



Determination the Heavy Metal Contents of Wastewater from the Leather Factory

Özgür Canpolat^{1,a,*}, Metin Çalta^{1,b}

¹Faculty of Fisheries, Fırat University, 23119 Elazığ, Turkey

*Corresponding author

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Research Article</i></p> <p>Received : 04/01/2020 Accepted : 13/02/2020</p> <p>Keywords: Heavy metal Wastewater Leather factory Keban Dam Lake Elazığ</p>	<p>In this study, it is aimed to determine the heavy metal pollution caused by wastewaters of leather factory in Keban Dam Lake (Ağın region). For this purpose, water samples were taken monthly during one year from the selected stations (wastewater of leather factory, wastewater discharged region and open water region). The concentrations of some heavy metals (Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Cd, As and Hg) were determined in water samples. The ranges of elements were found as Cu=11.71-19.14; Fe=82.03-169.92; Zn=39.06-70.31; Cr=58.59-82.03; Ni=2.5-10.25; Cd=45-72.5 mg/L; As=43.57-76.0 and Hg=0.42-0.76 µg/L in wastewater; Cu=6.25-9.74; Fe=42.96-87.89; Zn=16,21-42,96; Cr=39,06-58,59; Ni=1,22-7,25; Cd=23,75-45,0 mg/L; As=20,32-37,92 and Hg=0,19-0,38 µg/L in discharged water to dam lake, Cu=0,31-0,52; Fe=0,24-0,54; Zn=0,43-0,67; Cr=0,05-1,12; Ni=0,002-0,004 and Cd=0,009-0,02 mg/L in open water respectively. It has been determined that heavy metal pollution is very high in the wastewater of leather factory and discharged water to Dam Lake. Among these heavy metals, the most accumulated metal was chromium. In all three regions, the lowest concentrations were found in winter and the highest concentrations were found in summer. The results were compared with tolerable values for heavy metals provided from the WHO, EC and USEPA standards for freshwater. Cu, Fe, Zn, Cr and Ni concentrations in the wastewater and discharged water to the Dam Lake were found above the standard values given by WHO, EC and USEPA.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8(3): 752-758, 2020

Deri Fabrikası Atık Sularının Ağır Metal İçeriğinin Belirlenmesi

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Araştırma Makalesi</i></p> <p>Geliş : 04/01/2020 Kabul : 13/02/2020</p> <p>Anahtar Kelimeler: Ağır metal Atık su Deri fabrikası Keban Baraj Gölü Elazığ</p>	<p>Bu çalışmada deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü (Ağın mevki) 'nde meydana getirdiği ağır metal kirliliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda belirlenen istasyonlardan (deri fabrikası atık suları, atık suların Keban Baraj Gölü'ne karıştığı bölge ve açık bölge) aylık periyotlarla bir yıl boyunca su örneği alınmıştır. Alınan su örneklerinde bazı ağır metallerin (Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Cd, As ve Hg) konsantrasyonları tespit edilmiştir. Ağır metal konsantrasyonlarının sırasıyla; deri fabrikası atık sularında Cu=11,71-19,14; Fe=82,03-169,92; Zn=39,06-70,31; Cr=58,59-82,03; Ni=2,5-10,25; Cd=45-72,5 mg/L; As=43,57-76,0 ve Hg=0,42-0,76 µg/L; atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede Cu=6,25-9,74; Fe=42,96-87,89; Zn=16,21-42,96; Cr=39,06-58,59; Ni=1,22-7,25; Cd=23,75-45 mg/L; As=20,32-37,92 ve Hg=0,19-0,38 µg/L; açık bölgeden alınan su örneklerinde ise Cu=0,31-0,52; Fe=0,24-0,54; Zn=0,43-0,67; Cr=0,05-1,12; Ni=0,002-0,004 ve Cd=0,009-0,02 mg/L arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Deri fabrikası atık suları ve atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede ağır metal kirliliğinin çok fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu ağır metaller arasında en fazla biriken metal krom olmuştur. Her üç bölgede de en düşük konsantrasyonlar kış aylarında, en yüksek konsantrasyonlar ise yaz aylarında bulunmuştur. Araştırma sonucunda elde edilen ağır metal değerleri; WHO, EC ve USEPA tarafından tatlı sular için verilen standartlarla karşılaştırılmıştır. Atık su ve atık suyun Baraj Gölü'ne karıştığı bölgeden alınan su örneklerindeki Cu, Fe, Zn, Cr ve Ni konsantrasyonlarının WHO, EC ve USEPA tarafından verilen standart değerlerin çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü'nde ağır metal kirliliğine neden olduğunu göstermektedir.</p>

^a ocanpolat@firat.edu.tr

^b <http://orcid.org/0000-0001-7498-600X> | mcalta@firat.edu.tr

^c <http://orcid.org/0000-0002-1652-8972>



Giriş

Yüzeysel sularının kalitesi sadece doğal olaylara (yüzeysel akışlar, erozyon, jeolojik olaylar vb.) bağlı olmayıp antropojenik faaliyetlere de (tarım, taşımacılık, sanayi vb.) bağlıdır (Kılıç ve Can, 2017; Kükrer ve Mutlu, 2019). Ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkelerde sanayi, sulama ve içme suyu temini gibi geniş bir kullanım alanına sahip olan yüzeysel su kaynakları aynı zamanda deşarj alanı olarak da kullanıldığından (Mutlu ve Tepe, 2014), hızlı sanayileşme, tarımsal faaliyetler ve nüfus artışına paralel olarak diğer ekosistemler gibi sucul ekosistemlerin de olumsuz etkilenmesi kaçınılmaz olmaktadır (Kükrer, 2016).

Deri endüstrisi, diğer endüstriler ile karşılaştırıldığında en fazla kirlilik oluşturan (Dursun ve ark., 2002; Küçükpelvan ve ark., 2017) ve işleme sırasında oldukça yüksek miktarlarda atık su oluşturan endüstrilerden biri olma özelliğine sahiptir. Deri endüstrisinde, derinin işlenmesi sonucu büyük hacimlerde atık su meydana gelmektedir (Küçükpelvan ve ark., 2017). Son işlemler dışındaki tüm alanlarda önemli miktarlarda suyun kullanıldığı deri endüstrisinde su kullanımı; derinin cinsine, yıkamada ve üretim proseslerinde, işlemlerin dolap veya havuzlarda gerçekleşmesine bağlı olarak büyük değişiklik göstermektedir (Küçükpelvan ve ark., 2017; Zengin, 2001). Deri endüstrisinde suyun oldukça fazla kullanım alanı olup ham derilerin yıkanması ve ıslatılması, kimyasal maddelerin derilerle reaksiyona girebilmesi için gerekli ortamı oluşturması, boyama ve yağlama işleminde kullanılan kimyasal maddelerin taşıyıcı olması, farklı işleme adımlarının sonunda meydana gelen istenmeyen ürün ve kalıntıların derinin üzerinden uzaklaştırılmasının yanı sıra üretim alanları ile donanımın temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Zengin, 2001; Tünay, 1996).

Deri endüstrisi atık sularındaki en önemli kirletici parametreler arasında askıda katı madde, çeşitli organik maddeler, yağ ve gres, pH, azot türleri, sülfür, ağır metaller ve toksik kimyasallar yer alır (Szpyrkowicz ve ark., 2005; Uberoi, 2003; Apaydin ve ark., 2009; Rameshrajya ve Suresh, 2011; Durai ve Rajasimman, 2011; Paltah ve ark., 2019). Ham deriler için imalat aşamasında en son teknikler kullanılmasına rağmen, işleme tesislerine gönderildikleri zaman üzerinde yün, kıl, yağ ve et parçaları kalmaktadır. Derinin bu parçalarından ayrılması deri işleme sanayinin neden olduğu kirlilik miktarının artmasına neden olmaktadır (Küçükpelvan ve ark., 2017). Deri endüstrisi atık suları, işletmenin yer ve durumuna bağlı olarak doğrudan veya dolaylı olarak şehir kanalizasyonuna veya mevcutsa arıtma tesisine oradan da akarsuya verilir.

Ülkemizde deri sanayisi özellikle son yıllarda büyük gelişme gösteren önemli sektörlerden biridir. Deri sanayi üretim, ihracat ve ekonomiyi doğrudan etkileme gücü açısından sektör dağılımında kâğıt ve demircilikten sonra gelmektedir. Türkiye deri sanayinde yılda yaklaşık 10 milyon metreküp atık su oluşur ki bu miktar yaklaşık 125 bin nüfusun sarf ettiği suya karşılık gelmektedir. Kirlilik yükü bakımından ise, bu değer 970 bin "eşdeğer nüfus" anlamındadır. Deri imalatının fiziksel ve kimyasal proseslerinin büyük kısmı su ortamında oluşur ve genelde kullanılan suyun büyük kısmı atık su olarak alınır (Gül ve Sabuncu, 1988). Geleneksel yöntemler ile derilerin işlenmesinde tüm proseslerden çıkan atık suların miktarı, 1 kg işlenmiş deri için 50-100 L'dir (Özdemir ve ark., 2004).

Son yıllarda yüzeysel su kaynaklarının en yaygın çevresel kirleticilerden biri olan ağır metaller ile kirlenmesi tüm dünyada giderek artan ve önemli bir çevre sorunu haline gelmiştir (Yılmaz ve ark., 2016; Uncumusaoğlu ve ark., 2016; Mutlu ve ark., 2018; Mutlu ve Kurnaz, 2017; Mutlu ve Kurnaz, 2018; Akkan ve ark., 2018). Deri sanayii atık suları da farklı kimyasal maddeler içermekte olup, alıcı ortama karışan bu maddeler toksik etki yapmak suretiyle hem çevre hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır (Küçükpelvan ve ark., 2017). Bu çalışmada deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü (Ağın mevki) 'nde suda meydana getirdiği ağır metal kirliliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Materyal ve Yöntem

Çalışma Bölgesi

Elazığ ilinin 45 km kuzeybatısında ve Malatya ilinin 65 km kuzeydoğusunda yer alan Keban Barajı, Karasu ile Murat Nehirlerinin birleştiği yerden 10 km daha güneybatıda Keban ilçesi civarında 1975 yılında inşa edilmiştir. Yüzeysel alanı bakımından ülkemizin ikinci büyük baraj gölüdür. Dünyada yükseklik bakımından on sekizinci (dolgu barajların beşincisi), hacim bakımından yapay göller arasında yirmi ikinci, enerji üretim kapasitesi bakımından hidroelektrik tesisler arasında kırkinci ve dolgu hacmi bakımından otuzuncu sırada bulunmaktadır. Gölün en derin yeri baraj gövdesinin bulunduğu nokta olup, bu noktada maksimum derinlik 163 m'dir. Gölün ana akarsuyu olan Fırat Nehri, yılın çeşitli mevsimlerinde çok farklı bir akım düzeyine sahiptir (DSİ, 1994).

Bu çalışma, Kasım 2005 tarihinde başlayıp, Ekim 2006 tarihinde tamamlanmıştır. Çalışma 39° 0' 11" 12" kuzey enlemleri ve 38° 53' 48" 99" doğu boylamlarında Keban Baraj Gölü Ağın mevkiinde (Şekil 1) yürütülmüş olup örnekleme yapılan istasyonlar;

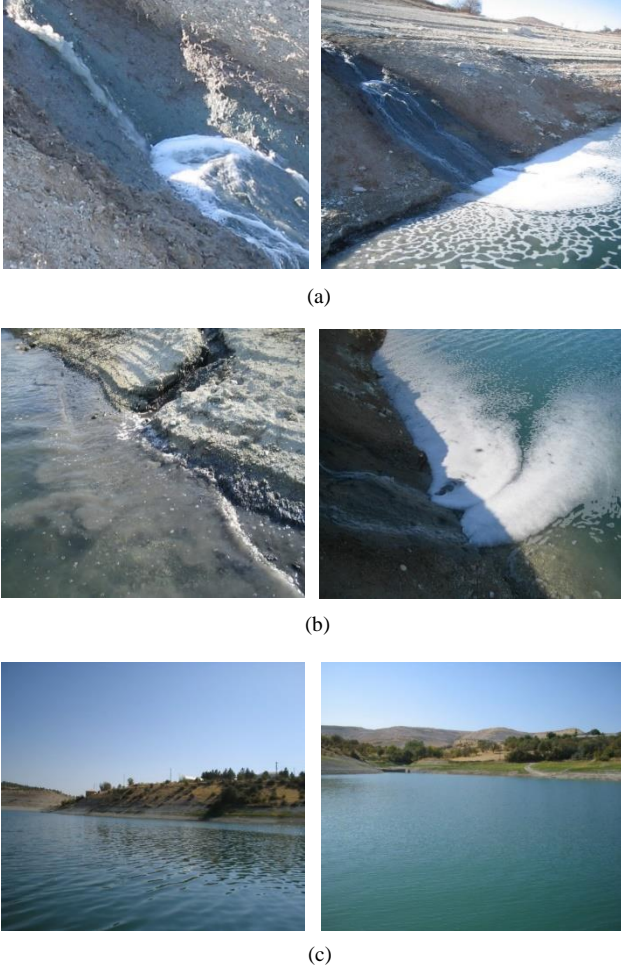
- Deri fabrikası atık sularının bırakıldığı kanal (Şekil 2a),
- Deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü'ne karıştığı bölge (Şekil 2b),
- Deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü'ne karıştığı bölgeden uzak açık bölge (Şekil 2c)

olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Çalışmanın yürütüldüğü bölgenin coğrafik konumu

Figure 1. Geographical location of the study area



Şekil 2. (a) Deri fabrikasından gelen atık suların bırakıldığı kanal (b) Deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü'ne karıştığı bölge (c) Açık su bölgesi
Figure 2. (a) Drainage from the leather factory (b) The area where the leather factory wastewaters discharged Keban Dam Lake (c) Open water zone

Su Örneklerinde Yapılan Ağır Metal Analizleri

Ağır metal analizi için, 50 ml su numunesi alınarak Kjeldahl balonlarına konulmuş, içine nitrik asit ve sülfürik asit (5/10) karışımından 5 ml ilave edilerek mineralizasyon işlemine tabi tutulmuş ve 25 ml'ye deriştirilmiştir (APHA, 1985). Ancak, deri fabrikasından gelen atık sularda ağır metal konsantrasyonları yüksek olduğundan, bu bölgeden alınan sular 1/50 oranında saf suyla seyreltilmiştir. Analize hazır duruma getirilen su örneklerindeki Cu, Fe ve Zn analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (Perkin Elmer Model 370), Cr, Ni, Cd, As ve Hg analizleri ise ICP (Perkin Elmer Optima 5300 DV) ile, uygun standartları hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda Cu, Fe, Zn, Cr, Ni ve Cd değerleri mg/kg, As ve Hg değerleri ise µg/kg olarak ifade edilmiştir.

Çalışma kapsamında analizi yapılan elementlerin dalga boyları; Cu=237,393 nm; Fe= 238,204 nm; Zn=206,200 nm; Cr=267,716 nm; Ni= 231,604 nm; Cd=228,802 nm; As=188,979 nm ve Hg=253,652 nm'dir.

İstatistiksel Analiz

İstatistiksel analizler öncesi verilerin normal dağılımını test etmek için Kolmogorov- Smirnov Testi kullanılmıştır. Sadece krom elementi normal dağılım göstermediği için

logaritmik dönüştürme işlemi uygulanmıştır. Su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarının mevsimlere ve istasyonlara göre farklılıkları tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yapılarak incelenmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 22 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü (Ağın mevkii)'nde meydana getirdiği ağır metal kirliliği belirlenmiştir. Araştırma sonucunda, deri fabrikası atık suları ve atık suların baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Cd, As ve Hg elementlerinin konsantrasyonları belirlenmiş, ancak açık bölgeden alınan su örneklerinde As ve Hg elementlerinin konsantrasyonları cihazın ölçüm duyarlılığının altında kaldığından tespit edilememiştir. Açık bölgeden alınan su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonları, atık su ve atık suların baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerindeki konsantrasyonlara göre daha düşük olduğu için açık bölgeden alınan su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarının aylara göre değişimi ayrı grafikler halinde değerlendirilmiştir.

Analizi gerçekleştirilen bütün elementlerin en yüksek konsantrasyonları atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise açık bölgeden alınan su örneklerinde belirlenmiştir. Her üç bölgeden alınan su örneklerinde bütün ağır metallerin en düşük konsantrasyonları kış aylarında, en yüksek konsantrasyonları ise yaz aylarında tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Araştırmanın yürütüldüğü her üç bölgeden alınan su örneklerindeki Cu konsantrasyonları karşılaştırıldığında, bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise açık bölgede tespit edilmiştir (Çizelge 1). Atık sudaki en düşük Cu değeri aralık ayında (11,71 mg/L), en yüksek Cu değeri ise temmuz ayında (19,14 mg/L) bulunmuştur. Atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede ise en düşük konsantrasyon aralık ayında (6,25 mg/L), en yüksek konsantrasyon temmuz ayında (9,74 mg/L) belirlenmiştir. Araştırma süresince açık bölgeden alınan su örneklerindeki Cu konsantrasyonunun aylara göre değişimi dikkate alındığında, en düşük konsantrasyon şubat ayında (0,31 mg/L), en yüksek konsantrasyon ise temmuz ayında (0,52 mg/L) bulunmuştur (Çizelge 1).

Fe elementinin konsantrasyonları karşılaştırıldığında, Cu elementinde olduğu gibi, bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede kaydedilmiştir (Çizelge 1). Atık sudaki en düşük Fe değeri aralık ayında (82,03 mg/L), en yüksek Fe değeri ise temmuz ayında (169,92 mg/L) belirlenmiştir. Atık suların baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerindeki en düşük konsantrasyonlar kasım ve ocak aylarında (42,96 mg/L), en yüksek konsantrasyon ise ağustos ayında (87,89 mg/L) tespit edilmiştir. Açık bölgeden alınan su örneklerinde Fe konsantrasyonunun aylara göre değişimi dikkate alındığında ise şubat-temmuz aylarında arttığı belirlenmiştir. En düşük Fe konsantrasyonu ocak ayında (0,24 mg/L), en yüksek Fe konsantrasyonu ise temmuz ayında (0,34 mg/L) kaydedilmiştir (Çizelge 1).

En yüksek Zn konsantrasyonu Cu ve Fe elementlerinde olduğu gibi, bütün aylarda atık suda, en düşük Zn konsantrasyonu ise açık bölgeden alınan su örneklerinde

tespit edilmiştir (Çizelge 1). Atık sudaki en düşük Zn değeri ocak ayında (39,06 mg/L), en yüksek Zn değeri temmuz ayında (70,31 mg/L) kaydedilmiştir. Atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede ise en düşük Zn konsantrasyonu şubat ayında (16,21 mg/L), en yüksek Zn konsantrasyonu ise temmuz ayında (42,96 mg/L) belirlenmiştir. Araştırma süresince açık bölgeden alınan su örneklerindeki Zn konsantrasyonunun aylara göre değişimi dikkate alındığında, aralık-temmuz ayları arasında arttığı bulunmuştur. En düşük Zn değeri aralık ayında (0,43 mg/L), en yüksek Zn değeri ise temmuz ayında (0,67 mg/L) kaydedilmiştir (Çizelge 1).

Cr elementinin örnekleme yapıldığı bölgelere göre değişimi dikkate alındığında, Cu, Fe ve Zn elementlerinde olduğu gibi, bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise açık bölgeden alınan su örneklerinde kaydedilmiştir. Atık suda ve atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede en düşük ve en yüksek Cr konsantrasyonları aynı ayda belirlenmiştir. Her iki istasyonda da en düşük Cr konsantrasyonları aralık ayında (atık suda 58,59 mg/L; atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede 39,06 mg/L), en yüksek konsantrasyonlar ise temmuz ayında (atık suda 82,03 mg/L; atık suların baraj

gölüne karıştığı bölgede 58,59 mg/L) tespit edilmiştir (Çizelge 1). Açık bölgeden alınan su örneklerinde Cr değerlerinin aylara göre değişimi dikkate alındığında, bütün aylarda birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. En düşük Cr değeri aralık ayında (0,05 mg/L), en yüksek Cr değeri ise temmuz ayında (1,12 mg/L) kaydedilmiştir (Çizelge 1).

Su örneklerindeki Cd konsantrasyonları karşılaştırıldığında, diğer elementlerde olduğu gibi bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise açık bölgede tespit edilmiştir. Atık su ve atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgede en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar aynı ayda bulunmuştur. Bu istasyonlardaki en düşük Cd değeri aralık ayında (atık suda 45 mg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgede 23,75 mg/L), en yüksek Cd değeri ise temmuz ayında (atık suda 72,5 mg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgede 45 mg/L) belirlenmiştir (Çizelge 1). Açık bölgeden alınan su örneklerindeki Cd konsantrasyonunun aylara göre değişimi dikkate alındığında, düzensiz artış ve azalmaların olduğu belirlenmiştir. En düşük Cd konsantrasyonu aralık ayında (0,009 mg/L), en yüksek Cd konsantrasyonu ise temmuz ayında (0,02 mg/L) tespit edilmiştir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Keban Baraj Gölü (Ağın mevkii)'nden alınan su örneklerinde bazı ağır metal konsantrasyonlarının değişimi (mg/L)
Table 1. Variation of some heavy metal concentrations in water samples taken from Keban Dam Lake (Ağın region) (mg/L)

İ	Kasım ¹	Aralık	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim ²
Cu												
AS	13,67	11,71	14,45	14,84	15,62	16,40	16,99	17,38	19,14	18,36	17,58	16,21
KB	7,81	6,25	6,84	7,62	7,82	8,59	8,98	9,38	10,54	9,77	9,57	8,59
AB	0,47	0,40	0,32	0,31	0,32	0,34	0,36	0,39	0,52	0,48	0,52	0,46
Fe												
AS	140,63	82,03	101,56	140,63	146,48	150,39	152,34	154,3	169,92	167,97	160,16	154,3
KB	82,03	42,97	42,97	56,641	60,54	70,31	66,41	68,36	87,89	83,98	80,08	76,17
AB	0,28	0,28	0,24	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,34	0,34	0,33	0,29
Zn												
AS	42,97	41,02	42,97	39,06	41,01	42,97	48,83	50,78	70,31	66,41	62,50	60,54
KB	23,43	17,58	21,48	16,21	17,38	19,92	21,48	23,44	42,97	41,01	42,97	41,02
AB	0,44	0,44	0,48	0,52	0,55	0,55	0,57	0,59	0,67	0,65	0,63	0,61
Cd												
AS	50,0	45,0	47,50	50,0	57,50	52,50	60,0	62,25	72,50	67,75	67,25	65,75
KB	32,5	23,75	27,50	25,0	37,50	32,50	40,0	41,75	45,0	44,0	43,75	42,5
AB	0,01	0,009	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Cr												
AS	60,54	58,59	62,50	62,50	66,41	70,31	74,21	76,17	82,03	70,31	66,40	64,45
KB	41,01	39,06	40,04	41,01	42,97	44,92	48,83	52,73	58,59	50,78	46,88	44,92
AB	0,07	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,08	0,13	0,12	0,07	0,08
Ni												
AS	5,0	2,75	4,25	3,50	4,0	4,75	5,50	7,25	10,25	9,25	7,75	5,25
KB	2,0	1,33	1,75	1,53	1,63	1,75	2,25	3,50	7,25	4,25	3,50	2,25
AB	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	*
As												
AS	45,23	43,57	45,32	46,31	49,26	49,30	51,62	54,39	76,0	60,94	60,88	48,57
KB	22,1	20,32	21,76	22,40	23,86	25,89	26,24	26,54	37,80	30,0	29,73	25,21
AB	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Hg												
AS	0,43	0,43	0,45	0,45	0,24	0,46	0,30	0,56	0,77	0,37	0,58	0,51
KB	0,21	0,19	0,23	0,24	0,46	0,29	0,54	0,33	0,39	0,56	0,36	0,24
AB	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

İ: İstasyonlar; AS: Atık Su; KB: Karışım Bölgesi; AB: Açık Bölge; ¹Kasım 2005; ²Ekim 2006

Diğer elementlerde olduğu gibi Ni elementinde de en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise açık bölgeden alınan su örneklerinde tespit edilmiştir. Hem atık suda hem de atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde en düşük ve en yüksek konsantrasyonların aynı aylarda olduğu belirlenmiştir (Çizelge 1). En düşük Ni konsantrasyonu aralık ayında (atık suda 2,75 mg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde 1,32 mg/L), en yüksek Ni konsantrasyonu ise temmuz ayında (atık suda 10,25 mg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde 7,25 mg/L) kaydedilmiştir. Açık bölgeden alınan su örneklerinde Ni konsantrasyonunun aylara göre değişimi dikkate alındığında ocak-temmuz arasında düzenli olarak arttığı, ağustos ayından itibaren ise azalmaya başladığı tespit edilmiştir. En düşük Ni değeri aralık ayında (0,002 mg/L), en yüksek değeri ise temmuz ayında (0,004 mg/L) belirlenmiştir (Çizelge 1).

Su örneklerindeki As elementinin konsantrasyonları karşılaştırıldığında, bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde tespit edilmiştir (Çizelge 1). Açık bölgeden alınan su örneklerinde ise As konsantrasyonu cihazın okuma duyarlılığının altında olduğundan belirlenmemiştir. Hem atık suda hem de atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar aynı aylarda kaydedilmiştir. Bu istasyonlardaki en düşük As konsantrasyonu aralık ayında (atık suda 43,57 µg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde 20,32 µg/L), en yüksek As konsantrasyonu ise temmuz ayında (atık suda 76 µg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde ise 37,92 µg/L) bulunmuştur (Çizelge 1).

Hg elementinin konsantrasyonu dikkate alındığında, As elementinde olduğu gibi bütün aylarda en yüksek konsantrasyonlar atık suda, en düşük konsantrasyonlar ise atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde belirlenmiştir. Açık bölgeden alınan su örneklerinde ise Hg konsantrasyonu cihazın okuma duyarlılığının altında olduğundan tespit edilememiştir. Araştırma süresince hem atık suda hem de atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde en düşük ve en yüksek konsantrasyonlar aynı aylarda kaydedilmiştir. Her iki bölgede de en düşük Hg konsantrasyonu aralık ayında (atık suda 0,43 µg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde 0,19 µg/L), en yüksek Hg konsantrasyonu ise temmuz ayında (atık suda 0,76 µg/L; atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgeden alınan su örneklerinde 0,39 µg/L) bulunmuştur (Çizelge 1).

Keban Baraj Gölü Ağın mevkiinde belirlenen istasyonlardan alınan su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarının; deri fabrikası atık sularında Cu=11,71-19,14; Fe=82,03-169,92; Zn=39,06-70,31; Cr=58,59-82,03; Ni=2,5-10,25; Cd=45-72,5 mg/L; As=43,57-76,0 ve Hg=0,42-0,76 µg/L; atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede Cu=6,25-9,74; Fe=42,96-87,89; Zn=16,21-42,96; Cr=39,06-58,59; Ni=1,22-7,25; Cd=23,75-45 mg/L; As=20,32-37,92 ve Hg=0,19-0,38 µg/L; açık bölgeden alınan su örneklerinde ise Cu=0,31-0,52; Fe=0,24-0,54; Zn=0,43-0,67; Cr=0,05-1,12; Ni=0,002-0,004 ve Cd=0,009-0,02 mg/L arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Deri fabrikası atık suları ve atık suların baraj gölüne karıştığı bölgede ağır metal konsantrasyonlarının

yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu ağır metaller arasında en yüksek konsantrasyonlar Cr'a ait olmuştur.

Aynı bölgeden alınan su örneklerindeki ağır metal konsantrasyonlarında mevsimler arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($P>0,05$). Buna karşılık analizi yapılan bütün ağır metal konsantrasyonlarında bütün istasyonlar (atık su, karışım bölgesi ve açık bölge) arasındaki farklılık ise istatistiksel olarak önemli ($P<0,01$) bulunmuştur. Ağır metaller arasındaki bu korelasyon araştırma bölgesinde antropojenik etkinin olduğunu ortaya koymaktadır.

Önemli kirletici endüstrilerden biri olan ve ekolojik sorunlara neden olan deri sanayi atık sularında, çok fazla miktarda kıl, yün, deri parçaları, kavelata atıkları, çözünmüş proteinler, tuz, amonyak, yağ ve gres, askıda katı madde, kullanılan kimyasal maddelerden kaynaklanan krom bileşikler, kireç, sodyum sülfat, sodyum hidroksit, fenollü maddeler ve mikrokirleticiler bulunmaktadır (Bailey ve ark., 1984; Macchi ve ark., 1991; Chowdhury ve ark., 2015; Küçükpelvan ve ark., 2017). Deri fabrikası atık sularındaki Cr konsantrasyonunun çok yüksek olmasının nedeni deri işleme prosesinin krom debagat kısmında, kullanılan krom debagat yöntemine göre deriye verilen kromun %40'ının atık suya karışmasıdır (Chowdhury ve ark., 2013). Bir ton ham deri tabaklama işleminde ortalama 45-50 kg bazik krom tuzu (bazik krom sülfat ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$) bileşiği kullanılmaktadır. Ham deriye ağırlığının yaklaşık olarak %4,5-6 oranında ortama bazik krom bileşiği ilave edilir. Dolayısıyla ülkemizde deri sanayi tabaklama işleminde tahminen yılda yaklaşık 7.500.000- 8.000.000 kg bazik krom sülfat kullanılmaktadır (Anonim, 2018). Ayrıca deriler sehpa beklerken süzülen ve sıkma makinesinden gelen derilerin suları da buna eklenmektedir. Kromun deriye bağlanması ne kadar az ise atık sudaki krom miktarının da o denli yüksek olduğu belirlenmiştir. Deri fabrikası atık sularında krom (III) miktarı 10-20 g/L olarak tespit edilmiştir (Hintermeyer ve Tavani, 2017). Bu çalışmada da analizi gerçekleştirilen ağır metaller arasında en yüksek konsantrasyonun Cr'a ait olduğu belirlenmiş olup, yukarıdaki bilgiler ile uyum göstermiştir.

Deri fabrikası atık sularının özellikleriyle ilgili olarak yapılan bir çalışmada Cr=57,80±6,51 mg/L; Ni=9,03±0,68 mg/L ve Cu=436,81±50,02 mg/L olarak bulunmuştur (Kiptoo ve Ngila, 2005). Bu çalışmacıların yaptıkları çalışmada belirlemiş oldukları Cr ve Ni konsantrasyonunun bu çalışmada bulunan Cr ve Ni konsantrasyonundan düşük, Cu konsantrasyonunun ise yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Bedasa (2017), Etiyopya deri fabrikası atık sularında bazı ağır metallerin konsantrasyonlarını belirlediği çalışmada; Cu= 0.019-0.023, Cd= 0.018-0.023, Cr= 3.33-7.945, Zn= 0.17-0.29 mg/L olduğunu rapor etmiştir. Bu çalışmada ise deri fabrikası atık sularında Cu=11,71-19,14; Cd=45-72,5; Cr=58,59-82,03 ve Zn=39,06-70,31 mg/L olarak belirlenmiş olup, bu değerlerin Bedasa (2017)'nin bulunduğu değerlerden çok yüksek olduğu ortaya çıkmıştır.

Hany ve ark. (2018) Korangi (Pakistan) bölgesinde faaliyet gösteren deri fabrikası atık sularında nisan, mayıs ve haziran aylarında krom konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Hany ve ark. (2018) atık sulardaki Cr konsantrasyonunu sırasıyla 0,0; 10,26 ve 13,05 ppm olarak rapor etmişlerdir. Bu sonuçların mevcut çalışmada deri fabrikası atık sularında belirlenen Cr konsantrasyonundan daha düşük olduğu açıkça görülmektedir.

Canpolat ve Vanlı (2019), süt ürünleri, boya ve tekstil fabrikası atık suları ve bu atık suların Erkenez Çayı'na karıştığı bölgede Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Cd, As ve Hg konsantrasyonları ve bu ağır metallerin mevsimsel değişimini araştırmışlardır. Canpolat ve Vanlı (2019), ağır metallerin en yüksek konsantrasyonlarını tekstil fabrikası atık sularında tespit etmişlerdir. Ayrıca tekstil fabrikası atık sularındaki elementlerin konsantrasyonları dikkate alındığında Cr konsantrasyonunun diğer elementlere oranla daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Bu araştırma sonucunda da analizi yapılan ağır metaller arasında en yüksek konsantrasyonunun Cr elementine ait olduğu bulunmuş olup, Canpolat ve Vanlı (2019)'nın bulguları ile benzerlik göstermiştir.

Deri fabrikası atık sularının özellikleriyle ilgili olarak yapılan araştırmalarda, ağır metal konsantrasyonlarındaki bu farklılıkların nedeni olarak deri işleme tesislerinde çok çeşitli işlemlerin uygulanması gösterilebilir. Deri işleme tesislerinde uygulanan temel işlemler; ıslatma, kireçleme, kireç giderme, piklaj, yağ giderme, krom debagat, nebati debagat, son yıkama, boyama ve yağlama olarak sıralamak mümkündür. Bu değişik kısımlardan gelen atık suların içinde çok çeşitli kirletici maddeler bulunur. Bu nedenle üretim işlemlerindeki farklılık sonucu atık su karakterinin de değiştiği tespit edilmiştir. Deri üretim işlemlerinin

yapısı gereği, çeşitli işlemlerde birbirinden farklı özelliklere sahip atık suların olduğu, bunda giren hammaddelerin farklılığına bağlı olduğu kadar amaçlanan ürüne göre de değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Herhangi bir tabakhane tek bir işlemi benimsemiş olabileceği gibi birçok farklı işlemleri de bünyesinde toplamış olabilir (Anonim, 1997; Töre ve ark., 2004). Bu nedenlerden dolayı, deri endüstrisi atık sularının karakterizasyonu ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen ağır metal konsantrasyonlarında da farklılıklar ortaya çıkmaktadır.

Araştırma süresince atık su, atık suyun baraj gölüne karıştığı bölge ve açık bölgeden alınan su örneklerinde belirlenen ağır metal konsantrasyonları WHO (1993), EC (1994) ve USEPA (2002) tarafından tatlı sular için verilen standartlarla karşılaştırması Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi sadece açık bölgeden alınan su örneklerindeki Fe ve Ni konsantrasyonları USEPA (2002) tarafından verilen standart değerlerin altında kaydedilmiştir. Atık su ve atık suyun baraj gölüne karıştığı bölgede su örneklerindeki Cu, Fe, Zn, Cr ve Ni konsantrasyonları WHO (1993), EC (1994) ve USEPA (2002) tarafından verilen standart değerlerin çok üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Tatlı sular için önerilen ağır metal standartları (mg/L), (USEPA, 2002)

Table 2. Recommended heavy metal criteria for freshwater (mg/L), (USEPA, 2002)

Su Kalite Standartları	Cu	Fe	Zn	Cr	Ni
USEPA (2002)					
MK	0,013	-	0,12	0,57	0,47
SK	0,009	1	0,12	0,074	0,052
WHO (1993)	-	-	-	-	0,02
EC (1994)	2	0,2	-	-	-
Keban Baraj Gölü Açın Mevkii					
Atık su	16,032	143,39	50,781	67,871	5,792
Karışım bölgesi	8,479	68,197	27,409	45,98	2,748
Açık bölge	0,408	0,297	0,565	0,079	0,003

Sonuç

Bu araştırma sonucunda elde edilen bulgular, deri fabrikası atık sularının Keban Baraj Gölü için ciddi ve önemli bir ağır metal kirlilik kaynağı teşkil ettiğini açıkça ortaya koymaktadır. Deri fabrikası atık sularında ağır metal konsantrasyonlarının çok yüksek bulunması, antropojenik ve endüstriyel aktivitelerin sucül ekosistemler için önemli bir kirlilik kaynağı olduğunu göstermektedir. Sucül ekosistemlerin işlevlerini ve değerlerini kaybetmelerini önlemek ve sürdürülebilir kullanımlarını sağlamak için kirlilik baskısı altında kalmalarının önlenmesi ve gerekli tedbirlerin alınması gerekmektedir. Bu nedenle sanayi kuruluşlarının arıtma tesislerinin etkin ve verimli şekilde kullanılmasını sağlamak için gerekli yasal tedbirlerin alınması ve uygulanması büyük önem taşımaktadır.

Teşekkür

Bu çalışmayı maddi yönden destekleyen (FÜBAP 996 Nolu Proje) Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz. Bu çalışma doktora tezinden türetilmiştir.

Kaynaklar

- Akkan T, Yazicioglu O, Yazici R, Yilmaz M. 2018. An examination of ecological and statistical risk assessment of toxic metals in sediments at Sıdıklı Dam Lake: A Case Study In Kırşehir, Turkey. Fresen. Environ. Bull, 27(12): 8104-8111.
- Anonim, 1997. Türkiye'de Deri Sanayi ve Çevre. Hazırlayan: ÇED ve Planlama Genel Müdürlüğü Çevre Dairesi Envanteri. T.C. Çevre Bakanlığı Türkiye Çevre Atlası'96. Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 316-323.
- Anonim, 2018. Deri Sanayinde Kromun Geri Kazanılması ve Üretimde Tekrar Kullanılması. 24.
- Apaydin O, Kurt U, Gonullu MT. 2009. An investigation on the treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. Global NEST Journal, 11(4): 546-555.
- APHA 1985. Standart Methods for Examination of Water and Wastewater. 16th ed. American Public Health Association, Washington. 1268 p.
- Bailey DG, Tunick MH, Friedman AA, Rest GD. 1984. Aneorobic treatment of tannery waste. Proceedings Ind., Waste Conf., 38: 673-682.
- Bedasa TB. 2017. Determination of the concentration of Pb, Cu, Cr, Zn and Cd in the wastewater (effluent) discharged from the Ethiopian Tannery. Chemistry and Materials Research, 9 (1): 19-25.

- Canpolat Ö, Vanlı E. 2019. Erkenez Çayı'nda (Kahramanmaraş) süt ürünleri, boya ve tekstil fabrikası atık sularından kaynaklanan ağır metal kirliliğinin belirlenmesi. Türk Tarım Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 7(11): 1858-1866.
- Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, Saha AK. 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. Water Res Ind, 3:11-22.
- Chowdhury M, Mostafa MG, Biswas TK, Mandal A, Saha AK. 2015. Characterization of the effluents from leather processing industries. Environ. Process. 2: 173-187.
- DSİ 1994. Keban Baraj Gölü Limnoloji Raporu. T.C. Bayındırlık ve İskan Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü IX. Bölge Müdürlüğü, Su Ürünleri Başmühendisliği, Elazığ, 137s.
- Durai G, Rajasimman M. 2011. Biological treatment of tannery wastewater-A Review, J. Environ. Sci. and Technol, 4(1): 1-17.
- Dursun Ş, Özdemir C, Güçlü D. 2002. Deri endüstrisi atık sularının kimyasal arıtılabilirliği, Gazi Üniversitesi, Fen Bil. Enst. Dergisi, 15(2): 451-456.
- EC. 1994. Environmental Canada, Monitoring Surface Water Quality.
- Gül H, Sabuncu H. 1988. Deri sanayiinde kullanılan kimyasal maddeler ve çevre sağlığı sorunları. Çevre'88: Dördüncü Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, 5-9 Haziran 1988, İzmir, 1-8.
- Hany OE, Neelam A, Alamgir A, Kanwal H. 2018. Determination of chromium in the tannery wastewater, Korangi, Karachi. Int. J. Environ. Sci Nat Res, 15(4): 122-125.
- Hintermeyer, BH, Tavani EL. 2017. Chromium (III) recovery from tanning wastewater by adsorption on activated carbon and elution with sulfuric acid. Environ Eng Res, 22(2): 149-156.
- Kılıç E, Can MF. 2017. Determination of spatiotemporal variations in heavy metal concentration through Orontes River. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technol, 5(9): 1086-1093.
- Kiptoo JK, Ngila C. 2005. Voltammetric evaluation of binding availabilities of tannery effluents by competing ligand exchange method using model solutions of Cr (VI), Ni (II), Cu (II) and Pb (II). Chem. Spec. Bioavail, 17(3): 103-108.
- Küçükpelvan H, Yarıntepe CC, Öz NA. 2017. Deri atık suyunun arıtım metotları. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bil. Enst. Dergisi, 3 (1): 59-96.
- Kükrer S. 2016. Tortum Gölü yüzey sedimentlerindeki metal birikiminin ekolojik indeksler yolu ile kapsamlı risk değerlendirmesi. Türk Tarım Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4 (12): 1185-119.
- Kükrer S, Mutlu E. 2019. Assessment of surface water quality using water quality index and multivariate statistical analyses in Saraydüzü Dam Lake, Turkey, Environ. Monit. Assess, 191(2):71.
- Macchi G, Pagano M, Santari M, Tiravanti G. 1991. A bench scale study on chromium recovery from tannery sludge. Water Research, 25 (8): 1019-1026 .
- Mutlu E, Tepe AY. 2014. Yayladağı Sulama Göleti (Hatay) suyunun bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi. Alinteri Zirai Bil. Dergisi, 27 (B): 18-23.
- Mutlu E, Uncumusaoğlu A. 2016. Physicochemical analysis of water quality of Brook Kuruçay. Turkish Journal of Agriculture - Food Science and Technology, 4(11): 991-998.
- Mutlu E, Kurnaz A. 2017. Determination of seasonal variations of heavy metals and physicochemical parameters in Sakız Pond (Kastamonu-Turkey). Fresen Environ Bull, 26 (4): 2807-2816.
- Mutlu E, Kurnaz A. 2018. Assessment of physicochemical parameters and heavy metal pollution in Çeltik Pond water. Indian Journal of Geo-Marine Sci, (IJMS), 47(06): 1185-1192.
- Mutlu C, Eraslan Akkan B, Verep B. 2018. Water quality assessment of Harşit Stream (Giresun, Turkey) using multivariate statistical techniques, Fresen Environ Bull, 27(12B): 9851-9858.
- Özdemir C, Dursun Ş, Argun ME, Karataş M, Doğan S, Özcan R, Çiçek S. 2004. Deri endüstrisi atıksularındaki krom (VI) arıtımında alternatif yöntemler. 1. Ulusal Deri Sempozyumu, İzmir, 353-358.
- Paltahe A, Cornelius T, Sambo B, Christian D, Teri T, Rallet D, Wahabou A. 2019. Physico-chemical characterization of local tannery wastewater before and after flocculation treatment. Int. J. Chem, 11(2): 77-85.
- Rameshraj D, Suresh S. 2011. Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. Int. J. Environ. Res. 5 (2): 349-360.
- Szpyrkowicz L, Kaul SN, Neti RN. 2005. Tannery wastewater treatment by electro-oxidation coupled with a biological process. J Appl Electrochem. 35: 381-390.
- Töre GY, Kara N, Ubay Çokgör E, Orhan D. 2004. Çorlu Deri Organize Sanayi Bölgesi üretim profili ve atık sularının biyolojik arıtılabilirlik esaslı karakterizasyonu. SKKD, 4(2): 16-22.
- Tünay O. 1996. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü. 1. Baskı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi. ISBN: 975-561-096-0.
- Uberoi NK. 2003. Environmental Management. Excel Books Publisher, New Delhi, 269p.
- USEPA. 2002. National Recommended Water Quality Criteria, Office of Water, 822-R-02-047
- WHO. 1993. Guidelines for drinking water quality. Recommendations, Vol. 1, 2nd. Ed. World Health Organization, Geneva.
- Zengin GE. 2001. Deri endüstrisi atık sularında magnezyum amonyum fosfat çöktürmesinin biyolojik arıtılabilirliğe etkisi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bil. Enst, Yüksek Lisans Tezi, 82s.