
ATIKSULARIN SULAMADA KULLANIMI: TOPRAK VE ÜRÜNDE KALICI ORGANİK KİRLETİCİLER

*Mehmet Emin AYDIN **

*Senar AYDIN **

*Fatma BEDÜK **

*Arzu TEKİNAY **

Özet: Tarımsal sulamada kullanılan arıtılmış veya arıtılmamış atıksular pek çok kalıcı organik kirletici içerebilmektedir. Bu kirleticiler uzun süre sulama sonucunda toprak ortamında birikebilmekte, yetiştirilen ürüne bulaşabilmekte ve besin zinciriyle taşınarak insan sağlığını, toprak flora ve faunasındaki biyolojik faaliyetleri olumsuz şekilde etkileyebilmektedir. Konya kentsel atıksuları 2010 yılına kadar hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın Ana Tahliye Kanalı ile Tuz Gölü'ne uzaklaştırılmıştır. Kurak dönemlerde Ana Tahliye Kanalı boyunca bu sular gıda ürünleri yetiştirilen tarımsal alanların sulanması amaçlı kullanılmıştır. Bu çalışmada kentsel atıksular ile sulanan tarım topraklarında ve bölgede yetiştirilen buğday ürünlerinde kalıcı organik kirleticilerden poliklorlu bifenil (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) ve poliaromatik hidrokarbon (PAH) (naphthalene, acenaphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene) bileşiklerinin kalıntı miktarları belirlenmiştir. Konya topraklarının yüksek alkali özelliğe ve killi yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Toprağın bu özellikleri kirleticilerin mobilitesini azaltarak zirai üretim yapılan üst katmanda birikmesine neden olmaktadır. Öte yandan, PCB ve PAH bileşiklerinin kuyu suyu ile sulanmış referans toprak örneklerinde tespit edilen miktarlarının atıksular ile sulanan zirai alanlardaki toprak örneklerinden daha yüksek veya yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum değerlendirilen sahada atıksu dışında PCB ve PAH kirletici kaynaklarının bulunduğunu ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Atıksuyla sulama, poliklorlu bifeniller (PCB'ler), poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), toprak, buğday, kalıntı.

Wastewater Irrigation: Persistent Organic Pollutants in Soil and Product

Abstract: Treated or untreated wastewaters, used for irrigation purpose, contain various persistent organic pollutants. The long use of these waters for irrigation purpose results in deposition of the pollutants in soil, contaminates products and has adverse health effect on the human through food chain, and biologic activity of flora and fauna. The wastewaters of Konya were conveyed to the Salt Lake through the main drainage channel without any treatment until 2010. During the arid period, the wastewater in the main drainage channel was used for irrigation and the products were cultivated. In this work, persistent organic pollutants i.e., polychlorinated biphenyls (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) and polycyclic aromatic hydrocarbons (naphthalene, acenaphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene) are determined in wastewater irrigated agricultural soil samples and the wheat samples cultivated in the region. High alkaline properties and clay

* Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 42060, Konya.

İletişim Yazarı: F. Bedük (fabeduk@konya.edu.tr)

structure of Konya soil were determined. These properties of soil result in the accumulation of contaminants in top soil layer used for agricultural production. On the other hand, PCB and PAH compounds were determined in comparable concentrations in well water irrigated reference soils with wastewater irrigated soils. PCB and PAH sources other than wastewater irrigation was evidenced for the study field.

Keywords: Wastewater irrigation, polychlorinated biphenyls (PCBs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), soil, wheat, contamination.

1. GİRİŞ

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerin sürdürülmesi için su ihtiyacının artması, küresel ısınma sonucunda yağış miktarındaki azalma ve mevcut su kaynaklarının hızla kirlenmesi su talebinin yeterince karşılanamaması problemi olarak karşımıza çıkmaktadır. Kent nüfusunun dünya nüfusu içerisindeki payı artmakta, küçük yerleşim yerleri gerekli olan su ihtiyacını lokal olarak temin edebilirken, büyük şehirlerin su ihtiyacı geniş drenaj alanları ve akiferlerden temin edilmektedir. Bu sebeplerden dolayı iyi kalitedeki sular evsel ihtiyaçlar için kullanılırken daha düşük kaliteli suların ise sulama amaçlı kullanımı tercih edilmektedir. Özellikle kurak ve yarı-kurak bölgelerde, su kaynaklarının büyük bir kısmının tüketildiği tarımsal alanlarda, atıksuların sulama amaçlı kullanımı su kaynaklarının sürdürülebilirliği için bir çözüm olarak ele alınmaktadır. Atıksuyun tarımsal verim üzerinde kısa vadede oluşturduğu olumlu etkisine rağmen bitki ve ürün kalitesi üzerindeki olumsuz etkisi ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır (Ismail ve diğ., 2014; Li ve diğ., 2012). Atıksu, bileşiminde ürün yetiştirilmesinde faydalı organik madde ve mineral elementler içerirken aynı zamanda toksik maddeler ve kalıcı organik kirleticiler de içermektedir. Atıksuların sulama amaçlı kullanımı sonucu toprakların ağır metal ve toksik organik bileşikler ile kirliliği pek çok ülke için önemli bir problemdir. Ülkemizde yasal veya yasal olmayan şekilde artırlmış veya arıtılmamış atıksular tarımsal amaçlı kullanılmakta ancak insan ve çevre sağlığı üzerine olabilecek etkileri konusunda sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Literatür çalışmaları incelendiğinde, insanların toksik kirleticilere maruz kalma yollarının en önemlilerinden birisi bu kirleticiler ile kirlenmiş toprakta yetişen ürünlerin tüketilmesi olduğu görülmektedir (Khan ve diğ., 2014).

Ülkemizde uygulanan yönetmeliklerde tarım ürünlerinin yetiştirildiği topraklarda ve sulama suyunda ağır metaller ve sınırlı sayıda kalıcı organik kirleticiler için limit değerler tanımlanmıştır (Türk Gıda Kodeksi, 2011). Ancak atıksuyun bileşiminde evsel ve endüstriyel deşarjlardan gelen endokrin bozucular, ilaç kalıntıları gibi pek çok organik ve inorganik kirletici bulunmakta, bu kirleticiler için atıksuyun yeniden kullanımı ile ilgili yönetmeliklerde limit değerler yer almamaktadır.

Zirai ürünlerin kontaminasyonu; sulama suyunun üründe oluşturacağı fiziksel kontaminasyon, topraktan kökler vasıtasıyla kimyasal içeriğin alınması ve üründe birikimi şeklinde olabilmektedir. Kimyasal kirleticiler ayrıca sulama ve yer altı suyu beslemesi gibi uygulamalar sonucu zemine süzülerek yer altı suyunu kirletebilmektedir (Toze, 2006; Weber ve diğ., 2006).

Atıksuların içeriğinde bulunan pek çok kirletici arasında incelenmesi gereken en önemli gruplardan ikisi poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ve poliaromatik hidrokarbonlardır (PAH'lar). Çünkü PCB ve PAH bileşikleri çevre ortamlarında kalıcı olan ve toprakta kolaylıkla adsorplanabilen organik kirleticilerdir. Ayrıca bu gruplar toksik özellikte olup, çevre ortamlarında mutajen ve kanserojen yan ürünlere de dönüşebilmektedirler (Tehrani ve Van Aken., 2014). Stokholm sözleşmesi (2001) çerçevesinde bazı PCB bileşikleri insan sağlığı ve çevre kalitesini ciddi olarak tehdit eden kalıcı organik kirleticiler sınıfına dahil edilmiştir. Bu sebeple bu bileşiklerin çevre ortamlarında bulunmaları ile ilgili özellikle besin zincirinde birikebilme potansiyelleri göz önüne alındığında ciddi endişeler ortaya çıkmaktadır. Besin zinciri kontaminasyonu insan vücuduna bu toksik bileşiklerin girmesi için en önemli yollardan birisi olup, sulamada kullanılan atıksular ile kirlenen toprakların ve gıdaların kalıntı organik kirlilik miktarlarının belirlenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

PCB bileşikleri transformatörler ve kondansatörler için soğutucu ve yalıtım sıvısı olarak, elektrik kablolarının ve elektronik ekipmanların esnek PVC kaplamalarında dengeleyici katkı maddesi olarak, pestisitlerin katkı maddesi, kesme yağlarında, alev geciktiricilerde, hidrolik sıvılarında, contalarda, yapıştırıcılarda, ağaç cilalarında, boyalarda, toz alma maddelerinde ve karbonsuz kopya kâğıtlarında kullanılmaktadır. PCB'ler, atık veya halen kullanılmakta olan ekipmanlardan doğaya sızılmaktadırlar. En önemli özellikleri doğada kolay bozunmadığından kalıcı olmalarıdır. Doğada en çok biriktiği toprak ve sedimentte yarılanma süreleri ortalama 57 yıldır. PCB'lerin 1930-1993 yılları arasında toplam 1,3 milyon ton üretildikleri ve bu miktarın büyük bir kısmının da doğada, özellikle de toprak ve sedimentte biriktiği bilinmektedir. Kirlenmiş bölgelerde, PCB'lerin su yerine toprak veya havayı tercih etmesinden dolayı etkileşim devam etmekte ve PCB'ler doğada taşınarak tehlike oluşturmaya devam etmektedirler. PCB bileşikleri hava yoluyla uzun mesafelere taşınabilmekte ve ıslak ve kuru çökme olayları ile çevre ortamlarına ulaşabilmektedirler (Pereira, 2004).

PAH bileşiklerinin önemli kaynağı endüstriyel prosesler (alüminyum üretimi, kömür gazlaştırma, kok üretimi, demir ve çelik maden işleme), araç emisyonları, fosil yakıtlar, kok ve odun gibi organik materyallerin eksik yanması ve evsel yakıt tüketimidir. Diğer kaynakları orman yangınları, açık tarımsal alan yangınları, volkanik patlamalar, asfalt yapımı, ağaç işleme ve karbonizasyon gibi doğal proseslerdir (Sergio, 2013).

Çin'de biyolojik evsel atıksu arıtma tesisinden çıkan evsel ve endüstriyel atıksular tarımsal sulama amaçlı kullanılmaktadır. Bu sular ile sulamanın topraktaki kalıcı organik kirletici miktarı üzerine etkisini belirlemek için temiz sular ile sulanan ve arıtılmış atıksular ile sulanan topraklardan alınan örneklerde PAH analizleri gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları arıtılmış atıksu ile yapılan sulamanın topraktaki PAH birikimini artırdığı ve topraktaki PAH değerlerinin toprak kalite standartları için verilen limit değerleri aştığı tespit edilmiştir (Chen ve ark., 2005).

Nasir ve Batarseh (2008) toksik, mutajen ve kanserojen bileşikler olan pestisit, PAH, PCB, fenol bileşiklerinin arıtılmış atıksular ile sulanan topraklarda atıksu-yer altı suyu-toprak-bitki sistemindeki taşınımını incelemiştir. PAH ve PCB bileşiklerinin atıksuda ve yer altı suyundaki profil dağılımının benzer olması nedeniyle yer altı suyunun kirlilik kaynağının atıksu ile sulamanın sonucu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, incelenen bitkilerin organik kirleticileri alma ve kök-bitki-ürün arasında taşınımının farklı olduğu ortaya konmuştur. Farklı bitkiler arasında köklerin daha çok kontamine olduğu, meyvelerin ise en az kontamine olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda atıksuda bulunan organik kirleticilerin topraktan bitkiye taşınımının bitki türüne ve kirletici özelliklerine göre değiştiği, bu sebeple arıtılmış atıksular ile sulanan toprak ve bitkilerde organik kirleticilerin izlenmesi gerektiği ve bu atıksuların sınırlı tarımsal sulama uygulamaları için tercih edilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Konya kentsel atıksuları, yasal olmayan yollarla, tarımsal sulama amacıyla uzun yıllar kullanılmıştır. Kentsel arıtma tesisinde arıtılarak deşarj edilen atıksuların kullanımı da halen devam etmektedir. Ancak bölgede kalıcı organik kirleticilerin topraktaki birikimi ve ürünlerdeki kalıntı miktarlarıyla ilgili bir araştırma yapılmamıştır. Bu çalışmada, uzun yıllar atıksuyla sulanmış Konya topraklarında ve bölgede yetiştirilen buğdaylarda PAH ve PCB bileşiklerinin kirlilik yükünün tespiti amaçlanmıştır. Bölgede tarımsal sürdürülebilirliğin ve gıda güvenliğinin güvence altına alınması için toprak kalitesinin tüm çevresel kirleticiler bakımından izlenmesi kritik bir öneme sahiptir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Çalışma Alanı ve Numune Alma

Konya Havzası Türkiye'nin tahıl ambarı olarak nitelendirilmektedir. Havza kurak, yarı kurak iklim özelliğine sahip olup ülkenin en az yağış alan bölgesidir. Konya Kapalı Havzası'ndaki su kaynaklarını yağışlardan başka besleyecek bir kaynak bulunmamaktadır. Konya kentinin atıksuları birleşik kanalizasyon sistemi ile toplanmaktadır. Kentin atıksuları 1974 yılından 2010

yılına kadar hiçbir arıtma işlemine tabi tutulmaksızın Ana Tahliye Kanalı ile Tuz Gölü'ne deşarj edilmiştir. Konya atıksu arıtma tesisi 2010 yılı içerisinde faaliyete başlamıştır. Kurak dönemlerde Ana Tahliye Kanalı boyunca söz konusu suların tarımsal sulama amaçlı kullanımı sürmektedir.

Toprak numuneleri Ana Tahliye Kanalı boyunca inşa edilmiş olan 1. Pompa, 2. Pompa ve 3. Pompa istasyonları hizasından 2011-2012 yıllarında alınmıştır. Atıksuyla sulanmış 27 adet toprak örneği kanal yanı, kanaldan 100 m ve 500 m mesafeden 0-25 cm, 25-50 cm ve 50-75 cm derinliklerden alınmıştır. Ayrıca kuyu suyu ile sulanan topraklardan alınan numuneler referans örnek olarak değerlendirilmiştir. Toprak numunesi alınan tüm noktalardan buğday örnekleri alınmıştır. Her bir örnekleme noktasından 0,5 kg toprak, burgu tipi paslanmaz toprak örnekleme kullanılarak alınmış ve analizleri gerçekleştirilene kadar 4 °C'de buzdolabında muhafaza edilmiştir. Her numuneleme noktasından büyük bir demet olarak alınan buğday örnekleri de laboratuvara getirilerek bekletilmeden analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.2. Toprak Örneklerinin Fizikokimyasal Özelliklerinin Tespiti

Toprak örneklerinin pH değerleri saf su/0,01 M CaCl₂ (1/1, v/v) içinde suspense edilerek pH metre (Hach, USA) ile ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik (EC) değerleri toprak/saf su süspansiyonunda (1/5, w/w) EC metre (Hach, USA) ile ölçülmüştür (SM 2510 B, 1998). Toprak örneklerinin tane dağılımı (kil/silt/kum kompozisyonu) Bouyoucos Hydrometre metodu ile tespit edilmiştir (Bouyoucos, 2004). Katyon değiştirme kapasitesi (CEC) ölçümü için toprak numuneleri amonyum asetat çözeltisi ile doyurulmuş ve amonyum ölçümü FOSS-Kjeltec 8100 distilasyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Organik madde içeriği toprak örneklerinin 550±50 °C'de 20 dakika yakılması suretiyle belirlenmiştir (SM 2540 E, 1998).

2.3. PCB ve PAH Bileşiklerinin Toprak ve Buğday Örneklerinden Ekstraksiyonu ve Ekstraktların Temizlenmesi

Toprak örnekleri ekstraksiyon işleminden önce 2 mm'lik eleklerden elenmiştir. Buğday örnekleri ise tane, sap ve kapçık olmak üzere 3 kısma ayrılmış ve analizlerden önce değirmen ile öğütülmüştür. 10 g toprak örneği, 150 mL n-hekzan/aseton (1/1, v/v) solvent karışımı ile 16 saat süresince sokshlet ekstraksiyon sistemi ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt, döner buharlaştırıcı ile yaklaşık 2 mL'ye konsantre edildikten sonra temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen toprak ekstraktının temizleme işleminde standart kolon kromatografi tekniği (US EPA Metot 3630C) kullanılmıştır. Ekstraktın temizleme işlemi 10 g %5 deaktif silika jel kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolondan PAHs ve PCBs bileşiklerinin elüsyonu için 70 mL n-hekzan ve 60 mL n-hekzan/etilasetat (1/1, v/v) solvent karışımı kullanılmış ve elde edilen elüsyonlar 1 mL'ye konsantre edildikten sonra GC-MS sistemi ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

Buğday örneklerinde PAH ve PCB kalıntı analizi için öğütülerek homojen hale getirilmiş buğday tanesi, kapçık ve sap örneklerinden 10 g alınarak ultrasonik ekstraksiyon sistemi ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ekstraktın temizleme işlemi 10 g %5 deaktif silika jel kolon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolondan bileşiklerin elüsyonu için 70 mL n-hekzan ve 60 mL n-hekzan/etilasetat (1/1, v/v) solvent karışımı kullanılmış ve elde edilen elüsyonlar 1 mL'ye konsantre edildikten sonra GC-MS sistemi ile analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.4. GC-MS Analizleri

Toprak ve buğday örneklerindeki poliklorlu bifenil (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) ve poliaromatik hidrokarbon (naphthalene, acenaphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indeno[1,2,3-cd]pyrene, dibenzo[a,h]anthracene, benzo[g,h,i]perylene) bileşiklerinin analizleri 7663 B Autosampler ile donatılmış, 5973 seri MS dedektörüne sahip Agilent 6890 N GC ile gerçekleştirilmiştir. GC-MS sisteminde HP-5ms kapiler kolon (film kalınlığı 0.25 µm, iç çapı 0.25 mm, uzunluk 30 m) kullanılmıştır. Hedef bileşiklerin

analizleri için 1 ng/ μ L konsantrasyonunda 7-PCB ve 18-PAH standartları kullanılarak GC-MS sisteminin optimum kolon, sıcaklık programı ve taşıyıcı gaz akış hızları belirlenmiştir. Tablo 1’de PCB ve PAH bileşiklerinin GC-MS sisteminde analizleri için tespit edilen optimum taşıyıcı gaz akış hızı, enjektör sıcaklıkları ve optimum fırın sıcaklık programları verilmiştir.

Tablo 1.

GC	Agilent Technologies 6890 N
Akış	1,9 mL/dak
Enjeksiyon Hacmi	1 μ L
PTV Sıcaklık Programı	Başlangıç: 80 °C-12 °C/sn ile 350 °C’a çıkış (bekleme süresi: 2 dk)-3.33 °C/sn ile 80 °C’ iniş.
PCB için Fırın Sıcaklık Programı	Başlangıç: 70 °C (bekleme süresi: 2 dk)- 25 °C/sn ile 150 °C’a çıkış (bekleme süresi:0)- 3 °C/sn ile 200 °C’a çıkış (bekleme süresi:0)- 8 °C/sn ile 280 °C’a çıkış (bekleme süresi:3 dk)
PAH için Fırın Sıcaklık Programı	Başlangıç: 60 °C (bekleme süresi: 4 dk)- 15 °C/sn ile 160 °C’a çıkış (bekleme süresi:0)- 3 °C/sn ile 300 °C’a çıkış (bekleme süresi:10 dk)

2.5. Kalite Kontrol Çalışmaları

Elde edilen deneysel verilerin kalite güvencesi ve kalite kontrolü; blank analizleri, GC/MS kalibrasyonu ve tune yapılması, doğrusal cevap aralığı, kesinlik ve tekrarlanabilirlik gibi parametrelerle belirlenmiştir. Ölçümlerin doğruluğu ve tekrarlanabilirliğini takip etmek için her analiz en az 4 tekrar olarak gerçekleştirilmiştir. Hedef bileşiklerin MS dedektöründe tekrarlanabilirlik değerleri 0,1 ng/ μ L konsantrasyonundaki standart çözeltinin 5 enjeksiyonu sonucunda elde edilen MS cevaplarının % Bağıl Standard Sapma (%BSS) değerleri alınarak elde edilmiştir.

Numunelerin analizlerinden önce GC-MS sisteminin tespit edilen konsantrasyon seviyeleri için eksternal standart yöntemine göre kalibrasyonları yapılmış ve her on numunedeki bir orta konsantrasyon seviyesindeki standart enjekte edilerek kalibrasyon kontrol edilmiştir. Dedeksiyon limiti (LOD) ve kantifikasyon limiti (LOQ) değerleri 0,1 ng/ μ L konsantrasyonundaki standart çözeltinin optimum GC şartlarındaki enjeksiyonu sonucunda elde edilen her bileşiğe ait Sinyal/Gürültü (S/N) oranı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca standart spike prosedürü ile geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

PCB bileşikleri için 0,001-1 ng/ μ L aralığında doğrusal sonuçlar elde edilmiştir ($R^2 > 0,999$). LOD değerleri 0,01 pg/ μ L (PCB 153) – 0,02 pg/ μ L (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 180) aralığında değişmektedir. LOQ değerleri 0,04 pg/ μ L (PCB 153) – 0,08 pg/ μ L (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 180) aralığında tespit edilmiştir. Toprak örnekleri için PCB bileşikleri geri kazanım verimleri %96 ile %108 aralığında elde edilmiştir. Buğday örnekleri için geri kazanım verimleri buğday tanesinde %85-105, buğday kapçığında %83-102, buğday sapında ise %80-95 aralığında tespit edilirken, %BSS değerleri \leq %3 olarak tespit edilmiştir.

PAH bileşikleri için 0,001-10 ng/ μ L aralığında doğrusal sonuçlar elde edilmiştir ($R^2 > 0,999$ -1,000). LOD değerleri 0,02 pg/ μ L (Naphthalene) – 2,30 pg/ μ L (Chrysene) aralığında değişmektedir. LOQ değerleri 0,07 pg/ μ L (Naphthalene) – 7,46 pg/ μ L (Chrysene) aralığında tespit edilmiştir. Toprak örnekleri için PAH bileşikleri geri kazanım değerleri %81 ile %98 aralığında elde edilmiştir. Buğday örnekleri için geri kazanım verimleri buğday tanesinde %75-

95, buğday kapçığında %74-94, buğday sapında ise %74-94 aralığında tespit edilirken, %BSS değerleri \leq %7 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar US EPA tarafından önerilen %60-120 geri kazanım veriminin her iki bileşik grubu için de sağlandığını göstermektedir.

3. SONUÇLAR

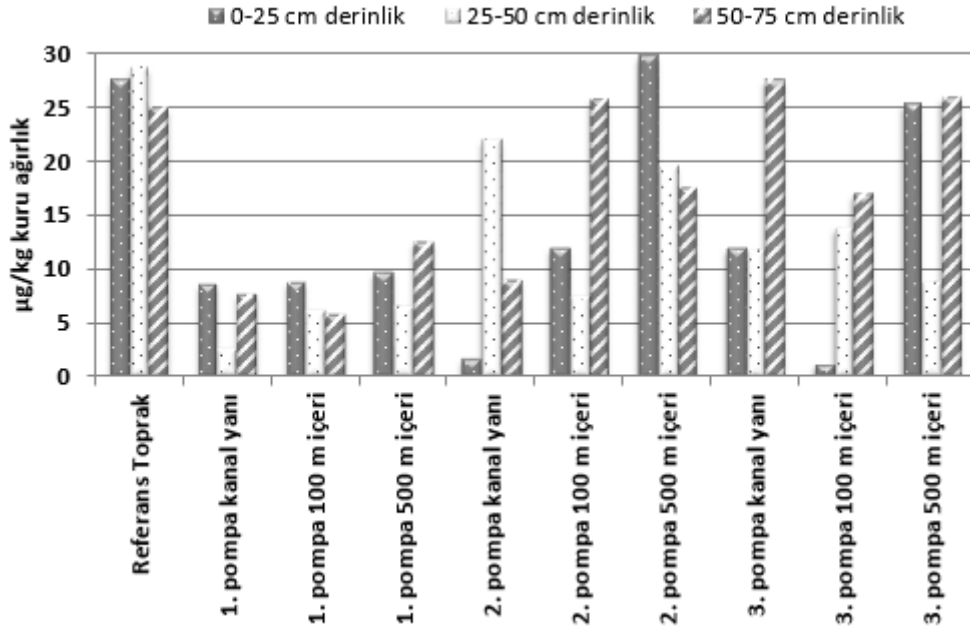
3.1. Toprağın fiziko-kimyasal özellikleri

Toprak örneklerinin pH değeri 8,55-9,48 aralığında olup kuvvetli alkali özelliktedir. Ana kayanın jeolojik yapısını belirlemek üzere alınan toprak örneklerinin pH değeri 7,33-8,03 aralığında tespit edilmiştir. Tarım topraklarının pH değerindeki bir birimlik yükseklik, toprağın jeolojik yapıdan 10 kat daha alkali olduğunu ortaya koymaktadır. Konya ili kurak, yarı-kurak iklim özelliğine sahip olup yağış oranları oldukça düşüktür. Az yağış alan toprakların alkali özelliğe sahip olması oldukça yaygın bir durumdur. Öte yandan tarım topraklarındaki nispi yükseklik tarımsal faaliyet kaynaklı değişimi işaret etmektedir. Yüksek alkali yapı topraktaki besin elementlerinin bitkiye alınımını olumsuz yönde etkilemektedir. pH değeri yüksek olan toprakların verimsizleşmesinin en önemli nedeni fosfor ve iz elementlerin toprakta birikim göstermesidir. Toprak pH'sı ayrıca mikroorganizma faaliyetini de etkilemektedir. Toprak mikroorganizmaları için en iyi ortam nötral pH şartlarıdır. Bölge topraklarında en yaygın olarak yetiştirilen ürün buğdaydır. Buğday için ideal pH değeri 5,5-7 aralığında verilmektedir. Bölgenin yüksek alkali yapısının ürün verimini düşürmesi muhtemeldir. Yapılan analizler sonucunda toprak örneklerinin killi ve killi-tınlı yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Toprakların yüksek alkali özelliği ve killi yapısı kirleticilerin mobilitesini azaltmaktadır.

Toprağın fiziko-kimyasal özelliklerinden bir diğeri olan Katyon Değişirme Kapasitesi (KDK) 54,83-126,38 meq/100 g aralığında tespit edilmiştir. Bu değer 100 g toprağın 10 mg H veya ona eşdeğer katyon tutma kapasitesini göstermektedir. Kil tipi, kil miktarı, organik madde miktarı ve pH toprağın KDK değerini etkileyen faktörlerdir. Toprağın kil yüzdesi arttıkça KDK değeri de artmaktadır. KDK değerindeki artış toprağın tamponlama özelliğini de arttırmaktadır. Toprak örneklerinin organik madde muhtevası %0,69 – 9,18 aralığında değişmektedir. Az sayıda toprak numunelerinin (%3) organik madde muhtevasının düşük olduğu (%1), toprak numunelerinin önemli bir kısmının (%56) organik madde muhtevasının iyi seviyede (> %4) olduğu tespit edilmiştir. Organik madde, kendi ağırlığının 3-5 katı su tutma özelliğine sahip olması dolayısıyla toprağın su tutma kapasitesini artırmakta, toprak havalanmasını sağlamakta, infiltrasyonu artırmakta, kümeleşmeyi artırarak iyi bir toprak yapısı ve tav sağlamaktadır. Ayrıca kirleticilerin toprakta tutunmasını da arttırmaktadır. Toprak örneklerinin EC değerleri ise 111,3-1983 μ S/cm aralığında tespit edilmiştir.

3.2. Toprakta PCB ve PAH kirliliği

Şekil 1'de temiz su ile sulanan referans toprak ve kanal boyunca 1. pompa, 2. pompa ve 3. pompa hizasında atıksu ile sulanmış alanlarda farklı derinliklerden alınmış toprak örneklerinde tespit edilen toplam PCB miktarları verilmiştir. Sonuçlar toplam PCB miktarının temiz su ile sulanan alanda daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. PCB bileşiklerinin referans toprak örneklerinde tespit edilen miktarlarının atıksular ile sulanan zirai alanlardaki toprak örneklerinden daha yüksek veya yakın değerlerde olması örnekleme alanında atıksu ile sulama dışında PCB kaynağı olduğunu ve sulanan zirai alanlardaki kirliliğin tek sebebinin atıksu sulamasından kaynaklanmadığını göstermektedir. Toprak örneklerinde PCB 28 ve PCB 52 kongenerleri diğer kongenerlere göre daha düşük konsantrasyonlarda tespit edilmiştir. İncelenen PCB kongenerlerinden en yüksek kalıntı miktarı PCB 153 (21 μ g/kg), sonrasında ise PCB 138 (7,7 μ g/kg) için tespit edilmiştir.



Şekil 1:
Toprak örneklerinde toplam PCB miktarları (µg/kg)

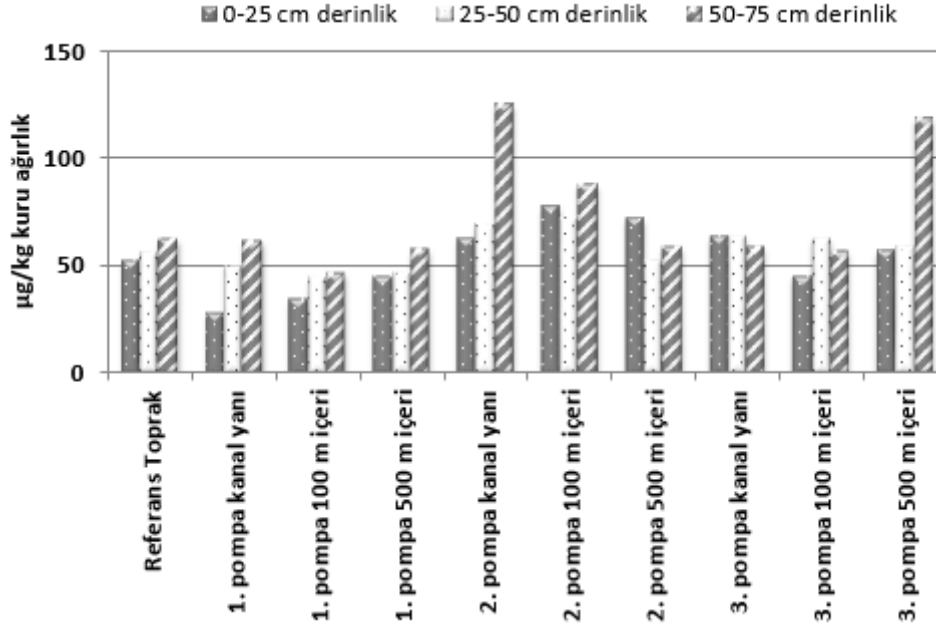
PCB 28 ve PCB 52 kongenerlerinin incelenen diğer kongenerlerden daha düşük konsantrasyonlarda tespit edilmesi bifenil köküne bağlı klor sayısının ve molekül ağırlığının düşük olmasıyla açıklanabilir. Bifenil üzerinde artan klor miktarı ile bileşiğin sudaki çözünürlüğü azalmakta, buhar basıncı düşmekte ve toprak ve/veya sedimentte birikme eğilimi artmaktadır (Erickson, 1997). Gerçekleştirilen çalışma sonuçları ve literatür verileri incelendiğinde Ana Tahliye Kanalı güzergahı boyunca atıksular ile sulanan tarımsal alanlardan alınan toprak örneklerindeki PCB kirliliğinin tek kaynağının atıksular ile sulama sonucu oluşmadığını göstermektedir. Referans topraklarda da PCB bileşiklerinin tespit edilmesi atmosferik taşınım, pestisit ve gübre kullanımı gibi faktörlerin de PCB kirliliğinde önemli katkısı olduğunu ortaya koymaktadır. Konya kentsel atıksuyu Ana Tahliye Kanalına deşarj edildikten sonra su kanal içerisinde beklemektedir. Atıksu içerisindeki PCB bileşiklerinin Ana Tahliye Kanalı içerisindeki sedimentte birikmesi muhtemeldir.

Dünya çapında yapılan pek çok çalışmada kaynaklarından çok uzak kırsal toprak, sediment ve sularda PCB'lere rastlanmıştır. Meijer ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada Antalya civarındaki işlenmemiş topraktan alınan numunede pek çok PCB bileşiğinin ölçülebilir düzeyde olduğunu, numunelerdeki PCB konsantrasyonlarının dünya ortalamalarının yaklaşık %5 – 15'i civarında olduğunu belirtmiştir. Ayrıca tüm Dünya PCB üretiminin %86'sının Türkiye'nin de içinde bulunduğu 30° – 60°N enlemleri arasında ve toprakta en yüksek PCB konsantrasyonlarının da aynı enlemler arasında olduğunu göstermiştir. UNEP-Global Çevre Ajansı tarafından Avrupa'yı da içine alan modelleme çalışmalarında Türkiye'ye hava yoluyla Avrupa'dan PCB'lerin taşındığı belirtilmektedir. Wang ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada atıksu ile sulamanın tarım toprağında PCB birikimine etkisini değerlendirmişlerdir. Çalışma sonuçları atıksu ile sulanan alanda PCB birikiminin daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

PCB kaynaklı su kirliliği endüstriyel tesislerin atıksularının su ortamlarına taşınması sonucu gerçekleşmektedir. Konya kentsel atıksuyundaki PCB kaynaklı kirliliğin en önemli sebebi Konya kentsel atıksuyunun içerdiği %7 civarındaki endüstriyel atıksu olabilir.

Şekil 2'de toprak örneklerinde tayin edilen toplam PAH kalıntı miktarları verilmiştir. İncelenen hedef PAH bileşikler içerisinde sırasıyla Naphthalene, Phenathrene, Anthracene, Fluoranthene, Fluorene, Pyrene ve Carbazole bileşikler baskın olarak tayin edilirken,

Acenaphthylene, Acenaphthene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Indeno[1,2,3-c,d]pyrene, Dibenzo[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene bileşikler daha düşük konsantrasyonlarda tayin edilmiştir. Baskın olarak tespit edilen PAH bileşiklerinin genellikle referans toprak için tespit edilen değere yakın miktarlarda tayin edilmesi topraklarda tayin edilen PAH bileşiklerinin kaynağının sadece atıksu sulaması sonucu olmadığı bir göstergesidir.



Şekil 2:

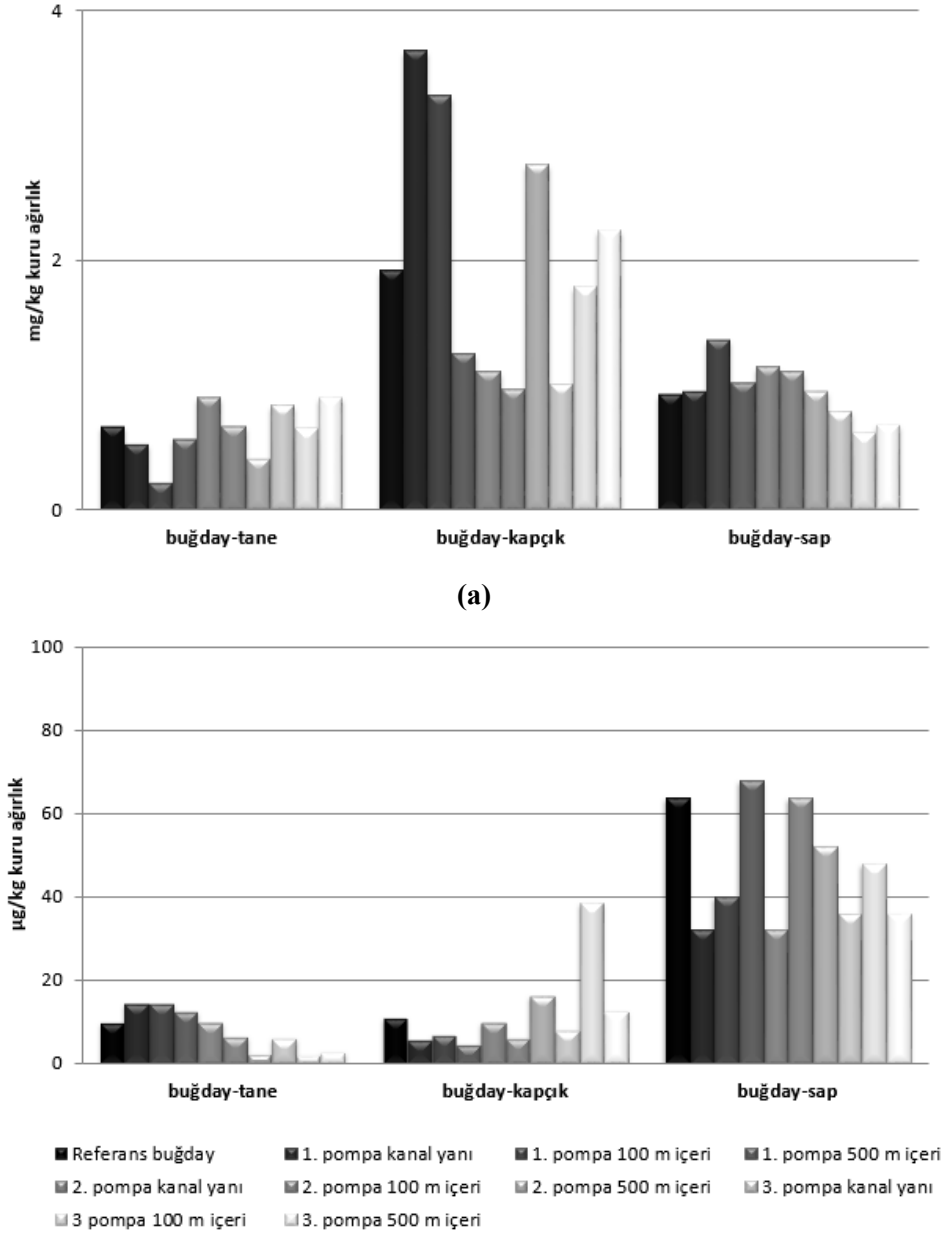
Toprak örneklerinde toplam PAH miktarları (µg/kg)

Analizi yapılan toprak örneklerinde 1,12-29,71 µg/kg aralığında toplam PCB bileşiği ve 27,94-125 µg/kg aralığında toplam PAH bileşiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar toprakların PAH bileşikleri ile daha yüksek oranda kirlendiğini ortaya koymaktadır. PCB ve PAH bileşiklerinin toprak profilindeki dağılımı ile ilgili bir trend tespit edilememiştir. Tarımsal faaliyetler sırasında toprağın sürülmesi incelenen tüm katmanların karışmasına neden olmaktadır. Bu nedenle düzenli bir değişimin izlenememesi söz konusudur. Yapılan çalışmalar PCB ve PAH bileşiklerin topraktan süzülme miktarının toprağın organik madde miktarı ve bileşiğin molekül ağırlığı ile ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır (Wang ve ark., 2010). Daha düşük klorlu olan PCB kongenerleri toprakta daha derinlere inebilirken yüksek klorlu olan kongenerler toprağın üst katmanlarında birikmektedir. Toprağın organik madde miktarının yüksek olması da bu bileşiklerin üst katmanlarda birikmesine neden olmaktadır. Bu çalışmada incelenen toprakların organik madde muhtevası yüksek ve killi yapıda topraklardır. Bu nedenle bu kirleticilerin topraktan süzülerek yeraltı sularına bulaşması muhtemel olmayıp, toprak üst katmanında birikmesi söz konusudur.

3.3. Buğday örneklerinde PCB ve PAH kirliliği

Şekil 3'te buğday örneklerinde tespit edilen toplam PAH ve toplam PCB miktarları verilmiştir. Referans buğdaylarda tespit edilen PAH ve PCB bileşiklerinin atıksular ile sulanan alanlardan alınan örneklerde tespit edilen her bir bileşiğe ait konsantrasyon değeri ve her bir bileşik grubuna ait toplam konsantrasyon değerlerinin çok farklı olmadığı tespit edilmiştir. İncelenen organik kirleticilerden Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene,

Fluorene, Phenanthrene, Anthracene gibi düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikleri buğday tanesi, buğday kapçığı ve sapında tespit edilmiş, buna karşılık yüksek molekül ağırlıklı PAH bileşikleri ise genel olarak dedeksiyon limitinin altında kalmıştır. PCB bileşiklerinde de benzer bir durum gözlemlenmiş ve PCB 28 ve PCB 52 kongenerleri diğer kongenerlere göre daha baskın olarak tespit edilmiştir. İki bileşik grubu için de buğday kapçığı ve sapında tayin edilen miktarın buğday tanesinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



(b)

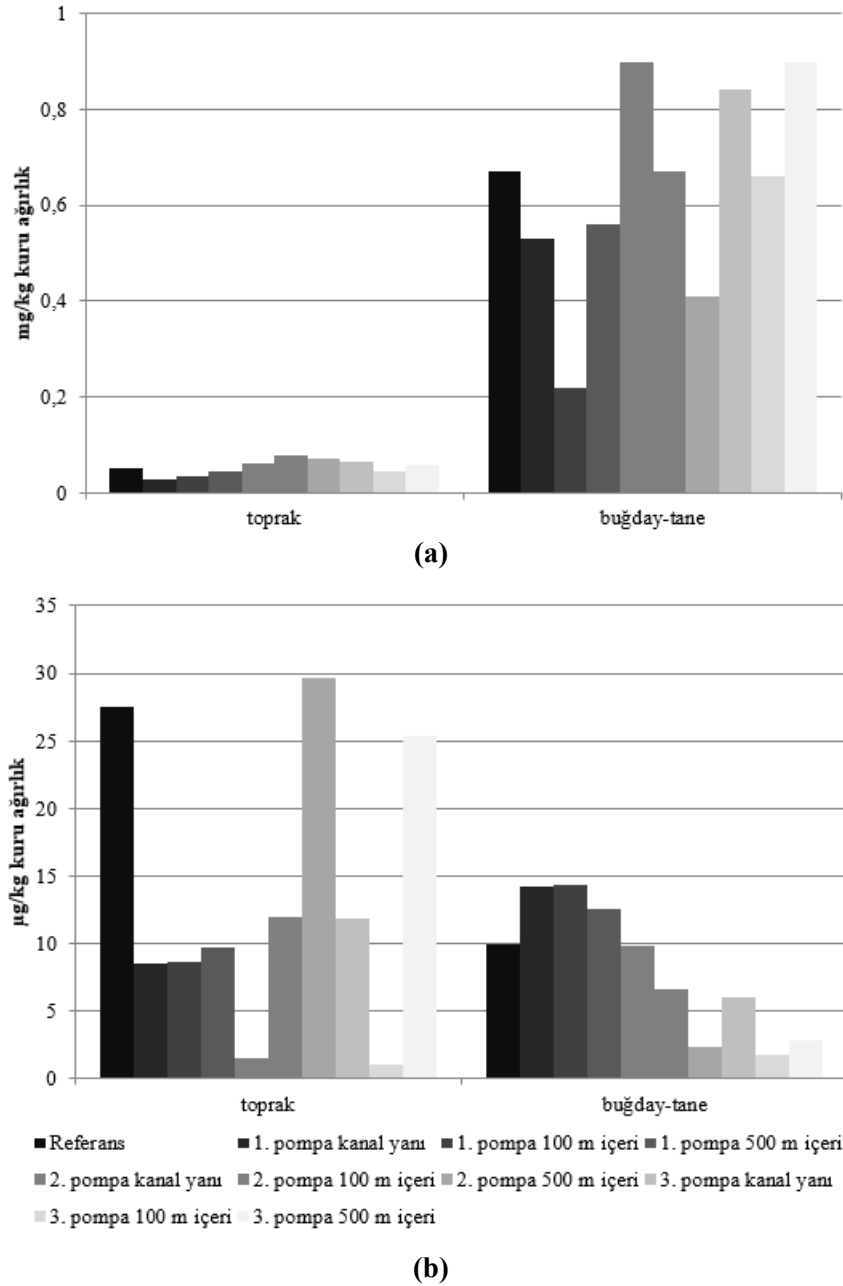
Şekil 3:

Buğday örneklerinde (a) toplam PAH, (b) toplam PCB miktarları

Analizlenen buğday örneklerinin çoğunda PCB bileşikleri tespit edilmiştir. PCB bileşikleri özellikle buğday sapında daha yüksek konsantrasyonda tespit edilmiştir. Buğday tanesinde tespit

edilen PCB konsantrasyonu her bir kongener için değerlendirildiğinde <math><dl-7,8 \mu\text{g}/\text{kg}</math> aralığında değişmektedir. PCB'lerin canlı organizmada birikme özelliği nedeniyle çok küçük konsantrasyonlarının bile önemli sağlık etkileri oluşturduğu unutulmamalıdır. Analizi yapılan PAH bileşiklerinden acenaphthylene buğdayın tüm kısımlarında en yüksek konsantrasyonda tespit edilen PAH bileşiği olmuştur.

Şekil 4'te toprak ve buğday tanelerinde tayin edilen toplam PAH ve toplam PCB miktarları verilmiştir. Toprak örneklerinde tayin edilen toplam PCB kalıntı miktarı aynı topraklarda yetişen buğday tanelerinde tayin edilen miktarlara yakınken, toplam PAH bileşiklerinin buğday tanesindeki miktarı bazı noktalarda topraktakinden yüksektir. Bu durum atmosferik taşınımın kirleticilerin yayılmasında daha etkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4: Toprak ve buğday örneklerinde (a) toplam PAH, (b) toplam PCB miktarları

Nasir ve Batarseh (2008) yaptıkları pilot ölçekli kontrollü çalışmada arıtılmış atıksu ile sulamanın PAH ve PCB bileşiklerinin toprak ve çeşitli bitkilerdeki birikimini incelemişlerdir. PAH ve PCB bileşiklerinin atıksu ile sulanmış topraktaki konsantrasyonları referans toprağa kıyasla daha yüksek olup sırasıyla 169,34 – 673,20 µg/kg ve 0,04 – 73,86 µg/kg olarak tespit edilmiştir. Farklı bitki türlerinin kök, yaprak ve meyvesindeki birikim farklı olmuştur. PCB bileşiklerinin topraktan bitkiye geçişi nispeten daha düşük seviyede olurken incelenen PAH bileşiklerinin tümü bitkilerin tüm kısımlarında tespit edilmiştir.

Ülkemizde bitkisel ve hayvansal gıdalarda bulunmasına izin verilen organik bileşik kalıntı limitleri 2011 yılında yayınlanan Türk Gıda Kodeksi, Bulaşanlar Yönetmeliği ile belirlenmiştir. Ancak bu yönetmelikte hububat ürünleri için limit değerler tespit edilmemiştir. Hububat ürünleri için Pestisitlerin Maksimum Kalıntı Limitleri yönetmeliği esas alınarak pestisit kalıntıları izlenmektedir. Ancak bu çalışmada elde edilen bulgular hububat ürünlerinin de organik kirlilik yükü taşıyabildiğini ortaya koymaktadır. Bulaşanlar Yönetmeliği daha çok yağlı yapıya sahip olması dolayısıyla PCB bileşiklerinin birikmesi söz konusu olan hayvansal gıdalar için sınır değerleri belirlemektedir. Toplam 6 PCB bileşiği için sınır değerler 1 - 300 µg/kg arasında değişmektedir. Bu çalışmada buğdayın yenilen kısmı olan tanede 1,8 – 14,4 µg/kg arasında toplam PCB tespit edilmiştir. Bulaşanlar yönetmeliğinde yağlı yapıdaki bazı gıda ürünlerinde PAH bileşiklerinden benzo(a)pyrene için 1,0 – 5,0 µg/kg sınır değerler verilmiştir. Bu çalışmada 2. Pompa hizasından alınan tüm buğday örneklerinin tanelerinde 10 µg/kg benzo(a)pyrene tespit edilmiştir. Buğday tanesinde tespit edilen toplam PAH miktarı 0,22 – 0,9 mg/kg arasındadır.

4. DEĞERLENDİRME

Bu çalışma, Konya toprakları ve bu topraklarda yetişen buğday ürünlerinin PCB ve PAH bileşikleri ile kirlendiğini ortaya koymaktadır. Atıksu ile sulanmış topraklardaki PCB ve PAH bileşiklerinin kuyu suyu ile sulanmış referans topraktaki değerlere yakın miktarlarda tayin edilmesi bileşiklerin tek kaynağının atıksu sulaması olmadığının bir göstergesi olmuştur. Toprağın fiziko-kimyasal özellikleri kirlilik birikimini, taşınımını ve ürün verimini etkileyen en önemli parametredir. İncelenen toprakların yüksek alkali özelliği, yüksek organik madde muhtevası ve killi yapısı kirleticilerin mobilitesini azaltmakta, kirleticiler toprağın üst kısımlarında birikmektedir. Topraktaki birikimin PCB kongenerleri için artan klor miktarı ile arttığı ortaya konmuştur. Buna karşılık naphtalene gibi atmosferik taşınımı daha fazla olan düşük molekül ağırlıklı PAH bileşikleri toprak ve buğday örneklerinde daha yüksek miktarda tespit edilmiştir. Türk Gıda Kodeksi, Bulaşanlar Yönetmeliğinde hububat ürünlerinde PCB ve PAH bileşikleri için sınır değerler belirlenmemiştir. Ancak bu çalışmada değerlendirilen buğday örneklerinin tane kısımlarında 1,8 – 14,4 µg/kg toplam PCB ve 0,22 – 0,9 mg/kg toplam PAH tespit edilmiştir. Bu bileşiklerin insanlarda yağlı dokuda birikme ve çeşitli hastalıklara neden olma potansiyeli dolayısıyla izlenmesi ve bulaşmaları önleyecek tedbirlerin alınması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

1. Chen, Y., Wang, C., Wang, Z. (2005) Residues and Source Identification of Persistent Organic Pollutants in Farmland Soils Irrigated by Effluents from Biological Treatment Plants, *Environment International*, 31, 778 – 783.
2. <http://www.researchgate.net/publications> Erişim Tarihi: 28.01.2015, Konu: Bouyoucos hydrometer method, soil particle size analysis.
3. Ismail, A., Riaz, M., Akhtar, S., Ismail, T., Amir M., Zafar-ul-Hye, M. (2014) Heavy metals in vegetables and respective soils irrigated by canal, municipal waste and tube well waters. *Food Additives & Contaminants: Part B* 7, 213 –219.

4. Khan, K., Khan, H., Lu, Y., Ihsanullah, I., Nawab, J., Khan, S., Shah, N.S., Shamshad, I. Maryam, A. (2014). Evaluation of toxicological risk of foodstuffs contaminated with heavy metals in Swat, Pakistan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 108, 224–232.
5. Li Q., Chen, Y., Fu H.B., Cui, Z.H., Shi, L., Wang, L., Liu, Z.F. (2012) Health risk of heavy metals in food crops grown on reclaimed tidal flat soil in the Pearl River Estuary, China, *Journal of Hazardous Materials*, 227–228, 148–154.
6. Meijer, S. N., Ockenden, W. A., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J. O., ve Jones, K. C. (2003) Global distribution and budget of PCBs and HCB in background surface soils: implications for sources and environmental processes, *Environmental Science and Technology*, 37(4), 667-672.
7. Nasir, F.A., Batarseh, M.I (2008) Agricultural reuse of reclaimed water and uptake of organic compounds: Pilot study at Mutah University wastewater treatment plant, Jordan, *Chemosphere*, 72, 1203–1214.
8. Pereira, M.S. (2004) Polychlorinated Dibenzo-P-Dioxins (PCDD), Dibenzofurans (PCDF) and Polychlorinated Biphenyls (PCB): Main Sources, Environmental Behaviour and Risk to Man and Biota, *Quimica Nova*, 27(6), 934-943.
9. Sergio, M. (2013) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33(4), 311-330.
10. Stockholm Convention, 2001. Stockholm convention on persistent organic pollutants. Full text for download in English http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf; other language versions at <http://www.pops.int>.
11. Tehrani, R., Van Aken, B. (2014) Hydroxylated polychlorinated biphenyls in the environment: sources, fate, and toxicities, *Environmental Science and Pollution Research*, 21(10), 6334-6345.
12. Toze, S. (2006) Reuse of Effluent Water – Benefits and Risks, *Agricultural Water Management*, 80, 147-159.
13. Türk Gıda Kodeksi (2011) Bulaşanlar yönetmeliği. Resmi Gazete: 29.12.2011, Sayı:28157.
14. Wang, T., Wang, Y., Fu, J., Wang, P., Li, Y., Zhang, Q., Jiang, G. (2010) Characteristic accumulation and soil penetration of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in wastewater irrigated farmlands, *Chemosphere*, 81, 1045–1051.
15. Weber, S., Khan, S., Hollender, J. (2006) Human Risk Assessment of Organic Contaminants in Reclaimed Wastewater Used for Irrigation, *Desalination*, 187, 53-64.

Alınma Tarihi (Received) : 02.02.2015
Düzeltilme Tarihi (Revised) : 09.06.2015
Kabul Tarihi (Accepted) : 12.06.2015