

**Analize Yaklaşım ve Karasu, Sarmısaklı Çayı Kızılırmak
Nehrindeki Pb, Cu, Ni, Co ve Cd Kirliliğinin Araştırılması**

***Approaches To Analysis and Investigation of Pb, Cu, Ni, Co, and Cd
Pollution in Karasu, Sarmısaklı Çayı and Kızılırmak Rivers***

İbrahim NARİN*, Mustafa SOYLAK, Latif ELÇİ***, Mehmet
DOĞAN*****

**Erciyes Üniversitesi, Analitik Kimya ABD. Melikgazi, Kayseri
e-mail: narin@erciyes.edu.tr*

***Erciyes Üniversitesi, Kimya Böl. Melikgazi, Kayseri*

****Pamukkale Üniversitesi, Kimya Böl. Denizli*

*****Hacettepe Üniversitesi, Kimya Böl. Beytepe, Ankara*

ÖZ: Kayseri şehrinin evsel ve endüstriyel kanalizasyon atıklarının atıldığı Karasu, Sarmısaklı Çayı ve Kızılırmak nehrindeki atık suların ve sedimentin kurşun, nikel, kobalt ve kadmiyum içeriği Amberlite XAD-4 dolgulu reçinede ayırma ve zenginleştirme yaptıktan sonra grafit fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Çalışma 1998 yılında yapılmıştır. Benzer istasyonlardaki su ve sediment örneklerinin eser metal derişimleri karşılaştırılmıştır. Sedimentlerin eser metal konsantrasyonları altın suyu ile çözünürleştirildikten sonra tayin edilmiştir. Su ve sediment örneklerindeki eser metal iyonlarının derişimleri 1990 yılındaki yapılan çalışmadan yaklaşık 3 kat fazla bulunmuştur.

ABSTRACT: *The lead, copper, nickel, cobalt and cadmium contents of water samples and sediment from Karasu, Sarmısaklı Çayı and Kızılırmak Rivers that contain industrial and house hold sewage of the Kayseri City-Turkey were determined by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration and separation on an Amberlite XAD-4 column. This study was completed in 1998. To compare the levels of the metal contents in water and sediment samples, trace metal concentrations of sediment samples from the same stations were also determined after leaching with aqua regia. The metal concentrations found in this study for the water and sediment samples were approximately three times higher than results found in 1990.*

Giriş

Akan sudaki asılı parçacıkların çökmesi ile oluşan dip çamurları ekolojik sistemlerin önemli parçalarıdır. Dip çamuru örneklerinin, eser ağır metal içeriklerinin belirlenmesi, toplandıkları bölgelerin ağır metal kirliliği hakkında önemli bilgiler vermektedir. Günümüze kadar deniz, ırmak vb. dip çamurlarının eser metal içeriklerinin incelenmesi için bir çok çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Waidmann ve diğ., 1992; Sakamoto ve diğ., 1992; Battiston ve diğ., 1993; de Vargas ve diğ., 1994). Bu çalışmalarda dip çamurlarının eser metal iyonlarının çözelti ortamına alınması için yapılan leach işlemlerin de çeşitli çözeltiler önerilmiştir (kral suyu, değişik derişimlerde mineral asit çözeltileri ve bunların karışımları vb.). Doğal su örneklerinin ağır metal içeriklerinin belirlenmesi de günümüzde çevre kirliliğinin boyutu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

Eser element tayinlerinde indüktüf eşleşmeli plazma atomik emisyon (ICP-AES) ve kütle spektrometrisi (ICP-MS) kombinasyonları, izotop seyreltmeli kütle spektrometrisi (IDMS), nötron aktivasyon analizi (NAA), atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) gibi bir çok instrumental yöntem kullanılmaktadır.

Analizde en önemli basamaklarda birisi metot seçimidir. Bu metotlardan hangisinin kullanılacağına karar vermede bazı kriterler önem taşımaktadır. Tayin edilecek analit sayısı, bu analitlerin eş zamanlı tayin edileceği, tayinin hangi doğruluk ve tekrarlanabilirlikle yapılacağı, örneğin fiziksel durumu gibi parametreler önemlidir.

Öncelikle kullanılacak olan metodun, analiz edilecek örnekteki türü belirleyecek seçiciliğe ve tayin edebilecek tayin sınırına sahip olması gereklidir. Ayrıca tayin için kullanılacak metodun analitin bulunduğu ortamdan (matriksten) etkilenmemesi gereklidir. Yani tayin doğru olarak yapılabilir. Metodun duyarlılığının ve tekrarlanabilirliğinin iyi olması analizde istenilen özellikler arasındadır. Bunların yanında kullanılan cihazın ve analizin birim maliyetinin uygun olması ve analiz süresinin mümkün olduğunca kısa olması istenir.

Bu instrumental analiz metotlarında temel olarak iki problemle karşılaşılır. Bunlardan birisi örnekteki eser element derişiminin, aletin tayin edileceği en düşük derişimden daha düşük olmasıdır. Bu durumda alet bu örnekteki eser element derişimini ölçemez. İkinci temel problem ise yüksek matriks nedeniyle analiz sonucunun yanlış ölçülmesidir.

Su örneklerinde de eser elementlerin düşük derişimleri ve matriks etkisi nedeniyle, eser element analizinden önce genellikle bir ayırma-zenginleştirme işlemine başvurulur. Bu amaçla özütleme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve adsorpsiyona dayanan ayırma-zenginleştirme yöntemleri sıkça kullanılmaktadır. Bugüne kadar su örneklerinin eser metal iyonu içeriklerinin tayininden önce, bu iyonların Amberlite XAD türü reçineler ile dolgulu mini kolonlarda adsorpsiyonu ve küçük hacimdeki uygun bir elusyon çözeltisi ile bu iyonların kolondan geri kazanılmasını esas alan zenginleştirme yöntemleri başarıyla uygulanmıştır

Ortalama debisi 184 m³/sn olan nehrin 20 yıllık gözlem süresince en az 18,4 m³/sn'ye ve en çok 1.673 m³/sn'ye ulaştığı tespit edilmiştir.

Sarmısaklı Çayı, Kayseri ovasını baştanbaşa kat edip ovanın sulanmasına büyük katkıda bulunduktan sonra Kayseri evsel ve endüstriyel atık sularını içeren Karasuyu da bünyesine aldıktan yaklaşık 20 km sonra Türkiye'nin ikinci büyük akarsuyu olan Kızılırmak'a karışır. Kayserinin küçük, orta ve oto sanayi bölgesinin ile 200 den fazla fabrikanın bulunduğu organize sanayi bölgesinin atıkları da bu akarsuya katılmaktadır.

Kayseri ilinin evsel ve endüstriyel atıklarının karıştığı Karasu ve Sarmısaklı ile bu akarsuların birleşerek karışıkları Kızılırmak'tan seçilen beş istasyondan 1998 yılında örnekler toplanmıştır. Dip çamuru örneklerinin eser metal içerikleri kral suyu ile leach edildikten sonra direk olarak (Soylak ve diğ., 1996) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile, su örneklerinin eser metal iyonu içerikleri ise Amberlite XAD-4 reçinesi ile dolgulu mini kromatografik kolonlarda zenginleştirme işleminden sonra (Elçi ve diğ., 1992) grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile tayin edilmiştir.

Su örnekleri için bulunan eser ağır metal iyonu derişimleri, Su Kirliliği Yönetmeliğinde (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 1989) verilen değerlerle ve bu istasyonlarda 1990 (Elçi ve diğ., 1992) ve 1996 (Soylak ve diğ., 1996) yıllarında grubumuzca yapılan çalışmalarda, bulunan sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Örneklerin alındığı ve analizlerin yapıldığı tarihten sonra, kirlileklerin önlenbilmesindeki adımlardan en önemlisi olan Kayseri Evsel Atıkları ve sanayi atıkları için arıtma sistemi Kayseri Büyükşehir Belediyesine bağlı olarak kurularak 07.08.2003 tarihinde hizmete sokulmuştur. Ayrıca organize sanayinin atıklarının temizlenmesi için OSB tarafından bir arıtma tesisinin temeli atılmıştır.

Materyal ve Metot

Kimyasal Maddeler

Çalışmalar boyunca analitik saflıktaki kimyasal maddeler ve çift destile de-iyonize saf su kullanıldı. Stok çözeltiler, incelenecek her bir elementin analitik saflıktaki nitrat tuzlarından hazırlandı. Bütün stok

çözümlerde metal iyonu derişimi 1000 mg/L olup amaca göre bu stok çözümlerden alınan örnekler seyreltilerek kullanıldı.

Eser metal iyonları için kompleksleştirici reaktif olarak kullanılan 8-hidroksikinolinin (Sigma Chem. Co., St.Louis) etil alkol-su karışımında (% 25-75) % 0.2'lik çözeltisi hazırlandı ve ışıktan etkilenmemesi için renkli cam şişede saklandı. Çalışmalarda kullanılan pH 10 tamponu amonyak/amonyum klorürden hazırlandı. Kolon dolgu maddesi olarak Amberlite XAD-4 reçinesi kullanıldı (Elçi ve diğ., 1992).

Aletler

Çalışmada dip çamuru örneklerinin metal içeriklerinin tayini Perkin-Elmer 3110 model atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı. Bütün elementlerin tayini hava/asetilen alevinde gerçekleştirildi. Su örneklerinin eser metal derişimleri ise Hitachi Model 180-704 model grafit fırın ünitesi bulunan Zeeman zemin düzeltmeli Hitachi marka Z-8000 atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Her bir element için çalışma şartları, aletlerin el kitabından alınarak kullanıldı.

Örnek alma

Dip çamuru ve su örnekleri Mart 1998 de Sarmısaklı Çayı, Karasu ve Kızılırmak'tan seçilen beş istasyondan toplandı. İki akarsuyun birleşme öncesi ve sonrası karışımının homojen olduğu noktalardan örnek alınmasına dikkat edildi.

Su örnekleri literatür 10'da belirtilen şekilde yıkanıp örnek alınımına hazır hale getirilen polietilen 2,5 litrelik kaplara, akarsuların akış yönüne ters tutularak toplandı. 1 mol L-1 HNO₃ ile yıkanıp kurutulan naylon poşetlere de, her istasyondan kıyıdan 1.5 metre uzaktan dip çamuru örnekleri toplandı.

Örnek alınan istasyonlar şu şekilde özetlenebilir: Kızılırmak'ın Kayseri ili sınırlarında ve Yemliha Kasabası yakınında Kayseri-Ankara Karayolu üzerinde bulunan Kızılırmak Köprüsünün altından (İstasyon 1) ve aynı bölgede, Karasu ile Kızılırmak karıştıktan sonra (İstasyon 2) ve karışmadan önce (İstasyon 3) de örnek alındı. Kayseri Boğaz köprü civarında Sarmısaklı Çayı'ndan (İstasyon 4) ve aynı bölgede Karasu'dan (İstasyon 5) da örnek toplandı.

Su örneklerinin eser metal içeriklerinin tayini [8,10]

Su örnekleri toplandığı gün laboratuara getirildi ve aynı gün metal iyonlarının zenginleştirilmesi çalışmalarına başlandı. Her örnek 0.45 µm gözenek çaplı Millipore selüloz nitrat membran filtreden süzüldü. 500 ml su örneği alınarak % 0.2'lik 8-hidroksikinolin çözeltisinden 5 ml ilave edildi. Çözeltini pH 'sı 10'a ayarlandı, 10 dk kompleks oluşumu için beklendikten sonra, çözelti Amberlite XAD-4 reçinesi dolgululu mini kolondan geçirildi. Kolonda tutulan metal şelatları asetonda 1 M nitrik asit ile elue edildi. Eluentin aseton içeriği bir hot plate üzerinde uçuruldu, kalıntının hacmi 1 M nitrik asit ile 5 ml 'ye tamamlandı ve elementlerin derişimleri grafit fırınlı AAS ile tayin edildi.

Dip çamuru örneklerinin çözünürleştirilmesi ve tayin işlemleri

Dip çamuru örneklerine (Raisanen ve diğ., 1992) verilen leach işlemi uygulandı. Örnekler 100 °C' de 3 saat süre ile etüvde kurutuldu. 200 meshlik elekten geçecek şekilde öğütüldü. 1.00 g örnek tartılarak 100 ml 'lik behere alındı. Üzerine 10 ml kral suyu ilave edilerek 90 °C de 1 saat bırakıldı. Soğuduktan sonra üzerine 5 ml saf su eklendi ve karıştırıldı. Kalıntı Whatman 41 filtre kâğıdından süzüldü. Örnek 25 ml 'ye saf su ile tamamlandı. Örneklerin eser metal içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi.

Sonuçlar ve Tartışma

Akarsu ve dip çamuru örneklerinin eser ağır metal iyonu içeriklerinin belirlenmesi çevre kirliliğinin boyutlarının belirlenmesi açısından önemli ipuçları vermektedir. Ülkemizde evsel ve endüstriyel atık suların çok büyük bir kısmı herhangi kimyasal ve biyolojik arıtma işlemine tabii tutulmadan en yakın su kaynağına (akarsu, göl, deniz v.b.) boşaltılmaktadır. Kayseri ve çevresi de aynı durumdadır. Evsel ve endüstriyel atık sular Sarmıslıklı Çayı ve Karasuya her hangi bir arıtma işleminden geçirilmeden deşarj edilmektedir.

Kayseri ilinin atık sularının deşarj edildiği Sarmıslıklı Çayı Bölgesinden alınan dip çamuru örneklerinin eser metal içeriklerinin tayini, örnekler materyal metot bölümünde verilen işlemlerden sonra, alevli AAS ile yapıldı. Sonuçlar Tablo 1'de 1996 yılında aynı istasyonlarda yapılan çalışmanın sonuçlarıyla birlikte verilmiştir.

Genel olarak bakıldığında dip çamuru örneklerinde bütün elementlerin derişimlerinde geçen iki senelik süre içerisinde bir artış görülmektedir. 1996 yılında istasyonlar arasındaki eser element derişimlerindeki değişim, 1998 yılında da genel de aynı eğilimdedir.

Dip çamuru örneklerinin kurşun içeriklerini incelediğimizde Kızılırmak ve Kızılırmak-Karasu istasyonlarında kurşun derişiminin diğer istasyonların yaklaşık dörtte biri değerde olduğu görülmektedir. Bu durum bakır, kadmiyum ve nikel için de geçerlidir. Bu durum ülkemizin ikinci büyük ırmağı olan Kızılırmak'ın bu elementleri kirlilik olarak içermediği ve Karasu'nun Kızılırmak ile karışması ile seyrelmesi ile açıklanabilir. Mangan ise Kızılırmak'taki bu iki istasyonda diğer istasyonlardan daha yüksek bulunmuştur. Bu durum da Kızılırmak'ta toprak kaynaklı demir ve manganı yüksek oranda içermesi ile açıklanabilir (Soylak ve diğ., 1992).

Tablo 1. Dip Çamurlarının Eser Metal İyonu İçerikleri * (N=4)

		Derişim, µg/g*				
	Yıl	Kızılırmak	Kızılırmak - Karasu	Karasu-Yamula	Sarmısaklı	Sarmısaklı-Karasu
Pb	1996	13 ± 1	14 ± 2	48 ± 3	51 ± 2	42 ± 2
	1998	42 ± 3	52 ± 3	69 ± 1	78 ± 7	52 ± 2
Cu	1996	32 ± 2	36 ± 1	94 ± 2	98 ± 7	86 ± 6
	1998	27 ± 3	20 ± 2	26 ± 1	35 ± 3	16 ± 1
Ni	1996	64 ± 9	45 ± 8	96 ± 6	103 ± 4	95 ± 7
	1998	111 ± 17	177 ± 3	156 ± 3	151 ± 4	139 ± 2
Cd	1996	<1	<1	<1	<1	<1
	1998	<1	<1	1.9 ± 0.1	1.9 ± 0.3	1.6 ± 0.2
Mn	1996	458 ± 18	463 ± 14	229 ± 16	245 ± 3	253 ± 1.5
	1998	856 ± 20	1456 ± 22	767 ± 14	888 ± 22	719 ± 14

* $\bar{x} \pm t \cdot s / \sqrt{N}$ (P:0.95)

Genel olarak, en düşük metal derişimleri 1 numaralı istasyonda (Kızılırmak) gözlemlendi. Bu istasyon herhangi bir sanayi ve evsel atık suyu içermemektedir. Yüksek metal derişimleri ise Karasu'nun Sarmısaklı Çayı ile karışmadan önceki istasyonda gözlemlendi. Bu istasyon Kayseri ilinin evsel ve sanayi atık sularını içermektedir.

Aynı istasyonlardan alınan atık su örneklerinin ağır metal içerikleri, bölümümüz laboratuvarlarında daha önce geliştirilen Amberlite XAD-4 reçenesi ile dolgulu mini kromatografik kolonlarda ayırma-zenginleştirme yönteminin uygulamasıyla gerçekleştirildi. Analiz sonuçları Tablo 2' de verilmiştir.

Su örnekleri için 1990 yılında yapılan analizlerin sonuçları ile bu çalışmada bulunan sonuçlar karşılaştırıldığında, genel olarak geçen sekiz yıllık süre içerisinde eser element derişimlerinde belirgin bir artma olduğu gözlenmiştir. 1990 yılındaki çalışmaya uyumlu olarak bu yıl yapılan çalışmada da, eser element derişimleri açısından en düşük derişimlerin bulunduğu istasyon Kızılırmak istasyonu, en yüksek derişimlerin bulunduğu istasyon olarak da Sarmısaklı-Karasu istasyonu belirlendi. Kobalt bütün istasyonlarda 2 µg/g 'ın altında bulunmuştur.

Bulunan eser metal derişimleri Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde (*Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 1989*) incelenen eser metal iyonları için verilen değerlerle karşılaştırıldı. Buna göre bu istasyonlardan alınan su örneklerinin incelenen metallerin içerikleri açısından önemli bir kirlenmeyi içermediği görüldü.

Tablo 2. Su örneklerinin eser metal içerikleri (N:4)

		Derişim, µg/l*				
Yıl	Kızılırmak	Kızılırmak-Karasu	Karasu-Yamula	Sarmısaklı	Sarmısaklı-Karasu	
Ni	1990	<5	7.0±0.2	TY	<5	12.3±0.2
	1998	7.5±0.3	5.1 ±0.2	7.5±0.3	9.3±0.4	16.9±1.3
Pb	1990	<5	10.1±0.2	TY	<5	24.6±1.1
	1998	16.2±0.4	22.8±1.3	31.2±1.8	27.5±1.1	26.2±0.5
Cd	1990	<1	<1	TY	<1	<1
	1998	2.6±0.2	4.9±0.4	8.3±1.1	11.9±0.3	12.6±0.4
Cu	1990	<5	<5	TY	<5	42.8±0.8
	1998	8.2±0.3	16.1±1.2	16.2±1.0	30.1±1.3	48.2±0.3
Co	1990	<2	<2	TY	<2	<2
	1998	<2	<2	<2	<2	<2

* $\bar{x} \pm s/\sqrt{N}$ (P:0.95)

TY: Tayin Yapılmadı

Sonuç

Sarmısaklı çayı bölgesinden toplanan dip çamuru ve su örneklerinin eser metal kirliliğinin henüz önemli boyutlara ulaşmadığı, ancak önceki çalışmalara göre eser metal derişimlerinde önemli artışlar olduğu görülmüştür. Kayseri Evsel Atıkları ve sanayi atıkları için arıtma sistemi Kayseri Büyükşehir Belediyesine bağlı olarak kurulmuş ve 07.08.2003 tarihinde hizmete sokulmuştur. Yerel yönetimlerin, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı T.C. Resmi Gazete'de yayımlanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliğine göre yasal görevi olan etkili arıtma tesislerini kurmaları ve denetlemeleri büyük önem taşımaktadır.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Battiston G.A., Gerbasi R., Degetto S., Sbrignadello G., 1993, Heavy Metal Speciation in Coastal Sediments Using Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, Spectrochimica Acta, 48B, 217-221.*
- de Vargas M.C., de Medina H.L., Araujo K., 1994, Determination of Metals in Sediments of Sinamaica Lagoon, Venezuela by Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 119, 623-625.*
- Elçi L., Soylak M., Doğan M., 1992, Preconcentration of Trace Metals in River Waters by the Application of Chelate Adsorption, Fresenius J. Anal. Chem., 332,175-178.*
- Raisanen M.L., Hamalainen L., Westermerg L.M., 1992, Selective Extraction and Determination of Metals in Organic Steam Sediments, Analyst, 117, 623-627.*
- Narin, İ., Soylak M., Elçi L., Doğan M., 2001, Separation and Enrichment of Chromium, Copper, Nickel and Lead in Surface Seawater Samples on a Column Filled with Amberlite XAD-2000, Analytical Letters, 34, 1935-1947.*
- Narin, İ., Soylak M., Kayakırılmaz K., Elçi L., Doğan M., 2003, Preparation of a Chelating Resin by Immobilizing 1-(2-Pyridylazo) 2-Naphtol on Amberlite XAD-16 and its Application of Solid Phase Extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II) and Cr(III) in Natural Water Samples, Analytical Letters, 36, 641-658.*
- Narin, İ., Tüzen M., Soylak M., 2004, Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/Pyrocatechol Violet Chelating Resin, Talanta, 63, 411-418.*
- Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N., 1992, Differential Determination of Organic Mercury, Mercury(II) Oxide and Mercury (II) Sulfide in Sediments by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Sci., 8, 35-39.*
- Soylak M., Doğan M., Türkoğlu O., 1996, Trace Metals Pollution in Sediments of Sarmısaklı River Region, Kayseri-Türkiye, Int. J Chem. 7, 49-53.*
- Soylak M, Elçi L., 1997, Preconcentration and Separation of Trace Metal Ions from Sea Water Samples by Use of Amberlite XAD-16 after*

Complexation with Sodium Diethyl Dithiocarbamate, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 66, 51-59.

Soylak M., Elçi L., Doğan M., 1992, Kayseri Çevresindeki Akarsularda Bazı Katyon Ve Anyonların Tayini, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 9, 85-99.

Soylak M., Elçi L., Doğan M., 1997, Determination of Trace Amounts of Cobalt In Natural Water Samples as 4-(2-Thiazolylazo) Resorcinol Complex after Adsorptive Preconcentration, Analytical Letters, 30, 623-631.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 4 Eylül 1989 tarih ve 19919 sayılı T.C. Resmi Gazete, (Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı T.C. Resmi Gazete, Yeni Yönetmelik)

Waidmann E., Stoepler M., Heininger P., 1992, Determination of Thallium in Sediments of the River Elbe Using Isotope Dilution Mass Spectrometry With Thermal Ionization, Analyst, 117, 295-298.