

Özbek Ovası (Çanakkale) Tarım Topraklarında Ağır Metal Mobilitesinin Bir Ardışık Ekstraksiyon Yöntemiyle Değerlendirilmesi

Mehmet İşler¹, Ali Sungur*², Mustafa Soylak³

¹Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme ABD

²Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü

³Erciyes Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

12.02.2018 Geliş/Received, 15.03.2018 Kabul/Accepted

Özet

İnsan faaliyetlerine bağlı olarak toprakların ağır metallerce kirlenmesi çevresel kaygıları beraberinde getirmektedir. Karasal ortamdaki ağır metal kirliliği, tarım alanları için dünya çapında bir sorundur. Bu çalışmanın amacı Özbek Ovası topraklarında ağır metal fraksiyonlanmasını, mobilitesini ve olası kaynaklarını bir ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanarak belirlemektir. Bu amaçla önemli bir tarımsal potansiyeline sahip olan Özbek Ovasından (Çanakkale) toplam on iki noktadan toprak numuneleri alınmıştır. Örneklerde bulunan kadmiyum (Cd), krom (Cr), bakır (Cu), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) elementleri ardışık ekstraksiyon yöntemiyle her basamakta farklı çözücü sistemi kullanarak çözücü içerisine ekstrakte edilmiş ve metallerin konsantrasyonları alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Topraklarda bulunan toplam ağır metal içerikleri incelendiğinde Cd, Pb ve kısmen Cu'nun genel tarımsal toprak değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. Ardışık ekstraksiyon yönteminin uygulanması, Cd (% 59) ve Pb (% 58) elementlerinin yüksek oranda mobil fraksiyonlara sahip olduğu ve bunun antropojenik kaynaklardan beslendiğini göstermiştir. Çalışma alanında özellikle Cd ve Pb elementlerinin kontrol altında tutulması ve izlenmesi çevre açısından önemli olacağı kanısına varılmıştır. Gerek çevresel bakımdan gerekse de tarımsal üretim bakımından ardışık ekstraksiyon yöntemleri, özellikle tarımsal üretimin yapıldığı alanlarda planlama ve yönetim için daha ayrıntılı ve güvenilir bilgiler verdiğinden daha geniş kapsamlı kullanılması yararlı olacaktır.

Anahtar Kelimeler: ağır metal, ardışık ekstraksiyon, mobilite, toprak

Evaluation of the Heavy Metal Mobility by a Sequential Extraction Method in the Agricultural Fields of Özbek Plain (Çanakkale)

Abstract

Heavy metal contamination of the soil caused by human activity brings along the environmental concerns. Heavy metal pollution in the terrestrial environment is a worldwide problem for agricultural areas. The aim of this study is to determine the heavy metal fractionation, mobility, and its possible sources in Özbek Plain agricultural fields using a sequential extraction method. For this purpose, soil samples were taken from a total of twelve points in the Özbek plain (Çanakkale), which has an important agricultural potential. Cadmium (Cd), chromium (Cr), copper (Cu), lead (Pb) and zinc (Zn) elements found in the samples were extracted into the solvent by sequential extraction method using a different solvent system in each phase and the metal concentrations were determined by a flame atomic absorption spectrometer. As the analysis of total metal contents found in soil samples indicate, the values of Cd, Pb, and partially Cu were determined to be higher than the general agricultural soil values. Application of the sequential extraction method revealed that Cd (59%) and Pb (58%) elements have high rates of mobile fractions, which is fed by anthropogenic sources. It was concluded that the control and monitoring of Cd and Pb elements in the investigation site will be important for the environment. It will be beneficial to use the sequential extraction methods in a wider range both ecologically and in terms of agricultural production, as they provide more detailed and reliable information for planning and management, especially in areas where agricultural production is made.

Keywords: heavy metal, mobility, sequential extraction, soil.

1. Giriş

Topraklar değişik faktörlerin (iklim, canlılar, ana materyal, topoğrafya ve zaman) etkisi altında genetik olarak farklılaşarak oluşan, dinamik, heterojen ve ekosistemlerin en önemli bileşenlerinden biridir. Yüksek katyon tutma kapasitesine sahip özelliğinden dolayı topraklar ağır metaller için önemli bir alıcı ortamdır. Ağır metaller, toprakta ana materyal kaynaklı olabildiği gibi insan kaynaklı olarak da toprağa ulaşan, tarımsal açıdan ve dolayısıyla insan sağlığı açısından risk oluşturabilen kirlenici faktörlerin başında gelmektedir. Tarıma elverişli toprakların ağır metallerce kirlenmesi; jeolojik/jeokimyasal kökenli süreçlerin yanı sıra, arıtım çamuru, sanayileşme, fosil yakıt tüketimi ve trafik gibi antropojenik kaynaklardan meydana gelebilmektedir (Vural, 2013; Vural, 2014; Vural, 2015a, b; Sungur ve ark., 2015). Ayrıca tarımsal üretimde pestisit ve gübre gibi tarımsal kimyasalların bilinçsiz bir şekilde fazla kullanımı da ağır metal birikimine neden olabilmektedir.

Ağır metallerce kontamine olmuş topraklar hakkında yapılmış birçok çalışma mevcuttur, ancak bunların çoğu bu metallerin hareketliliği veya biyoalınabilirliği yerine bu metallerin toplam konsantrasyonları ile ilgilenmektedir. Ancak son zamanlarda, ağır metal fraksiyonlama yöntemleri ağır metal hareketliliği ve biyoalınabilirliği hakkında bilgi elde etmek için etkili bir araç olarak kullanılmaya başlanmıştır. (Tüzen, 2003; Sungur ve ark., 2014a). Dolayısıyla ağır metallerin hareketli miktarlarının farklı ekstraksiyon yöntemleriyle ölçülmesi özellikle çevre kirliliği ve metallerin toksik etkilerini belirlemek için daha fazla önem taşımaya başlamıştır (Zhang ve ark., 2010). Bundan dolayı ağır metallerin alıcı ortamda

tutulma şekli ve bağlanma formlarının belirlenmesi yani fraksiyonlarının ayrı ayrı belirlenmesi, ağır metallerin hareketliliği ve ortamdaki davranışlarının doğru bir şekilde anlaşılması için oldukça etkin bir yol sunmaktadır. Bu bağlamda toprak gibi çevresel örneklerde ağır metallerin jeokimyasal fraksiyonlarını değerlendirmek için farklı etkideki kimyasal reaktifler kullanarak ardışık ekstraksiyon prosedürleri geliştirilmiştir (Rao ve ark., 2008; Zimmerman ve Weindorf, 2010). Ardışık ekstraksiyon yöntemlerinde birçok farklı çözücü aynı örnek üzerine ardışık olarak uygulanarak her basamakta ayrı çözeltiler elde edilir. Yani ardışık ekstraksiyonlar, toprakta farklı fraksiyonlarda bağlanmış olarak tanımlanan ağır metallerin seçici ekstraksiyonları için tasarlanmıştır (Pueyo ve ark., 2003). Birçok ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılmakla birlikte, elde edilen sonuçların karşılaştırılabilir olması amacıyla Avrupa Birliği Referans Madde Komisyonu (BCR- the European Community Bureau of Reference) tarafından bir ardışık ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir (Sungur ve ark., 2015).

Bu çalışma Özbek Ovası için ilk kez yapılmış olup, toprakta farklı fraksiyonlarda bulunan Cd, Cr, Cu, Pb ve Zn miktarlarının BCR ardışık ekstraksiyon yöntemiyle belirlenmesi ana amacı oluşturmaktadır. Böylece ağır metallerin bağlanma şekilleri ve mobilitesinin değerlendirilmesi ortaya konulmaya çalışılacaktır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Çalışma Alanı ve Toprak Örneklerinin Alınması

Çalışmada kullanılan toprak örnekleri Özbek ovasında, Çanakkale-Bursa yönünde Çanakkale kentine 6-7 km uzaklıkta, D-200 Karayolu ile Çanakkale boğazı arasında kalan bölgeden 12 farklı noktadan alınmıştır. Çalışma alanı düz ve düze yakın arazilerden meydana gelmektedir. Temel jeolojik birim olarak kuvaternerde oluşmuş alüvyonları içermektedir. Çalışma alanı toprakları toprak taksonomisine göre Entisol ordosunun Fluvent alt ordosuna ait topraklardan oluşmaktadır. Örnekler 0-20 cm'lik yüzey toprağından plastik kürekle alınmıştır (Şekil 1). Alınan örnekler üzerinde örnek numaralarının yazılı olduğu plastik poşetlere konularak laboratuvara güvenli bir şekilde ulaştırılmıştır. Alınan toprak örnekleri önce bir hafta boyunca açıkta bekletilerek hava kuru ağırlığa gelmeleri sağlanmıştır. Hava kuru hale gelen topraklar tahta tokmak yardımıyla öğütülerek 2 mm'lik elekten geçirilmiştir. Ağır metal analizleri için bu örneklerden bir miktar alınarak havanda öğütülmüş ve 0,5 mm'lik elekten geçirilerek kullanılmıştır (Sungur ve ark., 2015).



Şekil 1. Çalışma alanı ve örnekleme noktaları

2.2. Toprakların Fiziko-kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Analize hazır hale getirilen toprak örneklerinde; toprak reaksiyonu (pH) ve elektriksel iletkenlik (Eİ) sırasıyla 1: 2,5 toprak:su süspansiyonunda bir cam elektrod (Grewelling ve Peech, 1960) ve bir iletkenlik ölçer ile ölçülmüştür (Richards, 1954). Toprak tekstürü, Bouyoucos (1951) 'de belirtilen prensiplere göre hidrometre metoduyla belirlenmiştir. Toprak organik madde içeriği dikromat oksidasyon prosedürü ile belirlenmiştir (Nelson ve Sommers, 1982). Toprak kalsiyum karbonat (CaCO_3) içerikleri, toprak numunesinin asitlendirilmesinden sonra CO_2 hacminin ölçülmesi esasına göre bir kalsimetre ile belirlenmiştir (Nelson, 1982).

2.3. Ağır Metal Ekstraksiyonu, Analizi ve Validasyonu

Toprak numunelerinin toplam ağır metal içerikleri kral suyu (*Aqua regia*) yaş yakma yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için; her bir numunenin bir gramı 100 mL'lik beher içine tartılmış, üzerine 12 mL kral suyu ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ karışımı, 1:3 oranında) ilave edilmiş ve numune daha sonra sıcaklığın kademeli olarak artırılmasıyla kuruluğa yakın buharlaştırılmıştır. Ardından, 12 mL kral suyu behere ilave edilmiş ve buharlaştırma işlemi tekrar edilmiştir. Yakılan örnekler, 0,45 μm 'lik bir filtreden geçirilmiş ve son hacim 15 mL'ye saf su ile tamamlanmıştır. Yaş yakma yönteminin doğruluğunu test etmek için sertifikalı referans madde (NIM-GBW07425, toprak) kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de sunulmuştur. Ağır metallerin geri kazanımı % 86,6 ile % 103,7 arasında değişmiş ve geri kazanımlar tatmin edici bulunmuştur.

Toprak numunelerinde ağır metalleri fraksiyonlarına ayırmak için modifiye edilmiş BCR ardışık ekstraksiyon yöntemine tabi tutulmuştur. Bu yöntemde dört fraksiyon sırasıyla, değişebilir ve asitte çözünür/karbonatlara bağlı (F_1), indirgenbilir/Fe-Al oksitlere bağlı (F_2), oksitlenebilir/organik madde ve sülfürlere bağlı (F_3) ve kalıntı/toprak matrisine bağlı (F_4) fraksiyonundan oluşmaktadır. BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile ilgili ayrıntılar daha önceki çalışmalarda bulunabilir (örn. Rauret ve ark., 1999; Saracoğlu ve ark., 2009; Sungur ve Özcan 2013; Sungur ve ark., 2014b). Prosedürün doğruluğunu test etmek için Sertifikalı

Referans Madde (BCR-701, göl sedimenti) kullanılmıştır (Çizelge 1). Elde edilen metal geri kazanımları, % 87,2 ile % 103,4 arasındaki asit çözünür fraksiyonlar için, indirgenebilir fraksiyon için % 89,7 ile % 103,2 arasında ve oksitlenebilir fraksiyon için % 88,2 ile % 103,7 arasında bulunmuştur.

Çizelge 1. Sertifikalı referans maddelerde (BCR 701 ve GBW07425) metaller için belirlenen konsantrasyonlar (ortalama, µg/g ± standart sapma) ve geri kazanım oranları, $n = 3$.

| | BCR 701 (Göl sedimenti) | | | | | | | | | GBW07425 (Toprak) | | |
|----|-------------------------|-------------|----------|---------------------|-------------|----------|---------------------|-------------|----------|-------------------|-------------|----------|
| | Değişebilir (F1) | | | İndirgenebilir (F2) | | | Oksitlenebilir (F3) | | | Sertifika değeri | Ölçülen | G.K. (%) |
| | Sertifika değeri | Ölçülen | G.K. (%) | Sertifika değeri | Ölçülen | G.K. (%) | Sertifika değeri | Ölçülen | G.K. (%) | | | |
| Cd | 7,34 ± 0,35 | 7,46 ± 0,84 | 101,9 | 3,77 ± 0,28 | 3,38 ± 0,43 | 89,7 | 0,27 ± 0,06 | 0,28 ± 0,08 | 103,7 | 0,13 ± 0,01 | 0,12 ± 0,06 | 92,3 |
| Cr | 2,26 ± 0,16 | 1,97 ± 0,28 | 87,2 | 45,7 ± 2,0 | 40,8 ± 3,2 | 89,3 | 143 ± 7 | 133 ± 12 | 93,0 | 59 ± 3 | 61,2 ± 3,3 | 103,7 |
| Cu | 49,3 ± 1,7 | 46,4 ± 5,2 | 94,1 | 124 ± 3 | 128 ± 6 | 103,2 | 55,2 ± 4,0 | 49,7 ± 3,5 | 90,0 | 21,4 ± 1,2 | 20,1 ± 1,8 | 93,9 |
| Pb | 3,18 ± 0,21 | 2,93 ± 0,64 | 92,1 | 126 ± 3 | 118 ± 7 | 93,7 | 9,3 ± 2,0 | 8,2 ± 1,7 | 88,2 | 24,7 ± 1,4 | 21,4 ± 2,2 | 86,6 |
| Zn | 205 ± 6 | 212 ± 14 | 103,4 | 114 ± 5 | 109 ± 9 | 95,6 | 45,7 ± 4,0 | 42,5 ± 5,8 | 93,0 | 65 ± 5 | 67,2 ± 5,4 | 103,4 |

^a: G.K.: Geri Kazanım (%) = (Sertifika değeri / Ölçülen değer)*100 şeklinde hesaplanmıştır

Toprak örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarını analiz etmek için bir Analytic Jena marka, novAA-350 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Analizde Cd 228,8 nm, Cr 357,9 nm, Cu 324,8 nm, Pb 283,3 nm ve Zn 213,9 nm dalga boylarında belirlenmiştir. Ayrıca standart seri hazırlama aşamasında, her element için satın alınan hazır stok çözeltiler (SCP SCIENCE, 1000 µg / ml, AA standardı) kullanılmıştır.

2.4. İstatistiksel Analiz

Bu çalışmada tanımlayıcı istatistikler ve hiyerarşik küme analizi (HCA-hierarchical cluster analysis) MİNİTAB-16 istatistik yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. HCA, bir sistemin elemanlarını benzerliklerine dayalı olarak sınıflara veya kümelere ayırır. Değişkenler arasındaki benzerlikler için korelasyon mesafesi ve değişkenlerin bir grubunu (küme) benzer mesafelere bağlamak için tek bağlantı algoritması kullanılmıştır. Benzer sayıda değişken ile küme üretme eğilimi gösterirken ortalamadan sapan değerlere duyarlı olduğundan HCA'da grupların oluşturulmasında Ward metodu kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Toprakların Jeokimyasal Özellikleri

Toprak örneklerine ait jeokimyasal özellikler Çizelge 2'de özetlenmiştir. Toprakların pH değerinin nötr ile hafif alkali arasında değiştiği ve ortalama 7,67 olduğu belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerlerinin 109,5-610,0 µS/cm aralığında olduğu ve tarımsal açıdan tuzluluk problemi olmadığı görülmüştür. Toprakların organik madde içerikleri % 1,1 ile % 2,4 arasında ve ortalama % 1,4 ile orta seviyede olduğu, toprakların kalsiyum karbonat (CaCO₃) miktarının yaklaşık % 2 ortalama ile az kireçli olduğu belirlenmiştir (FAO). Ayrıca topraklar %25,6 ile % 36,1 arasında ve ortalama % 30,9 kil içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Toprak örneklerine ait ağır metal konsantrasyonları Çizelge 2'de sunulmuştur. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi ağır metallerin ortalama değeri bakımında sıralaması Cr > Zn > Cu > Pb >

Cd şeklindedir. Elde edilen ağır metal sonuçları Alloway (1990) tarafından belirtilen tarım toprakları için genel ortalamalar ile karşılaştırıldığında, Cd ve Cu değerleri genel değerlerin üzerinde, Cr genel değerinin altında ve Pb ile Zn ise verilen genel değerlerin üst sınırına çok yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar göz önüne alındığında çalışma alanında Cd, Cu, Pb ve Zn birikimi meydana geldiğine işaret etmiştir. Bu durum sadece mevcut kirliliği göstermekle kalmayıp ayrıca ağır metaller için çok iyi bir alıcı ortam olan toprakların uzun süre devam eden bir biriktirme senaryosunu da tarif edebilir.

Çizelge 2. Toprakların bazı jeokimyasal özelliklerine ait tanımlayıcı istatistikler

| Toprak özelliği | En küçük | En büyük | Ortalama | Standart sapma |
|-------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------------|
| pH | 7,30 | 7,98 | 7,67 | 0,23 |
| Eİ ($\mu\text{S/cm}$) | 109,5 | 610,0 | 198,3 | 140,1 |
| Organik Madde (%) | 1,10 | 2,41 | 1,42 | 0,35 |
| CaCO ₃ (%) | 1,36 | 4,00 | 1,93 | 0,71 |
| Kil (%) | 25,59 | 36,14 | 30,88 | 3,25 |
| Silt (%) | 27,48 | 36,59 | 31,87 | 2,70 |
| Kum (%) | 29,85 | 46,27 | 37,25 | 5,16 |
| Cd (mg/g) | 1,26 | 1,48 | 1,37 (0,2-1) ^a | 0,06 |
| Cr (mg/g) | 52,45 | 73,45 | 62,32 (70-100) ^a | 6,03 |
| Cu (mg/g) | 22,14 | 90,20 | 41,01 (20-30) ^a | 23,33 |
| Pb (mg/g) | 25,81 | 35,07 | 29,75 (10-30) ^a | 2,43 |
| Zn (mg/g) | 44,78 | 55,75 | 50,72 (50) ^a | 3,00 |

^a: Tarımsal topraklar için genel yaygın değer (Alloway, 1990)

3.2. Topraklarda Ağır Metallerin Jeokimyasal Fraksiyonları

Ağır metallerin biyoalınabilirliği, hareketliliği ve hareketsizliği çoğunlukla ilgili metallerin toprak matrisinde bağlanma biçimleriyle ilgilidir. Genel olarak, farklı jeokimyasal fraksiyonlarda bulunan metal hareketliliği ve biyoalınabilirliği karbonatlara bağlı formları (F₁) > Fe-Al oksitlere bağlı formları (F₂) > organik madde ve sülfürlere bağlı formları (F₃) > toprak matrisine bağlı formları (F₄) sıralamasına sahiptir (Zimmerman ve Weindorf 2010). BCR ardışık ekstraksiyon prosedüründen elde edilen ağır metal fraksiyonları Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3. Modifiye BCR ardışık ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen ağır metal fraksiyonları ($\mu\text{g/g} \pm$ standart sapma), $n=15$.

| Element | Fraksiyonlar | | | | Toplam |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| | F ₁ | F ₂ | F ₃ | F ₄ | $\sum(F_1+F_2+F_3+F_4)$ |
| | Ortalama | Ortalama | Ortalama | Ortalama | Ortalama |
| Cd | 0,30 \pm 0,08 | 0,29 \pm 0,03 | 0,19 \pm 0,02 | 0,54 \pm 0,10 | 1,32 \pm 0,08 |
| Cr | 1,70 \pm 0,30 | 7,73 \pm 0,41 | 8,41 \pm 1,58 | 40,16 \pm 4,85 | 58,00 \pm 4,75 |
| Cu | 2,47 \pm 0,50 | 7,21 \pm 6,46 | 6,01 \pm 4,61 | 25,87 \pm 15,08 | 41,56 \pm 25,31 |
| Pb | 4,10 \pm 0,60 | 9,19 \pm 2,45 | 3,02 \pm 1,01 | 11,90 \pm 1,81 | 28,22 \pm 2,07 |
| Zn | 1,11 \pm 0,35 | 4,41 \pm 1,12 | 6,92 \pm 1,38 | 37,44 \pm 3,46 | 49,88 \pm 3,51 |

Çizelge incelendiğinde her bir elementin farklı fraksiyonlarda farklı oranlarda bulunduğu görülmektedir. Ağır metallerin her bir fraksiyondaki oranlarının sıralaması aşağıdaki gibi olmuştur:

Cd: $F_4 > F_1 > F_2 > F_3$

Cr: $F_4 > F_3 > F_2 > F_1$

Cu: $F_4 > F_2 > F_3 > F_1$

Pb: $F_4 > F_2 > F_1 > F_3$

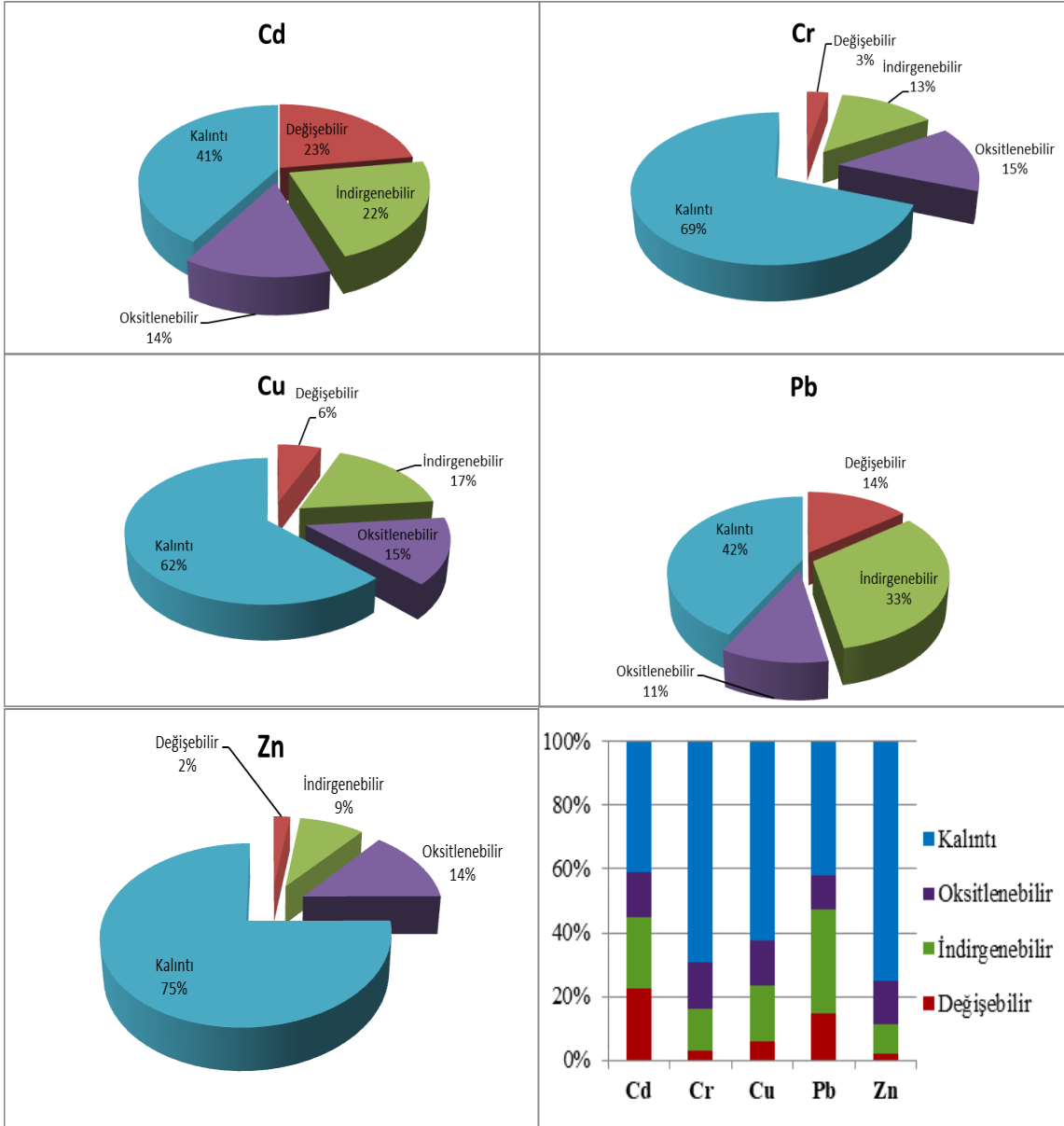
Zn: $F_4 > F_3 > F_2 > F_1$

Çalışma alanı topraklarındaki farklı aralıklara rağmen, metaller F_4 fraksiyonda dominant olarak tespit edilmiştir. Cu ve Pb ikincil olarak F_2 de dominant iken Cr ve Zn ikincil olarak F_3 de dominant olarak bulunmuştur. Diğer yandan Cd ikincil olarak F_1 de dominant olarak toprak tarafından tutulmuştur. Ardışık ekstraksiyon prosedürünün uygulanması ile çalışılan tüm ağır metallerinin çoğunlukla kalıntı fraksiyonda (F_4) bulunduğu görülmüştür. Genellikle metallerin litojenik kökenine tekabül eden oldukça hareketsiz olan bu fraksiyon, Cd için % 41'den Zn için % 75'e kadar toplam metal içeriğine katkıda bulunmuştur.

3.3. Topraklarda Ağır Metal Mobilitesi ve Değerlendirilmesi

Ardışık ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilen ağır metal miktarları ile ilgili olarak, ilk üç fraksiyonun konsantrasyonları ($F_1+F_2+F_3$) mobil fraksiyonlar olarak kabul edilmektedir (Rauret, 1998). BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi ile ağır metal fraksiyonlarının ortalama miktarı Şekil 2'de oransal dağılım olarak verilmiştir. Toprak numuneleri için ilk üç fraksiyonun (asit ile çözülebilir/değişebilir + indirgenebilir + oksitlenebilir) toplamına dayanan ağır metallerin ekstrakte edilebilirlik sırası (potansiyel mobilitesi) aşağıdaki gibidir:

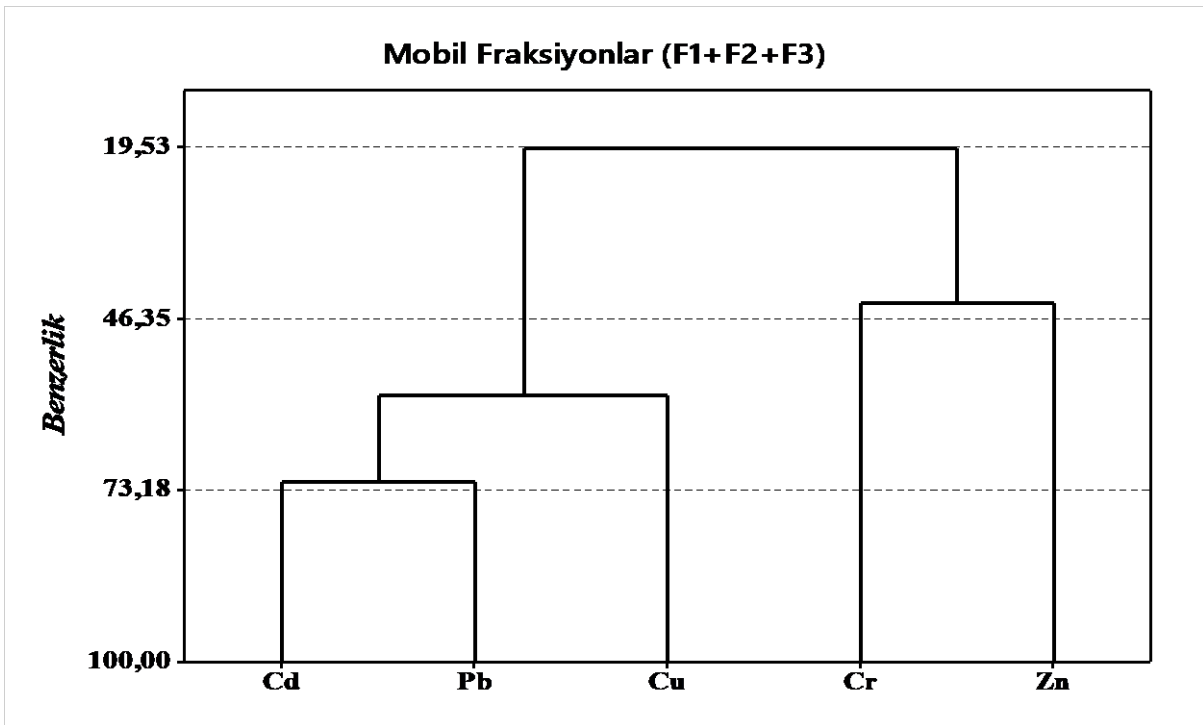
Cd (% 59) > Pb (% 58) > Cu (% 38) > Cr (%31) > Zn (% 25).



Şekil 2. Ağır metallere ait fraksiyonların yüzde dağılımları

Toprak örneklerinde Cd ve Pb en hareketli elementler iken Cu, Cr ve Zn'nin en az hareketli elementler olduğu görülmüştür (Şekil 2 ve Çizelge 3). Kirlenmemiş topraklar ve sedimentlerin ağır metalleri, silikatlara ve birincil minerallere bağlı olduklarından, esas olarak hareketsizdir. Bununla birlikte, kontamine topraklardaki ağır metaller son derece hareketlidir ve diğer fraksiyonlara bağlanmıştır (Rauret, 1998). Çalışmada elde edilen Cd ve Pb'nin mobil fraksiyonlarının hareketsiz (immobil) fraksiyonlardan daha yüksek bulunması muhtemelen antropojenik etkiler nedeniyle meydana gelmiştir. Çünkü litojenik kaynaklı ağır metaller daha çok toprak matrisine bağlı, yani silikatların yapısında bulunmaktadır. Ancak ileri derecede ayrışma sonucu toprak matrisine bağlı olan metaller serbest kalarak daha mobil formlara geçmektedir. Dolayısıyla daha mobil olan ağır metal fraksiyonları daha çok antropojenik kaynaklara işaret etmektedir. Çalışma alanında Cd ve Pb'nin daha yüksek mobilite seviyeleri, bu elementlerden kaynaklanan çevre kirliliğini ve tarımsal alanlarda toksiklik riski olduğunu gösterebilir. Bu bağlamda immobil fraksiyonu mobil fraksiyonlardan daha yüksek olan Cu, Zn, and Cr'un daha ağırlıklı olarak toprak ana materyalinden kaynaklı olabileceği

düşünülmüştür. Ayrıca topraklardaki ağır metallerin mobilitesi ($F_1+F_2+F_3$) arasındaki farklılıkları ve benzerlikleri sunmak için Hiyerarşik Küme Analizi (HCA) yapılmış ve bir dendrogram oluşturulmuştur (Şekil 3). Dendrogram incelendiğinde Cd ve Pb bir küme ve Cr ve Zn ise diğer bir küme oluşturarak benzer davranış sergilemiş ve Cu'nun tek başına oluşturduğu küme ile üç ayrı küme oluşturmuştur. Böyle bir durum, benzer davranışlara sahip olan bu kümelenmelerin farklı kaynaklardan kaynaklandığını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla tüm sonuçlar değerlendirildiğinde Cd ve Pb elementlerinin daha çok antropojenik kaynaklardan, Cr ve Zn elementlerinin litojenik (toprak ana materyali) kaynaklardan ve Cu elementinin ise litojenik kaynaklarla birlikte antropojenik kaynaklardan da etkilendiği anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Ağır metal mobil fraksiyonlarına ait hiyerarşik kümeleme analiz dendrogramı

4. Sonuç

Artan trafik, kentleşme ve zirai kimyasal kaynaklı ağır metal girdileri, özellikle tarımsal üretimin yapıldığı alanlar için büyük çevresel kaygıları beraberinde getirmektedir. Çanakkale kent merkezine yakın olan Özbek Ovası tarım topraklarına odaklanan bu çalışmanın bulguları şöyle özetlenebilir: (1) Topraklarda bulunan toplam ağır metal içerikleri tüm metallerin toprakta var olduğunu göstermiştir. Diğer yandan Cd ve Cu'nun genel tarımsal toprak değerlerin üzerinde olduğu görülmüştür. (2) Ardışık ekstraksiyon yönteminin uygulanması, incelenen tüm ağır metallerinin (Cd, Cr, Cu, Pb ve Zn) çoğunlukla kalıntı fraksiyonunda bulunduğunu göstermiştir. Diğer yandan Cd (%59) ve Pb (%58) elementlerinin yüksek oranda mobil fazlara sahip olduğu ve bunun antropojenik kaynaklardan beslendiği sonucuna varılmıştır. (3) Çalışma alanından elde edilen bulgular göz önüne alındığında Özbek Ovasında Cd, ve Pb ve kısmen de olsa Cu elementlerinin topraklara ulaştığı, birikim sergileyebildiği ve hareketli miktarlarına bağlı olarak gerek su sistemlerine gerekse de bitkisel üretime kolaylıkla dâhil olabileceği kanısına varılmıştır. Bundan dolayı özellikle Cd ve Pb elementlerinin kontrol altında tutulması ve izlenmesi çevre açısından önemli olacaktır. Ayrıca bundan sonra alanda

yapılacak diğer çalışmalar için bu metallerin bitki tarafından alınan miktarlarının çalışılması önerilmektedir.

Kaynakça

- Alloway B.J., 1990. Heavy Metals in Soils, Blackie Academic and Professional, Glasgow.
- Bouyoucos G.J., 1951. A Recalibration of The Hydrometer Method for Making Mechanical Analysis of Soils. *Agronomy Journal* 43(9): 434–438.
- Grewelling T., Peech M., 1960. Chemical Soil Tests, Cornell University, Agr. Expt. Station Bull., Ithaca, NY.
- Nelson R.E., 1982. Carbonate and Gypsum. In: Page, A. L., Et Al (Eds) *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 2nd Ed. ASA, SSSA, Madison, WI. 181–197.
- Nelson D., Sommers L.E., 1982. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: Page, A.L. Et Al. (Eds) *Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties*, 2nd edn, ASA, SSA, Madison. 539-579.
- Rao C., Sahuquillo A., Sanchez J.L., 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 Pollution* 189(1-4): 291-333.
- Rauret G., 1998. Extraction Procedures for The Determination of Heavy Metals in Contaminated Soil and Sediment. *Talanta* 46(3): 449–455.
- Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P., 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(1): 57–61.
- Richards L.A., 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils (Agriculture Handbook)*, United States Salinity Laboratory, USDA, Washington, DC.
- Saracoğlu S., Soylak M., Elci L., 2009. Extractable Trace Metals Content of Dust from Vehicle Air Filters as Determined by Sequential Extraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International* 92(4): 1196–1202.

- Sungur A., Özcan H., 2013. DTPA ve BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemleriyle Toprak Örneklerinde Ağır Metal Analizi. *JOTAF/Tekirdağ Ziraat Fakültesi Dergisi* 10 (3): 46-53
- Sungur A., Soylak M., Yılmaz S., Ozcan H., 2014a. Determination of Heavy Metals in Sediments of The Ergene River by BCR Sequential Extraction Method. *Environ Earth Sci* 72: 3292–3305.
- Sungur A., Soylak M., Ozcan H., 2014b. Investigation of Heavy Metal Mobility and Availability by The Bcr Sequential Extraction Procedure: Relationship Between Soil Properties and Heavy Metals Availability. *Chem Spec Bioavailab* 26(4): 219–230.
- Sungur A., Soylak M., Yılmaz E., Yılmaz S., Ozcan H., 2015. Characterization of Heavy Metal Fractions in Agricultural Soils by Sequential Extraction Procedure: The Relationship Between Soil Properties and Heavy Metal Fractions. *Soil Sediment Contam* 24(1): 1–15.
- Tüzen M., 2003. Determination of Trace Metals in The River Yeşilırmak Sediments in Tokat, Turkey Using Sequential Extraction Procedure. *Microchem. J.* 74(1): 105-110.
- Vural A., 2013. Assessment of Heavy Metal Accumulation in The Roadside Soil and Plants of Robinia Pseudoacacia, in Gumushane, Northeastern Turkey. *Ekoloji* 10:1–10. doi: 10.5053/ekoloji.2013.891.
- Vural A., 2014. Assessment of Metal Pollution Associated with an Alteration Area: Old Gümüşhane, NE Black Sea. *Environ Sci Pollut Res* 3219–3228. doi: 10.1007/s11356-014-2907-7.
- Vural A., 2015a. Biogeochemical Characteristics of Rosa Canina Grown in Hydrothermally Contaminated Soils of The Gümüşhane Province, Northeast Turkey. *Environ Monit Assess* 187:486. doi: 10.1007/s10661-015-4708-y.
- Vural A., 2015b. Contamination Assessment of Heavy Metals Associated with an Alteration Area : Demirören Gumushane , NE Turkey. *Journal of the Geological Society of India* 86: 215–222.

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(7): 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* doi: 10.1155/2010/387803.