

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KÜÇÜKÇEKMECE GÖLÜ SEDİMENTİNDE AĞIR
METAL (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) ADSORPSİYONU**

Çevre Mühendisi Elif OKUMUŞ

FBE Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez danışmanı: Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. AĞIR METALLER	3
2.1 Genel Bilgi.....	3
2.2 Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri	10
2.2.1 Kadmiyum	11
2.2.1.1 Reaksiyonları	12
2.2.1.2 Kullanım Alanları.....	13
2.2.2 Krom.....	14
2.2.2.1 Reaksiyonları	16
2.2.3 Bakır	17
2.2.3.1 Reaksiyonları	18
2.2.4 Çinko	19
2.2.4.1 Reaksiyonları	21
2.2.5 Demir.....	22
2.2.5.1 Reaksiyonları	23
2.2.6 Kurşun	26
2.2.6.1 Reaksiyonları	27
2.2.7 Civa	28
2.2.7.1 Reaksiyonları	29
3. ADSORPSİYON	32
3.1 Genel Bilgi.....	32
3.2 Adsorpsiyonda Denge Modelleri	33
3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	35
3.3.1 pH Etkisi	36
3.3.2 Sıcaklık Etkisi	36
3.3.3 Adsorbentin Özellikleri	36
3.3.4 Temas Süresi.....	37
3.3.5 Adsorbatın Yapısı.....	37
3.3.6 İyonik Sertlik ve Ortamdaki Diğer Maddeler	38
4. KÜÇÜKÇEKMECE GÖLÜ VE HAVZASI	39

4.1	Genel Bilgi.....	39
4.2	Küçükçekmece Bölgesi'nin Tarihçesi.....	41
4.3	Küçükçekmece Bölgesi'nde Nüfus Gelişimi.....	42
4.4	Küçükçekmece Bölgesi'ndeki İklim Şartları.....	44
4.5	Bölgenin Morfolojisi ve Jeolojisi.....	45
4.6	Flora ve Fauna Açısından Küçükçekmece Gölü ve Havzası.....	46
4.7	Küçükçekmece Gölü ve Havzası'nda Mevcut Durum.....	47
4.7.1	Küçükçekmece Gölü ve Havzasındaki Endüstriyel Faaliyetler.....	48
5.	SEDİMENT.....	49
5.1	Sedimentte Sorpsiyon ve İyon Değişimi.....	51
5.2	Sediment Ağır Metal İlişkisi.....	55
5.3	Küçükçekmece Gölü Sedimenti.....	57
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	60
7.	SONUÇLAR.....	64
8.	DEĞERLENDİRME ve ÖNERİLER.....	69
	KAYNAKLAR.....	72
	EKLER.....	75
	ÖZGEÇMİŞ.....	93

SİMGE LİSTESİ

a	Adsorpsiyona ait ampirik sabit
b	Adsorpsiyona ait ampirik sabit
C	Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan çözünmüş madde konsantrasyonu
C_e	Adsorpsiyon sonrası adsorbat konsantrasyonu
C_o	Başlangıç adsorbat konsantrasyonu
K	Kelvin sıcaklık ifadesi
K_f	Freundlich kapasite faktörü
m	adsorbent miktarı
n	adsorbent ile adsorbata bağlı matematiksel sabit
V	reaktördeki çözelti hacmi
q ve q_e	Denge anındaki adsorbent üzerinde adsorbe olan madde miktarını
μ	mikron boyutu
ϕ	çap ifadesi

KISALTMA LİSTESİ

Ag	Gümüş metali
ATAL	TÜBİTAK Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı
Be	Berilyum
BET	Brunauer, Emet ve Teller
CAS	Chemical Abstract Service
Cd	Kadmiyum metali
Cr	Krom metali
Cu	Bakır metali
EPA	Çevre Koruma Ajansı
Fe	Demir metali
GSRT	General Secretariat for Research Technology Greece
Hg	Civa
ICP	Inductively Coupled Plasma
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Mn	Mangan
Mt	Metal
Ni	Nikel
pH	çözeltilerdeki hidrojen/hidroksit iyonu ifadesi
Pb	Kurşun
PVC	Polivinilklorür
rpm	dönüş hızı
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
Sn	Kalay
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Zn	Çinko metali

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.2	Demirin indirgenme reaksiyonu ^[3]	25
Şekil 4.1	Küçükçekmece Gölü'nün uydu görüntüsü (Başer, 2006; Akyapı, 2005)	40
Şekil 4.2	Küçükçekmece Gölü Havzası	41
Şekil 4.2	Küçükçekmece Bölgesi'ndeki yerleşim birimleri (Başer, 2006).....	43
Şekil 5.1	Sazlıdere Deresi ile Küçükçekmece Gölü bağlantı noktasındaki ağır metal konsantrasyonları (Üstün vd., 2005).....	58
Şekil 5.2	Sazlıdere Deresi ile Küçükçekmece Gölü bağlantı noktasındaki KOI (mg/l) cinsinden organik madde konsantrasyonu (TUBİTAK 105Y116).....	59
Şekil 6.1	Sediment yüzeyinin elektron mikroskobu fotoğrafı.....	61
Şekil 6.2	Elektron mikroskobu analiz sonuçları.....	61
Şekil 6.3	Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştiği kesikli reaktör	63
Şekil 7.1	Zn pH :6,5 Freundlich izotermi	67
Şekil 7.2	Zn pH :7,5 Freundlich izotermi	68
Şekil Ek 1.1	pH:6,5 t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi.....	77
Şekil Ek 1.2	pH:7,5 t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi.....	79
Şekil Ek 1.3	pH:8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi.....	81
Şekil Ek 2.1	pH:6,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi.....	83
Şekil Ek 2.2	pH:7,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi.....	85
Şekil Ek 2.3	pH: 8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi.....	87

Şekil Ek 3.1	pH: 6,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi.....	89
Şekil Ek 3.2	pH: 7,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi.....	91
Şekil Ek 3.3	pH: 8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi.....	92

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Sulak alanlardaki bazı ağır metaller ve etkileri (Manahan, 1994)	6
Çizelge 2.2	Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (SKKY, 2004)	8
Çizelge 2.3	İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları (Eroğlu, V., 1999) ^{[6][7]}	9
Çizelge 2.4	Kadmiyumun özellikleri ^[3]	11
Çizelge 2.5	Kromun özellikleri ^[3]	15
Çizelge 2.6	Bakırın özellikleri ^{[3][5]}	18
Çizelge 2.7	Çinkonun özellikleri ^{[3][5]} (Manahan, 1994)	20
Çizelge 2.8	Demirin özellikleri ^{[3][5]} (Manahan, S. E., 1994)	23
Çizelge 2.9	Kurşunun özellikleri ^{[3][5]}	26
Çizelge 2.10	Civanın özellikleri ^{[3][5]}	29
Çizelge 4.1	Küçükçekmece Bölgesindeki nüfus verileri (Başer, 2006)	43
Çizelge 4.4	Yeşilköy Ölçüm İstasyonu 2005 yılı meteorolojik verileri	45
Çizelge 5.1	Sedimenti oluşturan mineral yapının dane çapına göre sınıflandırılması ^[8]	49
Çizelge 5.2	İndirgenmiş ve yükseltgenmiş metal bileşikleri (Manahan, 1994)	54
Çizelge 5.3	Maksimum metal adsorpsiyonu ve pH ilişkisi	56
Çizelge 6.1	Sediment yüzeyindeki elementlerin yüzdesi	62
Çizelge 6.2	Sediment örneğinin elementel analiz sonuçları	62
Çizelge 6.3	Numune alma aralıkları (dk)	62
Çizelge 7.1	pH 6,5 için Freundlich izotermi hesaplamaları	66
Çizelge 7.2	pH 7,5 için Freundlich izotermi katsayıları	67

Çizelge 7.3	pH 7,5 için Freundlich izotermini hesaplamaları.....	67
Çizelge 7.4	pH 7,5 için Freundlich izotermini katsayıları	68

ÖNSÖZ

Bu çalışmada sonsuz emeği olan Sayın Danışmanım Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN'e, bilgi ve tecrübeleriyle, akademisyen bakış açılarıyla, sonsuz sabırlarıyla hiçbir zaman bilgilerini esirgemeyerek çalışmaya ve öğrencisi olarak bana verdikleri büyük katkılardan ötürü teşekkürü bir borç bilirim. Sayın danışmanımın yürüttüğü Küçükçekmece Projesi'ndeki tüm çalışma arkadaşlarıma özellikle sevgili Sevgi DEMİREL' e dostluğundan ve mesleki veya kişisel her türlü paylaşımlarından ötürü ve tüm bu eşsiz grubun üyelerine teşekkürlerimi sunarım. Manevi destekleriyle her zaman yanımda olduklarını hissettiğim sevgili annem Saadet OKUMUŞ ve sevgili babam Mehmet Akif OKUMUŞ bu çalışmanın ortaya çıkmasında büyük pay sahibidirler. Tüm destekleri ve özverileri için aileme teşekkür ederim.

Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü öğretim üyesi Sayın Belma ASLIM' a ve öğrencilerine teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, Çevre ve Orman Bakanlığı Doğa Koruma ve Milli Parklar Genel Müdürlüğü Sulak Alanlar Şubesi Müdürü Sayın Yusuf CERAN' a bana verdikleri tüm destek, anlayış ve özverileri ile bana duydukları güven için teşekkür ederim. Sulak Alanlar Şubesi'ndeki tüm çalışma arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışması boyunca manevi desteğini ve tez yazımı sırasında sabrını esirgemeyen sevgili Deniz Ufuk ÖKSÜZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak Sayın Danışmanım Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN'e akademik yaşamdaki öğretileri ve bana bu alandaki katkıları için tekrar teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Mayıs 2007

Elif OKUMUŞ

ÖZET

Doğada var olan ancak endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak, hava ortamındaki miktarları artan ağır metaller çevresel etkileri nedeniyle önem arz etmektedirler. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel deşarjların sonucu olarak karşımıza çıkan ağır metaller yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların sediment yapılarında da birikmektedirler. Bulundukları ortamlarda birikebilen ağır metaller, canlı yaşamı için olumsuz etkiler göstermektedirler. Su kütlesi içinde ve sediment yapı üzerindeki mikro ve makro canlıların bünyesine katılarak besin zincirine katılmaktadırlar. İnorganik yapıları nedeniyle su ortamlarında kalıcılık özelliğine sahiptirler. Tutundukları sediment yapı tarafından uygun şartlar altında suya bırakılabilmekte ve yüzeysel su akışı ile taşınabilmektedirler. Bu çalışmada Küçükçekmece Gölü sedimenti ile ağır metallerin ilişkisi (Fe, Zn, Cu) kesikli sistem reaktör kullanılarak saptanmaya çalışılmıştır. Göl ortamını temsil eden şartlarda deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Suyun önemli fiziko-kimyasal özelliklerinden biri olan pH'ın adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkisi ve değişen metal konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Böylelikle farklı pH' larda, ağır metaller ile sediment arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Ağır metaller, sediment, adsorpsiyon, pH, Küçükçekmece Gölü

ABSTRACT

Heavy metals have a significant importance because of environmental impacts which are still in nature and enhancing due to industrial facilities in water, soil and air systems. In the natural water resources, heavy metals are accumulated in the water body and also in sediment structure by reaching uncontrolled industrial wastewater discharges. They have adverse effects for living organisms by accumulating in the systems. Micro and macro organisms, that are living in water body and sediment structure, could sorb heavy metals and so heavy metals join to food chain. With the inorganic feature heavy metals are persist in water systems. Sediment, which adsorbed heavy metals, could leave them to the water and heavy metals could be carried with surface flow. In this work, relations of heavy metals (Fe, Zn, Cu) and sediment of Küçükçekmece Lagoon have been trying to determined by using batch reactor. Experimental studies have been carried out under conditions which are represented Küçükçekmece Lagoon. One of the important physicochemical parameter pH and different concentrations of heavy metals effects on adsorption process were investigated. The study showed that, heavy metals and sediment are revealed different adsorption patterns in different pH values.

Keywords: Heavy metals, sediment, adsorption, pH, Küçükçekmece Lagoon

1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerin atıkları sonucu kirlenmekte olan doğal sulak alanlarda, ağır metaller kirletici etkileri açısından önem taşımaktadırlar. Bazı kaynaklarda öncelikli kirleticiler olarak gösterilen ağır metaller (Manahan, 1994; Woodard, 2001) ile çeşitli amaçlarla adsorpsiyon çalışmaları yürütülmektedir. Genellikle giderim üzerine dayalı adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Buna karşılık birçok araştırmacı çok farklı adsorbentler denemişlerdir. Bentonit (Alpagut ve İpekoğlu, 1996), pirinç kabuğu (Tiwari vd, 1995), kalsine edilmiş fosfat (Aklil vd., 2004), kompost (Çomakoğlu, 1995), zeolit (Türkman vd., 2001) bunlardan bazılarıdır. Aynı zamanda toprak (Tripathy vd., 2003), (Bradl, 2004), (Sanchez vd., 1999) ve sediment yapıda da (Maanan vd., 2004), (Ariza vd., 2003) (Tokalioğlu vd., 2000) araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada ağır metal ile sediment ilişkisini saptamak üzere adsorbent olarak Küçükçekmece Gölü sedimenti kullanılmıştır. “The Development of Environmental Management Model in Kucukcekmece Basin” isimli uluslararası TÜBİTAK- GSRT projesi ile Küçükçekmece Gölü’nde su ve sediment yapıda ağır metal izlemeleri yapılmış ve incelenen tüm ağır metaller içerisinde bölge için en önemli ağır metallerin bakır, demir ve çinko olduğu belirlenmiştir. Ardından geliştirilen ve devam etmekte olan “Doğal Ortamda Ağır Metal İzlemesi: Uygulama Alanı Küçükçekmece Gölü ve Havzası” isimli ulusal TÜBİTAK araştırma projesiyle birlikte sediment yapıda demir, bakır ve çinko metallerinin adsorpsiyonu incelenmektedir. Bu tez çalışması Doğal Ortamda Ağır Metal İzlemesi: Uygulama Alanı Küçükçekmece Gölü ve Havzası” isimli ulusal TÜBİTAK ve Yıldız Teknik Üniversitesi’nde yürütülmekte olan “Küçükçekmece Gölü Sedimentinde Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiklerinin Belirlenmesi” araştırma projelerine dayanmaktadır.

Laboratuvar koşullarında sentetik olarak hazırlanan Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} metal çözeltileri ve doğal ortamdan alınan sediment örneği ile adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Gölün özellikleri göz önüne alınarak ortam şartları belirlenmiştir. Böylelikle, doğal ortamdaki sedimentin ağır metaller ile ilişkisinin anlaşılması hedeflenmiştir. Değişen koşullarda sedimentin davranışı izlenmiştir. Ağır metaller değişen koşulların etkisiyle zaman zaman su ortamına geçerken, zaman zaman sediment tarafından tutulmuşlardır. Su ortamındaki artışları

doğal suların kalitesini etkilerken, canlılar için de olumsuz etkilere neden olmaktadır. Ayrıca sediment yapının taşıyıcı etkisiyle farklı bölgelerde ağır metallerin görülmesi sedimentin de kirletici kaynak özelliği taşıdığını göstermektedir.

Bu araştırma ile doğal su kalitesini etkileyen önemli kaynaklardan birinin sediment olduğu ve değişen ortam koşullarının sediment yapının davranışında etkili olduğunu göstermiştir. Özellikle en önemli inorganik kirleticilerden olan ağır metallerin sediment ile ilişkisi araştırılmıştır.

2. AĞIR METALLER

Bu bölümde bu tez çalışmasında adsorbat olarak kullanılan Demir (Fe), Bakır (Cu) ve Çinko (Zn) metallerinin yanı sıra diğer önemli ağır metaller de incelenecektir. Tez çalışmasının temelini oluşturan ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına etkileri, girdikleri tepkimeler ve bu tepkimelere ait şartlar detaylı olarak anlatılacaktır. Böylelikle ağır metal davranışlarının, ağır metallerin çevreye ya da insan sağlığına etkilerinin ve öneminin daha iyi anlaşılacağı kanaatindeyim.

2.1 Genel Bilgi

Ağır metaller fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerine bağlı olarak tanımlanabilirler. Atom numaraları demir elementinden büyük olan ve spesifik yoğunlukları 5g/cm^3 'ün üzerinde olan kimyasal elementler ağır metaller olarak isimlendirilirler (Watts, 1997; Akinbiyi, 2000) Bu metaller periyodik tabloda IIA, IIIB, IVB, VB, VIB grup metalleri oluşturmaktadırlar. ^[1] (Akinbiyi, 2000). Bir elementin metal olarak tanımlanabilmesi için;

- elektriği iletmesi,
- termal iletkenliğinin yüksek olması,
- yoğunluğunun yüksek olması,
- genleşebilme ve uzama karakteristiğine sahip olması,

gerekmektedir (Watts, 1997).

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde (2004), her türlü üretim ve tüketim faaliyetleri sonunda, fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özellikleriyle karıştıkları alıcı ortamların doğal bileşim ve özelliklerinin değişmesine yol açarak dolaylı veya doğrudan zararlara yol açabilen ve ortamın kullanım potansiyelini etkileyen katı, sıvı veya gaz halindeki maddeler atık olarak tanımlanmıştır. Ağır metaller ise elementsel kirleticiler içinde en zararlı kirleticiler olarak bilinirler (Manahan, 1994) ve büyük bir bölümü biyolojik ortamda birikme özelliği göstermektedirler (Samsunlu, 1999). Ağır metaller doğada eser miktarlarda bulunmaları nedeniyle birçok kaynakta iz elementler olarak tanımlanmışlardır (Sawyer ve McCarty, 1978)

ve toksik etkileri nedeniyle çevresel önem taşımaktadırlar (Watts, 1997). İz elementlerin, özellikle ağır metallerin, ekolojik kaliteyi önemli ölçüde etkilemesi nedeniyle çevreyi kirleten ana kirleticilerden biri olduğu düşünülmektedir (Sastre vd., 2002). Ağır metaller canlılar üzerinde olumsuz etkiye sahiptirler, alıcı ortama direkt olarak verildiklerinde canlı yaşamını ve sürdürülebilir çevreyi tehdit etmektedirler. Doğada kalıcılık özelliğinin yanı sıra ayrıştırılamaz ya da yok edilemezler ^[2]. Tehlikeli Atıkların Kontrol Yönetmeliği'ne (2005) göre solunduğunda veya yenildiğinde ya da deriye nüfuz ettiğinde, sağlık yönünden ciddi, akut veya kronik risk oluşturan ve hatta ölüme neden olan maddeler, kansere yol açan veya etkisinin artmasına neden olan maddeler ve çevrenin bir veya daha fazla kesimi üzerinde ani veya gecikmeli zararlı etkiler gösteren veya gösterme riski taşıyan maddeler tehlikeli atık sınıfına girmektedirler. Bu özelliklerle birlikte incelendiğinde ağır metaller tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır. Çomakoğlu (1995) tehlikeli atık sınıfında toksik etki yaratan birincil kirleticilerin ağır metaller olduğunu belirtmiştir. Manahan (1994) kadmiyum (Cd), berilyum (Be), krom (Cr), bakır (Cu), demir (Fe), kurşun (Pb), mangan (Mn), civa (Hg), çinko (Zn) gibi metalleri ağır metaller olarak sınıflandırmıştır. Çomakoğlu (1995) ve Woodard (2001) da kadmiyum (Cd), krom (Cr), civa (Hg), gümüş (Ag) nikel (Ni) ve çinkoyu (Zn) gibi metalleri öncelikli kirleticiler olarak sınıflandırmışlardır.

Sawyer ve McCarty (1978) ağır metallerin su kaynakları ile insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinin yüzyıl başlarından beri araştırmacıların ilgisini çektiğini belirtmektedirler. Dünyanın çeşitli yerlerinde yaşanan önemli olaylarla birlikte ağır metallerin halk sağlığı ve su kaynakları üzerindeki etkileri dikkat çekici boyutlara ulaşmıştır. Bu önemli olaylar aşağıdaki başlıklarla açıklanmaktadır:

1. Japonya'daki Jintsu Nehri'ne karışan kadmiyumun içme suyu yoluyla çevredeki çiftçilerde hastalığa neden olması
2. Endüstriyel tesis ve laboratuvarlardan sızan civanın, metil civaya dönüşüp sudaki canlılarda birikmesi ve besin zinciri yoluyla insanlara ulaşması
3. İnorganik metallerin kanserojen etkilerinin ortaya çıkması
4. Endüstriyel atıksuların, içme suyu kaynaklarına ulaşması (Sawyer ve McCarty, 1978).

Çomakoğlu (1995) berilyum (Be) ve civanın (Hg) insan sağlığı açısından zararlı ve tehlikeli, kanser yapıcı özelliğinin olduğunu belirtmektedir. Bazı elementler canlı yaşamı için gerekli

iken yüksek konsantrasyonlarda ya da canlı bünyesinde birikerek zehirlilik özelliği göstermektedirler (Manahan, 1994). Civa, anaerobik bakterilerce metil civa haline dönüştürülerek sucul ortamdaki canlılar ile besin zincirine katılmakta ve insan sağlığını etkilemektedir. Metil civa sinir sistemini etkileyen kuvvetli zehirlilik özelliğine sahiptir. Bilinen en büyük civa zehirlenmesi 1950 yılında Japonya'da yaşanmıştır ve Minimata hastalığı olarak bilinmektedir (Weiner ve Matthews, 2003).

Çizelge 2.1' de ağır metallerin özellikleri verilmiştir. Weiner ve Matthews (2003) arsenik, bakır, kurşun ve kadmiyumun göl, akarsu gibi yüzeysel sulara püskürtme faaliyetleri ile hava yoluyla taşınımı sonucu ulaştığını belirtmektedirler. Ayrıca cüruf yığınları, maden drenajları ve endüstriyel atıksu deşarjları ile bu bileşikler su ortamına taşınmaktadır. Kaplama endüstrisi atıksuları da ağır metal ve ağır metal bileşiklerinin su kaynaklarına taşınmasında etkin rol oynamaktadır. Ağır metaller ve kısmi olarak bakır, su ortamında yaşayan canlılara da en az insan yaşamına zararlı olduğu kadar zararlıdır (Weiner ve Matthews, 2003).

Çizelge 2.1 Sulak alanlardaki bazı ağır metaller ve etkileri (Manahan, 1994)

Element	Kaynak	Etki ve Özellik
Bakır	Metal kaplama, madencilik, endüstriyel atıklar	Canlı yaşamı için gerekli bir ağır metal ancak yüksek konsantrasyonlarda alg ve bitkiler için toksik
Berilyum	Kömür, endüstriyel atıklar	Toksik
Civa	Endüstriyel atık, madencilik, kömür	Toksik, anaerobik bakterilerce metilciva haline getirilebilir
Çinko	Endüstriyel atık, metal kaplama, boru tesisatı	Canlı yaşamı için gerekli bir metal ancak yüksek konsantrasyonlarda bitkiler için toksik
Demir	Endüstriyel atıklar, asit özellikli maden suları, mikrobiyal aktivite	Canlı yaşamı için gerekli nütrient, eşya yüzeylerinde lekeler oluşturarak zarar verir
Kadmiyum	Madencilik, metal kaplama, endüstriyel deşarjlar	Toksik
Krom	Metal kaplama	Cr(III) olarak gerekliyken, Cr(VI) olarak toksik
Kurşun	Madencilik, petrol, endüstriyel atıklar	Toksik ve vahşi yaşam için zararlı
Mangan	Endüstriyel atıklar, maden suları, mikrobiyal aktiviteler	Bitkiler için toksik, eşya yüzeylerinde lekeler oluşturarak zarar verir

Çomakoğlu (1995) ağır metallerin kontrol altında tutularak toksik etkilerinin önlenebileceğini belirtirken metalleri önem sırasına göre şu şekilde sıralamıştır:

- Kadmiyum
- Bakır

- Mangan
- Gümüş
- Nikel
- Kalay
- Vanadyum
- Çinko

Ağır metallerin olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla alıcı ortamlara verilmeden önce etkilerinin azaltılması gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli yasalar oluşturulmuştur.

Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nce (SKKY, 2004) arıtma tesislerine ve derin deşarja gönderilecek atıksuların içermesi gereken maksimum ağır metal konsantrasyonları Çizelge 2.2'de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları (SKKY, 2004)

Parametre	Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde	Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atıksu altyapı tesislerinde
Toplam kurşun (Pb) (mg/L)	3	3
Toplam kadmiyum (Cd) (mg/L)	2	2
Toplam krom (Cr) (mg/L)	5	5
Toplam civa (Hg) (mg/L)	0.2	0.2
Toplam bakır (Cu) (mg/L)	2	2
Toplam nikel (Ni) (mg/L)	5	5
Toplam çinko (Zn) (mg/L)	10	10
Toplam kalay (Sn) (mg/L)	5	5
Toplam gümüş (Ag) (mg/L)	5	5

İçme suyu olarak kullanılacak suların da insan sağlığı açısından tehlike oluşturmaması için içerebileceği maksimum ağır metal konsantrasyonlarının belirli düzeylerde tutulması gerekmektedir. (Çizelge 2.3)

Çizelge 2.3 İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Ağır Metal Konsantrasyonları
(Eroğlu, V., 1999) ^{[6][7]}

	WHO*	EPA**	TSE 266***
Kadmiyum	0,01	0,01	0,005
Çinko	5,00	-	15,0
Arsenik	0,05	0,05	0,05
Krom	0,05	0,05	0,05
Bakır	0,05	-	1,50
Kurşun	0,10	0,05	0,05
Civa	-	0,002	-
Selenyum	0,01	0,01	0,01
Gümüş	-	0,05	0,05
Baryum	1,00	1,00	-

* WHO: Dünya Sağlık Örgütü

** EPA: Çevre Kirliliği Ajansı

*** TSE 266: Türk Standartları Enstitüsü İçme Suyu Standardı

2.2 Ağır Metallerin Özellikleri ve Etkileri

Endüstriyel atıklar, atıksular, havaya yapılan deşarjlar ve katı atıklar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Öncelikli kirleticiler ise genelde tehlikeli atıklar olarak nitelendirilirken, atıksular da içerdikleri tehlikeli maddelerce bu terimle ilişkilendirilmektedir. Bu tehlikeli maddeler 5 ana grupta sınıflandırılmaktadır (Woodard, 2001):

- Metaller
- Pestisitler / PCBler
- Yarı uçucu organikler
- Uçucu organikler
- Kimyasal bileşikler

65 element periyodik tabloda metaller olarak sınıflandırılırlarken yaklaşık 30 metal, metal tuzları veya organometal bileşikleri olarak endüstriyel amaçlarla kullanılmaktadırlar (Watts, 1997)

2.2.1 Kadmiyum

Kadmiyum periyodik tabloda IIB grubu elementleri üyesidir. Siyanür, amin ve halojenlerle bileşikler oluşturur. Saf formu gümüş – beyaz renkte olup yumuşak bir maddedir (Watts, 1997). Sıklıkla jeokimyasal işlemlere maruz kalan kadmiyum, suda +2 oksidasyon derecesinde bulunmaktadır (Manahan, 1994).

Çizelge 2.4 Kadmiyumun özellikleri ^[3]

İsim	Kadmiyum
Sembol	Cd
Atom numarası	48
Atom ağırlığı	112,411 (8) g
Grup numarası	12
Periyot numarası	5
Bulunduğu blok	d
CAS kayıt numarası *	7440-43-9
Standart koşullardaki durumu	298 K’de katı
Renk	metalik gümüş, gri
Sınıflandırma	Metal

* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

2.2.1.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Kadmiyum metalinin havadaki oksijen ile yanmasıyla kadmiyum (II) oksit oluşturmaktadır.



Su ile Reaksiyonu

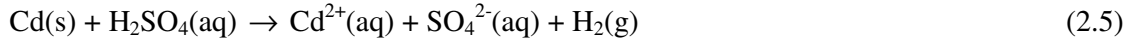
Kadmiyum metali su ile reaksiyon vermemektedir.

Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

Kadmiyum metali seyreltik sülfürik asit içerisinde çözünerek çözeltide Cd (II) iyonu ve hidrojen gazı üretmektedir. Çözeltide kadmiyum $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunmaktadır.



Kadmiyumun nitrik asit gibi yükseltgen asitlerle verdiği reaksiyon sonucunda kompleks oluşması özel şartlar altında gerçekleşmektedir.

Baz ile Reaksiyonu

Kadmiyum metali sulu alkali çözelti (KOH) içerisinde çözünmemektedirler. ^[4]

Kadmiyum su kaynaklarına endüstriyel atıksu deşarjları ve maden atıkları ile ulaşabilmektedir. Kadmiyum genellikle metal kaplama sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Manahan, 1994). Bununla birlikte demir kaplama ürünlerinde korozyonu önlemek için de kullanılmaktadır. Ayrıca pil, boya ve plastik sanayilerinde hammadde olarak kullanılmaktadır (Sawyer ve McCarty, 1978).

2.2.1.2 Kullanım Alanları

- Düşük erime noktalı alaşımlarda,
- Yarı iletken olarak,
- Televizyon tüplerinde,
- CdS sarı pigment olarak,
- PVC’lerde stabilizatör olarak,
- Ni-Cd pillerinde,

olmak üzere özetlenebilir. ^[4]

Kadmiyum endüstriyel yüklemelerin yapıldığı limanlarda su ve sediment kirleticilerindendir. Yaz mevsimi boyunca durgun sularda, dipteki anaerobik bölgede mikrobiyal sülfatın sülfüre indirgenmesiyle Cd’ un çözünürlüğü azalmaktadır. Bunun nedeni Cd’ un suda çözünmeyen kadmiyum sülfür formunda çökmesidir.



Kış rüzgarlarının etkisi altında aerobik körfez sularının liman suları ile buluşmasıyla kadmiyum limandaki sedimentten geri salınmaktadır. Çözünmüş kadmiyum bu defa körfeze taşınarak körfezdeki sediment yapı ile birleşmektedir (Manahan, 1994).

Kadmiyum oldukça toksik bir metal olup, vücutta birikmekte ve 20-30 yıl sonra ortaya çıkmaktadır (Watts, 1997). Çok yüksek konsantrasyonlardaki kadmiyum “itai-itai” adı verilen kemiklerde kırılmaya ve acıya neden olan bir hastalığa neden olmaktadır. Daha düşük seviyelerde ancak uzun süre maruz kalması durumunda kan basıncının yükselmesine, böbreklerde hasara ve gribe benzer rahatsızlıklara sebep olmaktadır (Sawyer ve McCarty, 1978). Ayrıca bazı önemli enzimleri olumsuz yönde etkilemektedir (Manahan, 1994).

2.2.2 Krom:

Krom, kromit madeninden ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) elde edilmektedir ve periyodik tabloda bir VIB elementidir. Asit dayanıklılığı çok yüksek bir elementtir ancak HCl , HF ve H_2SO_4 muamelesi ile çözülebilmektedir. Periyodik tabloda bir geçiş elementi olan krom, -2 'den $+6$ 'ya kadar oksitlenebilme özelliğindedir. -1 ve -2 yüklü krom daha az önem arz ederken, $+2$, $+3$ ve $+6$ yüklü krom iyonlar daha sık görülmektedir. Özellikle $+6$ yüklü krom iyonu yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle büyük önem taşımaktadır. $+6$ yüklü krom iyonu, kromat (CrO_4^{2-}) ve dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) anyonu olarak termodinamik açıdan kararludur. Aynı zamanda bu anyonlar sulu çözeltilerde çözünebilmektedirler. $+3$ yüklü krom iyonu ise suda çözünmez. Bu nedenle atıksulardan Cr^{+6} gideriminde, Cr^{+6} iyonu Cr^{+3} iyonuna indirilerek çöktürülmektedir (Watts, 1997). $+3$ yüklü krom iyonu doğal sularda tamamıyla hidrolize olabilmektedir. Ayrıca suda eser miktarda kalıntı bırakarak hidroksit olarak çökmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Çizelge 2.5 Kromun özellikleri ^[3]

İsim	Krom
Sembol	Cr
Atom numarası	24
Atom ağırlığı	51,9961 (6) g
Grup numarası	6
Periyot numarası	4
Bulunduğu blok	d
CAS kayıt numarası *	7440-47-3
Standart koşullardaki durumu	298 K’de katı
Renk	Gümüşümsü metalik
Sınıflandırma	Metal

* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

2.2.2.1 Reaksiyonları

Hava ile reaksiyonu

Krom metali oda sıcaklığında hava veya oksijen ile reaksiyona girmemektedir.

Su ile Reaksiyonu

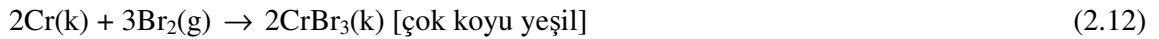
Sıcaklık ve basınç etkisine bağlı olarak krom metali oda sıcaklığında su ile reaksiyona girmemektedir.

Halojenlerle Reaksiyonu

Krom 400°C de ve 200-300 atm. basınçta flor ile reaksiyona girerek krom (VI) florürür oluşturmaktadır.

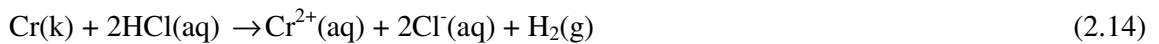


Normal koşullar altında halojenlerle aşağıdaki reaksiyonları verir.



Asit ile Reaksiyonu

Krom metalinin seyreltik hidroklorik asit ile reaksiyonu sonucunda Cr(II) sulu çözeltisi ve hidrojen gazı oluşur. Pratikte Cr(II) iyonu $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur. Sülfürik asit ile benzer reaksiyon vermektedir. Nitrik asit ile reaksiyon vermemektedir. ^[4]



Krom, alaşım yapımında, kataliz, krom oksit, kaplama ve krom tuzları üretiminde

kullanılmaktadır. Kromik oksit, kaplama sanayinde kromik asit yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kromat tuzları boyalarda ve laboratuarlarda temizleme çözeltisi üretiminde kullanılmaktadırlar (Sawyer ve McCarty, 1978). Ayrıca, $KCr(SO_4)_2$ gibi şapları dericilikte ve tekstil sanayide, Cr_2O_3 gibi az çözünen kromatları boya endüstrisinde pigment olarak, paslanmaz çelik üretiminde, katalizör olarak, $K_2Cr_2O_7$ bileşiği yükseltgen ajan olarak ve bir çok nicel analizde ve ateşe dayanıklı tuğla üretiminde kullanılmaktadır ^[4].

Krom zehirlenmesi, deri hastalıklarına ve karaciğer bozukluklarına neden olmaktadır. Kanserojen olduğu bilinmektedir. Bu nedenle içme suyu standartlarında müsaade edilen değer 0,05 mg/l olarak belirlenmiştir (Sawyer ve McCarty, 1978).

2.2.3 Bakır

Bakır doğada yaygın olarak bulunmaktadır. Kızıl renkli kübik kristal yapıdadır. Kırmızı ve turuncu ışığı yansıtıran görünür bölgedeki diğer frekansları soğurmaktadır. Uzayabilir ve genleşebilir özelliktedir, aynı zamanda ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Periyodik tabloda IB grubunda yer almaktadır ^[5].

Çizelge 2.6 Bakırın özellikleri ^{[3][5]}

İsim	Bakır
Sembol	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63.546 (3) g
Yoğunluğu	8.9 g.cm ⁻³ (20°C)
Grup numarası	11
Periyot numarası	4
Bulunduğu blok	d
CAS kayıt numarası [*]	7440-50-8
Standart koşullardaki durumu	298 K’de katı
Kaynama noktası	2595 °C
Ergime noktası	1083 °C
Renk	Bakır rengi, metalik
Sınıflandırma	Metal

2.2.3.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Bakır metali normal koşullar altında havada kararlıdır. Isıtılarak oksijen ile reaksiyonu sonucunda Cu₂O oluşturmaktadır.



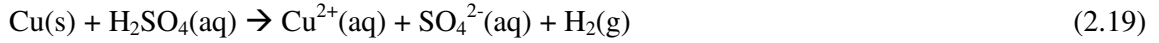
^{*} CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

Bakır metali sıcak derişik sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda Cu(II) çözeltisini oluşturmaktadır. Bu iyon aslında $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksidir. Aynı zamanda açığa hidrojen gazı çıkar.



Bakır metali seyreltik ve derişik nitrik asit de çözünmektedir ^[4].

Bakır metali, bakır tel yapımında, yüksek frekans hattı yapımında, bileşikleri şeker analizinde Fehling's çözeltisini hazırlanmasında, müzik enstrümanlarının yapımında, renkli cam yapımında, vakum tüpleri, katot ışık tüpleri, mikrodalga fırınlarda kabartma metal olarak ve elektrik endüstrisi gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır ^[4].

Uzun süreli maruz kalmalarda, burun, ağız ve gözde rahatsızlığa neden olabilmektedir, baş ağrısı, mide ağrısı, baş dönmesi, ishal, kusma gibi rahatsızlıklara yol açabilmektedir. Yüksek oranlarda alınmasıyla böbreklere ve karaciğere zarar verebilmektedir ^[5].

Yüzeysel sularda 1mg/l' nin altındaki bakır konsantrasyonlarında dahi su bitkilerine toksik etkide bulunabilmektedir. 1mg/l konsantrasyondaki bakır bazı balık türleri için toksik olabilmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

2.2.4 Çinko

Zn atom numarası 30 ve atom ağırlığı 65.38 g olan kimyasal bir elementir. Çinko genleşebilme, uzayabilme özelliğine sahip ve gri renkli bir metaldir. Çinko, kadmiyum ve civaya benzer özellikleriyle birlikte periyodik tabloda geçiş elementleri grubunda yer almaktadır. Çinkonun bilinen 15 adet izotopundan 64, 66, 67,68 ve 70 atom ağırlıklı 5 izotopu

kararlı halde bulunmaktadır. Radyoaktif izotoplarından ^{61}Zn ve ^{65}Zn için yarılanma ömürleri sırasıyla 88 saniye ve 244 gündür ^[2].

Çizelge 2.7 Çinkonun özellikleri ^{[3][5]} (Manahan, 1994)

İsim	Çinko
Sembol	Zn
Atom numarası	30
Atom ağırlığı	65.409 (4) g
Yoğunluğu	7.11 g.cm ⁻³ (20°C)
Grup numarası	12
Periyot numarası	4
Bulunduğu blok	D
CAS kayıt numarası *	7440-66-6
Standart koşullardaki durumu	298 K'de katı
Kaynama noktası	907 °C
Ergime noktası	420 °C
Renk	Mavimsi gri
Sınıflandırma	Metal

* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

2.2.4.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Çinko metalinin yüzeyi havada ince bir tabaka oksit veya karbonat tabakası ile kaplandığından alt tabakalar korozyona karşı korunmaktadır. Bu tabaka nedeni ile yüzey matlaşır. Metal ancak kaynama noktasına kadar ısıtılınca havadaki oksijen ile yanmasıyla çinko(II) oksit oluşturur.



Su ile Reaksiyonu

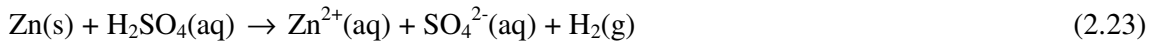
Çinko metalinin yüzeyi hidroksit tabakası ile kaplandığı için su içerisinde çözünmemektedir.

Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

Çinko metali seyreltik sülfürik asit içerisinde çözünerek çözeltide Zn(II) iyonu ve hidrojen gazı üretir. Çözeltide çinko iyonu $[\text{Zn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halinde bulunur.



Çinkonun nitrik asit gibi yükseltgen asitlerle verdiği reaksiyon sonucunda kompleks oluşturması özel şartlar altında gerçekleşmektedir.

Baz ile Reaksiyonu

Çinko metali sulu alkali çözeltiler (KOH) içerisinde çözünerek $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleksi oluşturmaktadır ^[4].

Çinko metali, başta çelik sanayi olmak üzere, galvanizleme, boya sanayi, kimya sanayinde kullanılmaktadır. Doğada sülfür, oksit ve silikat maden cevherlerinin yapısında bulunmaktadır. Dünya çapındaki üretimi yılda 5 milyon ton iken yeryüzünde 235 milyon ton çinko kaynağı bulunmaktadır (Manahan, 1994). Çinkonun su kaynaklarına ulaşması metal kaplama sanayi atıksuları ile madencilik faaliyetleri atıksularının deşarjları ile olmaktadır (Sawyer ve McCarty, 1978).

Çinko insan sağlığı açısından gerekli bir iz elementtir. Çok az konsantrasyonlarda çinkoya maruz kalma sonucu tad ve koku alma duyularında azalma, iştahsızlık, ciltte yaralara neden olabilmektedir. Ancak yüksek konsantrasyonlarla karşılaşıldığında pankreasa zarar vermektedir, damar sertliğine ve solunum rahatsızlıklarına neden olmaktadır ^[5].

2.2.5 Demir

Gümüşümsü beyaz renkli demir, parlak, genleşebilen ve uzayabilen, pirit (FeS_2), hematit (Fe_2O_3), limonit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), magnetit (Fe_3O_4) gibi bileşikler halinde doğada bulunan bir elementtir ^{[2] [4] [5]}. Periyodik tabloda VIII. grup elementidir. Kimyasal olarak oldukça aktif bir element olan demir ve en önemli demir bileşikler Demir (II) ve Demir (III) formlarının bileşikleridir ^[5]. Çözünmüş demir, asidik, nötral ve oksijenli ortamlarda genelde $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (sulu çözeltide) formunda bulunur. Oksijence fakir ortamlarda ise Fe^{+2} oluşmaktadır ^[5].

Çizelge 2.8 Demirin özellikleri ^{[3][5]} (Manahan, S. E., 1994)

İsim	Demir
Sembol	Fe
Atom numarası	26
Atom ağırlığı	55.845 (2) g
Yoğunluğu	7.86 g.cm ⁻³ (20°C)
Grup numarası	8
Periyot numarası	4
Bulunduğu blok	d
CAS kayıt numarası *	7439-89-6
Standart koşullardaki durumu	298 K’de katı
Kaynama noktası	2885 °C
Ergime noktası	1536 °C
Renk	Parlak, hafif yeşilimsi, metalik
Sınıflandırma	Metal

2.2.5.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Demir nemli hava ile reaksiyona girerek korozyona uğrar. Pas, hidratize demir (III) oksittir. Isınmaya bağlı olarak Fe₂O₃ ve Fe₃O₄ oksitlerini oluşturur.



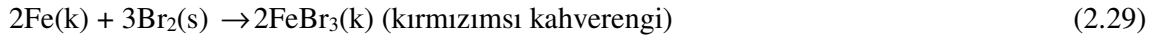
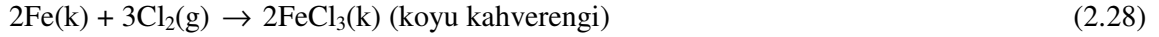
* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

Su ile Reaksiyonu

Su buharı ile tersinir bir reaksiyon meydana getirmektedir.



Halojenler ile Reaksiyonu



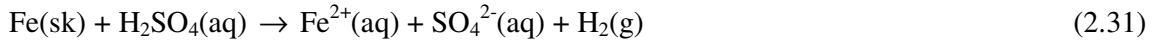
İyodür ile termodinamik problemler nedeniyle reaksiyonları çok başarılı değildir. Fe(III) çok kuvvetli yükseltgen, iyodür ise çok kuvvetli indirgendir.

Demir metalinin iyodür ile direk reaksiyonu sonucunda FeI_2 oluşmaktadır.



Asit ile Reaksiyonu

Seyreltik sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyonu sonucunda Fe^{+2} katyonu çözeltiye geçmektedir. Pratikte bu Fe(II) katyonu $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksidir.



Eğer ortamda oksijen varsa Fe(II) , Fe(III)' e yükseltgenir.

Baz ile Reaksiyonu

Kuvvetli bazik çözeltilerde kararlı $(\text{FeO}_4)^{2-}$ kompleksleri oluşturur. Bu kompleks nötral ve asidik ortamda bozunur ^[4].

İndirgenme reaksiyonu

Demir metali çok iyi bir indirgen (Şekil 2.2) olup uygun şartlarda 2+, 3+ ve 6+ formlarına oksitlenebilmektedir. Birçok demir bileşiğinde demir, demir (II) ve demir (III) formunda bulunmaktadır. Demir (II) bileşikler genellikle açık sarı, koyu yeşil – kahverengi renkleri aralığındadır. Demir (II) formundan olan $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ nin siyanür iyonu, poliaminler ve propinler gibi kuvvetli reaktifler dışındaki diğer maddelerle bileşik oluşturma eğilimi azdır.

Demirin doku ile teması sonucu konjktiv iltihabı tozlarının teneffüs edilmesi ise sideroz adı verilen bir çeşit zatürreye neden olmaktadır. Demir (III)-O-arsenit çevresel açıdan tehlike oluşturmaktadır ve Demir (III)-O-arsenit'in kalıcılık özelliği nedeniyle doğaya serbestçe bırakılmaması gerekmektedir ^[5]. Demirin içme suyunda 0,3 mg / l'den fazla olmaması istenmektedir (Samsunlu, 1999).

2.2.6 Kurşun

Kurşun yumuşak, gri renkli, 0, 2+ ve 4+ oksidasyon derecelerinde bulunan bir metaldir. Yagın formu ise 2+' dır. Kurşun (II) bileşikleri genellikle iyonik bağlarla bağlı iken Kurşun (IV) bileşikleri ise kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. En yaygın kurşun mineralleri PbS, PbSO₄, PbCO₃' tür (Watts, 1997).

Çizelge 2.9 Kurşunun özellikleri ^{[3][5]}

İsim	Kurşun
Sembol	Pb
Atom numarası	82
Atom ağırlığı	207.2 (1) g
Yoğunluğu	11.34 g.cm ⁻³ (20°C)
Grup numarası	14
Periyot numarası	6
Bulunduğu blok	P
CAS kayıt numarası *	7439-92-1
Standart koşullardaki durumu	298 K'de katı
Kaynama noktası	1755 °C
Ergime noktası	327 °C
Renk	Mavimsi beyaz
Sınıflandırma	Metal

* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

2.2.6.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanarak hava ile etkileşmesi engellenir. Yüksek sıcaklıkta (600-800 °C) oksijen ile reaksiyona girerek kurşun oksit oluşturur.



Su ile Reaksiyonu

Normal koşullar altında su ile reaksiyon vermemektedir.

Halojenler ile Reaksiyonu

Kurşun metalinin flor ve klor ile reaksiyonu sonucunda kurşun (II) florür ve kurşun(II) klorür oluşmaktadır.



Asit ile Reaksiyonu

Metalik kurşunun yüzeyi ince bir tabaka halinde kurşun oksit ile kaplanır. Bu nedenle sülfürik asit içerisinde çözünmez. Çok yavaş bir şekilde nitrik asit ve hidroklorik asit içerisinde çözünmektedir.

Baz ile Reaksiyonu

Kurşun soğuk alkali çözeltilerde yavaşça çözünmektedir ^[4].

Düşük ergime noktası, yüksek yoğunluk, asit dayanıklılığı ve kimyasal kararlılık özellikleri ile kurşun sanayide geniş bir kullanım alanına sahiptir. Pil, boya, metalürji, elektronik eşya ve plastik sanayinde kullanılmaktadır (Watts, 1997). Ayrıca, petroldeki vuruntuyu önleyici olarak kullanılan PbEt₄ üretiminde, X-ray cihazları ve nükleer reaktörlerin radyasyondan korumak amacıyla kaplanmasında, kristal cam üretiminde, kabloları kaplamak için kullanılmaktadır ^[4].

Petrol endüstrisinde, su iletim sistemlerinde ve boya endüstrisinde kullanımıyla kurşun tüm su, toprak ve hava ortamlarında bulunmaktadır. Düşük hareketliliği neticesinde su- toprak

sistemlerinde adsorbe olma eğilimi oldukça fazladır (Watts, 1997). Kurşun, insanlarda kurşun zehirlenmesi sonucu böbrek, üreme organları, karaciğer, beyin ve sinir sisteminde zararlara yol açmaktadır (Manahan, 1994).

2.2.7 Civa

Civa, oda sıcaklığında gümüş – beyaz renkli ve sıvı bir metaldir (Watts, 1997) ^[5]. 0, 1+, 2+ değerlikleri bulunmaktadır. Yerkabuğunda 10 ile 1000 µg / kg arasında, genellikle sülfür bileşiği (HgS) halinde bulunmaktadır (Watts, 1997). Diğer metallerle karşılaştırıldığında sıcaklığı daha az iletirken, elektrik iletkenliği iyidir. Altın, gümüş, kalay gibi birçok metal ile alaşımı yapılmaktadır. En önemli civa tuzları civa klorür (Hg_2Cl_2), HgS ve $Hg(ONC)_2$ ' dir ^[5].

Çizelge 2.10 Civanın özellikleri ^{[3][5]}

İsim	Civa
Sembol	Hg
Atom numarası	80
Atom ağırlığı	200.59 (2)g
Yoğunluğu	13.6 g.cm ⁻³ (20°C)
Grup numarası	12
Periyot numarası	6
Bulunduğu blok	D
CAS kayıt numarası *	7439-97-6
Standart koşullardaki durumu	298 K’de sıvı
Kaynama noktası	356.6 °C
Ergime noktası	- 38.9 °C
Renk	Beyaz, gümüş
Sınıflandırma	Metal

2.2.7.1 Reaksiyonları

Hava ile Reaksiyonu

Civa metali 350°C’ da hava ile reaksiyona girerek civa (II) oksit bileşimini oluşturmaktadır.



* CAS kayıt numarası: Chemical Abstract Service kayıt numarası

Halojenler ile Reaksiyonu



Asit ile Reaksiyonu

Civa yükseltgen olmayan asitler ile reaksiyon vermez. Fakat derişik nitrik asit ve sülfürik asit ile reaksiyona girerek civa(II) bileşikleri oluşturmaktadır.

Civa seyreltik nitrik asit içerisinde yavaşça çözünerek civa(I) nitrat $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ oluşturur.

Baz ile Reaksiyonu

Civa normal koşullar altında alkali çözeltiler ile reaksiyon vermemektedir ^[4].

Oda sıcaklığında sıvı halde bulunması ve spesifik yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle civa, termometre, barometre ve manometrelerde kullanılmasını sağlamıştır. Duyma cihazları, radyo, kamera, hesap makineleri gibi aletler için üretilen küçük pillerin yapımında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kostik soda, klor ve klor bileşiklerinin üretiminde katalizör elektrot olarak kullanılmaktadır. İlaç endüstrisinde ise böcek ve mantar öldürücü ilaç yapımında yaygın bir kullanıma sahiptir (Watts, 1997).

Anaerobik bakteriler tarafından oldukça toksik olan metil formu ile birlikte civa ciddi bir ağır metal kirletici olarak bilinmektedir. Laboratuar kimyasalların, piller, kırılmış termometreler, mantar öldürücü ilaçlar, diş malzemelerinde kullanılan alaşımlar aracılığıyla çevreye yayılabilmektedir. Bu kaynaklar ile bünyeye alınan düşük miktardaki civa toksik etki göstermemektedir. Ancak birikimi toksik etkiye neden olmaktadır. Görülen en büyük civa zehirlenmesi 1953 ile 1960 yılları arasında Japonya' da Minimata Körfezi' nde yaşanmıştır. Resmi kayıtlara göre 111 kişi zehirlenmiş ve 43 kişi civa zehirlenmesinden ölmüştür. Civa zehirlenmesi sonucu kromozom parçalanması, delirme, felç, körlük, sinir sistemi rahatsızlıkları, doğum kusurları oluşabilmektedir (Manahan, 1994). Birçok araştırmayla zehirliliği kanıtlanan civa bileşiklerinin içme sularında 2 µg/l' den fazla olması istenmemektedir (Sawyer, ve McCarty, 1978).

Ağır Metallerin Etkisinin Azaltılması

Ağır metaller tüm canlı yaşamı için zararlı olup, canlı metabolizmasını olumsuz yönde etkilemektedir. Endüstriyel faaliyetler sonucu atık olarak hava, su ve toprak ortamlarına karışmadan önce kaynağında arıtılmaları kirletici etkilerini azalmakta önemli rol oynayacaktır (omakoğlu, 1995). Hızla kirlenmekte olan doğal kaynakların korunması ve sürdürülebilirliğinin sağlanması için, tehlikeli atıklar sınıfına giren ve uzun süreli olumsuz etkilere neden olan ağır metallerin uygun yöntemlerle giderilmesi son derece önem taşımaktadır.

3. ADSORPSİYON

3.1 Genel Bilgi

Adsorpsiyon, çözelti içindeki iyon ya da moleküllerin uygun temas yüzeyi ile, veya iki faz arasındaki arayüzde birikme prosesidir (Noll vd., 1991) (Tchobanoglous vd., 2003). Bu fazlar, sıvı – sıvı, sıvı – katı, gaz – sıvı ve gaz – katı kombinasyonları şeklinde olmaktadır (Noll vd., 1991). Temas yüzeyinde biriktirilen maddeye adsorbat, adsorbe olunan maddeye ise adsorbent denmektedir. Adsorpsiyon genel olarak fiziksel, kimyasal ve iyon değiştirme olmak üzere üç tiptir. Fiziksel adsorpsiyon moleküller arası van der Waals çekim kuvvetine dayalı zayıf bir adsorpsiyondur. Burada adsorbat, adsorbent yüzeyinin sadece belirli bir bölümü ile bağlı değilken yüzeyde serbestçe dolaşabilmektedir. Bununla birlikte, adsorbentin çeşitli katmanlarında birikebilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir bir prosesdir; yüzeye tamamen adsorbe olan maddeler aynı yüzeyden desorbe olabilmektedir (Sawyer ve McCarty 1978).

Kimyasal adsorpsiyon ise daha güçlü bir proses olup adsorbat ile adsorbent arasında kimyasal bileşiklerin oluşması esasına dayanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbat yüzey katmanı boyunca tek bir katmandadır ve adsorbat adsorbentin diğer bölümleri arasında dolaşamamaktadır. Yüzey tamamen adsorbat ile tek katmanlı olarak kaplandığında adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi doygunluğa ulaşmıştır. Kimyasal adsorpsiyon çok nadiren tersinirdir ancak sistem çok yüksek sıcaklıklara çıkartılırsa adsorbent geri alınabilir (Sawyer ve McCarty, 1978).

İyon değiştirme olarak tanımlanan adsorpsiyon ise adsorbat ile temas yüzeyi arasındaki elektriksel çekim ile karakterize edilmektedir. Bu tip adsorpsiyonda, iyonların yüzeyde birikmesi adsorbent ile zıt yüklü adsorbat arasındaki elektirksel çekim kuvvetine bağlıdır. Genellikle, yükü büyük olan iyonlar (trivalent yüklü iyonlar) daha düşük yüklü iyonlara oranla adsorbentin zıt yüklü yüzeyinde daha çok tutunurlar. Ayrıca boyutları daha küçük olan iyonlarla adsorbent arasındaki çekim güçleri daha fazladır (Sawyer ve McCarty, 1978).

Genel olarak adsorpsiyon 3 basamakta incelenmektedir. Bu basamaklar, makrotransport, mikrotransport ve sorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Tchobanoglous vd., 2003).

- Makrotransport difüzyon ve adveksiyon etkisiyle çözeltideki adsorbatın sıvı katı arasındaki kesişim yüzeyine taşınmasıdır. Ayrıca bu adsorpsiyon basamağı film difüzyonu olarak nitelendirilmektedir.
- Mikrotransport adsorbatın makro boyuttaki yüzey boşluklarından daha küçük boyuttaki boşluklarına difüzyonudur. Adsorpsiyon adsorbentin yüzeyinde makro ve mikro boyuttaki yüzey boşluklarında olurken, makro boşlukların yüzey alanının mikro boşluklardan daha küçük olması nedeniyle makro yüzeydeki adsorpsiyon ihmal edilir. Bu adsorpsiyon basamağı gözenek difüzyonu olarak nitelendirilmektedir (Tchobanoglous vd., 2003).
- Sorpsiyon ise adsorbatın adsorbent bünyesine yerleşmesi olarak tanımlanmaktadır (Çomakoğlu, 1995).

3.2 Adsorpsiyonda Denge Modelleri

Henry Kanunu: Gazların adsorpsiyonunda denge noktasını saptamak için Henry Kanunu kullanılmaktadır.

$$q = K \times C \quad (3.1)$$

Burada K izoterm sabiti, C ise denge konsantrasyonunu ifade eder. Böylelikle q denge anındaki adsorbent üzerinde adsorbe olan madde miktarını ifade etmektedir.

Deneyisel çalışmalar gaz – katı adsorpsiyonunda lineer bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur (Noll vd., 1991).

Adsorpsiyondaki denge noktasını belirlemek için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellere izoterm denmektedir. Genellikle adsorbe olan madde miktarı belli sıcaklıktaki konsantrasyonunun fonksiyonu olarak ve adsorpsiyon izotermi ile belirlenmektedir (Tchobanoglous vd., 2003). Adsorpsiyon izotermi Denklemin (3.2)'deki formülden geliştirilmiştir.

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (3.2)$$

Burada,

q_e : denge noktasından sonraki adsorbent fazının konsantrasyonu, (mg adsorbate / g adsorbent)

C_0 : başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : adsorpsiyon sonrası adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

V : reaktördeki çözelti hacmi (L)

m : adsorbent miktarı (g)

Freundlich İzotermi : Adsorbent ve üzerinde tutunan madde arasındaki denge ilişkisi genellikle Freundlich izotermi ile tanımlanmaktadır. Freundlich izoterminin geçerli olabilmesi için adsorpsiyonun tamamıyla fiziksel bir proses olması ve moleküllerde herhangi bir değişiklik olmaması gerekmektedir (Noll vd., 1991).

Freundlich izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir:

$$y = x / m = K_f . C^{1/n} \quad (3.3)$$

C adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan çözünmüş madde konsantrasyonu, y adsorbent üzerine adsorbe olan madde miktarı, K_f (Freundlich kapasite faktörü) ve n adsorbent ile adsorbata bağlı matematiksel sabitlerdir (Sawyer ve McCarty, 1978) .

Freundlich izotermi genellikle logaritmik formda ifade edilmektedir:

$$y = \log K_f + 1/n \log C \quad (3.4)$$

Freundlich izotermi denklemine göre adsorpsiyon miktarı, adsorbat konsantrasyonunun ve basıncın artmasıyla artmaktadır. Deneysel çalışmalar Freundlich izoterminin van der Waals adsorpsiyonunu açıkladığını göstermektedir (Noll vd., 1991).

Langmuir İzotermi : Langmuir adsorpsiyon izotermi kimyasal adsorpsiyonu göstermek amacıyla geliştirilmiştir (Noll vd., 1991). Langmuir izotermi tek basamaklı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılmaktadır (Sawyer ve McCarty, 1978).

Aşağıdaki eşitlikte Langmuir izoterm denklemi verilmiştir:

$$qe = \frac{x}{m} = \frac{abC}{1 + bC} \quad (3.5)$$

Burada,

$qe \left(\frac{x}{m} \right)$: Birim miktar üzerine adsorbe olan madde miktarı

a, b: Ampirik sabitler

C: Adsorpsiyon sonunda çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonudur.

Denklem şu şekilde lineerize edilmektedir :

$$\frac{C}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C \quad (3.6)$$

BET İzotermi : BET adsorpsiyon izotermi Brunauer, Emet ve Teller tarafından geliştirilmiştir. BET izotermi genellikle Langmuir izoterminden daha uygulanabilir olup çift katmanlı adsorpsiyonu da ifade etmektedir. Bu model ile her bir katmanda biriken adsorbat dikkate alınır ve her bir katman için Langmuir izotermi uygulanır. Langmuir izoterminden daha komplekstir (Sawyer ve McCarty, 1978).

3.3 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi çözelti içindeki adsorbatın çözünürlüğü ile yakından ilişkilidir. Çözünürlüğü daha az olan maddeler adsorbe olmaya daha yatkındırlar. Suyu seven ve sevmeyen olarak sınıflandırılan hidrofilik ve hidrofobik moleküllerden, hidrofobik olanların yüzeylerde birikme eğilimi daha fazladır. Ayrıca maddenin yüzeye olan ilgisi de adsorpsiyonu etkilemektedir. Son olarak adsorbatın yüzeye difüzyonu ve adsorbentin boşlukları arasına girebilme kabiliyetini etkilediğinden adsorbatın büyüklüğü de çok önemlidir. İyon değiştirme adsorpsiyonu dışındaki diğer iki tip adsorpsiyonda iyonların adsorbe olma eğilimi nötral elementlerinkinden daha azdır. Genellikle nötr yüklerin adsorpsiyonu ortam pH'sının

artmasıyla artmaktadır. Bununla birlikte pH yüzeyin de elektriksel yükünü etkilemektedir ve adsorplama yeteneğini değiştirmektedir. Su ve atıksularda çok çeşitli materyaller bulunmaktadır ve her materyalin adsorbe olma özelliği farklıdır. Her madde bir diğeri ile yarış halindedir ve bu nedenle adsorplanması istenen maddenin ortamdaki diğer maddelerin etkisiyle adsorplanma miktarı düşebilmektedir (Sawyer ve McCarty, 1978).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler maddeler halinde sıralanacak olursa:

- 1) pH
- 2) Sıcaklık
- 3) Adsorbentin özellikleri
- 4) Temas süresi
- 5) Adsorbatın yapısı
- 6) İyonik sertlik ve ortamdaki diğer maddeler

3.3.1 pH Etkisi

Sıvı-katı faz adsorpsiyonunda sıvı fazın pH'ının asidik, bazik veya nötral olması adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorbentin pH'ı da bu mekanizma üzerinde etkili olmaktadır. Çözeltinin pH'ının azalması hidrojen iyonu konsantrasyonunu arttırarak adsorbent yüzeyindeki negatif yüklü değişimleri nötralize eder. (Çomakoğlu, 1995). Shukla (2002) H^+ iyonlarının aşırı asidik şartlarda katı yüzeye adsorbe olmaya çalışan metal katyonları ile yarışa girdiğini belirtmektedir.

3.3.2 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon prosesi genellikle ekzotermik bir reaksiyondur, sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artmaktadır. Bunla birlikte adsorbe olan adsorbatı geri kazanmak için adsorbente yüksek sıcaklıkla müdahale edilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

3.3.3 Adsorbentin Özellikleri

Adsorpsiyon ara yüzde gerçekleşen bir prosestir. Adsorbentin yapısı adsorpsiyonun hızını ve verimini etkilemektedir. Adsorbentin yüzey yapısı adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Düzgün yüzeyli bir katı madde ile gözenekli yüzeye sahip aynı katı maddenin adsorpsiyon

verimi farklıdır. Adsorbent düzgün bir yüzeye sahipse adsorpsiyon hızı adsorbent çapının tersi ile orantılıdır. Adsorbent gözenekli bir yapıya sahipse adsorpsiyon hızı adsorbent tane çapının kuvvetleri ile ters orantılıdır (Çomakoğlu, 1995). Üstün ve Okumuş (2006) adsorbent olarak kullanılan sedimentin, yapısının ve büyüklüğünün çok önemli olduğunu ve daha küçük çaplı sediment partiküllerinin daha büyük yüzey alanı sağlayarak adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını belirtmektedirler.

3.3.4 Temas Süresi

Adsorbent etrafını saran sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplamaktadır. Adsorbat ile adsorbentin ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi uzadıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Adsorpsiyonun verimliliğinden bahsedilirken bu sürenin belirlenmesi önemlidir (Çomakoğlu, 1995).

3.3.5 Adsorbatın Yapısı

Adsorpsiyon prosesi çözelti içindeki adsorbatın çözünürlüğü ile yakından ilişkilidir. Çözünürlüğü daha az olan maddeler adsorbe olmaya daha yatkındırlar. Suyu seven ve sevmeyen olarak sınıflandırılan hidrofilik ve hidrofobik moleküllerden, hidrofobik olanların yüzeylerde birikme eğilimi daha fazladır. Ayrıca maddenin yüzeye olan ilgisi de adsorpsiyonu etkilemektedir. Son olarak adsorbatın yüzeye difüzyonu ve adsorbentin gözenekleri arasına girebilme kabiliyetini etkilediğinden adsorbatın büyüklüğü de çok önemlidir (Sawyer ve McCarty, 1978). Moleküler büyüklük adsorbatın molekül ağırlığı ile ilişkilidir. Molekül ağırlığı ise molekülün hareket edebilme özelliğini etkilemektedir. Bu da gözenek difüzyonu üzerinde etkilidir. Molekül ağırlığı azaldıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır (Çomakoğlu, 1995).

3.3.6 İyonik Sertlik ve Ortamdaki Diğer Maddeler

Çözeltinin iyonik sertliği çözeltideki tüm elementlerin varlığı ile ilişkilidir. Suyun iyonik sertliğindeki değişiklikler elementlerin sıvı ortamına bırakılması veya adsorbentte birikmesi şeklinde adsorpsiyon – desorpsiyon veya iyon değiştirme proseslerini etkilemektedir (Üstün ve Okumuş, 2006). Su ve atıksu içerisindeki farklı maddeler, molekül yapılarıyla, konsantrasyonlarıyla, adsorpsiyon davranışlarıyla farklılıklar göstermektedirler. Çözelti içerisinde tek iken daha hızlı adsorbe olabilecekleri gibi, adsorpsiyon hızı daha yüksek materyaller ile karşılaştıklarında yüzeyde birikme verimleri düşebilmektedir. Tersine de söz konusu olmaktadır; birlikte daha iyi adsorpsiyon kapasitesine ulaşabilirler (Çomakoğlu, 1995).

Bu tez çalışması ile ağır metallerin doğal ortamdan alınan sediment örneği arasındaki adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. pH ve başlangıç ağır metal konsantrasyonlarının adsorpsiyon mekanizmasına etkisi araştırılmıştır. Adsorbent olarak Küçükçekmece Gölü'nden alınan sediment kullanılmıştır. İleriki bölümlerde sediment yapı ile ilgili genel bilgiler ve Küçükçekmece Gölü sedimentinin özelliklerinden bahsedilecektir. Ayrıca ağır metaller ile sediment ilişkisi irdelenecektir. Adsorbat olarak ise gölde ve sediment yapıda ağırlıklı olarak bulunan ağır metallerden Fe^{2+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} kullanılmıştır.

4. KÜÇÜKÇEKMECE GÖLÜ VE HAVZASI

Bu başlık altında tez çalışmasında adsorbent olarak kullanılan sediment örneğinin alındığı gölün ve bu göl havzasının tarihçe, nüfus, topağrafya, iklim koşulları gibi genel özelliklerinden bahsedilecektir.

4.1 Genel Bilgi

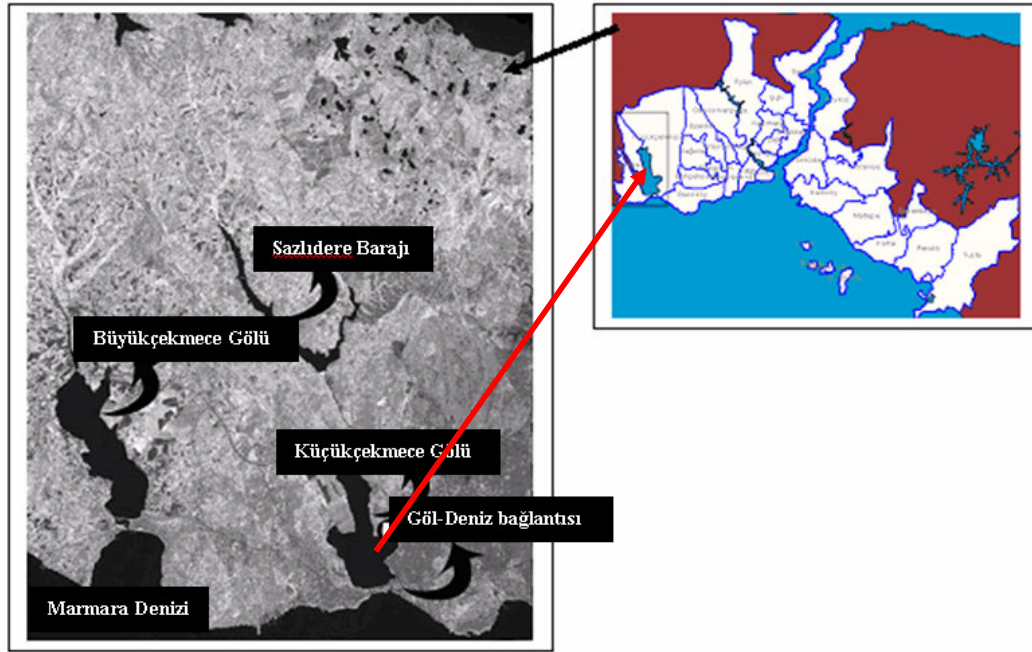
Küçükçekmece Gölü, Çevre ve Orman Bakanlığı'nın 17.05.2005 tarih ve 25818 Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği'ne göre uluslararası öneme sahip 135 sulak alandan biridir. Özellikle 1994 yılı itibariyle ülkemizin taraf olduğu Ramsar Sözleşmesi (Özellikle Su Kuşları Yaşama Ortamı Olarak Öneme Sahip Sulak Alanlar Hakkında Sözleşme) kapsamında değerlendirilebilecek, Türkiye'deki nadir lagün ekosistemlerinden birisidir. Havza biyolojik çeşitlilik açısından dünyada birçok bölgeden daha zengindir. Göçebe kuşların göç dönemlerinde uğrak yeridir. Ancak, son zamanlarda yapılaşmanın artması, gölü besleyen akarsuların cıızlaşması nedenleriyle bu özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir.

Küçükçekmece Gölü, İstanbul 'un 15 km batısında yer alıp yüz ölçümü 14 km²'dir. Göl, son jeolojik dönemdeki buzulların erimesiyle, denizlerin seviyelerinin yükselmeleri sonucu, Çanakkale Boğazı'nın yarılarak Marmara Çukurunun dolması, bu deniz istilasıyla eski vadi ağızlarının boğularak "ria" ların ortaya çıkması sonucu önce koy, zamanla da kıyı kordonuyla kaplanarak lagün haline gelmiştir. Gölün ağız kesimi kıyı kordonu ile kapalı olmasına rağmen, gölün denizle ilişkisi 1,5 metre derinliği ve 1 km. uzunluğundaki Menekşe Deresi sağlanmaktadır (Başer, 2006; Akyapı, 2005). Menekşe Deresi'nde zaman zaman gölden denize, zaman zaman da denizden göle su geçişleri olmaktadır. Bu nedenle, gölün suyu yarı tuzludur.

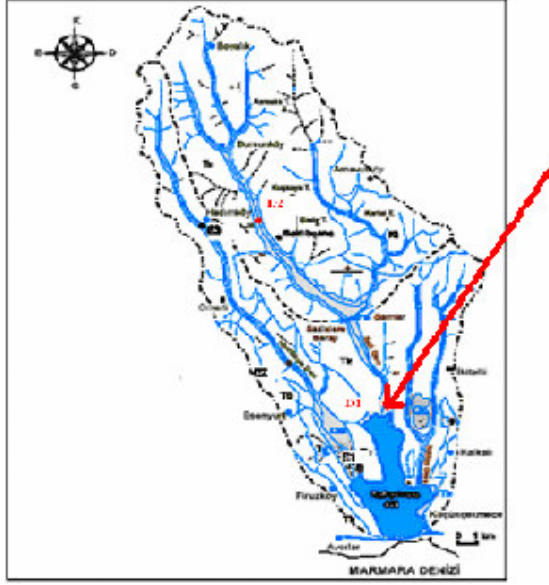
Havza, Sazlıdere Baraj Gölü Havzası ile birlikte 340 km² alan kaplamaktadır. Küçükçekmece Gölü'nün kuzey-güney doğrultusundaki uzunluğu 10 km, en geniş yeri yaklaşık 6 km.dir. Göl'ün derinliği güney kıyı yakınlarında 21 m'ye ulaşmaktadır. Küçükçekmece Gölü'nü, Çatalca Yarımadası'nın iç kesimlerinden kaynaklanan üç küçük akarsu beslemektedir. Bunlar

Nakkaşdere, Sazlıdere ve Eşkinöz Deresi'dir (Başer, 2006). Gölün güney kısmında Florya-Avcılar sahil hattı, kuzeyinde Sazlıdere drenaj bölgesi, doğusunda İkitelli-Halkalı-Sefaköy, batısında Hoşdere-Eşkinöz-Firuzköy yer almaktadır (Üstün vd., 2005).

Küçükçekmece Gölü daha önceleri bir su alma havzası iken günümüzde bir su toplama havzası olarak kullanılmaktadır. Yapılaşmanın artması, endüstriyel faaliyetlerinin bölgede yoğunlaşması, eski Halkalı çöplüğünün sızıntı suları tehlikesi, derelerin cıvılaşması, denizle ilişkisinin kesilmesi gibi nedenlerden havza olumsuz etkilenmektedir (Akyapı, 2005).



Şekil 4.1 Küçükçekmece Gölü'nün uydu görüntüsü (Başer, 2006; Akyapı, 2005)



Şekil 4.2 Küçükçekmece Gölü Havzası

4.2 Küçükçekmece Bölgesi'nin Tarihçesi

Osmanlı dönemine kadar "Rhagion" olarak geçen Küçükçekmece adı, bölgenin Osmanlı İmparatorluğu'na geçmesiyle değişerek "Çekme-i Sagir" daha sonra da "Çekme-i Küçük" olarak değişmiştir. Küçükçekmece adının genel olarak bölgenin kenarlarında kurulduğu gölle ilgili olduğu kabul edilir (Akyapı, 2005).

15.yy'da bir Rum köyü olan Küçükçekmece ilçesi konumu nedeniyle Trakya ile bağlantının sağlandığı yol üzerinde bulunmaktadır. Bu özelliği bölgenin önemini arttırmıştır. Bu eski Rum köyüne Türklerin de yerleştirilmesiyle, 16.yy'da Çekmece-i Sagir daha sonra da Küçükçekmece olarak anılan bu köy gelişerek kasaba haline gelmiştir. Bu gelişme yerleşimin göl kıyısına doğru inmesi biçiminde gerçekleşmiştir (Akyapı, 2005).

4.3 Küçükçekmece Bölgesi'nde Nüfus Gelişimi

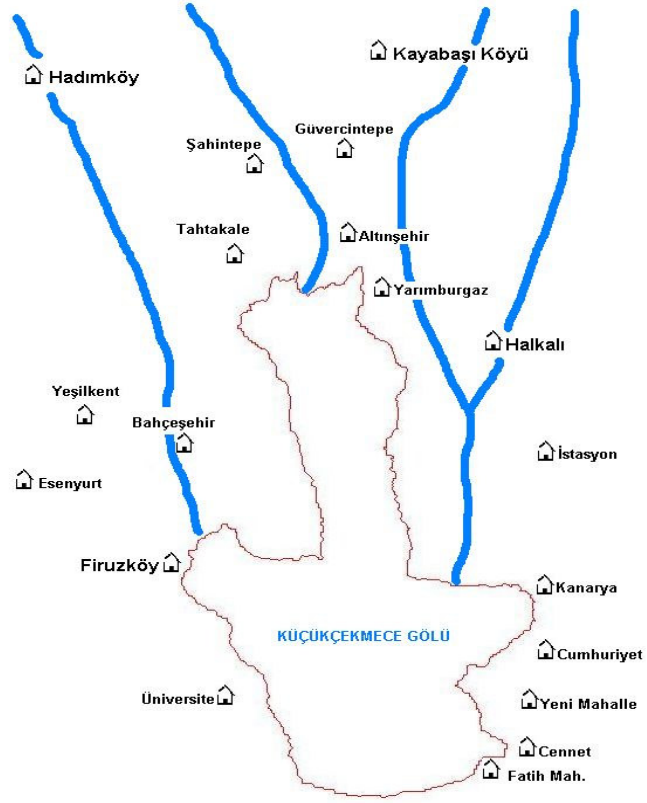
Küçükçekmece Kasabası 19.yy'da Çatalca'ya bağlı bir köy statüsündedir. 1908'de aynı statü ile Bakırköy'e bağlanan Küçükçekmece, Cumhuriyet'in ilk döneminde de bu konumunu korumuştur (Tunçer, 1999).

Tunçer (1999) eskiden tek hat olan demiryolunun 1951'de çift hat olmasıyla banliyö treninden düzenli biçimde yararlanılması, sonraki yıllarda hemen kenarından geçen Londra Asfaltı adlı karayolunun tamamlanması Küçükçekmece'nin gelişmesinde önemli rol oynadığını belirtmektedir.

Türkiye Cumhuriyeti'nin ilanından bu yana Küçükçekmece Bölgesine göçlerin 3 ana dönemde olduğu anlaşılmaktadır. İlk göçler Cumhuriyetin kuruluşu sırasında olmuştur. Bu dönemde Avrupa'da özellikle Selanik'te yaşayan Türkler Küçükçekmece bölgesinde yaşayan Yunanlılarla yer değiştirmişlerdir (Üstün vd., 2005).

İkinci göç dönemi, 1950 ve 1960'lı yıllar arasında yaşanmıştır. Bu dönemde gölün batı kısmında Cumhuriyet Mahallesi, Yeni Mahalle, Kanarya Mahallesi, İstasyon Mahallesi ve Altınşehir Mahallesi gibi yerleşimler kurulmuştur (Üstün vd., 2005).

En etkili göçler ise 1970'lerde başlamış ve halen devam etmektedir ki bu süreç üçüncü dönem olarak ifade edilmektedir. Bu dönemde Anadolu'dan özellikle Güneydoğu Anadolu'dan insanlar Küçükçekmece Bölgesine gelmiştir. Çevresel ve sosyal problemlerin kaynağı kontrolsüz nüfus artışı bu dönemde ortaya çıkmıştır. Bölgenin büyük bir kısmının imar izni bulunmamaktadır ve yasal olmayan inşaatlar bu kısımlarda görülmektedir (Üstün vd., 2005) (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Küçükçekmece Bölgesi’ndeki yerleşim birimleri (Başer, 2006)

Küçükçekmece Bölgesindeki nüfus artışı 1935 yılı itibariyle Çizelge 4.1’ de verilmiştir. 1970 yılı itibariyle bölgedeki nüfus yoğunluğunda ciddi bir artışın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1 Küçükçekmece Bölgesindeki nüfus verileri (Başer, 2006)

Tarih	1935	1941	1970	1980	1990	2000
Nüfus	707	780	43385	81.503	112.264	600.000

4.4 Küçükçekmece Bölgesi'ndeki İklim Şartları

Küçükçekmece Havzası'nda Marmara ve Batı Karadeniz iklimi görülmektedir. Bu iklimde yazlar sıcak ve az yağışlı, kışlar ılık ve yağışlı geçmektedir. Topoğrafik yapı, göl ve barajların varlığı bölgedeki iklimi etkilemektedir. Dağların kıyı çizgisi boyunca ve kıyıya paralel uzanması nedeniyle Karadeniz üzerinden gelen yağmur bulutlarının iç kesimlere girmesi engellenmektedir. Bu nedenle kıyı kesimler iç kesimlerinden daha fazla yağış almaktadır. Bölgede yıllık yağış 500 mm ile 1000 mm arasında değişmektedir. Yıllık ortalama yağış 781 mm'dir. Toplam yağışın yaklaşık %85'i Eylül-Mayıs ayları arasında düşmektedir (Üstün vd., 2005).

Bölgede etkin rüzgar yönü Kuzey, Kuzeydoğudur. Yıl içinde hava koşullarına ve mevsimlere bağlı olarak rüzgar yönünde değişiklikler olmaktadır (Akyapı, 2005).

Bölgede geçen yıllardaki ortalama kış ayı sıcaklıkları $6.3^{\circ}\text{C} \sim 13^{\circ}\text{C}$ iken sıcaklık nadiren 0°C 'nin altına düşmüştür (Üstün vd, 2005). Ocak ayı sıcaklık ortalaması 5.4°C , Ağustos ayı ortalaması 23.4°C iken yıllık ortalama sıcaklık 14°C 'dir (Çizelge 4.4). Göldeki su sıcaklığı ve dolayısıyla göl ekosistemi bu şartlardan etkilenmekte olup, su sistemi içersindeki sediment yapının da davranışı üzerinde etkili olabilmektedir.

Çizelge 4.4 Yeşilköy Ölçüm İstasyonu 2005 yılı meteorolojik verileri

2005													
METEOROLOJİK VERİ	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	Temmuz	Ağustos	Eylül	Ekim	Kasım	Aralık	Yıllık Ortalama
Ortalama sıcaklık °C	6,8	5,8	7,1	12,1	16,7	20,8	24,6	25,4		14,9	10	8,2	13,8
Ay içinde min. sıcaklık °C	-1	-2,4	-2	1	7,8	13	15,8	19,3		7	0	-3	5,04
Ay içinde max. sıcaklık °C	16,1	1,7	17,5	25,8	27	30,4	31,3	34,4		25,2	19	14,8	22,1
Ortalama nem %	80,6	72,6	71,8	67,4	73,3	62,7	68,4	67,3		72,5	79,3	77	72,1
Min. Nem %	49	36	47	46	45	42	54	48		61	58,7	62	49,8
Max. nem %	94,3	95	93,3	89	93	84,3	90,7	85,3		90,7	96,3	95	91,5
Toplam yağış miktarı (mm)	113	151	45,1	21,7	21,7	20,2	67,5	27,4		42,7	75,9	88,2	61,3
Rüzgar hızı (m/sec)	6,73	8,08	7,88	7,01	5,96	6,89	7,08	6,61		6,7	6,97	2,66	6,59
Hakim rüzgar yönü	NNW/NNE	SW	NE	NNW	NNE	NE	NE	NE		NE	NNW	NE	

4.5 Bölgenin Morfolojisi ve Jeolojisi

Kuzey güney doğrultusunda uzanan yamaçlar arasında kalan Küçükçekmece Gölü, Marmara denizinden yaklaşık 100 m yüksektedir. Havzanın morfolojisine bakıldığında yamaçların üst yüzeylerinin yataya yakın bir eğime sahip olduğu görülmektedir. Yamaçların bitip, düzlüklerin başladığı kesimlerde düşey atımlı ve kuzey-güney doğrultuda uzanan fay hatlarının, bugünkü morfolojinin şekillenmesinde etken olduğu ve Küçükçekmece Gölü'nün bugünkü konuma ulaşmasında belirleyici rol aldığı anlaşılmaktadır (Başer, 2006; Akyapı, 2005; Üstün vd., 2005)

Havzanın jeolojik yapısı incelendiğinde ise; bölgedeki jeolojik formasyonların Trakya, Kırklareli, Gürpınar, Çukurçeşme, Sazlıdere ve Bakırköy formasyonları olmak üzere farklı şekillerde olduğu görülmektedir. Bu formasyonlardan Trakya ve Kırklareli formasyonu bölgenin kuzeyinde bulunur ve buraya kayalık bir özellik kazandırır. Diğer formlar ise bölgenin batı ve doğusunda görülen ve bölgeye zemin özelliği veren formlardır (Üstün vd., 2005).

Bu formasyonlar göl tabanında biriken sediment yapının özelliğini belirlemektedir. Bu özelliklere bağlı olarak sedimentin su içindeki maddelere karşı davranışı değişmektedir. Örneğin organik maddece zengin ve geçirgenliği düşük sediment yapı su içindeki maddeleri uygun şartlar altında daha çok adsorplama eğilimi göstermektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

4.6 Flora ve Fauna Açısından Küçükçekmece Gölü ve Havzası

Ekonomik bakımdan göldeki en önemli balık türleri *esox lucius*, *scardinius sp.*, *mugil sp.*, *angilla sp.*, takım: *pleuronectiformes* and *dicentrarchus sp.* dir. Ancak günümüzde balıkçılardan edinilen bilgilere göre, *cyprinus sp.*, *esox lucius* ve takım: *siluriformes* balık çeşitleri Küçükçekmece Gölü'nde bulunmaktadır ve sayıları her geçen gün azalmaktadır (Üstün vd., 2005).

1998 yılında yapılan bir araştırmaya göre gölde belirlenen endemik türler; *Veronica turrilliana*, *V.ovalifolium*, *Verbascum bugulifolium*, *Linum tauricum ssp.*, *Linum hirsutum ssp.*, *Gypsophila glomerata*, *Erysimum degeniamun*, *Allium moschatum*, *Hutchinsea petraea*, *Heptaptera triquetra*, *Onosma proponticum*, *Galanthus nivalis ssp.*, *Crocus biflorus ssp.*, *Cirsium polycephalum*, *Centaurea thracica*, *Ater linosyrus*, *Cephalaria nova sp.*, *Rhazya orientalis* olarak sınıflandırılmıştır (Üstün vd., 2005).

4.7 Küçükçekmece Gölü ve Havzası'nda Mevcut Durum

Gelişmekte olan ülkeler; nüfus artışı sonucu oluşan plansız ve altyapısız yerleşimler, endüstriyel faaliyetler gibi etkenlerle birlikte ciddi çevre kirliliği problemleriyle karşı karşıyadır. Biyolojik çeşitliliğin korunması ve doğal zenginliklerin sürdürülebilirliğinin sağlanması dünyamızın geleceği açısından çok önemlidir. Giderek azalan veya kirlenilen su kaynakları canlı yaşamını tehdit altına almaktadır. Küçükçekmece Gölü ve Havzası da bu açıdan olumsuz etkilenmektedir. Oysaki çeşitli amaçlar için su temin edilen ve edilecek olan yüzeysel bir su kaynağı, uluslararası öneme sahip bir sulak alan, çok sayıda su kuşu için barınma ve beslenme kaynağı, biyolojik çeşitlilik açısından zengin bir alan olup dünyada denizle bağlantısı olan nadir lagün göllerinden biridir (Akyapı, 2005). Bu özellikleriyle birlikte Küçükçekmece Gölü dünya üzerinde yer alan önemli sulak alanlardan biridir. Ancak bölgede gelişen sanayileşme, altyapısız yerleşimler, kontrolsüz atıksu deşarjları gölü büyük ölçüde etkilemektedir. Endüstriyel ve evsel atıksuların arıtılmadan göle ya da gölü besleyen derelere deşarjları sonucu göldeki kirlilik yükü sürekli olarak artmaktadır. Kirleticiler sadece su kütlesinde değil gölün sediment yapısında da birikerek gölün sürdürülebilirliğini olumsuz yönde etkilemektedirler. Ayrıca gölün su ve sediment kalitesini etkileyen bir diğer önemli faktörde Küçükçekmece Gölü'ne temiz su taşıyan Sazlıdere Deresi üzerinde 1996 yılında inşa edilen Sazlıdere Barajı'dır. Bu barajın yapımıyla birlikte göle temiz su akışı engellenmiş ve dolayısıyla gölün özümleme kapasitesi azalmıştır (Üstün vd., 2006).

Havzada yapılmakta olan su ve sediment kalitesi izleme çalışmaları sonucu kirleticiler ve göle etkileri belirlenmiş ve belirlenmeye devam edilmektedir (GSRT – TUBİTAK 102A011, TUBİTAK 105Y116) Buna göre organik kirleticilerin yanı sıra, inorganik kirleticilerin de havzanın kirlenmesinde önemli rol oynadığı belirlenmiştir. Havzadaki bu inorganik kirleticilerin en önemlileri ağır metallerdir. Ağır metaller kalıcılık ve birikme özellikleri ile canlı yaşamı için tehlike oluşturmaktadırlar. Ayrıca su ortamlarında sediment yapı üzerine tutunma eğilimi göstererek kirleticiler özelliklerini arttırmaktadırlar. Ağır metaller havzaya arıtılmayan endüstriyel atıksu deşarjları sonucu ulaşmaktadırlar.

4.7.1 Küçükçekmece Gölü ve Havzasındaki Endüstriyel Faaliyetler

Bölgede sanayileşme üçüncü göç dönemiyle birlikte başlamıştır. Bu dönemin başlarında bölgede çok az rastlanılan sanayi kuruluşları günümüzde Kayabaşı, Hadımköy, Firuzköy ve Hoşdere’de yoğun olarak artış göstermiş ve bu bölgeler sanayi bölgesi halini almıştır (Başer, 2006). Bölgedeki endüstriyel faaliyetler metal, tekstil, kimya, ağaç ve mobilya, plastik sanayileri üzerinedir. Bu kirlilik yükleri, dereler ile Küçükçekmece Gölü’ne ulaşmaktadır. Eşkinoz Deresi, hem bölgedeki endüstriyel faaliyetlerin atıkları hem de bölgedeki yerleşim birimlerinden gelen evsel nitelikli atıklar sonucu kirlenmektedir. Bu kirlilik dere ile Küçükçekmece Gölü’ne taşınmaktadır (Üstün vd., 2005). Ayrıca atıksuların içerdiği, 2. Bölümde bahsedilen birçok ağır metal de bu endüstriyel faaliyetler sonucu Göl’e ulaşmaktadırlar.

5. SEDİMENT

Sediment, nehirlerin, göllerin, koyların, haliçlerin ve okyanusların tabanında yer alan yeryüzü katmanıdır. Yeryüzündeki birçok alan gibi, özellikle akarsu ve göllerin tabanındaki sediment, tortul kayalardan oluşmaktadır. Bu kütlelerin özellikleri kökenlerine ve taşınım yollarına bağlıdır. Sedimentin taşınımında rüzgar ve su önemli rol oynar. Sediment, organik madde ile karışık halde olan kil, silt ve kumu içeren çok ince, orta ve kaba daneli minerallerin karışımından oluşur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1 Sedimenti oluşturan mineral yapının dane çapına göre sınıflandırılması ^[8]

Dane Çapı	Zemin Cinsi	
256 mm ve üzeri	Kaya	Çakıl
64 - 256 mm	Taş	
2 - 64 mm	Çakıl taşı	
0.0625 - 2 mm	Kum	
0.002 - 0.0625 mm	Silt	
0.002 mm ve daha küçük	Kil	

Sulak alanlardaki sediment yapı drenaj kaynaklı ve fotosentez kaynaklı olmak üzere iki şekilde oluşmaktadır. Bu yapılar sırasıyla taşınım kaynaklı (o bölgede bulunmayan: allochthonous) ve yerel kaynaklı (o bölgede bulunan: autochthonous) olarak adlandırılır. Ayrıca genel renklerine bakılarak da kabaca kahverengi ve yeşil yapılar olarak

isimlendirilirler (Chapra, 1997). Akarsu yatağındaki sediment yapı su hızı ile birlikte sığ kısımlarda aşınarak uzak mesafelere taşınabilirler. Bu taşınım 3 şekilde olabilir (Manahan, 1994) :

1. Çözünmüş madde taşınımı; sedimentin veya mineral yapının akışkan içinde taşınması,
2. Askıda madde taşınımı; sediment yapının süspansiyon şeklinde suyla taşınması,
3. Yatak taşınımı; akarsu uzunluğu boyunca dipten sürüklenerek sedimentin taşınması

Chapra'ya (1997) göre sediment ,

1. Organik madde içeriği,
2. Yoğunluk,
3. Büyüklüğüne göre taşınabilir ya da yerel sediment olma özelliğini belirlemektedir.

Tüm akarsular bir miktar askıdaki sedimenti taşıyarak yatak boyunca sürüklerler. Taşınım dane ağırlığına bağlıdır. Spesifik ağırlıkları yaklaşık 2,65 olan katı maddeler kanal tabanına çökme eğilimi gösterirler. Ancak türbülanslı bir akım ile karşılaştıklarında çökemezler. Küçük boyutlu (spesifik ağırlığı 2,65'den küçük olan) partiküller süspansiyonda kalırlar (Linsley vd., 1992). Dolayısıyla sediment yapıda olan organik ya da inorganik maddeler, sedimentle taşınmakta ve su kütlesi içinde yer almaktadır.

Sediment yapıya geçiş ise bazı temel çökme reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Örneğin demir (II) demir (III)'e oksitlenir (Denklem 5.1) ve suda çözünmeyen demir hidroksit olarak sedimentte çöker (Manahan ,1994).



Sorpsiyon ve iyon değişimi de sediment yapıda gerçekleşen önemli prosesleri oluşturmaktadırlar. Bir akışkandan akışkan içindeki maddelerin sediment yapıya geçiş sorpsiyon ve desorpsiyon prosesleri ile kontrol edilmektedir. Sorpsiyon prosesi ile sıvı ortamdaki maddeler uygun koşullarda sedimentin yüzeyine tutunabilmektedirler. Sedimentte

iyon değişimi ise genellikle katyonlar gibi iyonların sıvı ortamı içerisinden sediment yüzeyine geçiş prosesi olup katyon değiştirme kapasitesi ile ölçülerek ifade edilebilir. Sediment yapının davranışının doğru anlaşılabilmesi için sediment yapıya katkıda bulunan mekanizmaların iyi çözümlenmesi gerekmektedir.

Sediment yapı kimyasal, biyolojik ve kirlilik oluşturan maddeler için depo görevi görmektedir. Kimyasal maddeler ile sediment üzerinde yaşayan canlılar, yaşam süreleri boyunca ilişki halindedirler. Bu maddeler sedimentten canlı bünyesine geçerek sucul ortamdaki besin döngüsüne katılır. Sedimentten canlı bünyesine kirletici transferi su sediment arafazında gerçekleşir. Bu açıdan suda çözünürlükleri nispeten düşük olan organik madde eğilimli canlının tercihi olan kirleticilerin taşınımı önem kazanmaktadır. Kirleticilerin bir kısmı mikro gözenekler içeren boşluk suyunda birirmektedir, böylelikle sediment üzerindeki canlılara transferi kolaylaşmaktadır (Manahan, 1994). Yapılan bazı çalışmalarda sedimentin kendisi bir kirletici kaynak olarak düşünülmektedir. Sediment yapının daha iyi anlaşabilmesi için kapsamındaki toksik maddeyle üzerindeki yaşam döngüsünü irdeleyen pek çok model geliştirilmektedir (Chapra, 1997).

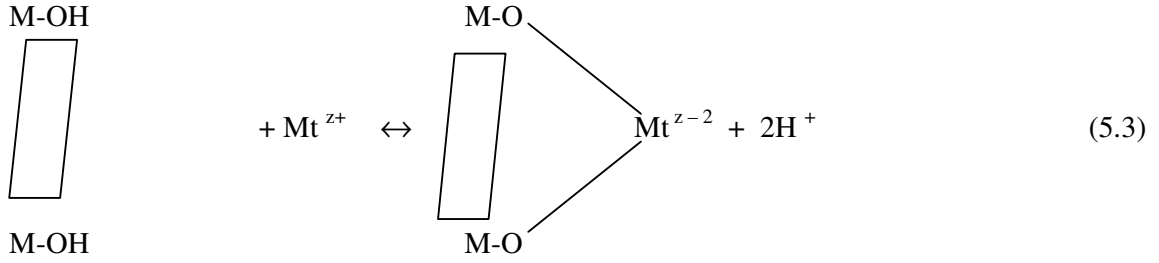
5.1 Sedimentte Sorpsiyon ve İyon Değişimi

Sorpsiyon

Suyun içindeki maddelerle sürekli ilişki içinde olan katı yüzeylerde, yüzeylerin özelliğine ve suyun kompozisyonuna bağlı olarak sorpsiyon prosesi gerçekleşebilmektedir. Yüzey ile ilişkide bulunan maddeler arasında metaller de bulunmaktadır ve bunun sonucunda metal oksit yüzeyler oluşmaktadır (Denklemler 5.2) (Manahan, 1994). Mt^{z+} metali tanımlarken,



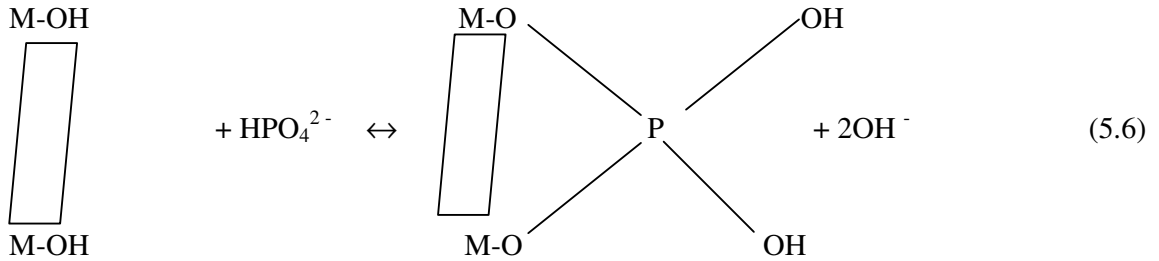
metal iyonu ile şelatlar oluşturabilmektedir.



Ligandlarla bağı olan metal bileşikleri ise H^+ iyonu ve OH^- iyonu ile yer değiştirebilirler:



Mangan(IV) oksit ve demir (III) oksit gibi metal hidrositler, sulu çözeltiler içinde sorbe olma eğilimindedirler. Sorpsiyon yeteneği metal hidroksitler veya koloidal MnO_2 gibi hidroksitler ile ilişkilendirilmektedir. Hidroksitler, elektrik yüklerini kaybederek ve H^+ kazanarak 2,8 ile 4,5 arasındaki asidik pH' larda oluşurlar. Doğal suların pH' ı 4,5' i aştığında, MnO_2 kolloidleri negatif yükle yüklenirler. Anyonların katı yüzeylerle sorpsiyonu katyonlarınkinden daha komplekstir. Fosfatlar hidroksil yüzeylere hidroksit iyonları ile yer değiştirerek tutunabilmektedirler (Denklem 5.6).



Anyonların sorpsiyonu çeşitlilik göstermektedir. Fosfatlarda olduğu gibi, sülfatlar da pH 7' nin altında kimyasal bağlarla katı yüzeylere tutunabilmektedir. Klorür ve nitratlar ise elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla katı yüzeylere tutunmaktadır (Manahan, 1994).

İyon Değişimi

Doğal sulardaki inorganik ve organik maddeler açısından sediment önemli bir kaynaktır. Sedimenti sadece ıslak toprak olarak değerlendirmek yanlış olacaktır. Topraklar atmosferle ve aerobik ortamlarla ilişki halindedir. Özellikle dip sedimenti indirgenme şartlarını oluşturan anaerobik ortamlarla çevrili olabilmektedir. Dip sedimentinde sürekli bir anaerobik biyokimyasal parçalanma devam etmekteyken toprakta bu olay gerçekleşmez (Manahan, 1994).

Sedimentlerin en önemli özelliklerinden biri, etrafını çevreleyen su kütlesi içerisindeki katyonları değiştirme yeteneğidir. Katyon değiştirme kapasitesi sedimentin katyonları tutabilmesini ölçmektedir, katyon değiştirme kapasitesi, pH ve tuzluluğa bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, yüksek katyon değiştirme kapasitesi sediment yapıdaki organik materyalin ve katyon varlığının bir göstergesidir (Jang vd, 2005). Lin ve arkadaşları (1998) yüksek organik madde ve yüksek katyon miktarı ile ilişkilendirilen katyon değiştirme kapasitesinin artmasıyla ağır metallerin sedimentte adsorpsiyonunun, arttığını bildirmişlerdir. Temiz yüzeysel kaynaklarda sedimentin katyon değiştirme kapasitesi genellikle 20-30 meq katyon /100 g sediment' dir (Manahan, 1994).

Sediment ve askıdaki katı maddeler, krom, kadmiyum, bakır, nikel, kobalt gibi metal iyonları için önemli bir depo görevini görmektedirler. Bu metaller katyon değiştiren killerde tutunabilmekte, demir mangan hidroksitlerle bağ yapabilmekte ve humik maddelerle şelatlar halinde bulunabilmektedirler (Manahan, 1994). Çizelge 5.2' de yükseltgenme ve indirgenme şartlarındaki metal bileşikler görülmektedir.

Çizelge 5.2 İndirgenmiş ve yükseltgenmiş metal bileşikleri (Manahan, 1994)

Metal	Yükseltgen Şartlar	İndirgen Şartlar
Kadmiyum	CdCO_3	CdS
Bakır	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	CuS
Demir	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$	FeS , FeS_2
Civa	HgO	HgS
Nikel	$\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiCO_3	NiS
Kurşun	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3	PbS
Çinko	ZnCO_3 , ZnSiO_3	ZnS

Sediment yapıdan metallerin çözünmesi ortamda bulunan diğer maddelerin bir fonksiyonudur. Aminoasitler ve deniz suyundaki klorür iyonu çözünmeye yardımcı etkiler olarak sayılabilir. Ayrıca sedimentler ile metallerin ilişkisi metalin sedimente bağlanma şekillerine, kimyasal formlarına, ortam koşullarına bağlı olarak sediment yapıda bulunan organizma tipleri ile suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Örneğin anaerobik özellikteki sedimentlerde, sülfatın sülfüre indirgenmesiyle metal sülfürler oluşmaktadır. Bununla birlikte aşırı havalanma ile sülfür sülfata dönüşerek su kütlesine önemli ölçüde ağır metal bırakabilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

5.2 Sediment Ağır Metal İlişkisi

Tehlikeli atıklar kapsamındaki ağır metaller çevresel kirleticilerin başında gelmektedirler. Ağır metaller kontrolsüz endüstriyel atıksu deşarjlarının direkt olarak alıcı ortamlara verilmesiyle önemli ölçüde su ortamına geçmektedirler. Bunun sonucu olarak ağır metaller su ya da dip çamurunda birikerek ya da taşınarak alıcı ortamların sürdürülebilirliğini tehdit etmektedirler. Sediment yapıda biriken ağır metallerin incelenmesi ortamlardaki kalıcılıklarını anlayabilmek açısından son derece önemlidir. Ağır metal adsorpsiyonuna etki eden parametreler iyi anlaşabilirse izleme veya giderim safhaları sırasında izlenecek yöntemlerin oluşturulması kolaylaşacaktır.

Ağır metaller ile adsorpsiyon çalışmaları birçok araştırmacı tarafından yapılmaktadır. Bu çalışmalarda ekonomik maliyet optimizasyonu ve adsorpsiyon verimlilikleri değerlendirilmek üzere çeşitli adsorbantlar denenmektedir. Aktif karbon, bentonit (Alpagut ve İpekoğlu, 1996), pirinç kabuğu (Tiwari vd., 1995), kalsine edilmiş fosfat (Aklil vd., 2004) bunlardan bazılarıdır. Aynı zamanda toprak (Bradl, 2004; Tripathy vd., 2003; Sanchez vd., 1999) ve sediment yapıda da (Maanan vd., 2004; Ariza vd., 2003; Tokalioğlu vd., 2000) adsorpsiyon çalışmaları yürütülmektedir. Sedimentin yüzeyindeki ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler metali taşıyan suyun fizikokimyasal yapısının yanı sıra sedimentin yüzey yapısı, metal iyonlarının çeşitliliğidir. Sedimentin yüzeyindeki fizikokimyasal olaylar suyun pH' ından önemli ölçüde etkilenmektedir (Çizelge 5.3). Sedimentte ağır metal adsorpsiyonu düşük pH'larda azken, ortalama pH'larda artarak doygunluk noktasına ulaşır, bu nokta pH-adsorpsiyon sınırı olarak ifade edilmektedir.(Bradl, 2004). Aklil ve arkadaşları (2004) ağır metal adsorpsiyonuna pH' ın etkisini (pH 2-6 aralığında) irdeledikleri çalışmalarında kalsinli fosfat kullanarak ağır metal giderimini araştırmışlardır. Kullandıkları metallerden (Cu, Zn, Pb) çalışmanın pH şartlarında Pb' nin en fazla adsorbe olan metal iyonu olduğu sonucuna varmışlardır. Yapılan çalışmada pH 6' dan sonra Pb adsorpsiyonunun kimyasal çökelme nedeniyle azaldığı Zn ve Cu' nun adsorpsiyon kapasitesinin 4 – 6 pH' ları arasında maksimum, pH 3' ün altında çok zayıf olduğunu belirlemişlerdir. Bunun nedeni olarak H₃O iyonunun yarış etkisinden söz edilmektedir. Maksimum metal adsorpsiyonu için en uygun pH aralığı Zn ve Cu için 5-6, Pb için 5 olarak

bulunmuştur. Bir başka laboratuvar çalışmasında ise (Tripathy vd., 2003) 3 farklı fizikokimyasal yapıdaki, asidik, nötral ve alkali özellikteki toprak örnekleri üzerinde Cd, Ni ve Pb adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Ramos ve arkadaşları (1995) ise, adsorpsiyonda pH' ın etkisini farklı metallerle incelemiş ve pH' ın adsorbata bağlılığını Cr (III)' le yaptığı çalışmada vurgulamıştır. Bu çalışmada maksimum adsorpsiyon pH 5' te ortaya çıktığını saptamıştır.

Çizelge 5.3 Maksimum metal adsorpsiyonu ve pH ilişkisi

Ağır Metal	Maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH	Çalışmacı
Zn	5-6	Aklil vd., 2004
Cu	5-6	
Pb	5	
Cr (III)	5	Ramos vd., 1995

Lin ve arkadaşlarının (1998) yaptığı bir çalışmada ise sedimentteki organik madde içeriği ile ağır metal birikiminin ilişkisi incelenmiştir. Metallerin hangi fraksiyonlarda biriktiğini belirlemişlerdir. Çalışmadaki sedimentte, ağır metal birikimiyle organik madde içeriği arasında pozitif bir korelasyondan bahsedilmektedir, aynı zamanda katyon değiştirme kapasitesinin de organik madde ile pozitif bir korelasyon içinde olduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada sedimentte ağır metal birikiminin mevsimsel davranışları da incelenmiştir. Böylece su hacmine ve hidrolik şartlara bağlı olarak ağır metal davranışları gözlemlenmiş ve karşılaştırılmıştır.

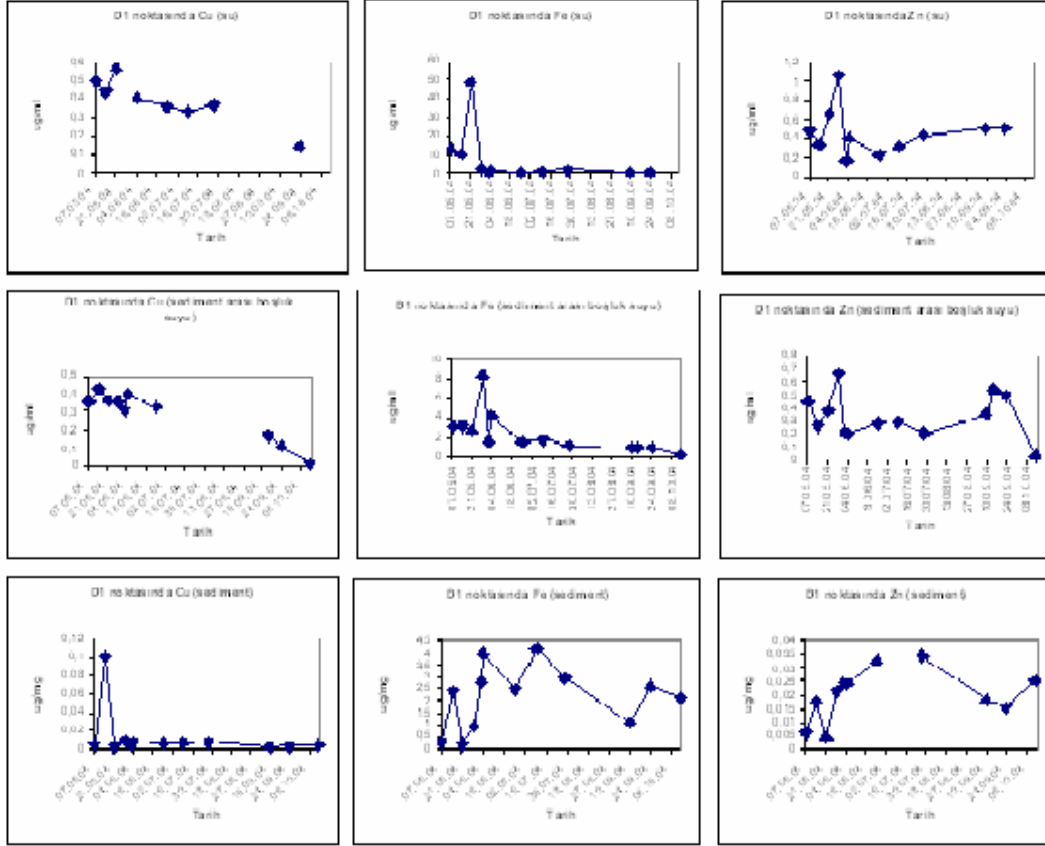
Twardowska ve Kyziol (2003)' un çalışmasında organik madde üzerine ağır metallerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Kullanılan materyalin nötrale yakın pH'ta olduğu belirtilmektedir. Mt-Cl ve Mt-SO₄ olarak ayrı ayrı çalışılmak üzere Cd⁺², Zn⁺², Cu⁺² için solüsyonların kullanıldığı ifade edilmektedir. Her metal için ayrı ayrı yapılan bu adsorpsiyon çalışmasında Mt-SO₄ adsorpsiyonunun Mt-Cl adsorpsiyonundan daha verimli olduğundan bahsedilmektedir. Bunun nedeni olarak da Me-Cl solüsyonundaki klor anyonlarının sülfat anyonlarına göre bağlanma affinitesinin daha fazla olduğu belirtilmektedir. Çalışmada aynı

metallerin hangi fraksiyonlarda bulundukları da araştırılmıştır. Buna göre Mt-Cl sisteminde Cd^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının çoğunlukla değişebilir ve karbonat formda bulunduğu görülmektedir. Aynı zamanda Zn^{+2} 'nin indirgenebilir organik fraksiyonda bulunduğu belirtilmektedir. Cu^{+2} çözünmeyen organik formda ve değişebilir formda bulunmaktadır. Mt- SO_4 sisteminde de Cu^{+2} 'nin çözünmeyen organik formda olduğu görülmektedir.

Üstün ve Okumuş (2006) tüm metallerin sucul ortamlarda redoks şartlarına bağlı olarak hareketli olduğunu belirtmektedir. Ağır metaller indirgenebilir, sediment boşluk suyunda çözünabilir ve sediment yüzeyine geçerek oksidantlar oluşturacak şekilde çökebilirler. Her metalin fizikokimyasal ve termodinamik parametrelere bağlı olarak kendine özgü bir adsorpsiyon karakteristiği vardır. Ağır metal adsorpsiyonu pH, sıcaklık, organik madde varlığı, kation değiştirme kapasitesi, ortamdaki diğer metaller ile yarış gibi faktörlerce kontrol edilmektedir (Üstün ve Okumuş, 2006).

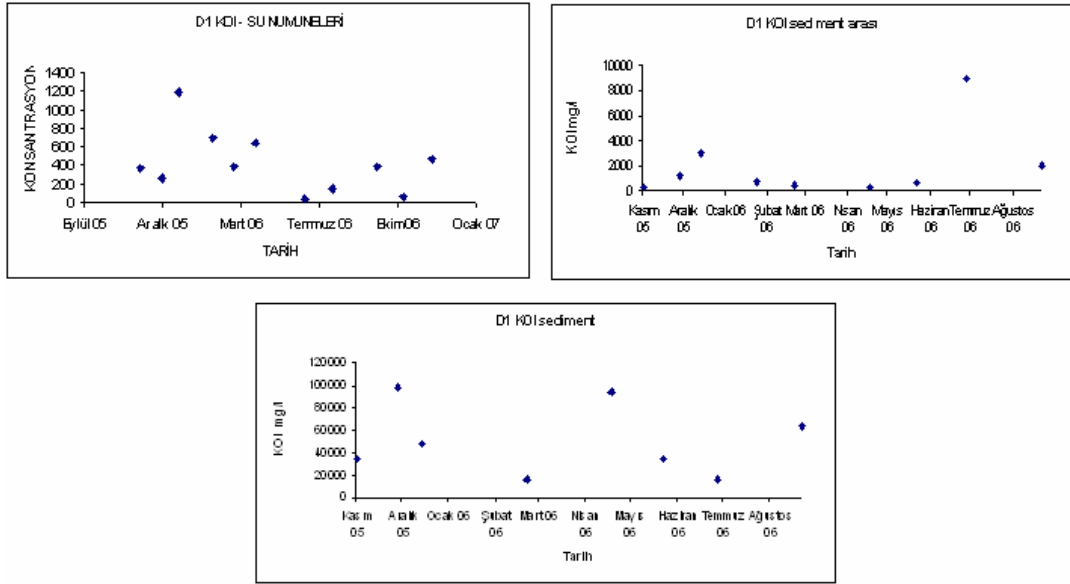
5.3 Küçükçekmece Gölü Sedimenti

2002 yılından itibaren devam eden çalışmalar ile Küçükçekmece Gölü ve Havzası'nın kirlilik profili araştırılmaktadır (TUBİTAK – GSRT 102A011; TUBİTAK 105Y116). Su kirliliği araştırmalarında sediment yapı kirlenici kaynak özelliği göstermesi nedeniyle büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle sediment yapıda ve sediment arası boşluk suyunda ölçümler yapılmaktadır. Bu çalışmalar ile sediment yapının ağır metalleri tutabildiği ve uygun şartlarda tekrar suya bırakabildiği gözlemlenmiştir. “The Development of Environmental Model in Küçükçekmece Basin” (TUBİTAK – GSRT 102Y011) adlı projede Zn, Ni, Cr, Mn, Fe, Mg, Cu metallerinin su, sediment arası boşluk suyu ve sedimentteki konsantrasyonları araştırılmıştır. Aynı çalışmada, sediment yapıda konsantrasyonu en yüksek olan ağır metallerin Fe^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.1). Ağır metallerin yanı sıra sediment yapıda ve sediment arası boşluk suyunda organik madde konsantrasyonu da kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) cinsinden ölçülmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan sediment örneği endüstriyel deşarjları taşıması nedeniyle Küçükçekmece Gölü ekosisteminde önemli olan Sazlıdere'nin göle döküldüğü noktadan alınmıştır (Şekil 4.2).



Şekil 5.1 Sazlıdere Deresi ile Küçükçekmece Gölü bağlantı noktasındaki ağır metal konsantrasyonları (Üstün vd., 2005)

Sazlıdere' nin Küçükçekmece Gölü'ne döküldüğü noktada (Şekil 4.2) sudaki organik madde konsantrasyonu maksimum 1200 mg/l, sediment arasındaki 9000 mg/l ve sedimentte ise 100000 mg/l olarak ölçülmüştür. Uygun koşullarda organik madde sedimentte birikebilmekte ya da su fazına geçebilmektedir. Ayrıca bu noktadaki organik madde değişimi Şekil 5.2' de verilmektedir.



Şekil 5.2 Sazlıdere Deresi ile Küçükçekmece Gölü bağlantı noktasındaki KOI (mg/l) cinsinden organik madde konsantrasyonu * (TUBİTAK 105Y116)

* KOI deneyleri tarafımdan yürütülmektedir.

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada Küçükçekmece Gölü sedimentinde en çok rastlanan Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Fe^{2+} metallerinin sedimente adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Standart metodların 3120B Inductively Coupled Plasma (ICP) yönergesi uyarınca 3111B metoduna göre demir, çinko ve bakır stok çözeltilerinin 1ml' si 100 µg metal içerecek şekilde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan metal çözeltileri standart metotlara uygun olarak hazırlanan 100 mg/l'lik stok çözeltiden elde edilmiştir. (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1995). Deneysel çalışma 250 ml'lik metal çözeltileri ile yürütülmüştür. Kesikli sistem olarak çalışılan deneylerde ağır metal içermeyen şahit numuneler de kullanılmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında ve gereçlerin yıkanması gibi her türlü işlemde ultra saf su kullanılmıştır. Ultra saf su YTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarında bulunan TKA marka Gen – Pure adlı cihazdan sağlanmıştır, deneylerde kullanılan ultra saf suyun içerdiği toplam karbon miktarı 21,2 °C' de 0,058 µS/cm' dir.

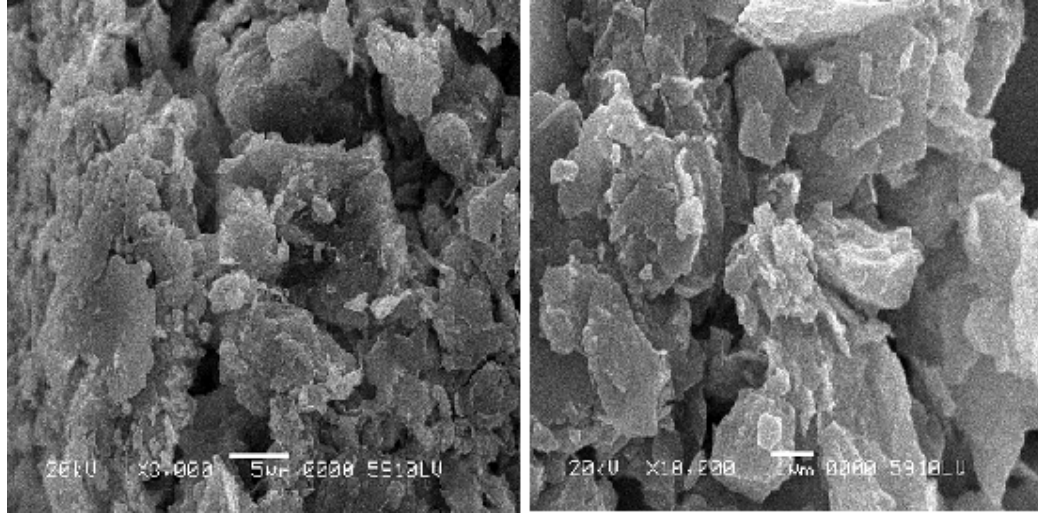
Deneyler sırasında kullanılan tüm plastik ve cam gereçler standart metotlara göre 1 + 1'lik HNO_3 çözeltisi ile yıkanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 1995).

Sediment numunesi Küçükçekmece Gölü ile Sazlıdere Deresi' nin bağlantı noktasından sediment kepçesi yardımıyla alınmıştır.

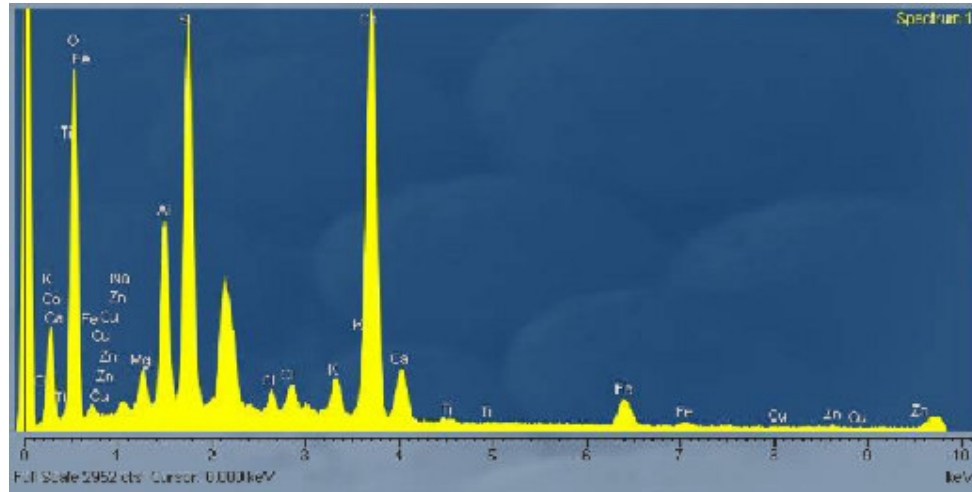
Bu noktadan alınan ıslak sediment örnekleri önce kurutulmuş ve kuru ağırlığı (1792 g) ölçülmüştür. Kurutmadan önce 3053 g olarak ölçülen sediment miktarı kurutmadan sonra 1792 g olarak ölçülmüştür. Kurutma işlemi Heizplate – HC – 50 - 400 marka hot plate ısıtıcıda 50 °C' de 9 saat süre ile yapılmıştır. Tamamen kuruyan sediment örneği Endecotss marka BS410/1986 çelik elek ile elenerek optimum dane çapı (600 µm) belirlenmiştir. Deneyler 600 µm belirlenmiş optimum dane çapındaki elenmiş sedimentle sürdürülmüştür.

Adsorpsiyon işlemine sokulmadan sedimentin elementel analizi TÜBİTAK ATAL ve Marmara Üniversitesi'nde yaptırılmıştır. Deneylerde kullanılan kurutulmuş sedimentin içindeki % metal analizi Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2' de görülmektedir. Şekil 6.1'de ise bu

elementlerin sediment yapıdaki etkisi görülmektedir.



Şekil 6.1 Sediment yüzeyinin elektron mikroskobu fotoğrafı



Şekil 6.2 Elektron mikroskobu analiz sonuçları

Çizelge 6.1 Sediment yüzeyindeki elementlerin yüzdesi

Spectrum	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	56.01	0.73	1.45	5.68	12.18	0.95	18.93	0.22	3.51	0.35	100.00
Max.	56.01	0.73	1.45	5.68	12.18	0.95	18.93	0.22	3.51	0.35	
Min.	56.01	0.73	1.45	5.68	12.18	0.95	18.93	0.22	3.51	0.35	

Çizelge 6.2 Sediment örneğinin elementel analiz sonuçları

Element	%C	%H	%N	%S
Sediment örneği	3,81	1,4	0,16	0,35

Adsorpsiyon Denemeleri

Adsorpsiyon kesikli reaktörlerde (250 ml çözelti hacminde) hazırlanan metal çözeltileri ile sabit sıcaklık ve basınç (27 ± 1 °C) altında sedimentin adsorbant (2 gr / 250 ml) olarak kullanıldığı adsorpsiyon sürecinde izlenmiştir. Kesikli sistem reaktöründe deneyler YTÜ Çevre Mühendisliği laboratuvarındaki Gallenkamp marka orbital inkübatörde 120 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Şekil 6.3’de laboratuvarında adsorpsiyon deneylerinin yürütüldüğü reaktör görülmektedir.

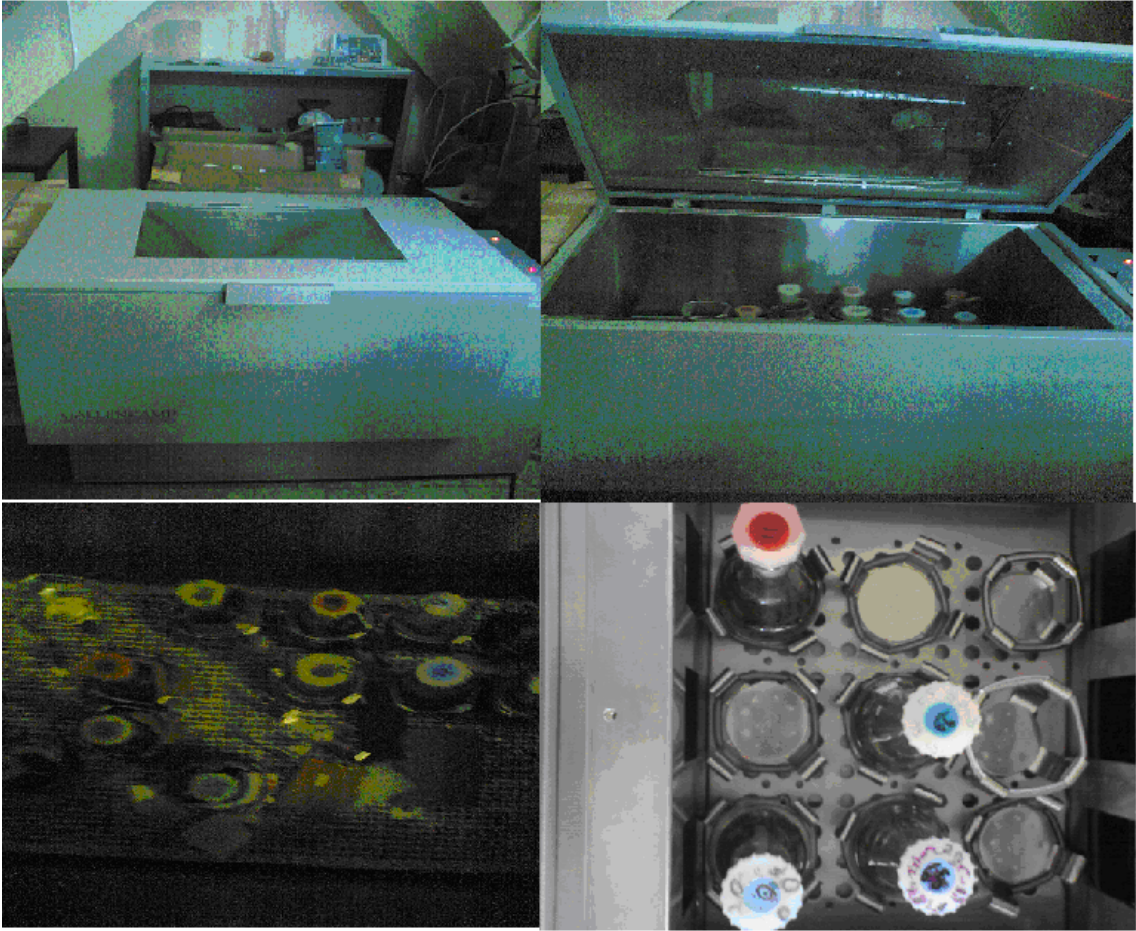
Denemeler süresince numune alma işlemi Çizelge 6.3’ de görülen zaman aralıklarında Eppendorf marka (100 – 1000 µl) otomatik pipet ile 1 ml olarak yürütülmüştür. Denemeler adsorpsiyon kararlı hale gelene kadar sürdürülmüştür. Çözeltilerin ilk pH’ları tampon çözeltiler yardımı ile ayarlanmıştır. Her biri 1 ml olan numuneler saf nitrik asit ile sabitlenerek 50 ml.lik polietilen şişelere ultra saf su ile seyreltilmişlerdir.

Çizelge 6.3 Numune alma aralıkları (dk)

Süre	1	2	3	4	5	10	20	30	60	120	1440 (24 sa)	2880 (48 sa)	4320 (72 sa)
------	---	---	---	---	---	----	----	----	----	-----	--------------	--------------	--------------

Küçükçekmece Gölü'nün özellikleri göz önüne alınarak her bir ağır metal seti için 6,5 – 7,5 ve 8,5 pH'larında çalışılmıştır. pH ölçümleri wtw 330i marka portatif pHmetre ile yapılmıştır. Ayrıca 72 saat sonundaki pH'larda kaydedilmiştir.

Ağır metal okumaları Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya ve Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarındaki Agilent tec. 7500A marka ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 6.3 Adsorpsiyon denemelerinin gerçekleştiği kesikli reaktör

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Küçükçekmece Gölü sedimenti üzerine Zn, Fe ve Cu metallerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Çalışma sırasında sıcaklık ($27 \pm 1^\circ\text{C}$), çalkalama hızı (120 rpm) ve adsorbent miktarı (2 g) sabit tutulmuştur. Bu çalışma ile hidrojen iyonu ve metal konsantrasyonlarının sediment ile ilişkisi incelenmiş olup sonuçlar EKLER bölümünde verilmiştir. Küçükçekmece Gölü pH değerleri göz önünde bulundurularak pH 6,5, 7,5 ve 8,5 değerlerinde metal çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin ilk ve 72 saat sonundaki pH'ları ölçülmüştür. 72 saat sonunda ölçülen ortalama pH değerleri Zn ve Fe çözeltileri için 8,2; Cu çözeltileri için de 7,6 olarak ölçülmüştür.

Demir

Yapılan adsorpsiyon denemeleri sonucunda pH 6,5 değerinde Fe metalinin farklı konsantrasyonlardaki davranışı incelendiğinde ilk 5 dakikada sedimentten çözeltiye doğru metal geçişi olduğu gözlemlenmektedir (Şekil Ek 1.1). Bunun nedeninin Küçükçekmece Gölü sedimentinin demir açısından oldukça kontamine olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak konsantrasyonun artmasıyla sediment yapı üzerindeki baskı artmakta ve adsorpsiyon gerçekleşmektedir.

pH 7,5 değerinde demir metali için, sediment yapı ile metal çözeltisi arasında salınımlar olduğu görülmektedir.

pH 7,5 değerinde metal içermeyen şahit numuneye bakıldığında da ilk dakikalarda hızla suya metal geçişi olduğu, daha sonra da hızla sediment yapıya geçtiği görülmektedir. Sediment yapıdan çözeltiye geçen metal konsantrasyonu 45 mg/l olup, sedimentin içersinde bu miktarda demir metali olduğunun da kanıtıdır (Şekil Ek1.2) Bu da adsorpsiyon denemelerinden önce de demir metali açısından ne kadar kontamine olduğunu göstermektedir. Marmara Üniversitesi'nde yapılan elektron mikroskobu sonuçlarına bakıldığında da bu durum desteklenmektedir (Şekil 6.2).

pH 8,5 değerinde 120 dakika sonunda demir konsantrasyonunun azaldığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeni OH^- grupları ile çözelti içindeki metalin reaksiyona girerek hidroksitler şeklinde çökmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil Ek 1.3). Manahan'nın da

belirttiği gibi (1994) sediment yapıya geçişte gerçekleşen temel reaksiyonlardan biri demirin (II) demir (III)'e oksitlenmesi ve suda çözünmeyen demir hidroksit olarak sedimentte çökmesidir. pH 8,5 değerinde gözlemlenen adsorpsiyon aslında metalin OH^- gruplarının etkisiyle çökmesidir.

Ayrıca, tüm pH aralıklarında desorpsiyonun adsorpsiyondan daha etkin olduğu görülmektedir.

Demir için adsorpsiyon izotermi denenmiş ancak denge konsantrasyonuna ulaşamamasından dolayı Langmuir ya da Freundlich izotermine uymamıştır.

Bakır

Bakır denemeleri sırasında 5 ve 15 mg/l konsantrasyonlarında metalin sediment üzerine adsorbe olduğu Şekil Ek 2.1'de görülmektedir. Şekil Ek 2.2 ve Ek 2.3'de ise çalışılan her üç konsantrasyonda da bakır metali sediment yapı üzerine bağlanma davranışı göstermektedir .

Nötral pH'tan asit veya bazik yöne doğru bir miktar uzaklaşılmasıyla birlikte metal içermeyen çözeltideki sedimentin davranışı birbirine benzerken, pH 7,5'de başlangıçta çözeltiye geçiş gözlemlenirken adsorpsiyon denemeleri sonunda denge noktasına kadar adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir (Şekil Ek 2.2)

Bakır metali de Freundlich ve Langmuir izotermine uymamaktadır.

Çinko

pH 6,5'ta, içinde metal bulunmayan şahit numunede 120. dakikaya kadar sedimentin yapısında bulunan Zn'nin sıvı ortama bırakıldığı gözlemlenmiştir. Bırakılan maksimum Zn konsantrasyonu 120. dakikadadır ve 5,7 mg/l' dir. Ancak 120. dakikadan sonra çözeltiden sedimente Zn geçişi gözlemlenmektedir (Şekil Ek 3.1). Aynı şekilde 4 mg/l hazırlanan ve pH'ı 6,5 olan Zn çözeltisinde de, çinkonun 120.dakikaya kadar sıvı ortama bırakıldığı, 120 dk.dan sonra sıvı ortamda azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil Ek 3.1). Sediment tarafından bırakılan maksimum Zn konsantrasyonu 9,98 mg/l'dir (Şekil Ek 3.1). 72 saat sonunda ise 0,6 mg/l' ye düştüğü Şekil Ek 3.1' de görülmektedir. Aynı pH'taki 14 mg/l'lik Zn-sediment sisteminde ise çinko 30. dakikaya kadar sedimentten bırakılmış ve 30.dakikadan sonra sediment tarafından tutulmaya başlanmıştır (Şekil Ek 3.1). pH'ı 6,5 olan 24 mg/l'lik çinko

çözeltisinde ise 20. dakikaya kadar Zn'nun sıvı ortama bırakıldığı görülmektedir (Şekil Ek 3.1).

pH 7,5'ta, içinde metal bulunmayan çözelti ile sediment sisteminde, Zn'nin sıvı ortamında zaman zaman salınımlar olsa da azaldığı görülmektedir. Sedimentten bırakılan maksimum Zn konsantrasyonu 20.dakikada ölçülmüş ve 14,2 mg/l' dir (Şekil Ek 3.2). 1 mg/l' lik Zn ve sediment sisteminde ise 30.dakikaya kadar desorpsiyon 30. dakikadan sonra adsorpsiyon gözlemlenmiştir. 7,5 mg/l başlangıç konsantrasyonuna sahip Zn sediment sisteminde 3. dakikaya kadar sıvı ortama Zn bırakılmış ve 3. dakikada maksimum konsantrasyona ulaşılmış ve 4.dakikadan sonra Zn'nin sediment yapıya geçtiği gözlemlenmiştir (Şekil Ek 3.2).

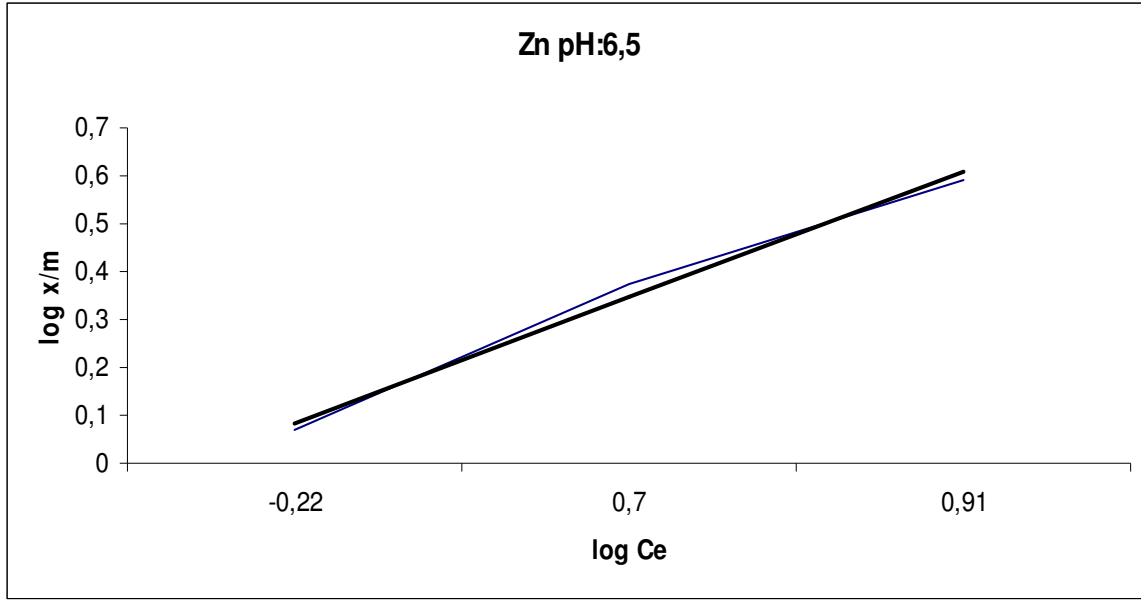
pH 8,5'ta, şahit çözeltide ilk 2 dakikada Zn'nin çözeltiye bırakıldığı, 2. dakikadan sonra ise sediment yapı tarafından tutulduğu gözlemlenmektedir (Şekil Ek 3.3). 1,4 mg/l başlangıç çinko konsantrasyonuna sahip sistemde ise 60. dakikaya kadar sıvı ortamına Zn geçişi gözlemlenmiştir ve bu andaki çözelti içindeki metal değeri maksimum Zn konsantrasyonu olup, 10 mg/l' dir (Şekil Ek 3.3). 2,5 mg/l Zn çözeltisi ile sediment sisteminde ise 4.dakikaya kadar sıvı ortamına Zn geçişi gözlemlenmiştir (Şekil Ek 3.3). pH'ın artmasıyla Zn'nin sediment yüzeyinde hidroksitler olarak tutunduğu düşünülmektedir.

Çinko için Freundlich izotermi;

Çinko metali için gerçekleştirilen adsorpsiyon denemelerinde yalnızca pH 6,5 ve pH 7,5 değerindeki adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyduğu saptanmıştır (Çizelge 7.1- 7.4; Şekil 7.1-7.2).

Çizelge 7.1 pH 6,5 için Freundlich izotermi hesaplamaları

x/m	Ce
1,18	0,6
2,375	5
3,91	8,2



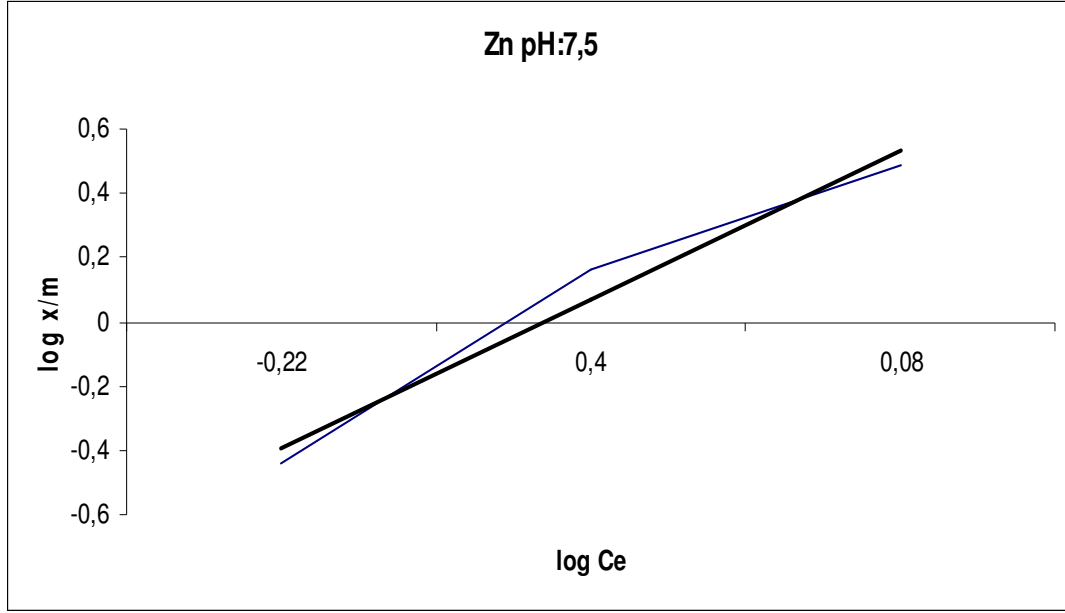
Şekil 7.1 Zn pH :6,5 Freundlich izotermi

Çizelge 7.2 pH 7,5 için Freundlich izotermi katsayıları

Cinko	6.5	0.15	0.42
Metal	nH	K	1/n

Çizelge 7.3 pH 7,5 için Freundlich izotermi hesaplamaları

x/m	Ce
0,36	0,6
1,45	2,5
3,1	1,2



Şekil 7.2 Zn pH :7,5 Freundlich izotermi

Çizelge 7.4 pH 7,5 için Freundlich izotermi katsayıları

Metal	pH	K	1/n
Cinko	7,5	-0,01	0,94

8. DEGERLENDİRME ve ÖNERİLER

Sentetik atıksu ile yürütülen bu çalışmada metal türüne, metal konsantrasyonuna ve pH etkisine bağlı olarak metalin sediment üzerine adsorpsiyonu irdelenerek aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır. Yürütülen bu adsorpsiyon çalışmasında göl ortamını temsil eden pH (6,5-8,5) ve sıcaklık şartlarında (+/- 27 °C) çalışılmıştır.

Demir

Demir metalinin sediment yapı ve sıvı çözelti arasında salınımlar yaptığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin fizikokimyasal çökmeye bağlı olduğu düşünülmektedir. Buna göre demir metali fizikokimyasal olarak sediment yapı üzerine çökerken, yaptığı zayıf bağların en küçük etkiyle kopması sonucu çözelti içine geçebilmektedir. Çalkalama hızı 120 rpm'deki bu çalışmada, bu hızın etkisiyle kolaylıkla çözeltiye dönebilmektedir. Ayrıca Küçükçekmece Gölü sedimentinin demir açısından oldukça kontamine olmasından dolayı özellikle adsorpsiyon denemelerinin başlangıç anlarında sedimentten çözelti içine bırakıldığı gözlemlenmiştir. 72 saat boyunca davranışına bakıldığında sürekli bir salınım olduğu, desorpsiyon prosesinin adsorpsiyondan daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum özellikle metal içermeyen şahit çözeltilere bakıldığında daha net görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça ise sediment üzerindeki baskı artmakta ve metal alımı gerçekleşmektedir. pH etkisine bakıldığında, nötr pH'tan bazik pH'a doğru demir metalinin çözelti içinde artan OH⁻ gruplarla reaksiyona girdiği ve çöktüğü gözlemlenmiştir. Demir metali adsorpsiyonu denge noktasına ulaşmadığından adsorpsiyon izotermelerinden bahsedilememektedir.

Bakır

Bakır için gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasında ise pH 6,5 değerinde 5 ve 15 mg/l konsantrasyonlarında metalin sediment üzerine adsorbe olduğu Şekil Ek 2.1'de görülmektedir. Şekil Ek 2.2 ve Ek 2.3'de ise çalışılan her üç konsantrasyonda da bakır metali sediment yapı üzerine adsorbe olma davranışı göstermektedir .

Nötral pH'tan asit veya bazik pH'lara doğru metal içermeyen çözeltilerdeki sedimentin davranışı birbirine benzerken, pH 7,5'da ise başlangıçta çözeltiye geçiş gözlemlenirken adsorpsiyon

denemeleri sonunda denge noktasına kadar adsorpsiyonun gerçekleştiği görülmektedir.

Çinko

Çinko metali diğer metallere göre Küçükçekmece Gölü sedimenti tarafından daha etkin bir şekilde adsorplanmıştır. Çinko metalinin sediment ile ilişkisine bakıldığında 2 önemli davranış şekli olduğu saptanmıştır. Bu 2 davranış şekli kusma ve alım olarak tanımlanmaktadır. Sediment yapı çinko metali ile karşılaştığında önce kusma eğilimi daha sonra ise metali alım eğilimi göstermektedir. Çalışılan tüm pH'larda çinkonun sediment yapı üzerinde adsorplandığı gözlemlenmiştir. Bazik pH değerinde OH⁻ grupları ile reaksiyona girerek çökme eğilimi gösterdiği düşünülmektedir. Ayrıca konsantrasyon artışı ile sediment üzerindeki metal baskısı artmış ve adsorpsiyon artmıştır.

Bu tez çalışmasının amacı, sedimentin iyi bir adsorbent olup olmadığını araştırmak değildir; sediment yapının metaller ile karşılaştığında davranışının anlaşılmasıdır. Bu nedenle Gl ortamına paralel şartlarda çalışılmış ve Gl'de diğer metallere nazaran daha etkin olan metaller seçilmiştir. pH'a, metal çeşidine ve konsantrasyonuna bağlı olarak sediment yapının metallere karşı davranış ilişkisinin kurulması hedeflenmiştir.

neriler

Sediment yapı üzerine ağır metal adsorpsiyon çalışmalarına devam edildiği takdirde;

- bir çok metalin birlikte çalıştırıldığı multi-solüsyon denemelerinin yapılması,
- Gl'n farklı noktalarından alınan birden fazla sediment rneği ile çalışılması,
- farklı sediment dane çaplarında çalışılması,
- farklı metal kombinasyonlarının seçilmesi,
- farklı pH değerlerinde çalışılması,
- farklı sıcaklık değerlerinde çalışılması,
- adsorbat konsantrasyonunun değiştirilmesi,
- adsorbent miktarının değiştirilmesi,
- kesikli reaktör ile birlikte sabit yataklı reaktörlerde de çalışılması,

- doğal ortamdan alınan atıksu ile çalışılması,
- metalin sediment yapı üzerinde hangi fraksiyonda olduğunu anlaşılabilmesi açısından fraksiyon çalışmalarının yapılması, önerilebilir.

Kişisel görüşüm özellikle fraksiyon çalışması ile metallerin sediment yapı ile ilişkisinin daha net anlaşılabilceği yönündedir. İlerde doktora çalışması olarak çalışılabilecek kapsamlı bir konudur.

KAYNAKLAR

- Akinbiyi, A., (2000) Removal of Lead from Aqueous Solutions by Adsorption Using Peat Moss, Master Thesis, University of Regina, Saskatchewan- Canada
- Aklil, A., Mouflih, ve M., Sebti, S., (2004) "Removal of Heavy Metal Ions From Water Using Calcined Phosphate As A New Adsorbent", Journal of Hazardous Materials A, 112; 183 – 190
- Akyapı, A., (2005) Küçükçekmece Gölü'nde Su ve Sediment Kalitesinin İzlenmesi ve Önemi, Bitirme Tezi, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul
- Alpagut, M. ve İpekoğlu, A.N., 1996, " Atık Sulardan Fenol Giderimi", UKMK - 2. Bildiri Kitabı, İstanbul, 9-13 Eylül 1996
- Ariza, J.L.G., Beltran, R., ve Bermejo, J.C.S., (2003) "Spatial variations of heavy metals contamination in sediments from Odiel river (Southwest Spain)", Environmental International, 29; 69 – 77
- Başer, K., (2006) Sazlıdere'nin Azot ve Fosfor Kirliliğinin İzlenmesi ve Etkilerinin İrdelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Bradl, H.B., (2004) "Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents", Journal of Colloid and Interface Science, 277; 1 – 18
- Chapra, S. C., (1997) Surface Water – Quality Modeling, McGraw-Hill, Inc., Singapur
- Çomakoğlu, B., (1995) Atıksulardan Bakır ve Kadmiyum'un Kompost ile Adsorplanarak Uzaklaştırılması, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul
- Eroğlu, V., (1999) Su Tasfiyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul
- Jang, A., Seo, Y., ve Bishop P.L., (2005) "The Removal of Heavy Metals in Urban Run Off by Sorption on Mulch, Environmental Pollution", 133; 117 – 127
- Lin, J.G., ve Chen, S.Y., (1998) "The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments", Environment International, 24 (3); 345 – 352
- Linsley, R. K., Franzini, J. B., Freyberg, D. L., ve Tchobanoglous, G., (1992) Water - Resources Engineering, Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc., Singapur
- Maanan, M., Zourarah, B., Carruesco, C., Aajjane, A, ve Naud, J., (2004) "The Distribution of Heavy Metals in the Sidi Maussa Lagoon Sediments (Atlantic Moroccan Coast)", Journal of African Earth Science, 39; 473 – 483
- Manahan, S.E., (1994) Environmental Chemistry-6th Edition, CRC Press, Inc., USA
- Noll, K.E., Gounaris, V., ve Hou, W., (1991) Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers, Inc., USA

- Ramos, R.L., Rubio, L.F., Coronado, R.M.G. ve Barron, J.M., (1995) "Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon", Chemical Tech. Biotechnol., 62; 64-67
- Samsunlu, A., (1999) Çevre Mühendisliği Kimyası, 4.Baskı, Sam-Çevre Teknolojileri Merkezi Yayınları, İstanbul
- Sanchez, A., G., Alastuey, U., A., ve Querol, X., (1999) "Heavy Metal Adsorption by Different Minerals: Application to the Remediation of Polluted Soils" The Science of the Total Environment, 242; 179-188
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., ve Rauret, G., (2002) "Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in Environmental Samples: Microwave – Assisted Total Digestion Versus Aqua Regia and Nitric Acid Extraction", Analytica Chimica Acta, 462; 59 – 72.
- Sawyer C, N., ve McCarty, P, L., (1978) Chemistry for Environmental Engineering, Third Edition, McGraw-Hill, Inc.
- Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave, J.L., ve Shukla, S.S., (2002) "The Role of Sawdust In The Removal of Unwanted Materials from Water", Journal Of Hazardous Materials B, 95; 137 – 152
- Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, Washington, 19th Edition, 1995.
- Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Resmi Gazete 25687, 31.12.2004
- Sulak Alanların Korunması Yönetmeliği, Resmi Gazete 25818, 17.05.2005
- Tchobanoglous, G., Burtaon, F, L., ve Stensel, D, H., (2003) Wastewater Engineering, Treatment, Disposal and Reuse 4th Edition, Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill, New York
- Tehlikeli Atıkların Kontrol Yönetmeliği, Resmi Gazete 25755, 14.03.2005
- Tiwari, D.P., Singh, D.K. ve Saksena, D.N., (1995) "Hg (II) Adsorption from Aqueous solution Using Rice-Husk Ash", Journal of Environmental Engineering, 121(6); 47 - 48.
- Tokalioglu, Ş., Kartal, Ş., ve Elçi, L., (2000) "Determination of Heavy Metals and Their Speciation in Lake Sediments by Flame Atomic Absorption Spectrometry after a Four Stage Sequential Extraction Procedure", Analytica Chimica Acta, 413; 33 – 40
- Tripathy, S., Veeresh, H., Chaudhuri, D., Hart, B.R., ve Powell, M.A., (2003) "Sorption and Distribution of Adsorbed Metals in Three Soils of India", Applied Geochemistry, 18; 1723 – 1731.
- Tunçer, M., (1999), "Doğal Çevre Koruma Öncelikli Bir Eylem Alanı: İstanbul Küçükçekmece Gölü", Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III, 18-19 Kasım 1999
- Türkman, A., Aslan Ş., Ve Ege, İ., (2001) "Doğal Zeolitlerle Atıksulardan Kurşun Giderimi", DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 3 (2); 13 – 19
- Twardowska, I., Kyzioł, J., 2003, "Sorption of Metals onto Natural Organic Matter as a

Function of Complexation and Adsorbent–Adsorbate Contact Mode”, Environment International, 28; 783– 791

Ustun, B., ve Okumus, E., (2006) “Orchestration Conditions in Heavy Metal Adsorption onto Sediment”, Sixth International Conference on Coastal Environmental 2006, Wessex Institute of Technology, 5-7 Haziran 2006, Rodos – Yunanistan

Üstün, B., Okumuş, E., Demirel, S., (2006), “Seasonal Fluctuations of Bio-Chemical Parameters in Kucukcekmece Lagoon, Istanbul”, The Second International Conference on Environmental Science and Technology, American Academy of Sciences, 19 – 22 Ağustos 2006, Houston – Teksas, ABD

Üstün, B., Ince N., Cansever G., Ülger E., Ağcıoğlu B., Şapçı Z., Demirel S., Okumuş E., ve diğerleri, (2005) “The Development of Environmental Management Model in Küçükçekmece Basin”, Joint Research and Development Project (GSRT-TUBITAK 102A011)

Üstün B., Kadirgan, N., Oraltay, G., Peker, İ., Okumuş, E., Demirel, S., Gökağaçlı, N.G., ve diğerleri, (2006) (devam ediyor) “Doğal Ortamda Ağır Metal İzlemesi: Uygulama Alanı Küçükçekmece Gölü Ve Havzası”, TÜBİTAK Ulusal Araştırma Projesi 105Y116

Watts, R. J., (1997) Hazardous Wastes: Sources, Pathways, Receptors, John Wiley&Sons, Inc., United States of America

Weiner, R.F., ve Matthews, R. A., (2003) Environmental Engineering Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, USA

Woodard, F., (2001) Industrial Waste Treatment Handbook, Butterworth-Heinemann, USA

[1]<http://www.internat.naturvardsverket.se/index.php3?main=/documents/pollutants/metall/tu ngmete.htm>

[2]<http://www.answers.com/topic/heavy-metals>

[3]<http://www.webelements.com>

[4] <http://www.kimyaevi.org>

[5] <http://www.lenntech.com>

[6] <http://www.globalaritim.com/en/ts266.htm>

[7] <http://www.epa.gov/safewater/standards.html>

[8]<http://www2.nature.nps.gov/Geology/usgsnps/rxmin/sediment.htm>

EKLER

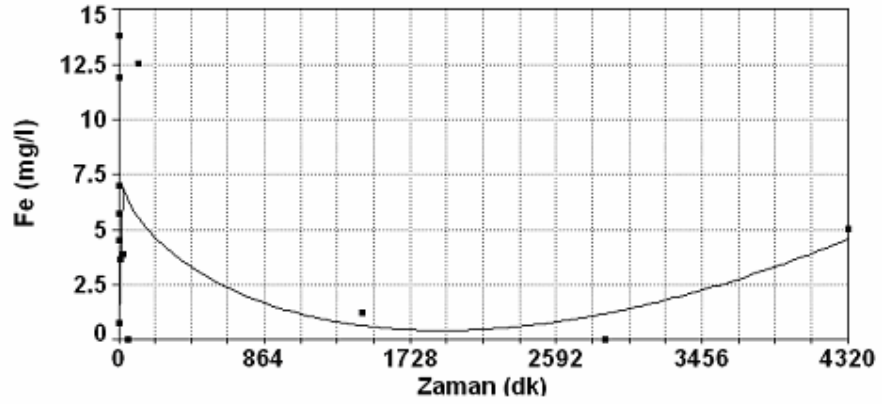
Ek 1 pH:6,5-7,5-8,5; t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi

Ek 2 pH:6,5-7,5-8,5; t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi

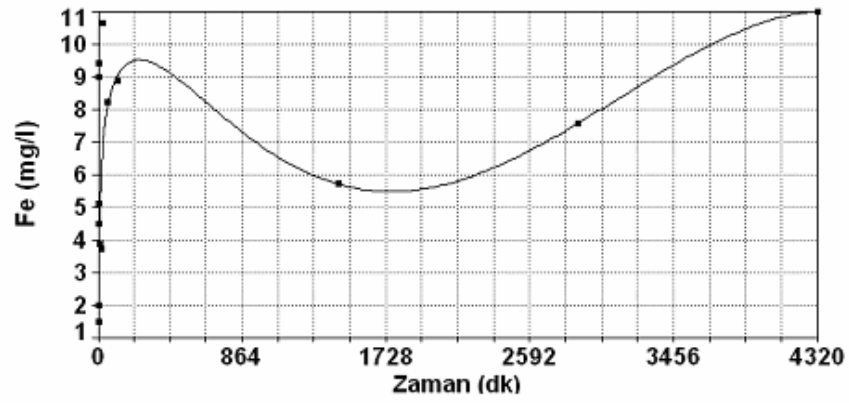
Ek 3 pH:6,5-7,5-8,5; t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi

Ek 1 pH:6,5 - 7,5 - 8,5 ; t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi

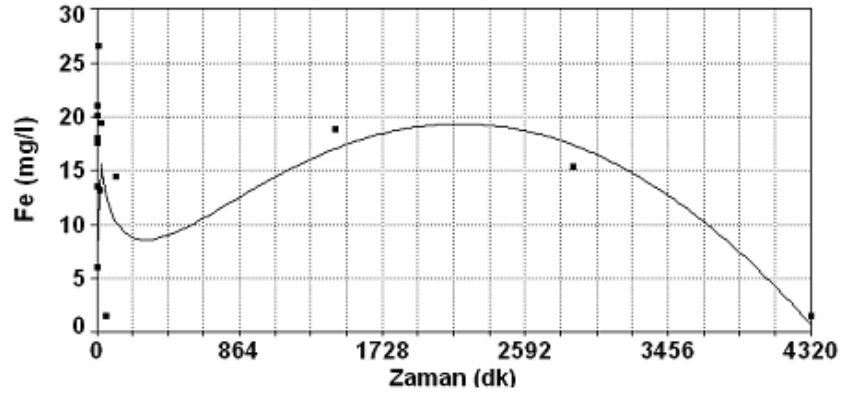
Demir pH:6.5 Blank Çözelti



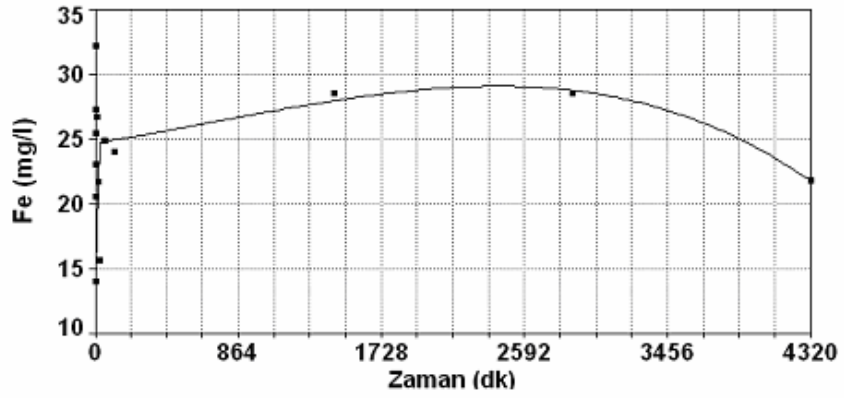
Demir pH:6.5 2 mg/l Çözelti



Demir pH:6.5 6 mg/l Çözelti

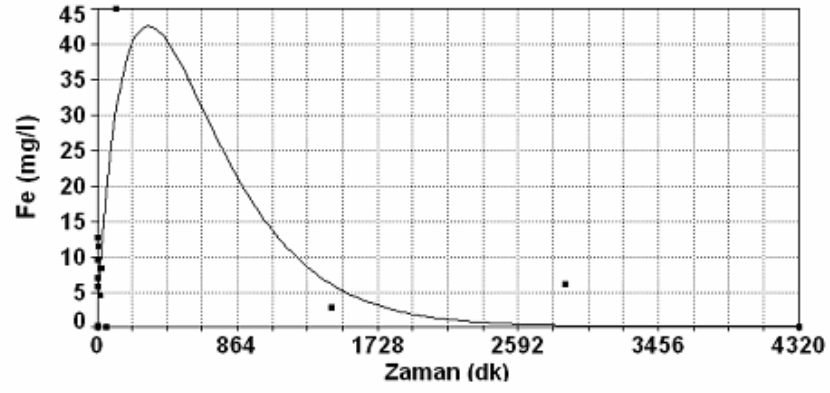


Demir pH:6.5 14 mg/l Çözelti

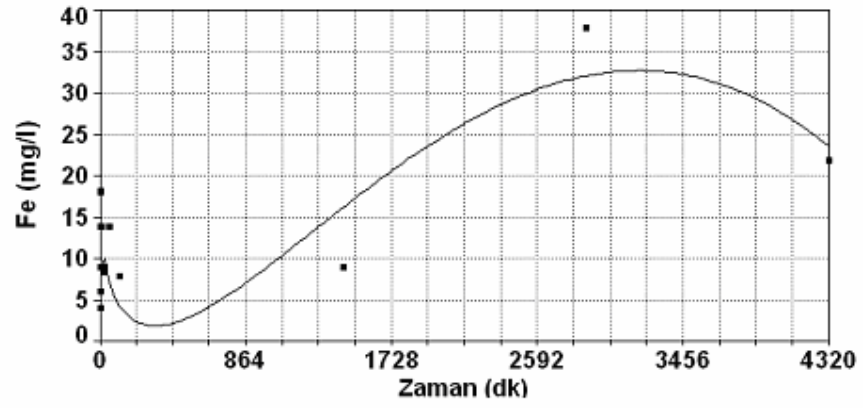


Şekil Ek 1.1 pH:6,5 t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi

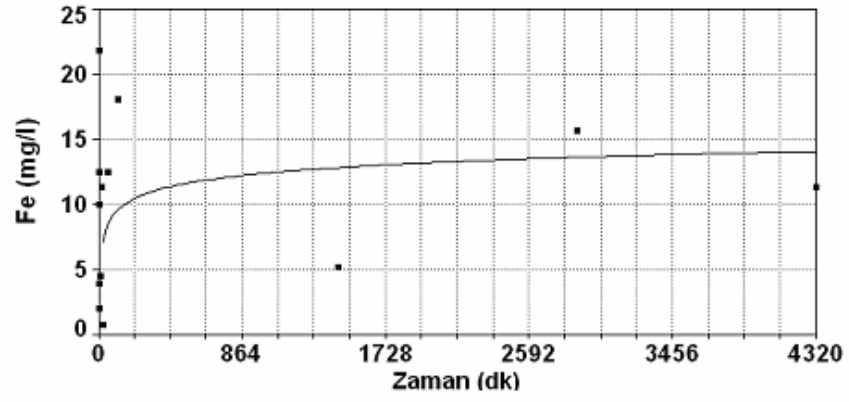
Demir pH:7.5 Blank Çözelti



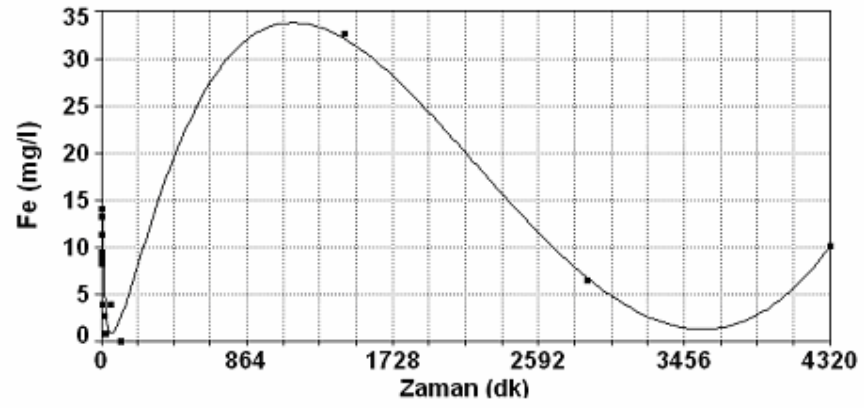
Demir pH:7.5 6 mg/l Çözelti



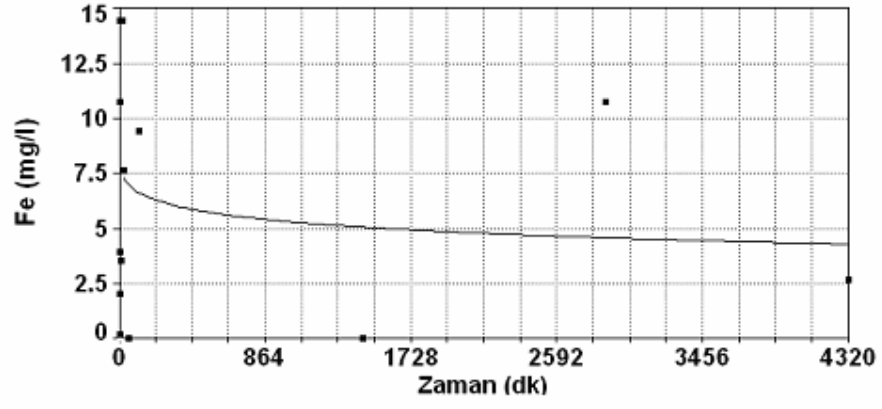
Demir pH:7.5 2 mg/l Çözelti



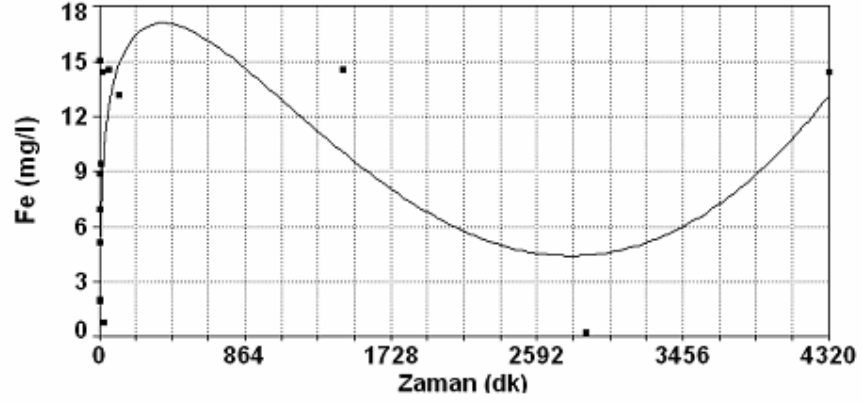
Demir pH:7.5 14 mg/l Çözelti



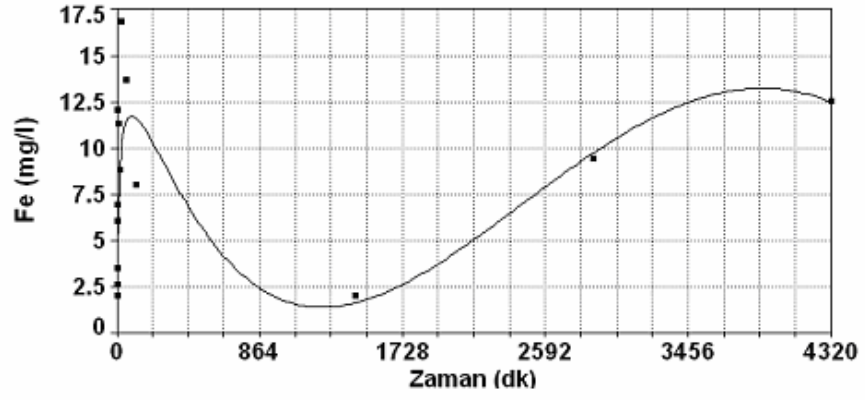
Demir pH:8.5 Blank Çözelti



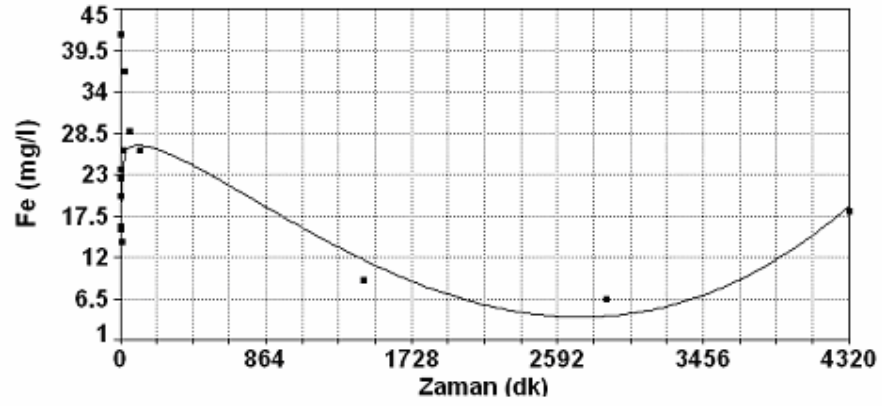
Demir pH:8.5 2 mg/l Çözelti



Demir pH:8.5 6 mg/l Çözelti



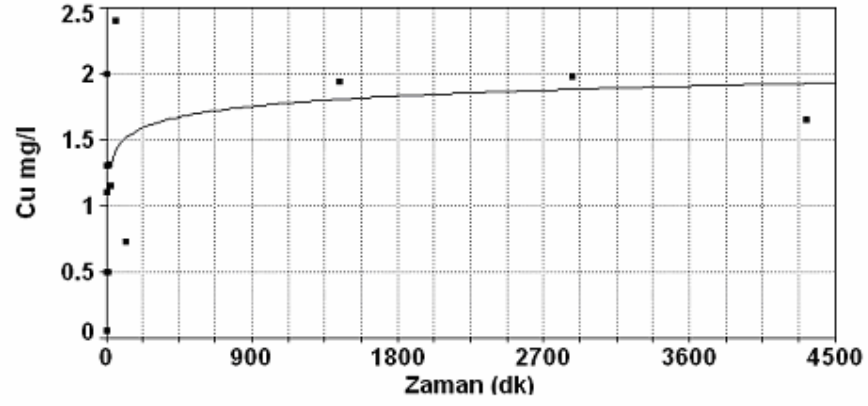
Demir pH:8.5 16 mg/l Çözelti



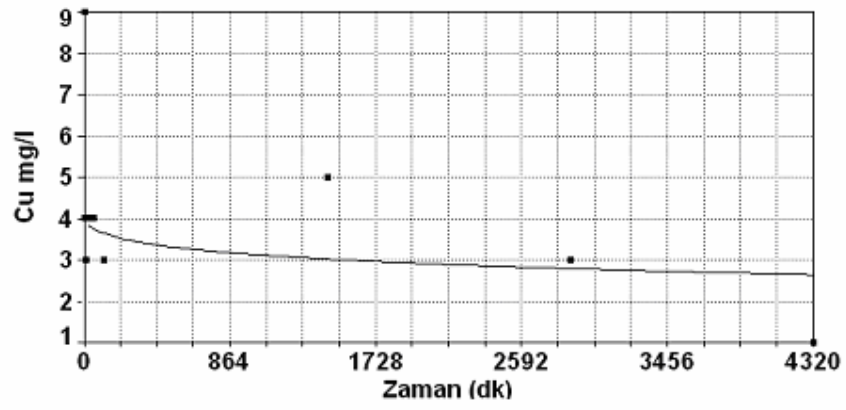
Şekil Ek 1.3 pH:8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki demirin sediment yapı ile ilişkisi

Ek 2 pH:6,5 - 7,5 - 8,5 ; t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi

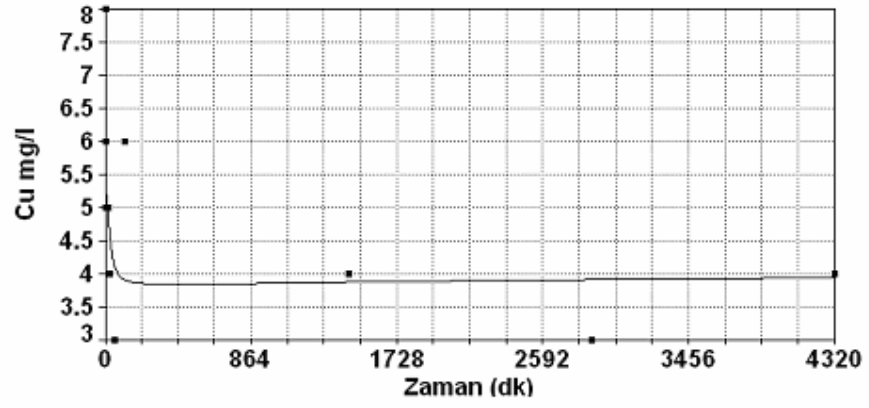
Bakır pH:6.5 Blank çözelti



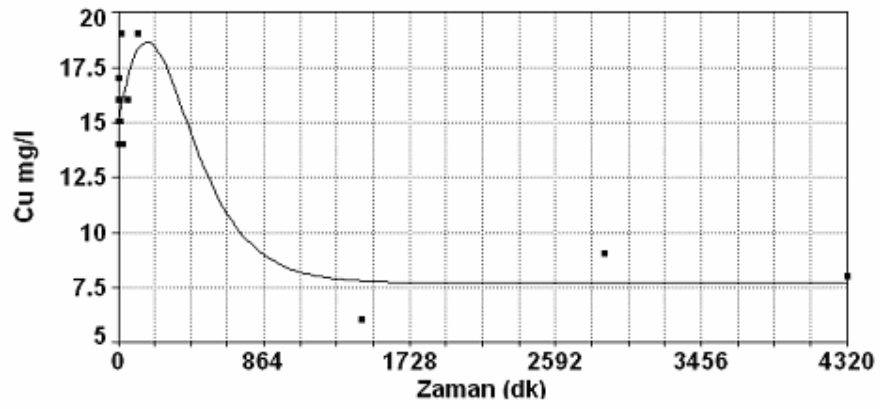
Bakır pH:6.5 2mg/l çözelti



Bakır pH:6.5 5mg/l çözelti

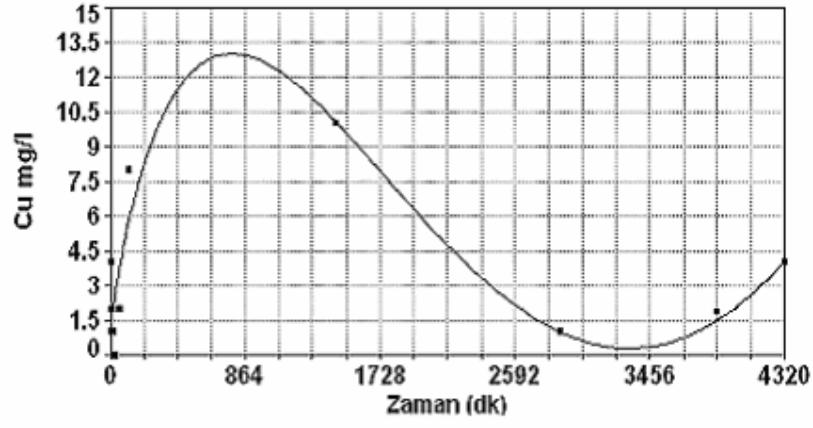


Bakır pH:6.5 15mg/l çözelti

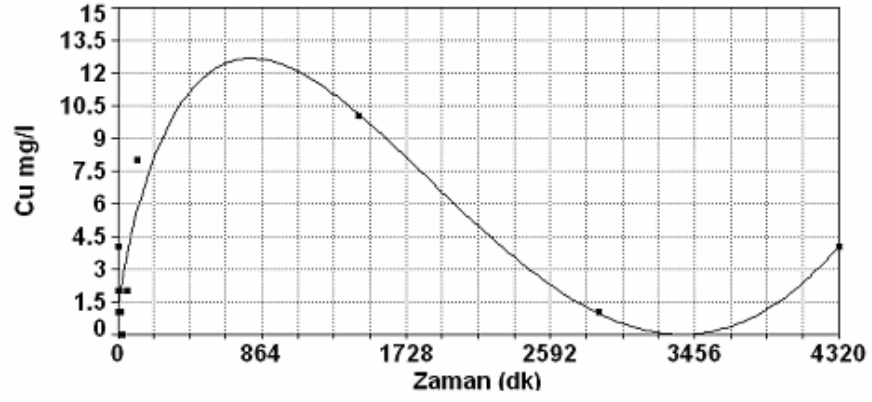


Şekil Ek 2.1 pH:6,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi

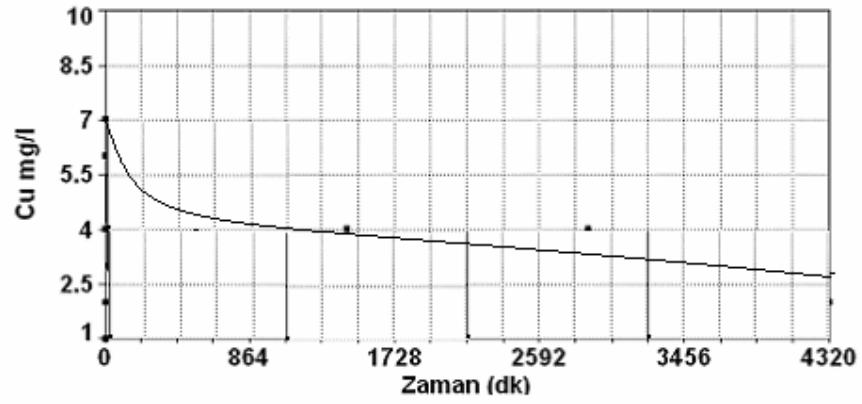
Bakır pH:7.5 Blank çözelti



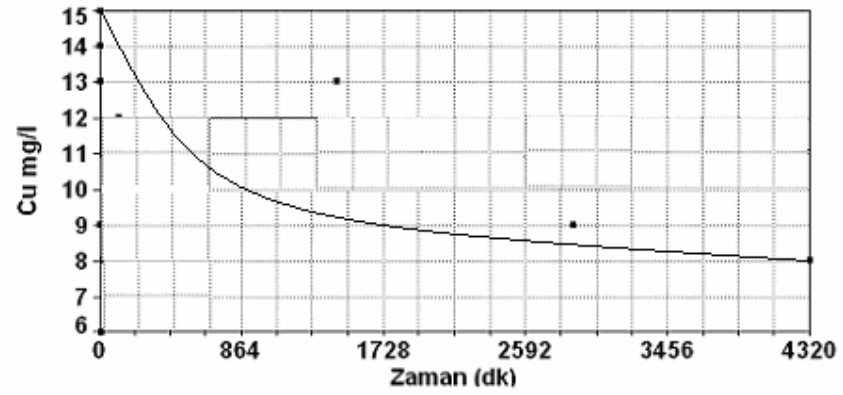
Bakır pH:7.5 2mg/l çözelti



Bakır pH:7.5 5mg/lçözelti

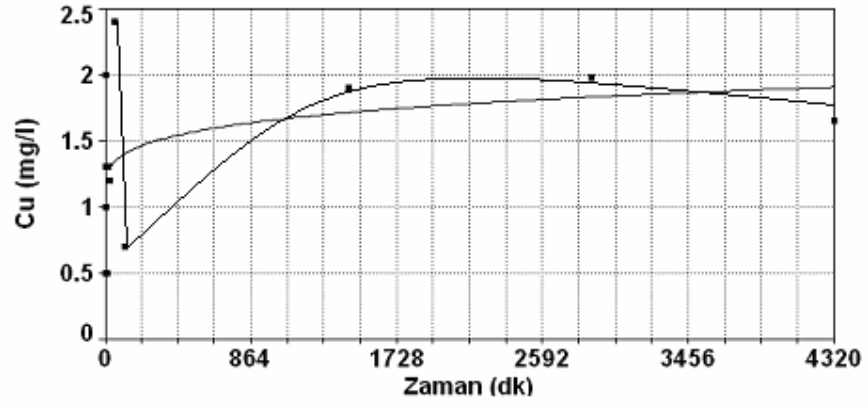


Bakır pH:7.5 15mg/l çözelti

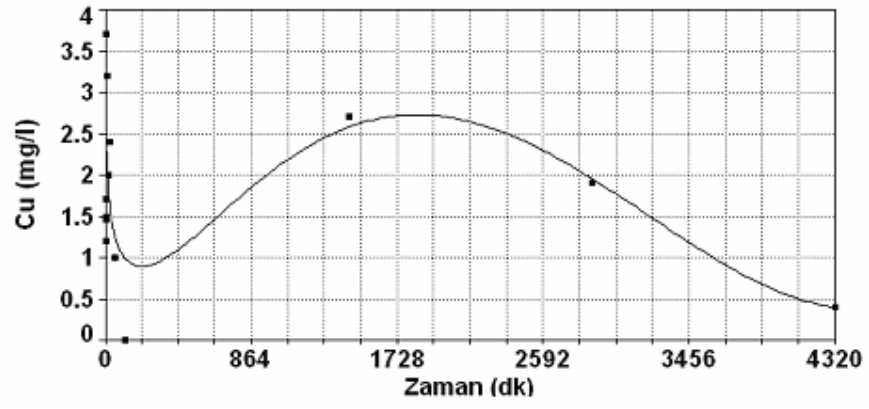


Şekil Ek 2.2 pH:7,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi

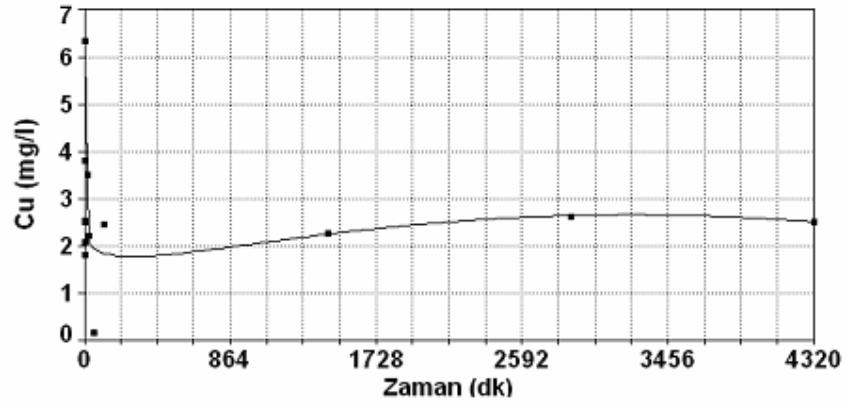
Bakır pH:8.5 Blank çözelti



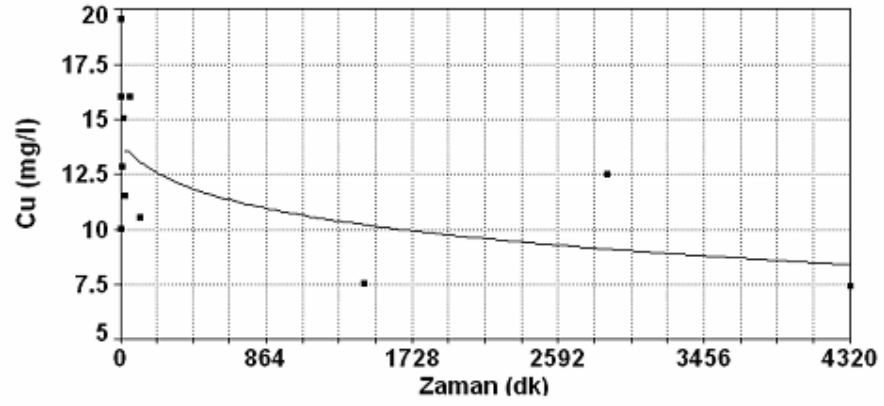
Bakır pH:8.5 2mg/l çözelti



Bakır pH:8.5 5mg/l çözelti



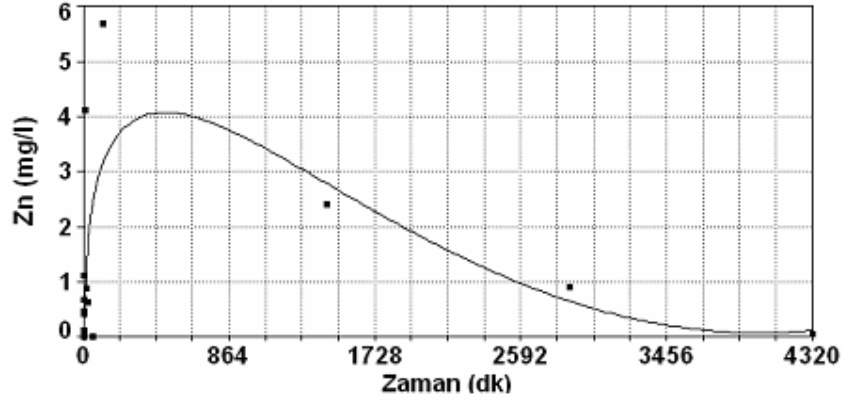
Bakır pH:8.5 15mg/l çözelti



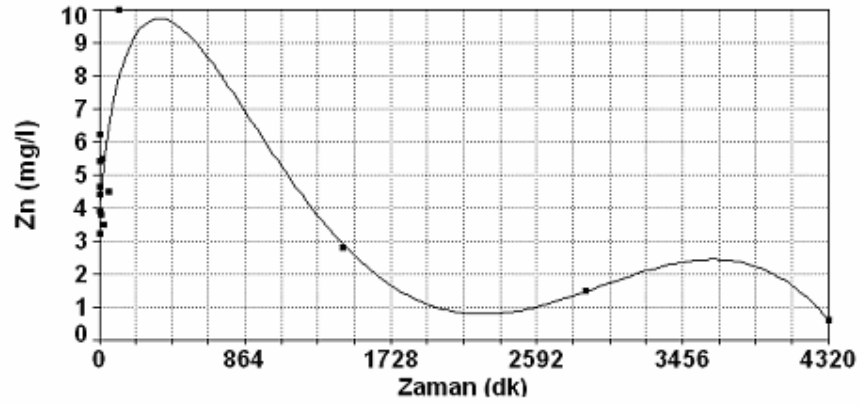
Şekil Ek 2.3 pH: 8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki bakırın sediment yapı ile ilişkisi

Ek 3 pH:6,5 - 7,5 - 8,5 ; t=0-72 saat farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi

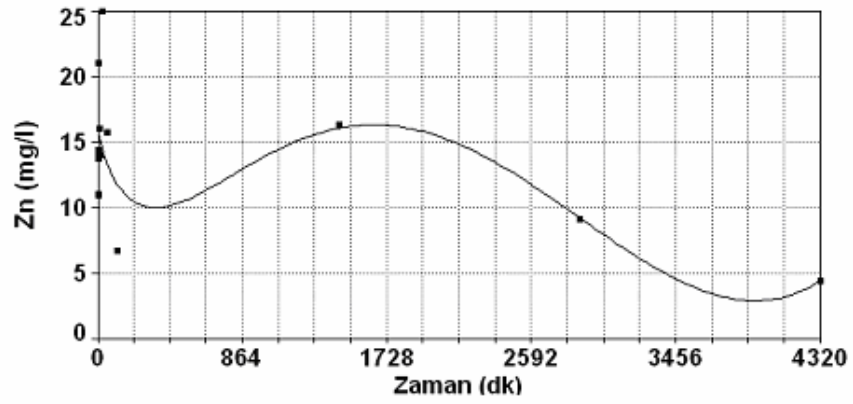
Çinko pH:6.5 Blank çözelti



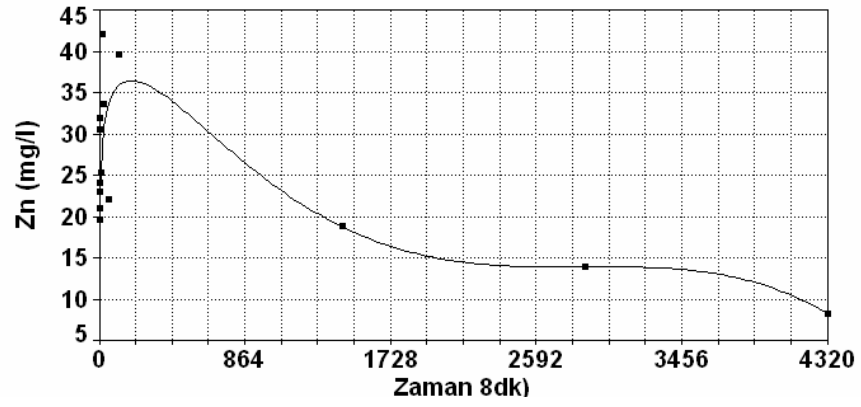
Çinko pH:6.5 4 mg/l çözelti



Çinko pH:6.5 14 mg/l çözelti

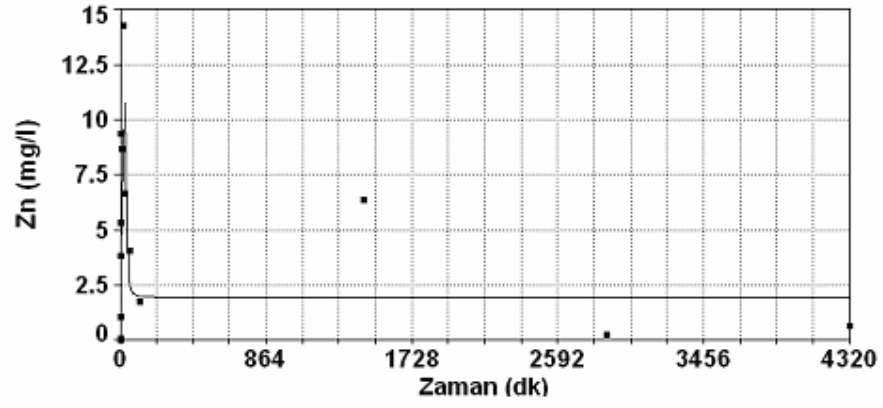


Çinko pH:6.5 24 mg/l çözelti

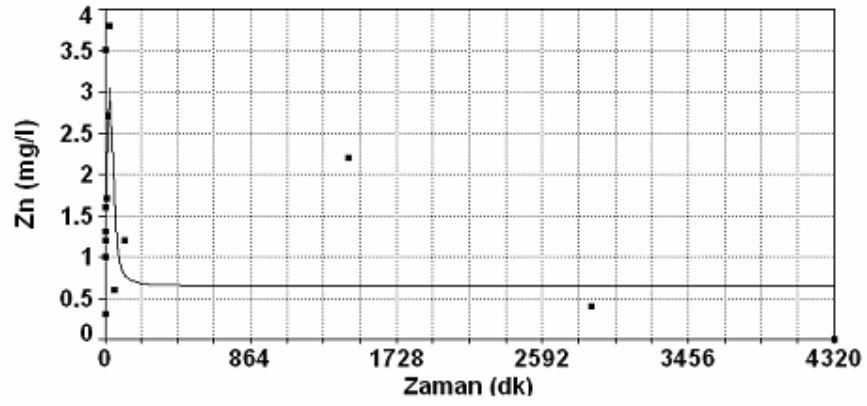


Şekil Ek 3.1 pH: 6,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi

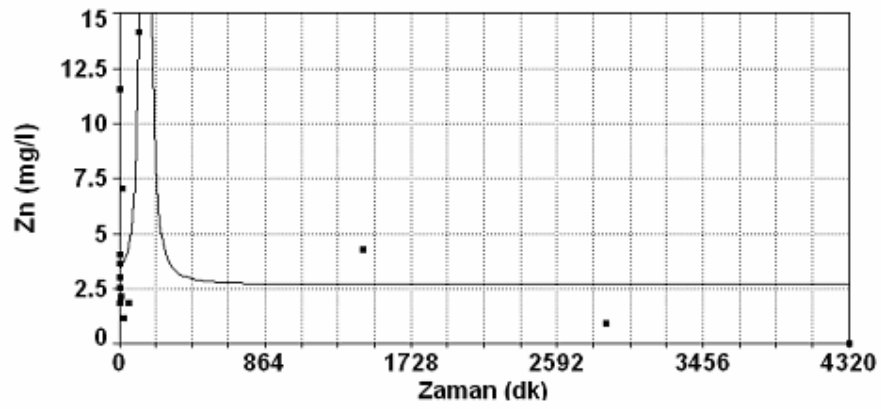
Çinko pH:7.5 blank çözelti

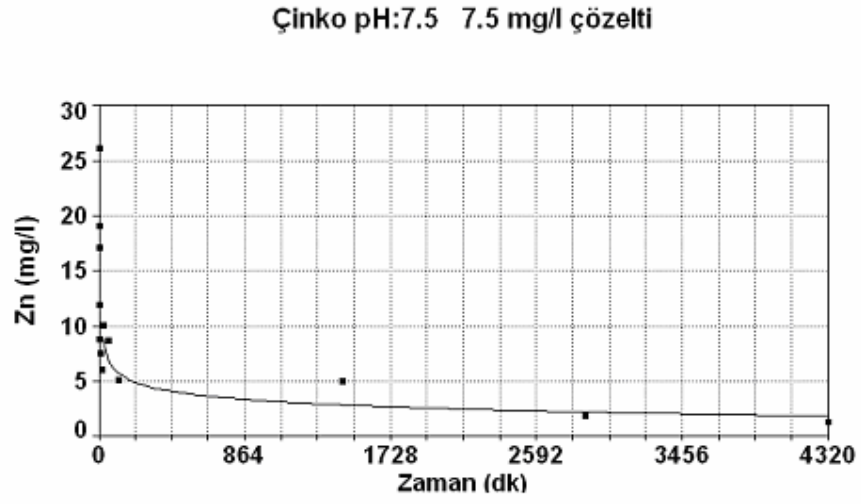


Çinko pH:7.5 1 mg/l çözelti

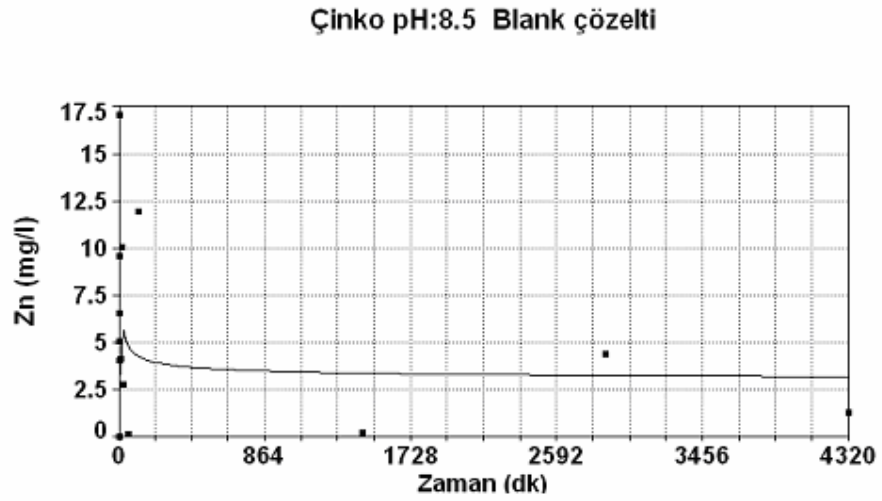


Çinko pH:7.5 2.5 mg/l çözelti

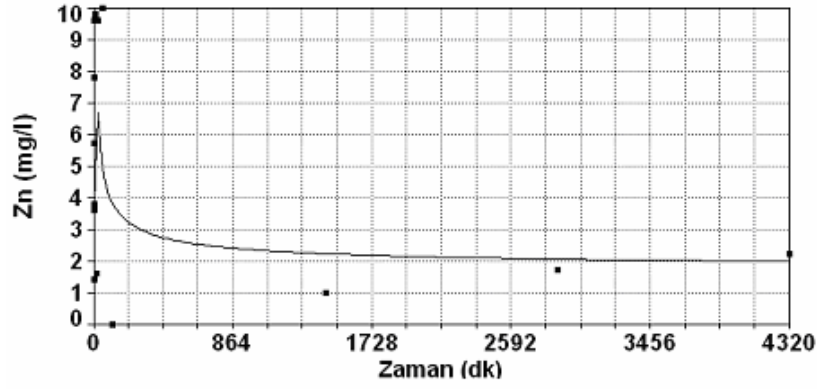




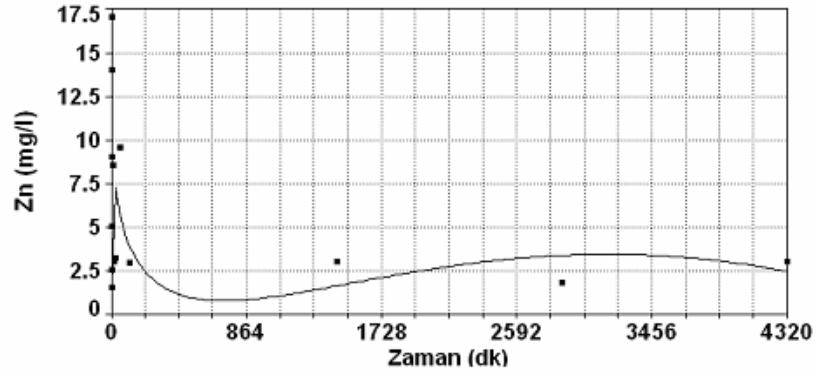
Şekil Ek 3.2 pH: 7,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi



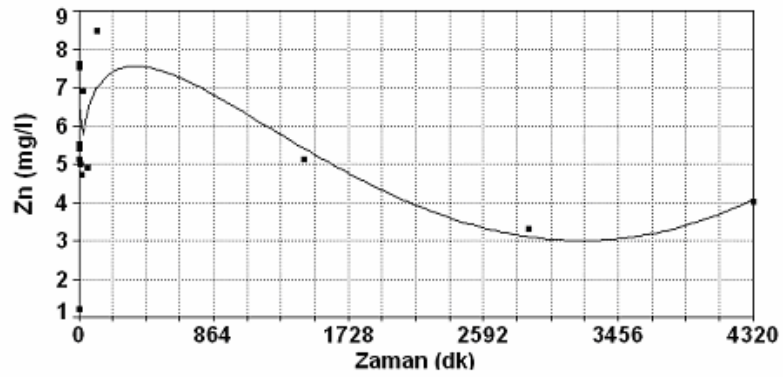
Çinko pH:8.5 1.4 mg/l çözelti



Çinko pH:8.5 2 mg/l çözelti



Çinko pH:8.5 5.5 mg/l çözelti



Şekil Ek 3.3 pH: 8,5, t=0-72 saat, farklı konsantrasyonlardaki çinkonun sediment yapı ile ilişkisi

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 12.04.1981

Doğum yeri İstanbul

Lise 1995-1999 Hasan Polatkan Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi

Lisans 1999-2003 Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fak.
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2004-

Çalıştığı kurum(lar)

2007- devam ediyor Çevre ve Orman Bakanlığı Doğa Koruma ve Milli
Parklar Genel Müdürlüğü

Çevre ve Orman Uzman Yardımcısı