elde edilen Organik Gübre • Fermantasyon sonucu elde edilen Sıvı Organik Gübre
Organik Toprak Düzenleyici Ürünler	• Kompost • Leonardit • Karışım Toprak Düzenleyici Gübre • Sıvı Karışım Toprak Düzenleyici Gübre
Mineral Toprak Düzenleyici Ürünler	• Tarım Kireci • Jips • Dolomit • Doğal Kaynaklı Kalsiyum Karbonat • Klinoptilolit • Vermikulit • Diatomit • Sünger Taşı / Perlit • Karışım Toprak Düzenleyici
Mikrobiyal Ürünler	• Mikroorganizma İçeren Gübreler
Enzim Katkılı Ürünler	• Enzimli Ürün

Bu yönetmeliğin ilk 7 ekinde Tablo 2.2'de sınıflandırılmış olan ürünlerin ticaretlerinin yapılabilmesi için sahip olmaları gereken nitelikler bildirilmiştir. Bu ürünlerden ve sahip olması beklenen niteliklerden bazıları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3 Yayınlanan yönetmelikte belirtilen bazı gübre ve toprak düzenleyiciler ve aranan bazı kriterler

		Organik madde	Nem	Toplam Azot	C/N oranı	Humik Asit	Fulvik Asit	pH	EC
Katı Organik Gübre		En az %40	En fazla %20	Etikette beyan edilmeli	8-22	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli
Azotlu Katı Organomineral Gübre		En az %20	En fazla %20	En az %12	-	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli	Etikette beyan edilmeli
Potasyum Humat veya Fulvik Asit		Etikette beyan edilmeli	En fazla %20	-	-	Toplam en az %65		Etikette beyan edilmeli	-
Leonardit		Etikette beyan edilmeli	En fazla %35	-	-	Toplam en az %40		Etikette beyan edilmeli	-

Tablo 2.3'ten de görüleceği gibi yönetmelikte baraj sedimentlerinin tarımsal alanda, örneğin, toprak düzenleyici olarak, kullanılmasıyla ilgili herhangi bir bilgi bulunmamaktadır. Büyük bir olasılıkla bunun nedeni, bu konunun daha önce araştırılmamış olması ve bu konuda bir standart belirlenmemiş olmasıdır.

3. BİTKİ BESİN MADDELERİ

Esansiyel (gerekli temel) elementler, bir bitkinin yapı ve metabolizması için gerekli olan, eksikliğinde veya yokluğunda bitkinin büyümesini, gelişmesini veya çoğalmasını olumsuz yönde etkileyen ve çeşitli yapısal bozuklukların ortaya çıkmasına neden olan kimyasal elementler olarak tanımlanır. Esansiyel elementler genellikle bitki dokusu içerisindeki göreceli derişimlerine göre makro elementler (besinler) ve mikro elementler (besinler) olarak iki şekilde sınıflandırılırlar (Taiz et al., 2015)

3.1. Makro Besin Mineralleri

Makro elementler, bitkiler tarafından oransal olarak fazla miktarda tüketilen mineral besinlerdir. Bitki dokusunda, kuru madde ağırlığı üzerinden %0,2 ile %4 arasında değışen miktarlarda bulunurlar. Birincil makro besinler azot, fosfor ve potasyumdur. İkincil makro besinler ise kalsiyum, kükürt ve magnezyumdur. Genellikle potasyum, magnezyum ve kalsiyum katyonlar halinde topraktan alındıkları için birlikte gruplandırılırken, azot, kükürt ve fosfor ise anyonlar halinde topraktan alındıkları için birlikte gruplandırılırlar (Kathpalia - Bhatla, 2018). Bitkilerin kuru kütlelerinde bulunması istenen makro besin elementlerinin kütlece yüzdeleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Makro besin elementlerinin kuru bitki ağırlığı üzerinden yüzdeleri (Taiz et al., 2015)

Element	Kuru ağırlıktaki miktar (%)
Azot	1,5
Potasyum	1,0
Kalsiyum	0,5
Magnezyum	0,2
Fosfor	0,2
Kükürt	0,1
Silisyum	0,1

3.2. Mikro Besin Mineralleri

Doğal toprağın yapısında birçok element bulunur. Ancak bitkilerin tüm yaşam döngüsü boyunca kritik öneme sahip olan sadece 9 element vardır ve bunlar temel mikro elementler veya mikro besinler olarak sınıflandırılırlar. Bu mikro elementler arasında demir, çinko, bakır, mangan, nikel, molibden, bor ve klor yüksek yapılı bitkiler için, sodyum ise sadece bazı fotosentez mekanizması farklı yürüten bitkiler (C₄ bitkileri) için gerekli mikro elementlerdir (Cashman, 2002). Mikro elementler,

bitki dokusunda 5 ila 200 mg kg⁻¹ veya kuru ağırlığının yaklaşık %0,02'sinden daha az fakat değişen miktarlarda bulunurlar. Mikro elementler, inorganik iyonlar, oksianyonlar ve organik kompleks bileşikler (şelatlar) şeklinde alınırlar (Kathpalia - Bhatla, 2018). Bir bitkinin sağlıklı bir şekilde büyümesi için tüm bu elementler ortamda düşük miktarlarda mutlaka bulunmalıdır, yüksek miktarlarda bulunmaları halinde bitkilerde ciddi morfolojik ve fizyolojik bozukluklara neden olurlar (Cashman, 2002). Bu mikro besin elementlerinin bitkilerin kuru kütlelerinde bulunması istenen yaklaşık derişimleri mg kg⁻¹ türünden Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 3.2 Mikro besin elementlerinin kuru bitki ağırlığı üzerinden derişimleri (Taiz et al., 2015)

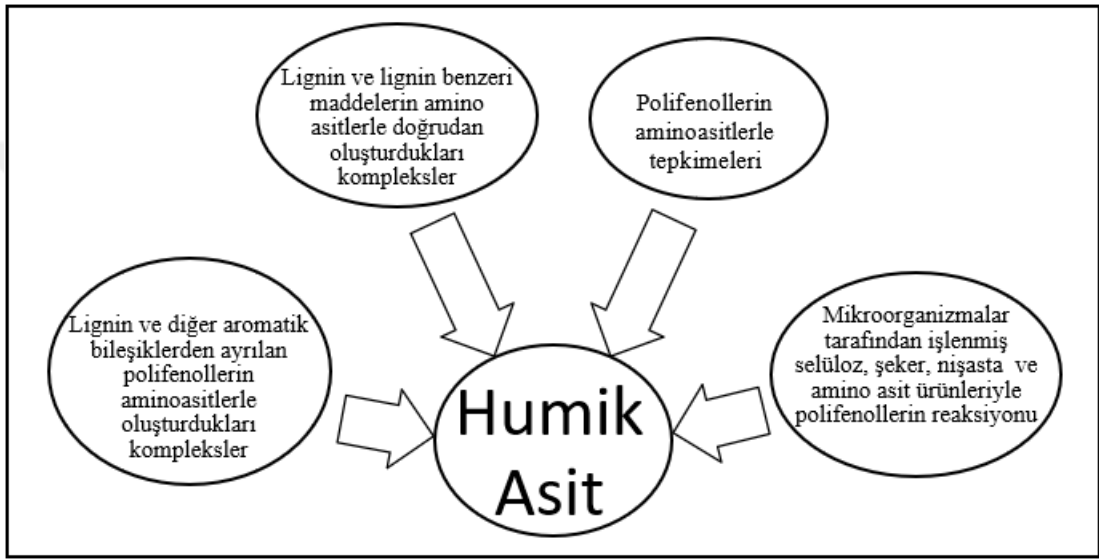
Element	Kuru ağırlık üzerinden derişim (mg kg ⁻¹)
Klor	100
Demir	100
Bor	20
Mangan	50
Sodyum	10
Çinko	20
Bakır	6
Nikel	0,1
Molibden	0,1

3.3. Humik Asitler

Humik asitler 200 yıldan daha uzun bir süredir araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Humik asitler, toprak organik maddesinin kahve renkli, seyreltik bazik sulu çözeltilerde çözünebilir, fakat asidik ve nötral çözeltilerde çözünemez kısmı olarak tanımlanabilir. 1963 yılında Cornelius Steelink tarafından yapılmasına ve yıllardır humik asitler üzerinde araştırmalar sürmesine rağmen, bu tanım pek değişmemiştir ve hala da geçerliliğini korumaktadır. Tıpkı lignin ve tanenlerde olduğu gibi, basit ve benzersiz tek bir tür humik asitten bahsedilemez. Humik asit belirli bir tek molekülün adı değildir. Bu nedenle elde edildikleri ortama ve ekstraksiyon için kullanılan yöntemlere göre adlandırılırlar. Bu nedenle, bir araştırmacı humik asite baktığında, bu maddeyi kimyasal özelliklerinden daha çok, en iyi kaynağı ve toprak ortamı açısından tanımlayabileceği akılda tutulmalıdır (Steelink, 1963).

Humik asitler, bitkisel kalıntıların bakteriyel ve kimyasal parçalanmasıyla oluşabilirler. Ayrıca, toprak yüzeyinde yağmurlarla çözünür hale gelen çeşitli fenolik bileşiklerin ve polifenollerin polimerizasyonu ile oluşabildiği gibi, topraktaki

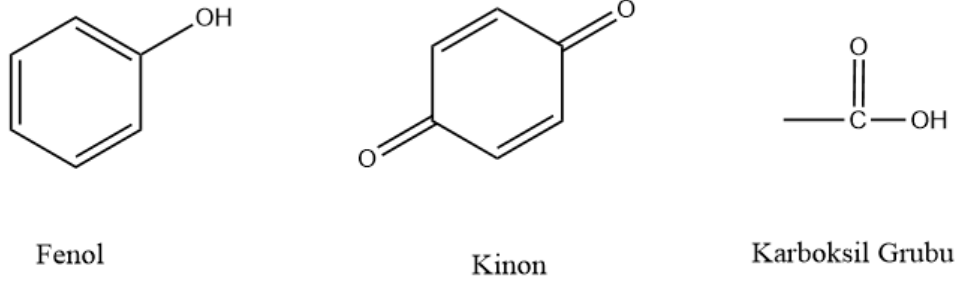
mikroorganizmaların ve küçük hayvanların topraktaki karbonhidratları sindirmesi sonucu oluşan fenollerin, kinonların ve proteinlerin fiziksel ve/veya kimyasal dönüşümleri sonucu da oluşabilirler. Humik asitler, çeşitli toprakların kahverengi organik maddesinde bulundukları gibi, ayrıca turba, linyit ve kahverengi kömürlerde de bulunurlar (Steelink, 1963). Humik asitler, aynı zamanda oluştukları bitkisel ana kütle, çürümeyi destekleyen çürütücüler ve çürüme ortamının koşullarına bağlı olarak yapılarında farklı fonksiyonel grupları barındırabilen biyopolimerlerdir. Şekil 3.1’de humik asitlerin genel oluşum mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 3.1 Humik asitlerin genel oluşum mekanizmaları

Humik asitler hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikler taşıyan (amfifilik) yapıları sayesinde nötral ve asidik ortamlarda misel benzeri yapılar oluşturma eğilimindedirler. Bu eğilim onları tarımda, tıpta ve eczacılıkta kullanışlı moleküller haline getirir. Humik asitler yapılarında kinonlar, fenoller ve aromatik ve alifatik karboksilik asitler barındırırlar. Kinonlar humik asitlerde reaktif oksijen türlerinin oluşumundan sorumludur. Bu türler, yaraların iyileşmesini destekler ve mantar ve bakteri öldürme özellikleri vardır. Fenoller ve karboksilik asitler (Şekil 3.2) ise nötral ve alkali ortamlarda proton kaybederler. Bu oluşum humik asitlerin antioksidan ve anti inflamatuvar özellikler gibi çeşitli faydalı davranışlar göstermelerini sağlar (De Melo et

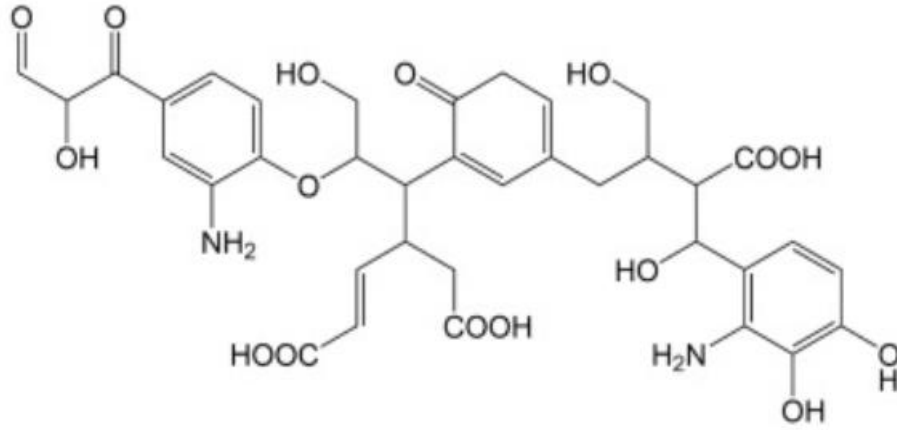
al., 2016). Bu özellikler Tablo 3.3'te gösterilmiştir. Ayrıca humik asit monomerinin tahmini bir modeli Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.2 Fenol, kinon ve karboksil grubu yapıları

Tablo 3.3 Humik asitlerin kullanım alanları (De Melo et al., 2016)

Humik Asitlerin Kullanım Alanları	Sergiledikleri Özellikler	Yapısal Özellikleri
Kirlilik Giderme	Ağır metalleri şelatlar	OH/OOH deprotonizasyonu
	Hidrofobik kirleticileri çözündürür.	Amfifilik karakter
Tarım	Bitki gelişimi ve beslenme	OH/OOH deprotonizasyonu
	Bitki gelişimi ve beslenme	Aktif oksijen üretimi
	Bakterisit	Aktif oksijen üretimi
	Fungusit	Aktif oksijen üretimi
İlaç Sanayi	Antiviral	OH/OOH deprotonizasyonu
	Anti-inflamatuar	OH/OOH deprotonizasyonu
	Antimutajenik	OOH mevcudiyeti
	Yara iyileştirme	Aktif oksijen üretimi
	Kanser tedavisi	Aktif oksijen üretimi
	Deli Dana hastalığı tedavisi	OH/OOH deprotonizasyonu
Farmasotik ve kozmetik	UV-Görünür bölge koruması	UV-Görünür bölge Absorpsiyonu
	Antioksidan	OH mevcudiyeti
	İlaç taşıyıcı ve çözücüsü	Amfifilik karakter

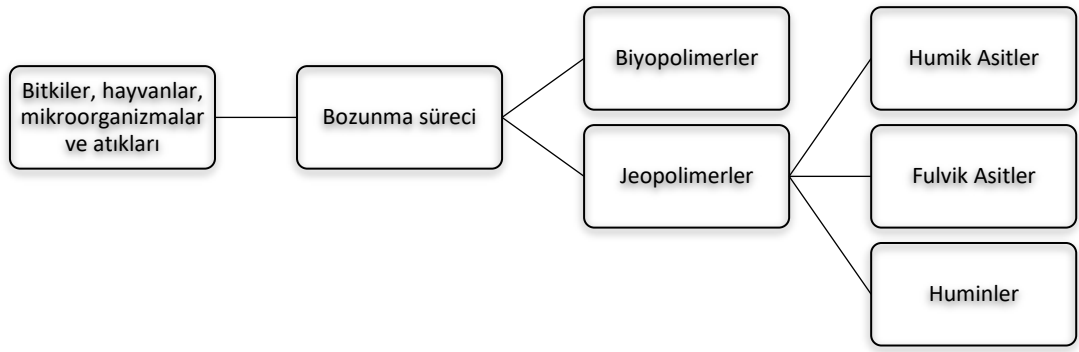


Şekil 3.3 Humik asit monomerinin tahmini bir modeli (Guo et al., 2019)

3.4. Fulvik Asitler

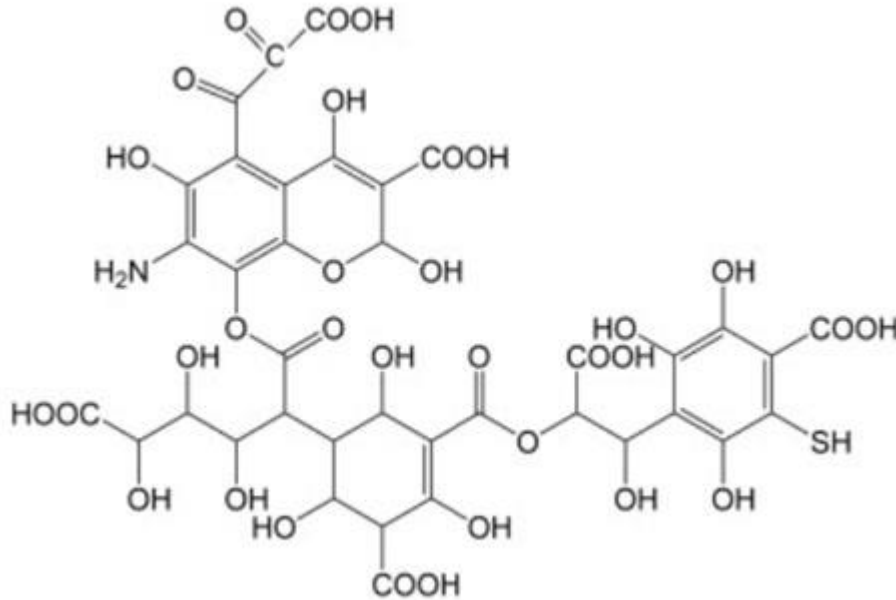
Canlı organizmalar, moleküller içerisindeki enerjiyi kullanarak çeşitli protein, yağ karbonhidrat ve pek çok yapısal veya düzenleyici molekülleri sentezleme ve depolama yeteneğine sahip varlıklardır. Ancak organizma canlılığını kaybettikten sonra kalan yapı, enerjiyi bilinçli kullanma yeteneğini kaybeder ve entropi artmaya, dolayısıyla bu düzenli bu moleküller de bozunmaya başlar. Bozunma süreci sırasında çok çeşitli bileşikler oluşur ve oluşan bileşiklerin tümünün tespiti mümkün değildir. Ancak bozunma ürünleri, a) Çoğunlukla polisakkaritler ve polipeptitlerden oluşan canlı organizmalar tarafından üretilen polimerik materyaller (biyopolimerler) ve b) Çeşitli biyolojik monomerlerin rastgele polimerleşmesi ile oluşan jeo-polimerler (humik maddeler) olarak iki sınıfta incelenebilir. Fulvik asitler, hem düşük hem de yüksek pH değerlerindeki sulu çözeltilerde çözünebilmesi ile humik maddelerin en hidrofilik sınıflarıdır (Saar et al., 1982).

Molekül ağırlıkları polimerleşme sürecine göre değişen fulvik asitlerin bilinenlerinin molekül ağırlıkları birkaç yüz ile binlerce atomik birim arasında değişiklik göstermektedir. Fulvik asitler, yapılarında karboksil grupları ve hidroksit grupları barındıran çok sayıda aromatik ve alifatik yapılar içerirler. Tüm fulvik asit yapılarının tam olarak karakterize edilememiş olması, bu bileşiklerin özelliklerinin anlaşılmasına engel değildir. Belirli moleküller bir fulvik asit grubunda belirlenip, diğerinde bu moleküllere rastlanmasa da, her iki fulvik asit grubunun da genel kimyasal özellikleri önemli ölçüde benzer olacaktır. Bu sayede fulvik asitler grup özellikleri açısından tanımlanabilir ve araştırılabilir (Saar et al., 1982). Humik ve fulvik asitlerin oluşum şeması ve sınıflandırılması Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Humik maddelerin oluşum şeması ve sınıflandırılması

Fulvik asitler, humik asitlere göre daha küçük moleküllerdir. Humik asitler, molekül ağırlığı 10.000–100.000 Da olan supramoleküller halinde bulunurlar. Buna karşılık, Fulvik asitler çok daha düşük moleküler ağırlıklara sahiptirler. Molekül ağırlıkları genel olarak 600 ile 1500 Da arasındadır. Humik ve fulvik asitlerin hidrofilik grupları yapının dış kısımlarındadır. Çeşitli hidroksit ve karboksil grupları genel olarak yapılarının hidrofilik kısımlarını oluştururken, alifatik zincirler ve aromatik halkalar hidrofobik kısımları oluştururlar. Humik asitlerin fulvik asitlere göre aromatik özelliği daha fazlayken, fulvik asitlerin daha fazla karboksilik ve fenolik grup içermesi sayesinde asitliği humik asitlere göre daha fazladır (Guo et al., 2019). Fulvik asit monomerinin tahmini yapısal modeli Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5 Fulvik asit monomerinin tahmini yapısal modeli (Guo et al., 2019)

3.5. Tarımda Humik ve Fulvik Asitler

Humik maddeler hemen hemen her toprağın doğal bileşenleridir. Ancak toprak içerisindeki miktarları çeşitli nedenlerle değişiklik gösterir. Modern tarımın toprak işleme yöntemleri zamanla toprakta hazır bulunan humik maddelerin azalmasına neden olur. Topraktaki humik maddelerin kaybı, önemli toprak fonksiyonlarının bozulmasına ve topraktaki bitki yetiştirme veriminin düşmesine neden olur. Bu sebeple tarımda humik maddelerin toprak katkı maddesi olarak kullanılmasına yönelik ilgi her geçen gün daha da artmaktadır (Rose et al., 2014).

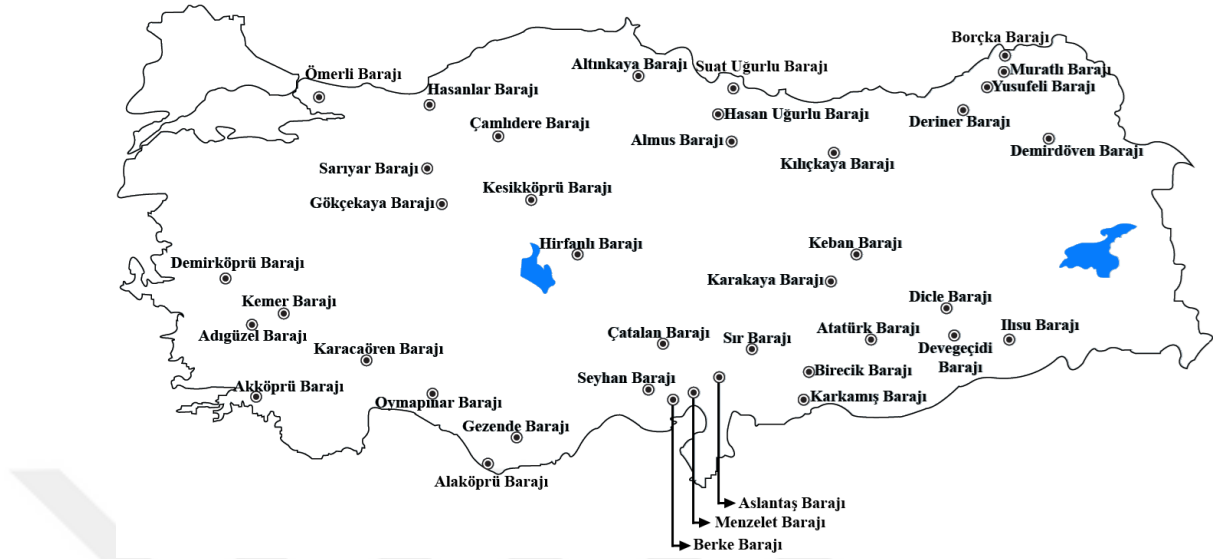
Humik maddeler kahve renkli toprak organik maddesinin yaklaşık %80 kadarını oluştururlar. Yüksek katyon-anyon değişim kapasiteleri sayesinde killi topraklardaki en aktif kimyasallardır. Doğal toprak sistemlerinin yüzlerce, hatta binlerce yıllık uzun ömürlü kritik bileşenleridir. Fakat bazı yanlış tarımsal uygulamalarla 50 yıldan kısa bir sürede yok edilebilirler (Mayhew Lawrence, 2004).

Humik maddelerin tarımda eksojen olarak uygulanmasının pek çok faydası vardır. Bitkilerin mineral ve mineral olmayan toprak organik maddeleri ile etkileşimlerini kolaylaştırır. Humik maddeler toprak yapısını ve agregasyonunu geliştirirler. Toprağın pH tamponlama özelliğini, katyon değişim kapasitesini ve su tutma kapasitesini artırır. Toprak besin maddelerini kompleks bileşikler haline getirirler ve topraktan alımını kolaylaştırır. Topraktaki P, Fe ve Zn gibi hareketsiz mikro besinlerin biyolojik yararlanımını ve toprağın biyolojik aktivitesini arttırır. Toprakta N, P, S ve Zn deposu işlevi görürler ve toprakta azotlu gübreleme ihtiyacını azaltırlar. Toprakta ve canlılarda biriken ağır metallerin uzaklaştırılmasını sağlayarak ağır metallerin toksik etkilerini azaltırlar (Rose et al., 2014; Mayhew Lawrence, 2004).

4. BARAJLAR

İnsanlar farklı amaçlarla akarsular üzerine barajlar inşa ederler. En temel tanım olarak baraj, akan bir suyun önüne set çekerek, geçirimsiz bir ortam yaratmak ve suyu biriktirmek için inşa edilen yapıdır. Bir baraj inşa etmek için debisi uygun bir akarsu, büyük miktarlarda ekonomik kaynak, inşaat malzemesi, iş gücü ve zaman gereklidir. Öncelikle en uygun konum belirlenmeli, ardından o konuma uygun bir baraj tipi seçilmeli, inşaat süreci devam ederken nehrin akış rotası değiştirilmeli ve sonra inşaata başlanmalıdır. Tüm bu sürecin sağlıklı bir şekilde yürüyebilmesi için çok fazla mühendislik bilgisi, detaylı hesaplamalar ve teknik seviyesi yüksek işgücü gerekmektedir. Bu nedenle yapımı oldukça zor olan bir baraj inşa edildiğinde, harcanan tüm bu emek maliyetleri karşılayabilmek için barajın yüksek verimle çalışması ve olabildiği kadar uzun bir süre barajdan yararlanılması hedeflenir (Sari et al., 2020). Barajların sulama amaçlı kullanımı en önemli inşa nedenleri arasında sayılsa da barajların en önemli yapım nedeni, hidroenerji elde etmektir. Genel anlamıyla hidroenerji, akıntıların veya yüksekten dökülen suların kinetik ve/veya potansiyel enerjisinden yararlanılarak elde edilen elektrik enerjisi türü olarak bilinir. Barajlardan elde edilen hidroenerji, dünya enerji ihtiyacının yaklaşık %17'sini karşılar (Kumbur et al., 2005). Günümüzde akarsularımız üzerinde çok sayıda faal baraj bulunmaktadır. Ülkemiz genelinde önemli barajlar harita üzerinde işaretlenerek Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Bu barajlara rağmen ülkemizin elektrik enerjisi ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Ülkemiz fosil yakıtlar bakımından oldukça düşük rezervlere sahiptir. Dolayısıyla fosil yakıtlardan enerji üretebilmek için hammadde ithalatına ihtiyaç duyulmakta ve bu da her yıl önemli miktarda kaynağın yurtdışına aktarılmasına neden olmaktadır. Yerli fosil yakıt rezervlerinin sınırlı oluşu, yanmaları sonucu atmosferi kirletmeleri, çok miktarda atık üretmeleri, büyük miktarlarda soğutma suyuna ihtiyaç duymaları gibi olumsuz yönlerinden dolayı, daha temiz ve sürdürülebilir enerji arayışı artarak devam etmekte, barajların ve hidroenerjinin önemi daha da ortaya çıkmaktadır. Hidroenerji kullanımı yaygınlaştığında fosil yakıtlara aktarılan kaynaklardan önemli miktarda tasarruf söz konusu olacak, bu durum da ülke ekonomisine önemli bir katkılar sağlayacaktır. Öte yandan, küresel ısınma ve artan kuraklık tehlikesi, barajların dışında alternatif enerji kaynakları arama çabalarını da artırmış, yüksek verimli güneş enerjisi sistemlerinden

ve rüzgar türbinlerinden yararlanma ve enerji ihtiyacını karşılama fikri gün geçtikçe ülkemizin önemli hedeflerinden biri haline gelmiştir (Kumbur et al., 2005).

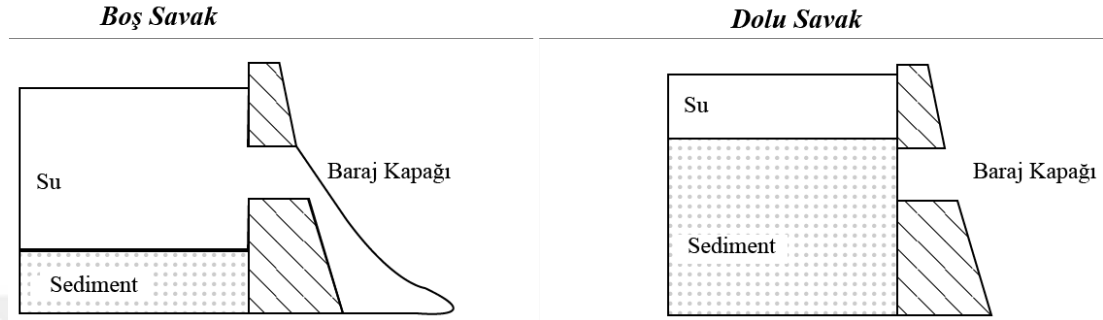


Şekil 4.1 Türkiye geneli önemli barajlar

Ülkemiz akarsularının sayısı ve debisi yüksek olmasına rağmen enerji ihtiyacının oldukça düşük bir kısmı barajlardan sağlanmaktadır. Baraj inşasının zorluğu ve maliyeti bu sonucun ortaya çıkmasının en büyük nedenlerinden birisidir. Barajlar, daha önce de belirtildiği gibi, akarsu yatakları üzerine set çekerek, suların belirli alanlarda biriktirilmesi prensibine dayanarak inşa edilirler. Akarsular ise, akış yollarına bağlı olarak beraberlerinde pek çok mineral ve organik maddeyi de kendileriyle birlikte sürüklerler. Barajların ilk su tutmalarını takip eden yıllar içerisinde sürüklenen bu çamurumsu maddeler baraj havzasında, setlerde ve baraj savaklarında çökerek yıllar içerisinde birikmeye devam ederler. Bu sediment birikimi baraj kapaklarına ulaştığında da artık barajın kullanımı mümkün olmaz ve ömrünü tamamlamış olur. Yani, inşa edilen barajların belirli bir ekonomik kullanım ömürleri vardır. Her barajın, süresi farklı olmakla birlikte, su tutma kapasitesi zamanla düşecek ve bir süre sonra baraj ömrünü tamamlayarak kullanılamaz hale gelecektir. Bu sonuç, inşa edilen tesisin ancak sınırlı bir süre hizmet edebileceğini, bu süre zarfında elde edilecek olan gelirin, yani karlılığın, yapılan yatırımlara oranla düşük kalıp kalmayacağı gibi soruların sorulmasına neden olacaktır.

Ancak eğer inşa edilen barajın kullanım süresi artarsa veya artırılabilirse bu hizmet ömrü artacak ve hidroenerjinin aktif üretim süresi de uzayacaktır. Hizmet ömrünü uzatmak için barajların kapakları daha yüksek seviyelerde inşa edilebilirler,

ancak, bu durumda akan suyun debisi de düşeceği için bu çözüm, hidroenerji üretiminin veriminin de düşmesine neden olur. Baraj ömrünün uzatılmasının bir yolu da dolan savakların temizlenmesi olabilir. Ancak, bu işlem günümüzde yüksek maliyeti sebebiyle tercih edilmemektedir. Şekil 4.2’de Boş ve sedimentle dolmuş bir baraj savağı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2 Boş ve sedimentle dolmuş baraj savağının şematik gösterimi

Aslında akarsular, su, sediment ve diğer maddelerin birlikte hareket ederek taşındıkları hareketli bir sistemlerdir. Bu sistemler sonuçta döküldükleri okyanus ve denizleri beslerler. Su ekosisteminin organik madde ihtiyacının önemli bir kısmı akarsularla taşınan sedimentler vasıtasıyla sağlanmaktadır (Zhang - She, 2021). Dolayısıyla baraj savaklarında biriken sedimentlerin, içerdikleri zengin organik maddelerle birlikte birikmesi beklenir.

Çinin en uzun ikinci nehri olan Sarı Nehir’de yapılan bir çalışma bu sonucu destekler niteliktedir. Sarı Nehir önceleri dünyada okyanuslara en fazla sediment taşıyan nehir olarak bilinmektedir. H. Wang ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, 1950-2005 yılları arasında Sarı Nehir’deki sediment taşınımında gözlenen azalmayı araştırmışlardır. Yaptıkları araştırmalar sonucunda nehrin üst, orta ve alt kısımlarındaki sediment taşınımının kademeli olarak azaldığını bulmuşlardır (Wang et al., 2007). Bu azalmanın gerçek nedeni S. Wang ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları bir çalışmayla ortaya koyulmuş ve bu azalmanın Sarı Nehir üzerine inşa edilen barajların sediment taşınımına izin vermemesinden kaynaklandığı anlaşılmıştır (Wang et al., 2012). Sonuç olarak, 1955-2015 yılları arasındaki 60 yıllık süreçte Sarı Nehir taşıdığı sediment yükünün yaklaşık %90’ını kaybetmiştir (Wang et al., 2015).

Görüldüğü gibi barajlar tarımsal sulama faaliyetleri, içme suyu temini, enerji üretimi ve kültür balıkçılığı gibi oldukça ekonomik faydalar sağlamalarının yanı sıra, akarsuların deniz ve okyanus ekosistemlerine taşınması gereken organik ve inorganik

birçok madde ve materyalin taşınmasına engel olarak, su ekosistemlerinin değişmesine de neden olmaktadır. İlk bakışta erozyona engel olduğu için faydalı gibi görünse de baraj savaklarında biriken kıymetli sedimentler maalesef atıl olarak kalmakta, hiçbir şekilde faydalı amaçlar için kullanılmamaktadır. Bu zengin sedimentlerin bir şekilde tarımsal faaliyetlerde tarım toprağını zenginleştirmek amacıyla değerlendirilmesi yalnızca barajların ömrünü uzatmayacak, ayrıca su ekosistemlerinin devamlılığını da sağlayacaktır.

Ancak akarsular yalnızca sedimentleri ve faydalı materyalleri taşımazlar. Ana akım ve kolların geçtiği şehir, ova ve platolarda bulunan ortamlardaki her türlü madde ve materyali ayırt etmeksizin beraberlerinde taşırlar. Bu beraberlerinde taşıdıkları unsurlardan birisi de kirliliktir. Taşınan kirlilikler zaman içerisinde sedimentlerle karışarak, sedimentlerin içeriğinin değişmesine, doğal halinden uzaklaşmasına ve ekosisteme zararlı hale gelmesine neden olur. Ayrıca, farklı akarsuların sediment içeriklerinin de farklı olacağı unutulmamalıdır. Tüm barajların sedimentlerini başlangıçta aynı kapsamda değerlendirmek hatalı bir varsayım olacaktır. Bu nedenle, baraj havzalarında, setlerde ve savaklarda biriken sedimentlerin tarımsal faaliyetlerde kullanılması önerilmeden önce, mutlaka içerdikleri ağır metal seviyelerinin belirlenmesi ve yasal sınırların altında olduklarından emin olunduktan sonra kullanımlarının önerilmesi gerekmektedir. Resmi gazetede yayımlanan “Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik” adlı yönetmeliğe göre hiçbir tarımsal gübre veya toprak katkı maddesi, Tablo 2.1’de belirtilen ağır metalleri, verilen derişimlerin (mg kg^{-1}) üzerinde içeremez.

5. TOPRAK ANALİZLERİ

Toprak, çok bileşenli, değişken ve kaotik yapılı bir malzemedir. Bu kaotik yapısı toprak analizlerini de zorlu süreçler haline getirir. Birçok tek bileşenli veya çok bileşenli sistemler için kullanılan başarılı analiz yöntemleri, konu toprak olunca yetersiz ya da etkisiz kalabilmektedir. Toprak analizlerinde her zaman ortamda analizi bozucu etki yapan bir veya daha fazla bileşenin olması ihtimali mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Doğal olarak bu kadar çok bileşen içeren bir sistem olan toprağın ve toprak kökenli malzemelerin tüm kimyasal içeriklerini belirlemeyi mümkün kılan tek bir analiz yöntemi bulmak mümkün değildir. Bunun yerine, bu kaotik ve çok bileşenli yapıda bulunma olasılığı bulunan bir hedef parametrenin varlığının tespiti, varsa miktarının veya derecesinin belirlenmesi sağlanarak analizler gerçekleştirilir.

Örneğin, bu çalışmada, toprak kökenli bir malzeme olan baraj sedimentlerinin ağır metal, toplam organik madde, humik ve fulvik asit içeriklerinin belirlenmesi gibi hedef parametreler ve sedimentlerin bütünsel özelliklerini değerlendirmede yardımcı olacak pH, iletkenlik ve nem tutma kapasitesi gibi parametrelerin belirlenmesi gerçekleştirecektir. Bu analizler baraj sedimentlerinin birçok açıdan değerlendirilmesi esnasında yardımcı olacaktır.

5.1. Ağır Metal Analizleri

Yoğunluğu $\geq 5 \text{ g/cm}^3$ olan metallere ağır metaller denir ve çeşitli ortamlarda genellikle iyon veya bileşikleri halinde bulunurlar. Bir veya daha fazla ağır metalin bir ortamda belirli bir miktarın üzerinde bulunması durumuna, ağır metal kirliliği denir. Bu kirlilik, ağır metallerin doğal toksik etkileri, bozulmayan kararlı yapıları, biyolojik organizmalarda birikmesi ve çevresel ortamlarda uzun süre kalıcılıkları nedeniyle, sanayileşmenin neden olduğu en ciddi çevre sorunlarından biridir. Sucul bir ortama dahil olan ağır metaller, çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerden geçmelerinin ardından farklı bileşikleri ve şelatları halinde sedimentlerde birikirler. Bu birikim sucul mikroorganizmalar ve insan sağlığı için potansiyel bir risk oluşturur (Zhao et al., 2022).

Ağır metaller, canlı bünyesine girdiklerinde hiçbir faydalı rol oynamazlar, aksine normal yürüyen biyolojik süreçlere müdahale ederek çeşitli sağlık sorunlarının ortaya çıkmasına neden olurlar. Bazı yaygın ve tehlikeli ağır metallerin canlılar üzerindeki olumsuz etkileri aşağıda kısaca belirtilmiştir.

Arsenik (As) insan sağlığı için ciddi riskler barındıran bir ağır metaldir. Akut ya da kronik arseniğe maruz kalınması birçok hastalığı tetikleyebilir. Arsenik zehirlenmesiyle bağlantılı başlıca hastalıklar, diyabet, hiperkeratoz, kanser, hipertansiyon ve nörodejenerasyon olarak sayılabilir. Arsenik zehirlenmesini tedavi eden onaylı bir tedavi yoktur. Yaygın kullanılan tedavilerden biri olan şelatlama terapisi, yan etkileri nedeniyle klinik faydalarını sınırlamaktadır (Fatoki - Badmus, 2022; Clarkson, 1995).

Akut kadmiyuma (Cd) maruz kalmak çoklu organ yetmezliklerine neden olur. Son yıllarda yapılan araştırmalarda kronik kadmiyuma maruz kalmanın karaciğer, böbrek ve kalpte önemli metabolik değişliklere yol açtığı saptanmıştır (Zeng et al., 2021; Martnez-Flores et al., 2012).

Kobaltın (Co) solunması, solunum sistemi üzerinde çeşitli hasarlara neden olur. Astım, parankimal inflamasyon, fibrozis ve kanser, akciğerlerde sebep olabileceği hastalıkların başında gelir. Ayrıca kobaltın klorür bileşiklerinin sitotoksik etkisi vardır (van den Brule et al., 2022; Maxwell - Salnikow, 2003).

Krom (Cr), biyolojik sistemlerde kanserojen ve mutajen davranışlar sergiler (Ahmad et al., 2022). Ayrıca krom kirliliği tarımda ürün verimliliğini önemli ölçüde düşürmektedir. Krom (VI) hücre ölümüne yol açar, hücresel Cr birikimi köklerin uzunluğunu, kuru ağırlığını, zindeliğini ve doku yoğunluğunu azaltır (Al-Huqail et al., 2020; Kimbrough et al., 2010).

Bakır (Cu) oldukça yaygın bulunan bir metaldir. Düşük derişimlerdeki bakır, hemen tüm organizmaların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gereken esansiyel bir mikro besin elementidir. Birçok hücresel süreçte yer alan proteinler, yapılarında bakır içerirler. Kofaktör olarak bakır kullanan birçok enzim, Cu (I) ve Cu (II) iyonunun karşılıklı dönüşümü nedeniyle, substratların oksidasyonunu katalize eden redoks mekanizmalarını kullanır. Ancak bakır derişiminin artması toksik etkiye neden olur. Hücre içinde artan bakır derişimi hücrenin kısa sürede ölmesiyle sonuçlanır (Peng et al., 2021; Valeria Prado et al., 2012). Hayvan organizmalarında bakır, beyin, karaciğer ve böbreklerde yüksek derişimlerde bulunan bir oligoelementtir. Organizmada bulunan bakırın yaklaşık yarısı safra yoluyla atılırken, diğer yarısı gastrointestinal sekresyonlarla atılır. Bununla birlikte bakırın aşırısı alınması karaciğer başta olmak üzere dokularda birikime yol açar. Hücre içinde serbest bakır iyonları oksidatif stresi indükler ve ayrıca DNA hasarlarına neden olur (Belli et al., 2021).

Düşük derişimlerde bulunan mangan (Mn), çeşitli amino asitlerin metabolizmaları, kemik yenilenmesi, kan pıhtılaşması ve iltihabın düşürülmesi gibi çeşitli kritik biyolojik fonksiyonlarda yer alan esansiyel bir mikro besin elementidir. Kabul edilebilir tüketim miktarları 0,09 ile 0,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ arasındadır. Bu seviyelerin üzerindeki mangan, potansiyel olarak toksiktir ve canlılarda olumsuz etkiler yaratır. Manganın toksisitesi, derişimi ve maruz kalma süresi, yaş, cinsiyet ve kişinin mevcut sağlık durumu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Maruziyet süresine ve miktarına bağlı olarak Parkinson hastalığı gibi ciddi sağlık sorunlarına yol açabilir (Veeraswami - Nageswara Rao, 2021; Roels et al., 1992).

Nikel (Ni), baklagil bitkilerinde bulunan birçok enziminin temel bir elementidir ve üreaz enzimi gibi azot asimilasyonuna katkıda bulunur (Kumar et al., 2021). Dünyanın yüzeyindeki toprak bileşiminin yaklaşık %3'ünü nikel oluşturur. Aynı zamanda yer kabuğundaki 24. esansiyel mikro besin elementidir. Bitkilerde meyve ve yaprakta nikelin birikmesi bitki sağlığını olumsuz yönde etkiler. Ayrıca yapısında nikel biriken bitkilerle devamlı olarak beslenme insanda kansere neden olur (Rahi et al., 2022; Alloway, 2012).

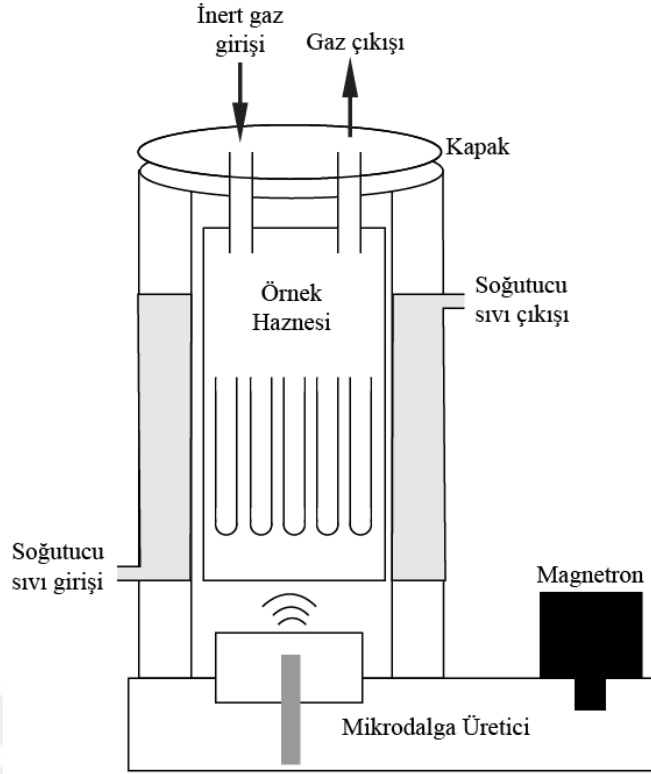
Kurşun (Pb), her tür ekosistemi kirleten ve bitkilerin büyümesini ciddi şekilde engelleyen en toksik ağır metallere birisidir. Kurşunun doğrudan herhangi bir biyolojik işlevi olmamasına rağmen, reaktif oksijen türlerinin aşırı üretimine neden olarak çeşitli fizyolojik süreçleri bozar. Ayrıca, son yıllarda yapılan araştırmalar kurşunun mikro plastikler üzerinde biriktiğini ortaya koymuştur. Araştırmacılar bu durumun toksisite ve biyoyararlanım sistemlerinde olası değişikliklere yol açacağını ve yeni olası potansiyel çevresel kirletici türlerin oluşabileceğini belirtmektedirler (Abduro Ogo et al., 2022; Mishra et al., 2006).

Bu kadar olumsuz etkiye sahip olan ve organizmalarda doğrudan ya da dolaylı birçok hasara neden olan ağır metallere toprak ve toprak kökenli malzemelerde bulunan miktarlarının belirlenmesi oldukça elzemdir. Mikro plastikler gibi organik kirleticilerin aksine, günümüzde atomik spektroskopi yöntemlerini kullanarak ağır metallere büyük bir çoğunluğunun miktarlarını nicel olarak doğru ve kesin bir şekilde tespit edebilmek mümkündür. Katı formda bulunan örneklerdeki ağır metallere analizleri genelde iki temel süreç sonucunda gerçekleştirilir: Çözünür hale getirme ve spektroskopik bir yöntemle analiz etme.

5.1.1. Mikrodalga destekli yaş yakma yöntemi ile çözünürleştirme

Katı numunelerin çözünür hale getirilmesi analiz sonuçlarının doğruluğunu etkileyen en önemli süreçtir. Çünkü çözeltiye alınamayan bir metalin analizi bu yöntemle doğru olarak gerçekleştirilemez ve analiz sonucu gerçek değerden daha düşük bulunur. Ne kadar dikkatli çalışılırsa çalışılsın, eğer çözündürme işlemi başarılı değilse doğru sonuçlara ulaşmak mümkün olmaz. Günümüzde geleneksel yaş yakma ile çözündürme yöntemlerine oranla mikrodalga destekli yaş yakma yöntemlerine ilgi giderek artmaktadır. Bunun en önemli nedeni, tam çözünürleştirme işlemi geleneksel yöntemlerde 1-2 gün sürerken, mikrodalga destekli yöntemlerde en fazla 1 saatlik uygulamalarla tam çözünürleştirmeyi başarmak mümkün olabilmektedir (Mohamed et al., 2020).

Metallerin asitlere karşı yüksek bir ilgisi vardır. Bu ilgi, katı halde bulunan metallerin sıvı haldeki çözelti ortamına alınmasının gerektiği durumlarda asit kullanmayı başvurulacak ilk seçenek haline getirir. Geleneksel olarak toprak kökenli örneklerdeki metallerin çözeltiye alınması işleminde kuvvetli asit karışımları kullanılır. Mikrodalga destekli yaş yakma yöntemi, örnekleri HCl, HNO₃ ve HF gibi güçlü asitlerle işleme soktukten sonra, mikrodalga radyasyonu ile özel bir kaptaki hızla ısıtarak çözünür hale getirmeyi sağlayan yerleşik bir yöntemdir. Geleneksel ısıtma (tablalı ısıtıcı veya blok ısıtıcı) yöntemleri ile karşılaştırıldığında, mikrodalga destekli yöntem yüksek sıcaklık ve basınçta hızlı çözme, az element kaybı ve rahat çalışma avantajlarına sahiptir. Bu yöntem, gıda, bitki, tortu, toprak ve çamur örnekleri gibi katı örneklerin parçalanması ve çözünür hale getirilmesi için daha uygundur (Han et al., 2021). Laboratuvar tipi mikrodalga cihazlarına ait şematik gösterim Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 Laboratuvar tipi mikrodalga cihazlarının şematik gösterimi

Mikrodalga destekli yöntemlerin bir diğer avantajı da çözelti ortamını analize daha uygun hale getirmesidir. Geleneksel yöntemlerle metallerin çözeltiye alınması tam olarak gerçekleştirilse bile, çoğu zaman çözelti matrisini daha da karmaşık hale getirecek organik moleküller de çözeltiye geçerler. Bu moleküller analizin ilerleyen aşamalarında ölçüm hatalarına neden olabilirler. Mikrodalga destekli yöntemlerde organik moleküller önemli oranda parçalanırlar ve çalışmaya daha uygun matrislerde çözeltiler elde edilirler (Balarama Krishna et al., 2015).

5.1.2. FAAS Metodu ile Ağır Metal Analizi

Ağır metal analizinde atomik teknikler en sık başvurulan analiz tekniklerindendir. Alevli atomik absorpsiyon spektrometrisi (FAAS) düşük maliyeti, analiz sürecinin kolaylığı ve hızlı sonuç vermesiyle atomik teknikler arasında en çok tercih edilen tekniktir (Lewen, 2011).

FAAS tekniğinde sıvı numunenin gaz akışından kaynaklı basınç farkı sayesinde cihaza alınması sağlanır. Numune ilk olarak Nebulizatör (sisleştirici) kısmından geçer. Burada sıvı numune gaz karışımına püskürtülerek gaz karışımı içerisinde dağılmış numune sisi oluşturulur. Böylece aerosol halinde nebulizatörden alev aktarılan numune alevde yüksek sıcaklığın etkisiyle atomlaştırılarak analizi yapılacak metal

atomları yalnızlaştırılır. Ardından metal için özel bir dalga boyundaki ışık, analizi yapılacak metal atomlarını içeren alevle gönderilir ve dedektörde aynı dalga boyundaki absorpsiyon değeri ölçülerek örnek için işlem tamamlanır. FAAS sistemlerinde genelde asetilen/hava alevleri kullanılır. Bu gaz karışımında sıcaklık 2120-2400 °C arasında iken oluşabilecek istenmeyen oksitleri yok etme amacıyla asetilen/nitröz oksit gaz karışımı kullanımı da oldukça yaygındır. Bu karışımın alev sıcaklığı ise 2600-2800 °C aralığındadır (Lewen, 2011).

Alev içerisinde karmaşık bir dizi süreç ve bu süreçlerin tetiklediği reaksiyonlar gerçekleşir. İlk olarak çözücü buharlaşır. Çözücünün uzaklaşmasının ardından çözünen moleküllerin çoğu yalnızlaşarak atomik gazı oluştururlar. Bu atomların bazıları elektron saçarak iyonlaşır. Bu iyonların diğer türlerle ve yanıcı gazla etkileşimi sonucu alevde farklı moleküller de oluşur. Alevin enerjisiyle oluşan yeni türler de uyarılır. Tüm bu olayların sonucu olarak alevde atomik, iyonik ve moleküler emisyon (ışık yayımı) spektrumları meydana gelir (Skoog et al., 2007). Bu karmaşık süreçler oluşan farklı moleküller nedeniyle FAAS yönteminde en önemli süreç atomlaştırmaktır. Hatanın en fazla olduğu basamak doğal olarak bu basamaktır ve yöntemin hassasiyetini bu basamak belirler. Farklı yanıcı/yükseltgen gaz çeşitleriyle farklı sıcaklıklarda ve özelliklerde alevlere ulaşmak mümkündür. Çalışılacak metale uygun alev seçimi bu basamaktaki hatayı azaltan önemli bir yöntemdir (Skoog et al., 2007).

5.1.3. ICP-OES Metodu ile Ağır Metal Analizi

Metal analizlerinde absorpsiyon spektroskopisinin yanı sıra, emisyon spektroskopisine de yaygın olarak başvurulur. Emisyon spektroskopisinde metal analizleri gerçekleştirilirken absorpsiyon spektroskopisinde olduğu gibi metaller atomik sisler oluşturacak şekilde atomlaştırılır ve analiz metallerin bulunduğu atomik buharda gerçekleştirilir. Ancak emisyon spektroskopisinde uygulanan yöntemler absorpsiyon spektroskopisindekilerden daha yüksek sıcaklıklara çıkmayı gerektirir. Çok yüksek sıcaklıklarda atomlaştırma işlemi için emisyon spektroskopilerinde uygulanan başlıca yöntemler plazma, ark ve spark yöntemleridir (Gunduz, 2007).

Plazma, ark ve spark gibi yüksek sıcaklıklarda atomlaştırma yapan yöntemleri kullanmanın önemli avantajları bulunmaktadır. Farklı element atomlarından oluşan safsızlıkların birbirlerinin analizini etkileme ihtimali düşüktür. Bu durum farklı derişimlerde olsa dahi birden fazla elementin analizini aynı anda gerçekleştirmeyi mümkün kılar. Bu yöntemler çok zor atomlaşan uranyum, zirkonyum, niyobyum,

tungsten, fosfor ve bor gibi elementlerin sıcaklığa dayanıklı bileşiklerinin dahi kolayca atomlaştırılmasına olanak sunar. Ayrıca klor, brom iyot ve kükürt gibi metal olmayan elementlerin analizi de bu yöntemlerle mümkündür (Gunduz, 2007).

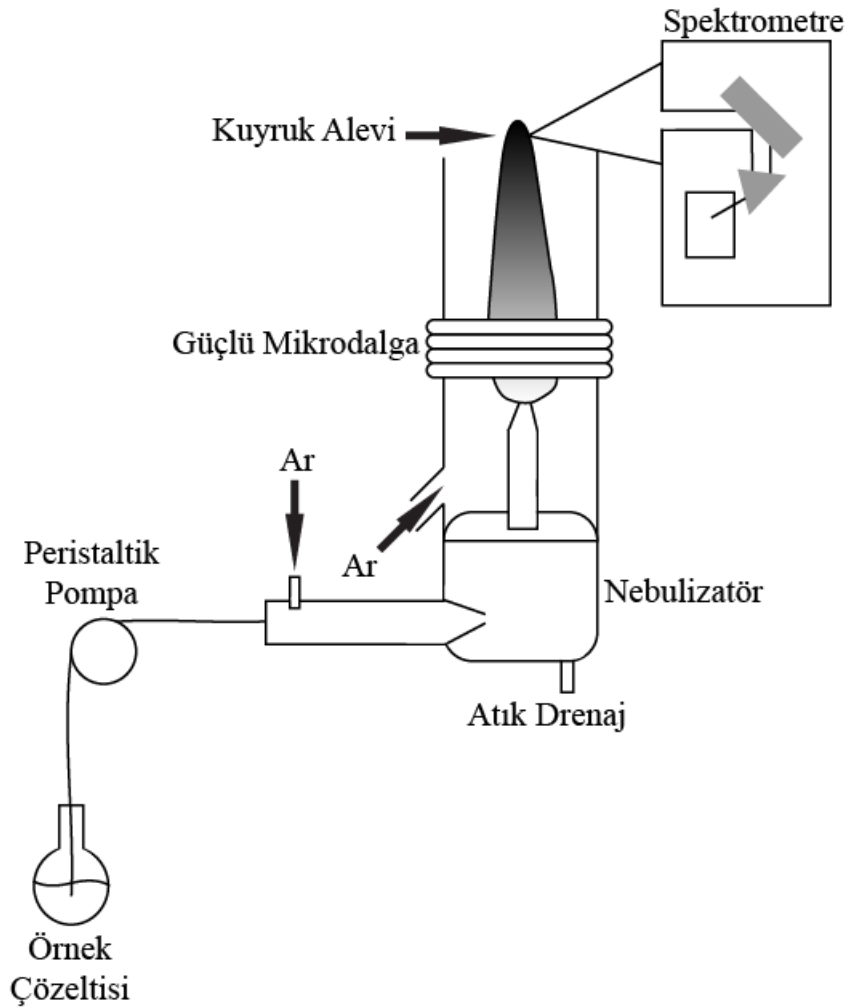
Plazma, yüksek sıcaklıkta katyonlar, elektronlar ve nötral parçacıklardan oluşan çok yüksek enerjili ve toplam elektriksel yükü nötral olan ve elektrik akımını ileten bir gazdır. Plazmadaki katyonların çoğunluğu kullanılan inert gaz iyonlarıdır. Çok daha düşük oranlarda da analizi yapılan örneğin içerdiği elementlerin katyonları bulunur. Argon, plazma tekniklerinde en çok kullanılan elementtir. Argon plazmasında argon atomları, argon katyonlarını oluşturabilmek için çok fazla enerji absorplarlar. Bu şekilde yüksek enerjiye sahip argon katyonları ortamı çok uzun süre 10000 K sıcaklıkta sabit tutabilir. Argon plazması elde etmek için en yaygın kullanılan sistemler, argon gazının elektrotları arasında doğru akım uygulanan sistemden geçirilmesiyle oluşturulan DCP sistemi, argon gazının güçlü bir radyo frekans ortamından geçirilmesiyle oluşturulan MIP sistemi ve argon gazının güçlü bir mikrodalga frekansı ortamından geçirilmesiyle oluşturulan ICP sistemidir (Gunduz, 2007).

Günümüzde çeşitli ortamlarda bulunan düşük derişimdeki ağır metallerin analizinde en sık başvuru tekniklerden birisi İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisidir (ICP-OES). Bu teknik analizciye çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan ağır metalleri yüksek kesinlik ve doğrulukla belirleme olanağı sağlar. Düşük derişimdeki ağır metal analizlerinde çoklu sistemlerle çalışıldığında hata payı her zaman büyük olur. Bu nedenle, daha duyarlı, kesin ve doğru sonuç veren alternatiflere her zaman ihtiyaç duyulmuştur. Böyle bir arayışın sonunda ICP-OES tekniğı 1960'lı yıllarda geliştirilmiş ve 1970'lerin başında da ticari olarak kullanıma sunulmuştur. 1970'lerin sonunda Sürekli Akışlı ICP-OES cihazlarının geliştirilmesinden sonra, AAS tekniğine karşı önemli bir alternatif haline gelmiştir (Proch - Niedzielski, 2022).

ICP-OES tekniğinde plazma üretmek için genellikle argon gazı kullanılır. Bu gazın yüksek frekanslı bir elektromanyetik alan ya da bir doğru akım şeklinde kullanılan elektrikle ısıtılmasıyla argon plazması üretmek mümkündür. ICP-OES cihazlarında üretilen plazmalarda 8000-10000 K sıcaklıklara ulaşmak mümkündür. Bu plazmalar, FAAS cihazlarındaki atomizer alevlerinden daha az reaktif olan bir kimyasal ortam sağlar. Plazmada ulaşılan yüksek sıcaklık, refrakter metaller veya refrakter oksitler gibi diğer analitik tekniklerle belirlenmesi oldukça zor olan türlerin,

nadir toprak elementlerinin ve bor gibi hafif elementlerin oldukça hassas bir şekilde belirlenmesine izin verir. Teorik olarak periyodik cetveldeki tüm elementler ICP-OES tekniği ile analiz edilebilir. Ancak uygulamada fiziksel ve spektral özellikleri nedeniyle yapay olarak üretilen elementler, oksijen ve soy gazların analizi mümkün değildir (Novaes et al., 2016).

ICP-OES tekniğinde numune genellikle çözelti halinde cihaza gönderilir ve ince bir aerosol oluşturmak üzere sisleştirilir. Ardından oluşturulan aerosol hızla çözünmeye, moleküler seviyede buharlaşmaya ve atomlara ayrışmaya uğradığı plazmanın merkezine taşınır. Plazma içerisinde bazı atomlar iyonize olur. Hem atomlar hem de iyonlar plazmada uyarılır ve kuyruk alevinde temel hallerine geri dönerken ışık yayarlar. ICP-OES cihazında elementlerin karakteristik emisyonları bir optik spektrofotometre kullanılarak ölçülür (Ojeda - Rojas, 2007). Tipik bir ICP-OES cihazının şematik gösterimi Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2 ICP-OES cihazının şematik gösterimi

5.2. Toplam Organik Madde Analizi

5.2.1. Düzeltilmiş Walkley-Black yöntemi

Walkley-Black yöntemi toprak örneklerinden toplam organik madde analizi yapmak için kullanılan titrimetrik bir yöntemdir. Bu yöntem aslında bir geri titrasyon yöntemidir. Öncelikle, alınan toprak örneği sülfürik asit içinde dikromat iyonunun aşırısı ile yükseltgenir, daha sonra ortama ilave edilmiş olan aşırı dikromatın kalan miktarı demir (II) sülfat ile o-fenantrolin indikatörlüğünde geri titre edilir. Topraktaki organik karbon kütlesinin %60'ından daha fazlası humik madde ve karbonhidrat olduğundan, organik karbon için ortalama yükseltgenme basamağı sıfırdır. Geleneksel deney koşulları altında, organik madde kaynaklı karbonun tamamı yükseltgenirken, elementel karbonun yaklaşık %10 kadarı ancak yükseltgenir. Bu şekilde karbon dioksit yükseltgenen organik karbon dikromat kromunun(VI) Krom(III) iyonuna indirgenmesine sebep olur. Böylece İndirgenmeden kalan dikromat miktarından yararlanılarak toprak organik karbonu hesaplanır. (Chan et al., 1995).

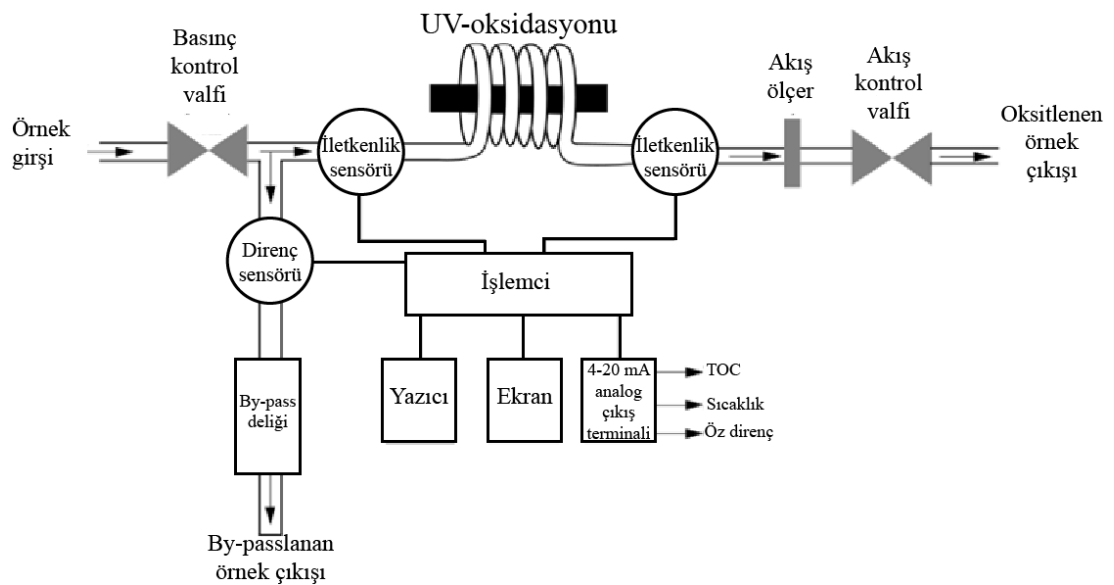
5.2.2. Ağırlık azalması yöntemi

Bu yöntemde, toprak örneğinde bulunan organik karbon kül fırınında 550 °C'de 2 saat yakılarak CO₂ haline dönüştürülür ve toprak örneğinin kütle kaybı ölçülerek toprağın organik madde içeriği saptanır. Basit görünen bu yöntemin uygulanmasında birtakım güçlükler vardır. Örneğin, numune iyice kurutulsa dahi hidrat halinde su içeriyor olabilir. Ayrıca eğer varsa karbonat anyonu fırın sıcaklığında parçalanarak hatalı sonuçlar bulunmasına neden olabilir. Bu nedenle, bu yöntemin en doğru sonuç verdiği uygulama şu şekilde yapılabilir: İşlem yapılacak toprak numunesi HCl ve HF çözeltilerinden geçirilerek kristal suyu içeren bileşiklerin ve karbonatın parçalanması sağlanır. Daha sonra örnek 105 °C sıcaklıkta kurutularak içeriğindeki su uzaklaştırılır. Kurutulmuş numune tartılır, ardından sabit tartıma getirilmiş krozelde 550 °C'de 2 saat organik maddelerinden arındırılmak üzere fırına yerleştirilir. Fırından çıkarılan örnek tekrar tartılır ve aradaki fark numunenin içerdiği organik madde miktarını verir. Organik madde içeriği düşük topraklarda yöntemin doğruluğu düşük olsa da organik madde içeriği yüksek topraklarda oldukça doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle, yöntem kolaylığından dolayı oldukça kullanışlıdır ve tercih edilmektedir (Kacar, 2016).

5.2.3. Enstrümental yöntemler

Kolay uygulanabilirliği, daha az kimyasal harcamaları ve daha kısa sürede sonuç verebilme yetenekleri sebebiyle gün geçtikçe geleneksel yöntemlerin yerini enstrümental yöntemler almaktadır. Toplam organik karbon analizi de bu değişimden payını almıştır. Toprak numunelerinde toplam organik karbon analizine olanak veren ve yaygın olarak kullanılan iki enstrümental cihaz mevcuttur. Bunlardan birincisi, organik madde içeriğini ısı enerjisi yardımıyla gaz fazına geçirip, ardından oluşan gaz karışımını kromatografik yöntemlerle ayırarak analiz yapan CHNS elementel analiz cihazı, ikincisi ise örnek ekstraktından UV oksidasyonu ile karbonu yükseltgeyerek analiz eden Toplam Organik Karbon (TOC) analiz cihazıdır.

TOC analiz cihazı ile analiz şu şekilde gerçekleştirilir: Numune analizöre girer ve akış yönünde basıncı kontrol eden bir basınç düzenleyiciden geçer. Burada örnek iki akış yoluna ayrılır, burada akışın bir kısmı by-pass düzeneğine yönlendirilir, burada direnç, iletkenlik ve sıcaklık, sensörler aracılığıyla ölçülür. Bu değerler LCD ekranda gösterilir. Örneğin diğer kısmı, oksidasyondan önce iletkenliği ölçen ikinci bir iletkenlik sensörüne yönlendirilir. Daha sonra, numune oksidasyon odasına girer. Numune oksidasyon odasından geçerken, 185 nm dalga boyunda yüksek yoğunluklu ultraviyole ışınlarla maruz kalır ve numuneyi etkili bir şekilde oksitleyerek CO₂ haline dönüştürür. İki iletkenlik sensöründen okunan değerlerin farkından yararlanılarak örneğin organik madde içeriği saptanır (Choudhary, 2022). Bir TOC analiz cihazının çalışma şeması Şekil 5.3'te verilmiştir.



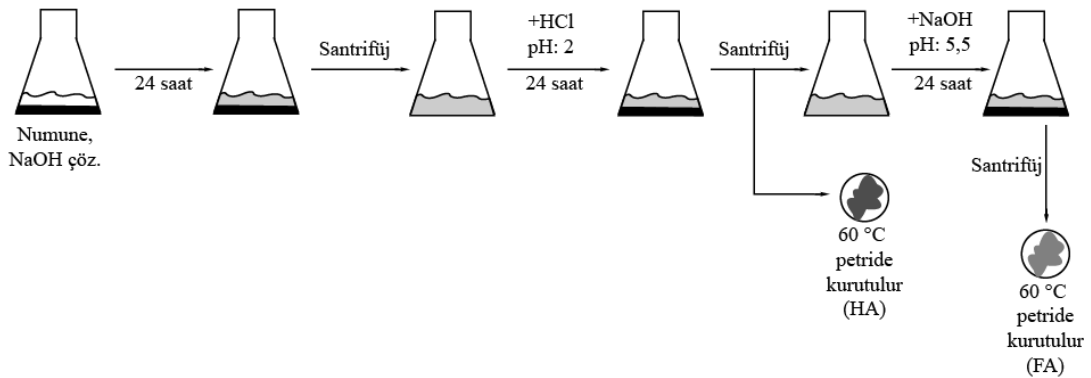
Şekil 5.3 TOC analiz cihazı çalışma şeması

5.3. Alkali Ekstraksiyon Yöntemi ile Humik ve Fulvik Asit Analizi

Humik maddelerde bahsedildiğinde akla ilk gelen organizasyon, Uluslararası Humik Maddeler Derneğidir (IHSS). IHSS, 11 Eylül 1981'de Denver, Colorado, ABD'de, humik maddelere ilgi duyan kömür, toprak ve su bilimlerindeki bilim adamlarını bir araya getirmek için kurulmuştur ("IHSS | International Humic Substances Society," April 26, 2022). Humik materyallerin tanımlanmasındaki zorluklar ve buna karşın çok çeşitli kullanım alanları araştırmacıları dernek etrafında birleştirmiştir. IHSS'nin sloganı: "Toprak ve Sudaki Doğal Organik Maddenin Bilgisini ve Araştırmasını Geliştirmek". Dernek, linyit, tatlı su, mineral toprak ve organik topraktan elde edilen standart humik ve fulvik asit örneklerinin bir koleksiyonunun oluşturulması ve bakımı ile karakterizasyon verilerinin bir araya getirilmesini amaçlar. Ayrıca dernek, araştırmalar için farklı kaynaklardan referans humik maddeler toplamıştır. Derneğin bilimsel literatüre en önemli katkısı humik maddelerin analizi için önerdikleri alkali ekstraksiyon yöntemidir.

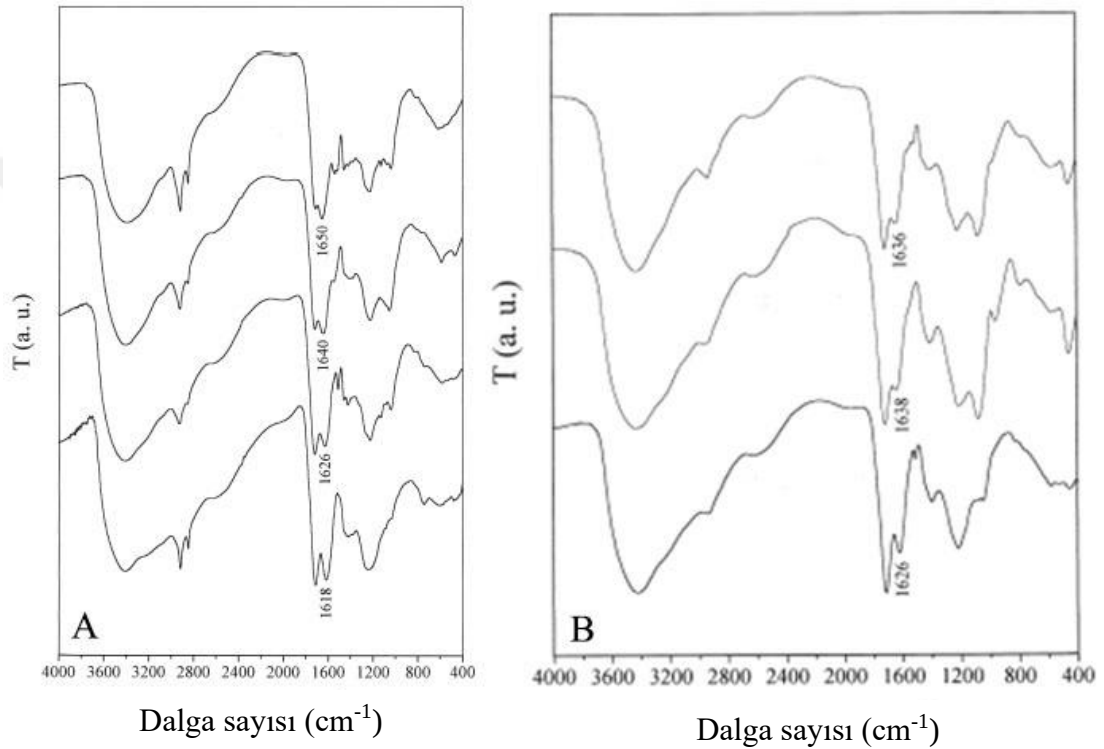
Alkali ekstraksiyon yöntemi toprak numunelerinden humik ve fulvik asitleri ekstrakte etmek üzere yaygın olarak tercih edilmektedir. Farklı örnek çeşitleri için bir dizi farklı modifikasyonlarla çeşitlenen yöntem günümüzde halen humik maddelerin ekstraksiyonunda en fazla tercih edilen yöntemdir. Yönteme Dr. Morris Schnitzer'in katkısı çok büyüktür. Schnitzer, IHSS'nin kurucularından biridir ve humik asitlerle ilgili araştırmaları onu geleneksel alkali ekstraksiyon metodunu geliştirmeye mecbur bırakmıştır (IHSS, 2022).

Uluslararası Humik Maddeler Derneği (IHSS), humik maddelerin ayrıştırılması ve izolasyonu için genel bir prosedür yayınlamıştır. Temel ve basitleştirilmiş bir alkali ekstraksiyon metodu ile humik madde analiz şeması Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5.4 Alkali ekstraksiyon metodu ile humik madde analiz şeması

Humik maddelerin karakterizasyonunda infrared spektroskopisi, UV-görünür bölge spektroskopisi, ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve elementel analiz gelir. Ayrıca termogravimetrik analiz (TGA) de humik maddelerin karakterizasyonunda kullanılmaktadır (Giovanela et al., 2004). Farklı fonksiyonel grupları bir arada barındıran humik maddeler, sahip oldukları fonksiyonel grupların karakteristik pikleri ile FTIR spektrumlarından tanınabilirler. Bu durum FTIR spektroskopisini humik maddeler için iyi bir karakterizasyon yöntemi yapar. Humik materyallere ait literatürden FTIR spektrumları şekil 5.5'te gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Humik materyallere ait literatürden bir FTIR spektrumları. A: Humik asit örneklerine ait 4 spektrum, B: Fulvik asit örneklerine ait 3 spektrum(Giovanela et al., 2004)

5.4. pH ve İletkenlik

Toprak pH'sı bitkilerin ihtiyaç duyduğu elementlerden yararlanmasını belirleyen öncelikli faktörlerden birisidir. Bu nedenle bitki gelişimini önemli ölçüde etkiler. P, Cu, Fe, Mn, Mo ve Zn elementlerinin yararlılığı, mikrobiyal popülasyonun aktivitesi, dolayısıyla mikrobiyal aktivite sonucu oluşacak moleküllerin miktarı ve karakteri de önemli ölçüde toprak pH'sına bağlıdır (Kacar, 2016).

Toprağın pH değeri bünyesinde bulunan moleküllerin davranışlarını doğrudan etkiler. Örneğin, düşük pH değerlerindeki topraklarda bitkilerin ağır metalleri bünyelerine almaları kolaylaşır. Bu durum önce toprakta yetişen mahsulde, ardından

o mahsulle beslenen canlılarda ağır metal birikimine ve zehirlenmelere neden olur (Lu et al., 2022). Toprak pH'sı, karasal ekosistemlerde mikrobiyal çeşitliliğin ve topluluk kompozisyonunun şekillenmesinde önemli bir rol oynar. Doğal karasal ekosistemlerde, mikroorganizmalar birçok türle birlikte ortaya çıkar ve aralarında karmaşık etkileşim ağları oluştururlar. Bu birlikte oluşumlar, toprak besin döngüsü ile doğrudan ilgilidir ve çevresel faktörlerden etkilenirler (Shi et al., 2021).

Tablo 5.1 İki farklı sisteme göre pH değerlerine göre toprak sınıflandırması (Kacar, 2016)

Sınıf	pH	Sınıf	pH
Çok Asidik	4,5-5,5	Asidik	4,5'ten az
Asidik	5,6-6,0	Hafif Asidik	4,5-6,5
Hafif Asidik	6,1-6,8	Nötr	6,6-7,5
Nötr	6,9-7,6	Zayıf Bazik	7,6-9,5
Alkalin	7,7-8,3	Bazik	9,5'ten çok

Elektriksel iletkenlik (EC) toprağın tuzluluğu hakkında bilgi verir. Topraklarda yüksek tuzluluk, su dengesinin bozularak bitki gelişiminin olumsuz etkilenmesine neden olur. Toprak EC değeri, topraklarda tuzluluğun yanısıra tekstür (toprak örneği içerisindeki kum, kil ve silt fraksiyonlarının oranı), katyon değişim kapasitesi, organik madde düzeyi ve drenaj durumu gibi pek çok toprak özelliği hakkında doğrudan ya da dolaylı yoldan bilgi verir. Toprak EC değeri topraktaki besin elementleri hakkında ve bu besin elementlerinin biyoyararlanımı hakkında da bilgi verir. Örneğin EC değeri yüksek tarım topraklarında, azotlu gübre fazla kullanılmış ve serbest Na^+ derişimi artmıştır (Kacar, 2016).

Tablo 5.2 Farklı tekstürlü topraklarda 1:1 toprak-su ekstraktında belirlenen EC ile tuzluluk sınıfları arasındaki ilişki (Kacar, 2016)

Tuzluluk Sınıfları	EC ($\text{mmho.cm}^{-1} = \text{dS.m}^{-1}$)			
	Toprak Tekstürleri			
	Kaba – tınlı kum	Tınlı ince kum-tın	Siltli tınlı – killi tın	Siltli killi tın - killi
Tuzsuz	0 – 1,1	0 – 1,2	0 – 1,31	0 – 1,4
Az tuzlu	1,2 – 2,4	1,3 – 2,4	1,4 – 2,5	1,5 – 2,8
Orta derecede tuzlu	2,5 – 4,4	2,5 – 4,7	2,6 – 5,0	2,0 – 5,7
Çok tuzlu	4,5 – 8,9	4,8 – 9,4	5,1 – 10,0	5,8 – 11,4
Aşırı Tuzlu	9,0+	9,5+	10,1+	11,5+

5.5. Su tutma kapasitesi

Tarım topraklarında yetiştirilecek ürünün niteliğini, miktarını ve toprakta yapılacak tarımın verimliliğini belirleyecek etkenlerin başlarında toprağın nem durumu gelir. Toprakta bulunan nem, besin elementlerinin yararlılığını ve biyolojik canlıların aktivitesini etkiler. Toprak nemliliği toprağın su tutma kapasitesi ile ilişkilidir. Tarla kapasitesi olarak da adlandırılan su tutma kapasitesi: “Su ile doymuş hale gelen topraktan yer çekimi ile fazla suyun aşağı doğru taşınması durduktan sonra toprakta tutulan su” olarak tanımlanmaktadır. Yağış alan ya da sulanan toprağın su tutma kapasitesine gelmesi yaklaşık 48-72 saat sürmektedir. Genelde kumlu topraklar killi topraklardan daha az su içermekte ve dolayısıyla su tutma kapasitelerine ulaşmaları daha kısa sürmektedir (Kacar, 2016).

Bu tez çalışmasında Marmara, Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindeki çeşitli barajlardan, baraj havzası, setler ve savaklarda birikerek barajların kullanım ömrünü sınırlayan sedimentlerden örnekler alınmış ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Yüksek sanayi bölgesi olan İstanbul, orta derecede sanayi ve orta derecede tarım bölgesi olan Samsun ve yüksek tarım bölgesi olan Gaziantep ve Şanlıurfa'daki barajlar bu tez çalışmasındaki örnekleme alanlarını oluşturmaktadır. Proje bütçesinin kısıtlı olması, barajlara girmenin özel izne tabi olması, geniş kapsamlı bir örnekleme yapılması için tekne ve özel ekipmana gereksinim duyulması gibi nedenlerden dolayı örnekler ancak sınırlı sayıdaki barajlardan alınabilmektedir.

Alınan sediment örneklerinin pH, İletkenlik, nem, organik madde, toplam organik karbon, toplam azot, toplam hidrojen, ağır metal, humik asit ve fulvik asit analizleri yapılarak bu sedimentlerin tarımda doğrudan ya da toprak katkı maddesi olarak kullanılıp kullanılamayacağı araştırılmıştır. Sedimentlerden elde edilen humik ve fulvik asitlerin FTIR spektrumları ve UV-Görünür bölge spektrumları çekilerek yapıları desteklenmiştir. Ayrıca farklı barajların sedimentleri için elde edilen veriler karşılaştırılarak humik ve fulvik asit oluşum mekanizmasına ışık tutması beklenen korelasyon değerlendirmeleri de yapılmıştır. Tüm analizlerden elde edilen veriler istatistiksel yöntemlerle değerlendirilip verilerin anlamlılıkları tartışılmıştır.

6. MATERYAL-METOT

6.1. Çalışma Alanı

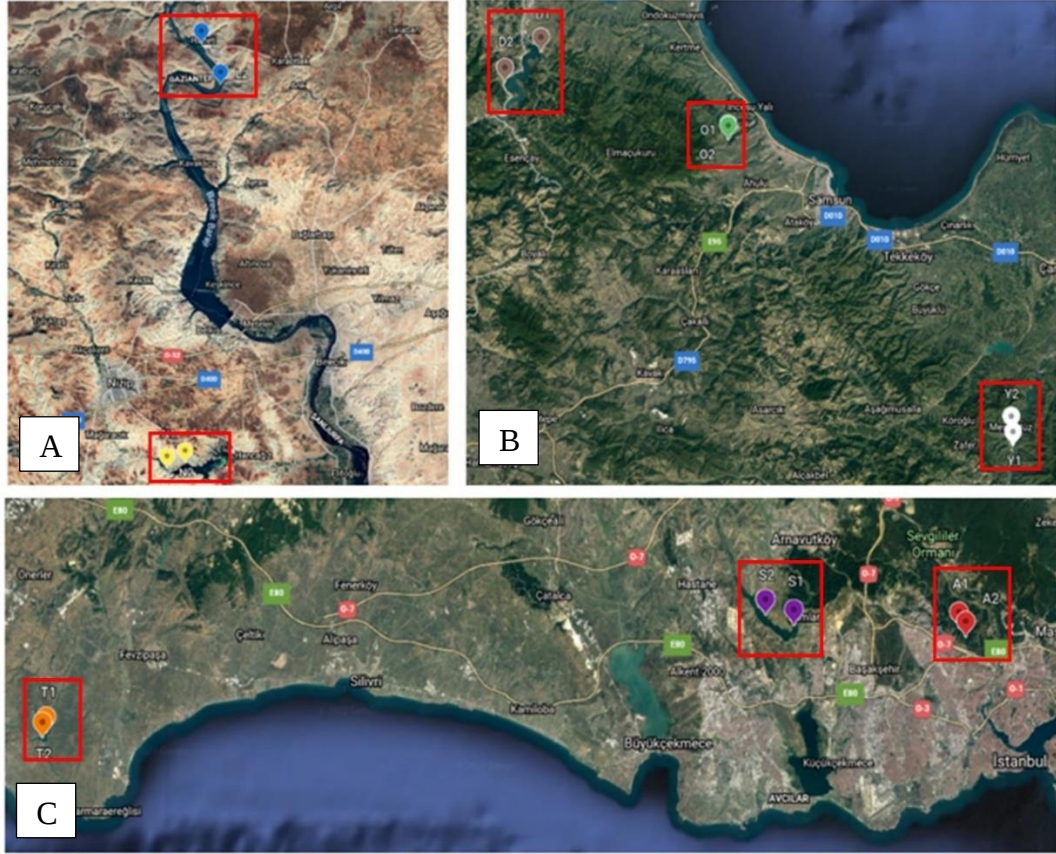
Bu çalışmada, farklı coğrafik koşullar, farklı iklim koşulları, farklı insan ve çevre kaynaklı unsurları içeren farklı barajlardan sediment örnekleri alınmış, araştırmaya konu olan parametrelerin örneklerin alındığı bölgelere göre farklılaşıp farklılaşmadığı araştırılmıştır. Bu amaçla, Marmara Bölgesi'nde bulunan İstanbul'dan 2 farklı barajdan 4 adet örnek, Tekirdağ'dan 1 barajdan 2 adet örnek alınmıştır. Karadeniz Bölgesi'nde bulunan Samsun'dan 3 farklı barajdan 6 adet örnek, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan Şanlıurfa ve Gaziantep'ten 2 farklı barajdan 4 adet örnek alınmıştır. Örnek alma işlemi 2021 yılının mart ayı içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de Türkiye genelinde örnek alınan bölgeler örnek kodlarıyla birlikte harita üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 6.1 Türkiye üzerinde örnek alınan bölgeler.

Marmara Bölgesinden, Tekirdağ ili Türkmenli Göletinden 2 adet (T1, T2), İstanbul ili Sazlıdere Barajından 2 adet (S1, S2), Alibey Barajından 2 adet (A1, A2) olmak üzere 6 adet örnek alınmıştır. Karadeniz Bölgesinden Samsun ili Derbent Barajından 2 adet (D1, D2), OMÜ Aksu Göletinden 2 adet (O1, O2), Suat Uğurlu Barajından 2 adet (Y1, Y2) olmak üzere 6 adet örnek alınmıştır. Güneydoğu Anadolu bölgesinden Gaziantep ili Hancağız Barajından 2 adet (N1, N2), Şanlıurfa ili Birecik Barajından 2 adet (L1, L2) olmak üzere 4 örnek alınmıştır. Tüm analizler alınan toplam 16 örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Tekirdağ ili Türkmenli göletinden giriş izni alınamaması ve sediment içeren bölgeye girilememesi nedeniyle sediment örneği alınamamış, göletin kıyısından 0,5 m derinlikten ancak 2 adet kumlu örnek

alınabilmektedir. Analiz sonuçlarının karşılaştırılması sırasında olumsuz etkilenmelerden kaçınmak için bu 2 örnek üzerinde yalnızca ağır metal analizleri gerçekleştirilmiş, diğer analizler yapılmamıştır. Şekil 6.2’de örnek alınan barajlar gerçek konumları ile birlikte işaretlenerek bölgesel haritalar üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 6.2 Örnek alınan baraj gölleri. A: Birecik Barajı ve Hancagız Barajı, B: Derbent Barajı, OMÜ Aksu Barajı ve Suat Uğurlu Barajı, C: Türkmenli Göleti, Sazlıdere Barajı ve Alibey Barajı.

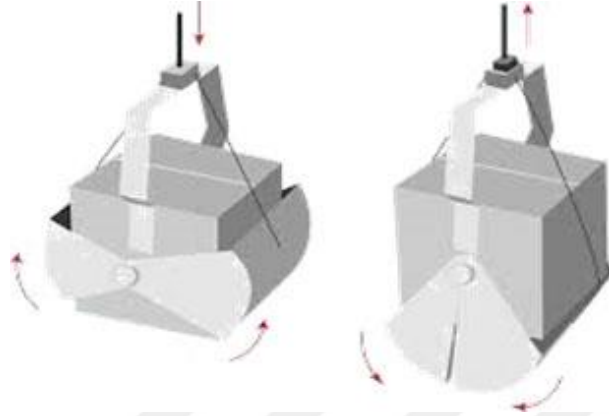
Türkmenli göleti Tekirdağ ilinin Marmara Ereğlisi ilçesi, Yeniçiftlik mahallesinin 1 km kuzeyinde yer alır. DSİ tarafından 1989-2001 yılları arasında inşaatı tamamlanan baraj 2001 yılından beri bölgeye sulama ve içme suyu temin etmektedir. Göletin depolama hacmi 15,29 hm³ olup, aktif hacmi 14,24 hm³ değerindedir. Sulama alanı 515 ha, yıllık içme ve kullanma suyu temini ise 1,30 hm³ yıl⁻¹ olarak belirtilmiştir (Basa et al., 2015). Sazlıdere baraj gölü ise 1996 yılında inşa edilmiş olup, İstanbul’un Avrupa yakasında 165 km² yüzey alanına sahip olan Sazlıdere havzasının sonunda yer almaktadır. Yıllık ortalama 55 hm³ su sağlayan Sazlıdere Havzası, İstanbul Avrupa yakasındaki en önemli içme ve kullanma suyu kaynaklarından biridir (Gülbaş - Kazezyılmaz-Alhan, 2013). İstanbul’un Avrupa yakasında konumlanan ve 1972 yılında hizmete giren Alibey barajı, kente yıllık 36 hm³ su sağlamaktadır. Barajın

azami biriktirme hacmi 34,14 hm³ değerindedir. Baraj, 50 km uzunluğundaki Alibey Deresi üzerinde kurulmuştur ve 160 kilometre karelik havza alanına sahiptir. Hidroelektrik enerji üretimi, sulama ve sel taşkını önleme amaçlı kullanımda olan Derbent baraj gölü, Samsun ilinin Kolay ilçesinde, Kızılırmak nehri üzerinde yer almaktadır. Suat Uğurlu baraj gölü ise Samsun ilinin Ayvacık ilçesinde, Yeşilirmak nehri üzerinde bulunmaktadır. Derbent ve Suat Uğurlu baraj gölleri Kızılırmak'ın ve Yeşilirmak'ın üzerindeki Karadeniz'e dökülmeden önceki son baraj gölleridir (Varol et al., 2022). Samsun ili Atakum ilçesi sınırları içerisinde bulunan OMÜ Aksu göleti ise halen bölge halkı için sulama amaçlı ve akademik eğitim ve araştırma amaçlı olarak kullanılan, kullanım ömrünü tamamlamış küçük bir baraj göletidir. Hancağz Baraj Gölü, Gaziantep'in Nizip ilçesinde yer almaktadır. Baraj, 1985-1989 yılları arasında sulama amacıyla inşa edilmiştir. Gölün hacmi 100 hm³ ve alanı 4.33km²'dir (Saler - Alış, 2014). Birecik barajı Fırat nehri üzerinde Şanlıurfa ili sınırları içerisinde yer almaktadır. Sulama ve enerji amaçlı kullanımda olan barajın inşası 2000 yılında sona ermiştir. Baraj gölünün hacmi 1220 hm³, yüzey alanı ise 56,25 km²'dir (Kutlu et al., 2015).

6.2. Kullanılan Ekipman ve Cihazlar

Tüm sediment örnekleri dip sulardan örnek almayı mümkün kılan Ekman sediment kepçesi yardımıyla alınmıştır. Ekman kepçesinin kurulmuş, çeneleri açık hali ve dibe indikten sonra kılavuz ipinde bulunan ağırlığın yukarıdan bırakılıp mekanizmayı tetiklemesiyle çenelerinin örnek almak üzere kapanmış hali Şekil 6.3'te verilmiştir. UV-Görünür bölge spektrumları için 1 cm genişliğindeki kuvars küvetlerle birlikte Thermo Evolution Array Ultraviolet-Visible Spectrophotometer marka cihaz kullanılmıştır. Çalkalama işlemleri Stuart SBS40 marka otomatik çalkalayıcı içeren su banyosu kullanılarak, santrifüjleme işlemleri ise MSE Mistral 2000 marka santrifüj cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. IR Spektrumları, ATR modülü bağlanmış bir Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrofotometresi kullanılarak çekilmiştir. Metallerin analizleri Agilent Technologies 5100 ICP-OES cihazı kullanılarak, pH ve iletkenlik ölçümleri için HACH, HQ40d portatif pH metrenin pH ve iletkenlik problemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yöntemin geçerliliğini kontrol etmek için yapılan çalışmalarda Fe ve Zn metallerinin analizi için Perkin Elmer PinAAcle 900F marka alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır. Analizler Perkin Elmer Lumina çoklu element oyuk katot lambası 30 mA akım değerinde çalıştırılarak

gerçekleştirilmiştir. Zn analizi 213,86 nm dalga boyunda, Fe analizi 248,33 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Organik karbon, azot ve hidrojen analizleri LECO CHNS 628 elementel analiz cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kullanılan ekipman ve cihazların listesi Tablo6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.3 Ekman sediment kepçesi

Tablo 6.1 Çalışmalarda kullanılan enstrüman ve ekipman listesi.

Cihaz	Marka	Model
UV-Vis Spektrofotometresi	Thermo	Evolution Array Ultraviolet-Visible Spectrophotometer
Çalkalayıcı su banyosu	Stuart	SBS40
Santrifüj	MSE	Mistral 2000
FTIR spektrofotometresi	Perkin Elmer	Spectrum Two FT-IR
ICP-OES cihazı	Agilent Technologies	5100
Portatif pH metre	HACH	HQ40d
Alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi	Perkin Elmer	Pinaacle 900F
Çoklu element oyuk katot lambası	Perkin Elmer	Lumina Multi element HCL
Elementel analiz cihazı	LECO	CHNS 628

6.3. Örneklerin Alınması

Tüm baraj göllerinden örnek alma işlemleri Ekman sediment kepçesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm baraj ve göletlerde, su üstü bir aracımızın

olmaması nedeniyle, öncelikle Ekman kepçesinin kullanımına uygun olabilecek alanlar belirlenmiştir. Ardından kepçenin yaylı mekanizması kurularak halat yardımıyla baraj veya göletin dibine indirilmiş ve sediment içeren tabana dikkatlice yerleştirilmiştir. Daha sonra mesincır denen ve kılavuz halat üzerinde yerçekimi ile düşen bir ağırlık gergin halattan kepçe mekanizmasına gönderilmiştir. Kepçenin halatla birleştiği yerde bulunan tetik mekanizmasına mesincırın çarpmasıyla gergin yay yerinden kurtularak kepçenin kapaklarının serbest kalmasını ve kepçenin kapaklarını kapatarak sediment örneğinin alınmasını sağlamıştır. Bu işlemlerin tekrarlanması sonucunda Tablo 11’de verilen koordinatlardan, sediment yüzeyinden 15 cm derinlikten, 16 adet örnek toplanmıştır. Örneklerin koordinatları GARMIN GPSMAP 60CSx GPS cihazıyla ölçülmüştür. Toplanan örneklerin alındıkları koordinatlar ve örneklerle verilen kodlar Tablo 6.2’de belirtilmiştir. Ekman kepçesi ile toplanan örnekler kapaklı plastik kutular ile laboratuvara taşınarak yapılacak analizlerden önce kurutma işlemine geçilmiştir.

Tablo 6.2 Sediment örneklerinin koordinat bilgileri

Örnek kodu	Baraj gölü	Örnek koordinatı	Örnek kodu	Baraj gölü	Örnek koordinatı
N1	Hancağız	36° 57' 02,49" N 37° 50' 24,18" E	N2	Hancağız	36° 57' 11,02" N 37° 50' 18,13" E
A1	Alibey	41° 06' 50,34" N 28° 54' 42,43" E	A2	Alibey	41° 06' 24,40" N 28° 55' 09,11" E
S1	Sazlıdere	41° 07' 00,66" N 28° 43' 37,62" E	S2	Sazlıdere	41° 07' 29,07" N 28° 41' 43,12" E
O1	OMÜ Aksu	41° 20' 56,29" N 36° 10' 13,08" E	O2	OMÜ Aksu	41° 20' 50,01" N 36° 10' 13,12" E
D1	Derbent	41° 26' 57,18" N 35° 51' 48,36" E	D2	Derbent	41° 24' 52,26" N 35° 48' 17,10" E
L1	Birecik	37° 14' 36,24" N 37° 52' 07,67" E	L2	Birecik	37° 13' 05,09" N 37° 53' 08,21" E
T1	Türkmenli	41° 01' 47,40" N 27° 53' 28,38" E	T2	Türkmenli	41° 01' 32,10" N 27° 53' 16,15" E
Y1	Suat Uğurlu	40° 59' 25,56" N 36° 38' 00,06" E	Y2	Suat Uğurlu	41° 00' 31,32" N 36° 37' 52,32" E

6.4. Örneklerin Kurutması

Laboratuvara getirilen sediment örnekleri, 1-2 hafta arası değişen zaman aralığında açık hava ortamında laboratuvarında bekletilerek ilk kurutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminin farklı örneklerle göre farklı sürelerde gerçekleşmesinin temel nedeni, örneklerin barajlardan toplandıkları tarihlerin farklı

olması ve sedimentlerin yapısal ve dokusal özelliklerinin birbirinden farklı olmasıdır. Sediment örnekleri eğer fırında yüksek sıcaklıkta kurutulursa, içerisinde bulunan azot ve karbon bileşenleri yükseltgenerek kayıplara neden olur (Kacar, 2016). Bu nedenle, HA, FA, C, N, H analizleri açık havada kurutulmuş sediment örnekleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk kurutma işleminin tamamlanmasının ardından ikincil kurutma işlemine geçilmiştir. İkincil kurutma işleminde ilk kurutma işlemi tamamlanan örnekler porselen havanda öğütüldükten sonra temiz ve ısıya dayanıklı borcam kaplar içerisine yayılmıştır. Ardından 105 °C'ye ayarlanmış olan etüvde 24 saat bekletilerek ikincil kurutma işlemi tamamlanmıştır (Karadede - Ünlü, 2000). Ağır metal analizleri ve toplam organik madde analizleri bu şekilde etüvde kurutulmuş örnekler ile gerçekleştirilmiştir. Kurutma işlemlerinin takip edilmesi ve toplam organik madde analizindeki nem ve organik madde kayıplarının izlenmesi, her adımda çekilen FTIR spektrumları karşılaştırılarak yapılmıştır.

6.5. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Analizlerde kullanılan HCl çözeltilerinin tamamı derişik HCl çözeltisi (Merck, %37 (w/w), d: 1,19 kg L⁻¹) seyreltilerek hazırlanmıştır. HNO₃ çözeltileri ise derişik HNO₃ çözeltisi (Sigma Aldrich, %65 (w/w), d: 1,40 kg L⁻¹) kullanılarak hazırlanmıştır. NaOH çözeltileri için susuz katı NaOH (J.T. Baker) kullanılmıştır. ICP-OES analizleri için gereken standart metal çözeltileri, ICP multi element standard solution IV (Merck, 1000 mg L⁻¹) ve ICP multi element standard solution XVI (Merck, 100 mg L⁻¹) çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. FAAS çalışmalarında kullanılan Fe ve Zn standart çözeltileri ise derişik standart çözeltilerinden (Sigma Aldrich, 1000 µg mL⁻¹) seyreltilerek hazırlanmıştır. Kullanılan kimyasallara ait bilgiler Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.3 Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin listesi

Kimyasal	Derişim	Yoğunluk (kg L ⁻¹)	Marka
HCl çözeltisi	%37	1,19	Merck
HNO ₃ çözeltisi	%65	1,40	Sigma Aldrich
NaOH katısı	-	-	J.T. Baker
ICP multi element standart solution IV	1000 mg L ⁻¹	-	Merck
ICP multi element standart solution XVI	100 mg L ⁻¹	-	Merck
Fe standart çözeltisi	1000 µg mL ⁻¹	-	Sigma Aldrich
Zn standart çözeltisi	1000 µg mL ⁻¹	-	Sigma Aldrich

6.6. Toplam Organik Madde

Örneklerin toplam organik madde içerikleri araştırılırken gravimetrik bir yöntem olan ağırlık azalması yöntemine başvurulmuştur. Bu amaçla, öncelikle çalışılacak porselen krezeler sabit tartıma getirilmiştir. Sabit tartıma getirilmiş krezelerin içerisine etüvde kurutulmuş örneklerden her seferinde 5 gram olacak şekilde tartımlar alınmış ve ilk tartım ağırlıkları olarak kaydedilmiştir. Ardından örnekler 550 °C sıcaklıktaki kül fırınına yerleştirilmiş ve 2 saat bekletilip cam desikatörde soğutulmuştur (Hahn et al., 2018). Soğuyan örneklerin tekrar tartımları alınıp, krezeler tekrar fırına yerleştirilmiştir. Yarım saat daha fırında bekletilen krezeler soğutulup tekrar tartılmış ve sabit tartıma ulaşip ulaşmadığı kontrol edilmiştir. Sabit tartıma ulaştığından emin olunan krezelerin ilk ve sabit tartımları arasındaki farktan örneklerin toplam organik madde içerikleri Eşitlik 6.1’de verilen formül kullanılarak kütlece %derişim cinsinden hesaplanmıştır. Bu işlemler her bir örnek için 3 kez tekrar edilmiş, ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanmıştır.

$$\%Organik\ Madde = \frac{İlk\ tartım - Sabit\ tartım}{İlk\ tartım - Kroze\ ağırlığı} \times 100 \quad (6.1)$$

6.7. Toplam Organik Karbon, Azot ve Hidrojen Analizi

Toplam organik karbon, Azot ve hidrojen analizleri elementel analiz cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarında açık hava ortamında kurutulan örneklerden her bir analiz için yaklaşık 0,15 g ağırlığında örnekler tartılarak cihazın haznesine

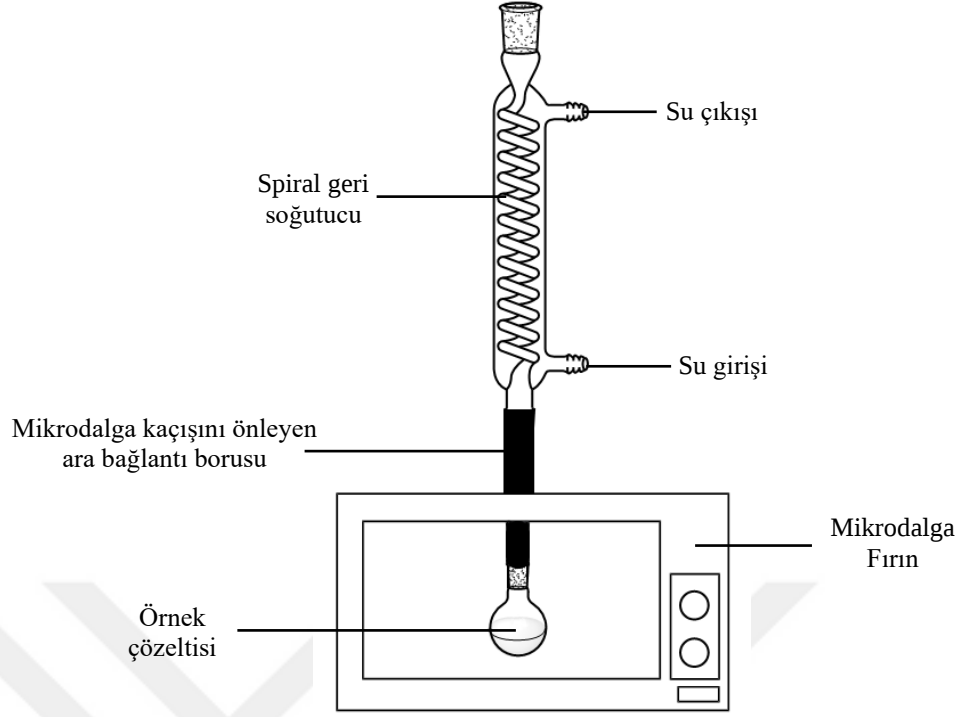
yerleştirilmiştir. Cihazda örnekler hızlıca 1050 °C sıcaklıkta saf oksijen gazı ile yakıldıktan sonra organik materyallerin yanması sonucu oluşan ürünler gaz fazında dedektörlere gönderilerek elementlerin tespiti yapılmıştır. Sonuçlar kütlece %derişim olarak elde edilmiştir.

6.8. Ağır Metal Analizi

Ağır metal analizleri iki adımda gerçekleştirilmiştir. İlk adımda, etüvde kurutulan sediment örneklerinden alınan analiz örneklerinin içerisindeki ağır metallerin çözünürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci adımda ise çözünürleştirilen ağır metallerin ICP-OES tekniğini kullanan yöntem ile analizleri yapılmıştır.

6.8.1. Örneklerin Çözünürleştirilmesi

Ağır metal analizi için kuru örneklerdeki metal içeriğinin çözünürleştirilmesi amacıyla mikrodalga destekli yaş yakma yöntemi kullanılmıştır. Yöntem için Chand ve Prasad'ın 2013 yılında önerdiği prosedür modifiye edilerek uygulanmıştır (Chand - Prasad, 2013). Bu amaçla, etüvde kurutulan örneklerden her seferinde 0,25g olarak yuvarlak dipli cam balonlara alınan örneklerin üzerine 2 mL derişik nitrik asit ve 6 mL derişik hidroklorik asit ilave edilmiştir. Ardından karışım, Engin ve arkadaşları tarafından bu işlem için özel olarak laboratuvarında modifiye edilen reflüks sistemli ev tipi bir mikrodalga fırında, atmosfer basıncında, 360 W gücünde, 10 dakika mikro dalga etkisine maruz bırakılmıştır (Engin et al., 2014; Cay et al., 2015). Daha sonra 10 dakika soğutulan karışım 600 W gücünde 15 dakika daha mikrodalga etkisine maruz bırakılmıştır. Mikrodalga işleminin ardından karışım 1000G'lik kuvvet ile 10 dk santrifüjlenerek üzerindeki berrak kısım alınmış ve bir cam balon içerisinde son hacmi 25 mL olacak şekilde seyreltilmiştir. Bu işlem sonucunda analiz yapmaya hazır örnek çözeltileri elde edilmiştir. Yaş yakma sırasında kullanılan düzenek Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4 Modifiye edilen mikrodalga destekli yaş yakma düzeneği

6.8.2. Örneklerin Analizi

Çözünür hale getirerek analize hazırlanan örnekler ICP-OES tekniğini kullanan yöntem ile analiz edilmiştir. Örneklerde As, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metalleri aranmıştır. Cihaz, argon gazı ile çalıştırılarak analizler argon plazmasında gerçekleştirilmiştir. Her metal için cihaz kütüphanesinde tavsiye edilen ve literatürde o metal için daha önceden çalışılan en az 3 farklı dalga boyunda emisyon ölçümleri alınmıştır. Bu dalga boyları içerisinde en yüksek cevap veren dalga boyu seçilerek analizler gerçekleştirilmiştir. Analizi yapılan her bir metal için kalibrasyon grafikleri çizilmiş, çözelti derişimleri kalibrasyon grafikleri yardımıyla belirlenmiştir. Kalibrasyon grafikleri için 0,1-0,5-1,0 mg L⁻¹ derişimlerinde standart çözeltiler hazırlanmıştır. Standart çözeltilerin değişen derişimine karşılık (x), okunan ışın yoğunluğu değerleri (y) kullanılarak kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Daha sonra, metal içeriği bilinmeyen örnek çözeltileri için cihazdan ışın yoğunluğu değerleri okunmuştur. Işın yoğunluğu değerleri kalibrasyon grafiklerinin eşitliklerinde yerlerine konularak, bu değerlere karşılık gelen çözelti derişimleri hesaplanmıştır. Bilinmeyen değerler için bulunan derişimlerin standart sapmaları ise kalibrasyon grafiklerinin hata hesaplama yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Yaş yakma sonrası 25 mL hacme

tamamlanan çözeltilerde demir, mangan, nikel ve çinko derişimleri 1 mg L⁻¹ derişiminin üzerinde olduğu için bu 4 metalin analizi için örneklere seyreltme işlemi uygulanmış ve analizler seyreltilmiş örnekler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Demir analizi için örnekler 1:500 oranında, mangan analizi için 1:100 oranında, nikel ve çinko analizi için 1:20 oranında seyreltilmiştir. Analizi gerçekleştirmek için kör örnek 2mL derişik nitrik asit üzerine 6 mL derişik hidroklorik asit eklenip son hacmi 25 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiklerinden bulunan derişim değerlerinden sediment örneklerindeki metal derişimleri Eşitlik 6.2'de verildiği gibi hesaplanmıştır. Eşitlikte kullanılan SF, seyreltme faktörüdür.

$$C_{metal} (mg\ kg^{-1}) = C_{çözeltili} (mg\ L^{-1}) \times SF \times 0,025L \times \frac{1}{0,25\ g} \times \frac{1000\ g}{1\ kg} \quad (6.2)$$

6.9. Humik Asit ve Fulvik Asit Analizi

Humik Asit (HA) ve Fulvik Asit (FA) analizlerini gerçekleştirmek amacıyla laboratuvarında açık hava ortamında kurutulan örneklerden her seferinde 2 g alınmış, bu örneklere Jayaganesh ve Senthurpandian tarafından önerilen alkali ekstraksiyon yöntemi modifiye edilerek uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda humik ve fulvik asitler izole edilmiş, kurutulmuş, tartılmış ve örneklerin %HA ve %FA içerikleri hesaplanmıştır (Jayaganesh - Senthurpandian, 2010). Modifiye alkali ekstraksiyon yöntemin uygulanmasında, her seferinde tartılarak 2 g alınan örnek üzerine 40 mL 0,5 M NaOH çözeltisi eklenmiş ve 24 saat çalkalanmıştır. Ardından 1000 G kuvvetinde 10 dk santrifüjlenmiş, sonra çözeltinin pH değeri 1-2 arasında olacak şekilde damla damla 1M HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlemin ardından 24 saat beklenerek yine 1000 G kuvvetinde 10 dk santrifüjleme işlemi uygulanmış ve oluşan HA çökeleği çözeltiden ayrılmıştır. Çözeltide kalan Fulvik asidin ekstraksiyonu için çözeltinin pH değeri 5 olacak şekilde 1M NaOH çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Ardından 24 saat beklenerek 1000 G kuvvetinde 10 dk santrifüjleme işlemi uygulanmış ve FA çökeleğinin çözeltiden ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen HA ve FA çökelekleri damıtık su ile yıkanarak çökelekler safsızlıklarından arındırılmıştır. Daha sonra çökelekler 60 °C sıcaklıkta etüvde kurutularak tartma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Örneklerdeki HA ve FA derişimleri Eşitlik 6.3'de verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\%HA(veya\ FA) = \frac{m_{HA(FA)}(g)}{m_{örnek}(g)} \times 100 \quad (6.3)$$

6.10. Alkali Ekstraksiyonuna Yapılan Modifikasyonun Kontrolü

IHHS tarafından önerilen alkali ekstraksiyon yönteminde, toprak örneklerindeki istenmeyen safsızlıkların azaltılması amacıyla ilk basamakta HCl ile bir yıkama işlemi gerçekleştirilir. Toprak örneklerinden HA ve FA eldesi için oldukça kullanışlı olan bu basamağın, baraj sedimentleri gibi su ile uzun süre temas etmiş örneklerde geçerliliği ve bulunan sonuçlara etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla, farklı örneklerin her birinden her seferinde 1 g olacak şekilde 2 adet örnek alınmıştır. Alınan 2 analiz örneğinden birine 0,1 M HCl ile yıkama işlemi uygulanırken, diğerine yıkama işlemi uygulanmamıştır. İşlem sonucunda 6 adet HCl ile yıkanmış, 6 adet de yıkanmamış 12 adet örneğin her biri, 20 mL 0,5M NaOH çözeltisi ile 24 saat çalkalanmıştır. Ardından 1000 G kuvvetinde 10 dk santrifüjleme işlemi gerçekleştirilmiş, daha sonra çözeltilerden 5 mL hacminde numuneler alınarak FAAS metoduyla Zn ve Fe içerikleri belirlenmiştir. Böylece asitle yıkama işleminin ekstraksiyon çözeltisinde Zn ve Fe derişiminde anlamlı bir azalmaya sebep olup olmadığına karar verilmiştir. Geri kalan 15 mL hacimli örneklere alkali ekstraksiyon metodunun kalan basamakları değiştirilmeden uygulanarak HA ve FA katıları elde edilmiştir. Elde edilen HA ve FA katılarının içerdikleri anorganik safsızlıklar ağırlık azalması yöntemiyle belirlenerek HCl ile yıkama yapılmış olan örnekler ile yapılmamış olan örneklerin sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma ile HCl ile yıkama işleminin HA ve FA katılarının safsızlığının azaltılmasında etkili olup olmadığı kontrol edilmiştir.

6.10.1. FAAS Yöntemi ile Fe ve Zn Analizi

Fe ve Zn analizi 5 mL hacimli örneklere seyreltme uygulanmadan doğrudan gerçekleştirilmiştir. Analizler için gerekli olan standart çözeltiler $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimindeki birincil standart çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır. Kör örnek olarak 0,5M NaOH çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan standart çözeltilerin derişimleri Tablo 6.4'te verilmiştir. . Zn ve Fe analizi için çoklu elementli oyuk katot lambası 30 mA akım değerinde çalıştırılmıştır. Zn analizi 213,86 nm dalga boyunda, Fe analizi 248,33 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir. Standart çözeltilerin değişen derişimlerine karşılık (x) absorbans değerleri (y) okunarak kalibrasyon grafikleri çizilmiş, ilgili eşitlikler bulunmuştur. Ardından örneklerin absorbanları ölçülerek bilinmeyen örnek derişimleri kalibrasyon grafikleri için bulunan eşitliklerden hesaplanmıştır. Ölçümler her ölçüm 3 kez tekrarlanıp ortalamaları alınmıştır. Ölçüm

sonuçlarının standart sapmaları, kalibrasyon grafiklerinin hata hesaplama formülü (Eşitlik 6.12) kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.4. FAAS yöntemi için hazırlanan standart çözelti derişimleri.

Metal	Standart	Derişim (mg L⁻¹)
Zn	1	0,020
	2	0,075
	3	0,200
	4	0,300
	5	0,500
	6	0,600
	7	0,750
Fe	1	0,100
	2	0,500
	3	1,000
	4	2,000
	5	3,000

6.10.2. HA ve FA Safsızlık Miktarının Belirlenmesi

Ekstraksiyon sonucu elde edilen 12 adet HA ve 12 adet FA örneklerinin içerdikleri safsızlıklar gravimetrik bir işlem olan ağırlık azalması yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Sediment örneklerinden izole edilen HA ve FA katılarının kütle kayıplarını daha hassas bir şekilde belirlemek amacıyla birleştirme işlemi yapılmıştır. Bu amaçla, 6 adet asitle yıkanmamış HA katısı kendi aralarında, 6 adet asitle yıkanan HA katısı da kendi aralarında birleştirilmiş, 6 adet asitle yıkanan FA katısı kendi aralarında ve 6 adet asitle yıkanan FA katısı da kendi aralarında birleştirilmiştir. Böylece son durumda 4 adet analiz edilecek örnek ele geçmiştir. Her bir birleştirilmiş örnek sabit tartıma getirilmiş porselen krezelerde tartıldıktan sonra 550 °C’de 2 saat bekletilerek organik içerikleri uzaklaştırılmıştır. Ardından tekrar tartılarak içerdikleri anorganik safsızlık kütleleri belirlenmiştir. HCl ile yıkanmış ve yıkanmamış örneklerden elde edilen örneklerdeki safsızlıklar kütlece %derişim olarak Eşitlik 6.4’te belirtildiği gibi hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

$$\% \text{Safsızlık} = \frac{\text{Sontartım} - \text{Kroze}}{\text{İlk tartım} - \text{Kroze}} \times 100 \quad (6.4)$$

6.11. pH, İletkenlik ve Nem Analizi

pH, iletkenlik ve nem ölçümleri tek bir prosedür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüm sediment örneklerinden daha önce 105 °C’de kurutulmuş 10 gramlık örnekler

tartılıp plastik kaplara alınmıştır. Her birinin üzerine 25 mL arıtılmış su ilave edilerek yarım saat çalkalanmıştır (Kacar, 1994). Ardından portatif pH metrenin pH ve iletkenlik problemleri kullanılarak her bir örnek için 3 kez ölçüm yapılmış ve sonuçlar kaydedilmiştir. Daha sonra örneklerdeki fazla su süzülüp tartılmıştır. Örnekler 2 gün, 7 gün ve 14 gün sonunda tekrar tartılmak üzere ağzları açık bırakılarak laboratuvar ortamında bekletilmiş ve su tutma kapasiteleri belirlenmiştir. Ardından her bir örnekten 2 g örnekler alınarak 105 °C sıcaklıkta 1 gün boyunca kurutulmuş ve son tartımlar gerçekleştirilip, toplam nem miktarları belirlenmiştir. Her biri 3 kez tekrarlanan ölçümlerin ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

6.12. UV Analizi

Kurutulmuş sediment örneklerinden elde edilen HA ve FA örneklerinin karakterizasyonu amacıyla UV-Vis spektrofotometrik yöntem kullanılmıştır. Bu amaçla kuru HA ve FA örnekleri 0,1M NaOH çözeltisinde çözülmüştür. Çözeltilerin, kör numune olarak kullanılan 0,1M NaOH çözeltisine karşı 210-650 nm aralığında dalga boylarında absorpsiyon değerleri ölçülerek UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir.

6.13. FTIR Analizi

Kurutma işleminin etkinliğinin takip edilmesinde ve HA-FA örneklerinin karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Kurutma işleminin takibi için farklı yöntemlerle kurutulmuş sedimentlerden alınan katı numunelerin FTIR spektrumları çekilmiştir. HA örneklerinin ve FA örneklerinin karakterizasyonu için sedimentlerden elde edilen HA ve FA katıları kurutulduktan sonra FTIR spektrumları çekilmiştir. Spektrumlar, 500-4500 cm⁻¹ arasında değişen dalga sayısına karşılık %geçirgenlik değerlerinin ölçülmesiyle elde edilmiştir.

6.14. Hesaplamalarda Kullanılan Eşitlikler

ICP-OES ve FAAS analizlerinde doğrusal regresyonlar kullanılmış olup kalibrasyon doğruları Eşitlik 6.5, Eşitlik 6.6 ve Eşitlik 6.7'ye göre çalışan MS Excel regresyon programı kullanılarak çizilmiştir. Kalibrasyon doğrusunun eğimi (b) Eşitlik 6.6'da ve kesim noktası (a) Eşitlik 6.7'de verildiği gibi program tarafından hesaplanmıştır. Korelasyonlarla ilgili hesaplamalarda kullanılan eşitlikler ve tezde kullanılan diğer istatistiksel hesaplamalar yine MS Excel programıyla aşağıda verilen eşitliklere göre yapılmıştır (Miller - Miller, 2018).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}, \quad \bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$$

(6.5)

$$b = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (6.6)$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} \quad (6.7)$$

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (6.8)$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} \quad (6.9)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.10)$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.11)$$

$$S_{x0} = \frac{S_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6.12)$$

$$LOD = a + 3S_a \quad (6.13)$$

$$t = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (6.14)$$

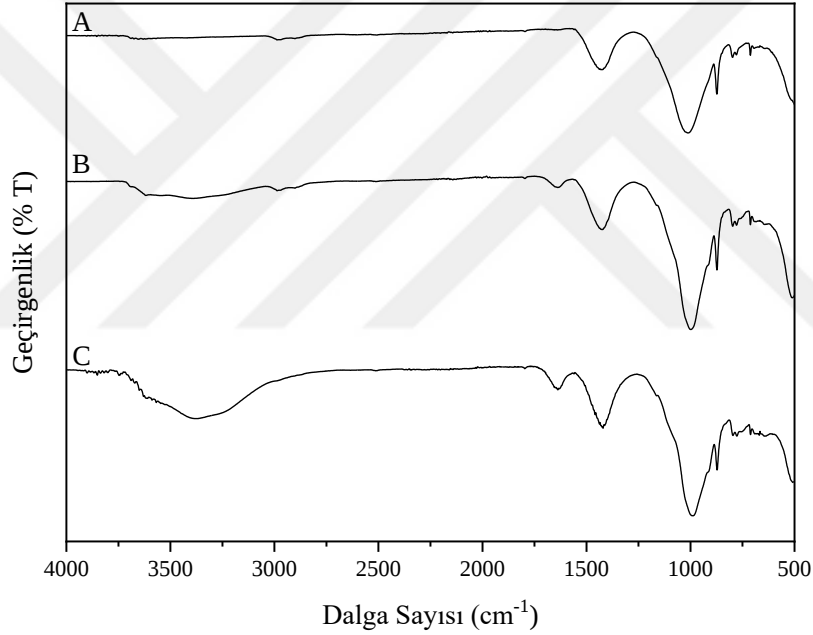
$$t = \bar{d} \sqrt{n} / s_d \quad (6.15)$$

Eşitliklerde $\bar{x}$: x ortalama, $\bar{y}$: y ortalama, b: Eğim, a: Kesim noktası, r: Pearson korelasyon katsayısı, $S_{y/x}$: x ve y-yönündeki standart hatalar, S_b : Eğimin standart sapması, S_a : Kesim noktasının standart sapması, S_{x0} : Grafikten bulunan bilinmeyen derişiminin standart sapması, n: Kalibrasyon grafiğindeki noktaların sayısı, m: Bilinmeyen için yapılan analizin tekrar sayısı, LOD: Gözlemlene Sınırı, $\bar{d}$: eşleştirilmiş örneklerin farklarının ortalaması, s_d : eşleştirilmiş örneklerin farklarının standart sapması.

7. BULGULAR VE SONUÇLAR

7.1. Kurutma ve Isıl İşlemler

Alınan örneklerin analiz öncesinde kurutulması iki aşamada gerçekleştirilmiştir: Açık havada kurutma ve etüvde kurutma. Örneklerin toplam organik madde içeriği ise 550 °C sıcaklıkta 2 saat fırında bekletilerek oluşan kütle kaybı hesaplanarak belirlenmiştir. Tüm bu süreçler sırasında örnekte meydana gelen değişimlerin izlenmesi için FTIR spektrumları kullanılmıştır. Aynı örneğe ait havada kurutma, etüvde kurutma ve 550 °C’de organik madde uzaklaştırma süreçlerini içeren FTIR spektrumları Şekil 7.1’de verilmiştir. Bu spektrumlarda her bir işlemin ardından uzaklaşan su ve organik bileşenlerin azalması açıkça görülebilmektedir.



Şekil 7.1 Kurutma ve ısıtma işlemi uygulanan örneğin FTIR spektrumları. A: 550 °C 2 saat, B: 105 °C 24 saat, C: Açık havada kurutulmuş örnek

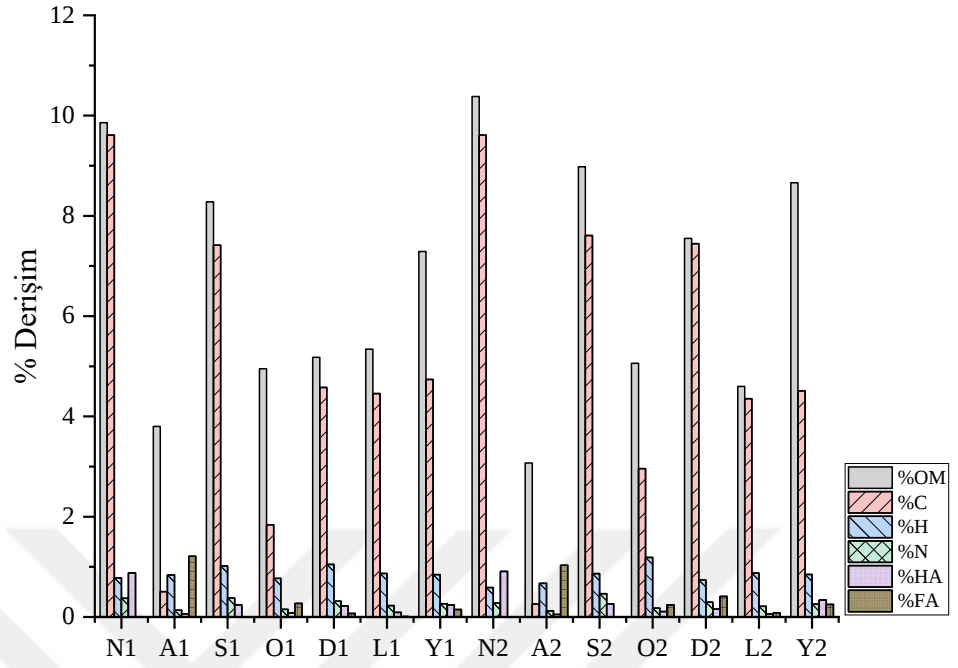
7.2. Toplam Organik Madde, C, H, N, C/N, HA ve FA

Yapılan analizler sonucu örneklerden elde edilen %toplam organik madde (%OM), %C, %H, %N, C/N, %HA ve %FA içeriklerinin ortalamaları, standart sapmalarıyla birlikte Tablo 7.1’de verilmiştir.

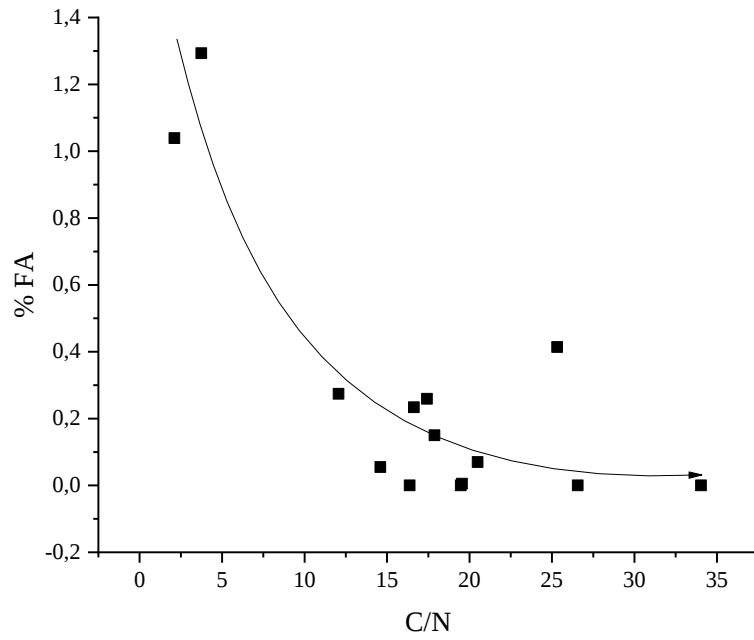
Tablo 7.1 Sediment örneklerinde yapılan organik madde analizlerinin sonuçları.

Numune	%OM	%C	%H	%N	C/N	%HA	%FA
N1	9,86 ±0,74	9,611	0,781	0,372	26,563	0,88 ±0,33	0,00
A1	3,80 ±0,37	0,507	0,837	0,135	3,744	0,06 ±0,01	1,21 ±0,01
S1	8,28 ±0,25	7,415	1,018	0,381	19,473	0,24 ±0,04	0,00
O1	4,95 ±0,13	1,841	0,772	0,153	12,060	0,08 ±0,03	0,27 ±0,03
D1	5,18 ±0,04	4,579	1,050	0,314	14,597	0,22 ±0,01	0,07 ±0,02
L1	5,34 ±0,29	4,456	0,867	0,228	19,543	0,09 ±0,04	0,01 ±0,001
Y1	7,29 ±0,27	4,736	0,845	0,265	17,878	0,24 ±0,01	0,15 ±0,04
N2	10,38 ±0,25	9,611	0,588	0,282	34,037	0,91 ±0,20	0,00
A2	3,07 ±0,25	0,259	0,672	0,123	2,110	0,05 ±0,01	1,03 ±0,03
S2	8,98 ±0,42	7,609	0,867	0,465	16,376	0,26 ±0,11	0,00
O2	5,06 ±0,10	2,958	1,189	0,178	16,632	0,11 ±0,01	0,24 ±0,01
D2	7,55 ±0,32	7,447	0,741	0,294	25,313	0,16 ±0,04	0,41 ±0,03
L2	4,60 ±0,42	4,353	0,876	0,213	20,490	0,06 ±0,02	0,08 ±0,02
Y2	8,66 ±1,26	4,509	0,848	0,259	17,421	0,34 ±0,07	0,25 ±0,04

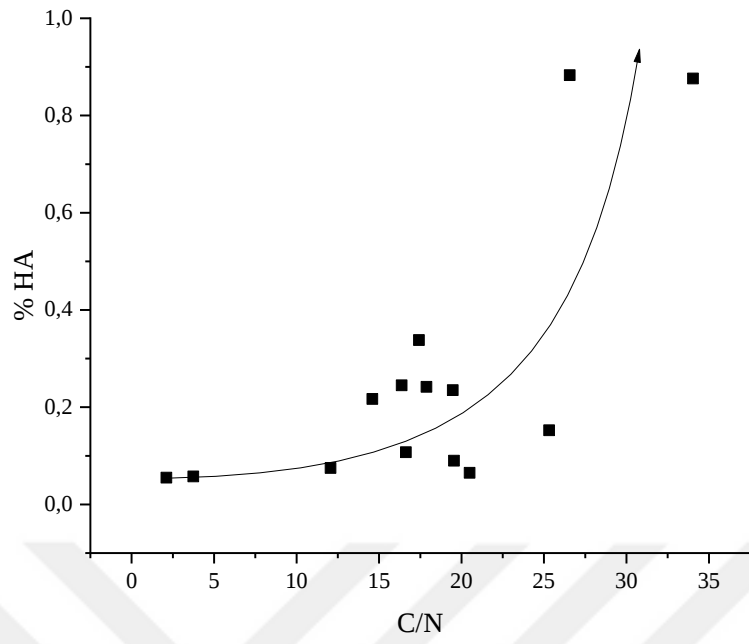
Bu örneklerin %OM, %C, %H, %N, C/N, %HA ve %FA içerikleri sütun grafiği şeklinde karşılaştırmalı olarak Şekil 7.2’de ayrıca verilmiştir. Sonuçlar aynı barajdan alınan örneklerin içeriklerinin çoğunlukla uyumlu olduğunu göstermektedir. Ayrıca hangi bölgeden ve barajdan örnek alınmış olursa olsun, tüm örneklerin kaydadeğer miktarlarda organik madde içerdiği ortaya çıkmıştır. Bulunan organik madde miktarları projenin esas amacı açısından umut verici görünmektedir. Tüm örneklerde az ya da çok değişen miktarlarda HA tespit edilmişken, N1, N2, S1 ve S2 örneklerinde FA tespit edilememiştir. Örneklerdeki C/N oranına karşılık değişen %FA içerikleri Şekil 7.3’te, Örneklerdeki C/N oranına karşılık değişen %HA içerikleri Şekil 7.4te, Örneklerdeki %N içeriğine karşılık değişen %FA içerikleri Şekil 7.5’te ve Örneklerdeki %C içeriğine karşılık değişen %HA içerikler, Şekil 7.6’da verilmiştir.



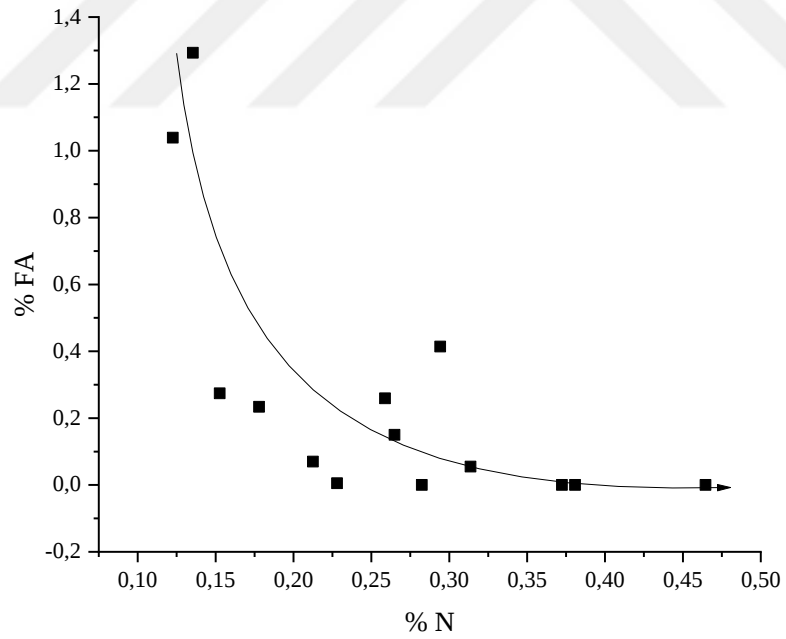
Şekil 7.2 Örneklerin sahip olduğu organik bileşenlerin dağılımını gösteren sütun grafiğı



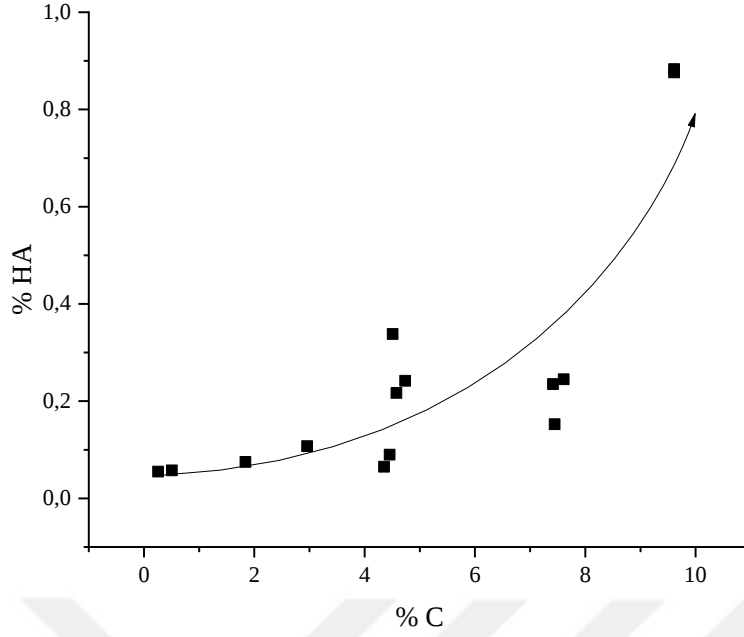
Şekil 7.3 Örneklerdeki C/N oranına karşılık değışen %FA içelikleri; $r=0,9047$



Şekil 7.4 Örneklerdeki C/N oranına karşılık değişen %HA içerikleri; $r=0,8095$



Şekil 7.5 Örneklerdeki %N içeriğine karşılık değişen %FA içerikleri; $r=0,7892$



Şekil 7.6 Örneklerdeki %C içeriğine karşılık değişen %HA içerikleri; $r=0,8776$

Verilen grafiklerden de görüleceği gibi x ve y değerleri arasında anlamlı ilişkiler olduğu görülmektedir. Bu ilişkilerden FA değerleri için genel olarak ilişkilerin azalan olduğu gözlenirken, HA değerleri için artan ilişkiler olduğu gözlenmiştir. Korelasyonların anlamlılıkları Eşitlik 6.14 kullanılarak değerlendirilmiştir. Hesaplamalar için t kritik değerleri %95 güven seviyesi için t tablosundan bulunmuştur (Miller-Miller). Verilen dört grafikte de t kritik değeri aşılmış, dolayısıyla x ve y eksenleri arasında ilişki olmadığını öne süren yok hipotezi reddedilmiştir.

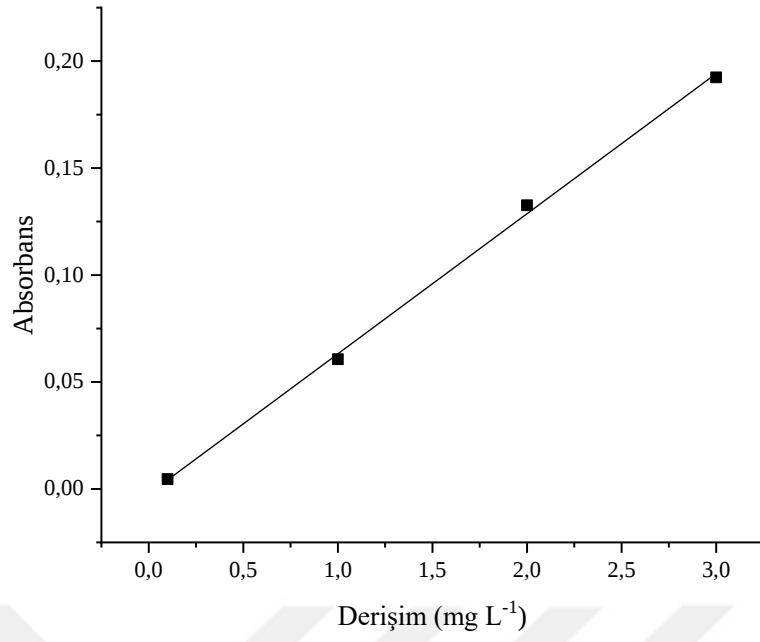
Bu grafiklerin bazı önemli sonuçlar verdiği değerlendirilebilir. Şekil 7.3'e göre sediment örneğindeki FA derişiminin artması, o örnekte ölçülen C/N oranını azaltmıştır. Bu durum ilk aşamada FA miktarı arttıkça azot miktarının da arttığı yönünde yorumlanabilir, ancak şekil 7.5 bu durumun tam tersini söylemektedir. HA molekülleri FA moleküllerinden en az on kat daha büyük moleküllerdir. Bu nedenle doğal olarak HA molekülleri FA moleküllerinden miktar olarak daha fazla azot içerir. Bu durumda FA moleküllerinde birim karbon miktarı başına düşen azot sayısının daha fazla olduğu grafikten açıkça görülmektedir. Şekil 7.4'te sedimentin sahip olduğu HA miktarı arttıkça C/N oranının arttığı görülmektedir. Bu durum önceki yorumu kanıtlar niteliktedir. Ayrıca HA'ların oransal olarak daha fazla C içerikli yapılar olduğunu göstermektedir. Bu 3 grafik HA moleküllerinin oluşumu sırasında diğer moleküller ile birlikte FA moleküllerinin de yapılarına dahil edebildiklerine dair yorumlanabilir. FA moleküllerinin sahip olduğu C/N oranı, azotsuz diğer organik bileşikler eklendiğinde

yükselecek, dolayısıyla molekülün içeriğindeki azot oranı düşecektir. FA'ların HA türlerinin farklı olarak asidik ortamda çözünebilme yetenekleri vardır. Bunu yapılarında sahip oldukları azotlu gruplar (muhtemelen aminler) sayesinde başardıkları muhtemeldir. HA moleküllerinin artan kütleleri ve yükselen C/N oranları asidik ortamda çözünememeleriyle sonuçlanır. Ayrıca FA türleri, HA moleküllerini oluştururken sahip oldukları amin grupları ile HA yapısındaki karboksil gruplarının peptitleşme reaksiyonu üzerinden yapıya dahil olursa yine amin gruplarının etkinliği azalarak yeni yapının bazik karakterini zayıflatacaktır. Şekil 7.2'deki sütun grafiği incelenirse, organik madde ve %C derişimi arttıkça, FA miktarlarının azaldığı ve hatta hiç ölçülemediği gözlenmektedir. Şekil 7.6'da verilen grafikte ise %C derişiminin arttıkça HA miktarlarının da arttığı görülmektedir. Bu durum biriken organik içeriğin HA şeklinde biriktiğini ve birikme devam ettikçe FA derişiminin ölçülemeyecek seviyelere geldiğini göstermektedir. Dolayısıyla bu grafikler FA moleküllerinin HA moleküllerinin yapılarına dahil olduğunu göstermektedir.

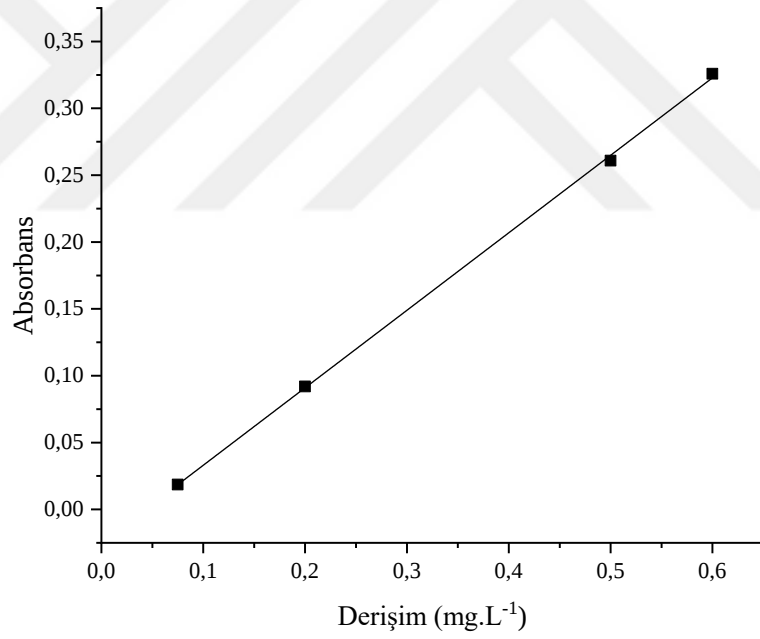
7.3. Modifiye Alkali Ekstraksiyonunun Geçerliliği

7.3.1. Fe-Zn Analizleri

Analiz yönteminde yapılan modifikasyonun uygun olup olmadığı araştırmak amacıyla asit ile yıkanan ve yıkanmayan örneklerle yöntem uygulamıştır. Alkali çözelti ile yapılan ilk ekstraksiyon çözeltisinden alınan örneklerde demir ve çinko derişimleri araştırılmıştır. Burada arzulanan sonuç, asitle yıkama işleminin gerçekleştirilmemesi durumunda çözeltide bulunan çinko ve demir derişiminin önemli ölçüde değişmemesi olacaktır. Elde edilen sonuçlar çinko derişiminde önemli bir değişiklik olmadığını gösterirken, asitle yıkanan örneklerden elde edilen çözeltelerde demir derişiminin önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Bu durum asitle yıkama yapılan örneklerden elde edilen HA ve FA katılarının potansiyel olarak safsızlıklarının daha yüksek olma olasılığına işaret etmektedir. Örnek analizinde kullanılan kalibrasyon grafikleri Şekil 7.7 ve Şekil 7.8'de verilmiştir. Kalibrasyon grafikleri yardımıyla hesaplanan örneklerin Zn ve Fe derişimlerinin ortalamaları ve standart sapmaları Tablo 7.2'de verilmiştir. Örnekler isimlendirilirken 6 farklı örnekten Asitle yıkama işlemine tabi tutulanlar N1-H, N2-H, N3-H, N4-H, N5-H, N6-H olarak isimlendirilmiş, asitle yıkanmayan örnekler ise N1, N2, N3, N4, N5 ve N6 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 7.7 FAAS tekniğıyle Fe analizinde kullanılan kalibrasyon grafiğı.
 $y=0,0655x-0,0023$; $r^2=0,9988$; LOD=0,140 mg L⁻¹



Şekil 7.8 FAAS tekniğıyle Zn analizinde kullanılan kalibrasyon grafiğı.
 $y=0,5796x-0,0249$; $r^2=0,9996$; LOD=0,140 mg L⁻¹

Tablo 7.2 FAAS analizi sonucu örneklerde bulunan Fe ve Zn derişimleri

Örnek No	Zn Derişimleri (mg L ⁻¹)		
	N	NH	Farklar
1	0,037 ±0,005	0,039 ±0,005	0,002
2	0,025 ±0,005	0,029 ±0,005	0,004
3	0,121 ±0,005	0,125 ±0,005	0,004
4	0,043 ±0,005	0,048 ±0,005	0,005
5	0,065 ±0,005	0,045 ±0,005	-0,019
6	0,029 ±0,005	0,038 ±0,005	0,009

(tek uçlu) **P: 0,4132** , (iki uçlu) **P: 0,8265**

Örnek No	Fe Derişimleri (mg L ⁻¹)		
	N	NH	Farklar
1	1,641 ±0,041	2,176 ±0,044	0,535
2	0,635 ±0,047	1,376 ±0,041	0,741
3	1,242 ±0,042	1,748 ±0,042	0,506
4	1,474 ±0,041	2,574 ±0,049	1,100
5	0,917 ±0,044	0,888 ±0,044	-0,029
6	0,732 ±0,046	1,085 ±0,043	0,353

(tek uçlu) **P: 0,0090** , (iki uçlu) **P: 0,0180**

Asitle yıkama işlemi gerçekleştirilen örneklerden hazırlanan ekstraksiyon çözeltilerinde, yıkama işlemi gerçekleştirilmeyenlere göre Zn derişiminde önemli bir farklılık ölçülmemiştir. Ancak demir derişiminde önemli bir farklılık vardır. Asitle yıkanan ve asitle yıkanmayan örnekler arasında yapılan tek uçlu eşleştirilmiş *t* denemesi sonucunda %95 anlamlılık seviyesinde, aralarında anlamlı bir farklılık olduğu gözlenmiştir. Anlamlılık değerlendirmesi Eşitlik 6.15'de belirtildiği gibi MS Excel programıyla yapılmıştır. Deneme sonunda Zn için tek uçlu P değeri 0,413, Fe için tek uçlu P değeri 0,009 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre asitle yıkanan örneklerden elde edilen ekstraksiyon çözeltisinde anlamlı bir şekilde demir derişimi yıkanmayanlara göre fazladır. Oysaki asitle yıkama işlemi Zn, Fe ve diğer anorganik materyallerin uzaklaştırılarak daha saf son ürünler elde edebilme amacıyla gerçekleştirilir. Ancak sonuçlar tersi bir etkinin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durumun, HCl çözeltisinin kil tabakalarını tahrip edip aralarını açarak tabakalar arasında hapsolmuş metal iyonlarının çözeltiye geçişini kolaylaştırması sonucu gerçekleştiği düşünülmektedir. Humik maddelerin şelatlayıcı etkisi sayesinde bu demir bileşikleriyle kompleks yapılar oluşturarak çözeltide demir birikimini arttırması da bu durumun doğal bir sonucudur.

Bu sonuçlar asitle yıkama işleminin ekstraksiyon çözeltisinde demir derişimini arttırdığını göstermektedir. Çözeltide artan anorganik iyonların humik materyalle birlikte çöküp çökmedikleri kısım 7.3.2’de elde edilen sonuçlara göre tartışılmıştır.

7.3.2. Ağırlık Azalması Yöntemiyle Safsızlık Miktarı Tespiti

Çözeltelerde bulunan metallerin son ürünlerde safsızlığa neden olup olmadıkları gravimetrik yöntem kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla, tüm örneklerden elde edilen HA ve FA katıları 550 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca yakılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Ardından kalan içerik anorganik safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Daha hassas tartım yapabilmek amacıyla ürünler yakma işleminden önce birleştirilerek tek tartım yapılmış ve bulunan safsızlık ortalama safsızlık olarak değerlendirilmiştir. Asitle yıkanan örneklerden elde edilen humik asit örnekleri HA-H, fulvik asit örnekleri ise FA-H olarak isimlendirilmiştir. Asitle yıkanmayan örneklerden elde edilenler ise HA ve FA olarak isimlendirilmiştir. Örneklerde tespit edilen ortalama safsızlık oranları %derişim cinsinden Tablo 7.3’te verilmiştir.

Tablo 7.3 HA ve FA numunelerinde tespit edilen safsızlık yüzdeleri

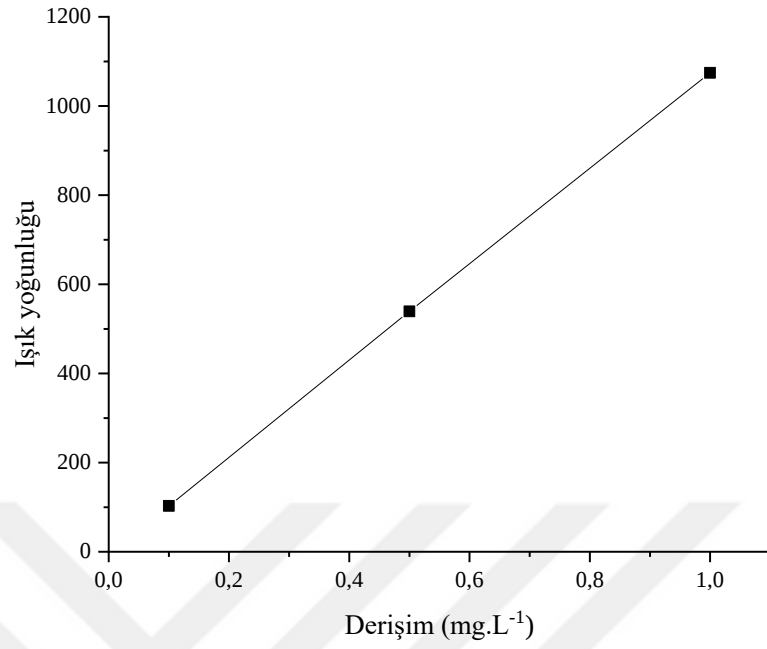
Tür	%Safsızlık
HA	12,11
HA-H	20,00
FA	14,78
FA-H	19,63

Bu sonuçlar bir önceki aşamada ekstraksiyon çözeltisinde artan anorganik safsızlıkların HA ve FA katılarıyla birlikte çökerek son ürünlerde daha fazla safsızlığa sebep olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla baraj sedimentlerden alınan örneklerde HA ve FA analizi yapılmadan önce örneklerin asitle yıkama işlemi sonuçların daha hatalı çıkmasına sebep olduğu görülmektedir.

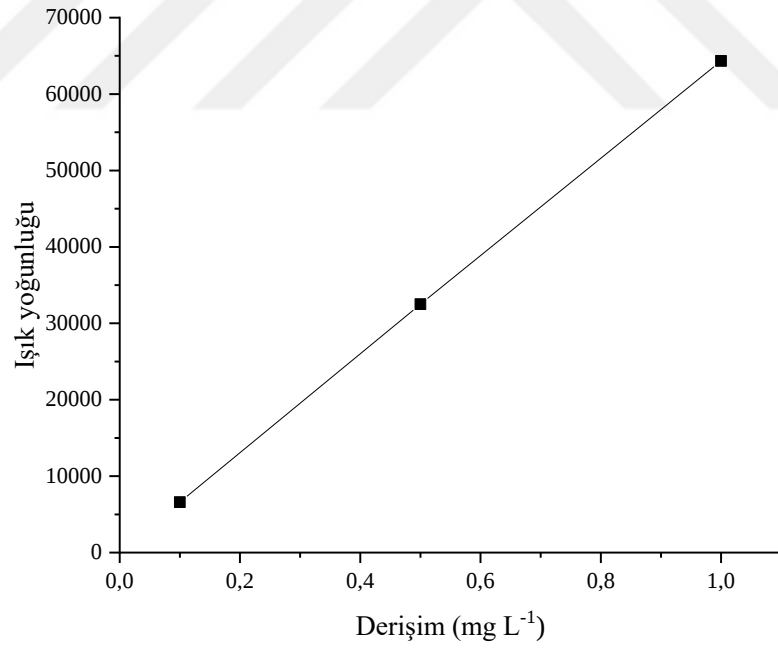
7.4. Ağır Metal Analizleri

Örneklerin mikrodalga destekli yaş yakma yöntemiyle çözünürleştirme işleminin ardından ağır metal içerikleri ICP-OES yöntemiyle belirlenmiştir. Bu yöntemle örneklerde As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerinin analizi yapılmış ve örneklerdeki derişimleri belirlenmiştir. Analizi gerçekleştirebilmek için her bir metal için kalibrasyon grafiğı çizilmiş, hesaplamalar grafikler için bulunan eşitlikler yardımıyla yapılmıştır. ICP-OES yöntemiyle gerçekleştirilen ağır metal

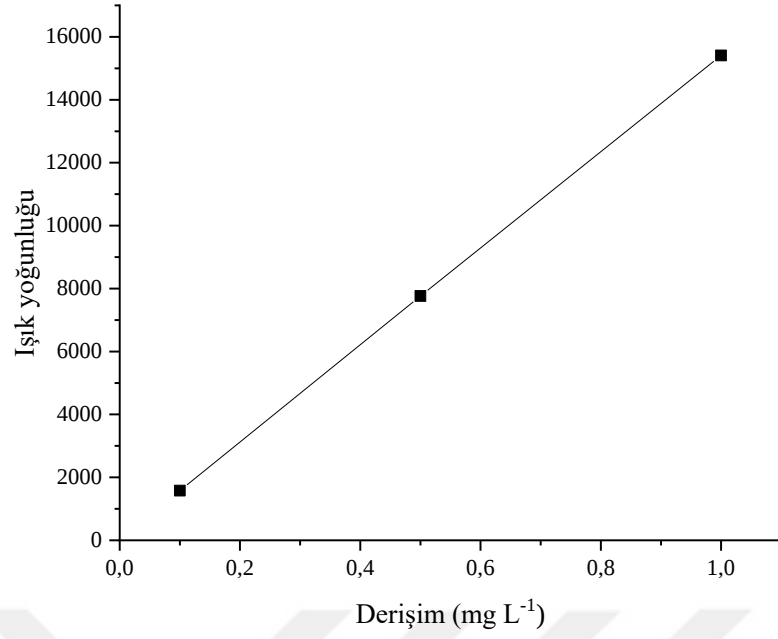
analizlerinin hesaplamaları için kullanılan kalibrasyon grafikleri Şekil 7.9–Şekil 7.18 arasında verilmiştir.



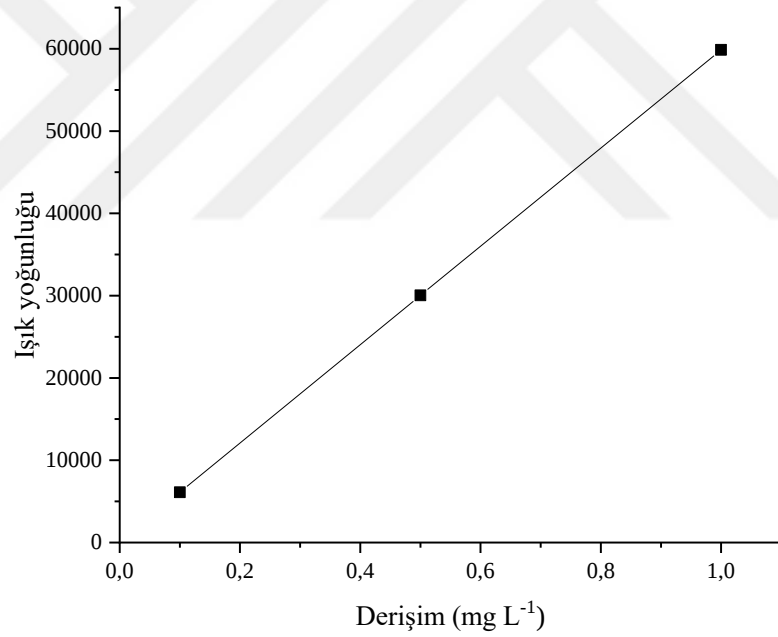
Şekil 7.9 ICP-OES tekniğiyle As analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y=1079,1x-3,4486$; $r^2=0,9999$; $LOD=0,0105 \text{ mg L}^{-1}$



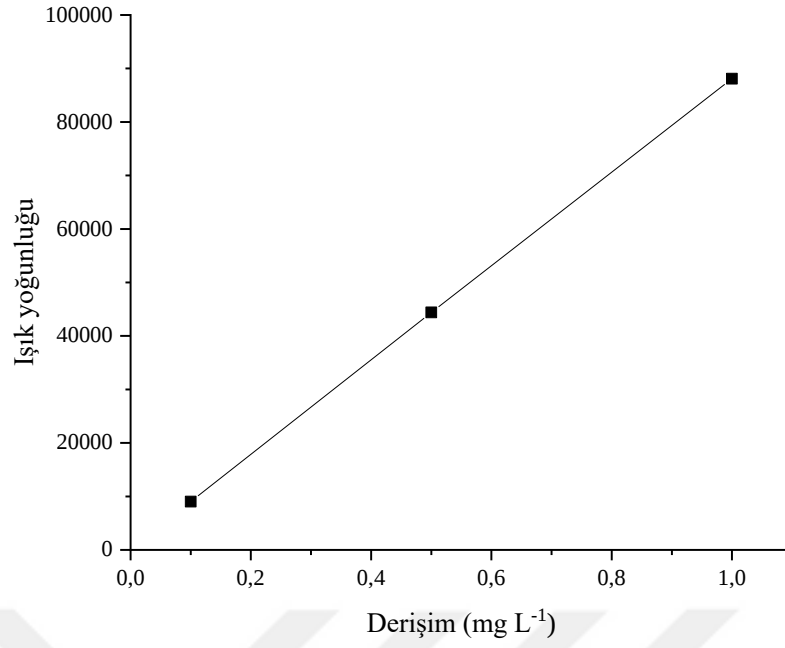
Şekil 7.10 ICP-OES tekniğiyle Cd analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y=64139x+269,7$; $r^2=0,9999$; $LOD=0,0092 \text{ mg L}^{-1}$



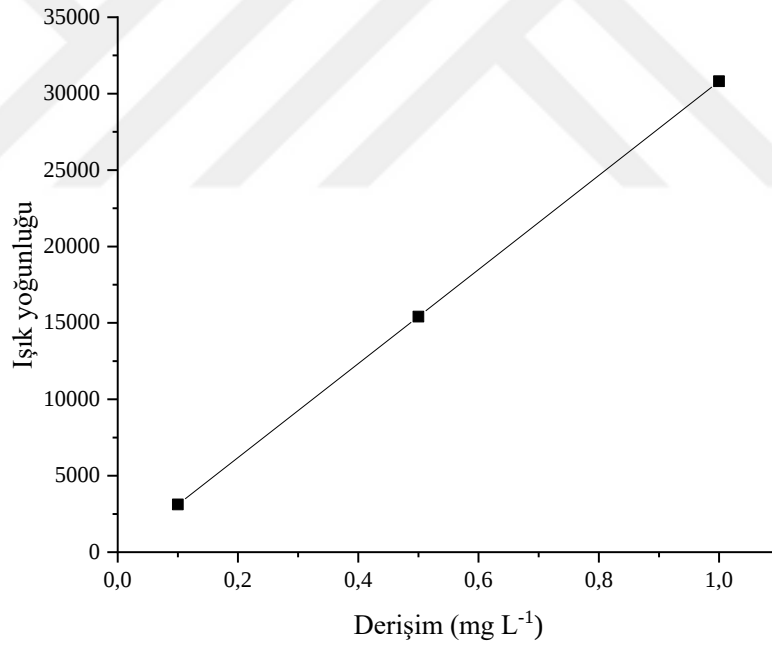
Şekil 7.11 ICP-OES tekniğiyle Co analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y=15361x+57,56$; $r^2=0,9999$ LOD=0,0065 mg L⁻¹



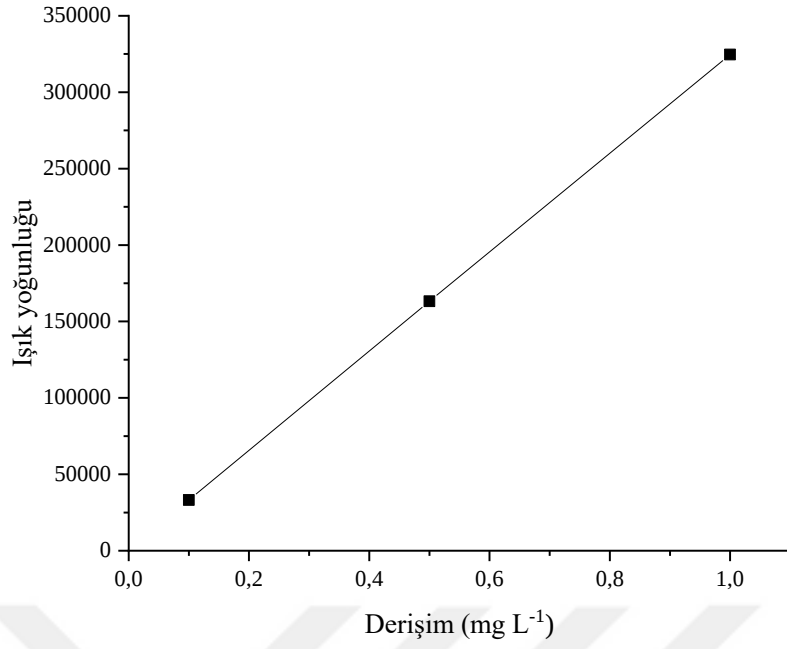
Şekil 7.12 ICP-OES tekniğiyle Cr analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 59745x+139,19$; $r^2= 0,9999$; LOD=0,0018 mg L⁻¹



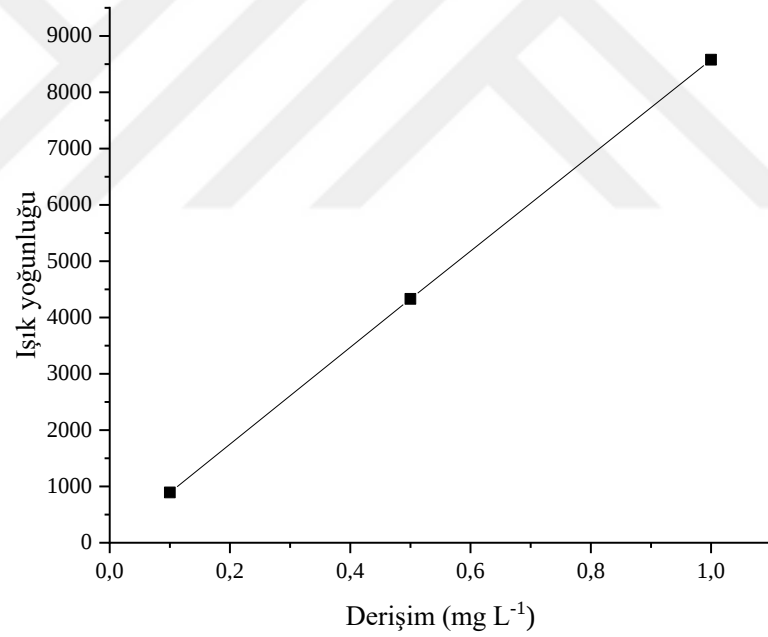
Şekil 7.13 ICP-OES tekniğiyle Cu analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 87821x + 337,33$; $r^2 = 0,9999$; LOD=0,0065mg L⁻¹



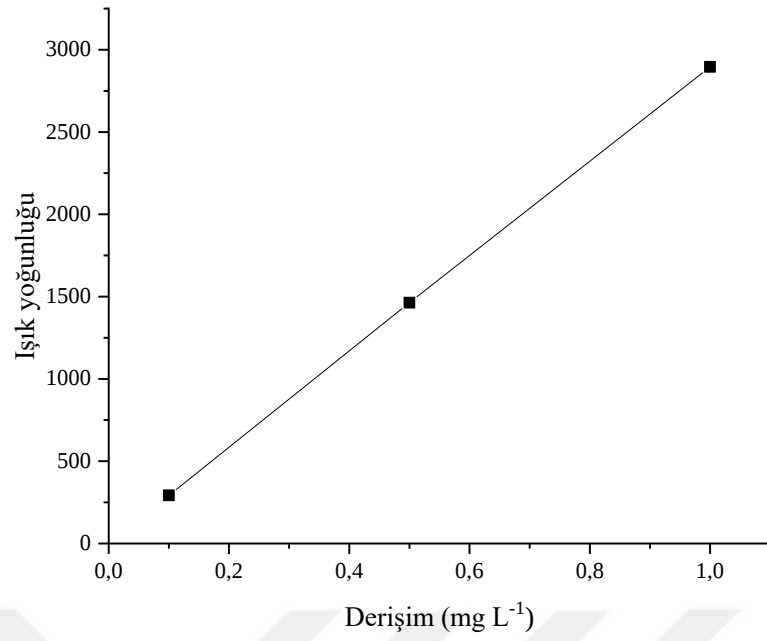
Şekil 7.14 ICP-OES tekniğiyle Fe analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 30767x + 36,70$; $r^2 = 0,9999$; LOD=0,0007 mg L⁻¹



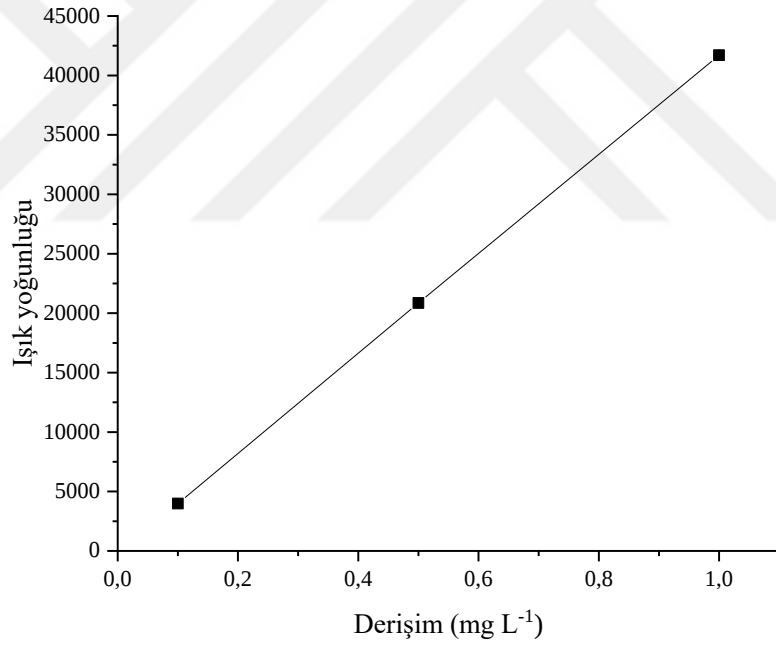
Şekil 7.15 ICP-OES tekniğiyle Mn analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 323782x + 991,9$; $r^2 = 0,9999$; LOD=0,0040 mg L⁻¹



Şekil 7.16 ICP-OES tekniğiyle Ni analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 8538,3x + 47,04$; $r^2 = 0,9999$; LOD=0,0066 mg L⁻¹



Şekil 7.17 ICP-OES tekniğiyle Pb analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 2892x + 8,21$; $r^2 = 0,9999$; LOD = 0,0119 mg L⁻¹



Şekil 7.18 ICP-OES tekniğiyle Zn analizi için çizilen kalibrasyon grafiği.
 $y = 41910x - 170,55$; $r^2 = 0,9999$; LOD = 0,0066 mg L⁻¹

Örneklerin grafiklerden hesaplanan ortalama metal derişimleri Tablo 7.4 ve Tablo 7.5'te mg kg⁻¹ türünden standart sapmalarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 7.4 Örneklerde Hesaplanan As, Cd, Co, Cr, Cu metalleri derişimi

Örnek	Metal Derişimi mg kg ⁻¹				
	As	Cd	Co	Cr	Cu
N1	3,307 ±0,39	1,401 ±0,35	6,793 ±0,23	35,815 ±0,05	21,144 ±0,20
A1	6,281 ±0,38	2,617 ±0,34	16,872 ±0,21	40,889 ±0,05	21,121 ±0,20
S1	6,220 ±0,38	1,582 ±0,35	8,900 ±0,23	29,392 ±0,05	29,722 ±0,19
O1	2,854 ±0,39	2,913 ±0,34	18,019 ±0,21	19,460 ±0,06	41,061 ±0,18
D1	7,708 ±0,37	2,040 ±0,35	7,776 ±0,23	20,276 ±0,06	37,319 ±0,18
L1	3,569 ±0,39	2,317 ±0,34	18,410 ±0,21	85,610 ±0,06	37,722 ±0,18
T1	1,243 ±0,40	0,429 ±0,35	3,914 ±0,24	15,473 ±0,06	5,648 ±0,24
Y1	6,615 ±0,38	2,026 ±0,35	13,360 ±0,22	32,112 ±0,05	52,617 ±0,17
N2	2,211 ±0,39	1,658 ±0,35	6,838 ±0,23	36,608 ±0,05	35,890 ±0,18
A2	7,304 ±0,37	2,400 ±0,34	14,941 ±0,22	42,181 ±0,05	22,551 ±0,20
S2	6,290 ±0,38	1,595 ±0,35	9,058 ±0,23	31,063 ±0,05	31,045 ±0,20
O2	1,622 ±0,39	2,308 ±0,34	15,606 ±0,22	20,383 ±0,05	36,368 ±0,18
D2	7,744 ±0,37	2,358 ±0,34	13,724 ±0,22	37,604 ±0,05	63,600 ±0,18
L2	4,171 ±0,38	2,298 ±0,34	18,436 ±0,21	79,667 ±0,05	39,104 ±0,18
T2	1,418 ±0,39	0,391 ±0,35	3,920 ±0,24	13,251 ±0,06	9,672 ±0,23
Y2	6,739 ±0,37	1,767 ±0,35	10,959 ±0,23	23,767 ±0,06	48,630 ±0,17

Tablo 7.5 Örneklerde Hesaplanan Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metalleri derişimi

Örnek	Metal Derişimi mg kg ⁻¹				
	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
N1	17500 ±10	260 ±2,7	52,558 ±4,93	3,632 ±0,44	120 ±4,76
A1	17500 ±10	980 ±2,2	37,192 ±4,98	8,597 ±0,42	46,059 ±4,95
S1	40000 ±11	1000 ±2,2	35,571 ±4,98	9,987 ±0,41	50,577 ±4,90
O1	25000 ±9	1120 ±2,2	27,121 ±4,98	5,347 ±0,43	56,831 ±4,90
D1	46500 ±12	500 ±2,5	29,838 ±4,98	8,257 ±0,42	140 ±4,71
L1	33000 ±10	560 ±2,4	180 ±4,66	3,698 ±0,44	42,615 ±4,95
T1	26500 ±9	140 ±2,9	24,180 ±5,03	1,075 ±0,45	75,148 ±4,86
Y1	8000 ±12	660 ±2,3	39,738 ±4,93	3,515 ±0,44	36,592 ±4,95
N2	31000 ±9	320 ±2,7	58,570 ±4,88	9,926 ±0,41	260 ±4,46
A2	21000 ±11	860 ±2,2	36,496 ±4,98	8,993 ±0,42	44,329 ±4,95
S2	38500 ±11	980 ±2,2	35,775 ±4,98	10,224 ±0,41	51,111 ±4,90
O2	25500 ±9	940 ±2,2	28,572 ±4,98	5,357 ±0,43	44,103 ±4,95
D2	39500 ±10	1120 ±2,2	49,407 ±4,93	8,692 ±0,42	53,327 ±4,90
L2	40500 ±11	560 ±2,4	160 ±4,70	3,749 ±0,44	43,250 ±4,95
T2	40000 ±11	120 ±2,9	21,937 ±5,03	2,773 ±0,44	260 ±4,46
Y2	10500 ±12	560 ±2,4	31,925 ±4,98	2,522 ±0,45	30,504 ±4,95

7.5. pH, İletkenlik ve Nem Analizi

Örneklerin asidite ve tuzluluk seviyelerinin değerlendirilmesi amacıyla pH ve iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. pH ve iletkenlik ölçümleri, örnekler 10 g örnek üzerine 25 mL su ilavesinden sonra yapılmıştır. Sediment örneklerine ait pH ve iletkenlik ölçüm sonuçlarının ortalamaları standart sapmalarıyla birlikte Tablo 7.6’da verilmiştir. İletkenlik ölçümlerinde birim olarak mS cm^{-1} kullanılmıştır. Örneklerin su tutma kapasitesini belirlemek amacıyla süzülen örneklerin 14 gün boyunca kaybettikleri su miktarları tartılarak belirlenmiş ve 2, 7 ve 14 gün sonunda kaybettikleri su miktarları yüzde olarak hesaplanarak Tablo 7.7’de verilmiştir. Ayrıca 14. gün sonunda örneklerin halen içerdikleri su miktarlarını belirlemek için 24 saat boyunca $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de etüvde bekletilen örneklerin tekrar tartımları yapılmıştır. Etüvde yapılan ısıtma işlemi sonucu elde edilen yüzdeler de Tablo 7.7’de verilmiştir. Her bir örneğin her adımda kaybettiği su yüzdesi sütun grafiğine çizilmiş ve grafik Şekil 7.19’da verilmiştir.

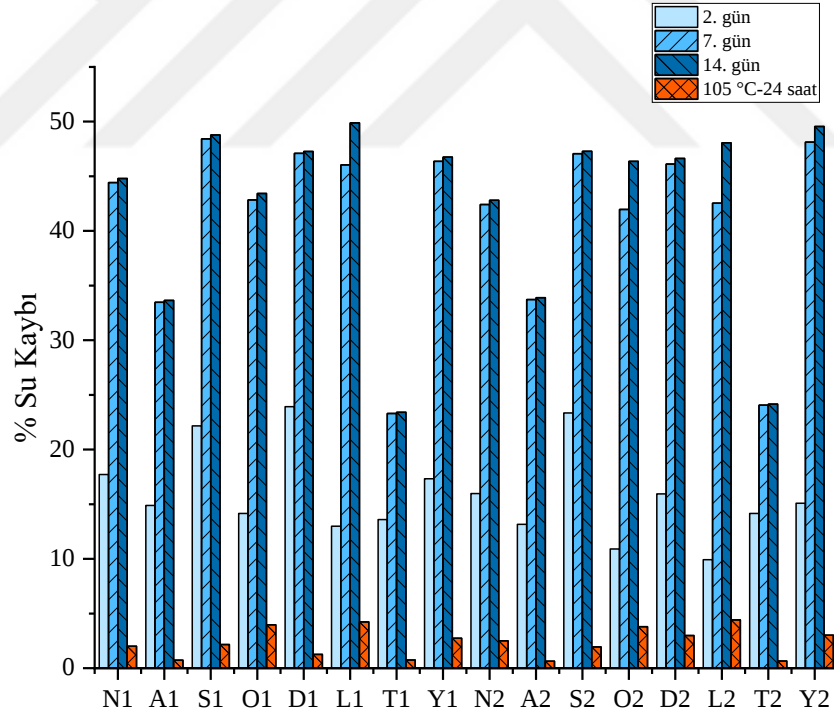
Tablo 7.6 Örneklerin pH ve iletkenlik ölçüm sonuçları

Örnek	pH	İletkenlik mS cm^{-1}
N1	7,47 $\pm$ 0,01	2,41 $\pm$ 0,04
A1	7,27 $\pm$ 0,12	0,26 $\pm$ 0,01
S1	7,74 $\pm$ 0,01	1,47 $\pm$ 0,01
O1	7,65 $\pm$ 0,04	0,70 $\pm$ 0,01
D1	7,42 $\pm$ 0,07	4,46 $\pm$ 0,02
L1	7,67 $\pm$ 0,01	1,01 $\pm$ 0,01
T1	8,30 $\pm$ 0,02	0,27 $\pm$ 0,01
Y1	7,21 $\pm$ 0,03	1,26 $\pm$ 0,01
N2	7,53 $\pm$ 0,01	2,04 $\pm$ 0,02
A2	6,99 $\pm$ 0,06	0,28 $\pm$ 0,01
S2	7,73 $\pm$ 0,01	1,42 $\pm$ 0,02
O2	7,69 $\pm$ 0,02	0,66 $\pm$ 0,01
D2	7,04 $\pm$ 0,03	4,49 $\pm$ 0,03
L2	7,92 $\pm$ 0,02	0,84 $\pm$ 0,02
T2	8,31 $\pm$ 0,01	0,23 $\pm$ 0,01
Y2	7,45 $\pm$ 0,01	1,27 $\pm$ 0,02

2, 7 ve 14. Gün sonunda kaybedilen su yüzdeleri ve örneklerin etüvde kurutulması ($105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24 saat) sonrasında kaybedilen su yüzdeleri Tablo 7.7’de verilmiştir.

Tablo 7.7 Örneklerin her adımda kaybettikleri su yüzdeleri

Örnek	%Kaybedilen Su			
	2. gün	7. gün	14. gün	Etüv
N1	17,72	44,43	44,79	2,00
A1	14,89	33,48	33,64	0,73
S1	22,17	48,42	48,78	2,16
O1	14,16	42,84	43,43	3,97
D1	23,92	47,10	47,27	1,26
L1	12,99	46,04	49,88	4,23
T1	13,60	23,30	23,41	0,75
Y1	17,32	46,37	46,75	2,74
N2	15,98	42,41	42,80	2,50
A2	13,16	33,72	33,90	0,64
S2	23,34	47,06	47,28	1,95
O2	10,90	41,97	46,37	3,80
D2	15,95	46,12	46,63	2,98
L2	9,93	42,54	48,06	4,42
T2	14,16	24,06	24,15	0,66
Y2	15,09	48,12	49,55	3,01



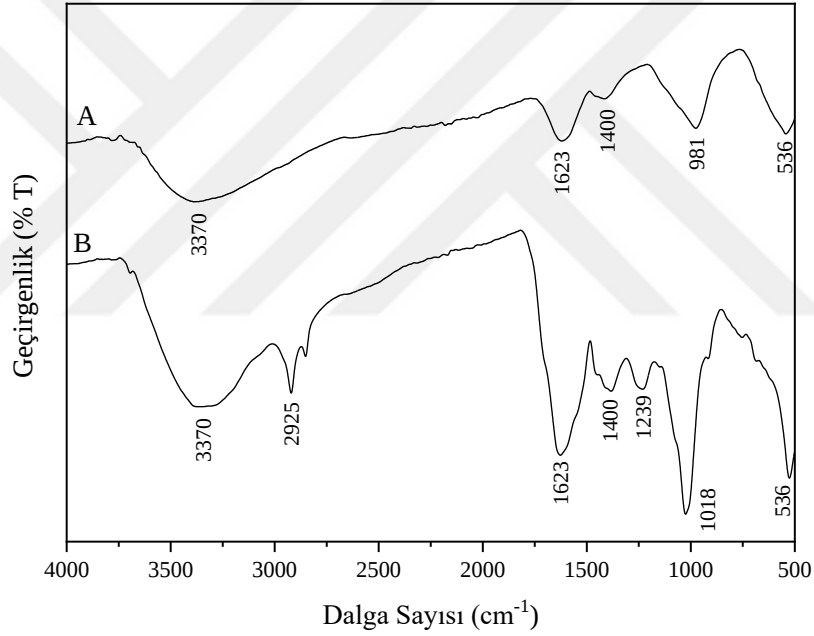
Şekil 7.19 Örneklerin her adımda kaybettikleri su derişimini gösteren sütun grafiğı

7.6. HA ve FA Örneklerinin Karakterizasyonu

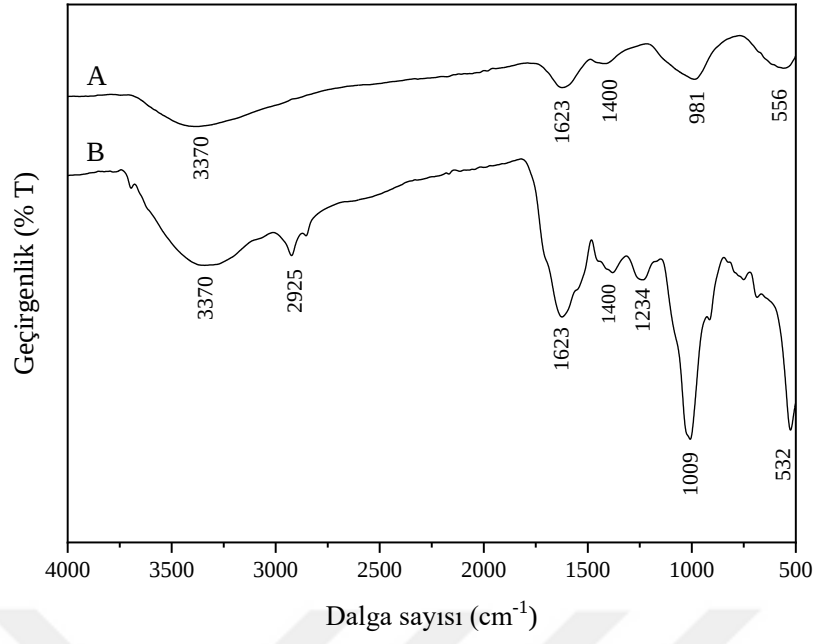
Örneklerden elde edilen HA ve FA türlerinin karakterizasyonu için UV-Görünür Bölge spektrumları ve FTIR spektrumları çekilmiştir. Çekilen spektrumlar literatürdeki örnekleriyle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Ayrıca aynı örnekten elde edilen HA ve FA örneklerinin farkedılması için de spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

7.6.1. FTIR Karakterizasyonu

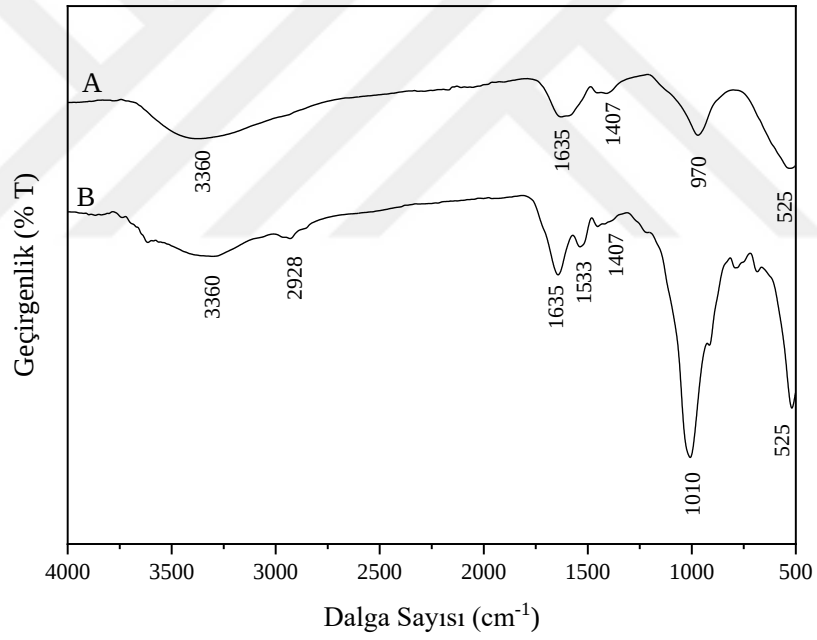
FTIR karakterizasyonu için kuru örneklerin 500-4000 cm^{-1} aralığında %geçirgenlik değeri ölçülerek FTIR spektrumları oluşturulmuştur. FA içediği belirlenen A1, A2, O1, O2, L1, L2, D1, D2, Y1, Y2 örneklerinden elde edilen HA ve FA örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 7.20 - Şekil 7.29 arasında verilmiştir. FA içermeyen N1, N2, S1 ve S2'den elde edilen HA katılarının FTIR spektrumları ise Şekil 7.30'da verilmiştir.



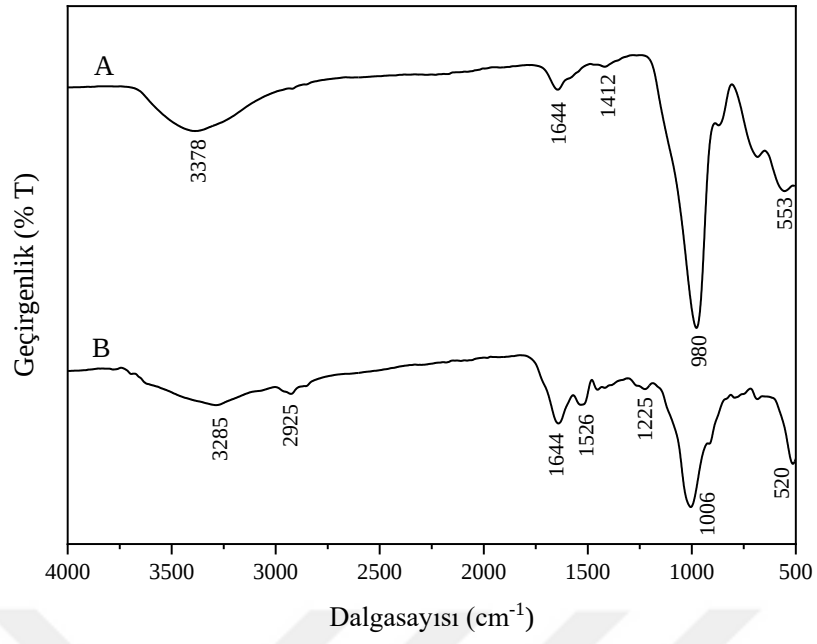
Şekil 7.20 A1 örneğinden elde edilen HA – FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



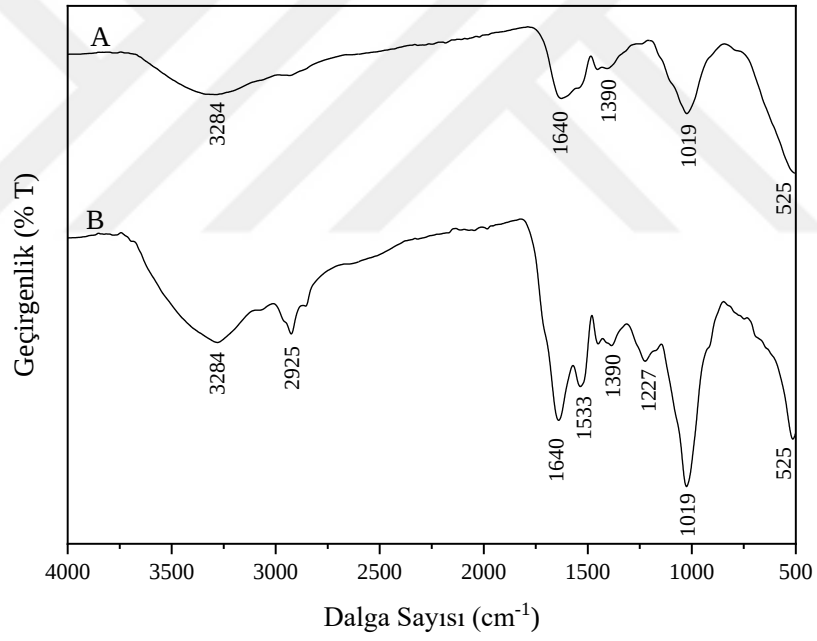
Şekil 7.21 A2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



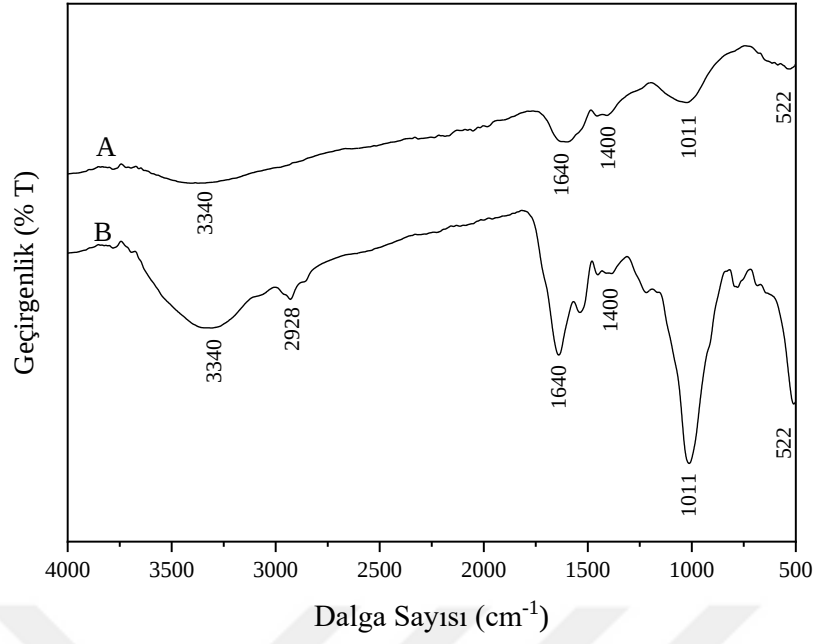
Şekil 7.22 O1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



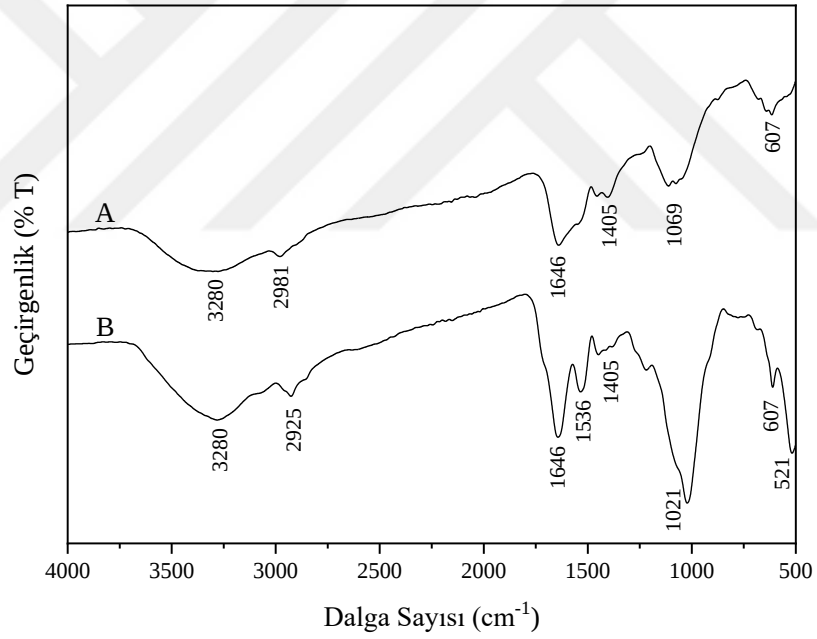
Şekil 7.23 O₂ örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



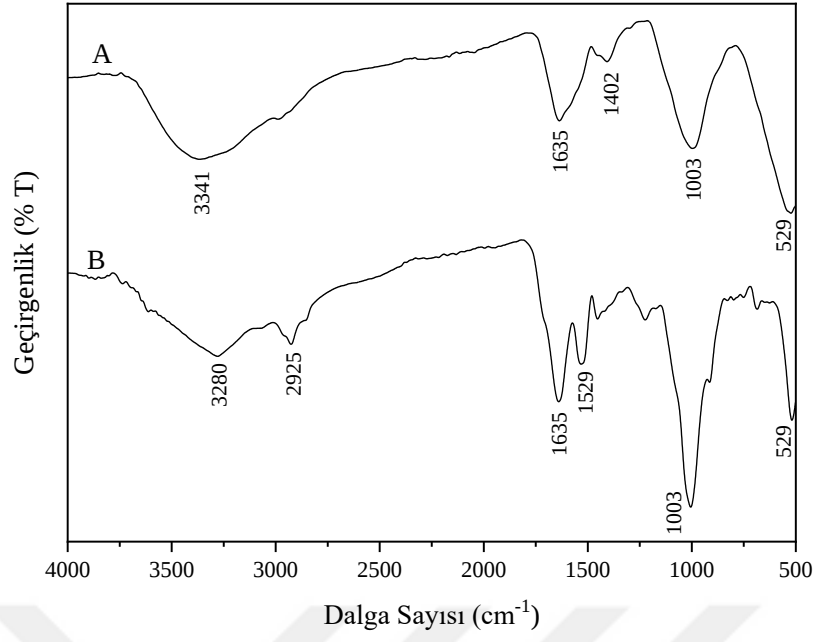
Şekil 7.24 L1 örneğinden elde edilen HA – FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



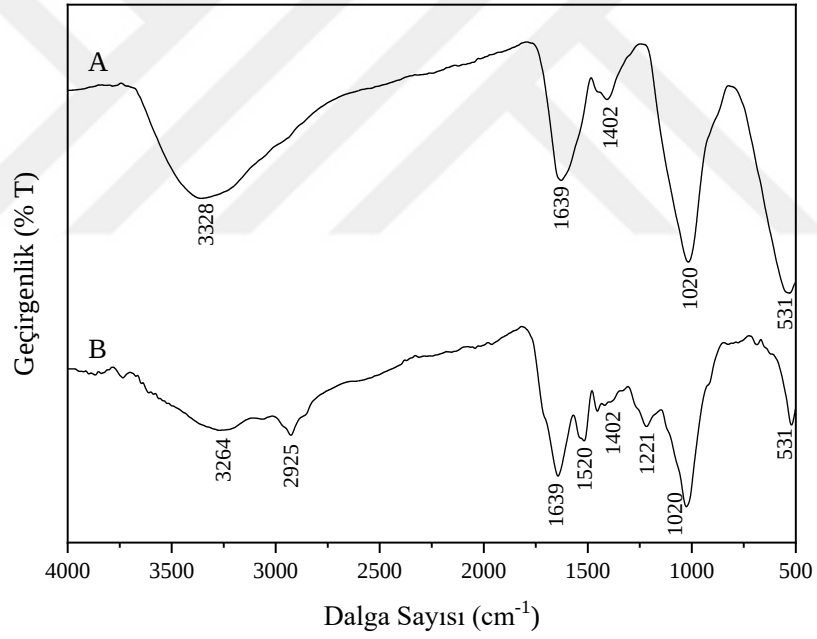
Şekil 7.25 L2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



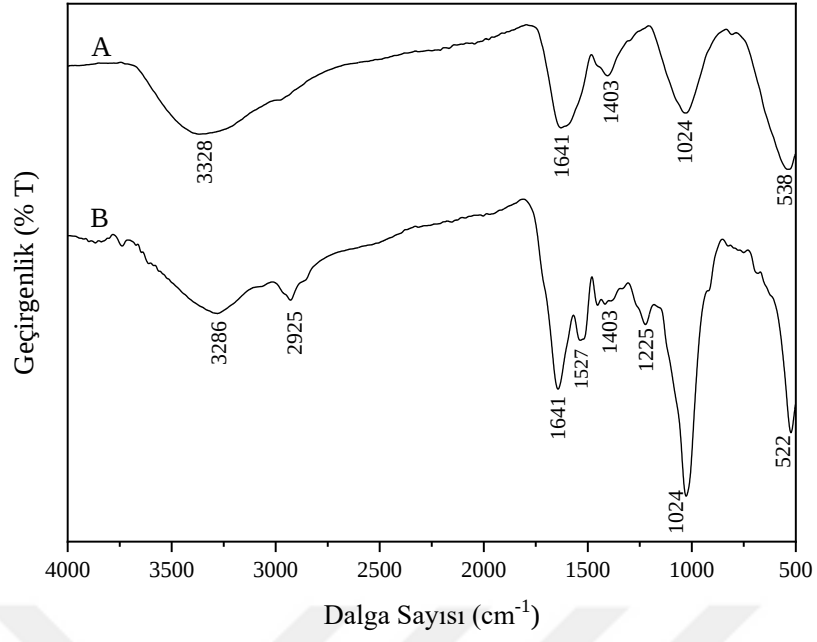
Şekil 7.26 D1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



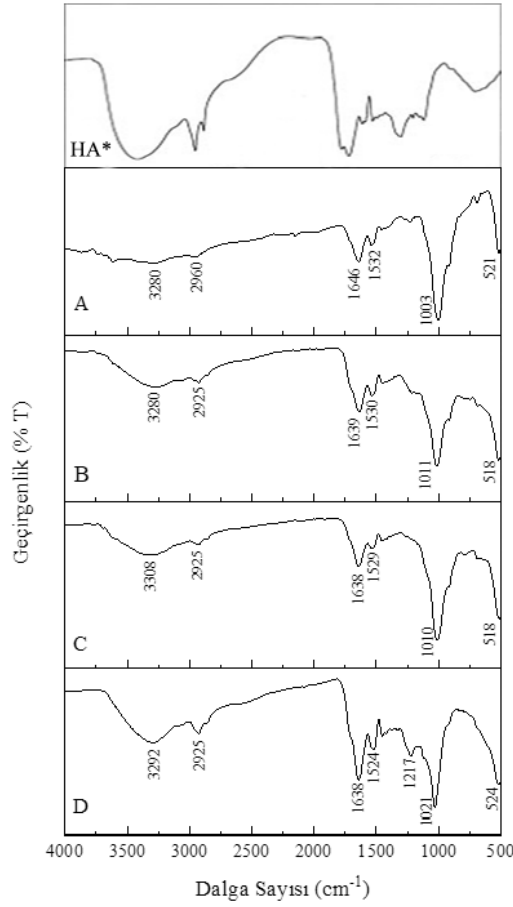
Şekil 7.27 D2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



Şekil 7.28 Y1 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



Şekil 7.29 Y2 örneğinden elde edilen HA - FA için FTIR spektrumları. A: FA, B: HA.



Şekil 7.30 N1, N2, S1 ve S2'den elde edilen HA katılarının FTIR spektrumları. HA*: literatürden alınan bir HA FTIR spektrumu (Giovanela et al., 2004), A: S2, B: S1, C: N2, D: N1

Spektrumlar incelendiğinde farklı bölgelerden elde edilmiş olsa dahi tüm HA ve FA spektrumlarının kendi içerisinde bazı küçük farklılıklar dışında birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca, spektrumların literatürdeki spektrumlar ile de uyumlu olduğu görülmüştür. HA ve FA spektrumlarında gözlenen küçük farklılıklar moleküllerin arasındaki farklılıkları göstermesi açısından önemli ipuçları vermektedir. Giovanela ve arkadaşları 2004 yılında deniz ve göl sedimentlerinden elde ettikleri HA ve FA katılarının FTIR spektrumlarını Tablo 7.8’de verildiği şekilde yorumlamıştır (Giovanela et al., 2004).

Tablo 7.8 FTIR spektrumlarında gözlenen piklerin temsil ettiği fonksiyonel gruplar (Giovanela et al., 2004)

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Temsil ettiği fonksiyonel gruplar
3400-3200	O-H titreşimleri, N-H titreşimleri
2940-2840	Alifatik C-H titreşimleri
1725-1718	C=O karboksil ve keton titreşimleri
1660-1630	C=O primer amit, kinon ve konjuge keton titreşimleri
1620-1600	Aromatik C=C, H bağlı C=O
1590-1520	COO ⁻ simetrik titreşimleri, N-H bağı, C=N titreşimleri
1500-1400	C=C halka titreşimleri
1400-1390	Fenolik OH deformasyonu ve C-O titreşimleri, CH ₂ ve CH ₃ gruplarının C-H deformasyonu, COO ⁻ asimetrik titreşimleri
1280-1200	Karboksil gruplarının C-O titreşimi ve OH deformasyonu
1170-950	Polisakkaritlerin C-O titreşimi, silikat safsızlıkların Si-O bağı

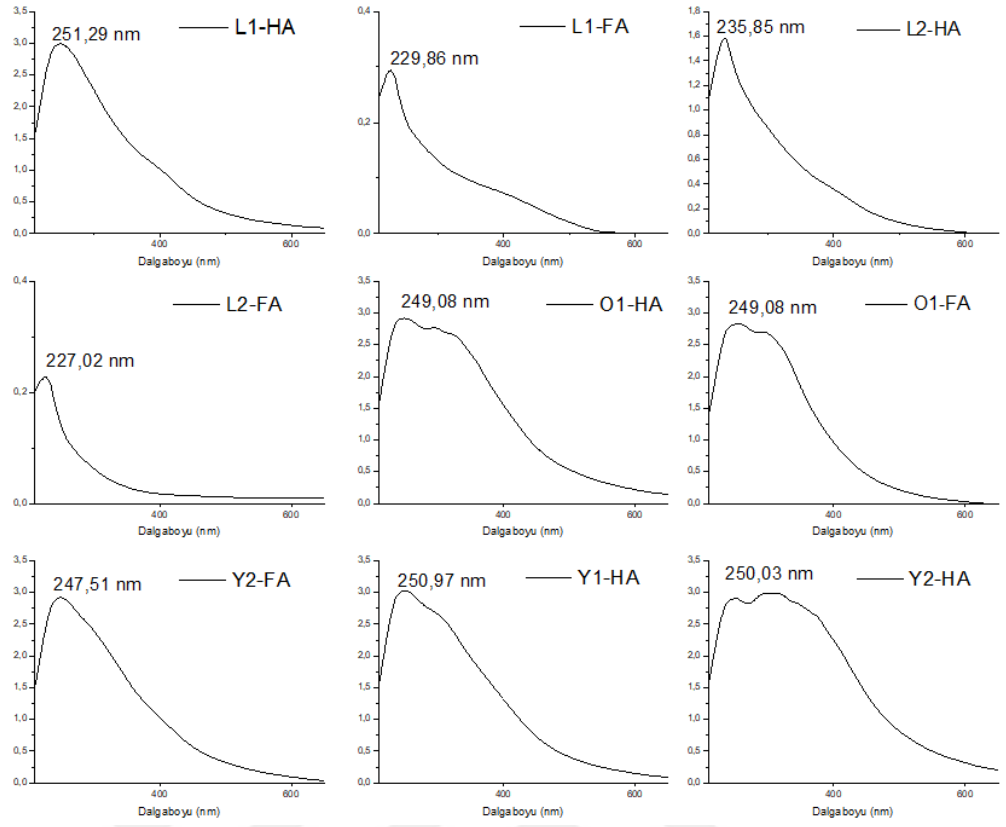
Tüm HA ve FA örneklerinde 3400-3200 cm⁻¹ aralığındaki -OH ve N-H titreşimleri gözlenmiştir. Bu piklerin genişliklerinin fazla olması bu bileşiklerin sahip oldukları ve kendilerine başlıca asidik karakteri kazandıran karboksil gruplarından kaynaklıdır. HA örneklerinin tümünde 2925 cm⁻¹ dalga sayısında alifatik C-H pikleri net bir şekilde gözlenirken FA örneklerinde yalnızca D1-FA örneğinde zayıf bir şekilde gözlenmiştir. Bu durum FA numunelerinin alifatik zincirlere sahip olmadığını değil, daha kısa ve molekülün tamamına oranla çok az miktarda alifatik zincirli yapılara sahip olduklarını gösterir. Tüm örneklerde 1660-1630 cm⁻¹ arasında C=O titreşimleri gözlenmiştir. Bunun yanında HA örneklerinde 1590-1520 cm⁻¹ aralığında

COO⁻ pikleri daha öne çıkarken FA örneklerinde 1400 cm⁻¹ etrafında C=C halka titreşimleri, COO⁻ asimetrik titreşimleri ve Fenolik grupların OH deformasyonuna yorulabilecek pikler daha ön plandadır. Tüm örneklerde 1020 cm⁻¹ yakınlarında polisakkaritlerin C-O titreşimlerine yorumlanabilecek pikler gözlenmiştir. Ayrıca HA örneklerinde yine karboksil gruplarını temsil eden 1220 cm⁻¹ yakınlarında pikler gözlenirken FA örneklerinde bu pikler gözlenmemiştir. Bu sonuçlar HA'ların daha asidik karakterli ve daha fazla alifatik yapılar içeren bileşikler iken FA'ların asidik karakteri daha geride ve yapısının çoğunlukla aromatik gruplardan oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca tüm bileşiklerde bolca -OH gruplarının varlığı açıkça görülmektedir. FA örneklerinde görülen tüm piklerin HA örneklerinde de görülmesi ancak HA örneklerinde görülen bazı piklerin FA örneklerinde görülmemesi FA türlerinin HA türlerinin yapısına katıldığı hipotezini güçlendirmektedir.

7.6.2. UV-Görünür Bölge Karakterizasyonu

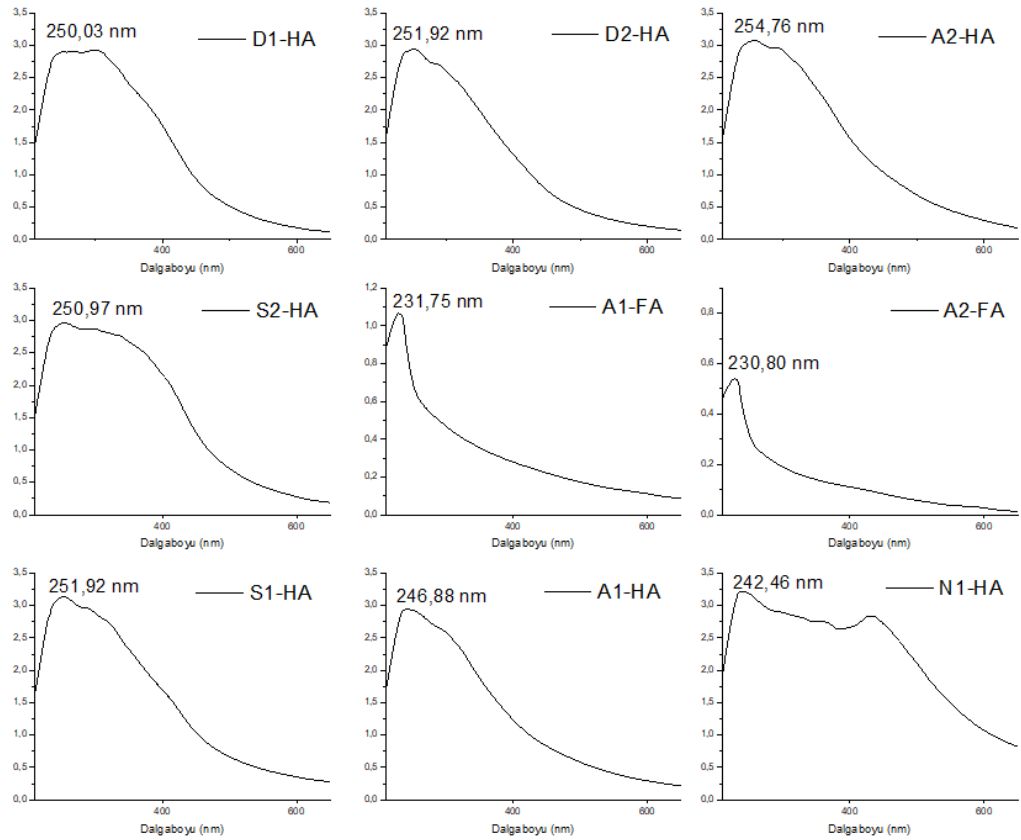
HA ve FA katılarının UV spektrumlarını elde etme amacıyla, örnekler 0,1 M NaOH çözeltisi içerisinde çözülmüş, ardından 210-650 nm dalga boyu aralığında değişen absorbans değerleri kör örnek olarak kullanılan 0,1 M NaOH çözeltisine karşı okunarak grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 7.31 ve Şekil 7.32'de verilmiştir. UV-Görünür Bölge spektrumları HA ve FA karakterizasyonunda pek sık başvurulmasa da FTIR spektrumlarının UV-Görünür bölge spektrumları ile desteklenmesi faydalı bulunmuştur.

Absorbans



Şekil 7.31 Örneklerin UV spektrumları

Absorbans



Şekil 7.32 Örneklerin UV spektrumları

Tüm HA ve FA örneklerinin 230-260 nm aralığında pik verdikleri gözlenmektedir. Bu pikin kaynağı HA ve FA moleküllerinin yapısındaki karboksil grupları olması muhtemeldir. HA piklerinin FA piklerine göre daha geniş, FA piklerinin ise daha dar ve keskin pikler olması yine literatürdeki spektrumlar ile uyumludur. Örneklerdeki aromatik yapıların miktarlarının artışı örneklerin piklerinde dalga boyu artışına sebep olur. HA molekülleri FA moleküllerine göre çok daha büyük moleküllerdir. Bu sebeple yapılarında daha fazla aromatik bileşen içerirler. Bu durum da HA piklerinin daha geniş, FA piklerinin daha keskin olarak gözlenmesine sebep olur (Xu et al., 2020).



8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye'nin üç farklı coğrafi bölgesinde bulunan 8 farklı barajdan alınan 16 adet örneğin analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçların sayısal olarak değerlendirilmesinden önce, çalışmada elde edilen sonuçların ne ifade ettiği açıkça belirtilmelidir. Her bir barajdan, en az iki farklı noktadan, su-sediment ara yüzeyinden alınan bu örneklerin, tek başlarına alındıkları barajların tüm sediment kütlesini temsil ettikleri söylenemez. Dolayısıyla bulunan sonuçlar üzerinden o barajlara ait karar verici analizler yapılmış sayılamaz. Fakat örnekler alındıkları barajların tüm kütlesini temsil etmiyor olsalar bile, farklı iklim koşulları, sanayi çeşitleri ve sanayileşme seviyeleri, farklı akarsuların besledikleri birbirinden oldukça uzak 3 bölgedeki farklı büyüklüklerdeki bu 8 barajdan alınan örnekler ileri çalışmalar için bir altyapı, bilimsel fikir ve kısıtlı da olsa bir genelleme yapabilme olanağı sağlayacaktır.

Çalışmanın başında dolu savakların baraj ömrünü kısaltması problemine çözüm aranmıştır. Baraj sedimentlerinin ekonomik olarak değerlendirilebileceği bir alanın bulunabilmesi ise, dolu baraj savaklarının temizlenmesinin önünün açılacağını düşündürmektedir. Bu başarılabildiği takdirde barajlarımızın ömrü uzayacak ve barajlardan daha uzun süreler verimli olarak yararlanabilme olanağını sağlayacaktır. Bu amaçla araştırmanın temel odağı, baraj savaklarının temizlenmesinden daha çok, baraj sedimentlerinin tarımsal alanda kullanımının mümkün olup olamayacağı sorusuna yöneltilmiştir. Çalışmada bulunan sonuçlar umut vericidir. T1 ve T2 örnekleri dışında (uygun örnek alma olanağı olmadığı için organik madde analizleri yapılmamıştır) tüm örneklerin organik madde içerikleri %3,07 ile %10,38 arasında, ortalama organik madde içeriği ise %6,50 olarak bulunmuştur. Tarım ve orman bakanlığının 30.10.2012 tarihinde onayladığı ve halen yürürlükte olan “Toprak Ve Arazi Sınıflaması Standartları Teknik Talimatı” isimli talimatında %2,52 ve üzeri organik madde içeren toprak organik maddece zengin toprak olarak değerlendirilmektedir. Dolayısıyla sediment örneklerinin tarımda toprak katkı maddesi veya doğrudan sera toprağı vb. gibi kullanım potansiyelleri olması açısından umut verici görünmektedir.

Organik madde içeriği yüksek olsa bile, sedimentlerin toksik madde içeriğinin yüksek olması durumunda, tarım toprağı veya toprak katkı maddesi olarak kullanılabilmeleri mümkün değildir. Bu amaçla örnek olarak alınan tüm sedimentlerde As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerinin analizleri gerçekleştirilmiştir.

Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından 23 Şubat 2018 tarihli ve 30341 sayılı resmi gazetede yayımlanan “Tarımda Kullanılan Organik, Mineral ve Mikrobiyal Kaynaklı Gübrelere Dair Yönetmelik” adlı yönetmeliğe göre gübre ve toprak katkı maddelerinde ağır metallerin aşmaması gereken sınıra göre örneklerin analiz sonuçları değerlendirilmiştir. İlgili yönetmelikteki metallerden Hg ve Sn analizi yapılmamış olup, analizi yapılan metallerden yalnızca Ni derişimi Birecik barajından alınan örneklerde izin verilen sınırı aşmaktadır. Diğer örneklerin tümünde analizi yapılan metaller izin verilen sınırı değerlerinin altında bulunmaktadır. Bu sonuç oldukça umut verici bulunmuştur.

Elde edilen sonuçlar baraj sedimentlerinin tarımda kullanım potansiyellerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak sadece bu sonuçlara bakılarak doğrudan bir kanıya varılamaz. Gelecekte yapılacak çalışmalarda, değerlendirilecek barajın çok sayıda farklı bölgelerinden ve farklı derinliklerinden alınacak çok sayıda örnek ile analizler tekrarlanmalı ve bu analizlerin sonuçlarına göre o barajın sediment kütlesinin kullanım durumuna karar verilmelidir. Böyle bir araştırmada su üstü araçlar da dahil özel teçhizatlar kullanılmalıdır. Ayrıca tarım toprağı ya da toprak katkı maddesi standartlarını belirleyen analizler bu tez çalışmasında gerçekleştirilen analizlerle sınırlı değildir. Sedimentlerin değerlendirilmesinin düşünüldüğü farklı alanlara göre analizler genişletilmelidir. Eğer baraj sedimentleri tarım toprağı ya da toprak katkı maddesi olarak kullanılmaya başlanacak ise, kullanılacak baraj sedimentinde aranacak yeni standartlar da yetkili kurumlarca ayrıca belirlenmelidir.

Analizlerden elde edilen bir diğer sevindirici sonuç ise, baraj sedimentlerinden humik ve fulvik asitlerin elde edilebilmiş olmasıdır. Humik maddeler toprağın tarım yeteneğini önemli ölçüde arttıran, tarım için oldukça önemli maddelerdir. Humik maddelerin eldesi ve analizi için alkali ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Bu amaçla yöntem modifiye edilmiş ve modifikasyonun geçerliliğı gösterilmiştir. Alkali ekstraksiyon metodu seyreltik asitle yıkama işlemi ile başlar. Ancak barajlardan alınan sedimentler bolca suya maruz kaldıkları için asitle yıkama işleminin gerekli olmayabileceğı düşünülerek, yıkama yapılan ve yapılmayan örnekler karşılaştırıldığında asitle yıkanan örneklerin daha fazla safsızlık içerdiği tespit edilmiştir. Bu durumun yıkama işlemi sırasında asit çözeltilerinin killi yapıdaki sedimentlerin kil tabakalarının arasını açarak, tabakalar arasına hapsedilmiş safsızlıkları serbest bırakmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla bu şekilde baraj ve akarsulardan alınan sediment örneklerinde alkali ekstraksiyon ile

humik ve fulvik asit eldesi ya da analizi yapılacak ise asitle yıkama işleminin yapılmamasının daha sağlıklı olacağı tespit edilmiştir. Ancak bu sonucun kuru toprak örneklerini ve diğer humik materyal kaynaklarını kapsamadığı unutulmamalıdır. Bu gibi örneklerde asitle yıkama işlemi daha saf ürün eldesiyle sonuçlanabilir.

Sediment örneklerinin analizlerinden elde edilen sonuçlar humik materyallerin doğası hakkında da bilgi edinebilme fırsatı sunmuştur. Sediment örneklerinde C/N değeri arttıkça örneğin içerdiği fulvik asit derişimi azalmış, humik asit derişimi artmıştır. Bu durum fulvik asitlerin yapılarındaki azot oranının humik asitlere göre daha fazla olduğunu göstermiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde humik asitlerin hepsinde net olarak gözlenebilir fulvik asitlerde neredeyse gözlenmeyen alifatik C-H titreşimleri de humik asitlerin artan karbon kütlesine oranla daha az azot kütlesine sahip olduğunu desteklemiştir. Bu durum düşük molekül ağırlığıyla birlikte yapılarında sahip oldukları azotlu grupların (muhtemelen aminlerin) fulvik asitlerin bazik karakterini arttırarak asidik ortamda çözünme yeteneği kazanmalarını sağladığı şeklinde yorumlanabilir. Bu sonuçlara bakılarak neden humik asitler asidik pH değerlerinde çöktürülebilirken, fulvik asitlerin neden çöktürülemediği konusu açıklığa kavuşturulabilir. Ancak unutulmamalıdır ki, bu durum yalnızca azot miktarıyla değil moleküldeki karbon kütlesinin azot kütlesine oranıyla ilgilidir. Doğrudan örneklerin içerdiği azot derişiminin fulvik asit derişimini nasıl değiştirdiği araştırıldığında, azot derişimi arttıkça fulvik asit derişiminin azaldığını, bir noktadan sonra 0'a ulaştığı görülmektedir. Fulvik asit derişiminin 0 olduğu sediment örnekleri humik asit derişiminin en yüksek olduğu örneklerdir. Dolayısıyla fulvik asitlerin daha büyük yapılar oluşturmak üzere muhtemelen amit grupları oluşturarak birleşip humik asitleri oluşturduğu, oluşan humik asitlerin yapıları azot içerse de serbest amin gruplarından ziyade çoğunluğunun amit gruplarındaki azotlar olması nedeniyle bazik karakterini koruyamadığı ve artan molekül ağırlığı da göz önünde bulundurulunca asidik ortamda çözünürlüğünün çok düştüğü yönünde ciddi kanıtlar vardır. Bu yorumların yapılabilmesini mümkün kılan grafikler Şekil 7.2-Şekil 7.6 aralığındaki grafiklerde verilmiştir. Humik ve fulvik asitler arasındaki bu mekanizmanın daha detaylı olarak araştırılıp aydınlatılması, tarımdan farmakolojiye birçok alanda oldukça faydalı gelişmelerin önünü açabilir.

Sonuç olarak Baraj sedimentlerinin toprak katkı maddesi olarak kullanımı hem baraj ömrünü uzatacağı hem de tarım sektörüne alternatif gübreleme materyali kazandıracağı için faydalı bulunmuştur. Gelecekte ömrü azalan barajlardan başlanarak

barajın biriktirdiği tüm sedimenti temsil edebilecek miktarlarda ve konumlardan örnekler alınıp, organik içeriği tespit edildikten sonra olumsuz organik ve inorganik bileşenleri tespit edilerek baraj sedimentlerinin gübre sanayine kazandırılması faydalı bulunmuştur. Olası bozucu materyal tespiti durumunda maliyet hesabı yapılarak çeşitli arındırma yöntemleri denenebilir. Humik ve Fulvik asitlerle ilgili bulunan sonuçlar bu materyallerin daha iyi tanımlanabilmesi açısından önemlidir. Baraj sedimentlerinden elde edilen humik materyaller kromatografik teknikler gibi yöntemlerle ayrılarak daha detaylı moleküler karakterizasyonu yapılarak aralarındaki ilişki daha açık bir şekilde tespit edilebilir.



KAYNAKLAR

- Abduro Ogo, Hirpa et al. "Combined Toxicity of Microplastic and Lead on Submerged Macrophytes." *Chemosphere* 295 (May 1, 2022), 133956. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133956>
- Adetunji, Charles Oluwaseun - Osarenotor, Osayomwanbo. "Essential Soil Functions for Enhanced Agricultural Productivity and Food Production." *Applied Soil Chemistry*. ed. Inamuddin et al. 215–233, 2021. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119711520.ch12>
- Ahmad, Shoaib et al. "Chromium-Resistant Staphylococcus Aureus Alleviates Chromium Toxicity by Developing Synergistic Relationships with Zinc Oxide Nanoparticles in Wheat." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 230 (January 15, 2022), 113142. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2021.113142>
- Al-Huqail, Asma A. et al. "Ascorbic Acid Is Essential for Inducing Chromium (VI) Toxicity Tolerance in Tomato Roots." *Journal of Biotechnology* 322 (October 10, 2020), 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOTEC.2020.07.011>
- Alloway, Brian J. *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and Their Bioavailability*. ed. Brian J. Alloway, 2012.
- Balarama Krishna, M. V. et al. "An Integrated Approach Based on Oxidative Pyrolysis and Microwave-Assisted Digestion for the Multi-Elemental Analysis of Coal Samples by ICP-Based Techniques." *Fuel* 158 (October 15, 2015), 770–778. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.06.039>
- Basa, Safak et al. *Tekirdağ İli, Türkmenli Göleti İçme Suyu Havzasını Etkileyen Unsurların Tespiti Ve Havzanın Korunmasına Yönelik Yapılması Gerekenler Üzerine Bir Değerlendirme*. Tekirdağ, 2015.
- Behroozeh, Samira et al. "Determining and Validating Criteria to Measure Energy Consumption Sustainability in Agricultural Greenhouses." *Technological Forecasting and Social Change* 185 (December 1, 2022), 122077. <https://doi.org/10.1016/J.TECHFORE.2022.122077>
- Belli, Carla Bargi et al. "Copper Toxicity in Horses: Does It Exist?" *Journal of Equine Veterinary Science* 106 (November 1, 2021), 103752. <https://doi.org/10.1016/J.JEVS.2021.103752>
- Brule, Sybille van den et al. "A Tiered Approach to Investigate the Inhalation Toxicity of Cobalt Substances. Tier 2a: Grouping Cobalt Compounds Based on Their Capacity to Stabilize HIF-1 α in Human Alveolar Epithelial Cells in Vitro." *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 130 (April 1, 2022), 105121. <https://doi.org/10.1016/J.YRTPH.2022.105121>
- Cashman, K.D. "MINERALS IN DAIRY PRODUCTS | Macroelements, Nutritional Significance." *Encyclopedia of Dairy Sciences*, 2051–2058. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227235-8/00628-3>
- Cay, Seydahmet et al. "Effect of EDTA and Tannic Acid on the Removal of Cd, Ni, Pb and Cu from Artificially Contaminated Soil by *Althaea Rosea* Cavan." *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15226514.2014.935285* 17/6 (June 3, 2015), 568–574. <https://doi.org/10.1080/15226514.2014.935285>
- Chan, Y. C. et al. "Use of a Modified Walkley-Black Method to Determine the Organic and Elemental Carbon Content of Urban Aerosols Collected on Glass Fibre Filters." *Chemosphere* 31/11–12 (December 1, 1995), 4403–4411. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00308-U](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00308-U)

- Chand, Vimlesh - Prasad, Surendra. "ICP-OES Assessment of Heavy Metal Contamination in Tropical Marine Sediments: A Comparative Study of Two Digestion Techniques." *Microchemical Journal* 111 (July 1, 2013), 53–61. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2012.11.007>
- Choudhary, Ankur. "Principle and Calibration of TOC (Total Organic Carbon) Analyzer : Pharmaceutical Guidelines." Accessed April 27, 2022. <https://www.pharmaguideline.com/2011/04/calibration-of-toc-analyser.html>
- Clarkson, T. "Health Effects of Metals: A Role for Evolution?" *Environmental Health Perspectives* 103/SUPPL. 1 (1995), 9–12. <https://doi.org/10.1289/EHP.95103S19>
- Engin, M. S. et al. "Accumulation of Heavy Metals in Water, Sediments and Wetland Plants of Kizilirmak Delta (Samsun, Turkey)." *Http://Dx.Doi.Org/10.1080/15226514.2013.828019* 17/1 (2014), 66–75. <https://doi.org/10.1080/15226514.2013.828019>
- Esmaeilian, Yaser et al. "Replacing Chemical Fertilizers with Organic and Biological Ones in Transition to Organic Farming Systems in Saffron (*Crocus Sativus*) Cultivation." *Chemosphere* 307/June (2022). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135537>
- Fatoki, John Olabode - Badmus, Jelili Abiodun. "Arsenic as an Environmental and Human Health Antagonist: A Review of Its Toxicity and Disease Initiation." *Journal of Hazardous Materials Advances* 5 (February 1, 2022), 100052. <https://doi.org/10.1016/J.HAZADV.2022.100052>
- Garbowski, Tomasz et al. "An Overview of Natural Soil Amendments in Agriculture." *Soil and Tillage Research* 225 (January 1, 2023), 105462. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2022.105462>
- Giovanella, M et al. "Elemental Compositions, FT-IR Spectra and Thermal Behavior of Sedimentary Fulvic and Humic Acids from Aquatic and Terrestrial Environments." *Geochemical Journal* 38 (2004), 255.
- Gülbaz, Sezar - Kazezyılmaz-Alhan, Cevza Melek. "Calibrated Hydrodynamic Model for Sazlıdere Watershed in Istanbul and Investigation of Urbanization Effects." *Journal of Hydrologic Engineering* 18/1 (2013), 75–84. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0000600](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0000600)
- Gunduz, Turgut. *İnstrumental Analiz*. ed. Ayse Yagmur Kizilates. Ankara, 10th Ed., 2007.
- Guo, Xiao xia et al. "Humic Substances Developed during Organic Waste Composting: Formation Mechanisms, Structural Properties, and Agronomic Functions." *Science of The Total Environment* 662 (April 20, 2019), 501–510. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.01.137>
- Hahn, Jens et al. "Impacts of Dam Draining on the Mobility of Heavy Metals and Arsenic in Water and Basin Bottom Sediments of Three Studied Dams in Germany." *Science of the Total Environment* 640–641 (2018), 1072–1081. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.295>
- Han, Siyu et al. "Evaluation of Various Microwave-Assisted Acid Digestion Procedures for the Determination of Major and Heavy Metal Elements in Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash." *Journal of Cleaner Production* 321 (October 25, 2021), 128922. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2021.128922>
- Jayaganesh, S. - Senthurpandian, V. K. "Extraction and Characterization of Humic and Fulvic Acids from Latosols under Tea Cultivation in South India." *Asian Journal of Earth Sciences* 3/3 (2010), 130–135. <https://doi.org/10.3923/AJES.2010.130.135>
- Kacar, Burhan. *Bitki, Toprak ve Gübre Analizleri 3: Fiziksel ve Kimyasal Toprak Analizleri*. Ankara: Nobel Akademik Yayıncılık, 1st Ed., 2016.

- Kacar, Burhan. *Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri*. Ankara: Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı, 1994.
- Karadede, Hülya - Ünlü, Erhan. "Concentrations of Some Heavy Metals in Water, Sediment and Fish Species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey." *Chemosphere* 41/9 (2000), 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00563-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00563-9)
- Kathpalia, Renu - Bhatla, Satish C. "Plant Mineral Nutrition." *Plant Physiology, Development and Metabolism*, 37–81. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2023-1_2/FIGURES/6
- Kimbrough, David Eugene et al. "A Critical Assessment of Chromium in the Environment." 29/1 (2010), 1–46. <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
- Kumar, Amit et al. "Nickel in Terrestrial Biota: Comprehensive Review on Contamination, Toxicity, Tolerance and Its Remediation Approaches." *Chemosphere* 275 (July 1, 2021), 129996. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129996>
- Kumbur, Halil et al. "Türkiye’de Geleneksel ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Potansiyeli ve Çevresel Etkilerinin Karşılaştırılması." *III. Ulusal Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu*. 19–21, 2005. http://www.emo.org.tr/ekler/3f445b0ff5a783e_ek.pdf
- Kutlu, Banu et al. "Assessment of Physico-Chemical Water Quality of Birecik Dam, Şanlıurfa, West East Region, Turkey." *Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology* 3/7 (July 11, 2015), 623–628. <https://doi.org/10.24925/TURJAF.V3I7.623-628.423>
- Lee, Jongtae. "Effect of Application Methods of Organic Fertilizer on Growth, Soil Chemical Properties and Microbial Densities in Organic Bulb Onion Production." *Scientia Horticulturae* 124/3 (2010), 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2010.01.004>
- Lewen, Nancy. "The Use of Atomic Spectroscopy in the Pharmaceutical Industry for the Determination of Trace Elements in Pharmaceuticals." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 55/4 (June 25, 2011), 653–661. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2010.11.030>
- Lu, Hai-long et al. "Effects of the Increases in Soil PH and PH Buffering Capacity Induced by Crop Residue Biochars on Available Cd Contents in Acidic Paddy Soils." *Chemosphere*, 134674. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.134674>
- Martínez-Flores, Karina et al. "Liver and Cadmium Toxicity Drug Metabolism & Toxicology." *J Drug Metab Toxicol* 2012 (2012), 5. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1540.8243>
- Maxwell, Patrick - Salnikow, Konstantin. "HIF-1, An Oxygen and Metal Responsive Transcription Factor." *Http://Dx.Doi.Org/10.4161/Cbt.3.1.547* 3/1 (2003), 29–35. <https://doi.org/10.4161/CBT.3.1.547>
- Mayhew Lawrence. "Humic Substances in Biological Agriculture." *Acres USA* 34 (2004).
- Melo, Bruna Alice Gomes De et al. "Humic Acids: Structural Properties and Multiple Functionalities for Novel Technological Developments." *Materials Science and Engineering: C* 62 (May 1, 2016), 967–974. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2015.12.001>
- Miller, James N - Miller, Jane C. "Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth Edition." (2018), www.pearsoned.co.uk/Miller
- Mishra, Seema et al. "Lead Detoxification by Coontail (*Ceratophyllum Demersum* L.) Involves Induction of Phytochelatins and Antioxidant System in Response to Its Accumulation." *Chemosphere* 65/6 (November 1, 2006), 1027–1039. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.03.033>
- Mohamed, Rahmat et al. "Method Validation and Determination of Heavy Metals in Cocoa

- Beans and Cocoa Products by Microwave Assisted Digestion Technique with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.” *Food Chemistry* 303 (January 15, 2020), 125392. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2019.125392>
- Novaes, Cleber Galvão et al. “A Review of Multivariate Designs Applied to the Optimization of Methods Based on Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES).” *Microchemical Journal* 128 (September 1, 2016), 331–346. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2016.05.015>
- Ojeda, C. Bosch - Rojas, F. Sánchez. “Determination of Rhodium: Since the Origins until Today: ICP-OES and ICP-MS.” *Talanta* 71/1 (January 15, 2007), 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2006.04.024>
- Peng, Wei et al. “CopA Protects *Actinobacillus Pleuropneumoniae* against Copper Toxicity.” *Veterinary Microbiology* 258 (July 1, 2021), 109122. <https://doi.org/10.1016/J.VETMIC.2021.109122>
- Proch, Jędrzej - Niedzielski, Przemysław. “Recent Applications of Continuous Flow Chemical Vapor and Hydride Generation (CVG, HG) Coupled to Plasma-Based Optical Emission Spectrometry (ICP OES, MIP OES).” *Talanta* 243 (June 1, 2022), 123372. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2022.123372>
- Rahi, Ashfaq Ahmad et al. “Toxicity of Cadmium and Nickel in the Context of Applied Activated Carbon Biochar for Improvement in Soil Fertility.” *Saudi Journal of Biological Sciences* 29/2 (February 1, 2022), 743–750. <https://doi.org/10.1016/J.SJBS.2021.09.035>
- Robinson, Erick et al. “Spatiotemporal Dynamics of Prehistoric Human Population Growth: Radiocarbon ‘Dates as Data’ and Population Ecology Models.” *Journal of Archaeological Science* 101 (January 1, 2019), 63–71. <https://doi.org/10.1016/J.JAS.2018.11.006>
- Roels, H A et al. “Assessment of the Permissible Exposure Level to Manganese in Workers Exposed to Manganese Dioxide Dust.” *British Journal of Industrial Medicine* 49 (1992), 25–34. <https://doi.org/10.1136/oem.49.1.25>
- Rose, Michael T. et al. “A Meta-Analysis and Review of Plant-Growth Response to Humic Substances: Practical Implications for Agriculture.” *Advances in Agronomy* 124 (January 1, 2014), 37–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800138-7.00002-4>
- Saar, Robert A et al. “Fulvic Acid: Modifier of Metal-Ion Chemistry This Class of Compounds, Derived from the Decay of Plants and Animals, Is Being Studied for Its Role in the Transport and Toxicity of Metal Ions in Soil and Water.” *Environmental Science & Technology* 16/9 (1982), 510A-517A. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Saler, S. - Alış, N. “Zooplankton of Hancığız Dam Lake (Gaziantep - Turkey).” *Survey in Fisheries Sciences* 1/1 (August 1, 2014), 36–45. <https://doi.org/10.18331/SFS2014.1.1.4>
- Salomon, Matthias J. - Cavagnaro, Timothy R. “Healthy Soils: The Backbone of Productive, Safe and Sustainable Urban Agriculture.” *Journal of Cleaner Production* 341 (March 20, 2022), 130808. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2022.130808>
- Sari, Mahmut et al. “Determination of Geological Structures by Geophysical and Geotechnical Techniques in Kırklartepe Dam Site (Turkey).” *Journal of Applied Geophysics* 182 (2020), 104174. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2020.104174>
- Shi, Yu et al. “Threshold Effects of Soil PH on Microbial Co-Occurrence Structure in Acidic and Alkaline Arable Lands.” *Science of The Total Environment* 800 (December 15, 2021), 149592. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149592>
- Skoog, Douglas A. et al. *Instrumental Analysis*. David Harris, Sixth Edit., 2007.
- Steelink, Cornelius. “What Is Humic Acid?” *California Association of Chemistry*. 379–384.

- Tucson: Journal of Chemical Education, 1963.
https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed040p379?casa_token=IdjaSsP25YAAAAAA:vTrK2CnH3A8yOFxuQTtsUBsbOi34S9vbcSU5HOkHttx-hpVKjrSuquHw1OMuEynqui-73KYdZPXgA3J8
- Taiz, L. et al. "Plant Physiology and Development." *Plant Physiology and Development*. Ed. 6 (2015).
- Valeria Prado, J. et al. "[Application of Copper Bactericidal Properties in Medical Practice]." *Revista Medica de Chile* 140/10 (October 1, 2012), 1325–1332.
<https://doi.org/10.4067/S0034-98872012001000014>
- Varol, Memet et al. "Ecological Risks and Controlling Factors of Trace Elements in Sediments of Dam Lakes in the Black Sea Region (Turkey)." *Environmental Research* 205 (April 1, 2022), 112478. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.112478>
- Veeraswami, B. - Nageswara Rao, G. "Toxicity and Chemical Species of Bioactive Manganese Material." *Materials Today: Proceedings* 46 (January 1, 2021), 360–362.
<https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2020.08.418>
- Wall, Jeffrey D. - Przeworski, Molly. "When Did the Human Population Size Start Increasing?" *Genetics* 155/4 (August 1, 2000), 1865–1874.
<https://doi.org/10.1093/GENETICS/155.4.1865>
- Wang, Houjie et al. "Stepwise Decreases of the Huanghe (Yellow River) Sediment Load (1950–2005): Impacts of Climate Change and Human Activities." *Global and Planetary Change* 57/3–4 (June 1, 2007), 331–354.
<https://doi.org/10.1016/J.GLOPLACHA.2007.01.003>
- Wang, Shuai et al. "Reduced Sediment Transport in the Yellow River Due to Anthropogenic Changes." *Nature Geoscience* 2015 9:1 9/1 (November 30, 2015), 38–41.
<https://doi.org/10.1038/ngeo2602>
- Wang, Suiji et al. "Spatial and Temporal Variations of Suspended Sediment Deposition in the Alluvial Reach of the Upper Yellow River from 1952 to 2007." *CATENA* 92 (May 1, 2012), 30–37. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2011.11.012>
- Xu, Yun et al. "Resolving Humic and Fulvic Acids in Binary Systems Influenced by Adsorptive Fractionation to Fe-(Hydr)Oxide with Focus on UV–Vis Analysis." *Chemical Engineering Journal* 389 (June 1, 2020), 124380.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.124380>
- Yang, Lixiao et al. "Elucidating the Spatial Determinants of Heavy Metals Pollution in Different Agricultural Soils Using Geographically Weighted Regression." *Science of The Total Environment* 853 (December 20, 2022), 158628.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.158628>
- Zeng, Ting et al. "Integration of Omics Analysis and Atmospheric Pressure MALDI Mass Spectrometry Imaging Reveals the Cadmium Toxicity on Female ICR Mouse." *Science of The Total Environment* 801 (December 20, 2021), 149803.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149803>
- Zhang, Xiang - She, Dongli. "Quantifying the Sediment Reduction Efficiency of Key Dams in the Coarse Sandy Hilly Catchments Region of the Yellow River Basin, China." *Journal of Hydrology* 602 (November 1, 2021), 126721.
<https://doi.org/10.1016/J.JHYDROL.2021.126721>
- Zhao, Qinghe et al. "Water-Sediment Regulation Scheme of the Xiaolangdi Dam Influences Redistribution and Accumulation of Heavy Metals in Sediments in the Middle and Lower Reaches of the Yellow River." *CATENA* 210 (March 1, 2022), 105880.
<https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2021.105880>

“A Global Famine.” *The Lancet* 367/9514 (March 18, 2006), 876.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(06\)68353-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(06)68353-0)

“IHSS | International Humic Substances Society.” Accessed April 26, 2022. <https://humic-substances.org/#organization>



ÖZ GEÇMİŞ

İbrahim Mizan KAHYAOĞLU İstanbul Yeşilköy Anadolu Lisesi’ni bitirdikten sonra İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya bölümünden 17.09.2018 tarihinde mezun oldu. 2019 yılında OMÜ LEE Kimya Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. Mezuniyetinden bu yana Araştırma görevlisi olarak görev yapan İbrahim Mizan KAHYAOĞLU orta derecede İngilizce bilmektedir (YÖKDİL:68,750). (2019).

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0001-8710-5750

Yayınlar:

1. Uyanık, Ahmet – Kahyaoglu, Ibrahim Mizan.* “Humic and fulvic acids analysis by modified alkaline extraction method.” *Cukurova 8th International Scientific Researches Conference* (2022), (Abstract) Oral Presentation, ISBN: 978-625-8377-45-3
2. Uyanık A - Kahyaoglu Ibrahim Mizan.*, “Correlation between total organic carbon and humic and-or fulvic acid contents of different dam sediments.” *Cukurova 8th International Scientific Researches Conference* (2022), (Abstract) Oral Presentation, ISBN: 978-625-8377-45-3
3. Tasaltin, Nevin et al. “Responsive And Sustainable Acacia Senegal/Iron–Silica Bio-Nanocomposite For Electrochemical Non-Enzymatic Detection Of Glucose.” *3rd International Conference on Physical Chemistry Functional Materials PCFM2020* (2020), (Full text) Oral Presentation.
4. Karakus, Selcan et al. “One-Dimensional Polymeric Nanocomposites-based Microcontainers for Biomedical Applications.” *One Dimensional Polymeric Nanocomposites: Synthesis to Emerging Applications*, (2023). ISBN: 9781032116211
5. Karakus, Selcan et al. “Conducting Polymer-Based Micro-Containers for Biomedical Applications.” *Conducting Polymers*, (2022). ISBN: 9781003205418
6. Karakus, Selcan et al. “Preparation, Characterization and Swelling Behavior of PEGylated Guar Gum @ Ag Nanoparticles.” *Sonochemical Reactions*, (2019) ISBN: 9781838800024
7. Karakus, Selcan et al. “Characterization, optimization, and evaluation of preservative efficacy of carboxymethyl cellulose/hydromagnesite stromatolite bio-nanocomposite.” *Cellulose*, (2022), 29(7), 3871-3887.

<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04522-9>

8. Tan, Ezgi et al. “A sensitive and smartphone colorimetric assay for the detection of hydrogen peroxide based on antibacterial and antifungal matcha extract silver nanoparticles enriched with polyphenol.” *Polymer Bulletin*, (2022), 79(9), 7363-7389. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03857-w>
9. Karakus, Selcan et al. “Preparation and characterization of carboxymethyl cellulose/poly (ethylene glycol)-rosin pentaerythritolester polymeric nanoparticles: Role of intrinsic viscosity and surface morphology.” *Surfaces and Interfaces*, (2020), 21, 100642. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100642>
10. Karakus, Selcan et al. “Influence of ultrasound irradiation on the intrinsic viscosity of guar gum–PEG/rosin glycerol ester nanoparticles.” *International journal of biological macromolecules*, (2019), 141, 1118-1127. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.>

