

**Metallerin Çözünmesini ve Taşınmasını Etkileyen
Biyojeokimyasal Prosesler. Örnek bir Çalışma: İTÜ Maslak
Göletinin Biyojeokimyasal Özellikleri**

*Biogeochemical Processes Controlling Metal Dissolution and
Deposition: A case study: Biogeochemistry at Lake Maslak ITU*

Nurgül Çelik BALCI*, **Nevin Gül KARAGÜLER ****, **Emrah YELBOĞA*****,
Nurcan VARDAR****

*İ.T.Ü., Jeoloji Müh. Böl. Maslak / İstanbul,

e-mail: ncelik@itu.edu.tr,

** İ.T.Ü., Moleküler Biyoloji ve Genetik . Böl. Maslak / İstanbul,

***İ.T.Ü., Moleküler Biyoloji ve Genetik . Böl. Maslak / İstanbul,

****İ.T.Ü., Moleküler Biyoloji ve Genetik . Böl. Maslak / İstanbul.

ÖZ: Bu çalışmanın amacı, İTÜ Maslak Göletin’de metallerin taşınmasını etkileyen biyojeokimyasal reaksiyonları ortaya koymaktır. Bu amaçla, Ekim 2008 tarihinde Göletten yüzey su, gözenek suyu, çökel ve bir adet karot örneği alınmıştır. Alınan bu örneklerde, metal analizleri (Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Cd), major iyon, nitrat, nitrit, fosfat analizlerinin yanı sıra moleküler biyolojik teknikleri kullanılarak ilk defa göletin mikrobiyolojik topluluğu belirlenmiştir. Gölet yüzey sularının, K, Mg, ve Ca açısından biyolojik aktiviteleri destekleyecek değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Yüzey sularında, Cu, Co saptanmış ancak Fe, Pb, Zn, Cd çökel örneklerinde zenginleşme göstermiştir. Metallerin çökel örneklerinde zenginleşme göstermesi, sediment-su aralığındaki biyojeokimyasal reaksiyonlarla ilişkilidir. Özellikle, çökel örneklerinde belirlenen bakteri türleri (Fe-oksitleyen/indirgeyen, sülfat indirgeyen) metallerin depolanmasında adsorblanma, yerinde çökelme reaksiyonlarının etkin olduğunu önermektedir.

ABSTRACT: *The purpose of this study was to elucidate biogeochemical reactions controlling metal depositions in Lake ITU Maslak. Surface water, sediment and one core sample were collected during october 2008. Metal concentrations (Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Fe, Cd), major anions, nitrate, nitrite, phosphate were determined in both surface and pore waters of the*

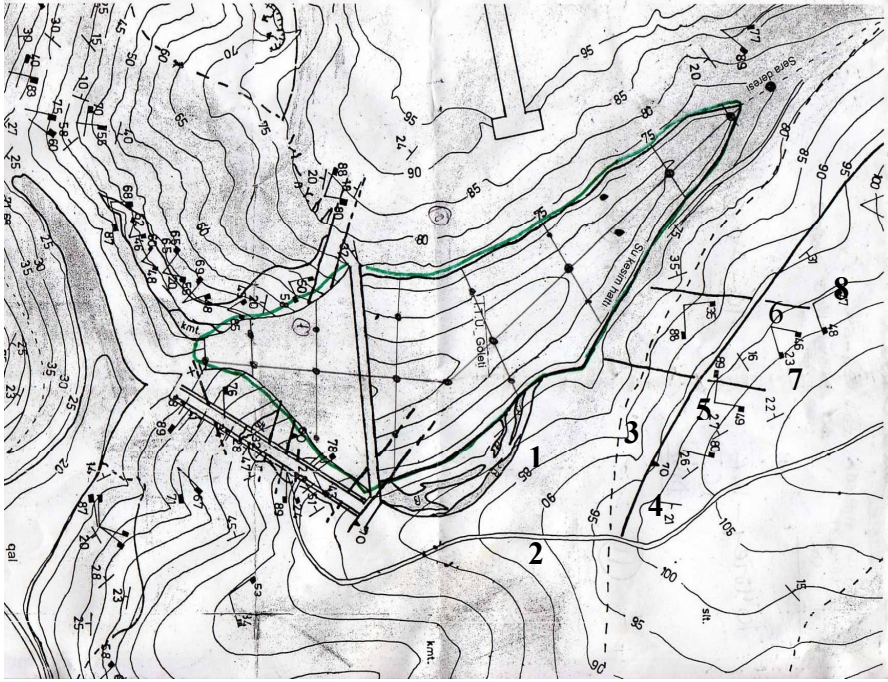
Lake in addition to sediment samples. For the first time, microbiological communities of the Lake were determined in this study. The concentrations of K, Mg and Ca in, especially, surface water were biologically available. In the surface water, Cu, Co were measured whereas Fe, Pb, Zn and Cd were deposited in the sediment samples. The enrichment of the metals in the sediment samples indicate biogeochemical processes controlling deposition of the measured metals in the sediment-water interface. The microbiological community (Fe oxidizing/reducing-sulfate reducing) determined in the sediments imply that deposition of the metals is controlled by adsorption and co-precipitation reactions.

Giriş

Metaller, insan sağlığında önemli ve değişik roller oynarlar. Bazı metaller normal metabolik fonksiyonlar için gerekliyken, bazılarının çok az miktarı toksik etkiler gösterebilmektedir (Silva vd., 2005). Metallerin doğal ortamdaki oluşumları, çevredeki kayaç türleri ile doğrudan ilişkilidir. Özellikle geçen iki yüzyılda metallerin lokal, bölgesel ve hatta global ölçekte dağılımları insan aktiviteleri tarafından denetlenir hale gelmiştir (Pan 1997, Farkas vd., 2003). Bununla birlikte metallerin kimyasal formları da değişmiş ve daha toksik hale gelmiştir. Bakterilerin toprak, su gibi farklı ortamlarda yaygın olarak bulunması ve jeokimyasal döngüleri etkilemeleri nedeniyle biyojeokimya çalışmaları özellikle son yıllarda oldukça hız kazanmıştır. Bakteriler jeokimyasal döngüleri etkilerken, elementlerin çözünmesini, taşınmasını ve depolanmasını doğrudan ya da dolaylı şekilde kontrol eder (Elbaz vd., 1997, Onyari ve Wandiga, 1989). Bu nedenle, herhangi bir ortamdaki element döngüsünün anlaşılması o ortamdaki mikrobiyal topluluğun belirlenmesi ile direkt bağlantılıdır. Özellikle sanayileşme ile doğru orantılı olarak gelişen çevre kirliliğinin, çoğu kez metal ilişkili, nedenlerinin ortaya konması ve iyileştirme yöntemlerinin geliştirilmesinde, mikrobiyoloji çalışmaları temeli oluşturmaktadır.

İTÜ Maslak Göleti, sulama amacıyla yapılmış yapay bir gölettir ve kampüs hayatı içerisinde önemli bir yer tutmaktadır. Göletin kirlilik düzeyi ve bunu etkileyen faktörlerin belirlenmesi ekolojik hayat için önemlidir. Bu çalışmada, İTÜ Göletinin mikrobiyolojik çeşitliliği ve jeokimyasal özellikleri araştırılarak, metallerin taşınımını etkileyen biyojeokimyasal prosesler ortaya konmuştur.

Metotlar



Şekil 1. YüzeY Su Örneklerinin Lokasyon Haritası

İTÜ göletinden toplam 8 adet yüzeY su örneği, 4 adet çökel örneği ve bir adet karot örneği alınmıştır (Şekil 1). Alınan yüzeY su örnekleYinin, fizikokimyasal parametreleri (pH, sıcaklık, iletkenlik-EC) yerinde ölçölmüştür. Ayrıca, yüzeY su ve yüzeY çökellerinin gözenek sularında major iyon (SO_4^{-2} , HCO_3^- , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , Cl^-), nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^-), amonyum (NH_3) fosfat konsantrasyonu ile metal içerikleri (Pb, Zn, Cu, Fe, Co, Cd, Ni, Cr, belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, aynı örnekleYde TIC (Toplam İnorganik Karbon), TOC (Toplam Organik Karbon) ölçömleri yapılmıştır. Bu sıralanan parametrelerin tümü yüzeY çökel ve karot örnekleYlerinde de yapılmıştır. Bunlara ek olarak, karot örneğinin de XRF (X-ray Fluorescence) kullanılarak çökel içindeki elementlerin dağılımı karot boyunca ortaya konmuştur..

Bu çalışma kapsamında alınan tüm örnekleYde (yüzeY su ve çökel) mikrobiyoloji teknikleri kullanılarak nükleik asitler (DNA) izole edilmiş, izole edilen nükleik asitler PCR (polimerize zincir reaksiyonları) vasıtası ile çoğaltılarak 16S rDNA analizleri yapılmıştır. Elde edilen DNA

analizleri var olan veri tabanları ile karşılaştırılarak, bakteri türleri belirlenmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

Sulu bir ortamda inorganik ve ağır metal konsantrasyonlarındaki değişimler ortamda meydana gelen fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerle doğrudan ilişkilidir. Dış etkenler, örneğin kirleticilerin taşınması, antropojenik aktiviteler gibi faktörlerde bu proseslere etki eder (Nguyen vd., 2005). Çözünmüş metal iyonları, göl sularının renginin değişmesine ve suda türbidite oluşmasına neden olur. Besin zincirinde önemli olan metaller yüksek konsantrasyonlara ulaştığında, toksik olmakta ve organik liganlar ile kompleks yapmaları konsantrasyonlarını düşürerek ters yönde bir etki yaratmaktadır. Bu nedenle, ortamın biyojeokimyasal özellikleri önem taşımaktadır. Diğer faktörler örneğin suyun pH'sı, sertliği metallerin konsantrasyonunu etkileyerek suların toksisite seviyesini ayarlar. Maslak göletinde yapılan ölçümler suyun pH'sının ortalama 8.13 olduğunu göstermiştir, yüzey sularının bazik özelliğe sahip olması düşük metal konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. (Table 1).

Sudaki yüksek Na konsantrasyonu, ozmotik stres yarattığından biyolojik çeşitliliği önemli oranda azaltmaktadır. Gölet yüzey ve gözenek sularında yapılan ölçümler Na seviyesinin düşük olduğunu göstermektedir (<10 mg). Potasyumda, sular içerisinde canlı yaşamı için gerekli elementlerden biridir.. Göletin K konsantrasyonu yüzey sularında ortalama 1.56 mg/L olarak gözenek sularında ise 3.14 mg/L olarak belirlenmiştir.

Yüzey çökel örneklerine oranla yüzey sularında bakteri tür sayısının düşük olmasının nedeni, düşük (K, Na) konsantrasyonu ile açıklanabilir. Magnezyum tüm doğal sularda bulunmaktadır. Özellikle, klorofil bileşeni olması ve hiç bir ekosistemin Mg'suz var olmaması bu elementi yaşam için son derece önemli kılar. Yüksek Mg konsantrasyonu (500 mg/L) sulara istenmeyen bir koku ve tat verdiği için domestik kullanım kalitesini düşürmektedir (Trivedi and Gurdeep, 1992). Gölet yüzey sularının Mg konsantrasyonu ortalama 20 mg/L gözenek suları da bu değerle uyumlu olarak 25 mg/L dir. Bu değerler, önerilen standart (30 mg/L) ile uyumludur ve gölet sularının domestik amaçlı kullanılabileceğini göstermektedir (EPA, 2005).

Tablo 1: Yüze ve Gözenek Sularının Major İyon ve Metal İçerikleri

	Yüze su örnekleri									
	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	SO ₄ (mg/L)
1Y	0.022	0.001	Yok	Yok	Yok	0.358	1.521	19.45	35.15	61
2Y	0.058	Yok	Yok	Yok	Yok	0.42	1.570	16.8	33.85	52
3Y	Yok	0.051	Yok	Yok	Yok	0.24	1.454	19.5	32.55	58
4Y	0.084	Yok	Yok	Yok	Yok	0.561	1.496	19.9	38.9	62
5Y	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	0.228	1.411	18.95	29.45	59
6Y	Yok	0.042	Yok	Yok	Yok	0.266	1.460	19.4	34.9	37
7Y	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	0.26	1.465	20.25	35.15	42
8Y	Yok	Yok	Yok	Yok	Yok	0.3	1.465	21.25	36.12	47
	Gözenek su örnekleri									
1G	0.098	0.084	yok	yok	yok	0.627	2.486	19.3	47.2	68
2G	0.088	0.413	Yok	Yok	Yok	0.233	3.413	16.95	36.3	63
3G	0.032	0.463	Yok	Yok	Yok	0.236	4.570	17.65	40.8	240
4G	0.105	0.07	Yok	Yok	Yok	0.218	2.582	15.75	29.8	61
5G	0.02	0.483	Yok	Yok	Yok	0.158	3.621	34.8	57.45	45

Fe, ototrof bakteri türleri için gerekli birçok enzimin üretilmesinde kullanıldığından oldukça önemlidir. Bunun yanı sıra redok aktif bir element olmasından dolayı ortamın jeokimyası hakkında önemli bilgiler sağlar. 0.1 mg/L ve daha fazla Fe tatlı su ortamlarında kabul edilebilir limittir (EPA,2005). Yüze sularında, Fe konsantrasyonu ölçüm limitlerinin altında kalmıştır (Tablo 1). Buna karşın, Fe konsantrasyonu gözenek sularında ortalama 0.4 mg/L olarak ölçülmüştür. Bu veriler, Fe'in yüze sularında yüksek pH ve oksijen nedeniyle duraylı kalamayarak hidroksit şeklinde çökelediğini belirtmektedir ve çökel örneklerinde Fe'in tespiti bu saptama ile uyumludur (Şekil 3). Fe ile benzer jeokimyasal özelliklere sahip Mn'da Fe ile uyumlu davranış göstererek, çökel örneklerinde zenginleşmiştir (0.085 mg/L). Bakır, Cr, Cd, Zn ve Pb ağır metaller arasındadır ve tatlı su içerisindeki kaynakları genellikle antropojenik (endüstriyel) dir (Weisz, 2000). Yüze su örneklerinde Cu, Fe, Pb, Zn, Co metalleri analiz edilmiş ve suların özellikle Cu, Co içerdiği tespit edilmiştir (Tablo 1). Genellikle, Fe ve Mn konsantrasyonu göletin

yüzey çökel ve gözenek sularında artmaktadır. Bu veriler, Fe ve Mn'nın bakteriyel olarak indirgenmiş ya /yada Fe ve Mn içeren minerallerin kimyasal olarak çözüldüğüne işaret etmektedir. Gölet örneklerinde (1 ve 5S nolu) *Ferribacterium*/iron indirgeyen bakteri türlerinin bulunması bunu doğrulamaktadır (Tablo 3). Yüzey sularının aksine, yüzey çökel örneklerinin özellikle Mn açısından zenginleşmesi metallerin çökeliminde Fe-Mn fazlarının önemli olduğunu vurgulamaktadır.

Tablo 2: Karot Gözenek Sularının Metal ve Major İyon İçerikleri

	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Zn (mg/L)	Pb (mg/L)	Cd (mg/L)	Co (mg/L)	K (mg/L)	Mg (mg/L)	Ca (mg/L)	SO ₄ (mg/L)
5-18 cm	0.133	0.346	Yok	Yok	Yok	0.268	2.318	19.3	37.9	42
18-33 cm	0.06	0.113	Yok	Yok	Yok	0.508	4.031	22.7	44.45	48
33-47 cm	0.028	0.066	Yok	Yok	Yok	0.274	2.542	18.8	44.15	53

Nitrat konsantrasyonu yalnızca yüzey çökel ve karot gözenek sularında, sırasıyla ortalama 0.1 ve 0.3 mg/L olarak tespit edilmiştir. Bu saptama, organik malzemenin ayrıştırıldığı ve indirgenmiş nitrojen bileşiklerinin oksitlendiğini göstermektedir ve yüzey çökel örneklerinde Nitrosospria türlerinin varlığı ile uyumludur (Tablo 3). Sülfat konsantrasyonu yüzey su örneklerinde homojen bir dağılım göstermektedir (55 mg/L) (Tablo 1). En yüksek sülfat konsantrasyonu 240 mg/L olarak 3 no'lu gözenek sularında ölçülmüştür (Tablo 2).

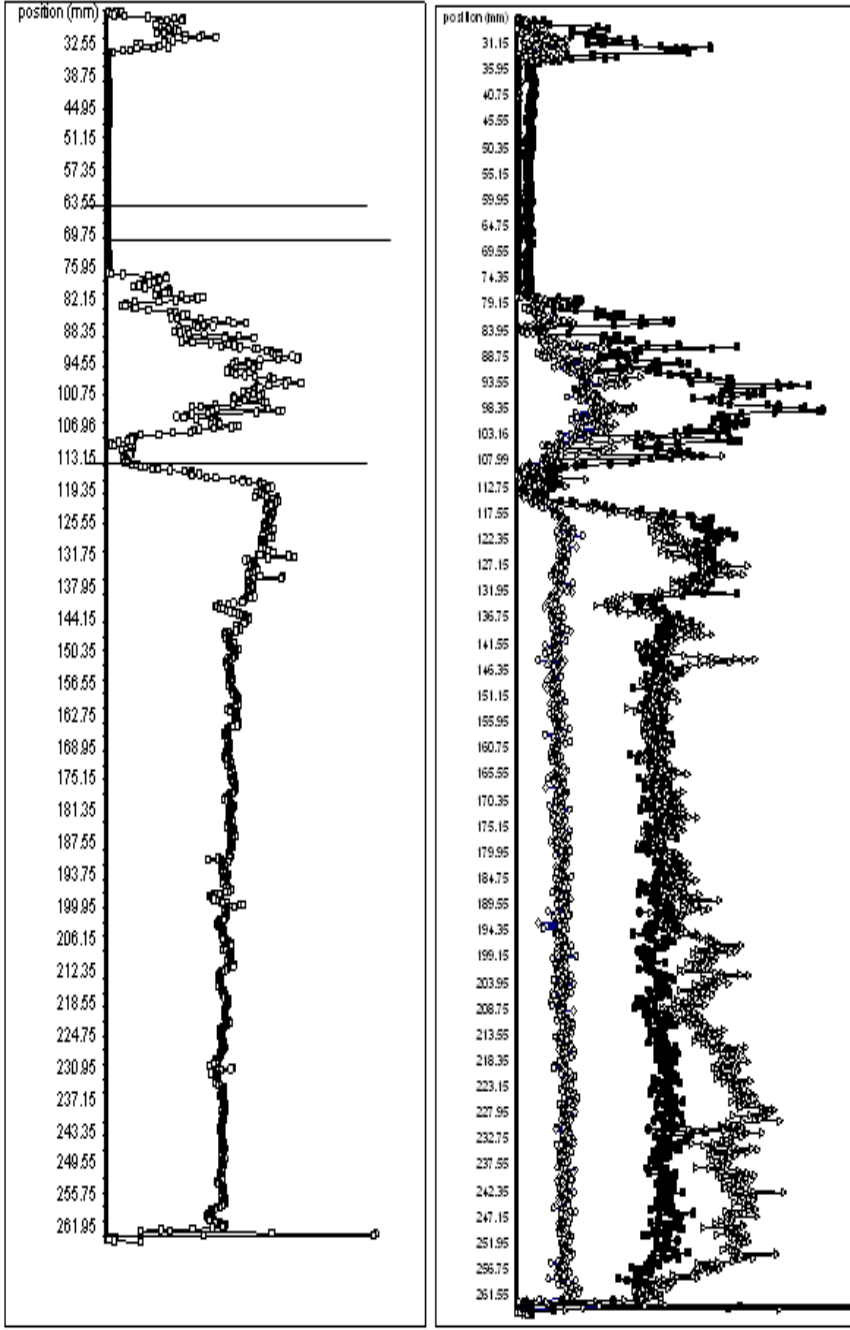
Karot örneğinin 5-18 cm kesiminde sülfat konsantrasyonu düşmektedir ve sülfat indirgenmesinin bu kısımda aktif olduğunu belirtmektedir. Şekil 3'de görüldüğü üzere, çökel örneklerinin ağır metal içeriği bu kısımda yüksektir. Sülfat ve Fe indirgeyen bakteri türlerinin bu kısımda tesbiti, indirgenme reaksiyonlarının metallerin taşınmasını kontrol ettiğini göstermektedir. Bu veriler, karotun bu kesiminde şekil 4'de gösterilen biyojeokimyasal reaksiyonların etkin olduğunu önermektedir.

Şekil 4'de İTÜ Maslak göletinin özellikle sediment-su seviyelerinde gelişebilecek biyojeokimyasal reaksiyonların modeli verilmiştir. Buna göre, çözülmüş oksijen ya/ ya da Fe(III)_{aq} gibi elektron alıcıların bulunduğu ortamda oksitlenme reaksiyonları (S oksitlenmesi) meydana gelmektedir. Yüzey çökel örneklerinde sülfür oksitleyen bakteri türünün (*Thiobacillus sp.*) tespiti bunu desteklemektedir. Ayrıca, yeşil sülfür bakterilerinin varlığı, gölette fototrofik reaksiyonların meydana geldiğini

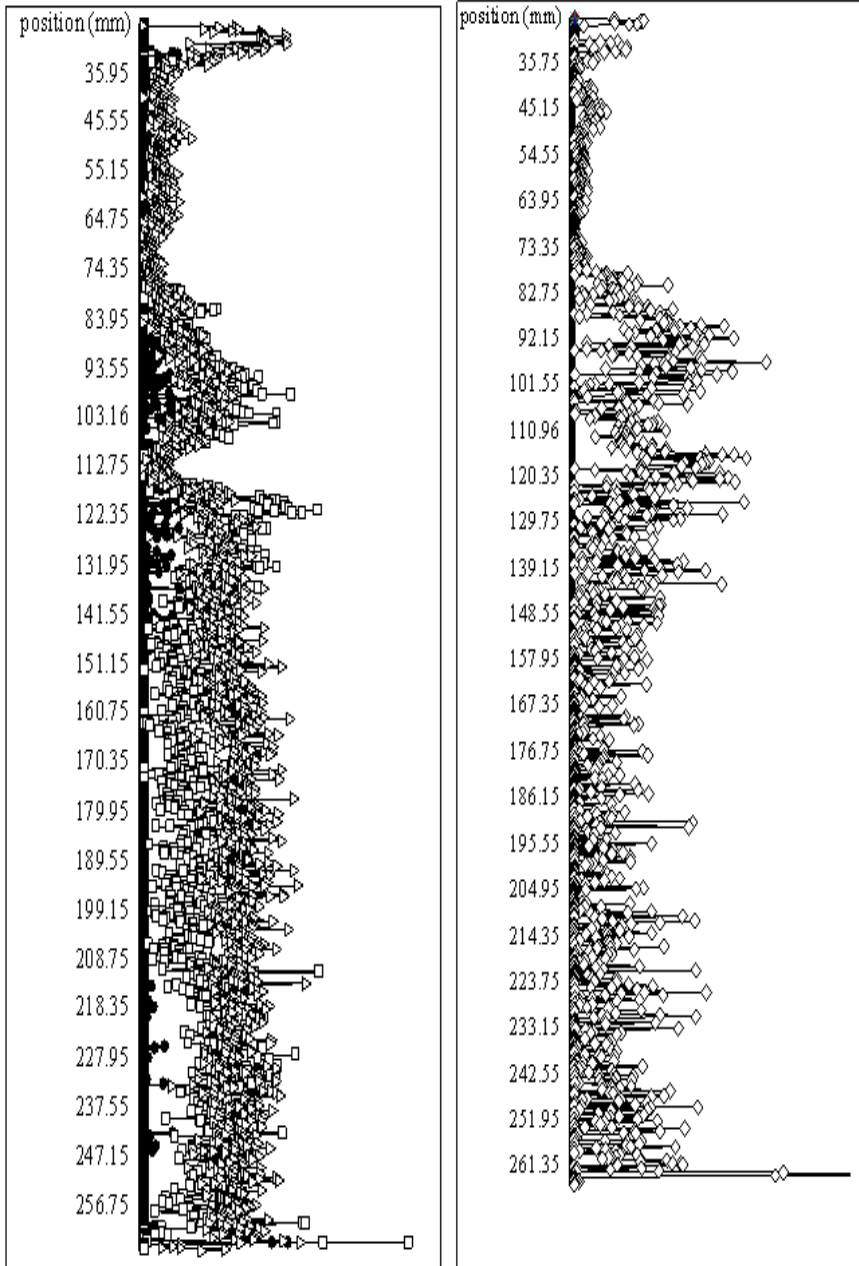
önermektedir. Çözünmüş oksijenin düştüğü kesimlerde sülfat ve Fe indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Sülfat indirgenme reaksiyonlarının sonucunda oluşan H₂S ortamdaki metallerle birleşerek, çökelmeye neden olmaktadır. Hidrojen sülfürün bir kısmı sülfata tekrar oksitlenerek, bir döngü oluşmasına neden olmaktadır. İlk sonuçların verildiği bu çalışma, herhangi bir ortamdaki biyojeokimyasal döngülerin metallerin taşınmasında ve özellikle depolanmasında ana etken olduğunu göstermiştir. Sanayileşme ile artan metal kirliliğini önlemek için uygulanacak rehalibitasyon metotlarının geliştirilmesinde, bu tür çalışmalar başarıyla uygulanmaktadır.

Tablo 3: Yüzeysel çökel ve Karot örneğinde tür tanımlamaları

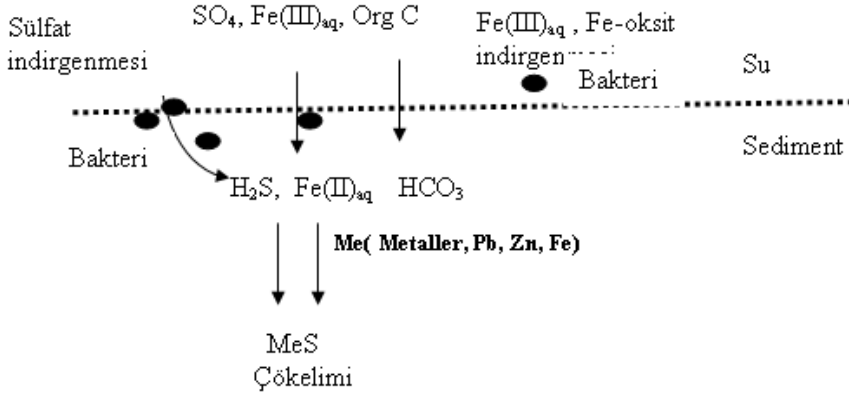
Örnek	Organizma	Alt Grup
1S	<i>Cynobacterium</i> <i>Thiobacillus sp.</i> <i>Sulfide oxidizing bacterium N9</i> <i>N9-1</i> <i>Ferribacterium sp.</i>	<i>Bacteria: Cynobacteri</i> <i>Bacteria: Protobacteria</i> <i>Hyrogenophilales</i> <i>Bacteria: Protobacteria</i> <i>Gammaprotobacteria</i> <i>Rhodocyclales</i> <i>Ferribacterium</i>
5S	<i>Thiobacillus sp.</i> <i>Iron reducing bacterium</i> <i>Rhodobacteraceae bacterium</i>	<i>Bacteria:</i> <i>Betaprotobacteria</i> <i>Bacteria: Protobacteria</i> <i>Bacteria</i>
Karot : 5-18 cm aralığı	<i>Nitrosospira sp.</i> <i>Cloroflexi bacterium</i>	Nitrosospira Bacteria Bacteria: chloroflexi
Karot : 18-33 cm aralığı	<i>Sulfate reducing bacterium</i> <i>BznS327</i> <i>Geobacteraceae bacterium</i> <i>M22</i> <i>Uncultured gren sulfur bacterium</i>	<i>Bacteria: Protobacteria</i> <i>Bacteria:</i> <i>Deltaprotobacteria</i> <i>Geobacteraceae</i>
Karot : 33-47 cm aralığı	<i>Chloroflexi bacterium</i> <i>Azospira sp. 4.54</i> <i>Dechloromonas sp. 4.70</i> <i>Chlorobium limicola f.</i> <i>Thiosulfatophium</i>	<i>Bacteria: Chlorobi :</i> <i>Chlorobia: Chlorobiales</i> <i>Desulfovibrionales</i>



Şekil 2 . Karot boyunca Fe , Ca (Δ) K (■) ve Si (○)'sin dağılımı



Şekil 3 . Karot boyunca Cu (○), Zn (■), Pb (△) ve Co (◇) dağılımı



Şekil 4 İTÜ Maslak Gölünde biyojeokimyasal reaksiyonlar ve metal çökeliimi

Bu çalışma, İTÜ Bilimsel Araştırmaları Destekleme Programı (BAP) çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

- Baeyens, W; Parmentier, K; Goeyens, L; Ducastel, G; De Gieter, M; Leermakers, M (1998). *Biogeochemical behaviour of Cd, Cu, Pb and Zn in Scheldt estuary: results of the 1995 surveys*. *Hydrobiologia* 366:45-62.
- Brugam, R; Bala, I; Martin, J; Vermillion, B; Retzlaff, W (2003). *The sedimentary record of environmental contamination in Horseshoe Lake*,
- Boyd, CE; Tucker, CS (1998). *Pond aquaculture water quality management*. Kluwer Academic Publishers, London.
- Elbaz-Poulichet, F; Nagy, F; Cserny, T; Pomogyi, P; (1997). *Biogeochemistry of trace elements (Mn, Sr, Rb, Ba, Cu, Zn, Pb, and Cd) in a River- Wetland-Lake system (Balton Region, Hungary)*. *Aquatic Geochemistry* 2: 379-402.
- Farkas, A; Salanki, J; Varanka, I (2003). *Crustaceans as biological indicators of heavy metal pollution in lake Balaton (Hungary)*. *Hydrobiologia* 4: 506-509.

- Jarup, L (2003). Hazards of heavy metal contamination. Braz. Med. Bull. 68:167-182.*
- Nguyen, HL; Leermakers, M; Elskens, M; Ridder, FD; Doan, TH; Baeyens, W (2005). Correlations, partitioning and bioaccumulation of heavy metals between different compartments of Lake*
- Balton. Sci. Total Environ. 341:211-226.*
- Onyari, JM; Wandiga, SO (1989). Distribution of Cr, Pb, Cd, Zn, Fe and Mn in Lake Victoria sediments. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 42 :807-812.*
- Pan, Y; Brugam, RB (1997). Human disturbance and tropic status changes in Crystal Lake, McHenry*
- County, Illinois, USA. J. Paleolimnology 17:369-376.*
- Silva, ALO; Barrocas, PRG; Jacob, SC; Moreira, JC (2005). Dietary intake and health effects of selected toxic elements. Braz. J. Plant Physiol. 17:79-93.*
- Weisz, M; Polyak, K; Hlavay, J (2000). Fractionation of elements in sediment samples collected in rivers and harbors at Lake Balaton and its catchment area. Microchem. J. 67: 207-217.*