

AZERBAYCAN'IN YERALTISULARINDA ESER ELEMENT KONSANTRASYONLARI VE FLORÜR SEVİYESİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Aida ŞAHMUROVA¹, Elçin HEPSAĞ^{2*}, Asude ÖZKAN³

Trakya Üniversitesi Çorlu Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çorlu-Tekirdağ
Tel: 0282 652 94 75 (Dahili:160)

*Corresponding Author : E-mail: ehepsag@corlu.edu.tr

Alınış : 23.09.2004
Kabul Ediliş : 21.02.2005

Özet :Bu çalışmada, Azerbaycan yeraltı sularında çeşitli eser element konsantrasyonları ölçülmüş ve florür seviyesi değerlendirilmiştir. Çalışmada Azerbaycan'daki yeraltı su kaynakları; kuyular, kaynak suları ve artezyenler olmak üzere sınıflandırılmış ve her bölgede bu kaynaklarda toplam 7 adet eser elementin konsantrasyonu ölçülmüştür. Ölçümü yapılan bu eser elementler florür, iyodür, mangan, kobalt, bakır, çinko ve molibdenir. Bu eser elementlerin konsantrasyonlarının ortalama değerleri alınarak TS 266 (Türk Standartları), WHO (World Health Organization), EPA (Environmental Protection Agency) ve Kanada tarafından belirlenen "içme sularında maksimum izin verilebilir konsantrasyonlar" ile karşılaştırma yapılmıştır. Çalışma sonuçlarında flor konsantrasyonlarının maksimum izin verilebilir konsantrasyonu aştığı belirlenmiş ve bunun neden ve sonuçları üzerinde durularak alınması gereken önlemler belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Florür konsantrasyonu, eser elementler, yeraltı suları.

Trace Element Concentrations In Groundwaters In Azerbaijan And Assessment Of Fluoride Concentration

Abstract :In this study trace element concentration of groundwater in Azerbaijan was measured and the fluoride concentration was assessed. The groundwater sources in Azerbaijan were classified as well waters, springs and artesian wells and the concentration of 7 trace elements in these sources was determined. The trace elements determined were fluoride, iodide, manganese, cobalt, copper, zinc and molybdenum. The mean values of trace elements concentrations were evaluated considering TS 266, WHO, EPA and Canada's standards of "maximum permissible values in drinking waters". In the conclusion of the study fluoride concentrations in some groundwaters were high. Because of this, the reasons and results of this situation and the prevention methods were discussed.

Key Words: Fluoride concentration, groundwater, trace elements.

Giriş

Eser elementler canlı organizmanın yapısında çok düşük miktarlarda bulunur. Bu elementler yüksek konsantrasyonlarda toksik etki yaratmakla birlikte, düşük miktarları da ciddi sağlık problemlerine neden olmaktadır (Purves, 1985).

Eser elementlerin sulara ve topraktaki doğal konsantrasyonu bölgenin jeolojik, jeomorfolojik, iklim vb. özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzyılın ortalarından itibaren teknolojinin hızla artışı antropojenik kaynakların doğal sulara etkisini ve bunun sonucunda doğal sulara eser element konsantrasyonlarını gittikçe arttırmıştır.

Doğal sulardaki eser element konsantrasyonlarını arttıran başlıca etmenler aşağıda sıralanmıştır (Giorgio ve Ark., 1999):

- evsel ve endüstriyel atıksuların sulamada kullanımı,
- tarımda kullanılan gübre ve pestisitler,
- arıtma çamurlarının depolanması,
- baca gazı emisyonları,
- hayvancılıktan kaynaklanan atıklar.

Bu kirletici kaynaklardan toprağa taşınan çeşitli eser elementler yağışlarla topraktan yıkanarak yeraltı suları ve yüzeysel sulara ulaşmaktadır. Yeraltı sularında bölgenin jeolojik özelliklerine bağlı olarak çeşitli konsantrasyonlarda bulunan eser elementlerden biri de florürdür. Florürün yeraltı sularındaki konsantrasyonları bölgenin jeolojik özelliklerinden, iklim şartlarından, yeraltı sularındaki diğer iyonların varlığı vb. fiziksel faktörlerden etkilenmektedir (<http://envisjnu.net/newslet/v7n3/surface.html>). Florür doğal sularla genellikle düşük konsantrasyonlarda bulunur. Karbonatlı kayalar, volkanik kaynaklı kayalar, sirolit, florit, flor apatit vb., mika mineralleri, termal kaynaklar vb. doğal sularla yüksek florür konsantrasyonlarına neden olurlar. Tuzlu suların girişi ve cam, alüminyum, pestisit ve gübre üretim endüstrileri gibi çeşitli antropojenik kaynaklar da doğal sularla florür konsantrasyonlarının artışına neden olmaktadır (http://www.bseacd.org/water_quality.html).

Florürün içme sularında belli konsantrasyonlarda bulunması kemik ve diş sağlığı açısından önemlidir. Optimum konsantrasyonu 1 mg/L olmakla beraber, yönetmeliklerde içme sularında en yüksek 1.5 mg/L konsantrasyonuna kadar izin verilmektedir. Florür çok elektronegatif bir iyon olduğundan, kemiklerdeki ve dişlerdeki kalsiyumla birleşerek yüksek konsantrasyonlarda diş ve iskelette florosis neden olmaktadır. Çok yüksek konsantrasyonları kanser vakalarının kaynağı olabilmektedir. Çeşitli konsantrasyonlarda gerçekleşebilecek sağlık sorunları aşağıda verilmiştir (Meenakshi ve Ark., 2004, Dissanayake ve Ark., 1991):

- <0.5 mg/L diş hassasiyeti
- 0.5-1.5 mg/L diş sağlığına yararlı
- 1.5-4 mg/L dental fluorosis hastalığı
- >4 mg/L dental ve iskelet sisteminde florosis hastalıkları
- >10 mg/L kırılmaların gerçekleştiği florosis hastalıkları.

Florürün yüksek konsantrasyonlarına Hindistan, Çin, Sri Lanka, İspanya, Hollanda, Meksika ve Kuzey ve Güney Amerika'da yeraltı sularında rastlanmıştır. Hindistan'da yapılan çalışmalara göre en yüksek flor konsantrasyonu 5.2 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu ülkede yaklaşık 62 milyon insan -bunların 6 milyonu çocuk olmak üzere- yüksek florür konsantrasyonu içeren suları tükettiklerinden dolayı florosis yakalanmışlardır (<http://www.iisc.ernet.in/currsci/mar25/articles13.htm>).

Bu çalışmada, Azerbaycan yeraltı sularında çeşitli eser element konsantrasyonları ölçülmüş ve florür düzeyi değerlendirilmiştir. Araştırma "Azerbaycan Devleti Yeraltı ve Yerüstü Sularındaki Eser elementlerin Tayini" isimli projenin bir bölümüdür.

MATERYAL VE METOT

Örneklem Bölgelerinin Seçimi

Azerbaycan Cumhuriyeti Kafkas dağlarının güneydoğu kısmında **86.600 km²**lik bir yüzölçüme sahiptir. Bölgenin toprak yapısı genelde karmaşık jeolojik, jeotektonik ve jeokimyasal özelliktedir. Azerbaycan Cumhuriyeti genelde dağlık bir yapıya sahip olup iklimi bölgesel olarak farklılıklar göstermektedir. Ülkede volkanik kaynaklı dağ-toprak karışımlarından çöküntü fraksiyonlarına kadar birçok toprak çeşidi mevcuttur.

Yeraltı suları örnekleme, çeşitli endemik hastalıkların (guatr, florosis vb.) görülme olasılıklarına, iklim, coğrafya, toprak yapısı, su özelliklerine bağlı olarak 10 ayrı bölgeden toplanmıştır. Bölgede başta guatr hastalığının endemik olduğu Küba-Haçmaz ve Şeki-Zakatala bölgeleri ile endemik guatr hastalığının görülmediği Apşeron Yarımadası olmak üzere 10 ayrı bölgede ölçüm yapılmıştır.

DeneySEL Metot

Ölçüm ve analizler 1996-1999 yılları arasında yapılmıştır. Toplam 461 numunede 7 adet eser element konsantrasyonu ölçülmüştür. Numuneler grab numune olarak manual yöntemle ve plastik kaplarda alınmış, çalışmanın başında 15 günde bir, ilerleyen zamanlarda ise eser element konsantrasyonlarının değişiminin düşük olduğu görülerek numune alma sıklığı ayda bire düşürülmüştür. Numuneler standart metotlarda belirtildiği şekilde koruma önlemleri alınarak mümkün olan en kısa zamanda "Azerbaycan Devlet Mikrobiyoloji, Virüsoloji ve Epidemiyoloji Bilimsel Araştırma Enstitüsü Laboratuvarı"na getirilerek analiz edilmiştir. Analizlerde standart analiz yöntemleri kullanılmıştır (Greenberg ve Ark., 1992). Deneylerden önce girişimler standart metotlara uygun olacak şekilde önlenmiştir. İyodür analizinde suda bulunan iyodür bromla oksitlenerek, asidik ortamda potasyum iyodür ilavesiyle serbest iyota çevrilerek tayin edilmiştir. Florür tayininde ise flor sodyumflorür şekline dönüştürülerek kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Analizden önce numunedeki klor, sülfat, nitrat, fosfat ve demir tayinleri yapılarak sonucu etkileyecek konsantrasyonlarda olup olmadığı kontrol edilmiştir. Girişim yapacak bu tür maddelerin varlığında distilasyon yapıldıktan sonra kolorimetrik tayin aşamasına geçilmiştir. Kobaltın tayininde, nitrat tuzunun sulu çözeltisi, bakır tayininde, difenilkarbazon ya da ditizon reaktifleri kullanılmıştır. Çinko ve bakır ditizon ile ekstraksiyon sonrasında metal-ditizon kompleksinin bir organik solvent olan CCl_4 içerisinde oluşan renk değişiminin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Bu yöntemde birçok metal girişim yapabilmektedir. Bu girişimlerin önlenmesi pH 4-5.5'te sodyum tiyosülfat ile çeşitli kompleksler oluşturulması ile sağlanmıştır. Mangan derişimi, gümüş nitrat varlığında manganın persülfatla oksitlenerek permanganat oluşturması ile kolorimetrik olarak ölçülmüştür. Bu yöntemde klor girişiminin önlenmesi için suya civa sülfat ilave edilerek klor, civaklorür bileşimini oluşturarak çökmektedir. Molibdenin tayini de kolorimetrik olarak yapılmaktadır. Molibden doğal sulara (+6) değerlikli olup, tayinin duyarlılığını arttırmak için Mo (+5) formuna kalay klorür kullanılarak indirgindikten sonra ekstrakte edilerek analiz edilmiştir.

Verilerin Değerlendirilmesi

Çalışmada Azerbaycan'daki yeraltı su kaynakları; kuyular, kaynak suları ve artezyenler olmak üzere sınıflandırılmış ve her bölgedeki bu kaynaklarda flor, iyot, mangan, kobalt, bakır, çinko ve molibden elementlerinin konsantrasyonları ölçülmüştür. Ölçülen bu değerlerin ortalamaları alınarak Tablo 1'de verilen içme suyu yönetmeliklerindeki değerlerle karşılaştırma yapılmıştır (TS 266, 1984, Purves, 1985).

Tablo 1 Dünyada ve Türkiye'de içme suyu yönetmeliklerinde eser element konsantrasyonlarının karşılaştırılması

Eser element	mg/L			
	TS (266) Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon	Kanada Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon	EEC Maksimum kabul edilebilir konsantrasyon	WHO İzin verilebilir değer
Arsenik (As)	0.05	0.05	0.05	0.05
Baryum (Ba)		1	0.1	
Kadmiyum (Cd)		0.005	0.005	0.005
Krom (Cr)	0.05	0.05	0.05	0.05
Florür (F)	1.4-2.4	1.5		1.5
Kurşun (Pb)	0.05	0.05	0.05	0.05
Civa (Hg)		0.001	0.001	0.001
Selenyum (Se)	0.01	0.01	0.01	0.01
Gümüş (Ag)		0.05	0.01	
Mangan (Mn)	0.5			
Çinko (Zn)	15			
Bakır (Cu)	1.5			

Sonuçlar Ve Tartışma

Bir bölgedeki eser element konsantrasyonları bölgenin doğal yapısıyla çok ilgilidir. Fakat son yıllarda artan sanayileşme sonrasında doğal ortamların kirletilmesi söz konusu olmuştur. Bunun doğal su kaynaklarına etkisi özellikle eser elementlerin artışı şeklinde kendini göstermiştir. Yapılan çalışma sonuçları artezyen suları, kaynak suları ve kuyu suları için sırasıyla Tablo 2, Tablo 3 ve Tablo 4'te verilmektedir. Buna göre, artezyen sularında belirlenen hiçbir eser elementin konsantrasyonu bölgenin

doğal özellikleri ve toprağın yapısına bağlı olarak Tablo 1'deki yönetmeliklerde verilen sınır değerleri aşmamaktadır (Tablo 2). Kaynak suları incelendiğinde ise Karabağ Bölgesinde Mardakert kentinde yapılmış olan florür ölçümünün ortalama değerinin yönetmeliklerde verilen 2.4 mg/L değerini aştığı görülmekte ve diğer eser element konsantrasyonlarının sınır değerleri aşmadıkları görülmektedir (Tablo3).Kuyu suları incelendiğinde ise, Apşeron Yarımadası'nda birçok ildeki ölçümlerde florür konsantrasyonunun yönetmeliklerdeki maksimum izin verilebilir değer olan 2.4 mg/L'yi aştığı diğer eser element konsantrasyonlarının ise sınır değerleri aşmadığı görülmektedir (Tablo 4). Florürün derişiminin yüksek olduğu bölgelerden olan Apşeron Yarımadası'nın üç tarafı Hazar Denizi ile çevrilidir. Bölge mineral su membaları ve yemeklik tuz kaynakları açısından zengindir. Bölgede florürün derişiminin yüksek olmasının bu yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 2. Azerbaycan'da artezyen sularında florür ve bazı eser elementlerin ortalama konsantrasyonları

Bölgeler	Numune sayısı	Florür	İyodür	Mangan	Kobalt	Bakır	Çinko	Molibden
		mg/L	µg/L					
I. Şirvan Bölgesi								
1. Aktaş İli	4	0.55	83.6	14.0	4.00	4.00	21.2	16.8
2. Gökçay İli	11	0.33	22.4		3.25	3.75	8.75	5.50
3. Kabele İli	2	0.09	4.12	17.0	2.30	4.50	65.0	3.25
4. Ucar İli	1	0.20	4.44	12.0	4.00	5.00	4.00	2.00
II. Şeki-Zagatala Bölgesi								
1. Kah ili	6	0.44	38.4	393	1.60	15.0	9.00	7.25
2. Baleken	5	0.50	7.26	36.5	1.25	3.75	27.5	1.75
III. Lenkaran Bölgesi								
1. Masallı	5	0.38	38.1	26.0	5.50	16.3	14.0	4.75
2. Celilabad	6	0.47	53.4	67.5	1.50	12.5	31.0	22.0
IV. Gence-Kazah Bölgesi								
1. Berde	3	0.23	9.9	47.5	1.20	2.75	3.50	2.50
2.Tavus	1	0.90	18.1	22.0	0.66	5.90	2.00	16.0
3. Terter	3		8.35	24.0				
4. Goranboy	2	0.30	4.02	20.0	2.50	5.00	4.00	2.00
5. Kazah	1	0.35		30.0	0.30	5.00	30.0	8.00
V. Küba-Haçmaz Bölgesi								
1. Kusar	8	0.47	4.80	32.5	4.25	7.75	7.50	11.5
2. Küba	8	0.24	5.07	36.6	3.31	8.50	15.0	7.00
3. Hudat	2	0.20	8.62		6.50	5.00	5.00	11.0
4. Haçmaz	18	0.22	4.97	27.5	3.75	27.2	40.0	5.50
VI. Kür-Aras Bölgesi								
1. Böylekan	2	0.65	41.0	12.0	2.25	5.00	19.0	4.00
2. Yevlah	10	0.73	41.9	39.0	5.75	35.4	33.7	17.0
3. İmişli	3	0.75	123	10.0	3.00	7.50	62.5	15.0
VII. Karabağ Bölgesi								
1. Akdam	3	0.41	10.7	30.0	2.59	50.0	7.50	5.37
2. Fuzuli	2	0.08	3.61	30.0	2.60	2.50	8.00	3.50
3. Zengilan	3	0.33	15.2	39.0	5.00	5.00	3.75	18.0
TOPLAM	108							

Tablo 3. Azerbaycan'da kaynak sularındaki florürün ve bazı eser elementlerin ortalama konsantrasyonu

Bölgeler	Numune sayısı	Florür	İyodür	Mangan	Kobalt	Bakır	Çinko	Molibden
		mg/L	µg/L					
I. Şeki- Zagatala Bölgesi								
1. Balaken	2	0.08	89.2					
2. Kah	2	0.15	3.99	35.0	3.25	7.50	6.00	1.25
3. Şeki	23	0.31	16.2	50.5	1.00	12.7	15.75	3.25
4. Zagatala	4	0.13	35.3	25.0	1.80	5.50	9.00	2.15
II. Laçın-Kelbecer bölgesi								
1. Laçın	3	0.28	11.6	35.0	2.57	5.00	11.0	3.50
2. Gedebeş	5	0.34	17.6	17.5	3.00	12.5	14.0	6.00
3. Kubathı	4	0.43	6.76	30.0	2.78			
III. Lenkaran Bölgesi								
1. Yardımlı	1	0.40	22.3		4.00	3.00	20.0	4.00
2. Astaran	5	0.35	5.10	12.5	0.85	3.75	13.5	4.00
3. Celilabad	3	0.48	20.1	67.5	1.00	5.00	12.0	6.00
IV. Küba-Haçmaz Bölgesi								
1. Kusar	8	0.34	5.81	10.0	10.0	23.2	6.75	12.9
2. Küba	10	0.43	9.02	35.0	4.50	2.75	13.5	6.50
3. Haçmaz	5	0.29	35.5	50.0	0.75	7.00	6.00	4.75
4. Deveci	2	0.29	1.94	37.5	2.80	5.00	3.00	5.00
5. Siyezen	2	0.15	3.95	30.0	1.00	15.0	11.5	3.00
V. Şirvan Bölgesi								
1. Şamahı	16	1.35	9.05		4.00	15.0	23.5	2.25
2. Aksu	3	0.80						
VI. Gence-Kazah Bölgesi								
1. Kazah	5	0.38	13.8	48.0	0.65	11.2	8.00	6.00
2. Taşkesen	2	0.18	5.28	27.0	2.50	5.00	47.5	12.0
VII. Karabağ Bölgesi								
1. Şuşah	6	0.42	8.87	18.5	3.57	3.00	6.00	3.25
2. Martuni	3	0.40	9.44	27.5	2.35	12.5	7.50	3.25
3. Mardakert	2	8.74	8.74	12.0	3.50	2.90	6.00	4.50
4. Stepanokert	7	0.37	8.98	17.5	3.32	11.2	5.00	2.50
5. Aklam	8	0.47	6.30	30.0	2.14		5.00	5.00
6. Zengilan	1	0.15		30.0	2.15	2.50	2.00	28.0
TOPLAM	132							

Tablo 4. Azerbaycan'da kuyu sularında florür ve bazı eser elementlerin ortalama konsantrasyonları

Bölgeler	Numune sayısı	Florür	İyodür	Mangan	Kobalt	Bakır	Çinko	Molibden
		mg/L	µg/L					
I.Lenkaran Bölgesi								
1.Lenkaran	25	0.63	62.5	32.5	2.00	3.75	88.0	11.5
2. Astaran	8	0.35	11.4	24.5	2.00	5.00	126	4.00
3. Celilabd	20	0.59	29.8	37.5	4.75	50.5	126	10.8
II. Küba-Haçmaz Bölgesi								
1. Kuzar	4	0.36	5.12	32.5	7.50	36.6	8.75	11.0
2. Haçmaz	4	0.17	1.16	32.5	0.75	6.50	7.00	1.75
III. Kür-Aras Bölgesi								
1. Salyan	2	0.60		35.0	1.00	15.0	5.00	13.3
2. Kürdemir	3	0.35	9.20	35.0	1.75	8.00	10.0	3.50
3. Saatli	8	0.60		27.0	2.00	67.5	37.0	27.0
IV. Şeki-Zagatala Bölgesi								
1. Kah	3	0.23	5.05	45.0	1.00	3.75	4.00	3.50
V. Gence-Kazah Bölgesi								
1. Gence	17	0.35	4.17	27.5	10.9	70.5	17.0	
VI. Apşeron Yarımadası								
1. Bilge	10	1.20	199	28.5	1.55	3.00	20.0	4.50
2. Hövsan	6	1.40	32.4	34.5	1.75	22.0	30.0	20.0
3. Şuvelan	12	3.20	28.2	30.5	3.40	41.7	18.0	19.5
4. Merdekan	10	2.90	12.2	53.5	2.00	10.5	115	3.50
5. Bine	30	2.10	17.8	32.5	2.50	24.3	126	18.5
6. Zire	15	3.03	74.4	24.0	5.25	28.2	37.0	10.5
7. Buzovna	12	2.48	40.7		3.50	8.30	32.8	17.0
8. Türken	5	2.05	39.0		2.50	6.65	66.3	14.5
9. Nevhanı	3	0.68	24.9		3.40	6.25	11.5	6.00
10. Marştaha	2	1.40	2.18		2.25	5.00	77.5	21.1
11. Şaan	2	3.30			20.0		10.0	
12. Kuzey Hidroelektrik Santrali	14	3.60	1.25		1.25	3.15	17.5	24.0
13. Artyom	6	2.85						
TOPLAM	221							

Yapılan çalışma sonuçlarından da görüldüğü gibi Azerbaycan'ın bazı bölgelerindeki yeraltı sularında florür konsantrasyonları içme sularının kalitesi için gerekli olan standardın oldukça üstündedir. Florür konsantrasyonlarının yüksek olduğu bu bölgelerde özellikle diş florosisi hastalıkları vakalarına rastlanmaktadır. Bu kaynaklardan alınan suların içilmeden önce florür konsantrasyonlarının düşürülmesi amacıyla bir ön arıtımdan geçirilerek kullanılmalrı gereklidir. Ön arıtım olarak kimyasal çöktürme, iyon

değişimi, ters osmoz gibi prosesler önerilebilmektedir. Diğer eser elementlerden iyot, kobalt ve molibdenle ilgili içme suyu yönetmeliklerinde herhangi bir sınırlama verilmemekte, bakır, çinko ve manganın ise sınır değerleri aşmadıkları görölmektedir.

Kaynaklar

1. Dissanayake CB. The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka– environmental management and health. *Intl. J. Environ. Studies*. 19:195-203, 1991.
2. Senesil GS, Baldassarre G, Senesi N, and Radina B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*. 39: 2, 343-377, 1999.
3. Greenberg AE, Clesceri LS, Eaton AD. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater. 18th Edition. APHA, AWWA, WEF, 1992.
4. Purves D. Trace-element contamination of the environment. Amsterdam, Elsevier, 1985.
5. TS 266 . İçme Sularının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri. 1984.
6. <http://envisjnu.net/newslet/v7n3/surface.html>
7. http://www.bseacd.org/water_quality.html
8. <http://www.iisc.ernet.in/currsci/mar25/articles13.htm>