



Deri arıtma çamuru kompostu ilavesiye gerçekleştirilen çim yetiştiriciliğinde Cr, Cu, Zn ve Ni metallerinin kimyasal dağılımı ve bitkiye transferi

Elif Duyuşen Güven^{1*}, Görkem Akıncı², Gülden Gök³

^{1,2}Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Tınaztepe Kampüsü 35160, Buca, İzmir

³Aksaray Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Merkez Kampüsü 68100, Aksaray

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Deri arıtma çamuru kompostunun toprağa uygulanabilirliği
- Ağır metallerin çim bitkisine transferi
- Ağır metallerin topraktaki kimyasal bağlanma formlarının bitki transferine etkisi

Makale Bilgileri

Geliş: 10.08.2015

Kabul: 18.03.2016

DOI:

10.17341/gummfd.93335

Anahtar Kelimeler:

Deri arıtma çamuru,
kompost,
ağır metal,
transfer katsayısı,
kimyasal bağlanış formu

ÖZET

Araştırma kapsamında, farklı oranlarda deri arıtma çamuru kompostu ilave edilen funda toprağında çim yetiştirilmiş ve 45 günlük deney periyodu sonunda Cr, Cu, Zn ve Ni metallerinin bitkiye transfer katsayıları belirlenmiştir. Çalışmanın temel amacı sözkonusu metallerin toprak-kompost karışımında bağlı oldukları kimyasal bağlanma formlarının dağılımını tespit ederek, bu dağılımın metalin bitkiye transferindeki etkisini irdelemektir. Deney sonuçlarına göre, toprağa kütlece %5 ve %10 oranında kompost ilavesinin bitki gelişimini %29-32 oranında arttırdığı görülmüştür. Ağır metallerin bitkiye transfer katsayıları büyükten küçüğe Zn>Cu>Ni>Cr olarak bulunmuştur. Ağır metallerin topraktaki kimyasal bağlanma formlarının bitkiye transferlerinde doğrudan etkisi olduğu anlaşılmıştır. Karışımlarda, toplam konsantrasyonu yüksek olan Cr büyük oranda (%47,24-76,09) hareketsiz (immobil) haldeki kalıntı fraksiyonda bulunmaktadır. Bu durum, krom için tespit edilen düşük transfer katsayılarını açıklamaktadır. Zn ise deneme topraklarında yüksek oranda kararsız fraksiyonlarda bulunmakta (toplamda %34,78-75,07) ve toprak-bitki etkileşiminde mobil davranarak çim bitkisine kolaylıkla transfer olmaktadır. Cu ve Ni yüksek oranda organik fraksiyona bağlı olup, transfer katsayıları deneme sırasında mineralize olan organik madde ile orantılıdır.

Chemical fractionation and transfer of Cr, Cu, Zn and Ni in grass grown soil amended with tannery sludge compost

H I G H L I G H T S

- Application of tannery sludge compost to soil
- Transfer of heavy metals to the grass
- The chemical distribution impact on the metals' transfer to grass

Article Info

Received: 10.08.2015

Accepted: 18.03.2016

DOI

10.17341/gummfd.93335

Keywords:

tannery sludge,
compost,
heavy metals,
transfer coefficient,
chemical binding forms

ABSTRACT

The major goal of this work is to determine the chemical fractionation of Cr, Cu, Zn and Ni in the soil amended with different doses of tannery sludge compost and investigate chemical distribution impact on the metals' transfer to grass at the end of the 45 days experimental period. The results show that %5 and %10 tannery sludge compost amendment enhances the plant growth at the rate of 29-32%. The transfer coefficients for the metals in the decreasing order are as follows: Zn>Cu>Ni>Cr. It is found that the chemical distribution of the metals is directly related to the metals' soil-plant transfer. Although total Cr concentrations in the mixtures are high, Cr is mainly found in the residual fraction which is the most stable form in the mixtures (47.24-76.09%). This explains the low transfer coefficients calculated for Cr. Zn is the most mobile metal which is highly found in the exchangeable & acid soluble and reducible fractions (total 34.78-75.07%). Zn is easily released from soil and accumulate in the plant tissue resulting as the highest transfer coefficients. Cu and Ni are densely found in the organic fraction which is demineralised during the trials, confirming the transfer coefficients calculated for these metals.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kompostlama, organik atıkların geri kazanımını sağladığı ve nihai ürünün toprak kalitesini arttırıcı malzeme olarak

tarım alanında kullanılmasına olanak verdiği için, günümüzün en ekonomik ve çevreci atık stabilizasyon uygulamalarından biri olarak değerlendirilmektedir. İyi

* Sorumlu Yazar/Corresponding author: duyusen.kokulu@gmail.com / Tel: 0 232 301 7131

ayrışmış olgun bir kompost, bitkiler için uzun bir periyotta sürekli olarak azot, fosfor, potasyum ve çok sayıda mikro element kaynağı olup, yüksek organik madde içeriği ile toprak iyileştirici malzeme olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Günümüzde, sadece evsel atıklar değil, çeşitli sanayi dallarından kaynaklanan atıklar ve arıtma çamurları kompostlanmakta ve tarım alanında kullanılmaktadır [1-4]. Çamur yapısında patojenler, ağır metaller ve yarı uçucu organik bileşikler bulundurmakta ve bu kirleticiler ciddi çevresel risklere sebep olmaktadır [5]. Deri arıtma çamuru kompostu (DAÇK) yüksek organik madde içeriği yönünden uygun bir toprak iyileştirici malzeme olarak değerlendirilebilir. Deri arıtma çamuru ve kompostunun yüksek oranda ağır metal ve olası diğer toksik maddeler içermesi durumunda, bu maddelerin toprakta ve bitki bünyesinde akümüasyonu risk oluşturmaktadır. Deri arıtma çamurunun, tabaklama işleminden kaynaklanan yüksek konsantrasyonlarda Cr bileşikleri içerdiği bilinmektedir. Bu yüzden, nihai kompost ürününün, insan ve hayvan besin zincirine girmeyen bitki yetiştiriciliğinde kullanılması uygun olabilir. Literatürde deri endüstrisi arıtma çamuruyla yürütülen çeşitli çalışmalar mevcuttur. Malezya’da yapılan bir çalışmada, kompostlama süreci boyunca arıtma çamurlarının içerdiği başlangıç ağır metal konsantrasyonlarının zaman içinde azaldığı tespit edilmiş ve nihai ürününün toprak iyileştirici malzeme olarak kullanılabilirliği uygun bulunmuştur [6]. Brezilya’da yapılan bir diğer çalışmada, deri arıtma çamuru kompostu toprak ile farklı oranlarda birleştirilerek kullanılmış ve bu karışımda biber yetiştirilmiş olup, bitkinin ağır metal konsantrasyonlarına oldukça yüksek tolerans gösterdiği rapor edilmiştir [7]. Çin’de yürütülen bir başka çalışmada, deri arıtma çamuru kompostunun farklı oranlarda uygulandığı toprakta buğday ve pirinç yetiştirilmiş, deri arıtma çamuru kompostunda bulunan krom içeriğinin belli konsantrasyonların (500 ppm ve 350 ppm) altında olması durumunda bitki gelişimine ve tüketilebilirliğine yönelik olumsuz etkisi saptanmamıştır [8]. Bu çalışmalar dışında literatürde kompostlanmış farklı arıtma çamurlarının toprağa uygulanabilirliği araştırılmış ve farklı sonuçlar tartışmaya açılmıştır [9-12]. Topraktaki toplam metal konsantrasyonlarını bilmek kadar, bu metallerin hangi kimyasal formlarda toprakta bulunduğunu ifade etmek de büyük önem taşımaktadır. Asitle ekstraksiyon işlemleri topraktaki toplam ağır metal konsantrasyonunun bulunması için kullanılırken, ardışık ekstraksiyon işlemleri metallerin olası hareketliliğini ve canlı organizmalar tarafından biyolojik olarak kullanılabilirliği hakkında fikir vermektedir. Ardışık ekstraksiyon işlemleri uygulanmak suretiyle, metallerin topraktaki kimyasal bağlanış formlarında nasıl dağıldığı ve pH değişimi, indirgen koşullar, organik maddelerin varlığı gibi koşullar altındaki davranışları belirlenir [13-15]. Böylece ağır metallerin toprak ortamında oluşturdukları potansiyel risk netleşmiş olur. Ağır metallerin bağlı bulunduğu formları belirlemek için geliştirilen çeşitli ekstraksiyon işlemleri mevcut olup, bu işlemler birbirini izleyen basamaklarda toprak örneklerinin çeşitli reaktiflerle ekstraksiyonu esasına dayanmaktadır. Geçmişten günümüze geliştirilmiş çeşitli

ardışık ekstraksiyon metotları olmakla birlikte, pek çoğu 1979 yılında Tessier vd. tarafından literatüre geçirilen metoda dayanmaktadır [16]. Bu metot ile, metallerin kimyasal bağlanma formları dört basamaklı bir prosedürle tespit edilerek, değişken fraksiyon, karbonatlara bağlı fraksiyon, Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon, organik fraksiyon, ve kalıntı fraksiyon olarak ifade edilmektedir. 1996 yılında, eski adı Community Bureau of Reference (Referans Bürosu Topluluğu) olan Avrupa Standartlar, Ölçümler ve Testler Komisyonu (ECTS&S) uluslararası prosedürlerde değişmezliği sağlamak ve kıyaslanabilir sonuçlara ulaşmak adına üç basamaklı bir ekstraksiyon geliştirmiştir. Avrupa’da konusunda uzman laboratuvarlar ile yöntemin validasyonu sağlanmış ve metot literatüre BCR Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi olarak geçmiştir [13]. Bu yönteme göre, ağır metaller toprak veya diğer katı matrislerde dört temel fraksiyona bağlı olarak bulunurlar. Bunlardan ilki değişken ve asitle çözünebilir fraksiyon (ÇAF)’dur. Bu fazdaki ağır metaller katı matrisle gevşek bağlarla bağlı olup değişme eğilimindedirler ve küçük pH değişimleriyle katı matristen salınabilirler. İkinci form, indirgenabilir fraksiyon (İF) olup, bu metaller katı matristeki demir mangan oksitlerine bağlıdır ve indirgen koşullarda stabil değildir. Redoks potansiyelindeki değişim bu oksitlerin çözülmesine sebep olur ve metaller katı matristen ayrılırlar. Organiklere bağlı (oksitlenebilir) fraksiyondaki metaller (OF), katı matristeki sülfidler gibi organik maddelere bağlı çözünebilir metallerdir. Organik maddelerin bozunması sırasında katı matristen ayrılıp ortama salınırlar. Topraktaki kalıntı fraksiyon (KF) ise, katıdaki kristal matris olup, bu fraksiyonda biriken metallerin normal çevresel şartlar altında salınmaları beklenmez [13-15]. Sunulan çalışmada, yüksek miktarda Cr metali içeren deri arıtma çamuru kompostunun toprak ile karıştırılması durumunda, peyzaj planlamasında sıkça kullanılan çim bitkisinin gelişimi gözlemlenmiş ve farklı karışımlardaki Cr, Cu, Zn ve Ni metallerinin topraktaki kimyasal bağlanma formları tespit edilmiş olup, mevcut dağılım ve konsantrasyonlardaki ağır metallerin çim bitkisine transferini etkileyen faktörler irdelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Kullanılan Toprak, Kompost ve Çim Tohumları (Soil, Compost, and Grass Seeds)

Çalışmada, ticari bir çiçekçi dükkânından alınan funda toprağı kullanılmıştır. Hafif nemli görünümde olan toprak, yaprak ve çakıl taneleri içermekte olup, açıklığı 2 mm olan elekten geçirilerek elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan deri arıtma çamuru kompostu ise Marmara Bölgesi’nde yer alan bir işletmeden temin edilmiş olup, işletmeye ait atıksu arıtma tesisinde oluşan arıtma çamuru kullanılarak üretilmiştir. Kompost, arıtma çamurunun, işletme içinde pilot deneme yığınlarında serilmesi ve 6 hafta süreyle gerekli parametrelerin takip edilerek nihai ürüne ulaşılması suretiyle elde edilmiştir. Çalışmada kullanılan kompost, toprak örneğinde olduğu gibi iri taneleri elimine etmek amacıyla 2 mm açıklıklı

Tablo 1. Saksı karışımlarında kullanılan toprak ve kompost örneğinin genel özellikleri
(General properties of soil and tannery sludge compost used in the experimental pots)

	Toprak	Deri Arıtma Çamuru Kompostu
pH	7,42	8,30
Su muhtevası, %	31,76	23,70
Organik madde içeriği, %	27,64	38,29
Tuzluluk (mg/kg Cl)	656,00	22551,00
Cr (mg/kg)	112,00	57307,00
Cu (mg/kg)	15,60	32,00
Zn (mg/kg)	185,20	25,40
Ni (mg/kg)	73,20	36,20

elekten geçirilmiştir ve deneylerde elek altı malzeme kullanılmıştır. Toprak ve kompost örneklerinin genel özellikleri Tablo 1 ile özetlenmektedir. Deneylerde kullanılan çim tohumu ticari bir karışım olup, %35 *Lolium perene* (İngiliz çimi), %20 *Festuca rubra rubra* (kırmızı yumak), %40 *Festuca arundinacea* (kamış yumağı), %5 *Poa pratensis* (çayır salkım otu) türlerini içermektedir.

2.2. Deneysel Saksıların Kurulumu (Experimental Pots Setup)

Çalışmada beş farklı kompost/toprak karışımı denenmiş olup, saksılar kontrol (%0), %5, %10, %25 ve %50 oranlarında kompost içermektedir. Literatürde farklı karışım oranları ile yürütülmüş çalışmalar mevcut olup, bu çalışmada optimum koşulları yakalayabilmek adına birkaç kaynaktan yararlanılmıştır [4,7] Hazırlanan her karışımdan örnek numune plastik poşetlerde saklanmak üzere alınmış, ve 70°C'de kurularak analizlere hazır hale getirilmiştir. Toprak-kompost karışımları, toplamda 300 g kütle olacak şekilde 500 g kapasiteli saksılara yerleştirilmiş, her saksı için 0,5g çim tohumu ekilmiştir. Her deney için dört tekrarlı olarak saksılar hazırlanmış, toprak-kompost karışımları ilk olarak doygunluk düzeyine gelene kadar sulanmıştır. Laboratuvarında ışık alan bir noktaya yerleştirilen saksılar, iki günde bir yağmurlama sistemi ile sulanmış, ve çimlerin büyümesi gözlemlenmiştir. Çimler hasat yapılacak büyüklüğe geldiğinde düzenli kesimler başlamış, toplamda 45 gün süren deney periyodunda üç kez kesim yapılmıştır. Kesilmiş çimler tartılarak, 70°C'de 24 saat kurutmak suretiyle analizlere hazır hale getirilmiştir.

2.3. Analitik Yöntemler (Analytical Methods)

Deney saksılarında kullanılan toprak ve kompostun pH değerleri EPA Metot 9045C'ye göre tespit edilmiştir [17]. Toprak ve kompostun su muhtevası gravimetrik metot kullanılarak bulunmuş, organik madde içeriği ise Standart Metotlar'da belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir [18]. Çalışmada uygulanan tuzluluk analizi, Standart Metotlarda belirtilen arjentometrik titrasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir [19]. Karışımları oluşturmak için kullanılan toprak ve kompost örneklerindeki toplam ağır metal analizi için kral suyu ile parçalama yöntemi kullanılarak ekstraksiyon yapılmıştır. Bunun için, homojen hale getirilmiş 0,5 gram kuru örnek 12 mL kral suyu (HCl/HNO₃:3/1) ile 110°C'de üç saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Buharlaşmayı engellemek amacıyla,

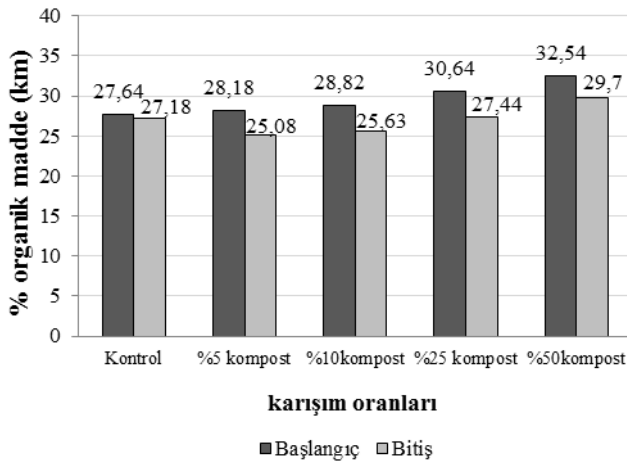
ekstraksiyonun gerçekleştiği cam erlen saat camı ile kapatılmıştır. Daha sonra saat camı kaldırılarak buharlaşmaya izin verilmiş, asitin neredeyse tamamı buharlaştıktan sonra ekstrakt soğumaya bırakılmış, soğuyan örneğe 20 mL %2'lik (v/v) HNO₃ çözeltisi ilave edilmiştir [20]. Ekstrakt, 0,45 µm filtre kâğıdından geçirildikten sonra distile su ile 100 mL ye seyreltilmiş ve analizi yapılana dek 10 gün süreyle soğutucuda (+4°C) saklanmıştır. Topraktaki Cr, Cu, Zn ve Ni in bağlı buldukları kimyasal formların tespiti için BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır [19]. Bunun için, üç basamaklı ekstraksiyon işlemlerinin ilk basamağında 1 gram kuru örnek 40 mL CH₃COOH (0,11 molar asetik asit) ilave edilerek oda sıcaklığında 80 rpm hızında çalkalanmış, sonrasında 2500 rpm hızında 30 dakika boyunca santrifüjleme işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj sonrası örneğin üst suyu alınarak değişken ve asitle çözünebilir fraksiyona bağlı metallerin tespiti için saklanmıştır. İlk basamaktaki ekstraksiyonu geçen katı örneğe, ikinci basamakta 40 mL NH₂OH.HCl (0,5 molar hidroksilamin hidroklorit) ilave edilerek aynı işlem tekrarlanmış, alınan üst su indirgenebilir fraksiyondaki ağır metalleri belirlemek amacıyla saklanmıştır. İşlemin üçüncü basamağında, ikinci basamaktan gelen örneğe 10 mL H₂O₂ (%30 saflıkta hidrojen peroksit) eklenerek bir saat süreyle oksitlenmesi beklenmiş, daha sonra bu örnek 85°C'de buharlaştırılmıştır. Kalan örneğe 50 mL CH₃COONH₄ (1 molar amonyum asetat) çözeltisi ilave edilerek çalkalama, santrifüjleme ve üst suyunu alma işlemi yinelenmiştir. Alınan üst suda bulunan metaller organiklere bağlı, yani oksitlenebilir fraksiyonda bulunmaktadır [13, 14, 15]. Kalıntı (kristal) fraksiyona bağlı ağır metaller ise, toplam ağır metal konsantrasyonlarından ilk üç basamaktaki konsantrasyonları çıkarmak suretiyle hesaplanmıştır. Karışımlardaki toplam ve fraksiyonlara bağlı Cr, Cu, Zn ve Ni metallerinin analizleri, Perkin Elmer Inc. Optima 2100 DV marka ve modele sahip ICP-OES kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Toprak ve Deri Arıtma Çamuru Kompostunun Genel Özellikleri (General Properties of Soil and Tannery Sludge Compost)

Deneylerin yürütüldüğü karışımları hazırlamak için kullanılan toprak ve kompostun özellikleri Tablo 1'de ifade edilmektedir. DAÇK pH değeri toprağa göre biraz daha

yüksek olup alkali koşulları temsil etmektedir. Toprağın organik madde içeriği funda toprağı olması ve pek çok yaprak kırıntıları içermesi nedeniyle %27,4 gibi yüksek orandadır. Diğer yandan, DAÇK organik madde içeriği de oldukça yüksek miktarda (%38,29) olup, bu oran deney saksılarındaki karışımların organik madde içeriğini arttırmaktadır. Deneylerde kullanılan toprak ve kompost için tespit edilen tuzluluk ve ağır metal konsantrasyonları, 1 kg kuru maddede bulunan mg cinsinden konsantrasyonlardır. Kompostun tuzluluk seviyesi 22551 mg/kg olarak saptanırken, bu değer toprak için 656 mg/kg olarak belirlenmiştir. DAÇK'nun tuzluluk değerinin bu kadar yüksek olması, kompostun endüstriyel nitelikli arıtma çamurundan elde edilmiş olması ve önemli miktarda NaCl ile ağır metal tuzları içermesi ile açıklanabilir. Metal tuzlarında yer alan Cr, deri endüstrisi prosesinin sonucu olarak DAÇK'de 57307 mg/kg gibi yüksek bir değerde bulunmuştur. Çalışılan diğer ağır metallerden Cu, Zn ve Ni, kompost örneğinde sırasıyla 32 mg/kg, 25,4 mg/kg, ve 36,2 mg/kg olarak belirlenmiştir. Kullanılan funda toprağı ise Cr ve Zn açısından zengin olup konsantrasyonları 112 mg/kg ve 185,2 mg/kg olarak bulunurken, Cu ve Ni toprakta sırasıyla 15,6 ve 73,2 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Deney saksılarındaki organik madde içerikleri deneylerden önce ve sonra tespit edilmiş olup Şekil 1'de gösterilen sonuçlar elde edilmiştir. Periyot sonunda, tüm karışımların organik madde içeriğinde düşüşler gözlenmiştir. Deri arıtma çamuru kompostu içermeyen kontrol saksısında %1,66 oranında bir düşüş tespit edilirken, kompost içeren saksılarda %8-11 arasında düşüşler gözlenmiştir. Bu durum arıtma çamuru kompostunun içindeki organik maddenin bir ölçüde demineralize olduğunu düşündürmektedir [21].

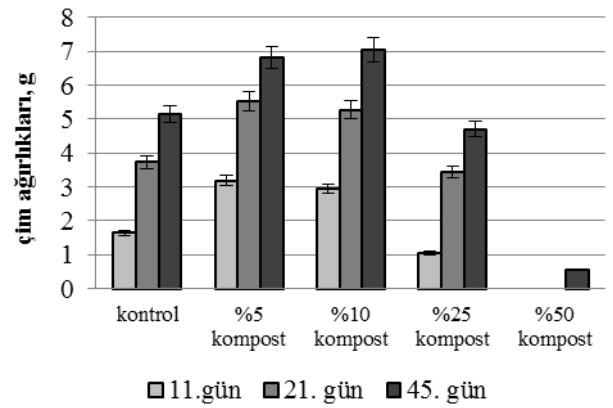


Şekil 1. Deney öncesi ve sonrası toprak karışımlarındaki organik madde içerikleri (Organic matter content in the pot mixes before and after the experimental period)

3.2. Bitki Gelişimi (Plant Growth)

Saksılarda çimlenme ilk olarak kontrol, %5 ve %10 DAÇK içeren karışımlarda başlamış ve tohumların ekiminden yaklaşık 6 gün sonra gözlemlenmiş iken, %25 kompost içeren saksıda çimlenme 8. günde başlamıştır. Bu

karışımlarda çimlerin büyümesi düzenli biçimde devam etmiştir. Diğer yandan %50 kompost içeren saksıda çimlenme ekimden sonraki 22. günde görülmüş olup, bu karışımı içeren saksıda bitki gelişimi deneme süresince zayıf olarak gözlenmiştir. Deneyin 12., 21., ve 45. günlerinde çimler hasat edilmiş ve tartımları alındıktan sonra kurutularak ağır metal analizleri için saklanmıştır. Buna göre, %5 ve %10 DAÇK içeren karışımların bitki gelişimini olumlu yönde etkilediği ve kontrol denemesine kıyasla kütleye daha fazla miktarda çim yetiştiği gözlemlenmiştir. Diğer yandan, %25 kompost içeren karışımın çim gelişimini bir miktar yavaşlattığı, ancak kontrol saksısına oranla bitki kütlesinde önemli bir değişiklik göstermediği belirlenmiştir. Kompost ilavesi %50 olan saksılarda bitki gelişiminin az olması sebebiyle sadece deney periyodunun sonunda örnekleme yapılabilmiş ve toplamda 0,54 g tartılmış olup, bu değer kontrol saksısına kıyasla %90 daha azdır (Şekil 2).



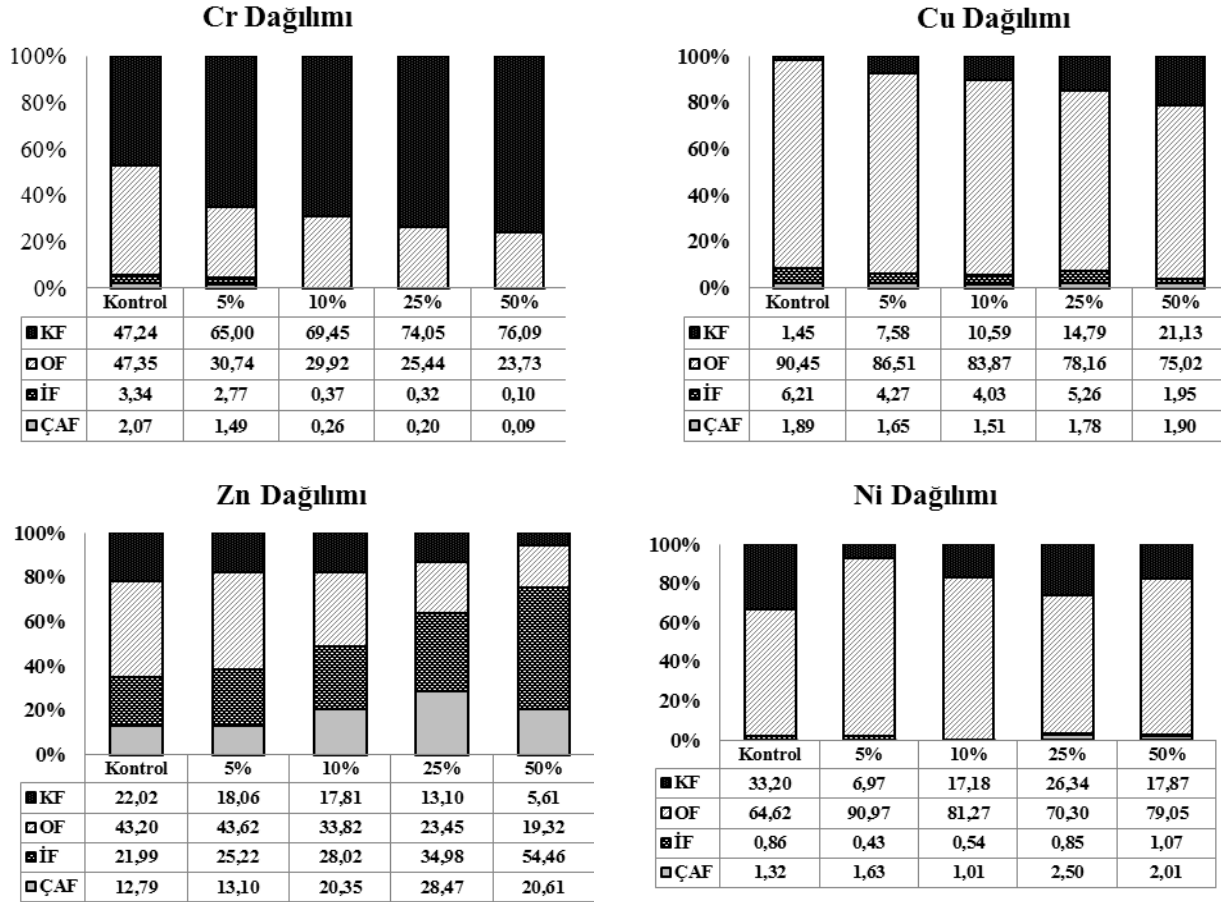
Şekil 2. Farklı kompost uygulamalarında yetişen çim bitkisinin gelişimi (Grass growth in the pots amended with different doses of tannery sludge compost)

3.3. Ağır Metallerin Toprakdan Bitkiye Transferi (Heavy Metals Transfer From Soil to Plants)

Deney periyodu sonunda hasat edilen bitkilerin içerdiği Cr, Cu, Zn ve Ni konsantrasyonları ile bu metallerin topraktaki konsantrasyonları dikkate alınarak her ağır metal için toprak-bitki transfer katsayıları (Tc) hesaplanmıştır (Tablo 2). Transfer katsayısı bir elementin hareketliğini ve biyoelverişliliğini gösteren önemli bir indikatördür [20]. Transfer katsayısı $Tc = \frac{[M]_{bitki}}{[M]_{toprak}}$ formülü ile belirlenmekte olup, $[M]_{bitki}$ bitki dokusundaki ağır metal konsantrasyonunu, $[M]_{toprak}$ ise topraktaki ağır metal konsantrasyonunu ifade etmektedir [22]. Buna göre, çalışılan metaller içinde en yüksek transfer katsayıları genel olarak çinkoda görülmüş ve %50 kompost ilavesi ile bu değer 3,26 değerine kadar çıkmıştır. En düşük transfer katsayıları Cr metali için hesaplanmış olup, deney saksılarındaki DAÇK arttıkça Tc değeri de doğru orantılı olarak düşüş göstermiştir. Cu ve Ni için transfer katsayıları da kompost ilavesi ile artış gösterme eğiliminde olup, bakır (ortalama 0,744), nikel (ortalama 0,269) kıyasla daha

Tablo 2. Saksı deneylerinde elementlerin bitkiye geçişini gösteren transfer katsayıları (Tc)
(Transfer coefficients of heavy metals in the experimental pots)

	Cr	Cu	Zn	Ni
%0 kompost (kontrol)	0,229	0,586	0,771	0,098
%5 kompost	0,028	0,798	0,822	0,125
%10 kompost	0,021	0,795	0,877	0,096
%25 kompost	0,017	0,389	0,939	0,080
%50 kompost	0,015	1,152	3,260	0,225



Şekil 3. Ağır metallerin toprak-DAÇK karışımlarındaki kimyasal dağılımları ÇAF: Değişken ve asitle çözünebilir fraksiyon, İF: İndirgenabilir fraksiyon, OF: Organik fraksiyon, KF: Kalıntı (kristal) fraksiyon
(Chemical distributions of heavy metals in the experimental pots ÇAF: Exchangable and acid soluble fraction, İF: Reducible fraction, OF: Organic fraction, KF: residual fraction)

yüksek Tc değerlerine sahiptir. Bulunan sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir [21, 23].

3.4. Ağır Metallerin Kimyasal Dağılımı (Heavy Metals' Chemical Distribution)

Çalışmada araştırılan ağır metallerin bağlı buldukları kimyasal formların dağılımı Şekil 3 ile ifade edilmektedir. Buna göre, Cr metalinin en yüksek kalıntı (kristal) fraksiyonda depolandığı çok net olarak görülmektedir (%47,24-76,09). DAÇK ilavesi arttıkça kristal forma bağlanma oranı da artmakta olup, bunun sebebi kompostun krom içeriğinin yoğun olarak kristal matriste bulunması ile açıklanabilir. Kromun yüksek oranda biriktiği ikinci fraksiyon ise oksitlenebilir (organik) fraksiyon olup

(%23,73-47,35), bu durum karışımlardaki yüksek organik madde oranı ile ilişkili görünmektedir. Kararsız ve labil olan değişken ve asitle çözünebilir form ile indirgenabilir fraksiyondaki Cr içerikleri oldukça düşük olup (toplamda %0,19-5,41) saksılardaki karışımlarda ilk iki fraksiyondaki Cr konsantrasyonu toplamda 0,80-107,00 mg/kg arasında değişmektedir. Toprak bünyesindeki kararsız Cr bileşiklerinin düşük konsantrasyonlarda olması, krom için hesaplanan transfer katsayılarının diğer metallerle oranla neden daha düşük olduğunu açıklamaktadır (ortalama 0,062).

Deney saksılarındaki Cu kimyasal dağılımına bakıldığında, bakırın belirgin olarak organik fraksiyonda bulunduğu

dikkati çekmektedir (%75,02-90,45). Bu fraksiyondaki yüksek seviyeli Cu varlığını takiben kalıntı fraksiyondaki Cu seviyeleri dikkat çekmektedir (%1,45-21,13). Organik fraksiyona bağlı olan bakırın en yüksek porsiyonda bulunması, literatürde toprağa arıtma çamur ilavesi ile gerçekleştirilen saksı deneylerindeki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir [4, 7, 24, 25, 26]. Deneme saksılarındaki topraklarda bulunan çinko bütün kimyasal bağlanma formlarında belirgin oranlarda bulunmaktadır. Zn, diğer ağır metallerden farklı olarak, toprakta daha az stabil bağları ifade eden ilk iki fraksiyonda yüksek oranlarda varlık göstermiştir. Bu durum literatür ile benzerdir [4, 24]. Deney saksılarında Zn, değişken ve asitle çözünebilir fraksiyonda %12,79-28,47, indirgenebilir fraksiyonda ise %21,99-54,46 oranlarında bulunmaktadır. Diğer hiçbir metalde gözlemlenmeyen bu durum, çinkonun doğada bulunan yüksek çözünürlüğe sahip tuzlarından dolayı mobil bir ağır metal olması sebebine dayanmaktadır [27]. Çinkonun yüksek mobilitesinin bir kanıtı da, çalışılan metaller içinde topraktan bitkiye geçen transfer katsayısı en yüksek metal olmasıdır (ortalama 1,33). Sunulan çalışmada tespit edilen en yüksek transfer katsayısı 3,26 olup, bu durum %50 kompost içeren deney saksısında ve stabil olmayan ilk iki fraksiyona toplamda %75,07 oranında bağlı olan çinkoda görülmüştür. Diğer yandan, kalıntı fraksiyona bağlı çinko oranı ise Cr ve Ni elementlerine göre daha düşük seviyededir (%5,61-22,02).

Ni elementi, tüm deney saksılarında yüksek oranlarda organik fraksiyonda (%64,62-79,05) bulunmakta olup, ikinci sırada kalıntı fraksiyonda tespit edilmiştir (%17,87-33,20). Kromda olduğu gibi, nikel de mobilitesi yüksek ilk iki fraksiyonda düşük oranlarda (toplamda %1,55-3,35) bulunmakta olup, bu durum transfer katsayılarına da yansımaktadır. Nikel için topraktan bitkiye ortalama transfer katsayısı 0,27 ile kromdan sonraki en düşük değerdedir (Tablo 2).

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Toprağa deri arıtma çamuru kompostu ilavesiyle gerçekleştirilen çim yetiştirme deneylerinin sonunda, %5 ve %10 oranındaki kompost ilavesinin çim bitkisinin gelişimine olumlu etki ettiği ve hasat edilen çim ağırlığının kontrol saksısında yetişen çime göre %29-32 oranında daha fazla olduğu gözlenmiştir. Deneylerde, %25 kompost ilave edilen karışımın bitki gelişimini bir miktar olumsuz etkilediği görülmüştür. Çalışmada %50 kompost ilaveli karışımın bitki gelişimini önemli ölçüde aksattığı görülmekte olup, bu oranda DAÇK kullanımının çim bitkisi yetiştiriciliğinde tercih edilmesi önerilmemektedir.

Deri arıtma çamuru kompostu, deri işleme prosesinden kaynaklanan yüksek miktarda (57307 mg/kg) krom içermektedir. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 2010 yılında yürürlüğe alınan Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik'te, toprakta kullanılabilir stabilize arıtma çamurunda

müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları endüstri ayrımı yapmaksızın belirlenmiş olup, bu değer Cr için 1000 mg/kg olarak verilmektedir [28]. Sunulan çalışmada kullanılan deri arıtma çamuru kompostu %5 gibi düşük oranda bile toprağa ilave edildiğinde karışımdaki Cr konsantrasyonu 3040 mg/kg olmaktadır. Diğer yandan, kromun kimyasal dağılımına bakıldığında, stabil form olan kalıntı fraksiyonda yüksek oranda bulunduğu, ikinci sırada ise daha az stabil olan organik formda bulunduğu görülmektedir. Kararsız ve labil fraksiyondaki Cr içerikleri toplamda 0,8-107 mg/kg arasında değişmekte olup, bu durum Cr için hesaplanan topraktan bitkiye transfer katsayılarının 0,015-0,229 gibi düşük değerlerde olmasıyla da kanıtlanmaktadır. Her ne kadar yönetmelikte geçen sınır değerler ile uyum içinde olmasa da, mevcut çalışmada çalışılan Cr içinde bulunduğu malzemeye sıkı kimyasal bağlarla bağlı olup, normal çevresel koşullar altında bitkiye geçişi son derece sınırlıdır.

Cu, toprakta ve kompostta düşük konsantrasyonlarda (15,60-23,40 mg/kg) bulunmakta olup sınır değerler açısından problem oluşturmamaktadır. Bakırın karışımlarda yüksek oranda organik fraksiyona bağlı olması literatür ile uyum içindedir [4, 6, 19, 20, 21, 23]. Organik madde, mineralize olmadığı sürece, metallerle kompleks oluşturabilme özelliği sebebiyle, ağır metallerin bitkiye geçme elverişliliğini azaltan malzemelerden biridir. Bakır, yüksek kararlılıktaki organik bileşiklerine bağlı olarak organik madde ile kolaylıkla kompleks oluşturabilmektedir [29]. Zaman içinde kompostun içindeki organik maddenin bakteriyel parçalanması gerçekleştikçe bu fraksiyondaki ağır metallerin salınması söz konusu olabilir. Sunulan çalışmada deney sonunda tüm karışımların organik madde içeriğinde başlangıca göre belli oranda düşüşler gözlenmiş olup, bu durum bir miktar organik madde bozunmasını ve organik fraksiyondaki bakırın bitkiye geçişini sağlayabilmektedir. Cu için tespit edilen transfer katsayıları da bu durumu doğrulamaktadır.

Zn, yüksek çözünürlüğe sahip tuzlarından dolayı mobilitesi yüksek bir ağır metaldir ve deney saksılarının hemen hepsinde en yüksek oranda kararsız formlarında bulunmaktadır. Bu durum, çinkonun bitkiye geçişini kolaylaştırmakta olup, çalışılan ağır metaller içinde en yüksek toprak-bitki transfer katsayıları Zn için hesaplanmıştır. Karışımlardaki toplam Zn konsantrasyonları 25,40-185,20 mg/kg olduğundan mevzuattaki sınır değerlere uygundur. Benzer şekilde saksılardaki Ni konsantrasyonlarının 42,40-73,20 mg/kg aralığında olması yönetmelik değerlerini karşılamaktadır [28]. Ayrıca, nikelin organik ve kalıntı fraksiyona yüksek oranlarla bağlı bulunması, bu elementin bitkiye transferini sınırlı tutmaktadır.

Sonuç olarak, deri arıtma çamuru kompostunun %5-10 oranlarında toprağa uygulanmasının çim bitkisinin gelişimini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Ağır metallerden sadece Cr mevzuattaki sınır değerler açısından

uygun olmamakla birlikte, bu metalin kimyasal bağlanma formlarının kararlı fraksiyonlarının yüksek oranda bulunması çevresel taşınımını büyük oranda engellemekte ve bitkilere transferini sınırlamaktadır. Bu durum, konsantrasyon açısından toksik olarak değerlendirilebilecek kromun aslında stabil formda hapsediği ve normal çevresel koşullarda oluşturduğu riskin yüksek olmadığı şeklinde yorumlanmaktadır. Bu durum, ağır metallerin topraktaki bulunuşlarının sadece konsantrasyonlarla değil, kimyasal dağılım formları dikkate alınarak değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Schaub S.M., Leonard J.J., Composting: An Alternative Waste Management Option for Food Processing Industries, *Trends in Food Science & Technology*, 7 (8), 263-268, 1996.
2. Briski F., Horgs N., Vukovic M., Gomzi Z., Aerobic Composting of Tobacco Industry Solid Waste-A Stimulation of the Process, *Clean Technology Environment*, 5, 295-301, 2003.
3. Araújo A., Monterio R., Plant Bioassays to Assess Toxicity of Textile Sludge Compost, *Scientia Agricola (Piracicaba, Braz.)*, 65, 491-499, 2001.
4. Gupta, A., Sinha S., Chemical Fractionation and Heavy Metal Accumulation in the Plant of *Sesamum indicum* (L) var T55 Grown on Soil Amended with Tannery Sludge: Selection of Single Extractants, *Chemosphere*, 64 (1), 161-173, 2006.
5. Karaca G., Taşdemir Y., Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) from Organized Industry District Treatment Sludges with Photochemical Degradation: Ambient Air Applications, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (4), 557-565, 2015.
6. Haroun M., Idris A., Seydome S.R., Characterization and Composting of Tannery Sludge, *Malaysian Journal of Soil Science*, 11, 71-80, 2007.
7. Silva J.D.C., Leal T.T.B., Araújo A.S.F., Gomes R.L.F., Melo W.J., Singh R.P., Effect of Tannery Sludge Compost Amendment Rates on Growth, Biomass Accumulation and Yield Responses of Capsium Plants, *Waste Management*, 30, 1976-1980, 2010.
8. Gui-Ju L., Chuan-Bo Z., Jing Z., Feng W., Chrome Sludge Compost-Effects on Crops and Soils, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90, 10-13, 2006.
9. Akat H., Demirkan G.Ç., Yokaş İ., Atıksu Arıtma Çamurlarının Süs Bitkisi Yetiştiriciliğinde Kullanımı, *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 27 (1), 129-141, 2013.
10. Özyazıcı M.A., Özyazıcı G., Bayraklı B., Arıtma Çamuru Uygulamalarının Toprağın Ekstrakte Edilebilir Demir, Bakır, Çinko ve Mangan Kapsamı Üzerine Etkileri, *Toprak Su Dergisi*, 1 (2), 110-118, 2012.
11. Santos J.A., Nunes L.A.P.L., Melo W.J., Araújo A.S.F., Tannery Sludge Compost Amendment Rates on Soil Microbial Biomass of Two Different Soils, *European Journal of Soil Biology*, 47 (2), 146-151, 2011.
12. Fuente C., Clemente R., Martínez-Alcalá I., Tortosa G., Bernal M.P., Impact of Fresh and Composted Solid Olive Husk and Their Water-soluble Fractions on Soil Heavy Metal Fractionation; Microbial Biomass and Plant Uptake, *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2-3), 1283-1289, 2011.
13. Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidso C., Ure, A., 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, 57-61, 1999.
14. Dean J.R., *Methods for Environmental Trace Analysis*, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
15. Morillo J., Usero J., Gracia I., Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain, *Chemosphere*, 55, 431-442, 2004.
16. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, 51 (7), 844-851, 1979.
17. United States Environmental Protection Agency, Metod 9045 C: Soil and Waste pH, USEPA Documents, Revision 3, Washington, 1995.
18. Franson M.A.H., Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton, A.D., Fixed and Volatile Solids Ignited at 550°C, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington DC, 2-57, 1992.
19. Franson M.A.H., Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D., Chlorine Analysis 4500-Cl-B Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington DC, 4-36, 1992.
20. [20] Chen M., Ma L.Q., Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils, *Soil Science Society of America Journal*, 65, 491-499, 2001.
21. Antoniadis V., Alloway B.J., Availability of Cd, Ni, and Zn to ryegrass in sewage sludge treated soil at different temperatures, *Water, Air and Soil Pollution*, 132, 201-214, 2001.
22. Pascual I., Antolin M.C., Garcia C., Polo A., Sanchez-Diaz M., Plant availability of heavy metals in a soil amended with high dose of sewage sludge under drought conditions, *Biology and Fertility of Soils*, 40, 291-299, 2004.
23. Kloke A., Sauerbeck D.R., Vetter H., Changing metal cycles and human health, *Nriagu*, Springer-Verlag, Berlin, 113, 1994.
24. Bose S., Jain A., Rai V., Ramanathan A.L., Chemical fractionation and translocation of heavy metals in

- Canna indica L. Grown on industrial waste amended soil, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 187-193, 2008.
25. He M., Tian G., Liang X., Yu Y., Wu J., Zhou G., Effects of two sludge application on fractionation and phytotoxicity of zinc and copper in soil, *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1482-1490, 2007.
26. Sivapatham P., Lettimore J.M., Alva A.K., Jayaraman K., Harper L.M., Chemical fractionation of Cu, Zn, Cd, Cr and Pb in sewage sludge amended soils at the end of 65-d sorghum-sudan grass growth, *Journal of Environmental Health and Science*, 49, 1304-1315, 2014.
27. Akinci G., Güven E.D., Bioremediation of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp, *Desalination*, 268, 221-226, 2011.
28. Resmi Gazete, Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik, Resmi Gazete No: 27661, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 2010.
29. Morillo J., Usero J., Gracia I., Heavy metal distribution in marine sediments from the southwest coast of Spain, *Chemosphere*, 55, 431-442, 2004.