

## **NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNDEN OLAN SERYUM VE LİTYUMUN SUCUL VE FİTOTOKSİK ETKİLERİNİN DERLENMESİ**

**Deniz İzlen ÇİFÇİ<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0001-7527-6130)**

**Sevinç ADILOĞLU<sup>2</sup> (ORCID: 0000-0002-0062-0491)\***

**Sema TERZİ<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0003-0620-5886)**

**Süreyya MERİÇ<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-2491-2755)**

<sup>1</sup>Namik Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu 59860, Tekirdağ

<sup>2</sup>Namik Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü, Süleymanpaşa-Tekirdağ

**Geliş / Received: 31.05.2018**

**Kabul / Accepted: 24.09.2018**

### **ÖZ**

Dünya yüzeyinde çok az bölgede ve az miktarda bulunan elementler (Nadir Toprak Elementleri-REE) teknolojik gelişmelere paralel olarak hızla kullanılıp tüketilmektedir. Diğer genel ismi Teknoloji Kritik Elementler (TKE) olan bu elementlerin kullanım oranlarının artması ile çevrede bulunma sıklıkları ve miktarları da artmıştır. TKE'ler, mühendislik nanopartikülleri arasında yer almakta olup çevre ortamlarında güneş ışığı altında oldukça reaktif ve fizikokimyasal olarak dinamik bir hale gelmekte ve çevrede risk oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu nanopartiküllerin neden olacağı çevresel risklerin anlaşılması amacıyla ekotoksisite çalışmaları yoğun olarak sürdürülmektedir. Bu çalışmada, TKE'ler arasında ilk dikkat çeken metallerden olan, Lityum (Li) (çoğunlukla uzun ömürlü pillerden kaynaklanan) ve Seryum (Ce) (elektronik sanayiinde vazgeçilmez hale gelen ve özellikle yarı iletkenlerde kullanılan) ile ilgili sucul ve fitotoksik bulgular değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Nadir toprak elementleri, Seryum, Lityum, Ekotoksisite, Çevresel risk

## **A REVIEW ON AQUATIC AND PHTOTOXICITY EFFECT OF CERIUM AND LITHIUM FROM RARE EARTH ELEMENTS**

### **ABSTRACT**

There are in very few regions and few amounts elements (Rare Earth Elements-REE) on the surface of the earth are rapidly used and consumed in parallel with technological developments. Another common name of these elements is the Technology Critical Elements (TCE) have increased their frequency and quantity with increasing their usage rates. TCEs are among the engineered nanoparticles become highly reactive under sunlight in environmental areas and physicochemically dynamic and pose a risk to the environment. Therefore, ecotoxicity studies are intensively carried out in order to understand the environmental risks caused by these nanoparticles.

In this study, amongst the TCE, Lithium (Li) (originated mostly from batteries), and Cerium (Ce) (indispensable in electronic industry and used especially in semiconductors) have been evaluated according to aquatic and phytotoxic findings.

**Keywords:** Rare earth elements, Cerium, Lithium, Ecotoxicity, Environmental risk

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.:02822502201 ; e-mail / e-posta: sadiloglu@hotmail.com

## 1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ve yeni teknolojik alanlar ile Teknoloji Kritik Elementler (TKE) çok önemli ticari anlam kazanmış ve günümüzün kaçınılmazı haline gelmişlerdir. Bunlar arasında güneş pilleri ve elektronik sektöründeki pek çok yarı iletkenler sayılabilmektedir [1]. Dünya yüzeyinde çok az bölgede ve az miktarda bulunan elementler TKE'ler teknolojik gelişmelere paralel olarak hızla kullanılıp tüketilmektedir. Ancak kullanımlarındaki artışa paralel olarak TKE'nin çevredeki konsantrasyonları da giderek artmaktadır. Yoğunluk kazanmaya başlayan risk değerlendirmesi çalışmalarında faydalarının yanında TKE'nin canlı varlıklara tehlikeli biyolojik etkilere neden olabileceği de ortaya konmuştur [2-4]. TKE'ler, mühendislik nanopartikülleri arasında yer almakta olup çevre ortamlarında güneş ışığı altında oldukça reaktif ve fizikokimyasal olarak dinamik bir hale gelmekte ve çevrede risk oluşturmaktadır [2]. Dolayısıyla, bu maddelerin neden olacağı çevresel risklerin anlaşılması amacıyla ekotoksisite çalışmaları sürdürülmektedir. Çevredeki etkilerinin minimize edilmesi yönünde etkin ve maliyet açısından kabul edilebilir arıtma teknikleri de gündemde olup yenilikçi arıtma teknolojileri ile hem giderim hem de geri kazanımları önem kazanmıştır [5].

TKE arasında en öncelikli elementlerden olan Lityum ve Seryum, ülkemizde de önceliğe girdiği düşünülerek, bu değerlendirme çalışmasına esas alınmıştır.

## 2. SERYUM VE LİTYUM'UN ÇEVREDE DAĞILIMI

Seryum (Ce), nadir toprak elementleri (REE veya NTE) arasında anılsa bile yer kabuğunda en bol bulunan elementler arasında 26. sıradadır. Yer kabuğunun ağırlıkça yaklaşık %0,0046'sını Ce oluşturur. Lantanitler arasında en yaygın nadir toprak elementidir [5]. Lityum (Li) yeryüzü kabuğunda %0,006 oranında yer alır [6]. Li doğada 27. sırada bulunan yaygın element olmakla birlikte yeryüzünde dağılımı belirli bölgelerdedir. Li suda temel olarak çözünmüş formdadır. Su ile reaksiyona girerek Li hidroksit ve hidrojen oluşturur.

Tablo 1 ve 2'de yüzeysel su kaynakları ile değişik çevre kompartmanlarında Lityumun sık rastlanırlar konsantrasyonları verilmektedir. Çok tuzlu göllerin katı fazında 20 mg/L (Ölü Deniz, Türkiye) derişiminden 1500 mg/L (Salar de Atacama, Şili) konsantrasyonuna kadar gözlenmiştir [6-7]. Çevrede Li'un bulunma sıklığının gerekçelerinden biri de atık Li pilleridir.

**Tablo 1.** Dünya'daki önemli göllerde Li konsantrasyonları [8].

Göl İsmi	Li (mg/L)
Tanganika Gölü	0,014
Hazar Denizi	0,80
Baykal Gölü	2,00
Lut Gölü	14,0

**Tablo 2.** Danimarka'daki emisyon ve atıklarda Li konsantrasyonları [9].

Emisyon/Atık türü	Li konsantrasyonu
Kompost - Evsel kaynaklı atık	4,64 mg/kg
Kompost - Bahçe atıkları	4,69 mg/kg
Sızıntı suyu 1	0,20 mg/L
Sızıntı suyu 2	0,049 mg/L
Yakma - Yarı kuru gaz temizleme	9,1 mg/m <sup>3</sup>
Yakma - Islak gaz temizleme	1,0 mg/m <sup>3</sup>
Düzenli depolama - Yarı kuru gaz temizleme	0,285 mg/L
Düzenli depolama - Islak gaz temizleme	0,367 mg/L
Atıksu Arıtma Tesisi - Çıkış atıksuyu	11,4 mg/L
Atıksu Arıtma Tesisi - Çıkış atıksuyu	21,2 mg/L
Atıksu Arıtma Tesisi - Çamur	6,06 mg/kg
Atıksu Arıtma Tesisi - Çamur	5,02 mg/kg
Sediman - Karayolu	16,3 mg/kg
Sediman - Karayolu	15,5 mg/kg

## TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI

Ce bileşiklerinin çözünürlüğü ve çözünürlük katsayıları Tablo 3'te verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre, Ce bileşikleri arasında çözünmesi en az olan Ce(III) hidroksit ve en çok olan ise Ce(III) klorür Ce(III) nitrat'dır. Ce nitrat ilk önce bulantı önlemek amacıyla ilaçlarda kullanılmıştır [10].

Keller ve Lazareva [11] CeO<sub>2</sub> dahil günümüzde üretilen mühendislik nanopartiküllerinin %60-86'dan fazlasının düzenli depolama ve topraklarda sonlanacağını tahmin etmişlerdir. Bunun içinde atıksu arıtma tesislerinden deşarj ve çamurların toprak-su çevresinde dolanımı sınırlıdır. San Fransisko Körfezi etrafında atıksu arıtma tesislerindeki deşarjlardan tahmin edilen CeO<sub>2</sub> konsantrasyonu 10<sup>-2</sup>-1 µg/L ve çamur içerisinde ise 1-10 µg/kg kuru çamur aralığında değişmektedir. Gottschalk ve ark. [12]'ün çalışmasında ise atıksu arıtma tesisi deşarjında ve arıtma çamurlarında CeO<sub>2</sub> NP konsantrasyonu sırasıyla 0,5.10<sup>-4</sup> µg/L ve 10<sup>-6</sup> mg/kg olarak raporlanmıştır.

**Tablo 3.** Doğada Ce türlerinin suda çözünürlüğü (g/100 g H<sub>2</sub>O) [10]

Tür	Çözünürlük ürün sabiti (K <sub>sp</sub> <sup>o</sup> )
CeO <sub>2</sub> bulk	0,00073338
CeO <sub>2</sub> NP	0,128205128
Ce(OH) <sub>3</sub>	1.6 <sup>-20</sup>
Ce(OH) <sub>4</sub>	2.00 <sup>-48</sup>
CePO <sub>4</sub>	1.00 <sup>-23</sup>
Ce <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	6.00 <sup>-11</sup>
Ce <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	9,84 (L <sup>3</sup> ·mol <sup>-2</sup> )
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	9,84 (L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )
CeF <sub>3</sub>	8.00 <sup>-16</sup>
Ce(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.20 <sup>-10</sup>
Ce(IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	5.00 <sup>-17</sup>
Ce <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	3.70 <sup>-25</sup>
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	234 (L <sup>2</sup> ·mol <sup>-2</sup> )

### 3. SERYUM VE LİTYUM'UN TOKSİK BULGULARI

Özellikle nanopartikül boyutunda bu TKE'nin çevrede bulunmaları halinde canlıları en az 3 önemli mekanizma ile etkilemektedirler: i) metal oksitler formunda ortam ile etkileşime girdiklerinde ortama serbest toksik metaller yayılırlar; ii) kirletici madde yüzey alanı ile etkileşime girerek ortamda toksik maddeler (kimyasal radikaller veya serbest oksijen bileşikleri gibi) oluştururlar; iii) Partikül veya yüzeyleri biyolojik ortam ile direk etkileşime geçebilir (karbon nanotüpün hücre membranı veya DNA'sının bozunmasına yol açması gibi). Bu nedenle, bu taneciklerin kaynaklarının, çevrede etkileşim ve yayılımının araştırılması gerekmektedir [2-4, 13-16].

Ekotoksikoloji testleri, sucul ortam test organizmalarına ve suda çözünebilir kimyasal bileşiklerin toprak kirlenmesindeki önemini ortaya koymada yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan, sentetik nanopartiküllerin çevresel tehlike potansiyelinin değerlendirilmesinde biyo-elverişlilik (biyolojik olarak kullanıma uygunluk), toksisitenin mekanizması ve maruziyet şekli bağimsız olarak kritik öneme sahip bir faktördür.

Biyo-elverişlilik, çevre kimyası ve eko-toksikoloji kavramlarını kapsamakta, kirletici konsantrasyonları, kaderi ve tanımlandığı çevrede organizmaların davranışını birleştirmektedir. Nanopartiküllerin biyo-elverişliliği, partikülün fizikokimyasal özellikleri, Nanopartikül-organizma temas ortamına ve hedef organizmaya bağlıdır [3, 17-18].

#### 3.1. Sucul Toksikite

Li ve Ce elementlerinin sucul farklı canlılar üzerindeki ekotoksikolojik etkilerini çeşitli araştırmacılar deneysel verilerle ortaya koymuşlardır.

Lityum, elektronik, parfüm, plastik, ilaç endüstrisi gibi yaygın kullanıma sahiptir [9]. Lityum, nikel ve kadyum gibi diğer pil bileşenlerinden daha az zehirli ve daha uzun ömürlü olmasından dolayı, cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tabletler gibi elektronik cihazların pillerinde kullanılmaktadır.

Li alüminyum hidrit ve Li metanol Danimarka'da zararlı kimyasallar arasında verilmiştir [9]. Avustralya Çevre Koruma Yasası'na göre [19], Li çevrede zarar potansiyeli olan kimyasal olarak tanımlanmıştır. Su ortamına

D. İ. ÇİFÇİ, S. ADILOĞLU, S. TERZİ, S. MERİÇ

deşarj limiti <2,5 mg/L olarak verilmiştir. Ülkemizde mevcut Resmi Gazete Tarihi: 30.11.2012 Resmi Gazete Sayısı: 28483 olan Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliğinde Ce ve Li için bir değer tanımlanmamıştır.

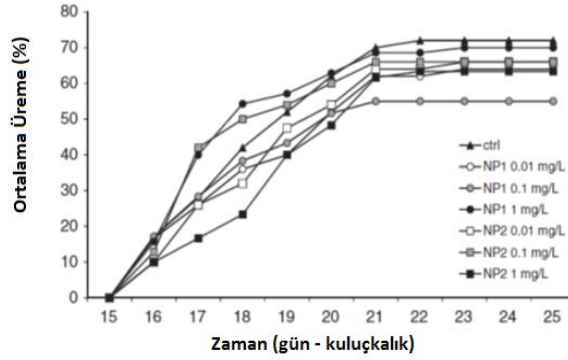
Farklı Li tuzlarının farklı türlerinin oluşturduğu akut toksisite etkileri Tablo 4’de özetlenmiştir [1,20-32]. LiOH ve LiCl tuzlarının *Daphnia magna* ile toksisite çalışmalarında, EC<sub>50</sub> değeri sırasıyla 12,58 mg/L ve 6,3 mg/L olarak elde edilirken, LiSO<sub>4</sub> tuzunun EC<sub>50</sub> değerinin 33-197 mg/L arasında değişmektedir. Long ve ark. (1998) tarafından yapılan çalışmada, Koca golyan balığındaki (*Pimephales promelas*) LiCl tuzunun EC<sub>50</sub> ve LC<sub>50</sub> değerleri sırasıyla 6,4 ve 8,7 mg/L ve Li iyonunun EC<sub>50</sub> ve LC<sub>50</sub> değerleri ise sırasıyla 1,0 ve 1,4 mg/L olarak elde edilmiştir [30].

**Tablo 4.** Lityum’un akut toksisite değerleri [1, 20-32]

Tür	Latin isimleri	Bileşik	Maruz kalma süresi	Ortalama etki konsantrasyonu (EC <sub>50</sub> , mg/L)	Ortalama öldürücü konsantrasyon (LC <sub>50</sub> , mg/L)
Yumuşakçalar	<i>Dreissena polymorpha</i> (Zebra midyesi)	LiCl	24 sa		185-232
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)		64 sa	<1,2	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	LiOH	24 sa	12,58	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	LiCl	24 sa	6,3	2,3
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 sa	1,79 mM	
Kabuklular	<i>Daphnia pulex</i> (Su piresi)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 sa	1,31 mM	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 sa	33-197	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 sa		2,48 µM
Kabuklular	<i>Artemia salina</i> (Tuzlu su karidesi)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24 sa		4,59 µM
Su Yosunları	<i>Periphyton</i> (Alg)		15 gün	3,5 (LOEC)	
Sürüngen	<i>Tubifex tubifex</i> (Solucan)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	24-96 sa	9,3-44,8	
Balık	<i>Rainbow trout hepatocytes</i> (Alabalık)	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3 sa	972 mM	
Balık	<i>Morone saxatilis</i> (Çizgili levrek)	LiCl	96 sa		>105
Balık	<i>Pimephales promelas</i> (Koca golyan balığı)	LiCl	26 gün	1,0-6,4	1,2-8,7
Balık	<i>Ptychocheilus lucius</i>		96 sa		17-41
Balık	<i>Razorback sucker</i>		96 sa		25-186
Balık	<i>Bonytail</i>		96 sa		22-65
Balık	<i>Tanichthys albonubes</i> (Beyaz bulut dağ golyan balığı)	LiCl	48 sa		9,2-62

Şekil 1’de CeO<sub>2</sub> nanopartikülüne maruz kalan *Chironomus riparius* türünün üreme profili verilmiştir. Ce nanopartiküllerinin farklı türler için akut toksisite değerleri Tablo 5’de özetlenmiştir. [33-40].

## TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI



Şekil 1. CeO<sub>2</sub> nanopartikülüne maruz kalan *Chironomus riparius* sucul türünün üremesi (ortalama üreme 70 birey üzerinden hesaplanmıştır. Ctrl: Kontrol testi) [33]

Artells ve ark. [37] CeO<sub>2</sub>'nin iki *Daphnia* türünün hayatta kalma ve yüzme performansına farklı yönde etkisi olduğunu ve EC<sub>50</sub> değerlerini *D. similis* ve *D. pulex* türleri için 0,26 ve 91,79 mg/L aralığında raporlamışlardır. Ma ve ark. [38] Ce'un (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) *Daphnia magna*'ya akut toksisite eşik değerini (EC<sub>50</sub>) değerini 24 ve 48 saat için sırasıyla 16,4 ve 10,7 µM (2,298 mg/L ve 1,499 mg/L) olarak vermişlerdir. Booth ve ark. [41] poli (akrilik asit)-stabilize Ce oksit (PAA-CeO<sub>2</sub>) dispersiyonunun 72 saatlik alg (*Pseudokirchneriella subcapitata*) büyüme inhibisyonu testi ile incelemişlerdir. PAA-CeO<sub>2</sub>'nin EC<sub>50</sub> değerini 0,024 mg/L bulmuşlar ve bu değer literatürde CeO<sub>2</sub> için verilen EC<sub>50</sub> değerinden 2-3 kez daha yüksek olduğunu ve buna göre serbest PAA'nın toksisiteye katkısının büyük olmadığını ifade etmişlerdir. CeO<sub>2</sub> nanopartikülüne maruz kalan *D. magna* ve *C. riparius*'un DNA düzeyindeki toksik etkileri Tablo 6'da özetlenmiştir.

Tablo 5. Seryum akut toksisite değerleri [33-40]

Tür	Latin isimleri	Bileşik	Maruz kalma süresi	Ortalama etki konsantrasyonu (EC <sub>50</sub> , mg/L)	Ortalama öldürücü konsantrasyonu (LC <sub>50</sub> , mg/L)
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Nano CeO <sub>2</sub>	48 sa		12,0
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Nano CeO <sub>2</sub>	21 gün kronik	36,9-71,1	
Kabuklular	<i>Daphnia similis</i> (Su piresi)	Nano CeO <sub>2</sub>	48 sa	0,26	
Kabuklular	<i>Daphnia pulex</i> (Su piresi)	Nano CeO <sub>2</sub>	48 sa	91,79	
Kabuklular	<i>Daphnia pulex</i> (Su piresi)	Nano CeO <sub>2</sub>	72 sa ve 96 sa	0,94 ve 0,78	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24 sa	16,4 µM	
Kabuklular	<i>Daphnia magna</i> (Su piresi)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	48 sa	10,7 µM	
Su Yosunları	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Alg)	Nano CeO <sub>2</sub>	72 sa	4,1-6,2	
Su Yosunları	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Alg)	Nano CeO <sub>2</sub>	72 sa	10,2-19,1	
Su Yosunları	<i>Anabaena CPB4337</i> (Alg)	Nano CeO <sub>2</sub>	24 sa	0,27-6,3	
Su Yosunları	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Alg)	Nano CeO <sub>2</sub>	24 sa	2,4-29,6	
Su Yosunları	<i>Chlamydomonas reinhardtii</i> (Alg)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24 sa	6,3-7,5 µM	
Balık	<i>Danio rerio</i> (Zebra Balığı)	Nano CeO <sub>2</sub>	72 sa	>200 mg/L	

**Tablo 6.** CeO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin *D. magna* ve *C. riparius*'a sucul türlerine toksisite korelasyon katsayıları [18]

Türdeki etki	Büyüme	Çoğalma	Ölüm
<i>D. magna</i>			
DNA Hasarı	-0,321 (0,679)	0,987 (0,013)	0,637 (0,363)
Büyüme		-0,428 (0,572)	-0,821 (0,179)
Çoğalma			0,750 (0,250)
<i>C. riparius</i>			
DNA Hasarı	0,054 (0,946)		0,977 (0,024)
Büyüme			0,141 (0,859)

### 3.2. Bitki Toksikitesi

Sucul türler yanında toksisite çalışmaları toprak kirlenmesini izlemek üzere bitki toksisitesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Fitotoksosite (Bitki toksisitesi) testleri genellikle EPA48 ve OECD49 kimyasalların toksisitesi, için verilen metodları baz alır. Fitotoksosite testleri bitki üzerinde iki kısımda yürütülmektedir: 1) çimlenme sırasında (en az 4 günlük test) ve 2) bitki büyümesi sırasında (kök uzaması ve kuru ağırlıktaki değişim genellikle izlenenlerdir).

#### 3.2.1. Bitki Gelişiminde Önemli Makro ve Mikro Elementler

Topraklara kirletici uygulamalarının sonucunda bitkinin toprak üstü ve toprak altı aksamalarında oluşan azalışların nedeni, topraktaki metal gibi kirleticilerin alınabilirliğini ve çözünürlüğünün artarak daha fazla miktarda alınması özellikle bitki için gerekli olan makro ve mikro element alımının azalması ve bitkinin metabolik faaliyetlerinin sınırlandırılması ile açıklanabilir [42-44]. Bitki gelişimi ve ürün kalitesi açısından en önemli makro ve mikro elementler ile ilgili temel bilgiler aşağıda açıklanmaktadır.

Bitkilerin hastalık ve zararlılara karşı tepkilerini etkileyen potasyum (K), bitkinin sağlık durumunun belirlenmesinde önemli rol oynar. Bitkinin bünyesinde patojen çoğalması, gelişimi ve sayısı, hayatta kalma oranını K etkilenmektedir. K, bitki morfolojisini ve dokuların sertliğini etkilemektedir. Bitkideki K miktarı bitkilerin hastalık ve zararlılara karşı direnci etkilemektedir. Özellikle K noksanlığı durumunda stomaların açılıp kapanma metabolizması bozulmaktadır. Bu durum bakteriyel ve fungal patojenlerin bitki içine girmesini artırmaktadır [45].

Topraktaki fosfor (P)'un yaklaşık yarısı organik ve yarısı da inorganik formdadır. Bitkiler P'ü inorganik ve HPO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> formlarında toprak çözeltisinden almaktadır. Ayrıca fosfor bitkinin daha çok generatif gelişmesi üzerine etkili olan bir element olarak bilinir. Bununla birlikte P noksanlığı bitkinin vegetatif gelişmesini de olumsuz etkiler. P noksanlığı olan bitkilerde büyüme geriler [46-48]. P bitki besin elementinin özellikle alınabilirliği nötr pH'a sahip topraklarda yüksek olması ile açıklanabilir ancak uygulanan alkali metal pH'ın yükselmesine sebep olması beklenen bir durum olması nedeniyle P alımının azalmasına neden olmaktadır [48].

Kalsiyum (Ca) bitki savunma mekanizmasının temel taşlarından olup bitki tarafından dış stres etmenlerinin algılanması ve tepki göstermesine yardımcı olur. Ca bitkilerde hareketsiz olduğu için noksanlık belirtileri ilk önce genç yapraklarda oluşur ve noksanlığı durumunda öncelikle genç dokular zarar görür. Ca dışında diğer katyonların yüksek seviyelerde toprağa uygulanması Ca'un bitkilerce alımını azaltmaktadır. Ca yarıyışlılığı K, Mg, NH<sub>4</sub>, Fe ve Al gibi Ca ile antagonistik etkiye sahip diğer katyonlarca azaltılmaktadır [48]. Bitkinin gelişimi ve hücre duvarı sentezi için Ca mutlak gereklidir. Ca'un yaklaşık %90'ı hücre duvarlarında mevcuttur. Bitki dokusunda hücreleri birleştiren ve yapılarını bir arada tutan kohezyon etmeni olarak hareket etmektedir. Farklı Ca dozlarının karanfil çeşitleri üzerinde verim ve kalite çalışma sonucunda %0,250 ve %0,500'lük Ca dozlarının, çiçek sapı kalınlığını, yaprakların Ca içeriğini artırdığı saptanmıştır [49].

Magnezyumun (Mg) toprakta bitkilere yarıyışlılığını çok sayıda faktör etkilemektedir. Bunlardan başlıcaları; toprak pH'ı, mangan miktarı, toprağın KDK'sı, diğer katyonların oranı ve iklim faktörleri sıralanabilir. Topraktan Mg'u bitkiler Mg<sup>+2</sup> iyonu şeklinde almaktadırlar. Mg bitki kök hücrelerine enerji gerektiren metabolik süreçlerle aktif olarak veya bir kanal boyunca konsantrasyon gradienti doğrultusunda difüzyon ile pasif olarak alınmaktadır [48,50].

Mangan (Mn), bitkinin fizyolojisi için çok önemlidir. Mn bitkide karbonhidrat redüksiyonu, klorofil oluşumu, RNA ve DNA sentezinde bir katalist olarak görev yapmaktadır. Mn bitkinin fotosentezle oksijen üretimi

## TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI

süresince de metabolizmaya enerji sağlamak ve suyun parçalanmasında da rol oynamaktadır [51]. Ülkemiz tarım toprakları genellikle bitkilere yeterli düzeyde yarıyıllı Mn içermekte olduğundan, çoğunlukla Mn gübrelemesi özel durumlar haricinde gerekli değildir. Tarla bitkileri tarafından topraktan kaldırılan Mn miktarı oldukça düşüktür ve bitkinin gelişim periyodu boyunca yaklaşık olarak 50-100 g Mn/da dolaylıdır [52].

Topraklarda yaygın olarak ortaya çıkan çinko (Zn) eksikliğinin önemli bir nedeni toprakta gerçekte bolca bulunan Zn'nun bitkilerce alınabilir formda olmamasıdır. Toprakların genellikle yüksek düzeylerde pH, kireç ve kile sahip olması ve organik maddenin düşük olması mevcut çinkonun bitkilerce alınabilirliğini sınırlamaktadır [53-54]. Türkiye ve Dünya'da tarım toprakları için Zn noksanlığı çok önemli bir sorundur. Dünya'daki tarım topraklarının yaklaşık %30'unda, ülkemiz tarım topraklarının ise yaklaşık olarak %50'sinde Zn noksanlığı belirlenmiştir [51]. Artan miktarda Zn metalinin uygulaması ile mısır bitkisinin demir içeriğinde azalma olduğu belirlenmiştir [55].

Ruttkey-Nedecky ve ark. [56] literatürde nanoteknoloji bazlı metal partiküllerin bitki toksisitesi incelemelerinde kullanılmış bitki türlerini özetlemiştir. Buna göre en yaygın incelenen bitkiler, fasulye (*Phaseolus vulgaris*), lahana (*Brassica oleracea*), havuç (*Daucus carota* subsp. *sativus*), salatalık (*Cucumis sativus*), kıvırcık (*Lactuca sativa*), mısır (*Zea mays* subsp. *mays*), beyaz yulaf (*Avena sativa*), soğan (*Allium cepa*), turp (*Raphanus sativus*), pirinç (*Oryza sativa*), çim (*Lolium perenne* L.), soya fasüyesi (*Glycine max*), domates (*Solanum lycopersicum*), buğday (*Triticum aestivum*) ve arpa (*Hordeum vulgare*) olarak belirtilmiştir [57-59].

Bitki yetiştiriciliğinde, Li ve Ce'mun sulama suyu veya tarım topraklarına bulaşması ile oluşan kirlilik sonucunda her bitki farklı farklı tepki vermektedir. Bunun nedeni bitkilerin gelişimi için mutlak gerekli olan bitki besin elementlerinin her bitkideki miktar ve fizyolojik tepkileridir. Li ve Ce bitki bünyesinde toksik düzeyde olmasına rağmen bitkinin makro ve mikro bitki besin içeriğine etki etmiyor ise bu bitki Li ve Ce elementlerini bünyesinde biriktirme kapasitesine sahip olduğunu ortaya koyabiliriz ve hiperakümülatör bitki olduğu ortaya konulmuş olmaktadır.

### 3.2.2. Lityum ve Seryum'un Bitki Toksisitesi Bulguları

Özetle, Li doğal olarak oluşan bir elementtir; bununla birlikte, yaşam için gerekli olmayan metallere biridir. Li, bitkilerde iz metaller ve çevresel toksisite üzerine araştırma yapan insanlar için ciddi bir tartışma konusu haline gelmiştir. Toprakta bitkilere hareketliliği ile ilgili sınırlı bilgi nedeniyle, Li toksisitesinin bitkiler üzerindeki olumsuz etkileri hala belirsizdir. Toprağın Li tarafından kirlenmesi ciddi bir sorun haline gelmektedir; bu durum yakın gelecekte ürün üretimi için bir tehdit oluşturabilir. Ek olarak, bitkilerin tolerans mekanizmaları hakkında önemli bilgi eksikliği durumu daha da yoğunlaştırmaktadır. Bu nedenle, gelecekteki araştırmalar, Li'nin kendi kaynaklarından (özellikle Li pillerden) toprağın ve gıda zincirine girmesini en aza indirmek için önemli ve ulaşılabilir çözümler bulmaya vurgulanmalıdır [60].

Diğer bir deyişle, Li büyüme ortamındaki Li konsantrasyonuna bağlı olarak bitkilerin hem stimülasyon hem de redüksiyon yollarındaki büyümesini etkilemiştir. Negatif tarafta, Li bitkideki birçok fizyolojik süreci kesintiye uğratarak metabolizmayı değiştirerek bitki büyümesini azaltır. Literatürde Li'un bitkiye toksik etkileri Şekil 2'deki gibi özetlenmiştir [1, 61-62]. Yüksek konsantrasyonlarda nanopartiküller bitkinin anatomik yapısına, fizyolojik, biyokimyasal ve genetik yapısına etkileşimde bulunarak toksik etki göstererek ürün azalmasına yol açmaktadırlar [61].

Wallace ve ark. [63] fasüyenin (*Phaseolus vulgaris* L.)  $0,5 \times 10^{-3}$  M Li 'a hassasiyet gösterdiğini ve daha yüksek konsantrasyonlarda ürün miktarının önemli derecede azaldığını raporlamıştır. Li bitkinin kök, gövde ve yaprakları arasında dağıldığını gövdede biriken miktarın yapraklardan daha çok olduğunu ve yüksek Li konsantrasyonun bitkinin yapraklarında Zn konsantrasyonunu azalttığını, diğer yandan Ca, Fe ve Mn oranını arttırdığını gözlemlemiştir.

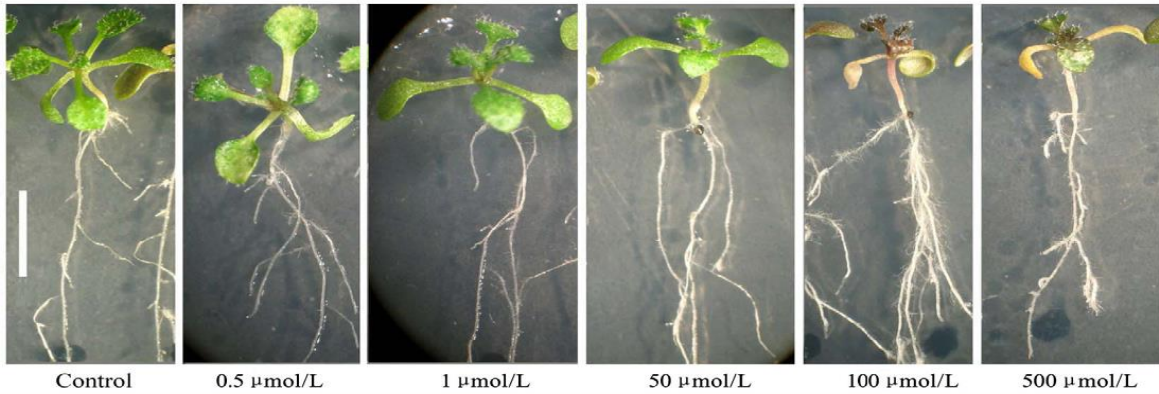
Lantanitler grubu olan Ce sebzelerdeki sınır değeri 2-50 mg/kg'dır [64]. Şekil 3'te *A. thaliana*' bitki tohumlarının yaprak ve kök gelişmesine Ce'un artan konsantrasyonlardaki etkileri verilmiştir.



D. İ. ÇİFÇİ, S. ADILOĞLU, S. TERZİ, S. MERİÇ



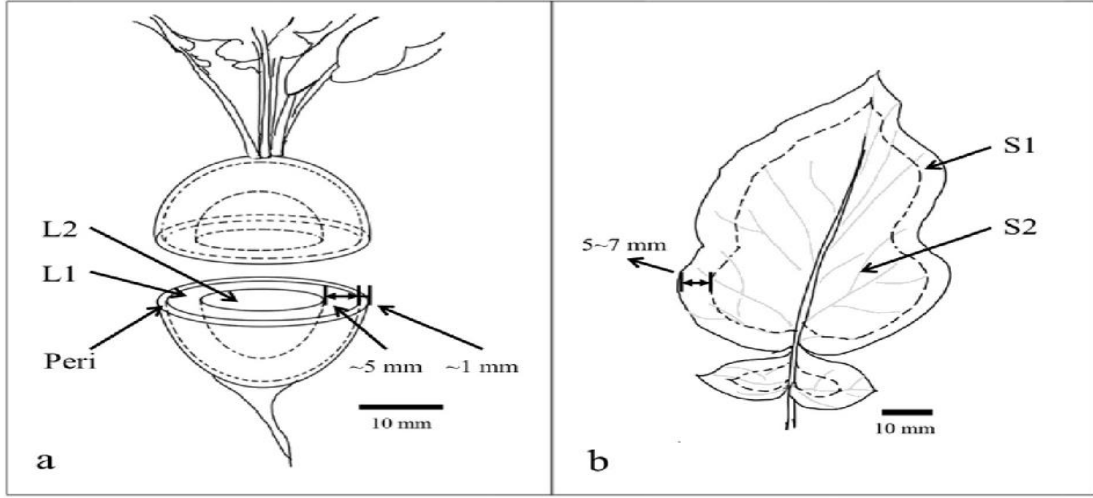
Şekil 2. Lityumun bitkide oluşturduğu etkiler [62].



Şekil 3. Ce nanopartiküllerinin *A. thaliana*'nın gelişmesine etkisi [65]



## TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI

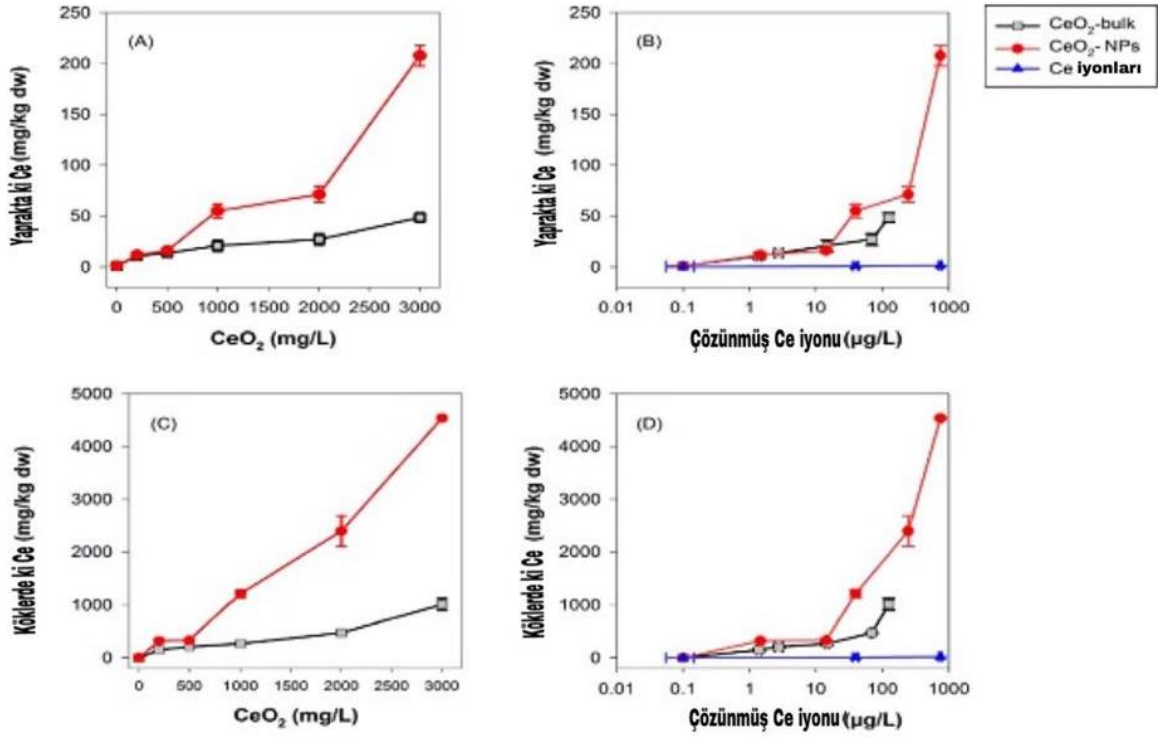


Şekil 4. Ce nanopartiküllerinin bitki tarafından alınması ve yapraklarda dağılımı [66]

Yang ve ark. [67] Ce elementinin test ortamındaki bulunma formunun bitkiye olan toksisitesini etkilediğini ortaya koymuştur. Şekil 5'te verilen çalışma sonuçlarına göre hem yaprak hem de köklerde en çok etki nanopartikül boyutunda gözlenmiştir. Marchiol ve ark. [58] arpa bitkisini toprağa karıştırdığı  $\text{CeO}_2$  (0, 500 ve 1000 mg/kg) nanopartikülleri ile etkileşime sokmuştur. Bitkinin büyüme dönemi kontrole göre 10 gün gecikirken bitkinin anatomisinde değişiklikler meydana gelmiştir. Pošćić ve ark. [68] arpa bitkisi ile benzer bulguları kaydetmiştir Ce düşük konsantrasyonda (10 mg/L) bitkinin oksidasyon direncini biraz artırırken, yüksek konsantrasyonda (20-80 mg/L) gelişme ve fotosentezi olumsuz etkilemiş ve reaktif oksijen türleri (ROS) üretimi, antioksidan enzim aktivitelerinde artışları tetiklemiştir ve malondialdehid (MDA) içeriği etkilenmiştir. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlu Ce ile sitosolik  $\text{Ca}^{2+}$  aktivitenin yükselmesi ve akıntısı indüklenmiştir. Son olarak, Ce konsantrasyonu arttıkça hücre canlılığının azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar, (1) yüksek bir Ce konsantrasyonunun (20-80 mg/L), tatlı patatesin gelişimi ve fotosentezini inhibe ettiğini ve oksidatif hasarı indüklediğini ve ardından kökte lipid peroksidasyonunu indüklediğini düşündürmektedir (2) proteaz enzimi; Sitosolik  $\text{Ca}^{2+}$  ve ROS aşırı üretiminin kökte programlanmış hücre ölümüne neden olması ve (3) yüksek bir Ce konsantrasyonunun hipotetik bir hücre ölüm yolunu tetikleyebildiği görülmüştür. Bu da tatlı patatesin kökünde programlanmış hücre ölümüne yol açar [69].

Gui ve ark. [70] turp bitkisine Sigma  $\text{CeO}_2$  nanopartiküllerinin (<25 nm)-etkisini görmek amacıyla 0 mg/kg (kontrol) ve 10, 50, 100 mg/kg  $\text{CeO}_2$  NPs konsantrasyonlarında uygulamışlardır. Sonuçlara göre, 50 mg/kg  $\text{CeO}_2$  bitkinin biyokütlesinde gelişmelere neden olmuştur. Kök uzaması kontrole göre 2,2 kez artmıştır. İlave olarak, göreceli klorofil içeriği 40 gün sonunda uygulanan konsantrasyonlar için %12,5, 12,9 ve 12,2 oranında artmıştır.  $\text{CeO}_2$  nanopartikülleri daha çok köke adsorbe olmuş bu da kök ve yapraklardaki antioksidan enzim sistemini inhibe eden serbest radikallerin bozunmasını sağlayarak artmasını sağlamıştır. Ancak bu çalışma, nanopartiküllerin bitki bünyesine girerek biyobirikime uğradığını ve bunun da besin zinciri içerisinde insan sağlığı için bir tehdit oluşturduğunu ifade etmişlerdir.

D. İ. ÇİFÇİ, S. ADILOĞLU, S. TERZİ, S. MERİÇ



Şekil 5. Günlük büyüme periyodunda bitki yaprak (A-B) ve kök (C-D) lerininin Ce'un 3 farklı formuna karşı gösterdiği reaksiyonlar (aritmetik ortalamalar verilmiştir) [67]

Rossi ve ark. [71] iki CeO<sub>2</sub> konsantrasyonunun (0 [kontrol] ve kuru kilin kilogramı başına 500 mg) kombinasyonlarının fasulyenin gelişimine etkisi araştırılmışlardır. Bitki biyokütle ve fizyolojik parametrelerin ölçümleri CeO<sub>2</sub>'lerin daha yüksek değişkenli ışık maksimum ışık oranına yol açtığını göstermiştir. Bu da CeO<sub>2</sub>'lerin fotosistem II'de bitki hafif enerji kullanım verimliliğini artırdığını göstermiştir. Ek olarak, CeO<sub>2</sub>'lerin varlığı soya fasulyesinde Cd birikimini etkilememiştir; ancak Cd bitki köklerinde özellikle köklerde ve daha yaşlı yapraklarda Ce birikimini önemli ölçüde arttırmıştır. Bitki bünyesinde dağılımındaki değişmiş Ce, Cd birlikte varlığında kök apoplastik bariyerlerin oluşumu ile kısmen ilişkili olduğu görülmüştür. Bitki abiyotik stresi ROS birikmesine ve bunun sonucunda fotosentetik performansın azalmasına neden olur. Kloroplastlar içinde negatif yüklü, alt-11 nm, Ce oksit nanopartiküller lokalize bir bitki nanobiyonik yaklaşımı ROS süpürücü ve aşırı ışık altında *Arabidopsis thaliana* bitkilerin fotosentezi (2000 mu mol m<sup>-2</sup> s fotosentezi (-1), 1,5 saat), ısı (35°C, 2,5 saat) ve karanlık soğutma (4°C, 5 gün). Bir hidrodinamik çapa (10,3 nm) sahip olan poli (akrilik asit) nanokerya (PNC), maksimum bitki hücre duvarı gözenekliliği ve negatif zeta potansiyeline (-16,9 mV) göre daha düşüktür - yaprak mezofilindeki kloroplastlar ile önemli ölçüde daha yüksek kolokalizasyon (%46) gösterir. Nanoceria, plazma membranı potansiyelinin elektrokimyasal gradyanından etkilenmeyen, nonendositik yollarla kloroplastlara aktarılır. Düşük Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> oranına (%35) sahip PNC, hidrojen peroksit, süperoksit anyonu ve hidroksil radikalleri de dahil olmak üzere yaprak ROS seviyelerini %52 azaltır. İkinci ROS için bilinen bir bitki enzimi temizleyici yoktur. Bu PNC ile gömülmüş abiyotik strese maruz kalan bitkiler, fotosistem II'nin kuantum veriminde %19'a, karbon asimilasyon oranlarında artışa işaret etmektedir. Buna karşılık, yüksek Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> oranına (%60,8) sahip PNC, genel yaprak ROS seviyelerini artırır ve abiyotik stres sırasında fotosentezi oksidatif hasara karşı korumaz. Wu ve ark. (2017) tarafından yapılan bu çalışma, düşük Ce<sup>+3</sup>/Ce<sup>+4</sup> oranına sahip anyonik, küresel, alt -11 nm PNC'nin, oksidatif stresin bitki fotosentezine etkisini incelemek ve bitkileri abiyotik strese karşı korumak için bir araç olarak kullanılabilirliğini göstermektedir [72].

#### 4. SONUÇLAR

Gelişen teknolojiye paralel olarak hızla tüketilmekte olan REE'den olan Li ve Se ülkemiz için de öncelik kazanmıştır. TKE olarak tanımlanan grupta yer alan ve çevrede çoğunlukla nanopartikül boyutlarında bulunan

**TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI**

bu elementlerin çevredeki toksitesi üzerine tartışmalar ve bilimsel çalışmalar devam etmektedir. Özellikle tarım topraklarında yetişen ürünün verim ve kalitesini etkilemenin yanında su ortamlarında biotanın etkilenecek ekolojik dengenin bozulmasına yol açan etkileri tespit edilmiştir.

Bu çalışma, özellikle ülkemizde doğal olarak bulunmadığı halde teknolojik ürünler ile çevre bulunma riskinin oluşmaya başladığı düşünülen Li ve Ce elementleri ile ilgili temel çalışmaları özetlemektedir. Buna göre, her iki element de çevrede buldukları forma, buldukları ortama (toprak ve su) ve partikül özelliklerine göre hem sucul canlılara hem de bitkilere önemli negatif etkiler oluşturmaktadır. Buna göre, elementlerin çevrede yayılımlarının kontrolü acil önem kazanmaktadır.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri fonunca desteklenen “Teknoloji Kritik Elementlerin Çevrede Etkileri, Pomza Bazlı Yenilikçi Kompozitlerin Kullanıldığı Adsorpsiyon Metodu İle Atıksulardan Giderimi (TEKNOKOMPOZİT)” (NKUBAP.06.GA.17.094) projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- [1] ARAL, H., VECCHIO-SADUS, A., “Toxicity of Lithium to Humans and the Environment - A Literature Review”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 349-356, 2008.
- [2] DUESTER, L., BURKHARDT, M., GUTLEB, A.C., KAEGI, R., MACKEN, A., MEERMANN, B., VON DER KAMMER, F., “Toward a Comprehensive and Realistic Risk Evaluation of Engineered Nanomaterials in the Urban Water System”, *Front Chemical*, 2(39), 1-6, 2014.
- [3] KAHRU, A., DUBOURGUIER, H.C., “From Ecotoxicology to Nanoecotoxicology”, *Toxicology*, 269, 105-119, 2010.
- [4] WESTERHOFF, P., SONG, G., HRISTOVSKI, K., KISER, M.A., “Occurrence and Removal of Titanium at Full Scale Wastewater Treatment Plants: Implications for TiO<sub>2</sub> Nanomaterials”, *Journal of Environmental Monitoring*, 13, 1195-1203, 2011.
- [5] LIU, H.H., COHEN, Y., “Multimedia Environmental Distribution of Engineered Nanomaterials”, *Environmental Science and Technology*, 48(6), 3281-3292, 2014.
- [6] HABASHI, F., “Handbook of Extractive Metallurgy”, vol. 4. Wiley-VCH, New York, 1997.
- [7] MOORE, S., “Between Rock and Salt Lake”. *Industrial Minerals*, June, 58-69, 2007.
- [8] HUH, Y., CHAN, L.H., ZHANG, L., EDMOND, J.M., “Lithium and Its Isotopes in Major World Rivers: Implications for Weathering and the Oceanic Budget”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12), 2039-2051, 1998.
- [9] KJØLHOLT, J., STUER-LAURIDSEN, F., SKIBSTED MOGENSEN A., HAVELUND, S., “The Elements in the Second Rank-Lithium”, *Miljøministeriet. Copenhagen, Denmark*, 2003.
- [10] DAHLE, J.T., ARAI, Y., “Environmental Geochemistry of Cerium: Applications and Toxicology of Cerium Oxide Nanoparticles”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(2), 1253-1278, 2015.
- [11] KELLER, A.A., LAZAREVA, A. “Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local”, *Environmental Science and Technology Letters*, 1(1), 65-70, 2014.
- [12] GOTTSCHALK, F., SUN, T., NOWACK, B., “Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials: Review of Modeling and Analytical Studies”, *Environmental Pollution*, 181, 287-300, 2013.
- [13] LIMBACH, L. K., BEREITER, R., MULLER, E., KREBS, R., GALLI, R., STARK, W.J., “Removal of Oxide Nanoparticles in a Model Wastewater Treatment Plant: Influence of Agglomeration and Surfactants on Clearing Efficiency”, *Environmental Science and Technology*, 42, 5828-5833, 2008.
- [14] LI, L., HARTMANN, G., DOBLINGER, M., SCHUSTER, M., “Quantification of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany”, *Environmental Science Technology*, 47, 7317-7323, 2013.
- [15] LOMBI, E., DONNER, E., TAHERI, S., TAVAKKOLI, E., JAEMTING, A. K., MCCLURE, S., NAIDU, R., MILLER, B.W., SCHECKEL, K.G., VASILEV, K., “Transformation of Four Silver/Silver Chloride Nanoparticles During Anaerobic Treatment of Wastewater and Post-Processing of Sewage Sludge”, *Environmental Pollution*, 176, 193-197, 2013.

D. İ. ÇİFÇİ, S. ADILOĞLU, S. TERZİ, S. MERİÇ

- [16] MA, R., LEVARD, C., JUDY, J.D., UNRINE, J. M., DURENKAMP, M., MARTIN, B., JEFFERSON, B., LOWRY, G.V., "Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant and in Processed Biosolids", *Environmental Science and Technology*, 48, 104-112, 2013.
- [17] BARRENA, R., CASALS, E., COLON, J., FONT, X., SANCHEZ, A., PUNTES, V., "Evaluation of the Ecotoxicity of Model Nanoparticles", *Chemosphere*, 75, 850-857, 2009.
- [18] LEE, S.W., KIM, S.M., CHOI, J., "Genotoxicity and Ecotoxicity Assays Using the Freshwater Crustacean *Daphnia Magna* and the Larva of the Aquatic Midge *Chironomus Riparius* to Screen the Ecological Risks of Nanoparticle Exposure", *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 28, 86-91, 2009.
- [19] EPA, Australian Capital Territory Environment Protection Regulation./www.legislation.act.gov.au/sl/2005-38/current/pdf/2005-38.pdfS, 2005.
- [20] LENNTECH, Lithium and Water: Reaction Mechanisms, Environmental Impact and Health Effects. /www.lenntech.com/elements-and-water/lithium-andwater.htmS, 2007.
- [21] KIM, H.J., YANG, J.H., KIM, H.S., KIM, Y.J., JANG, W., SEO, Y.R., "Exploring Potential Biomarker Responses to Lithium in *Daphnia Magna* from the Perspectives of Function and Signaling Networks", *Molecular & Cellular Toxicology*, 13, 83-94, 2017.
- [22] LILIUS, H., ISOMAA, B., HOLMSTROM, T., "A Comparison of the Toxicity of 50 Reference Chemicals to Freshly Isolated *Rainbow Trout Hepatocytes* and *Daphnia Magna*", *Aquatic Toxicology*, 30, 48-60, 1994.
- [23] ANDERSON, B.G., "The Toxicity Threshold of Various Sodium Salts Determined by the use of *Daphnia Magna*", *Sewage Works Journal*, 18(1), 82-87, 1946.
- [24] KSZOS, L.A., BEAUCHAMP, J.J., STEWART, A.J., "Toxicity of Lithium to Three Freshwater Organisms and the Antagonistic Effect of Sodium", *Ecotoxicology*, 12(5), 427-437, 2003.
- [25] KSZOS, L.A., STEWART, A.J., "Review of Lithium in the Aquatic Environment: Distribution in the United States, Toxicity and Case Example of Groundwater Contamination", *Ecotoxicology*, 12, 439-447, 2003.
- [26] DWYER, F.J., BURCH, S.A., INGERSOLL, C.G., HUNN, J.B., "Toxicity of Trace Element and Salinity Mixtures to Striped Bass (*Morone Saxatilis*) and *Daphnia Magna*", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11(4), 513-520, 1992.
- [27] HAMILTON, S.J., "Hazard Assessment of Inorganics to Three Endangered Fish in the Green River, Utah", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 30, 134-142, 1995.
- [28] CALLEJA, M.C., PERSOONE, G., GELADI, P., "Human Acute Toxicity Prediction of the 50 Meic Chemicals by a Battery of Ecotoxicological Tests and Physicochemical Properties", *Food and Chemical Toxicology*, 32(2), 173-187, 1994.
- [29] LILIUS, H., HASTBACKA, T., ISOMAA, B., "A Comparison of the Toxicity of 30 Reference Chemicals to *Daphnia Magna* and *Daphnia Pulex*", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(12), 2085-2088, 1995.
- [30] LONG, K.E., BROWN, R.P., WOODBURN, K.B., "Lithium Chloride: A Flow-Through Embryo-Larval Toxicity Test with the *Fathead Minnow, Pimephales Promelas Rafinesque*", *Bulletin Environmental Contamination and Toxicology*, 60, 312-317, 1998.
- [31] NAGATO, E.G., D'EON, J.C., LANKADURAI, B.P., POIRIER, D.G., REINER, E.J., SIMPSON, A.J., SIMPSON, M.J., "1H NMR-based Metabolomics Investigation of *Daphnia Magna* Responses to Sub-lethal Exposure to Arsenic, Copper and Lithium", *Chemosphere*, 93(2), 331-337, 2013.
- [32] OKAMOTO, A., YAMAMURO, M., TATARAZAKO, N., "Acute Toxicity of 50 metals to *Daphnia Magna*", *Journal of Applied Toxicology*, 35(7), 824-830, 2015.
- [33] MANIER, N., BADO-NILLES A., DELALAIN, P., AGUERRE-CHARIOL O., PANDARD, P., "Ecotoxicity of Non-aged and Aged CeO<sub>2</sub> Nanomaterials Towards Freshwater Microalgae", *Environmental Pollution*, 180, 63-70, 2013.
- [34] GARCIA, A., ESPINOSA, R., DELGADO, L., CASALS, E., GONZALEZ, E., PUNTES, V., "Acute Toxicity of Cerium Oxide, Titanium Oxide and Iron Oxide Nanoparticles Using Standardized Tests", *Desalination*, 269(1), 136-141, 2011.
- [35] VAN HOECKE, K., QUIK, J.T.K., MANKIEWICZ-BOCZEK, J., DE SCHAMPHELAERE, K.A. C., ELSAESSER, A., VAN DER MEEREN, P., BARNES, C., MCKERR, G., HOWARD, C.V., VAN DE MEENT, D., RYDZYNSKI, K., DAWSON, K.A., SALVATI, A., LESNIAK, A., LYNCH, I., SILVERSMIT, G., DE SAMBER, B., VINCZE, L., JANSSEN, C.R., "Fate and Effects of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in Aquatic Ecotoxicity Tests", *Environmental Science and Technology*, 43, 4537-4546, 2009.
- [36] VAN HOECKE, K., DE SCHAMPHELAERE K.A.C., VAN DER MEEREN, P., SMAGGHE, G., JANSSEN, C.R., "Aggregation and Ecotoxicity of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles in Synthetic and Natural Waters

## TÜRKÇE MAKALE BAŞLIĞI

- With Variable pH, Organic Matter Concentration and Ionic Strength”, *Environmental Pollution*, 159, 970-976, 2011.
- [37] ARTELLS, E., ISSARTEL, J., AUFFAN, M., BORSCHNECK, D., THILL, A., TELLA, M., BROUSSET, L., ROSE, J., BOTTERO, J.Y., THIERY, A., “Exposure to Cerium Dioxide Nanoparticles Differently Affect Swimming Performance and Survival in Two Daphnid Species”, *PLoS One*, 8(8), e71260, 2013.
- [38] MA, Y., WANG, J., PENG, C., DING, Y., HE, X., ZHANG, P., LI, N., LAN, T., WANG, D., ZHANG, Z., SUN, F., LIAO, H., ZHANG, Z., “Toxicity of Cerium and Thorium on *Daphnia Magna*”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 134, 226-232, 2016.
- [39] RODEA-PALOMARES, I., BOLTES, K., FERNÁNDEZ-PIÑAS, F., LEGANÉS, F., GARCÍA-CALVO, E., SANTIAGO, J., ROSAL, R., “Physicochemical Characterization and Ecotoxicological Assessment of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Two Aquatic Microorganisms”, *Toxicological Sciences*, 119(1), 135-145, 2011.
- [40] RÖHDER, L.A., BRANDT, T., SIGG, L., BEHRA, R., “Influence of Agglomeration of Cerium Oxide Nanoparticles and Sequestration of Cerium(III) on Short Term Effects to the Green Algae *Chlamydomonas Reinhardtii*”, *Aquatic Toxicology*, 152, 121-130, 2014.
- [41] BOOTH, A., STØRSETH, T., ALTIN D., FORNARA, A., AHNİYAZ, A., JUNGNICHEL, H., LAUX, P., LUNCH, A., SØRENSEN, L., “Freshwater Dispersion Stability of PAA-Stabilised Cerium Oxide Nanoparticles and Toxicity Towards *Pseudokirchneriella Subcapitata*”, *Science of the Total Environment*, 505, 596-605, 2015.
- [42] CHEN, H.M., ZHENG, C.R., TU, C., SHEN, Z.G., “Chemical Methods and Phytoremediation of Soil Contaminated With Heavy Metals”, *Chemosphere*, 41, 229-234, 2000.
- [43] ADİLOĞLU S., ADİLOĞLU A., ERYILMAZ AÇIKGÖZ F., YENİARAS T., SOLMAZ Y. “Phytoremediation of Cadmium From Soil Using Patience Dock (*Rumex Patientia* L.)” *Analytical Letters*, 49 (4), 601- 606, 2016.
- [44] MARCHIOL, L., ASSOLARI, S., SACCO, P., ZERBI, G., “Phytoextraction of Heavy Metals by Canola (*Brassica Napus* L.) and Radish (*Raphanus Sativus* L.) Grown on Multicontaminated Soil”, *Environmental Pollution*, 132, 21-27, 2004.
- [45] ÖKTÜREN, F., SÖNMEZ, S., KOCABAŞ, I., “Potasyumun Bitki Sağlığı Üzerine Etkileri”, *Tarımda Potasyumun Yeri ve Önemi Çalıştay*, 3-4 Ekim 2005, 94-100, 2005.
- [46] GÜNEŞ, A., ALPASLAN, M., İNAL, A., “Bitki Besleme ve Gübreleme”, *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Kitabı* yayın No:1551, 243-355, 2007.
- [47] ADİLOĞLU, S., ADİLOĞLU, A., SUMER, A., ŞATANA, A., “The Effect of Molybdenum Application on the Growth and Some Nutrient Element Contents of Head Lettuce (*Lactuca Sativa* L.) in Acid Soils”, *Asian Journal of Chemistry*, 23(2), 937-938, 2011.
- [48] KARAMAN, M.R., ADİLOĞLU, A., BROHI, R., GÜNEŞ, A., İNAL, A., KAPLAN, M., KATKAT, V., KORKMAZ, A., OKUR, N., ORTAŞ, İ., SALTALI, K., TABAN, S., TURAN, M., TÜFENKÇİ, Ş., ERASLAN, F., ZENGİN, M., “Bitki Besleme”, *Gübretaş Rehber Kitaplar Dizisi* No: 2, Dumat Ofset, Matbacılık San. Tic. Ltd. Şti. Ankara, 2012.
- [49] KÖKSAL, F., “Yapraktan Kalsiyum Uygulamasının Karanfil Çeşitlerinde (Standart ve Sprey) Verim, Kalite ve Besin Elementi İçeriğine Etkisi”. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak ve Bitki Besleme Anabilim Dalı*, Isparta, 2011.
- [50] MIKKELSON, R., “Soil and Fertilize Magnesium”, *Better Crop*, 94, 2, 2010.
- [51] AKTAŞ, M., “Bitki Besleme ve Toprak Verimliliği”, *Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi*, Yayın No: 1429, Ders Kitabı No: 416, 344, 1995.
- [52] BELLİTÜRK, K., ADİLOĞLU, S., “Bitki Beslemesinde Mangan”, *Hasad Dergisi*, 309, 92-95, 2011.
- [53] MARSCHNER, H., “Mineral Nutrition of Higher Plants”, 2nd ed., Academic Press, 889, San Diego, 1995.
- [54] URLIC, B., DUMIÇIÇ, G., BAN, S.M., “Zinc and Sulfur Effects on Growth and Nutrient Concentrations in Rocket (*Eruca Sativa* L.)”, *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 45, 1831-1839, 2014.
- [55] ADİLOĞLU, A., “The Effect of Zinc Application on the Available Iron Content of Calcereous Soils in Thrace Region”, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 49, 283-287, 2003.
- [56] RUTTKAY-NEDECKY, B., KRYSSTOFOVA, O., NEJDL, L., ADAM, V., “Nanoparticles Based on Essential Metals and Their Phytotoxicity”, *Journal of Nanobiotechnology*, 15(33), 1-19, 2017.
- [57] ANDERSON, C.P., KING, G., PLOCHER, M., STORM, M., POKHREL, L.R., JOHNSON, G., RYGIWICZ, P.T., “Germination and Early Plant Development of Ten Plant Species Exposed to Titanium Dioxide and Cerium Oxide Nanoparticles”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(9), 2223-2229, 2016.
- [58] MARCHIOL, L., MATTIELLO, A., POŠCIC, F., FELLETT, G., ZAVALLONI, C., CARLINO, E., MUSETTI, R., “Changes in Physiological and Agronomical Parameters of Barley (*Hordeum Vulgare*)

D. İ. ÇİFÇİ, S. ADILOĞLU, S. TERZİ, S. MERİÇ

- Exposed to Cerium and Titanium Dioxide Nanoparticles”, International Journal of Environmental Research and Public Health, 13(3), 332, 2016.
- [59] VERMA, S.K., DAS, A.K., PATEL, M.K., SHAH, A., KUMAR, V., GANTAIT, S., “Engineered Nanomaterials for Plant Growth and Development: A Perspective Analysis”, Science of the Total Environment, 630, 1413-1435, 2018.
- [60] SHAHZAD, B., TANVEER, M., HASSAN, W., SHAH, A.N., ANJUM, S.A., CHEEMA, S.A., ALI, I., “Lithium Toxicity in Plants: Reasons, Mechanisms and Remediation Possibilities - A Review”, Plant Physiology and Biochemistry, 107, 104-115, 2016.
- [61] TRIPATHI, D.K., SHWETA, S., SWATI, S., PANDEY, R., SINGH, V.P., SHARMA, N.C., PRASED, S. M., DUBEY, N.K., CHAUHAN, D.K., “An Overview on Manufactured Nanoparticles in Plants: Uptake, Translocation, Accumulation and Phytotoxicity”, Plant Physiology and Biochemistry, 110, 2-12, 2017.
- [62] SHAHZAD, B., MUGHAL, M.N., TANVEER, M., GUPTA, D., ABBAS, G., “Is Lithium Biologically an Important or Toxic Element to Living Organisms? An Overview”, Environmental Science and Pollution Research, 24, 103-115, 2017.
- [63] WALLACE, A., ROMNEY, E.M., CHA, J.W., CHAUDHRY, F.M., “Lithium Toxicity in Plants”, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 8(9), 773-780, 1977.
- [64] JONES, J.B., WOLF, B., MILLS, H.A., “Plant Analysis Handbook”, Micro-Macro Publishing Inc., USA, 213 p, 1991.
- [65] WANG, X., LIN, Y., LIU, D., XU, H., LIU, T., ZHAO F., “Cerium Toxicity, Uptake and Translocation in *Arabidopsis Thaliana* Seedlings”, Journal of Rare Earths, 30(6), 579-585, 2012.
- [66] ZHANG, W., EBBS, S.D., MUSANTE, C., WHITE, J.C., GAO, C., MA, X., “Uptake and Accumulation of Bulk and Nanosized Cerium Oxide Particles and Ionic Cerium by Radish (*Raphanus Sativus L.*)”, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 63(2), 382-390, 2015.
- [67] YANG, X., PAN, H., WANG, P., ZHAO, F.J., “Particle-Specific Toxicity and Bioavailability of Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>) Nanoparticles to *Arabidopsis Thaliana*”, Journal of Hazardous Materials, 322(A), 292-300, 2017.
- [68] POŠČIČ, F., MATTIELLO, A., FELLET, G., MICELI, F., MARCHIOL, L., “Effects of Cerium and Titanium Oxide Nanoparticles in Soil on the Nutrient Composition of Barley (*Hordeum vulgare L.*) Kernels”, International Journal of Environmental Research and Public Health, 13(6), 577, 1-15, 2016.
- [69] JIANG, J.J., HU, J.Z., XIE, Z.Y., CAO, Q.H., MA, D.F., HAN, Y.H., LI, Z.Y., “The Trivalent Cerium-Induced Call Death and Alteration of Ion Flux in Sweet Potato (*Ipomoea Batatas L. Lam*)”, Journal of Rare Earths, 35(12), 1273-1282, 2017.
- [70] GUI, X., RUI, M., SONG, Y., MA, Y., RUI, Y., ZHANG, P., HE, X., LI, Y., ZHANG, Z., LIU, L., “Toxicity of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles on Radish Plant (*Raphanus Sativus*)”, Environmental Science and Pollution Research, 24(15), 13775-13781, 2017.
- [71] ROSSI, L., ZHANG, W.L., SCHWAB, A.P., MA, X.M., “Uptake, Accumulation and in Plant Distribution of Coexisting Cerium Oxide Nanoparticles and Cadmium in Glycine Max (L.), Merr”, Environmental Science and Technology, 51(21), 12815-12824, 2017.
- [72] WU, H.H., TITO, N., GIRALDO, J.P., “Anionic Cerium Oxide Nanoparticles Protect Plant Photosynthesis From Abiotic Stress by Scavenging Reactive Oxygen Species”, ACS Nano, 11, 11283-11297, 2017.