



Namık Kemal Üniversitesi
Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi
Journal of Tekirdag Agricultural Faculty

An International Journal of all Subjects of Agriculture

Sahibi / Owner

Namık Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Adına
On Behalf of Namık Kemal University Agricultural Faculty

Prof.Dr. Ahmet İSTANBULLUOĞLU
Dekan / Dean

Editörler Kurulu / Editorial Board

Başkan / Editor in Chief

Prof.Dr. Selçuk ALBUT
Ziraat Fakültesi Biyosistem Mühendisliği Bölümü
Department Biosystem Engineering, Agricultural Faculty
salbut@nku.edu.tr

Üyeler / Members

Prof.Dr. M. İhsan SOYSAL	Zootekni / Animal Science
Prof.Dr. Bülent EKER	Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering
Prof.Dr. Servet VARIŞ	Bahçe Bitkileri / Horticulture
Prof.Dr. Aslı KORKUT	Peyzaj Mimarlığı / Landscape Architecture
Prof.Dr. Temel GENÇTAN	Tarla Bitkileri / Field Crops
Prof.Dr. Müjgan KIVAN	Bitki Koruma / Plant Protection
Prof.Dr. Şefik KURULTAY	Gıda Mühendisliği / Food Engineering
Prof.Dr. Aydın ADİLOĞLU	Toprak Bilimi ve Bitki Besleme / Soil Science and Plant Nutrition
Prof.Dr. Fatih KONUKCU	Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering
Prof.Dr. Sezen ARAT	Tarımsal Biyoteknoloji / Agricultural Biotechnology
Doç.Dr. Ömer AZABAĞAOĞLU	Tarım Ekonomisi / Agricultural Economics
Yrd.Doç.Dr. Devrim OSKAY	Tarımsal Biyoteknoloji / Agricultural Biotechnology
Yrd.Doç.Dr. Harun HURMA	Tarım Ekonomisi / Agricultural Economics
Yrd.Doç.Dr. M. Recai DURGUT	Biyosistem Mühendisliği / Biosystem Engineering

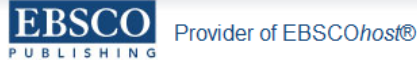
İndeksler / Indexing and abstracting



CABI tarafından full-text olarak indekslenmektedir/ Included in CABI



DOAJ tarafından full-text olarak indekslenmektedir / Included in DOAJ



EBSCO tarafından full-text olarak indekslenmektedir / Included in EBSCO



FAO AGRIS Veri Tabanında İndekslenmektedir / Indexed by FAO AGRIS Database



INDEX COPERNICUS tarafından full-text olarak indekslenmektedir / Included in INDEX COPERNICUS



TUBİTAK-ULAKBİM Tarım, Veteriner ve Biyoloji Bilimleri Veri Tabanı (TVBBVT) Tarafından taranmaktadır / Indexed by TUBİTAK-ULAKBİM Agriculture, Veterinary and Biological Sciences Database

Yazışma Adresi / Corresponding Address

Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi NKÜ Ziraat Fakültesi 59030 TEKİRDAĞ

E-mail: ziraatdergi@nku.edu.tr
Web adresi: http://jotaf.nku.edu.tr
Tel: +90 282 250 20 07

ISSN: 1302-7050

Danışmanlar Kurulu / Advisory Board

Bahçe Bitkileri / Horticulture

- Prof.Dr. Kazım ABAK** Çukurova Üniv. Ziraat Fak. Adana
Prof.Dr. Y.Sabit AĞAOĞLU Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara
Prof.Dr. Jim HANCOCK Michigan State Univ. USA
Prof.Dr. Mustafa PEKMEZCİ Akdeniz Üniv. Ziraat Fak. Antalya

Bitki Koruma / Plant Protection

- Prof.Dr. Mithat DOĞANLAR** Mustafa Kemal Üniv. Ziraat Fak. Hatay
Prof.Dr. Timur DÖKEN Adnan Menderes Üniv. Ziraat Fak. Aydın
Prof.Dr. Ivanka LECHAVA Agricultural Univ. Plovdiv-Bulgaria
Dr. Emil POCSAI Plant Protection Soil Cons. Service Velenca-Hungary

Gıda Mühendisliği / Food Engineering

- Prof.Dr. Yaşar HIŞIL** Ege Üniv. Mühendislik Fak. İzmir
Prof.Dr. Fevzi KELEŞ Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Erzurum
Prof.Dr. Atilla YETİŞEMİYEN Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara
Prof.Dr. Zhelyazko SIMOV University of Food Technologies Bulgaria

Tarımsal Biyoteknoloji / Agricultural Biotechnology

- Prof.Dr. Hakan TURHAN** Çanakkale Onsekiz Mart Üniv. Ziraat Fak. Çanakkale
Prof.Dr. Khalid Mahmood KHAWAR Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara
Prof.Dr. Mehmet KURAN Ondokuz Mayıs Üniv. Ziraat Fak. Samsun
Doç.Dr. Tuğrul GİRAY University of Puerto Rico. USA
Doç.Dr. Kemal KARABAĞ Akdeniz Üniv. Ziraat Fak. Antalya
Doç.Dr. Mehmet Ali KAYIŞ Selçuk Üniv. Ziraat Fak. Konya

Tarla Bitkileri / Field Crops

- Prof.Dr. Esvet AÇIKGÖZ** Uludağ Üniv.Ziraat Fak. Bursa
Prof.Dr. Özer KOLSARICI Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara
Dr. Nurettin TAHSİN Agric. Univ. Plovdiv Bulgaria
Prof.Dr. Murat ÖZGEN Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara
Doç. Dr. Christina YANCHEVA Agric. Univ. Plovdiv Bulgaria

Tarım Ekonomisi / Agricultural Economics

- Prof.Dr. Faruk EMEKSİZ** Çukurova Üniv. Ziraat Fak. Adana
Prof.Dr. Hasan VURAL Uludağ Üniv. Ziraat Fak. Bursa
Prof.Dr. Gamze SANER Ege Üniv. Ziraat Fak. İzmir
Dr. Alberto POMBO El Colegio de la Frontera Norte, Meksika

Tarım Makineleri / Agricultural Machinery

- Prof.Dr. Thefanis GEMTOS** Aristotle Univ. Greece
Prof.Dr. Simon BLACKMORE The Royal Vet.&Agr. Univ. Denmark
Prof.Dr. Hamdi BİLGİN Ege Üniv. Ziraat Fak. İzmir
Prof.Dr. Ali İhsan ACAR Ankara Üniv. Ziraat Fak. Ankara

Tarımsal Yapılar ve Sulama / Farm Structures and Irrigation

- Prof.Dr. Ömer ANAPALI** Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Erzurum
Prof.Dr. Christos BABAJIMOPOULOS Aristotle Univ. Greece
Dr. Arie NADLER Ministry Agr. ARO Israel

Toprak / Soil Science

- Prof.Dr. Sait GEZGİN** Selçuk Üniv. Ziraat Fak. Konya
Prof.Dr. Selim KAPUR Çukurova Üniv. Ziraat Fak. Adana
Prof.Dr. Metin TURAN Atatürk Üniv.Ziraat Fak. Erzurum
Doç. Dr. Pasquale STEDUTO FAO Water Division Italy

Zootekni / Animal Science

- Prof.Dr. Andreas GEORGIDUS** Aristotle Univ. Greece
Prof.Dr. Ignacy MISZTAL Breeding and Genetics University of Georgia USA
Prof.Dr. Kristaq KUME Center for Agricultural Technology Transfer Albania
Dr. Brian KINGHORN The Ins. of Genetics and Bioinf. Univ. of New England Australia
Prof.Dr. Ivan STANKOV Trakia Univ. Dept. Of Animal Sci. Bulgaria
Prof.Dr. Nihat ÖZEN Akdeniz Üniv. Ziraat Fak. Antalya
Prof.Dr. Jozsef RATKY Res. Ins. Animal Breed. and Nut. Hungary
Prof.Dr. Naci TÜZEMEN Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Erzurum

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

N. Tekel

- Türkiye Gap Bölgesi Koyun Yetiştiriciliğinin Bazı Yapısal ve Teknik Özellikleri**
Some of The Structural And Technical Features of Sheep Breeding in The Gap Region of Turkey 1-10

C. Yücel, M. Avcı, N. Kılıçalp , M.R. Akkaya,

- Lactobacillus Buchneri ile Silolanmış Baklagil, Buğdaygil Ve Karışımlarının Silaj Özellikleri**
The Silage Characteristics Of Legume, Grasses And Mixtures Of Siled With Lactobacillus Buchneri 11-18

E. Gökyer

- Bartın Kenti Ve Arıt Havzası Örneğinde Peyzaj Değişimi Ve Parçalılık Üzerine Bir Araştırma**
On A Research Landscape Change and Fragmentation Case Study, Bartın City and Arıt Basin 19-28

N. Koluman (Darcan), İ. Daşkiran, B. Şener

- Ekstansif Sistemde Yetiştirilen Keçilerde Sıcaklık Stresinin T4 (Tiroksin), T3 (Triiyodotironin), Kortizol Hormonları Üzerine Etkileri**
The Heat Strees Effect On T4 (Thyroxin), T3 (Triiodothyronine), Cortisol Hormones Of Goats İn Rearing Extensive Systems 29-36

C. Tölü, T. Savaş, İ. Y. Yurtman, B. H. Hakyemez, A. Gökkuş

- Buğday Hasılı Ve Doğal Mera İle Farklı Otlatma Yoğunluklarının Sağmal Keçilerin Bazı Davranış Özelliklerine Etkisi**
The Effect Of Wheat And Natural Pastures And Of Different Grazing Intensities On Some Behavioral Traits Of Lactating Goats..... 37-45

A. Sungur, H. Özcan

- DTPA ve BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemleriyle Toprak Örneklerinde Ağır Metal Analizi**
Heavy Metals Analyses in the Soil Samples through DTPA and BCR Sequential Extraction Procedures..... 46-53

P. Oğuzhan, F. Yangılar

- Gıdalarda Mikroorganizma İnaktivasyonunun Modellemesi ve Uygulaması**
Modelling And Application of The Inactivation of Microorganism 54-58

S. Adiloğlu, F. Eryılmaz Açıkgöz, Aydın Adiloğlu

- The Effect of Increasing Doses of Sulfur Application of Some Nutrient Elements, Vitamin C , Protein Contents And Biological Properties of Canola Plant (Brassica Napus L.)**
Artan Miktarlarda Kükürt Uygulamasının Kanola (*Brassica Napus* L.) Bitkisinin Bazı Besin Elementi, Vitamin C, Protein Kapsamı Ve Biyolojik Özellikleri Üzerine Etkisi 59-63

Ö. Sayı, L. Genç

- Çanakkale İli Arazi Kullanım ve Bitki Örtüsü Değişiminin Uzaktan Algılama Yardımı ile Belirlenmesi**
Determination of Land Use And Land Cover Changes in Canakkale Province Using Remote Sensing 64-73

J. M. Kıyıcı, R. Koçyiğit, N. Tüzemen

- Klasik Müziğin Siyah Alaca Sığırlarda Süt Verimi, Süt Bileşenleri ve Sağım Özelliklerine Etkisi**
Depolama Süresi ve The Effect of Classical Music on Milk Production, Milk Components And Milking Characteristics of Holstein Friesian ... 74-81

B. Öztürk, E. Küçük, O. Saraçoğlu, K. Y. Yakup Özkan

- '0900 Ziraat' Kiraz Çeşidinin Meyve Kalitesi Ve Biyokimyasal İçeriği Üzerine Büyüme Düzenleyici Maddelerin Etkisi**
Effect of Plant Growth Regulators on Fruit Quality and Biochemical Content of '0900 Ziraat' Sweet Cherry Cultivar.. 82-89

G. Ş. Aydın, B. Büyükkışık, A. Kocataş

- Farklı Azot Kaynağının (No3 Ve Nh4) Zararlı Denizel Diyatomu Thalassiosira Allenii Takano (Bacillariophyceae) Büyümesi Üzerine Etkisi**
Effects of different nitrogen (NO3 ve NH4) sources on the growth of harmful marine diatom: Thalassiosira allenii Takano (Bacillariophyceae) 90-96

S. T. Rad, Ş. Kurt, S. Polatöz

- Use of Information and Communication Technologies in Rural Mersin (Turkey); Prospects For Rural Development**
Mersin Kırsalında Sürdürülebilir Kırsal Kalkınmada Bilgi ve İletişim Teknolojilerinden Yararlanma 97-106

DTPA ve BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemleriyle Toprak Örneklerinde Ağır Metal Analizi*

A. Sungur¹

H. Özcan¹

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak ve Bitki Besleme Bölümü.

Bu çalışmada toprakta farklı fraksiyonlarda bulunan Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn miktarları Avrupa Birliği Referans Komisyonu (BCR- the European Community Bureau of Reference) tarafından geliştirilen BCR ardışık ekstraksiyon yöntemiyle belirlenmiştir. Ağır metallerin bitki tarafından alınabilir miktarları ise DTPA (diethylenetriamin pentaasetik asit) ekstraksiyon yöntemiyle tespit edilmiş ve ardışık ekstraksiyon ile bitkiler tarafından alınabilir metal miktarları arasındaki ilişkiler istatistiksel olarak irdelenmiştir. Toprak örneklerinde BCR ardışık ekstraksiyon ve DTPA yöntemiyle çözelti fazına geçen ağır metallerin belirlenmesinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda DTPA ile ekstrakte edilebilir Ni ve Co dışında kalan ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn) F1 fraksiyonu (değişebilir ve karbonatlara bağlı) ile sıkı bir şekilde ilişkili olduğu istatistiksel olarak tespit edilmiştir. Bu ilişkinin kısa vadede ağır metal davranışı ve bitki tarafından alınabilir miktarlarının yorumlanmasında önemli bilgiler sağlayabileceği belirlenmiştir. Diğer yandan F2 (Fe-Mn oksitlere bağlı) ve F3 (organik madde ve sülfürlere bağlı) fraksiyonlarında bağlanan metal miktarı ile DTPA ile ekstrakte edilebilir metal miktarı arasında istatistiksel ilişkiler tespit edilmiş ve bu ilişkilerin uzun vadede ağır metaller ile ilgili biyo-alınabilirliği hakkında bilgi verebileceği düşünülmüştür.

Anahtar kelimeler: Toprak, DTPA, BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi, ağır metal.

*Bu çalışma "Ardışık ekstraksiyon yöntemiyle Ergene Havzasından alınan toprak örneklerinde metal analizi" adlı doktora tezinden üretilmiştir.

Heavy Metals Analyses in the Soil Samples through DTPA and BCR Sequential Extraction Procedures

In this study, the different fractions of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in the soil samples have been determined by means of BCR sequential extraction method which was developed by the European Bureau of Reference. The amounts of heavy metals which are taken by plants have been determined through DTPA (diethylene triamine pentaacetic acid) extraction method and the relationship between sequential extraction method and amounts of heavy metal taken by plants have been statistically analyzed. Flame atomic absorption spectrometry (FAAS) has been employed to find out heavy metals extracted through BCR sequential extraction and DTPA method. In this study, it has been statistically found out that there is a strong relationship between heavy metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn) except for Ni and Co which can be extracted through DTPA and F1 fraction (exchangeable and carbonate-bound). It has also been seen that this relationship can provide significant information while interpreting heavy metal behaviors and available amounts. Besides, it has been observed that there is a statistical relationship between metal amount bound in F2 (Fe-Mn oxides bound) and F3 (organic matter and sulphure bound) fractions and metal amounts extractable through DTPA. It has also been seen that these relationships can provide information for heavy metals about their bioavailability in the long term.

Keywords: Soil, DTPA, BCR sequential extraction procedure, heavy metal.

Giriş

Ağır metallerin toplam miktarlarının belirlenmesi ağır metal birikimi hakkında bilgi sağlar. Bununla birlikte toprakta bulunan toplam ağır metal içeriği bitki tarafından alınabilir ve hareketli miktarını göstermez. Dolayısıyla ağır metallerin bitkilerce alınabilir miktarlarının veya hareketli miktarlarının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle ölçülmesi özellikle çevre kirliliği ve metallerin toksik

etkilerini belirlemek için daha fazla önem taşımaktadır (Zhang ve ark, 2010).

Geçtiğimiz yıllar boyunca topraktan ağır metal ekstrakte etmek için geliştirilen ve değiştirilen ekstraksiyon yöntemleri iki grup altında değerlendirilmektedir. Bunlar; tek basamaklı ekstraksiyon yöntemleri ve ardışık ekstraksiyon

yöntemleridir (Rauret, 1998; Rao ve ark., 2008; Zimmerman ve Weindorf, 2010).

Tek basamaklı ekstraksiyon yöntemlerinde bir ekstrakt maddesi bir örneğe uygulanarak gerçekleştirilir. Böylece ekstrakte edilen çözültedeki elementlerin tayin edilmesiyle spesifik toprak fazına bağlı olan metallerin miktarları belirlenir. Toprak biliminde tek basamaklı ekstraksiyon yöntemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemler daha çok analizi yapılan elementin topraktan ekstrakte edilen miktarı ile bitki tarafından alınan miktarı arasındaki ilişki için tasarlanmıştır. Bu yaklaşım, makro ve mikro bitki besin elementlerinin tarımsal açıdan eksikliği ve fazlalığını belirlenmesinde, genel gübreleme ve bitki yetiştirme çalışmalarında, ürün verim ve kalitesi çalışmalarında ve topraklarda element durumu belirleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Ancak bunlar çok az bir derecede ağır metaller gibi kirletici element olarak kabul edilen element çalışmaları için kullanılmaktadır (Rauret, 1998).

Ardışık ekstraksiyon yöntemlerinde birçok farklı çözücü aynı örnek üzerine ardışık olarak uygulanarak her basamakta ayrı çözültüler elde edilir. Ağır metaller toprakta farklı kimyasal form veya şekilde bağlanmış olabilir. Bu anlamda toprakta ağır metaller genelde organik madde ve mineral yüzeylerde adsorbe edilirler (Wang ve ark., 2010). Kirletilmemiş topraklarda ağır metaller çoğunlukla silikat ve birincil minerallere bağlı şekliyle hareketsiz halde bulunur. Kirletilmiş alanlarda ise ağır metaller genellikle daha hareketli ve diğer toprak fazlarına bağlı şekillerde bulunurlar (Rauret, 1998). Dolayısıyla ardışık ekstraksiyonlar toprakta farklı fraksiyonlarda bağlanmış olarak tanımlanan ağır metallerin seçici ekstraksiyonları için tasarlanmıştır (Pueyo ve ark., 2003).

Farklı ardışık ekstraksiyon yöntemleri ile belirlenen sonuçların sağlıklı bir şekilde karşılaştırılması amacı ile Avrupa Birliği Referans Madde Komisyonu (BCR- the European Community Bureau of Reference) tarafından standart bir ardışık ekstraksiyon yöntemi hazırlandı ve kullanılmaya başlandı (Usero ve ark. 1998; Rauret ve ark., 1999; Kartal ve ark., 2006; Tokaloğlu ve Kartal, 2006). Yeni adı SM&T (the Standarts Measurements and Testing Progrme) olan BCR yönteminde ağır metal fraksiyonları sırasıyla; değiştirilebilir ve karbonatlara bağlı, indirgenbilir (Fe-Mn oksitlere bağlı), yükseltgenbilir (organik madde ve sülfürlere

bağlı) olarak üç basamakta değerlendirilmektedir. Dördüncü basamak olarak ekstrakte edilmeyen kalıntı kısmın kuvvetli asit karışımlarında çözünebilir minerallere bağlı metalleri içermektedir.

Bu çalışmada; toprakta farklı fraksiyonlarda bulunan Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn miktarlarının BCR ardışık ekstraksiyon yöntemiyle, bitki tarafından alınabilir miktarlarının DTPA yöntemiyle belirlenmesi ve böylece ardışık ekstraksiyon ile bitkiler tarafından alınabilir metal miktarları arasındaki ilişkinin ortaya konması amaçlanmıştır.

Materyal Ve Yöntem

Toprak Örneklerin Alınması ve Hazırlanması

Çalışmada toprak örnekleme, Muratlı-Çorlu (Tekirdağ) ilçeleri arasında kalan Ergene Çayı çevresinde yapılmıştır. Toplam 40 noktada yüzey toprağından (0-20cm derinlikte) örnekler alınmıştır. Toprak örnekleri alınırken metal olmayan aletler kullanılmıştır. Toprak örnekleri plastik torbalara aktarılmış ve laboratuara güvenli bir şekilde getirilmiştir.

Laboratuara getirilen toprak örnekleri plastik kaplar içerisinde havada kurutulmak üzere, havadar ve tozdan uzak bir şekilde kurumaya bırakılmıştır. Tüm element analizleri için toprak örneğini temsil edecek miktarda 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örnekleri önce havada agregatların daha küçük parçalara ayrılması sağlanmış ve daha sonra yaklaşık 0,05 mm'lik plastik elekten geçirilerek elementel analizlerde kullanmak üzere ekstraksiyon işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Tek Basamaklı Ekstraksiyon Yöntemi Olarak DTPA

Toprak örnekleri için tek basamaklı ekstraksiyonlardan bitkilerce alınabilir formu belirmemede kullanılan yöntemlerden DTPA (Dietilen triamin pentaasetik asit) ekstraksiyonu kullanılmıştır. 10 gram örnek 0,01 hassasiyetindeki terazi ile tartılmış ve 250 mL'lik erlenmayere aktarılmıştır. Örneğin üzerine 20 mL DTPA çözeltisi eklenmiş ve 180 rpm'de 2 saat laboratuvar sıcaklığında çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden sonra örnekler Watman-42 filtre kağıdı ile süzülerek okumaya hazır hale getirilmiştir.

BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi

Temeli Tessier ve ark. (1979)'nın oluşturduğu ve şimdiki adı Avrupa Standart, Ölçüm ve Test Programı Komisyonu (the Standards, Measurements and Testing Programme of the European Commission) olan komisyon tarafından geliştirilen dört basamaklı ardışık ekstraksiyon yöntemi (bilinen adıyla; BCR - the European Community Bureau of Reference)'ün ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır

Basamak 1 (F1) / değişebilir fraksiyon (su ve asitte çözünebilir, karbonatlara bağlı)

Tüm örnekler 105 °C ayarlı etüvde 2 saat bekletilmiştir. Daha sonra bu toprak örneklerinden 1,00 gram tartılmış ve toprak numunesine 40 mL asetik asit çözeltisi (0,11 M) eklenmiştir. Örnekler laboratuvar sıcaklığında otomatik çalkalayıcı ile 200 rpm'de 16 saat çalkalanmıştır. Çalkalama işleminden hemen sonra örneklerde katı fazı sıvı fazdan ayırmak için 4000 rpm'de 20 dakikaya ayarlı santrifüj cihazı kullanılmıştır. 20 dakika santrifüjlenen örnekler Watman-42 filtre kağıdı ile süzümüştür.

Basamak 2 (F2) / indirgenebilir fraksiyon (Fe-Mn oksitlere bağlı)

Birinci basamaktan elde edilen santrifüj tüplerindeki katı kısmın üzerine 40 mL hidroksilamin hidroklorür çözeltisi (0,5 M) eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi birinci basamakta olduğu gibi yapılmıştır.

Basamak 3 (F3) / oksitlenebilir fraksiyon (organik madde ve sülfütlere bağlı)

İkinci basamaktan elde edilen katı faz üzerine iki kez, 10 mL hidrojen peroksit çözeltisi (8,8 M) eklenmiş, 85 °C'de yaklaşık 1-1,5 saat süre ile numunedeki sıvı kısım kuruluğa yakın bir şekilde uçurulmuştur. Örnekler soğuduktan sonra üzerine pH değeri 2'e ayarlanmış 50 mL amonyum asetat çözeltisi (1 M) eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi ilk iki basamaktaki gibi yapılmıştır.

Basamak 4 (R veya F4) / kalıntı fraksiyon (mineral yapıya bağlı)

Üçüncü basamaktan kalan katı faz 100 mL kapasiteli beherlere aktarılmış ve iki kez 15 mL kral suyu çözeltisi ile ısıtıcı tablada kaynama olmadan kuruluğa kadar çözünürleştirilmiştir. Daha sonra Watman-42 filtre kağıdı ile 50 mL kapasiteli saklama kaplarına süzülerek son hacim 50 mL olacak şekilde 2 M HNO₃ içerisine alınmıştır.

BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi ve FAAS İçin Doğruluk Testi

Ardışık ekstraksiyon yönteminde doğruluk testi için BCR-701 sertifikalı referans madde (SRM) kullanılmıştır. Toprak ve sediment örneklerine uygulanan tüm işlemler aynı şekilde BCR-701 sertifikalı referans maddesine de uygulanmış ve bulunan değerler ile sertifikada yer alan değerler karşılaştırılmıştır.

Çalışmamızda kullanılan FAAS (Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi) cihazının çalışma performansı sertifikalı referans madde (SRM) olan AgroMAT ile yapılmıştır. Referans standart madde, üretici firma tarafından önerilen EPA 3050b yaş yakma metoduna göre hazırlanmıştır (EPA, 2012). Hazırlanan numuneler FAAS kullanılarak sertifikalı referans maddenin metal içerikleri ölçülmüş ve sertifikada bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır.

İstatistiksel Analiz

BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile tek basamaklı DTPA ekstraksiyon yöntemli arasındaki ilişkileri belirlemek amacıyla verilere Pearson korelasyonu uygulanmıştır. İstatistiksel analizlerde SPSS 10 programı kullanılmıştır.

Bulgular Ve Tartışma

Bu çalışma kapsamında FAAS cihazının doğruluk testi için kullanılan AgroMAT ve sıralı ekstraksiyon yönteminin doğruluk testi için kullanılan BCR-701 standart referans maddelerin sertifika değerleri ile elde edilen değerlerin uyumlu olduğu ve sonuçların tatmin edici olduğu Çizelge 1 ve Çizelge 2'de görülmüştür.

Çizelge 1. AgroMAT standart referans maddesinde ağır metallerin FAAS ile ölçülen değerleri, n=3

Table 1. The values of heavy metals in AgroMAT standard reference material measured through FAAS, n=3

Element Element	Sertifika değeri (ppm) Certificate Values(ppm)	Sertifika kabul edilir aralık (ppm) Accepted range (ppm)	FAAS okuması (ppm) FAAS measurement (ppm)
Cd	1,2	0,73 - 1,60	0,9 ±0,2
Co	5,2	3,53 - 6,76	4,7 ±0,4
Cr	34,7	26,3 - 43,1	39,9 ±2,8
Cu	245,0	176 - 313	283,8 ±12,9
Fe	16939	13162 - 20716	14768 ±146,4
Mn	629,0	468 - 791	665,3 ±15,8
Ni	29,5	20,7 - 38,2	32,7 ±4,2
Pb	30,2	20,2 - 40,2	25,2 ±2,8
Zn	224,0	168 - 280	236,8 ±14,3

Özellikle ardışık ekstraksiyonların kullanımı arttıkça yöntem validasyonu için referans maddeler kullanılmaya başlanmıştır. BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile yapılan çalışmaların validasyonu için BCR-701 standart referans maddesinin bu yöntem için uygun olduğu bildirilmiştir (Pueyo ve ark., 2001). Ayrıca bu çalışma kapsamında BCR-701 standart referans maddesinin elde edilen geri kazanımların; Zemberyova ve ark., (2006), Kubova ve ark. (2008), Arain ve ark. (2008), Oyeyiola ve ark., (2011), Dünder ve ark. (2012)'nin yaptıkları çalışmalar ile uyum içinde olduğu görülmüştür.

BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile tek basamaklı DTPA ekstraksiyon yöntemli arasındaki ilişkileri belirlemek amacıyla, verilere Pearson korelasyonu uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de sunulmuştur.

Toprak örneklerine uygulanan BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile elde edilen farklı fraksiyonlarda bulunan ağır metallerin ortalama miktarları yüzde olarak Şekil 1'de verilmiştir. Benzer şekilde toprak örneklerine ait tüme yakın toplam metal içerikleri ile DTPA ile ekstrakte olan metal miktarlarının yüzde oranı hesaplanmış ve Şekil 2'de sunulmuştur.

Ni ve Co dışında akalan ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb ve Zn) DTPA ile ekstrakte edilebilir kısmının F1 (değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyon) ile sıkı bir şekilde ilişkili ($p < 0,01$) olduğu göze çarpmıştır. Benzer biçimde Şekil 1 ve 2 incelendiğinde DTPA ile ekstrakte edilebilir ağır metallerin F1 ile paralellik gösterdiği görülmüştür (Çizelge 3). Ayrıca DTPA ile ekstrakte edilebilir Cr ve Mn miktarı ile sadece F1'de bulunan miktarları arasında anlamlı bir ilişki bulunmuş, diğer fraksiyonlardaki miktarlarla istatistiksel olarak anlamlı bir ilişki bulunamamıştır.

DTPA ile ekstrakte edilebilir ağır metal miktarı ile indirgenebilir fraksiyonda (F2) bulunan metal miktarları arasındaki ilişkiler incelendiğinde; Cd, Co, Fe ve Zn elementleri için istatistiksel anlamda önemli bir ilişki bulunmuştur. Benzer şekilde DTPA ile ekstrakte edilebilir metal miktarı ile BCR'de oksitlenebilir fraksiyon olan F3 arasındaki ilişkilere bakıldığında; Cd, Cu, Fe, Pb ve Zn elementleri için önemli lineer bir korelasyon tespit edilmiştir. Diğer yandan F3 ile ilişkili olan DTPA ile ekstrakte edilen ağır metallerin (Cd, Cu, Fe, Pb ve Zn) aynı şekilde hareketli kısım (F1+2+3) ile önemli doğrusal bir korelasyon gösterdiği tespit edilmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 2. BCR-701 sertifikalı referans maddesinin sertifika değerleri ve bu çalışmada bulunan değerler ile geri kazanımlar, n=3

Table 2. Certificate Values of BCR-701-numbered certificate reference material, and values and recoveries in this study, n=3

Fraksiyon <i>Fraction</i>	Element <i>Element</i>	Sertifika Değeri (ppm) <i>Certificate Values(ppm)</i>	Bulunan (ppm) <i>Values in this study (ppm)</i>	Geri Kazanım (%) <i>Recovery (%)</i>
F1	Cd	7,34	7,08 ±0,55	96,5
	Cr	2,26	2,24 ±0,28	99,1
	Cu	49,3	51,96 ±2,41	105,4
	Ni	15,4	14,96 ±1,33	97,1
	Pb	3,18	3,02 ±0,45	95,0
	Zn	205	197,32 ±9,64	96,3
F2	Cd	3,77	3,62 ±0,42	96,0
	Cr	45,7	46,39 ± 4,50	101,5
	Cu	124	125,86 ±6,22	101,5
	Ni	26,6	26,27 ±2,40	98,8
	Pb	126	124,43 ±5,10	98,8
	Zn	114	108,65 ±7,30	95,3
F3	Cd	0,27	0,24 ±0,09	88,9
	Cr	143	138,74 ±8,04	97,0
	Cu	55,2	58,81 ±4,20	106,5
	Ni	15,3	15,88 ±1,80	103,8
	Pb	9,3	8,93 ±2,40	96,0
	Zn	45,7	43,46 ±5,6	95,1

Çizelge 3 incelendiğinde toprak örneklerinin toplam (F1+F2+F3+R) Cd, Pb ve Zn içeriği ile DTPA ile ekstrakte edilebilir miktarları arasındaki ilişki istatistiksel olarak pozitif yönde önemli bulunmuştur. Bununla birlikte bitki tarafından alınabilir (DTPA-metal) Cd, Pb ve Zn miktarının toplam miktarları ile ilişkili olduğu ancak Co, Cr, Cu, Fe, Mn ve Ni'nin DTPA ile ekstrakte edilebilir kısmının toplam konsantrasyonlarına bağlı olmadığı görülmüştür. Ayrıca DTPA ile ekstrakte

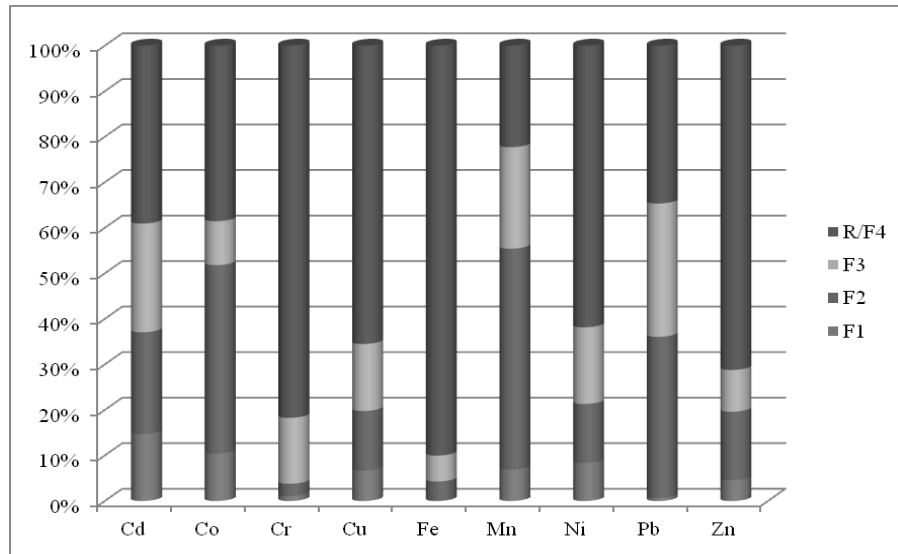
edilebilir Cd, Pb ve Zn'nun bütün fraksiyonlarla ilişkili olduğu, dolayısıyla bu ağır metallerin hem hareketli hem de toplam miktarları ile DTPA-metal miktarının ilişkili olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde Cappuyns ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada Cd, Cu, Pb ve Zn'nun EDTA ile ekstrakte edilebilir miktarı ile toplam miktarları arasında ki ilişkilerin önemli olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 3. BCR ardışık ve DTPA tek basamaklı ekstraksiyon yöntemiyle ekstrakte edilen ağır metallerin korelasyon sonuçları (N=40)

Table 3. Correlation results of heavy metals extracted through BCR sequential and DTPA single extraction method (N=40)

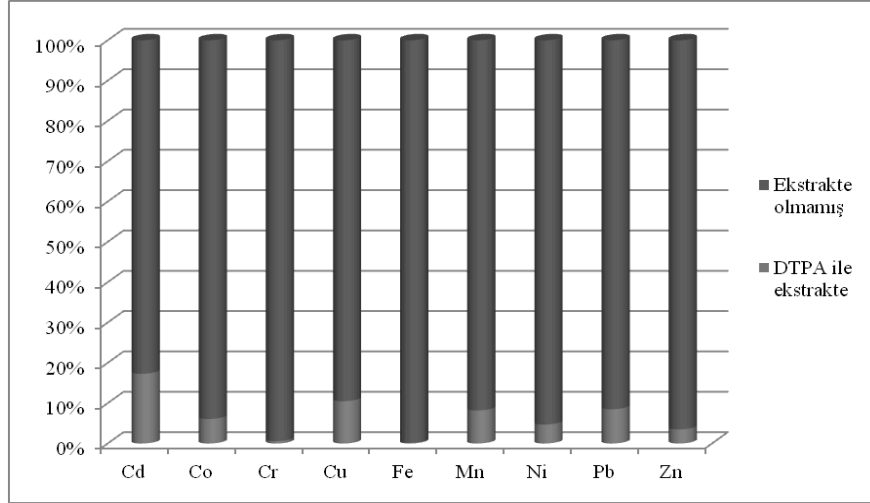
DTPA Ekstraksiyonu		BCR Ardışık Ekstraksiyonu (Fraksiyonlar) BCR Sequential Extraction (Fraction)				
DTPA Extrcation		F1	F2	F3	F(1+2+3)	Σ^*
DTPA-Cd	R^2	0.64	0.70	0.46	0.67	0.67
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DTPA-Co	R^2	-	0.33	-	-	-
	p	-	<0.05	-	-	-
DTPA-Cr	R^2	0.57	-	-	-	-
	p	<0.01	-	-	-	-
DTPA-Cu	R^2	0.46	-	0.61	0.58	-
	p	<0.01	-	<0.01	<0.01	-
DTPA-Fe	R^2	0.78	0.67	0.45	0.59	-
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
DTPA-Mn	R^2	0.75	-	-	-	-
	p	<0.01	-	-	-	-
DTPA-Ni	R^2	-	-	-	-	-
	p	-	-	-	-	-
DTPA-Pb	R^2	0.42	-	0.71	0.63	0.69
	p	<0.01	-	<0.01	<0.01	<0.01
DTPA-Zn	R^2	0.63	0.53	0.57	0.69	0.37
	p	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.05

*: F(1+2+3+4)



Şekil 1. Toprak örneklerinde ağır metallerin BCR ardışık ekstraksiyon basamaklarındaki dağılımı (%)

Figure 1. Distribution (%) of heavy metals in the soil samples on BCR sequential extraction steps



Şekil 2. Toprak örneklerinde DTPA ile ekstrakte edilebilir ağır metallerin dağılımları (%).

Figure 2. Distribution (%) of heavy metals which extractable through DTPA.

Ardışık ekstraksiyon ile elde edilen farklı formlarda bağlanmış olan ağır metallerin farklı hareketlilik ve biyo-yararlılık düzeylerini sunduğu bilinmektedir. Dolayısıyla Çizelge 3’de sunulan bütün fraksiyonlar göz önüne alındığında DTPA ile ekstrakte edilebilen ağır metallerin miktarı ile değişebilir ve karbonatlara bağlı (F1) bulunan metal miktarı arasında önemli ilişkiler bulunmuş ve bu uyumlu ilişkinin kısa vadede o ağır metalin biyo-alınabilirliği hakkında önemli bilgiler verdiği düşünülmüştür. Ayrıca F1’de bulunan ağır metal miktarlarının, oldukça hareketli olmasından dolayı özellikle çevreye olan olası zararlı etkilerinin bir göstergesi olabileceği de bildirilmiştir (Usero ve ark., 1998).

Diğer yandan F2 ve F3’te bağlanan metal miktarı ile DTPA ile ekstrakte edilebilir metal miktarı arasındaki ilişkilerin ise uzun vadede o ağır metalle ilgili biyolojik alınabilirliği hakkında bilgi verebileceği düşünülmüştür. Benzer şekilde tek ve ardışık ekstraksiyon yöntemlerinin kullanımı hem kısa hem de uzun vadede ağır metallerin hareketlilik ve biyolojik alınımı için yararlı bilgiler sağlayabildiği Bakircioğlu ve ark. (2011) tarafından da rapor edilmiştir.

Sonuç

Yapılan istatistiksel analizlerde Ni ve Co dışında akan ağır metallerin (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb ve

Zn) DTPA ile ekstrakte edilebilir kısmının F1 (değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyon) ile sıkı bir şekilde ilişkili ($p < 0,01$) olduğu görülmüştür. Bu uyumlu ilişkinin kısa vadede o ağır metalin biyo-alınabilirliği hakkında önemli bilgiler verdiği, diğer yandan F2 ve F3’te bağlanan metal miktarı ile DTPA ile ekstrakte edilebilir metal miktarı arasındaki ilişkilerin ise uzun vadede o ağır metalle ilgili biyo-alınabilirliği hakkında bilgi verebileceği düşünülmüştür.

Ağır metallerin tek (DTPA) ve ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemlerinin farklı formlarda bağlanmış metal fraksiyonları ile istatistiksel olarak farklı ilişkiler sergilediği belirlenmiştir. Dolayısıyla her iki ekstraksiyon yönteminin birlikte değerlendirilmesinin metallerin bağlanma durumu ve buna bağlı olarak gerek kısa gerekse uzun vadede ağır metallerin biyolojik olarak topraktan kaldırılması hakkında önemli bilgiler vereceği ve ayrımlı yorumlama olanağı sağlayacağı düşünülmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenen, 2011/049 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- Arain, M.B., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A., 2008. Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake. *Journal of Hazardous Materials*. 160: 235-239.
- Bakircioğlu, D., Kurtulus, Y.B., Ibar, H., 2011. Comparison of extraction procedures for assessing soil metal bioavailability of to wheat grains. *Clean - Soil, Air, Water*, 39 (8): 728-734.
- Cappuyns, V., Swennen, R., Verhulst, J., 2006. Assessment of Heavy Metal Mobility in Dredged Sediments: Porewater Analysis, Single and Sequential Extractions. *Soil & Sediment Contamination* 15: 169–186.
- Dündar, M.S., Altundağ, H., Eyüpoğlu, V., Keskin, S.C., Tütünoğlu, C., 2012. Determination of heavy metals in lower Sakarya river sediments using a BCR-sequential extraction procedure. *Environ Monit Assess*. 184: 33 – 41.
- EPA, 2012. *Acid digestion of sediments, sludges, and soils (Method 3050b)*. Nisan 2012. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>.
- Kartal, Ş., Aydın, Z., Tokaloğlu, Ş., 2006. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials*. 132: 80-89.
- Kubova, J., Matus, P., Bujdos, M., Hagarova, I., Medved, J., 2008. Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*, 75: 1110-1122.
- Oyeyiola, A.O., Olayinka, K.O., Alo, B.I., 2011. Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments. *Environ Monit Assess*. 172: 319-327.
- Pueyo, M., Rauret, G., Lück, D., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, Ph., Lopez-Sanchez, J.F., 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit*. 3: 243-250.
- Pueyo, M., Sastre, J., Hernandez, E., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., 2003. Prediction of Trace Element Mobility in Contaminated Soils by Sequential Extraction. *J. Environ. Qual*. 32: 2054-2066.
- Rao, C.R.M., Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J.F., 2008. A Review of the Different Methods Applied in Environmental Geochemistry For Single and Sequential Extraction of Trace Elements in Soils and Related Materials. *Water Air Soil Pollut* 189: 291-333.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46: 449-455.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C.M., Ure, A.M., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *Journal of Environmental Monitoring*, 1: 57-61.
- Tokaloğlu, Ş., Kartal, Ş., 2006. Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey). *Atmospheric Environment*, 40: 2797-2805.
- Usero, J., Gamero, M., Morillo, J., Gracia, I., 1998. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environment International*, 24 (4): 487-496.
- Wang, S., Jia, Y., Wang, S., Wang, X., Wang, H., Zhao, Z., Liu, B., 2010. Fractionation of heavy metals in shallow marine sediments from Jinzhou Bay, China. *Journal of Environmental Sciences*, 22(1): 23-31.
- Zemberyova, M., Bartekova, J., Hagarova, I., 2006. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*, 70: 973-978.
- Zhang, M.K., Liu, Z.Y., Wang, H., 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41: 820-831.
- Zimmerman, A.J., Weindorf, D.C., 2010. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*. Article ID 387803: 1-7.