

Sulama sularındaki arseniğin bitkilerde birikimi

Accumulation of arsenic in plants from arsenic contaminated irrigation water

Mustafa ÖZTÜRK^{1*}, Şükrü ASLAN², Ahmet DEMİRBAŞ³

¹Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas Meslek Yüksek Okulu, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
mozturk@cumhuriyet.edu.tr

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, 58140, Sivas.
saslan@cumhuriyet.edu.tr

³Bitkisel ve Hayvansal Üretim Bölümü, Sivas Meslek Yüksek Okulu, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
ademirbas@cumhuriyet.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.01.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 25.05.2016

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.05657
Derleme Makalesi/Review Article

Öz

Arsenik yer yüzeyinde doğal olarak bulunmakta ve çevrede yaygın olarak görülmektedir. Doğal süreçler kadar insan faaliyetleri sonucu, dünyanın farklı bölgelerinde arsenik, yeraltı sularında bulunmaktadır. Çoğu ülkede olduğu gibi Türkiye’de de yeraltı suyunda ve yüzeysel sularda arsenik kirliliği belirlenmiştir. Arseniğin kronik sağlık etkileri, hiperpigmentasyon (koyu lekeler), hipopigmentasyon (beyaz lekeler), el ve ayaklarda keratoz gibi çeşitli cilt lezyonlarının gelişimini içerir. Arseniğe uzun süreli maruz kalındığında, mesane, akciğer, cilt, böbrek, karaciğer ve prostat kanserine neden olabilir. İnsan sağlığı üzerindeki yüksek toksik etkileri nedeniyle, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı ve Dünya Sağlık Örgütü içme suyunda maksimum arsenik derişimini 10 µg/L ile sınırlamıştır. Türkiye’de ise bu değer 2008 yılından itibaren sınır değer 10 µg/L olarak belirlenmiştir. Arsenikle kirlenmiş yeraltı suları, içme suyu kaynağı olarak tüketilmesinin yanında sulama suyu olarak da ürün yetiştirmede ve hayvan sulamasında kullanılmaktadır. Kirlenmiş suların, sulamada kullanılması, toprak ve ürün kalitesinde tehlike oluşturabilir. Arsenik seviyesinin yüksek olmasının, tohum gelişimini ve ürün oluşumunu engellediği tespit edilmiştir. Bazı ülkelerde yapılan çalışmalarda, besin maddelerinde, sulara ve toprakta değişen oranda arsenik seviyeleri belirlenmiştir. Arsenikle kirlenmiş besin, su ve toprak aracılığıyla hayvanlar, vücutlarında arseniği biriktirebilir ve bu hayvan ürünleri olan et, süt ve iç organların, insanlar tarafından tüketilmesi ile kalıntı arsenik, insan sağlığına zarar verebilir. Bitkilerde arsenik birikimi türe ve ortama göre farklılık göstermektedir. Bitkilerde arsenik birikim sıralaması genellikle kök>gövde>yaprak/meyve olarak belirlenmiştir. Bitkilerdeki arsenik derişiminin toprak ve sudaki arsenik derişiminden çok daha yüksek olduğu ve diğer canlılara toksik etki yaptığı görülmüştür. Bu derleme çalışmasında bitkilerde arsenik birikimi ve insan sağlığına etkisi değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Arsenik, Birikim, Sulama suyu, Bitki

Abstract

Arsenic occurs naturally in the earth’s surface and is widely distributed in the environment. Arsenic is commonly encountered in groundwater in different parts of the world due to natural processes as well as from anthropogenic activities. Groundwater and surface water contamination by arsenic has been reported from many countries including Turkey. Chronic health effects of arsenic are lesions (spotted keratosis, melanosis, dorsal keratosis, hyper pigmentation, hyper keratosis and gangrene). Long-term exposure to arsenic may cause bladder, lung, skin, kidney, liver and prostate cancer. Due to the high toxic effects on the human health, the maximum contaminant level of arsenic in drinking waters was limited to 10 µg/L by the United States Environmental Protection Agency and World Health Organization. Arsenic level in drinking water was established as 10 µg/L in 2008 in Turkey. Arsenic-contaminated groundwater is also used for irrigation for the growing plants and livestock watering as well as the use of drinking water sources. Contaminated water, used in irrigation, could cause dangerous conditions in soil and product quality. Elevated arsenic levels in irrigation water were found to inhibit seed germination and seedling establishment of crops. A number of studies have reported a large variability in arsenic levels in foods, waters, and soils from different countries. Animals can accumulate arsenic via intake of contaminated feed, soil, water and then these animal tissue containing residues of arsenic can be harmful to human health who consumes the meat, visceral organs, and milk. Arsenic accumulation differs between plant species and individuals. The results showed that the trend of arsenic concentration in the plant tissues are root>stem>leaf/fruit. Concentration of arsenic in plants is much higher than the soil and water and it has toxic effects to the other organisms. In this review article accumulation of arsenic in plants and harmful effects on the human health are evaluated.

Keywords: Arsenic, Accumulation, Irrigation water, Plants

1 Giriş

Arsenik (As) ile kirlenmiş yeraltı suları içme ve kullanma suyu olarak kullanılmasının yanında, sulama suyu olarak da kullanılmaktadır. As içeren su ile sulanan bitkiler, doğrudan insanlar tarafından tüketilmekte veya bu bitkilerin otcul hayvanlar tarafından tüketilmesi ile besin zinciri yoluyla insanlara ulaşmaktadır. Özellikle As ile kirlenmiş toprak ve yeraltı suyunun bulunduğu bölgelerde yaşayan insanlar arseniği bünyelerine beslenme yoluyla (su, bitki ve hayvansal gıda) almaktadır. En yüksek güvenli As alım seviyesi (içme suyundan ve besinlerden) orta yaşta bir erkek için 220 mg/gün olarak tanımlanmıştır [1].

İçme suyunda, As derişiminin kısıtlanması ile As giderimine yönelik araştırma sayısında artış olmasına rağmen ülkemizde, içme ve kullanma suyu kaynaklarında, As kirliliği araştırmaları oldukça sınırlı sayıdadır. Atropojenik (yapay) yollarla sular, As kirlenmesine maruz kalırken, jeotermal kaynaklı suların kullanımı ile de su kaynaklarında As kirlenmesi belirlenmiştir. Doğal ve yapay yollarla As kirlenmesine maruz kalan toprak ve sulama sularının tarımsal amaçlı kullanımı ve etkileri hakkında ülkemizde çalışma bulunmamaktadır.

Hayvan beslenmesinde temel gıda maddeleri olan hayvan yemi ve suyun kalitesi hakkında araştırmalar oldukça sınırlıdır. Hayvansal ürünlerde (et, sakatat ve süt) biriken kirlenmeler (özellikle ağır metaller) besin zinciri yoluyla insanlara

ulaşmaktadır. Yapılan sınırlı sayıda çalışmada, hayvansal ürünlerde ağır metal birikiminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Arsenik, insan ve hayvan bünyesine besin yoluyla (su ve gıda) geçmekte ve hayvanın sütünde ve etinde birikim göstermektedir. Yeterli sayıda çalışma bulunmamasına rağmen yapılan çalışmalarda et ve süt ürünlerinde As tespit edilmiştir. Hayvanların günlük yem (11-13.5 kg saman) ve su (55 L) tüketimi dikkate alındığında, As kirlenmesine maruz kalan yem bitkisi ve su ile As alımının yüksek düzeylerde olacağı tahmin edilmektedir [2]. Yoğun As kirlenmesine maruz kalan bölgelerde yetiştirilen ineklerden sağılan sütlerde yaklaşık 1.010 mg/L As düzeyi belirlenirken, sağlık riski oluşturmayacak düzeylerde de olsa anne sütünde As tespit edilmiştir [3].

Hayvansal ürünlerden olan süt, çocuk gelişimi için önem arz ettiğinden tüketimi devlet aracılığıyla teşvik edilmektedir ve toplam süt üretiminin 2013 yılında bir önceki yıla göre %4.7 arttığı belirlenmiştir. Çocuk sağlığı açısından süt ürünlerinde kirlenme olması, kütlelerine göre yetişkinlerden daha fazla beslenen çocuklarda ciddi sorunlara neden olabilir [4].

Uluslararası literatürde, özellikle uzak doğu ülkelerinde, arsenikle kirlenen toprakların pirinç üretimi için kullanılması ile pirinçte As birikimi araştırmaları yaygın olarak yapılmaktadır. Ayrıca taze ve pişmiş olarak insanlar tarafından doğrudan tüketilen, domates, soğan, patates gibi tarımsal ürünlerde As kirlenmesi araştırmaları olmasına rağmen genel olarak çalışmalar, toprakta As kirliliğinin etkisi ile ilgilidir. Çalışma sonuçlarında pirinç gibi tarım ürünlerinin çok fazla tüketimi ile insanların yüksek miktarda As alımına neden olabileceği açıklanmıştır [5],[6].

Arsenik, besin ve su tüketimi yoluyla insanlara ulaşmakta ve kısa dönemde mide ağrısı kusma, kan basıncında düşme, deri lezyonları gibi etkiler görülürken, uzun dönemde mesane ve karaciğer kanseri gibi ciddi sağlık sorunları oluşturmaktadır. Olumsuz sağlık etkileri nedeniyle bitki, hayvan ve su ile insanlara ulaşan As miktarının belirlenmesi önemli görülmektedir.

As doğal ve yapay yollarla alıcı ortamlar, su ve toprağa ulaşmakta ve toprakta zamanla birikmektedir. Arsenikle kirlenmiş sulama sularının bitki büyümesi ve gelişmesi için kullanılması sonucunda, toprakta As birikimi artmaktadır. Bu tür topraklarda yetişen bitkilerde arsenik, bitki bünyesine geçmekte ve bitki büyümesini de olumsuz yönde etkilemektedir.

Endüstriyel bölgelerde, ağır metal kirlenmesine bağlı olarak bitkilerde Kadmiyum, Nikel, Krom ve diğer metallerin birikimine yönelik çok sayıda araştırma bulunmasına rağmen As birikimi konusunda yeterli sayıda çalışmaya rastlanmamıştır. Son yıllarda içme suyunda izin verilen As derişiminin düşürülmesi ile çalışmalar daha çok içme suyunda As giderimine yönelik yapılmaktadır. Ülkemizde As kirlenmesi ile ilgili yeterli sayıda çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca sulama sularında bulunan As, bitkilerde birikimi konusunda araştırmaya rastlanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı: çevre ve insan sağlığı için olumsuz etkilere neden olan arseniğin topraktan ve/veya sulama sularından bitkilere geçme düzeyinin, bitkiler üzerindeki olumsuz etkilerinin ve birikiminin araştırılmasıdır. Bu kapsamda As ile ilgili yapılan farklı çalışmalar taranarak değişik As derişimine sahip toprak ve sulama suları ile bitki yetiştirildiğinde, bitki aksamalarında As birikim düzeyleri irdenmiştir.

2 Arseniğin varlığı ve oluşumu

Tabiatta en çok bulunan elementlerden biri olan arseniğe, litosferde, hidrosferde, atmosferde ve canlı organizmalarda yaygın olarak rastlanmaktadır. Metalik özellik gösteren bazı türleri olmasına rağmen, arsenik metaloid olarak sınıflandırılır ve yer kürede, tuzlu sularda ve insan organizmasında sırasıyla 20., 14. ve 12. sırada yer alır [7]-[9].

Arsenik ile doğal kaynakların yanı sıra çeşitli antropojenik faaliyetler neticesinde de dünyada farklı yerleşim yerlerinde karşılaşılmaktadır [10]-[12]. Yeraltı sularında genellikle çeşitli demir ve sülfür tuzlarına arsenik taşıyıcıları olarak rastlanmaktadır [12]-[15]. Arseniğin başlıca kaynakları arasında; sırası ile alüvyonal ve volkanik sedimentler, yüksek alkalinite, kapalı havza göller, jeotermal kaynaklar, madencilik çalışmaları, pestisitler ve çeşitli kayalar sayılabilir [16]. Doğada As oluşumu ve hareketi doğal süreçlerin birleşimi yoluyla gerçekleşir (örneğin; toprak, kaya ve kömürün iklimsel reaksiyonları, biyolojik aktivite, volkanik patlamalar gibi). Arseniğin doğal kaynakları arasında kaplıcalar, ılıcalar, volkanik kayalar, çöküntü kayaları (organik/inorganik killer), başkalaşım kayaları, deniz suyu ve mineral çökeller yer alır. Ayrıca volkanik hareketler, kaya erozyonu ve orman yangınları da arseniğin doğal kaynakları arasındadır [15]. Oluşan kirliliğin ana kaynağı, doğal As olmasına rağmen, madencilik, elektrolitik süreç, fosil yakıtların yakılması, kentsel atıklar, tıbbi kullanım, arıtma çamuru, gübreler, pigmentler, biyosidler, bitki kurutucular, cam ve alaşımlar gibi çeşitli süreçler yapay olarak arseniğin yayılmasına neden olmaktadır. [8],[12],[18],[19].

Arseniğin toksik ve kanserojenik olması, arsenikle kirlenmiş su kaynaklarını önemli bir çevre sorunu haline getirmektedir [20]. Arsenik dünyanın farklı bölgelerinde toprakta ve suda geniş bir aralıkta bulunmaktadır [21]. Türkiye'nin de içerisinde yer aldığı dünyanın birçok ülkesinde (ABD, Arjantin, Bangladeş, Şili, Hindistan, Meksika, Çin, Moğolistan, Myanmar, Nepal, Yeni Zelanda, Tayland, Vietnam ve Tayvan gibi) çoğu içme ve kullanma suyu kaynağında, arsenik derişimi ulusal ve uluslararası içme suyu standartlarının üzerindedir [8],[17], [22],[23]. Bangladeş, Batı Bengal'de yeraltı suyu örneklerinin, %48.1'inde 10 µg/L'nin üzerinde, %23.8'inde 50 µg/L µg/L ve %3.3'ünün 300 µg/L, %0.13 örnekte 1000 µg/L (1333-3700 µg/L) üzerinde As tespit edilmiştir [22]. Hindistan, Brahmaputra'da yeraltı sularında As ölçülebilir seviye ile 500 µg/L arasında belirlenmiştir [24]. Sulak alanlarda yeraltı suyunda As 4730 µg/L derişimlere kadar ulaşırken, delta bölgelerindeki yeraltı sularında en yüksek derişim 2190 µg/L ölçülmüştür [25].

Doğada özellikle demir, kurşun ve bakırlı çeşitli mineraller ve cevherler yüksek oranda arsenik içerirler. Bu mineral ve cevherlerdeki arsenik çeşitli çevresel faktörler (rüzgar, yağışlar) ile taşınarak havaya ve suyu karışmaktadır [26],[27]. Deniz suyundaki As derişimi 0.09-24 µg/L arasında değişmektedir. Yüzeysel sularda ise bu değer 0.15-0.45 µg/L arasındadır [28].

2.1 Arsenik bileşikleri ve toksik etkileri

Çevrede 200'den daha çok mineralin içerisinde yer alan, periyodik sistemin VA grubu elementlerinden olan arseniğin son yörüngesinde beş elektron bulunmaktadır (3d10 4s2 4p3) ve genellikle -3, 0, +3 ve +5 şeklinde dört farklı değerlikteki oksidasyon seviyelerinde bulunmaktadır. Arseniğin bu dört oksidasyon basamağındaki bileşikleridir kararlıdır. As⁻³ ve As⁺⁵ iyonları ortam şartlarına bağlı olarak kolayca elektron transferi

ile (yükseltgenme ve indirgenme) diğer oksidasyon basamağındaki bileşiklerine dönüşebilir [29]. Su kaynaklarındaki arsenik türleri ve oksidasyon seviyeleri, suyun pH değerine, redoks potansiyeline, sülfür, demir ve kalsiyum gibi iyonlarının varlığına ve mikrobiyal aktiviteye bağlı olarak değişmektedir [22]. Yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında arsenik genellikle üç değerli arsenit (AsIII) ya da beş değerlikli arsenat (AsV) olarak inorganik şekillerde bulunur [9]. +3 değerlikli arsenit, +5 değerlikli arsenattan yaklaşık 25-60 kat daha toksik ve hareketli olduğu belirlenmiştir [10].

Arsenik toprakta ya da suda bazen serbest halde bulunmasına rağmen genellikle, sülfür, oksijen ve demir elementleri ile bileşikler halinde bulunur. Demir hidrit ve Fe, Mn, Al oksit/hidroksitlerin çözünürlüğü pH'a bağlı olarak değiştiğinden, arsenitin çözünürlüğü pH düştükçe artarken, arsenatın çözünürlüğü artan pH ile artmaktadır [5].

Su kaynaklarında en çok rastlanan arsenik türleri arsenit, arsenat, monometil arsenik asit (MMA) ve dimetil arsenik asit (DMA)'tir. Yeraltı ve yüzeysel su kaynaklarında arsenik daha çok artı yüklü iyon formunda değil, oksijenli eksi yüklü anyonlar şeklinde, inorganik formda kararlı bileşikler olarak görülür [9]. İnorganik As bileşikleri ve değerlikleri, redoks koşullarına ve suyun pH' na bağlı değişmektedir [31].

Redoks potansiyeli ve pH, As türünü kontrol eden en önemli parametrelerdir. Yükseltgen çevre koşullarında (artı gerilim değerlerinde), artı beş değerlikli arsenat türleri baskın, indirgen koşullarda (eksi gerilim değerlerinde) ise artı üç değerlikli arsenit türleri hâkimdir [9]. Dolayısıyla arsenit daha çok yeraltı suyunda, arsenat ise yüzeysel sulara bulunur [9],[26],[31].

Antik çağlardan beri arsenik, toksik bir element olarak bilinmektedir ve inorganik arsenik, oral yüksek dozlarda (gıda veya suda arseniğin 600 mg/L'den yüksek olması) ölüme neden olabilmektedir. İnsanlar tarafından As alımı, kirlenmiş su, gıda ve toprak aracılığıyla gerçekleşmektedir. Günümüzde su kaynaklarının As ile kirlenmesi, dünya çapında ciddi bir sorun olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte birçok araştırmacı tarafından arseniğin sağlık riskleri belirlendiğinden, toprakta As kirliliği göz ardı edilemez [32],[33]. As ile kirlenmiş topraklarda yetişen bitkiler ve sebzeler de insanlar için As kaynağı olabilir [6]. Sulama suyunda, As derişiminin artması baklagillerin azot yakalama kapasitesinin azalmasına neden olmakta, bitki aksam gelişimini ve üretimini düşürmektedir [34]. Bunların yanı sıra, tarım arazilerinde sulama amaçlı kullanılan As içeren sular da toprakta As kirliliğinin kaynağıdır [35].

Arsenik zehir etkisi gösteren bir özelliğe sahiptir ve zehir etkisi; arseniğin oluşturduğu bileşiğin fiziksel ve kimyasal yapısına, organizmanın vücuduna alınış şekline, vücuda alınan miktara ve alınış süresine ve diğer elementlerin varlığına, ayrıca canlının yaşına ve cinsiyetine bağlı olarak değişiklik gösterir. Arseniğin organik bileşikler vücutta zarar oluşturmadan kolaylıkla uzaklaştırılabildiğinden, çalışmalar toksik etkisi çok daha yüksek olan inorganik arsenik üzerine yoğunlaşmıştır [29].

Genel olarak organizmaların bir bölümü için inorganik As türleri olan arsenat ve arsenit, organik türlere göre daha toksik olarak kabul edilir. Yapılan çalışmalar inorganik As (III) bileşiklerinin toksisitesinin organik As ve As (V) bileşiklerinden fazla olduğunu ortaya koymuştur. +3 değerlikli arseniğin daha toksik olması, glutatyon (GSH) ve lipoik asit gibi biyomoleküllerin sülfhidril gruplarına As⁺³'ün yüksek

ilgisinden kaynaklanmaktadır. As (III)-S bağlarının oluşması glutatyon reduktaz, glutatyon peroksidaz, tioredoksin reduktaz ve tioredoksin peroksidaz gibi enzimlerin aktivitelerini inhibe ederek çok tehlikeli etkilere sebep olurlar. Diğer taraftan +5 değerlikli arsenik, sülfhidril gruplarına bağlanmadığından toksik etkilere sebep olmamaktadır. Ayrıca çözünmüş halde bulunan arsenik, muhtemelen dokularda daha iyi absorbe olduğu için çözünmeyen arsenikten daha toksiktir. As ve bileşiklerinin insanlarda kanserojenik olduğu ve kronik zehirlenmelere neden olduğu belirlenmiştir [36]. As (III)'ün As (V)'ten daha toksik olması nedeniyle gıda örneklerindeki toplam arsenikten ziyade As (III) ve As (V) türlerinin tayini daha büyük öneme sahiptir [27].

Arsenik maruziyeti, arseniğin doğada yaygın olarak bulunması nedeniyle; havadan, sudan, yiyeceklerden ve adsorpsiyon ile deriden alınarak gerçekleşmektedir. As alındığında karaciğer, akciğer, böbrek ve kalp başta olmak üzere daha çok, kas ve sinir dokusunda ise daha az birikmektedir. Arseniğin vücuda alınmasından 2-4 hafta sonra, arsenik keratinli sülfhidril gruplara bağlanarak tırnak, saç ve ciltte depolanmaya başlamaktadır [24],[37],[38]. Bu, keratindeki sülfhidril gruplar ile arsenitin bağ oluşturduğunu düşündürmektedir [39]. Arseniğin vücuda alınmasıyla birlikte çok farklı organlar etkilenmektedir (cilt, solunum, kalp ve damar, bağışıklık, genital ve üriner sistemler, üreme, sindirim sistemi ve sinir sistemi) [24],[40]. Yapılan çeşitli çalışmalar, havadaki arseniğin solunması ve içme suyu ile alınması neticesinde; insanlarda çeşitli deri lezyonları, deri ve akciğer kanseri başta olmak üzere kanserojenik etkiler gösterdiğini kanıtlamıştır [16],[39], [41]-[43]. Kısa dönemde arseniğe maruz kalan insanlarda görülen sağlık problemleri: mide ağrısı, çığnemede zorlanma, kusma, kan basıncında düşme, deri lezyonları, epilepsi (nöbet geçirme), pigmentasyon (cilt renginde koyulaşma), mide-bağırsak problemleridir. Ayrıca arsenik ile kirlenmiş suların içme suyu kaynağı olarak kullanılması durumunda, kronik maruziyet sonucu başlıca dermatolojik özelliklere sahip hastalıklar, bunun dışında mide, karaciğer, solunum, nörolojik, hematolojik, kardiyovasküler, sinir sistemi gibi organlar üzerinde olumsuz sağlık etkileri gösterebilmektedir [36],[39],[44]-[47].

Uzun dönemde arseniğe maruz kalan insanlardaki sağlık problemleri ise: mesane kanseri, kangren, immünolojik hastalıklar, deri kanseri, uzuv kaybı, hormon hastalıkları, böbrek kanseri, keratoz, kan hastalıkları, karaciğer kanseri, nörolojik etkiler, üreme problemleri, prostat kanseri, kardiyovasküler hastalıklar, gelişimsel problemler, akciğer hastalıkları ve kanserdir [27],[48],[49].

Hamile kadınların arseniğe kronik maruziyeti neticesinde, ölü doğum ve erken doğum oranlarının artması ve ani düşükler gibi sağlık problemlerine neden olduğu gözlenmiştir [39],[48],[50].

Dünyanın birçok ülkesinde ve özellikle Bangladeş ve Hindistan'ın Batı Bengal bölgesi gibi Güney Asya'da yeraltı sularında arsenik kirliliği çok büyük çevresel risk oluşturmaktadır. Çağımızda arseniğe kronik olarak maruz kalmakta olan milyonlarca insan var olduğundan arsenik kirliliği, dünyada en önemli doğal kirliliklerinden biri olarak kabul edilir. Özellikle Hindistan ve Bangladeş'te yaklaşık olarak insanların %10-20'si çeşitli deri lezyonları, deri kanserlerine ve benzeri gibi hastalıklara yakalandıkları tespit edilmiştir [51]. Arsenik toksisitesini belirlemek amacıyla insan, tırnak, saç ve idrar örneklerinde yapılan analizlerde; bölgede yaşayanların %40'ında deri lezyonları, %83 saç örneğinde toksik seviyesinin

üzerinde As belirlenirken, %93 tırnak ve %95 idrar örneğinde normal seviyelerin üzerinde As bulunmuştur [23]. Normal As seviyeleri saç örneklerinde 80-250 g/kg ve toksik seviye olarak 1000 g/kg olarak değerlendirildiğinde, Bangladeş'te kırsal alanlarda yaşayanların %83'ünde arsenik, toksik seviyenin üzerinde iken, Batı Bangladeş'te bu oran %53 olarak belirlenmiştir [23].

Nepal, Nawalparasi bölgesinde sulama suyunda As varlığı üzerine yapılan bir araştırma, sebze üretimi için kullanılan kuyuların yaklaşık %36'sının FAO (Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü) tarafından belirlenen sınır değeri aştığını göstermektedir [35]. Tarımsal bitkiler üzerindeki arseniğin etkisi ve gıda zincirindeki kirlenmeyle ilgili henüz bir çalışma yapılmamıştır [52].

Topraklarda yüksek seviyelerde olmasından dolayı As ile kirlenmiş sulama suları Bangladeş'te tarımda büyük bir engel oluşturmaktadır. İçme suyunda As ulusal sınırı 0.05 mg/L iken Bangladeş'in bazı bölgelerinde, yeraltı suyunun As kirliliği 2 mg/L'ye kadar ulaşmaktadır. Bangladeş'te halk, sadece arsenikle kirlenmiş yeraltı sularını içmekle kalmayıp, aynı zamanda yeraltı suyunu tarımda temel sulama kaynağı olarak kullanmaktadır. Sonuçta, toprakta As seviyesi, pirinç, sebze ve diğer tarım ürünlerinin As alımı yükselmektedir [34].

3 Türkiye'de arsenik kirlenmesi

Ülkemizde, su kaynaklarındaki arsenik seviyesini belirlemeye yönelik çok kısıtlı sayıda yöresel çalışmalar bulunmaktadır. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda çoğunlukla jeotermal alanları kapsamaktadır. Türkiye, jeotermal kaynaklar açısından zengindir ve son yıllarda turizm açısından oldukça yoğun talep görmektedir. Jeotermal alanlara yakın alüvyon akifer ve nehir sularında ciddi ağır metal, bor ve As kirliliği problemleri oluştuğu belirlenmiştir [53]-[55]. Doğal sularla As derişimi 0.5 µg/L'den daha düşük seviyelerden 5000 µg/L'den daha yüksek seviyelerde görülmektedir [56]. Ülkemizin özellikle batı bölgelerinde (Kütahya, İzmir ve Afyon gibi) bulunan doğal su kaynaklarında arsenik derişimi, izin verilen maksimum kirletici seviyesinden çok yüksek değerlerde ölçülmüştür (10-900 µg/L) [21].

Mutlu [6], Kütahya Simav Ovası'nda ortalama As seviyelerini yeraltı suyu için 162.64 µg/L, yüzeysel sular için ise 76.56 µg/L olarak belirlemiştir. Jeotermal alanlardan su kaynaklarının As ile kirlenmesi ciddi sorun olarak görülmektedir. Gediz Ilıca ve Balçova jeotermal alanlarında sıcak sular, alüvyon akifer ve yüzeysel sular için en önemli kirletici kaynaklar olarak belirlenmiştir. Kaynak ve kuyu suyu As içerikleri Gediz Ilıca alanında 0.104-0.172 mg/L, Balçova'da ise 0.164-1.420 mg/L arasında bulunmuştur [14].

Arsenik, Bigadiç bölgesinde başlıca kirleticilerden biridir ve yeraltı suyu örneklerinde derişimi 33 µg/L ile 911 µg/L arasında değişerek alansal olarak derişim, yüksek derişim göstermektedir. As değerleri Simav ve Günevi madenlerine yakın bölgelerde artarak 305 µg/L'ye kadar ulaşırken çalışma alanının güneyinde azalma göstermektedir. Arsenit, arsenattan daha hareketli ve toksik olduğundan, buradaki yeraltı sularının içilmesi insan sağlığı için bir tehdit olabileceği açıklanmıştır [57].

Kütahya-Emet arasında içme ve kullanma suyu olarak kullanılan şebeke suyundaki As seviyesi aylara göre en yüksek 0.45 mg/L'ye kadar ulaşırken, site kuyu suyunda 0.9 mg/L'nin üzerinde As belirlenmiştir. Emet çayı üzerinden 6 noktadan alınan su örneklerinin 23 yıl boyunca izlenmesi sonucu elde

edilen As ortalama derişimi ise 86.5 (±125.6) mg/L olarak belirlenmiştir. Dünya ortalama değerleri As için 2 mg/L ile karşılaştırıldığında, bölgede seviyenin yaklaşık 350 kat olduğu görülmektedir [58]. Hisarcık (Emet-Kütahya) yeraltı suyunda As derişimi 0.07-7.754 mg/L aralığında belirlenmiştir [59]. Aksaray içme suyu kaynaklarında alınan farklı noktalardaki örneklerin 22 adedinde 10-50 µg/L As belirlenirken sadece 6 noktadan alınan örneklerde 50 µg/L'nin üzerinde (>202 µg/L) As belirlenmiştir [56]. Simav, Kütahya'da ise yeraltı suyu örneklerinde As seviyesi 99.1 µg/L-561.5 µg/L aralığında ölçülmüştür [60]. Hisarcık' ta içme suyu örneklerini de içeren örneklerde 3.0 mg/L seviyelerinde As belirlenirken ortalama As derişimi 0.46 mg/L olarak tespit edilmiştir [61].

Sivas İli Şarkışla ilçesinde toprakta ve yeraltı suyunda As içeriği araştırmasında bölgede kayaçlardan alınan örneklerde 2.1-55 mg/kg aralığında As tespit edilmiştir. Başlıca akifer özelliğindeki alüvyonel sedimanlarda 7.91-51.8 mg/kg arasında değişen ve ortalama olarak 28.25 mg/kg As belirlenmiştir. Yeraltı suyu As oranları ise 0.5 µg/L-345 µg/L arasında değişmekte olduğu ve en yüksek As değerleri (345 µg/L) alüvyona açılmış kuyularda ölçülmüştür. İçme sularını sağlayan kuyularda ölçülen As değerleri, içme suları için standart değer olan 10 µg/L değerinin 30 kat üzerinde olduğu tespit edilmiştir [62]. 2014 yılından itibaren Şarkışla Belediyesi tarafından içme suyu As arıtma tesisi projesi tamamlanmıştır.

4 Bitkilerde arsenik birikimi

Yapılan çalışmalar, metal içeren topraklarda yetiştirilen bitkilerin, kirlenmemiş topraktan daha yüksek metal derişimlerine sahip olduğunu göstermektedir. Ağır metal birikimi, bitkiler için toksik olmasının yanı sıra, çoğu ağır metalin insanlara ve hayvanlara potansiyel zararından dolayı günümüzün en ciddi çevresel sorunlarından biri olarak görülmektedir [63]. Düşük As derişimi, bitki verimini yükseltirken, yüksek derişimde bütün bitkilerde toksik etki görülmesine, bitkide sararma, kangren, büyümenin engellenmesine ve bunun sonucunda bitkinin ölmesine neden olmaktadır [64].

Bitkilerin yetiştirildiği toprakların geleneksel yöntemlerle işlenmesi As alımını arttırırken, topraktaki fosfor içeriğinin düşük olması bitkinin daha fazla As almasına neden olmaktadır [65]. Doğal veya toprak iyileştirilmesi sonucu arseniğin biyolojik yararlanabilirliği; adsorpsiyon veya çözünürlüğe bağlı olarak değişmektedir. Biyolojik yararlanabilirlik; toprak ortamında diğer elementlerin seviyesine bağlıdır. Arsenatın toprak ortamında davranışı fosfata benzemektedir ve her iki elementte demir ve kalsiyum ile çözünmez formda bileşikler oluşturmada ve aynı bağlanma bölgeleri için rekabet etmektedir. Bazı bitkilerin arseniğe daha fazla toleransa sahip olmaları, arseniğin bitki köküne fosfat taşıyıcılarla girmesi ile fosfor alımındaki değişimin sebep olabileceği açıklanmıştır. Bitkideki arsenik, fosfor ile yer değiştirmekte, ancak enerji transferinde yer alamadığından bitki, fosfor noksanlığındaki davranışı göstermektedir. As alımı arttıkça, bitki fosfor alımını da arttırmaktadır. Gerekli fosfor karşılandığında ise taşınım daha düşük düzenlenmekte ve As alımı bloke edilmektedir. Bitki toleransı, arsenat (V)'in arsenit (III)'e glutathione ve fitokelatinler ile kompleks oluşturarak indirgenmesi ve böylece elementin toksisite etkileri olmadan bitkide birikimini sağlayan, arseniğin daha düşük toksisiteye sahip forma metabolize edilmesinden kaynaklanabileceği açıklanmıştır [66].

Bitkilerde As birikimi, bitki türlerine ve yaşama alanına göre değişmektedir. Karasal bitkilerin topraktan As alımı genellikle düşüktür. Topraklarda As derişimi normalde 10 mg/kg'ın altında olmasına rağmen yüksek As derişimine sahip sulama suyu kullanılan bölgelerde toprakta derişim 83 mg As/kg'a kadar yükselmektedir [34],[67]. As seviyeleri yüzey topraklarında (derinlik 0-15 cm) 0-31.8 mg/kg arasında değişmekte, 15-30 cm arası topraklarda daha yüksek seviyelerde olmak üzere 56 mg/kg'a kadar ulaşmaktadır [34]. Bitkilerde ise As derişimi genellikle 0.009 ila 1.7 mg /kg aralığındadır. Ancak örneğin maden bölgeleri gibi toprakta arseniğin yüksek olduğu arazilerde, referans alanlardaki bitkiler ile karşılaştırıldığında bitkideki As miktarı daha yüksektir. Çoğu karasal bitkilerde sürgündeki As derişimi/kökteki As derişim oranı düşüktür. Pteridaceae ailesine ait karasal eğrelti otları özellikle yüksek As tutma özelliği göstermekte ve As derişimi olarak sürgün/kök oranı yüksektir. Şu ana kadar yüksek biriktirme potansiyeline sahip (hiper akümülatör) 12 eğrelti türü tespit edilmiştir [68]. Ağaçlar ve çalılar, düşük As birikimi göstermektedir [69]. Ancak, kozalaklı bitki türleri arasında olan Douglas Gökarnarının (*Pseudotsuga menziesie*) gövdesinde ve iğnelerinde As birikimi nispeten yüksektir [70]. As derişimi sebzeler, baharatlar ve tahıllar gibi ürünlerde düşüktür [71]. Sulama suyunda As derişiminin artması ile pirinç bitkisinin kök, gövde ve kabuktaki As derişimleri önemli ölçüde arttığı ve bitki boyu, tane verimi, dolu tane sayısı, tane ağırlığı ve kök biyokütlesinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir [72].

Bununla birlikte, pirinç taneleri yüksek seviyelerde As içerebilir ve pirincin aşırı tüketimi insan da yüksek miktarda As alımına neden olabilir [28],[73].

Bitkilerde As birikimi çalışmaları kirlenmenin yoğun olduğu ve çoğunlukla doğrudan insanlar tarafından tüketilen buğday, pirinç, soya fasulyesi, soğan, domates gibi bitkiler üzerinde yapılmıştır. Arseniğin soya fasulyesi bitkisinde çimlenmeyi kısıtlayıcı önemli toksik etkisi vardır ve 800 mg/kg As derişiminden sonra bitki kök ve gövdesinin büyümesi durmaktadır. Toprakta As derişiminin 1600 mg/kg'ye ulaştığında tohum çimlenme inhibisyon oranı %100'e ulaştığı için soya fasulyesi, arseniğin toksikolojik etkisine karşı hassas olarak tanımlanmıştır [74].

Buğday tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de temel ürünlerden ve ulusal besinlerin ayrılmaz bir bileşenidir. Ancak metal biriktirme özelliği göstermekte ve metallerin birikim sıralaması; Mn> Zn> Cu> Ni> Cr> As> Pb> Cd olarak açıklanmaktadır [75].

4.1 Bitki kök, yaprak, gövde ve meyvede arsenik birikimi

Bitki dokusunun As lokalizasyonu dış koşullara ve bitki türlerine bağlı olarak değişmektedir ve bitkilerde arsenik, kök, gövde ve meyvede birikebilir. Ancak yapılan çalışmalar As türlerinin, çoğu bitki türlerinde köklerde ve genellikle sürgünlerde baskın olduğunu göstermektedir [76]. Arseniğin kökten sürgüne translokasyonu vasküler sistem ile arsenit, arsenat veya arsenit-fitokelatin kompleksleri olarak gerçekleşebilir. Bitki kök hücrelerinde hücresel As alımı ve detoksifikasyonunda temel adımlar; glutayon tarafından arsenatın arsenite indirgenmesi, fitokelatin ile arsenitin kompleks oluşturması ve oluşan kompleksin kök hücrelerin kofulları içinde tutulması olarak açıklanmaktadır [76].

As derişimi 0.06-0.72 mg/L arasında değişen yeraltı sularıyla sulanan pirinç bitkisinde As derişimi, tanede ortalama 0.136 ± 0.08 mg/kg, köklerde 2.4 mg/kg ve sürgünde 0.732 mg/kg belirlenmiştir. Yılyastığı (arum) familyasından olan ve kök yumruları sebze olarak tüketilen göleveze bitkisi (*Colocasia Antiquorum*) yaprağında As derişimleri 0.09 ila 3.99 mg/kg, patateste (*Solanum tuberosum*) As derişimi 0.07 ila 1.39 mg/kg, su ispanağında (*Ipomo reptans*) (Güney Doğu Asya'da tüketilen bir sebze) önemli bir düzeyde bulunmuştur (0.1-1.53 mg/kg aralığında; ortalama, 0.68 mg/kg). Topraksız kültür koşullarında yapılan deneysel çalışmalar, kirlenmiş nutrient çözeltileri ile yetiştirilen domates, turp ve şalgam bitkilerinde As alımının kabul edilemez sınırlarda olduğunu göstermiştir [77].

As birikimine yönelik çalışmalar, ülkelerin beslenme alışkanlıklarına göre en fazla tüketilen besinler üzerine ve As kirlenmesinin en yaygın olduğu ülkelerde yapılmaktadır. Bu kapsamda uzak doğu ülkelerinde pirinç tüketiminin fazla olması nedeniyle en fazla çalışma pirinçte birikim hakkındadır. Ülkemizde son yıllarda içme suyunda limit değerin 10 µg/L'ye düşürülmesi sonucu bölgesel çalışmalar yapılmaktadır [78], [79]. Ancak, henüz sulama suyunda As ve arsenikli su ile sulanan arazi topraklarında birikim ve bitkiye aktarımı konusunda çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır. Uluslararası literatürde bulunan bitki ve bitki aksamlarında As birikim çalışmaları Tablo 1'de sunulmuştur. Yapılan çalışmalar dikkate alındığında insanların doğrudan veya işlenmesi sonucu tükettiği meyvede birikimin diğer bitki aksamı olan kök ve gövdeye göre çok düşük seviyelerde olduğu görülmektedir.

5 Sonuçlar

Arseniğin kanserojen etkisi nedeniyle, içme sularında izin verilebilecek maksimum derişimi yasal olarak düzenlenmiştir. Türkiye'de 2005 yılında yayımlanan ve 2008 yılında yürürlüğe giren "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik" ile izin verilebilir As derişimi 0.01 mg/L'ye düşürülmesi ile içme suyunda As araştırmaları ve artımı konusunda araştırmalara yoğunlaşmıştır [79].

Ülkemizde, bitki sulamasında yeraltı ve yüzeysel su kaynakları kullanılmasına rağmen sulama suyu kalitesi ile ilgili çalışmalar, sulama yöntemleri ve sulamanın bitki büyümesine etkisi konusundadır.

Bitkiler arseniği topraktan ya da sudan almakta ve As birikimi genellikle bitkinin kök bölgesinden, gövdesine doğru düzenli bir azalış göstermektedir.

İnsan beslenmesinde doğrudan su tüketimi ortalama günde 2 L olarak hesaplanarak özellikle As kirlenmesi ile oluşacak sağlık sorunları hakkında yaklaşımlar sergilenirken, diğer besin maddeleri ile alınacak As miktarı hakkında çalışmalar yapılmamaktadır. Uluslararası literatürde yer alan çalışmalarda yoğun endüstri bölgelerinde oluşan ağır metallerin (Pb, Cd, Cu, Ni ve diğ.) toprakta birikimi ve bu arazilerde bitki yetiştirilmesi ile bitki gelişimi incelenmektedir. Kısıtlı sayıda çalışmada, besin zinciri yoluyla bitkide (soğan, domates, patates ve diğ.) birikimi incelenerek insanların tüketimi ile alınacak miktarlar tahmin edilmektedir.

As ile sulanan arazilerin biriktirme kapasitesine bağlı olarak As seviyesi zamanla artmakta ve bitki topraktan daha yüksek derişimde arseniğe maruz kalırken aynı zamanda sulama suyundan As alımı gerçekleşmektedir.

Tablo 1: Farklı bitkilerde belirlenen As seviyeleri.

Bitki	Toprakta As derişimi (mg/kg)	Sulama suyunda As derişimi (mg/L)	Kök (mg/kg)	Gövde (mg/kg)	Yaprak (mg/kg)	Meyve-Tane (mg/kg)	Kaynak
Pirinç	2.01-2.00	0.062-0.364	----	0.00-15.8	0.52-3.32	0.000-0.094	[80]
Pirinç	7.31-27.28	0.06-0.72	9.71	1.58	----	0.27	[77]
Pirinç			800-19.20	1.20-4.11	1.26-3.60	0.06-0.33	
Patates			0.20-0.79	0.08-0.24	0.05-0.12	<0.01	
Karnabahar	6.10-16.70	0.005-1.014	----	----	----	1.06-3.45	[35]
Soğan			----	----	0.55	1.02	
Patlıcan			----	----	----	0.14	
Domates	6.23	0.50-2.00	2.04	8.63	----	<3.00	[81]
Domates	----	1.00-5.00	1.91-3.61	1.16-2.83	----	2.47-4.06	[82]
Domates	----	5.00	1.00-20.00	7.00-20.00	----	2.00	[83]
Domates	----		311.2-1491.2	2.60-14.70	2.70-19.90	0.12-0.41	
Fasulye	----	0.00-10.00	30.40-43.10	14.70-44.30	27.20-40.60	3.30-4.40	[84]
Domates	----	----	----	----	----	0.0003-0.027	
Maydanoz	----	----	0.0037-0.030	0.0065-0.137	----	----	[85]
Patates	----	----	----	----	----	0.0008-0.058	
Buğday	----	----	----	----	----	0.025 -0.093	
Fasulye	7.60	1.00-3.00	0.18-4.79	0.10-2.68	----	0.05-1.08	[10]
Mercimek	----	0.00-10.00	2-20	0-12	----	----	[34]
Eğrelti Otu (<i>P. Multifida</i>)	----	5.00-40.00	0.34-6.22	1.60-22.06	----	----	[86]
Eğrelti Otu (<i>P. Vittata</i>)	----		0.50-8.31	1.50-22.50	----	----	
Likenler	10-155	----	----	6.3-162	----	----	[18]
Karahindiba	2-2400	----	3.92-378	3.69-49.80	----	----	[5]

As seviyesi yüksek olan arazilerde çalışmalar, daha çok o ülkede yaygın ve yüksek miktarda tüketilen besin maddelerinde As birikimi ve olabilecek etkilerin değerlendirilmesine yöneliktir. Ayrıca hayvan yemi olarak yaygın ekilen yonca gibi bazı bitkiler yüksek ağır metal biriktirme potansiyeline sahiptir. İnsanların doğrudan tükettiği besin maddelerinin meyvelerinde As birikimi düşük gerçekleşmekte veya günlük alım miktarları değerlendirildiğinde sağlık riski oluşturmayacak seviyelerde olduğu görülmektedir. Ancak günlük olarak su ve besin (sebze, meyve, hayvansal besin) tüketimi göz önüne alındığında, besin zinciri yoluyla ağır metal maruziyet riski artmaktadır.

6 Kaynaklar

- [1] Ahuja S. *Arsenic Contamination of Groundwater: mechanism, Analysis, and Remediation*. New Jersey, USA, Wiley & Sons, Inc. Publication. 2008.
- [2] Saskatchewan fact sheet. "Ministry of Agriculture, Beef Cow Rations and Winter Feeding Guidelines". <http://www.agriculture.gov.sk.ca/Default.aspx?DN=511803al-30a5-4c4a-9bdd-3bc5b1e5fd77>, 2008.
- [3] Sternowsky HJ., Moser B, Szadkowsky D. "Arsenic in breast milk during the first months of lactation". *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 205(5), 405-409, 2002.
- [4] Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü (TEPGE), "Durum ve Tahmin, Süt ve Süt Ürünleri Raporu", T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı, Tepge Yayın No: 233, ISBN: 978-605-4672-75-2, Ankara, Türkiye, 2014.
- [5] Bergqvist, C., Greger, M. "Arsenic accumulation and speciation in plants from different habitats". *Applied Geochemistry*, 27(3), 615-622, 2012.
- [6] Williams PN, Villada A, Deacon C, Raab A, Figuerola J, Green AJ, Feldmann J, Meharg AA. "Greatly enhanced arsenic shoot assimilation in rice leads to elevated grain levels compared to wheat and barley". *Environmental Science & Technology*, 41(19), 6854-6859, 2007.
- [7] Mandal BK, Suzuki KT. "Arsenic Round the World: A Review". *Talanta*, 58(1), 201-235, 2002.
- [8] Mutlu M. Arsenic Pollution and Health Risk Assessment in the Groundwater of Simav Plain, Kütahya. PhD Thesis, Dokuz Eylül University, Izmir, Turkey, 2010.
- [9] Öztürk R. Manisa ve Bazı İlçelerin Yeraltı ve İçme Sularında Arsenik Miktarının Tayini. Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, Türkiye, 2009.
- [10] Caporale AG, Pigna M, Sommella A, Dynes JJ, Cozzolino V, Violante A. "Influence of compost on the mobility of arsenic in soil and its uptake by bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.) irrigated with arsenite contaminated water". *Journal of Environmental Management*, 128, 837-843, 2013.
- [11] Mohan D, Pittman JrCU. "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review". *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1-53, 2007.
- [12] Smedley PL, Kinniburgh DG. "A review of the sources, behavior and distribution of arsenic in natural waters". *Applied Geochemistry*, 17(5), 517-568, 2002.
- [13] Hering JG, Kneebone, PE. "Biogeochemical controls on arsenic occurrence and mobility in water supplies". *Environmental Chemistry of Arsenic*, 155-181, 2002.
- [14] Kent DB, Fox PM. "The influence of groundwater chemistry on arsenic concentrations and speciation in a quartz and gravel aquifer". *Geochemical Transactions*, 5(1), 1-12, 2004.

- [15] Kim MJ, Nriagu J. "Oxidation of arsenite in groundwater using ozone and oxygen". *Science of the Total Environment*, 247(1), 71-79, 2000.
- [16] Güneş ST, Güneş C. "Jeotermal kaynaklı arseniğin yeraltısuyu ve yüzeysel sulardaki jeokimyasal davranışı: birlikte çökeltme, adsorbsiyon, pH-Eh". *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(41), 43-64, 2012.
- [17] US Environmental Protection Agency. "Workshop on Managing Arsenic risks to the Environment: Characterization of Waste, Chemistry and Treatment and Disposal, Proceedings and Summary Report", Denver, Colorado, USA, 107, 2003.
- [18] Bajpai R, Upreti, DK. "Accumulation and toxic effect of arsenic and other heavy metals in a contaminated area of West Bengal, India, in the lichen *Pyxine coccinea* (Sw.) Nyl.". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 83, 63-70, 2012.
- [19] Terlecka E. "Arsenic speciation analysis in water samples: A review of the hyphenated techniques". *Environmental Monitoring and Assessment*, 107(1-3), 259-284, 2005.
- [20] Kobya M, Akyol A, Demirbas E, Oncel MS. "Removal of arsenic from drinking water by batch and continuous electrocoagulation processes using hybrid al-fe plate electrodes". *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33(1), 131-140, 2014.
- [21] Sorg TJ, Chen ASC, Wanga L. "Arsenic species in drinking water wells in the USA with high arsenic concentrations". *Water Research*, 48, 156-169, 2014.
- [22] Chakraborti D, Das B, Rahman MM, Chowdhury UK, Biswas B, Goswami AB, Nayak B, Pal A, Sengupta MK, Ahamed S, Hossain A, Basu G, Roychowdhury T, Das D. "Status of groundwater arsenic contamination in the state of West Bengal, India: A 20-year study report". *Molecular Nutrition & Food Research*, 53(5), 542-551, 2009.
- [23] Kobya M, Gebologlu U, Ulu F, Oncel S, Demirbas E. "Removal of arsenic from drinking water by the electrocoagulation using fe and al electrodes". *Electrochimica Acta*, 56(14), 5060-5070, 2011.
- [24] Mahanta C, Enmark G, Nordborg D, Sracek O, Nath B, Nickson RT, Herbert R, Jacks G, Mukherjee A, Ramanathan AL, Choudhury R, Bhattacharya P. "Hydrogeochemical controls on mobilization of arsenic in groundwater of a part of Brahmaputra river floodplain, India". *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4, 154-171, 2015.
- [25] Chakraborti D, Rahman MM, Mukherjee A, Alauddin M, Hassan M, Dutta RN, Pati S, Chandra Mukherjee, SC, Roy S, Quamruzzman Q, Rahman M, Morshed S, Islam T, Sorif S, Selim Md, Islam MdR, Hossain MdM. "Groundwater arsenic contamination in Bangladesh-21 Years of research". *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31, 237-248, 2015.
- [26] Başkan MB, Pala A. "İçme sularında arsenik kirliliği: Ülkemiz açısından bir değerlendirme". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(1), 69-79, 2009.
- [27] Chou HSJ, Rosa CTD. "Case studies-arsenic". *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 206(4-5), 381-386, 2003.
- [28] Bissen M, Frimmel FH. "Arsenic-A review Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility". *CLEAN-Soil, Air, Water*, 31(1), 9-18, 2003.
- [29] Yaman M, Kaya G, Özcan C, Karaaslan NM, Akkuş Ş. "Arsenik Türlemesi ve Gıda Örneklerine Uygulanması". TÜBİTAK Projesi, Ankara, Türkiye, No: 106T084, 35, 2009.
- [30] Alpaslan MN, Dölgen D, Boyacıoğlu H, Sarptaş H. "İçme suyundan kimyasal yöntemlerle arsenik giderimi". *İTÜ Dergisi/e, Su Kirlenmesi Kontrolü*, 20(1), 15-25, 2010.
- [31] Brookins DG. "Eh-pH diagrams for geochemistry". *Springer Berlin Heidelberg*, 60-63, 1988.
- [32] Hemond HF, Solo-Gabriele HM. "Children's exposure to arsenic from CCA-treated wooden decks and playground structures". *Risk Analysis*, 24(1), 51-64, 2004.
- [33] Murphy BL, Toole AP, Bergstrom PD. "Health risk assessment for arsenic contaminated soil". *Environ. Geochemistry and Health*, 11(3-4), 163-169, 1989.
- [34] Ahmed FRS, Alexander IJ, Mwinyihija M, Killham K. "Effect of arsenic contaminated irrigation water on *Lens culinaris* L. and toxicity assessment using lux marked biosensor". *Journal of Environmental Sciences*, 24(6), 1106-1116, 2012.
- [35] Dahal BM, Fuerhacker M, Mentler A, Karki KB, Shrestha RR, Blum WEH. "Arsenic contamination of soils and agricultural plants through irrigation water in Nepal". *Environmental Pollution*, 155(1), 157-163, 2008
- [36] Mertz, W. *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. US. Department of Agriculture, Agricultural Research Service, 2nd ed. London, United Kingdom, Academic Press, 1986.
- [37] Mahata J, Basu A, Ghoshal S, Sarkar JN, Roy AK, Poddar G, Nandyb AK, Banerjee A, Raya K, Natarajanc AT, Nilsson R, Giri AK. "Chromosomal aberrations and sister chromatid exchanges in individuals exposed to arsenic through drinking water in West Bengal, India". *Mutat Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 534(1-2), 133-143, 2003.
- [38] Saad A, Hassanien MA. "Assessment of arsenic level in the hair of the nonoccupational Egyptian population: Pilot study". *Environment International*, 27(6), 471-478, 2001.
- [39] Arain MB, Kazi TG, Baig JA, Jamali MK, Afridi HI, Jalbani N, Sarfraz RA, Shah AQ, Kandhro GA. "Respiratory effects in people exposed to arsenic via the drinking water and tobacco smoking in southern part of Pakistan". *Science of the Total Environment*, 407(21), 5524-5530, 2009.
- [40] Abernathy C, Morgan A. "Exposure and health effects". United Nations synthesis report on arsenic in drinking water, Geneva, World Health Organization, 2001.
- [41] Chen YC, Guo YL, Su HJ, Hsueh YM, Smith TJ, Ryan LM. "Arsenic methylation and skin cancer risk in southwestern Taiwan". *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 45(3), 241-248, 2003.
- [42] Ferreccio C, Gonzalez C, Milosavjevic V, Marshall G, Sancha AM, Smith AH. "Lung cancer and arsenic concentrations in drinking water in Chile". *Epidemiology*, 11(6), 673-679, 2000.
- [43] Rahman M, Vahter M, Sohel N, Yunus M, Wahed MA, Streatfield PK. "Arsenic exposure and age- and sex-specific risk for skin lesions: a population-based casereferent study in Bangladesh". *Environ Health Perspect*, 114(12), 355-359, 2006.
- [44] Islam LN, Nabi AHMN, Rahman MM, Shamim M, Zahid H. "Association of respiratory complications and elevated serum immunoglobulins with drinking water arsenic toxicity in human". *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 42(12), 1807-1814, 2007.
- [45] National Research Council (NRC, United States). "Arsenic in Drinking Water (2001 Update)". Washington, DC, National Academy Press, 2001.

- [46] Tchounwou PB, Patlolla AK, Centeno JA. "Carcinogenic and systemic health effects associated with arsenic exposure-a critical review". *Toxicologic pathology*, 31(6), 575-578, 2003.
- [47] Tuzen M, Citak D, Mendil D, Soylak M. "Arsenic speciation in natural water samples by coprecipitation-hydride generation atomic absorption spectrometry combination". *Talanta*, 78(1), 52-56, 2009.
- [48] Agusa T, Trang PTK, Lan VM, Anh DH, Tanabe S, Viet PH, Berg M. "Human exposure to arsenic from drinking water in Vietnam". *Science of the Total Environment*, 488-489, 562-569, 2014.
- [49] Rahman MM, Chowdhury UK, Mukherjee SC, Mondal BK, Paul K, Lodh D, Biswas BK, Chanda CR, Basu GK, Saha KC, Roy S, Das R, Palit SK, Quamruzzaman Q, Chakraborti D. "Chronic arsenic toxicity in Bangladesh and West Bengal, India-a review and commentary". *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology*, 39(7), 683-700, 2001.
- [50] Milton AH, Smith W, Rahman B, Hasan Z, Kulsum U, Dear K, Rakibuddin M, Ali A. "Chronic arsenic exposure and adverse pregnancy outcomes in Bangladesh". *Epidemiology*, 16(1), 82-86, 2005.
- [51] Chakraborti D, Mukherjee SC, Pati S, Sengupta MK, Rahman MM, Chowdhury UK, Lodh D, Chanda CR, Chakraborti AK, Basu GK. "Arsenic groundwater contamination in Middle Ganga Plain, Bihar, India: A Future Danger?". *Environmental Health Perspectives*, 111(9), 1194-1201, 2003.
- [52] Dahal BM, Fuerhacker M, Mentler A, Shrestha RR, Blum WEH. "Screening of arsenic in irrigation water used for vegetable production in Nepal". *Archives of Agronomy and Soil Science*, 54(1), 41-51, 2008.
- [53] Dođdu MS, Bayarı CS. "Environmental Impact of Geothermal Fluids on surface Water, Groundwater and Streambed Sediments in the Akarcay Basin, Turkey". *Environmental Geology*, 47(3), 325-340, 2005.
- [54] Gemici Ü, Tarcan G. "Hydrogeological and Hydrogeochemical Features of the Heybeli Spa, Afyon, Turkey: Arsenic and the Other Contaminants in the Thermal Waters". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(6), 1107-1114, 2004.
- [55] Tarcan G, Gemici Ü, Aksoy N. "Hydrogeological and Geochemical Assessments of the Gediz Graben Geothermal Areas, Western Anatolia, Turkey". *Environmental Geology*, 47(4), 523-534, 2005.
- [56] Altaş L, Işık M, Kavurmacı M. "Determination of arsenic levels in the water resources of Aksaray Province, Turkey". *Journal of Environmental Management*, 92(9), 2182-2192, 2011.
- [57] Gemici Ü, Tarcan G, Helvacı C, Somay AM. "High arsenic and boron concentrations in groundwaters related to mining activity in the Bigadiç borate deposits (Western Turkey)". *Applied Geochemistry*, 23(8), 2462-2476, 2008.
- [58] Ünlü Mİ, Bilen M, Gürü M. "Kütahya-Emet bölgesi yeraltı sularında bor ve arsenik kirliliğinin araştırılması". *Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(4), 753-760, 2011.
- [59] Çolak M, Gemici Ü, Tarcan G. "The effects of colemanite deposits on the arsenic concentrations of soil and ground water in Iğdeköy-Emet, Kütahya, Turkey". *Water, Air and Soil Pollution*, 149(1), 127-143, 2003.
- [60] Gunduz O, Simsek C, Hasozbek A. "Arsenic pollution in the groundwater of Simav Plain, Turkey: its impact on water quality and human health". *Water, Air and Soil Pollution*, 205(1), 43-62, 2010.
- [61] Çöl M, Çöl C. "Arsenic concentrations in the surface, well, and drinking waters of the Hisarcik, Turkey, Area". *Human and Ecological Risk Assessment*, 10(2), 461-465, 2004.
- [62] Şimşek C. "Şarkışla (Sivas) ovasında arsenik kirliliği ve insan sağlığı açısından değerlendirilmesi". 65. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Ankara, Türkiye, 2-6 Nisan 2012.
- [63] Anita S, Rajesh KS, Madhoolika A, Fiona MM. "Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area of India". *Food and Chemical Toxicology*, 48(2), 611-619, 2010.
- [64] Gulz P, A, Gupta S, K, Schulin, R. "Arsenic accumulation of common plants from contaminated soils, Plant and Soil". 272(1), 337-347, 2005.
- [65] Talukder ASMHM, Meisner CA, Sarkar MAR, Islam MS. "Effect of water management, tillage options and phosphorus status on arsenic uptake in rice". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(4), 834-839, 2011.
- [66] Madeira AC, Varennes A, Abreu MM, Esteves C, Magalhães MCF. "Tomato and parsley growth, arsenic uptake and translocation in a contaminated amended soil". *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 114-121, 2012.
- [67] Fitz WJ, Wenzel WW. "Arsenic transformations in the soil-rhizosphere plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation". *Journal of Biotechnology*, 99(3), 259-278, 2002.
- [68] Zhao FJ, Ma JF, Meharg AA, McGrath SP. "Arsenic uptake and metabolism in plants". *New Phytologist*, 181(4), 777-794, 2009.
- [69] Craw D, Rufaut C, Haffert L, Paterson L. "Plant colonization and arsenic uptake on high arsenic mine wastes, New Zealand". *Water Air and Soil Pollution*, 179(1), 351-364, 2007.
- [70] Haug CM, Reimer KJ, Cullen WR. "Arsenic uptake by the Douglas-fir (*Pseudotsuga menziesie*)". *Applied Organometallic Chemistry*, 18(12), 626-630, 2004.
- [71] Signes-Pastor AJ, Mitra K, Sarkhel S, Hobbes M, Burló F, De Groot WT, Carbonell-Barrachina AA. "Arsenic speciation in food and estimation of the dietary intake of inorganic arsenic in a rural village of West Bengal, India". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(20), 9469-9474, 2008.
- [72] Abedin MJ, Cresser MS, Meharg AA, Feldmann J, Cotter-Howells J. "Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.)". *Environmental Science and Technology*, 36(5), 962-968, 2002.
- [73] Williams PN, Price AH, Raab A, Hossain SA, Feldmann J, Meharg AA. "Variation in arsenic speciation and concentration in paddy rice related to dietary exposure". *Environmental Science and Technology*, 39(15), 5531-5540, 2005.
- [74] Luan ZQ, Cao HC, Yan BX. "Individual and combined phytotoxic effects of cadmium, lead and arsenic on soybean in Phaeozem". *Plant, Soil and Environment*, 54(9), 403-411, 2008.
- [75] Al-Othman ZA, Ali R, Al-Othman AM, Ali J, Habila MA. "Assessment of toxic metals in wheat crops grown on selected soils, irrigated by different water sources". *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 1555-1562, 2016.

- [76] Tripathi R, Srivastava S, Mishra S, Singh N, Tuli R, Gupta DK, Maathuis JM. "Arsenic hazards: strategies for tolerance and remediation by plants". *Trends Biotechnology*, 25(4), 158-165, 2007.
- [77] Das HK, Mitra AK, Sengupta PK, Hossain A, Islam F, Rabbani GH. "Arsenic concentrations in rice, vegetables, and fish in Bangladesh: a preliminary study". *Environment International*, 30(3), 383-387, 2004.
- [78] WHO. "Guidelines for drinking-water Quality". World Health Organization. Genova, Italy, 1993.
- [79] Resmi Gazete. "İnsani Tüketim Amaçlı Sular Hakkında Yönetmelik". TC. Sağlık Bakanlığı, Ankara, Türkiye, 25730, 2005.
- [80] Alam MZ, Rahman MM. "Accumulation of arsenic in rice plant from arsenic contaminated irrigation water and effect on nutrient content". In *BUET-UNU International Symposium of Fate of Arsenic in the Environment*, Dhaka, Bangladesh, 5-6 February 2003.
- [81] Beesley L, Marmiroli M, Pagano L, Pignoni V, Fellet G, Fresno T, & Marmiroli, N. "Biochar addition to an arsenic contaminated soil increases arsenic concentrations in the pore water but reduces uptake to tomato plants (*Solanum lycopersicum* L.)". *Science of the Total Environment*, 454-455, 598-603, 2013.
- [82] Burlo F, Guijarro I, Carbonell-Barrachina AA, Valero D, Martinez-Sanchez F. "Arsenic species: effects on and accumulation by tomato plants". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(3), 1247-1253, 1999.
- [83] Marmiroli M, Pignoni V, Savo-Sardaro ML, Marmiroli N. "The effect of silicon on the uptake and translocation of arsenic in tomato (*Solanum lycopersicum* L.)". *Environmental and Experimental Botany*, 99, 9-17, 2014.
- [84] Carbonell-Barrachina A A, Burlo F, Burgos-Hernandez A, Lopez E, Mataix J. "The influence of arsenite concentration on arsenic accumulation in tomato and bean plants". *Scientia Horticulturae*, 71(3), 167-176, 1997.
- [85] Bronkowska M, Figurska-Ciura D, Orzeł, D, Styczyńska M, Wyka J, Łoźna K, & Biernat J. "Evaluation of plant products from the Legnicko-Głogowski region for their contamination with arsenic". *Food Chemistry*, 109(1), 4-7, 2008.
- [86] Wang HB, Wong MH, Lan CY, Qin YR, Shu WS, Qiu RL, Ye ZH. "Effect of arsenic on flavonoid contents in *Pteris* species". *Biochemical Systematics and Ecology*, 38(4), 529-537, 2010.