

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EVSEL ATIKSU DEŞARJI ETKİSİNDE
KÜÇÜKÇEKMECE LAGÜN GÖLÜ SEDİMENT
MATRİSİNDE DEMİR(II) VE BAKIR(II) METALİ
FRAKSİYONLARI**

Çevre Mühendisi Sevgi KOCA

**FBE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi

1.	GİRİŞ	1
2.	KÜÇÜKÇEKMECE LAGÜNÜ VE HAVZASININ ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ3	
2.1	Küçükçekmece Lagünü Ve Havzasının Önemi.....	3
2.2	Küçükçekmece Lagünü ve Havzasının Özellikleri	5
2.2.1	Nüfusu	5
2.2.2	Geçim Kaynakları.....	5
2.2.3	Şehirleşme	6
2.2.4	Coğrafi Konum ve Topoğrafik Yapı.....	6
2.2.5	Jeomorfolojik Yapı	8
2.2.6	Jeolojik Yapı.....	8
2.2.7	Hidrojeolojik Yapı	11
2.2.8	Fauna ve Florası.....	12
2.2.9	Meteoroloji	13
2.2.10	Hidrolojik ve Limnolojik Yapı.....	13
3.	KIYI LAGÜNLERİ, SEDİMENTLER, METALLER ve ORGANİK MADDE..	16
3.1	Genel Özellikleriyle Kıyı Lagünleri ve Sediment	16
3.1.1	Kıyı Lagünleri	16
3.1.1.1	Lagün Özelliklerine Etki Eden faktörler	17
3.1.2	Genel Özellikleriyle Sediment	19
3.1.2.1	Küçükçekmece Lagünü Sediment Dağılımı.....	21
3.2	Sedimentteki Kirleticiler ve Etkileri	23
3.3.1	Metaller	23
3.2.2	Bakır	27
3.2.3	Demir	29
3.3.4	Genel Özellikleriyle Organik Madde.....	31
3.3.4.1	Evsel Nitelikli Atıksu ve Özellikleri.....	32
4.	SEDİMENTTE METAL FRAKSİYONLAŞMASI	35
4.1	Adsorpsiyon	35
4.2	Sedimentteki Metal Fraksiyonlaşması	37
4.3	Metallerin Sedimentte Tespiti	42

5.	DENEYSEL ÇALIŞMA.....	45
5.1	Numune Alma ve Saklama.....	45
5.2	Deneysel Çalışmada Kullanılan Ekipman ve Kimyasalların Hazırlanması.....	47
5.3	Deney Düzenekinin Hazırlanması.....	48
5.4	Haftalık Periyotlarda Alınan Numunelerde Metal ve Organik Madde Davranışının İncelenmesi.....	49
5.5	Adsorbsiyon ve Ardışık Ekstraksiyon Çalışmalarının Ön Hazırlıkları	49
5.6	Sedimente Uygulanan Fraksiyon Metodu.....	49
6.	SONUÇLAR VE TARTIŞMASI	54
6.1	Küçükçekmece Lagünü Sedimentinde Metal Fraksiyonlarının Aylara Göre Değişimi	55
6.2	Farklı Konsantrasyonlarda Metallerin Sedimentteki Fraksiyonlarının Dağılımı..	57
6.2.1	5ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi	57
6.2.2	10ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi.....	60
6.2.3	20ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi.....	63
6.3	Sıvı Fazda Organik Madde Etkisindeki Metal Davranışlarının İncelenmesi.....	65
6.3.1	5 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	66
6.3.2	10 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	71
6.3.3	20 ppm Metal Dozlanan Reaktörler.....	75
7.	DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	81
7.1	Değerlendirme	81
7.2	Öneriler	84
	KAYNAKLAR.....	85
	İNTERNET KAYNAKLARI	90
	ÖZGEÇMİŞ.....	91

SİMGE LİSTESİ

°C	Santigrad Derece, sıcaklık birimi
K	Kelvin sıcaklık ifadesi
L	litre
M	Molar
ml	mililitre
ppm	Milyonda bir (mikro)
rpm	Dönüş Hızı
Sp.	Tür
V	Reaktördeki Çözelti Hacmi
γ_s	Dane birim ağırlığı
μ	mikron boyutu

KISALTMA LİSTESİ

Ag	Gümüş Metali
BCR	Referans Bürosu Topluluğu
BET	Brunauer, Emet ve Teller
Br	Brom
BOI	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum Metali
Cl	Klor
Co	Kobalt
Cr	Krom Metali
Cu	Bakır Metali
DSİ	Devlet Su İşleri
DDI	Double De-Iyonize Water
EPA	Çevre Koruma Ajansı
F	Flour
Fe	Demir Metali
I	İyot
ICP	Inductively Coupled Plasma
H	Hidrojen Elementi
Hg	Civa Metali
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Mn	Mangan
MSEP	Modifiye Ardışık Ekstraksiyon Metodu
Mt	Metal
N	Azot Elementi
Ni	Nikel Metali
NSCS	Doğal Yüzey Katmanı Örnekleri
O	Oksijen Elementi
Pb	Kurşun Metali
pH	Çözeltilerdeki Hidrojen/Hidroksit İyonu İfadesi
RAC	Risk Assessment Code
S	Kükürt
SA	Sediment Arası Boşluk Suyu
Se	Selenyum
Sed	Sediment
Si	Silisyum
SKKY	Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
Sn	Kalay Metali
SS	Yüzeysel Sedimenti
T	Sıcaklık
Te	Teknesyum
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
TS266	Türk Standartları Enstitüsü İçme Suyu Standardı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
Zn	Çinko Metali

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Küçükçekmece Lagünü ve Havzasının topoğrafyası	6
Şekil 2.2	Küçükçekmece Lagünü taban topoğrafyası, 1966.	7
Şekil 2.3	Havzanın batı yakasının jeolojik yapısı.....	9
Şekil 2.4	Havzanın doğu yakasının jeolojik yapısı.....	10
Şekil 2.5	Havzanın doğu yakasının zemin kesiti.....	11
Şekil 2.6	Florya meteoroloji gözlem istasyonuna ait rüzgar gülü	14
Şekil 2.7	Sazlıdere'ye ait 2000 yılından bu yana ölçülen ortalama debi değerleri	14
Şekil 2.8	Nakkaşdere'ye ait 1966'den bugüne uzun yıllar ortalama debi değerleri.....	15
Şekil 3.1	Küçükçekmece Lagünü litofasiyes haritası	22
Şekil 3.2	10 no'lu numuneye ait dane çapı dağılımı.....	23
Şekil 5.1	10 nolu Numune alma ve izleme istasyonu	46
Şekil 5.2	Deneysel Çalışmada Kurulan Reaktörlerin Şematik Gösterimi	48
Şekil 5.3	Deneysel Çalışmada Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Prosedürünün Şematik Gösterimi	51
Şekil 6.1	Küçükçekmece Lagünü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi.....	55
Şekil 6.2	Küçükçekmece Lagünü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi.....	56
Şekil 6.3	Temmuz ayı sedimenti için t=0 anında ve 5ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	58
Şekil 6.4	Temmuz ayı sedimenti için t=0 anında ve 5ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması.....	60
Şekil 6.5	Eylül ayı sedimenti için t=0 anında ve 10ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	60
Şekil 6.6	Eylül ayı sedimenti için t=0 anında ve 10ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması.....	62
Şekil 6.7	Ekim ayı sedimenti için t=0 anında ve 20ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması	64
Şekil 6.8	Ekim ayı sedimenti için t=0 anında ve 20ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması.....	65
Şekil 6.9	Temmuz ayı çalışması için 5ppm Fe(II) dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	66
Şekil 6.10	Temmuz ayı çalışmasında 5ppm Fe(II) dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi	67
Şekil 6.11	Temmuz ayı çalışması için 5ppm Cu(II) dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	68
Şekil 6.12	Temmuz ayı çalışması için 5ppm Cu(II) dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi	69
Şekil 6.13	Temmuz ayı çalışması için 5ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	69
Şekil 6.14	Temmuz ayı çalışması için 5ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	69
Şekil 6.15	Eylül ayı çalışması için 10ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	71
Şekil 6.16	Eylül ayı çalışması için 10ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	72
Şekil 6.17	Eylül ayı çalışması için 10ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	72

Şekil 6.18	Eylül ayı çalışması için 10ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	73
Şekil 6.19	Eylül ayı çalışması için 10ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi.....	74
Şekil 6.20	Eylül ayı çalışması için 10ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	75
Şekil 6.21	Ekim ayı çalışması için 20ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	76
Şekil 6.22	Ekim ayı çalışması için 20ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	76
Şekil 6.23	Ekim ayı çalışması için 20ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	77
Şekil 6.24	Ekim ayı çalışması için 20ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi	78
Şekil 6.25	Ekim ayı çalışması için 20ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi.....	79
Şekil 6.26	Ekim ayı çalışması için 20ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi.....	80

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Küçükçekmece İlçesi Nüfus Sayımları	5
Çizelge 3.1	Sedimenti oluşturan mineral yapının dane çapına göre sınıflandırılması	20
Çizelge 3.2	Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları	26
Çizelge 3.3	İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Metal Konsantrasyonları.....	26
Çizelge 3.4	Evsel Atıksu Özellikleri	33
Çizelge 3.5	Ham Evsel Atık Suyun Tipik Özellikleri	34
Çizelge 4.1	Moleküler Yapı Ve Diğer Faktörlerin Adsorplanma Kapasitesine Etkisi.....	36
Çizelge 4.2	Değişken ve Karbonat Bağlı Fraksiyonlardaki Metal Yüzdelерinin Çevresel Riske Göre Sınıflandırılması	39
Çizelge 4.3	Çeşitli Modifiye Ardışık Ekstraksiyon Prosedürleri ve Solüsyonları.....	43

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bana her türlü desteği veren, bilgi ve birikimleriyle yol gösteren tez danışmanım, kıymetli hocam Prof. Dr. Beyza ÜSTÜN'e, deneysel sonuçların metal konsantrasyonu okutma aşamasında öncelikle bana değerli vakitlerini ayıran ve birlikte çalışma fırsatını sunan GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli hocaları Prof. Dr. Bülent KESKİNER ve Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL'e, sonrasında Arş. Gör. Dr. Mahir İNCE ve Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK'e, laboratuvar çalışmalarımın temelinde benden yardımını ve manevi desteğini hiç esirgemeyen çalışma arkadaşım Çevre Mühendisi Eren YILDIZ'a, Küçükçekmece proje grubundaki çalışma arkadaşlarım Ayşe AKYAPI, Kenzegul POLATKHAN ve Kevser BAŞER'e tez süresince her ay Küçükçekmece Lagünü'nden sediment numunesi temini etme çalışmalarında çalışma arkadaşlarım kadar emeği bulunan tekne kaptanımız Rıdvan ZAN'a çok teşekkürler ederim.

Ayrıca bu zor dönemde benden manevi desteklerini esirgemeyen başta Arzu KARABACAK, Aslı ÇOBAN, Beril KAYACAN, Elif SEKMAN, Elif SOYASLAN, Merve ACAREL, Remziye YAZICI, Seda KURNAZ, Selda HASANOĞLU, Selin TOP, Sezen ÇÖMEZ ve Yonca SİMLİOVA olmak üzere tüm arkadaşlarıma ve maddi manevi tüm olanaklarını bana ve tezime ayıran annem Naziye KOCA, abim Derya KOCA ve kuzenim Nevim ÖZEL'e sonsuz teşekkürler.

Bu çalışma TÜBİTAK 102Y011 nolu “Küçükçekmece Havzasında Çevre Yönetim Modeli Geliştirilmesi” ve 105Y116 nolu “Doğal Ortamda Metal İzlemesi” projeleri kapsamında yapılmıştır.

ÖZET

Son yıllarda, endüstriyel, tarımsal ve evsel faaliyetlerden ötürü su ekosisteminde kirlilik hızla artmaktadır. Sucul ekosistemdeki en önemli kirlilik türlerinden biri de sucul canlı türlerinde toksik etkilere neden olan metal kirliliğidir.

Metallerin sediment, katı ve biota'daki bileşimleri, doğada biyoakümülyasyonları, dirençlilikleri ve toksiteleri nedeniyle özellikle birçok sanayi ülkesinde ana sorunlardan biridir. Sedimentin ise suyla taşınan maddeler içerisinde önemli olmasının nedeni, üzerine adsorplanan maddelerin sedimentte birikmesi, tekrar askıya geçebilir olması nedeniyle uzun zaman süreçlerinde su kalitesi açısından artık problemsiz gibi görünen su kütlelerinde ani bozulma etkilerini ortaya çıkarabilmesidir. Sediment örneklerinde, su bünyesinde gerçekleşen biyolojik ve kimyasal reaksiyonlarla geri dönüşebilen birçok metal ve bazı elementlerin oluşumu gözlenmektedir.

İstanbul'un Avrupa yakasında bulunan Küçükçekmece Lagünü plansız kentleşme ve sanayileşme sonucu bozularak kirlenmektedir. Lagün ayrıca antropojenik faaliyetlerden kaynaklanan organik yükün etkisi altındadır. Bu çalışmanın amacı, ardışık ekstraksiyon metodu uygulayarak evsel atıksu deşarjından kaynaklanan organik maddenin etkisinde sedimentteki demir ve bakır metallerinin fraksiyonlarını, olası ve gerçek etkilerini tespit etmektir.

Anahtar Kelimeler: Ardışık Ekstraksiyon Metodu, Lagün, Metaller, Sediment

FRACTIONS OF IRON(II) VE COPPER(II) METALS IN SEDIMENT MATRIX IN THE KUCUKCEKMECE LAGOON UNDER THE ORGANIC LOAD COMING FROM DOMESTIC DISCHARGE

ABSTRACT

In recent years, pollution in aquatic environments as a result of industrial, agricultural and domestic activities has increased. One of the most important pollution types in aquatic ecosystems is metal pollution which causes toxic effects on aquatic species.

The contamination of sediments, soils, and biota by metals is of major concern especially in many industrialized countries because of their toxicity, persistence and bioaccumulative nature. The interest on sediment among the other material transported in water is because of their ability to adsorb material rather easier and settle with them to the bottom of a basin just to be re-suspended in future for some reason in order to cause deteriorating effects and toxicity even in water bodies long regarded as they no longer have any water quality problems. Sediment samples have been found as a carrier of most metals and some elements may be recycled through biological and chemical reactions within the water column.

The Küçükçekmece Lagoon that is located in the European side of Istanbul have deteriorated and polluted region as a result of unplanned urbanization and industrialization. Moreover the Lagoon is affected by organic load from anthropogenic activity. The objectives of this study are to determine the metal fractions, actual and potential impacts of iron and copper metals in the sediment under the organic load coming from domestic discharge using sequential extraction procedure.

Key words: Metal, Lagoon, Sediment, Sequential Extraction Procedure.

1. GİRİŞ

Dünya üzerindeki mevcut su kaynakları hızla artan nüfus, sanayi devrimi sonrası hızla büyüyen endüstriyel faaliyetler, sürekli çoğalan atık miktarları ve tarımsal amaçla kullanım sonucu giderek daha fazla kirlilik yüküne maruz kalmakta ve tükenme tehlikesi altına girmektedir. Su kaynaklarının azalması ve doğal yaşamın tehlikeye girmesi hem ulusal hem de uluslararası çevresel sorunlarının başında gelir. Türkiye su kaynakları bakımından dünyada çok önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında su ihtiyacı giderek büyümektedir, plansız su temini ve kullanımının doğuracağı çevresel sorunlara karşı su kaynaklarımızın ekolojik bakımından korunması ve biyoçeşitliliğinin sürdürülmesi gerekmektedir.

Evsel ve tarımsal kaynaklara nazaran en fazla endüstriyel kaynaklardan gelen ve çevre kirliliğinde en önemli rollerden birine sahip olan kirleticiler metallerdir. Metaller gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte dünya genelinde en yoğun kullanılan elementlerdendir. Bu yoğun kullanım sonucu sulak alanlara yoğun bir metal girdisi olmaktadır. Metaller canlılar üzerinde toksik etki yapan, biyolojik olarak parçalanamayan ve besin yoluyla canlıdan canlıya geçebilen elementlerdir. Metallerin canlı vücutunda birikimleri geri dönüşümü olmayan hastalıklara hatta ölüme sebebiyet verebilir. Sulak alanları tehdit eden bu kirlilik hızla büyümekte küresel bir tehdit haline gelmektedir.

Dünya üzerindeki ender lagün Lagünlerinden biri olan, geçmişte çok çeşitli endemik türleri barındıran, İstanbul için içme suyu, rekreasyon gibi amaçlarla kullanılmış, günümüzde ise evsel, tarımsal ve endüstriyel atıklardan dolayı ağır kirlenme tehdidi altında olan Küçükçekmece Lagünü bünyesinde birçok metali biriktirmektedir. Bunlardan en fazla konsantrasyona sahip olanları TÜBİTAK ve GSRT'nin ortak bir çalışmasıyla yürütülmüş olan 102Y011 nolu "Küçükçekmece Havzasında Çevre Yönetim Modeli Geliştirilmesi" adlı projenin son raporunda da belirtildiği gibi Cu, Fe, Zn, Ni, Cr, Mn ve Mg'dir. Bu çalışmada ise bu altı metalden sadece Cu ve Fe ile çalışılmıştır. Deneysel çalışmada Küçükçekmece Lagün'ün deniz bağlantısına yakın olan 10 no'lu istasyondan alınan sediment numunelerinde evsel atıksu deşarjı etkisi altında iken Fe(II) ve Bakır(II) metallerinin oluşturduğu jeokimyasal fazlar yani sedimentteki metal fraksiyonları tespit edilmiş ve çevresel etkileri hakkında bilgi verilmiştir.

Metallerin sucul ortamdaki organik maddelerle etkileşime girerek çeşitli kimyasal ve fiziksel mekanizmalarla sistemin bütününe daha ağır tahribatlar yapabilecek formlar oluşturdukları bilinmektedir. Metallerin çeşitli kimyasal formlarının ortamdaki ayrılması çok zordur. Bu çalışmada, sedimentteki metal fraksiyonlarını çeşitli ardışık ekstraksiyon metotları kullanarak ayırma işlemi yürütülmüştür.

Çalışmanın ilk basamağı olan literatür taramasında, deneysel çalışmada izlenecek yöntemin belirlenmesi ve teorik altyapının oluşturulması için gerekli veri derlemesi yapılmıştır. İlk olarak genel literatürden Küçükçekmece Lagün ve Havzası'nın çevresel önemi araştırılmıştır. Küçükçekmece lagünü üzerine yapılan çalışmalar da incelenerek lagüne dair bilgi ve bulgulardan; özellikle sediment dağılımı ve metallerin sedimentte oluşturduğu fraksiyon türleri üzerine yapılmış çalışmalar incelenmiştir.

Ayrıca literatürde, Küçük Çekmece'den alınan sedimentlerde evsel kirliliğin etkisindeki metallerin davranışlarını açıklamaya yardımcı yöntemler araştırılmıştır. Evsel kirliliğin etkisindeki metallerin sediment üzerine adsorbsiyonunu açıklayabilecek en uygun yöntemin deneysel çalışmalarla araştırılmasında karar kılınmıştır.

Bu çalışmanın amacı, ardışık ekstraksiyon metodu uygulayarak evsel atıksu deşarjından kaynaklanan organik maddenin etkisinde sedimentteki demir ve bakır metallerinin fraksiyonlarını, olası ve gerçek etkilerini tespit etmektir.

Tezin amacı doğrultusunda çalışma alanı olarak neden Küçükçekmece Lagün ve Havzasının seçildiği, havzanın önemi ve Lagünün günümüzdeki durumu Bölüm 2'de anlatılmıştır. Tezin deneysel çalışmaları için adsorbant olarak seçilen Küçükçekmece Lagünü'nin 10 no'lu istasyonundan temin edilen kıyı lagünü sediment numunesinin genel özellikleri ve lagünde kirliliğe neden olan Cu(II) ve Fe(II) metallerinin genel bilgisi ve toksisitesi Bölüm 3'de açıklanmıştır. Sedimentte metal fraksiyonlaşması ve bunların tespitinde kullanılan ardışık ekstraksiyon metodu ile ilgili ayrıntılı bilgiler Bölüm 4'de sunulmuştur. Deneye hazırlık çalışmaları ve metodoloji Bölüm 5'te, deney çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ve sonuçlar Bölüm 6'da, bu veriler ışığında elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ve sunulan öneriler Bölüm 7'de gösterilmiştir.

2. KÜÇÜKÇEKMECE LAGÜN VE HAVZASININ ÖZELLİKLERİ VE ÖNEMİ

2.1. Küçükçekmece Lagün Ve Havzasının Önemi

Gelişmekte olan ülkemizde, siyasi-ekonomik ve sosyal gelişmelerden en çok etkilenmekte olan şehirlerimizin başında İstanbul gelmektedir. 1950’li yıllara kadar ülkenin daha çok eğitilmiş ve aydın kesiminden göç alan ve bu göçün etkisiyle daha da güçlenip gelişen bu değerli şehrimiz, özellikle 1950 sonrası hızla iç göç almıştır. Sanayileşme ve iç göçün etkisiyle şehir nüfusu hızla artmış İstanbul’da altyapısız çarpık bir kentleşme dönemi başlamıştır. Buna bağlı olarak önemli çevre sorunları ortaya çıkmıştır. Plansız sanayileşme, doğal kaynakların birdenbire tüketilip yok olma tehlikesi altına girmesine yol açmış, nüfus artışına bağlı olarak su ihtiyacı hızla artarken su kaynaklarının korunması daha da önem kazanmıştır.

Su kaynaklarının azalması ve doğal yaşamın tehlikeye girmesi hem ulusal hem de uluslararası çevresel sorunlarının başında gelir. Türkiye su kaynakları bakımından dünyada çok önemli bir yere sahiptir. Bunun yanında su ihtiyacı giderek büyümektedir, plansız su temini ve kullanımının doğuracağı çevresel sorunlara karşı su kaynaklarımızın ekolojik bakımından korunması ve biyoçeşitliliğinin sürdürülmesi gerekmektedir.

Küçükçekmece Lagün ve Havzası taşıdığı özelliklerden ötürü hem ulusal hem de uluslararası öneme sahiptir. Bu çalışmadaki kullanılan sediment örneklerinin Küçükçekmece Lagünü’nden temin edilmesinin başlıca nedenleri aşağıda sıralanan özelliklerinden dolayıdır.

“Genel olarak incelendiğinde Küçükçekmece Lagün ve Havzası

- İçme ve kullanma suyu temin edilen ve edilecek olan yüzeysel su kaynağı,
- Uluslar arası öneme sahip sulak alan (potansiyel RAMSAR alanı),
- Önemli sayıda su kuşu için barınak,
- Küresel olarak tehdit altındaki türleri barındıran bölge (Bern sözleşmesi ile korunması gereken tür için barınak),
- Endemik tür bakımından zengin alan (1998 yılına göre 18 çeşit),

- Ekonomik açıdan önemli balık türlerini barındıran bölge,
- Dünyada denizle bağlantısı olan nadir lagün Lagünü

olma özelliği bakımından büyük öneme sahiptir” (Akyapı, 2005).

Küçükçekmece Lagün ve Havzası, sahip olduğu bu nadir özelliklerine karşın gerektiği kadar korunamamaktadır. Her yıl daha fazla kirlilik yüküne maruz kalmaktadır.

“Lagünün kirletici kaynaklarını kısaca sıralamak gerekirse;

- Lagüne doğrudan ve dolaylı olarak yapılan kaçak evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları ve İSKİ atıksu kolektörlerinin tamamlanamaması
- Lagünü besleyen derelerden kaynaklanan kirlilikler
- Lagün etrafına kaçak olarak dökülen hafriyat ve diğer katı atıklar
- Lagünün havadaki kirletici emisyonlarından kirlenmesi
- Lagüne yapılan yoğun evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları sonucunda, lagünün insan sağlığını tehdit eder duruma gelmesi

olarak sıralayabiliriz” (Oktar, 2004).

Deneysel çalışmalarımızın sonuçlarında da görülmektedir ki Küçükçekmece Lagün sedimenti maruz kaldığı yoğun kirlilikten ötürü, özellikle de besin zincirine girdiği takdirde ciddi sorunlara neden olan çeşitli metal türlerini bünyesinde bulundurmaktadır. Bu metallerin sedimentte depolanma şekilleri ve aldıkları jeokimyasal formlar çevresel etkisi bakımından da risk taşıdığı tespit edilmiştir. Bu nedenden ötürü de Küçükçekmece Lagün ve Havzası için dikkatle tasarlanmış Çevre Yönetim Modeli geliştirilmeli ve bu değerli lagün korunmalıdır.

2.2. Küçükçekmece Lagün ve Havzasının Özellikleri

2.2.1. Nüfusu

“Küçükçekmece Kasabası 19.yy'da Çatalca'ya bağlı bir köy statüsündeydi.1908'de aynı statü ile Bakırköy'e (Makriköy) bağlanan Küçükçekmece, Cumhuriyet'in ilk döneminde de bu konumunu korudu. 1935'de 707 olan nüfusu 1941'de 780'e çıktı. 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 roller oynadı. Daha sonra gelişimini büyük bir hızla sürdüren Küçükçekmece'nin nüfusu 1970'de 43385'e ve 1980'de 81503'e ulaştı.1924 ve 1935'de Yunanistan göçmenleri, 1954'de ise Yugoslavya ve Bulgaristan'dan gelen göçmenler Küçükçekmece Kasabasına yerleştirildi. Küçükçekmece'nin nüfusu 1990'da 112264'e yükselmiştir. Küçükçekmece, Bakırköy gibi gelişme ve büyüme işlevini genel olarak tamamlamış, arazi değerleri mutlak değer olarak yükselmekle birlikte rant seviyeleri düşmekte olan bir kesimdir. Değişim ve dönüşüm söz konusu olmadığı için kentsel arazi değerlerinde önemli bir değişiklik gerçekleşmemektedir” (Tunçer,1999).

Çizelge 2.1. Küçükçekmece İlçesi Nüfus Sayımları (Aytaç ve Taner, 2004)

Sayım Yılı	1935	1941	1970	1980	1990	1997	2000
Nüfus	707	780	43385	81.503	112.264	460 388	589 134

2.2.2. Geçim Kaynakları

Bölge halkı geçimini tarım, hayvancılık ve balıkçılık ile sürdürmektedir. Sanayinin bölgeye taşınması sonrasında lagünde artan kirlilik sonucu özellikle balıkçılık faaliyetleri olumsuz yönde etkilenmiştir. Bununla beraber sanayi ve fabrikalar bölge halkı için bir diğer geçim kaynağı haline gelmiştir.

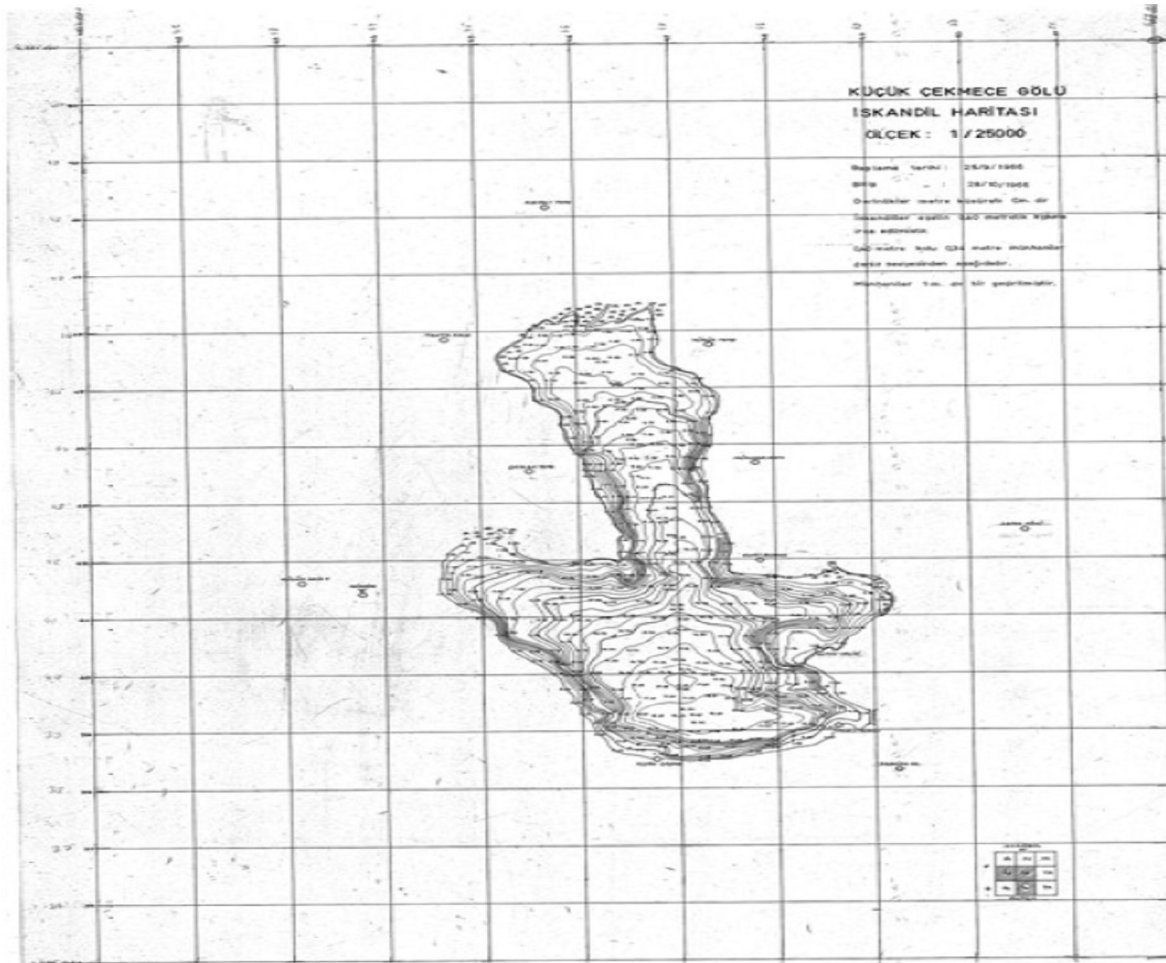
2.2.3. Şehirleşme

“Küçükçekmece ilçesi içerisinde 26 mahalle bulunmaktadır. Bu mahallelerde 46bin civarında bina ve 2300 dolaylarında cadde-sokak mevcuttur. Bölgedeki su şebekesinin toplam uzunluğu 63km’dir . Kaçak yapılaşma ilçede yaygındır. Ayrıca toplu konutlar da ilçe yerleşiminde önemli bir yer tutmaktadır” (Aytaç ve Taner, 2004).

2.2.4. Coğrafi Konum ve Topoğrafik Yapı

“Küçükçekmece Lagünü Türkiye’nin kuzeybatısında, coğrafi olarak 41° 00’ kuzey enlemi ile 28° 45’ doğu boylamı koordinatlarında bulunur. İstanbul’un Avrupa yakasında şehir merkezine 15 km uzaklıkta bulunan lagünün kuzeyinden TEM, güneyinden D-100 otoyolları geçmektedir. Lagünün genel çevresinde kuzey kısmından güneyde Marmara Denizi’ne doğru alçalan arazi, batı kısmında batıdan doğuya, doğuda ise doğudan batıya doğru alçalma gösterir.” (Şenduran, 2007)

Kuzey kısmında Sazlıdere drenaj havzası, doğu ve batı kısımlarında sırasıyla Menekşedere ve Ispartakule drenaj havzalarıyla çevrili olan lagünün güneydoğu köşesinde ise Marmara Denizi bağlantısı konumlanmıştır (Şekil 2.1.) Üç akarsuyun da taşıdığı malzeme nedeniyle lagüne giriş kısımlarında nispeten sığ bölgeler meydana gelmiştir. Devlet Su İşleri(DSİ) arşivlerinden elde edilen topoğrafik harita incelendiğinde (Şekil 2.2.) lagünün en derin kısmının beklenmedik biçimde deniz bağlantısına yakın güney kısımda olduğu, orta kısmın nispeten derin ancak kuzeyde Sazlıdere etkisinde olan kısmın daha sığ ve düşük taban eğimli bir yapıda olduğu gözlenmektedir. Lagünün taban topoğrafyasını gösteren mevcut batimetrik haritaların en günceli Devlet Su İşleri tarafından 1985 yılında üretilmiştir ve gelecekte bu lagüne dair yapılması planlanan hidrodinamik ve su kalitesi modelleme çalışmaları için güncellenmesi yerinde olacaktır”(Şenduran, 2007)



Şekil 2.2 Küçükçekmece Lagünü taban topoğrafyası, 1966. (Şenduran, 2007)

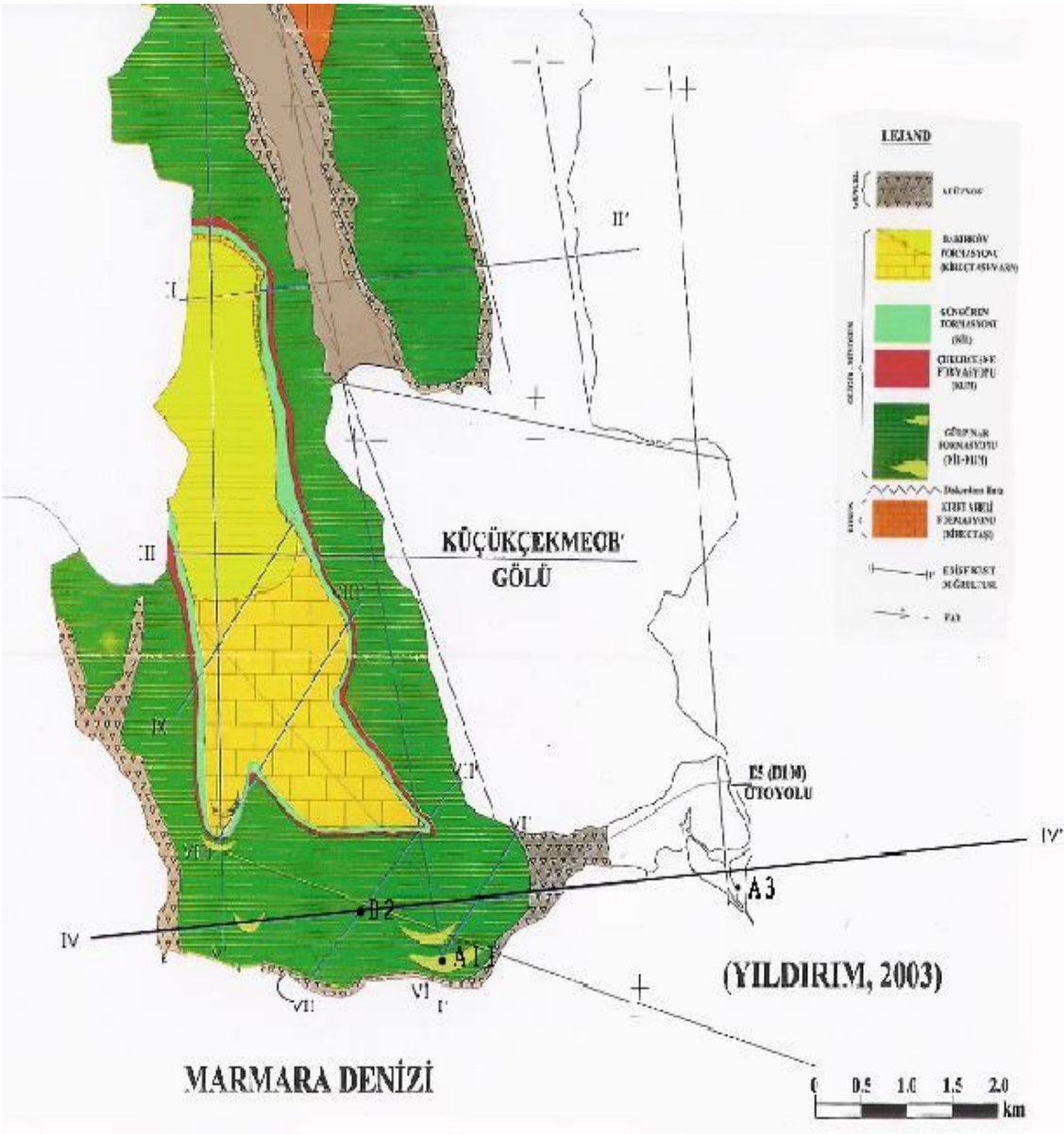
2.2.5. Jeomorfolojik Yapı

“Bölgenin genel jeomorfolojik özellikleri Duman vd.’ne (Duman ve ark. 2005) göre akarsu ve denizsel süreçlerce şekillenmiştir. Ayrıca tipik bir şekilde akarsu taşkın havzalarındaki çökellerin temel olarak kum, ince kum, silt ve kilden oluştuğu ve Küçükçekmece kıyı kordonunun çökellerinde de yarı yuvarlanmış çakıl, kavrık, kum, silt ve kil muhtevası bulunduğu yine kendileri tarafından öne sürülmüştür. Bunlara ek olarak Marmara denizi kıyı çizgisi boyunca görülen plaj çökellerinin ise iyi boylanmış ince kum, kum ve kavrık içerikli olduğunu da belirtmektedirler” (Şenduran, 2007).

“Küçükçekmece Lagünü yüksekliği deniz seviyesi ile +100 m kotu arasında değişen kuzey – güney doğrultusunda uzanan iki yayvan sırtın arasında bulunmaktadır. Bu sırtların üst kotlarında yatay veya yataya yakın düzlüklere rastlanmakta, lagüne bakan batıya ve doğuya eğimli yamaçlarda ise %20 daha yüksek eğimlere ulaşılmaktadır. Yüksek eğimli yamaçların bitip alüvyal çökellerin egemen olmaya başladığı alt kotlar deniz seviyesine yakın bulunan düzlük alanları meydana getirmektedir. Çalışma alanı ve çevresi genel olarak güneyde Marmara denizine doğru giderek düşük açılarla alçalan bir topografyada yer almaktadır. Yamaçların bitip alüvyal düzlüklerin başladığı düşük kotlarda kuzey – güney doğrultuda uzanan düşey atımlı fay hatlarının da bugünkü morfolojik yapının şekillenmesinde etken olduğu anlaşılmaktadır” (Adatepe ve Yıldırım, 2004).

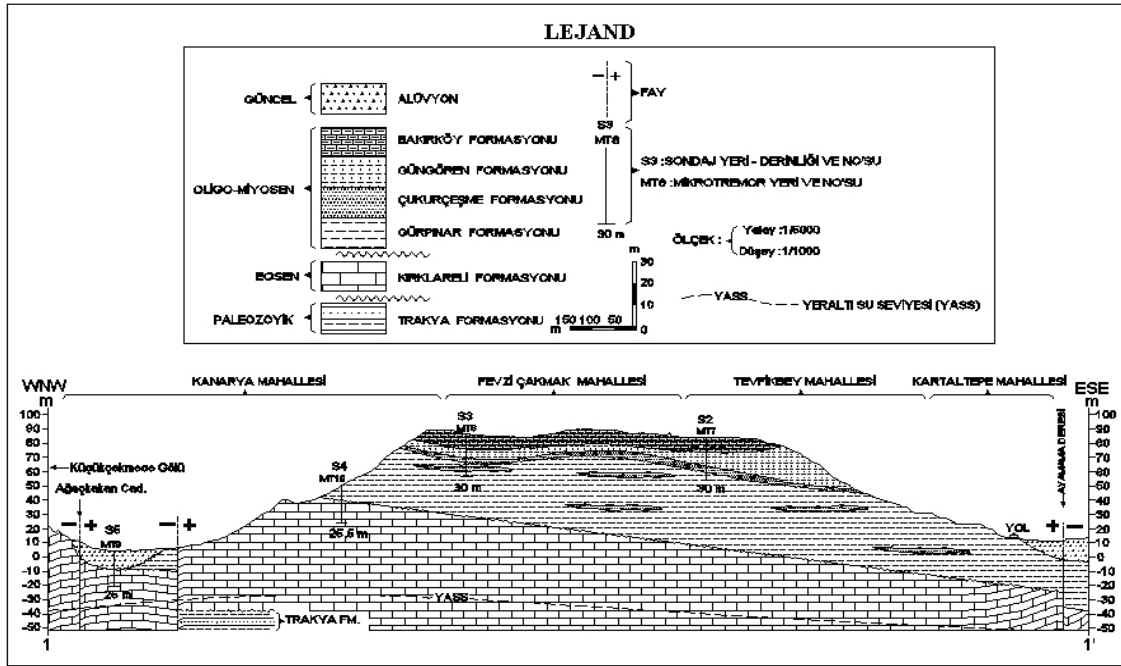
2.2.6. Jeolojik Yapı

“Bölgedeki jeolojik elemanlar üç ana grup altında toplanabilirler. Yaşlıdan gence doğru: Paleozoik – Mesozoik alt katmanları, Tersiyer birimleri ve yakın zaman çökelleri (Duman ve ark. 2005). Küçükçekmece lagün havzası ile lagüne akan dereler ve çevre bölge dikkate alındığında yörede görünür tabanda Paleozoik yaşlı Trakya formasyonunun grovak (kumtaşı-silt taşı) ve kil taşı ardalanmasından oluşan litolojiler bulunmaktadır. Üst Oligosen’den Üst Miyosen’e kadar kesiksiz çökelen Gürpınar, Çukurçeşme ve Güngören formasyonları kumlu – killi litolojilerden, en üst seviyede bulunan Bakırköy formasyonu ise genellikle zayıf dayanımlı marn – kireçtaşı ve kil ardalanmalarından oluşmaktadır (Şekil 2.3., 2.4. ve 2.5.)” (Şenduran, 2007).



Şekil 2.3. Havzanın batı yakasının jeolojik yapısı (Adatepe ve Yıldırım, 2004)

Güngören formasyonu yüksek plastisiteli, organik içeriği yüksek, bataklık ürünü +killerdir. Suyla teması halinde şişme özelliğine sahiptir. Dane birim hacim ağırlığı $\gamma_s = 2.40 - 2.62 \text{ g/cm}^3$ olarak verilmiştir. Bakırköy formasyonu lagünün batı ve doğusunda tepe düzlüklerinde yüzeylenen beyazımsı krem renkli, boşluklu kil – kum ara katmanlı, killi kireçtaşlarından oluşmaktadır. Dane birim hacim ağırlığı ortalama olarak $\gamma_s = 2.59 \text{ g/cm}^3$, porozitesi $n = \% 5 - 22$ aralığında verilmiştir” (Adatepe, ve Yıldırım, 2004).



Şekil 2.5. Havzanın doğu yakasının zemin kesiti (Adatepe ve Yıldırım, 2004)

2.2.7. Hidrojeolojik Yapı

“Lagün havzasına bakan yamaçlarda farklı karakterlerde kayaç oluşumları yüzeylenmiştir. Buradaki litolojilerin geçirimsizlik dereceleri yüksektir ve yeraltı sularının akışı ve lagüne karışımı açısından belirleyici önem taşırlar” (Şenduran, 2007).

“Çevrenin morfolojisi ve yöredeki akifer niteliğine sahip formasyonların sınırlı sayıda olmaları nedeniyle Küçükçekmece Lagünü yamaçları yeraltı suyu açısından oldukça fakirdir. Verimli akiferler marmara denizi ile Küçükçekmece Lagünü arasındaki sahil şeridinde kalınlıkları 30m’ye kadar ulaşabilen alüvyonun kum-çakıl tabakaları ile havzanın tabanındaki Gürpınar formasyonu kum mercekleri ve karstik Kırklareli formasyonu kireç taşlarıdır. Yörenin tabanı ile havzanın kuzeyinde bulunan Trakya formasyonu grovaklar pratik olarak geçirimsizdir ve çatlak suları haricinde yeraltı suyu içermemektedir” (Adatepe ve Yıldırım, 2004).

2.2.8. Fauna ve Florası

Tarihsel arşivlere göre geçmişte Küçükçekmece balık türleri açısından zengin bir ekosistemdi. “1959’da 15000 kg balık yakalandığı kaydedilmiştir. Ekonomik olarak en önemli balık türleri *Esox lucius*, *Scardinius sp.*, *Mugil sp.*, *Angilla sp.*, takım Pleuronectiformes ve *Dicentrarchus sp.*dir. Ancak günümüzde bölge balıkçılarının verdiği bilgilere göre sadece *Cyprinus sp.*, *Esox lucius* ve takım: Siluriformes görülürken Küçükçekmece Lagünü’ndeki balık türleri ve sayıları azalmaktadır” (Gökağaçlı, 2007).

“Buna ilaveten 1998’de yapılmış bir araştırmaya göre bütün endemik türler aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır:

Veronica turrilliana, *V.ovalifolium*, *Verbascum bugulifolium*, *Linum tauricum ssp.*, *Linum hirsutum ssp.*, *Gypsophila glomerata*, *Erysimum degenianum*, *Allium moschatum*, *Hutchinsea petraea*, *Heptaptera triquarenta*, *Onosma proponticum*, *Galanthus nivalis ssp.*, *Crocus biflorus ssp.*, *Cirsium polycephalum*, *Centaurea thracica*, *Ater linosyrum*, *Cephalaria nova sp.*, *Rhaza orientalis*” (Üstün ve Pantis, 2006).

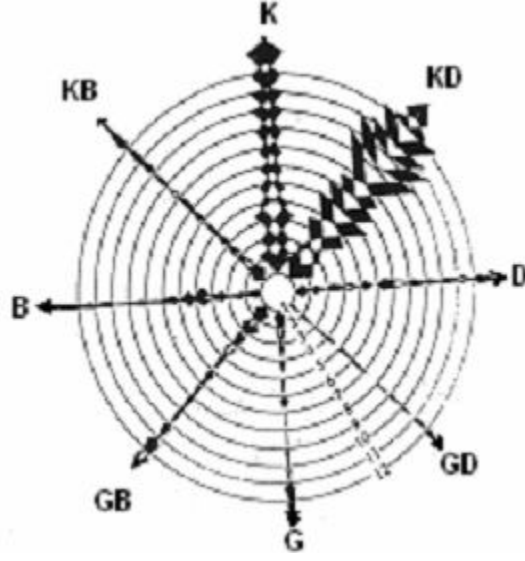
2.2.9. Meteoroloji

“Yağış rejimi Akdeniz ikliminin özelliklerini gösterir. Bölgede yıllık ortalama yağış miktarı 691 mm olup, bu miktarın %70’lik bölümü Ekim-Mart ayları arasında düşmektedir. Yıllık ortalama sıcaklık 13.7 °C’dir. Şubat ayında yılın en düşük sıcaklığı (-8,6 °C) görülürken, Ağustos en yüksek sıcaklığın (35,4 °C) görüldüğü aydır.

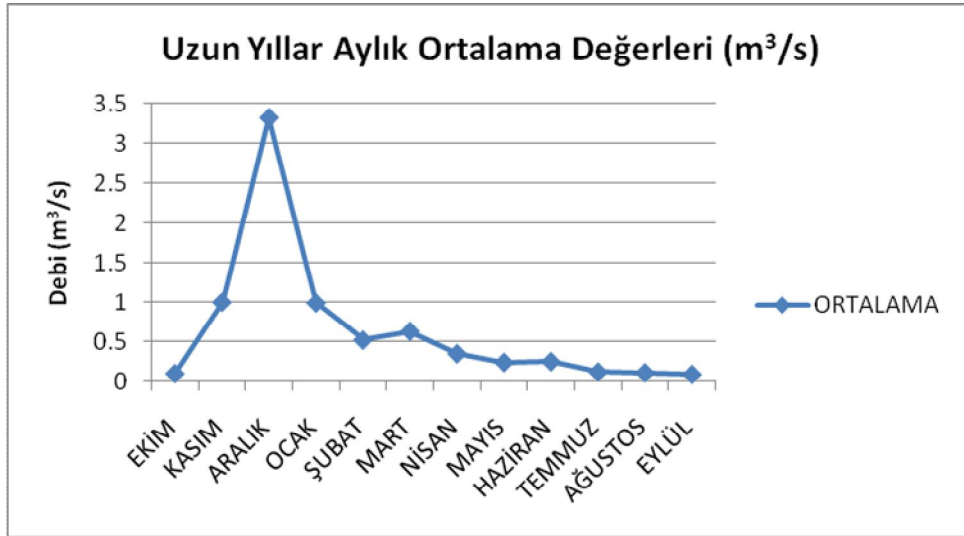
Ortalama nem oranı %77’dir. Yıl içerisinde en düşük değeri %68 iken en yüksek %81 değeri gözlenmiştir. Ortalama yıllık buharlaşma 800 mm’dir. Etkin rüzgar yönleri Kuzey (%16.67), Kuzeydoğu (%45) ve Güneybatı (%16.77) olarak belirlenmiştir, aylık ortalama rüzgar hızları ise 1.8 m/s ve 3.3 m/s arasında değişmektedir. Ayrıca Şekil 2.6’da yine çalışma alanının yakınında bulunan Florya meteoroloji istasyonuna ait rüzgar gülü görülmektedir” (Şenduran, 2007).

2.2.10. Hidrolojik ve Limnolojik Yapı

“Küçükçekmece Lagününün yaklaşık yüzey alanı 15,2 km² ve hacmi 145x10⁶ m³’dür. Lagünü denize bağlayan kanalın uzunluğu yaklaşık 2 km (12), derinliği ise 1.5 m’dir. Lagünü besleyen 3 derenin uzun dönem Devlet Su İşleri (DSİ) tarafından izlenmiş yıllık ortalama debileri Sazlıdere için 0,86 m³/sn, Eşkinöz deresi için 0,24 m³/sn olarak verilirken Nakkaşdere için 0,29 m³/sn olarak rapor edilmiştir. Sazlıdere üzerinde inşaa edilip 1996’da faaliyete geçen Sazlıdere barajı nedeniyle, bu tarihin sonrasındaki DSİ debi ölçümlerinde debinin 0,64 m³/sn’ye düştüğü görülmektedir. Devlet Su İşleri’nden elde edilen Sazlıdere ve Nakkaş deresine ait uzun yıllar ortalama aylık değerleri Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.6 Florya meteoroloji gözlem istasyonuna ait rüzgar gülü (Şenduran, 2007)



Şekil 2.7 Sazlıdere'ye ait 2000 yılından bu yana ölçülen ortalama debi değerleri (Şenduran, 2007)



Şekil 2.8 Nakkaşdere’ye ait 1966’dan bugüne uzun yıllar ortalama debi değerleri (Şenduran, 2007)

Marmara Denizinden Lagün’e giren akım ile alakalı olarak Devlet Su İşleri tarafından yapılan bir ölçüm sonucuna ulaşılamamıştır. Bu konuyla alakalı ODTÜ Mersin Deniz Bilimlerinin yürüttüğü çalışma neticesinde elde edilen debi değerleri aşağıda belirtilmiştir:

Sazlıdere 1,04 m³/s

Ispartakule 0,63 m³/s

Nakkaşdere 0,47 m³/s

Marmara Denizinden Lagün’e su girişi 0,76 m³/sn.

Kışın ve özellikle ilkbaharda iklim şartları nedeniyle artan akarsu debileri taşkınlara neden olur. Buna ek olarak dendritik (dallantılı) Tersiyer çökellerinin bölgede yaygın olarak bulunması ağır yağışlardan sonra akarsularla taşınan malzemenin önemli ölçüde artmasına ve akarsu yataklarının tıkanmasına neden olur (Duman ve ark. 2005) Drenaj alanlarında ise geçirgen ve yarı geçirgen jeolojik birimlerin kesildiği yerlerde yüzey akışlarında belirgin yüksek değerlere rastlanır (Duman ve ark. 2005)”(Şenduran, 2007).

3. KIYI LAGÜNLERİ, SEDİMENTLER, METALLER ve ORGANİK MADDE

Bu bölümde, Küçükçekmece kıyı lagünü sedimenti özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için genel olarak kıyı lagünleri ve sedimentlerin genel özelliklerinden bahsedilmiştir. Bunun yanında, çalışmada kirlilik matrisi incelenen kirleticiler metaller ve organik maddeler olması nedeniyle bu kirletici kaynakları hakkında da genel bir bilgi sunulmuştur. Buradan yola çıkarak organik madde etkisindeki lagün sedimentlerinde metal kirliliğinin olası ve gerçek çevresel riskleri açıklanmak istenmiştir.

3.1. Genel Özellikleriyle Kıyı Lagünleri ve Sediment

Bu kısımda, Küçükçekmece Lagün sedimenti ve özelliklerini daha iyi açıklayabilmek için kıyı lagünlerinin özellikleri ve sediment yapısına etki eden faktörler genel olarak anlatılmıştır.

3.1.1. Kıyı Lagünleri

Kıyı lagünleri özellikle biyolojik zenginlikleri bakımından önemli su havzalarıdır. Genel olarak deniz gibi daha büyük su kütleleriyle bağlantılı olup akarsu gibi tatlı su kaynaklarıyla beslenmektedirler. Bağlantı bölgesinde akıntı mevsimsel olarak, tatlı su kaynaklarının azalıp çoğalmasına ve denizdeki dalga koşullarına bağlı olmak koşulu ile her iki yönde de olabilmektedir. Tatlı su girişi yüksek olduğu takdirde lagünden denize doğru bir akıntı oluşur, lagüne giriş yapan tatlı su miktarı yüksek olduğu takdirde tuzluluk miktarında ani düşüş ve değişimler olur bu da bölgedeki deniz bitki ve canlılarının gelişimine engel olur, tersi durumda denizden gelen su miktarı yüksekse bölgedeki sucül ortam şartları deniz bitki ve canlılarının gelişimine olanak tanır.

Lagünü etkileyen bu gibi etkenler nedeniyle sistemde oluşan deniz-tatlı su, su-sediment gibi sınırlar kıyı lagünlerini biyolojik olarak zengin kılmaktadır. Şenduran'ın (2007) çalışmasındaki Wetzel (1983) tanımına göre kıyı lagünlerinin oluşumu şu şekilde izah edilmektedir: “Genel olarak bir denizin veya büyük bir lagünün kıyı çizgisi boyunca girintili oluşumlar varsa, bunların önünde bir set oluşarak bir kıyı lagünü meydana gelme potansiyeli mevcuttur.

Kıyı boyu akıntılarıyla taşınan sediment karşılaştığı koy veya girintinin ağzında depolanmaya başlar ve zamanla bir kıyı oku meydana gelir. Genellikle bu kıyı oku kıyı lagününün oluşumunu tamamlayacak şekilde kapanır. Deniz kıyısında oluşan lagünler genelde eski haliçlerin ağız kısmında bir set oluşumu nedeniyle meydana gelir. Bazı durumlarda oluşan set dinamik bir yapıya sahip olup tatlı – tuzlu su girişimine imkan sağlayabilirken bazen de bu iki taraflı su girişimi gelgitler ve nehir deşarjları sayesinde ortaya çıkarak lagün içerisinde değişken tatlı su – tuzlu su oranları yaratırlar”.

3.1.1.1 Lagün Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Morfolojik Etkenler;

- Limanların yapılması, yapay kanalların açılması gibi lagün ve kanallarda inşa edilen yapılar,
- Arazi ıslahı,
- Evsel, tarımsal ve endüstriyel atık deşarjları,
- Dibin taranması,
- Kum elde etmek için tarama sonucu sediment yapısını bozma ve sediment kaybı,
- Erozyon,

sonucunda bir çok morfolojik değişim gözlenmektedir. “Doğal kanallar alüvyonlarla dolarken sığ bölgelerde de önemli erozyon etkileri gözlenir. Bunun sonucunda bataklıklar ve sığ bölgeler yok olmakta, kanallar dolmaktadır” (Kırdağlı, 1999). Ekolojik sistemi etkileyen bu değişimler sistemdeki bir çok canlı türünün ortadan kalkarak ekolojik dengenin bozulmasına neden olur.

Gel-Git Etkisi; Gel-Git etkisi lagün sisteminde su seviyesinin ve tuzluluğun değişimine sebep olur. Su seviyesindeki azalma ve tuzluluk seviyesindeki değişimler lagünlerdeki bataklık ve sazlık oluşumu etkileyen faktörlerdir. Sazlık ve bataklık varlığı sistemde erozyon oluşumunu etkileyen unsurlardır. “Bunlar sudaki katı madde yapısında da etkin olur ve killi malzemeyi tutar. Böylelikle lagünde çeşitli yerlerde adacıklar meydana gelir. Sazlık alanların büyümesi

tatlı su bölgesinin küçülmesine neden olmaktadır. Buna karşılık bitki örtüsünün ortadan kalkması ise lagün sahillerindeki erozyonun artmasına sebep olur” (Kırdağlı, 1999).

Buna göre;

- Gel-git akımının lagüne girmesi durumunda sistemin tuzluluğunda bir artış olur, gelgit etkisinin zayıf olması halinde lagün ağzına yakın kumsal kesimde su seviyesi azalabilir ve bataklıklara dönüşerek sazlıklar oluşabilir.
- Lagün ağzından uzaktaki tuzlu su bölgesinde gel-git etkisi daha azdır ve sazlık oluşumu gözlenmez. “Bu geçiş bölgesindeki lagün kıyıları oldukça dar bir bataklık örtüsüyle sınırlanmıştır” (Kırdağlı, 1999).
- Akarsu ağzına doğru sudaki tuzluluk miktarı gittikçe azalır. Buralarda sazlık bölgeler bulunur.

Rüzgar ve Akıntı Etkileri; Rüzgarın esme yönüne ve şiddetine göre lagünde bir uçtan diğerine akım meydana gelir, dalga ve akıntının özelliğine göre lagün içinde katı madde hareketi oluşur. “Katı madde hareketi aynı zamanda lagündeki bitki örtüsünden de etkilenmektedir” (Kırdağlı, 1999).

Buharlaşma Etkisi; Yağmurlu sezon boyunca sistemdeki tuzluluk iyice azalmışken, yaz aylarındaki buharlaşmanın yoğun oluşu ve beraberinde kanal suyu veya akarsu kaynaklarının iyice zayıflaması sonucu rüzgar ve akıntının yardımıyla denizden lagüne su girişi olur ve bunun sonucunda sistemde tuzluluk artışı meydana gelir. “Tuzluluğun artması neticesinde lagün ve çevresindeki doğal yaşamda yeni oluşumlar ortaya çıkar. Yeni ortama elverişli bitki türleri görülür. Buharlaşma etkisinin azalması ve tuzluluğun tekrar eski seviyesine dönmesiyle birlikte ekolojik denge tekrar oluşur” (Kırdağlı, 1999).

Tabakalaşma mekanizmasının Etkileri; “Tabakalaşma sıcaklık, çözülmüş katı maddeler (özellikle tuzluluk) ve askıda katı maddeler nedeniyle meydana gelen sudaki yoğunluk farklılaşmasından ötürüdür ve dikey karışım, hız profilleri ve taşınım açısından kritik önem taşıyabilir”(Şenduran, 2007).

Sedimentasyon Etkisi; Sediment özellikle bentik yaşamın sürekliliği için önem taşımaktadır. Sistemde meydana gelen tüm değişimler sediment konsantrasyonunu ve özelliklerini etkilemektedir. Sedimentteki herhangi bir olumsuz durum ise ekolojik dengeyi bozmaktadır.

Lagünlerde Kirlilik Etkisi; Lagün çevresinde hızla gelişen yerleşim bölgeleri beraberinde çevre sorunlarını da ortaya çıkarmaktadır. Kentsel, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler lagün morfolojisini bozarak lagünün doğal arıtma kapasitesi düşürmekte ve ekolojik dengeyi bozmaktadır. “Lagünler genellikle sıg su kütlesine sahip olduğundan güneş ışığı tabana rahatça ulaşmakta ve böylelikle su sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır. Bu da kimyasal reaksiyonları hızlandırır. Hızlı yosun üremesi ile suyun ötrefikasyonu, aşırı oksijen doygunluğuna daha sonra bitkilerin ölmelerine bağlı olarak çözünmüş oksijen miktarında hızlı bir düşüşe neden olur. Organik maddelerin çürümesi daha zorlaşır ve lagünün arıtma kapasitesi azalır. Kuvvetli rüzgar ve yağmur ile birlikte tabana çökelmiş atık malzeme hareket eder, askı malzemesi haline gelir, suyun berraklığı azalır, güneş ışığı aşağı tabakalara ulaşmaz. Bu fotosentez olayına engel olur. Bulanıklıkla birlikte zehirli gazların da ortaya çıkmasına sebep olur. Bu durum lagünün ekolojik dengesinin aniden bozulmasına ve kitlesel balık ölümlerine neden olur” (Kırdağlı, 1999).

3.1.2. Genel Özellikleriyle Sediment

Sediment, nehir, koy, haliç, Lagün ve deniz gibi su ekosistemlerinin tabanında yer alan yeryüzü katmanıdır. Yeryüzündeki bir çok alan gibi bu su ekosistemlerin tabanındaki sediment de tortul kayalardan meydana gelmiştir. Sediment yapısındaki çeşitliliği etkileyen bir çok etmen vardır. Bunların başında su ve rüzgar gelmektedir. Su ve rüzgar sediment taşınımı dolayısıyla sedimenti oluşturan yapıdaki çeşitliliğin nedenidir. Sediment, organik madde ile karışık halde olan kil, silt ve kumu içeren çok ince, orta ve kaba daneli minerallerin karışımından oluşur (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Sedimenti Oluşturan Mineral Yapının Dane Çapına Göre Sınıflandırılması
(Okumuş, 2007)

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	

Sedimentler sucul canlılar için önemli olduğu kadar sistemdeki kimyasallar, biyolojik ve kirlilik oluşturan maddeler için bir depo görevi görmesi nedeniyle önemlidir. Özellikle lagüne yakın yerler ve bataklıklar, lagünü besleyen akarsular yoluyla taşınmış ve denizden yayılmış tanecikler ile kirleticilerden dolayı yoğun olarak kirlenmektedir. “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 kirleticiler transferi, su-sediment ara fazında gerçekleşir. Organik maddelerin çözünürlükleri nispeten düşüktür, bu açıdan organik madde eğilimli canlıların tercihi olan kirleticilerin tasınımları önem kazanmaktadır. Kirleticilerin bir kısmı mikro gözenekler içeren boşluk suyunda birikmektedir, böylelikle sediment üzerindeki canlılara transferi kolaylaşmaktadır” (Manahan, 1994).

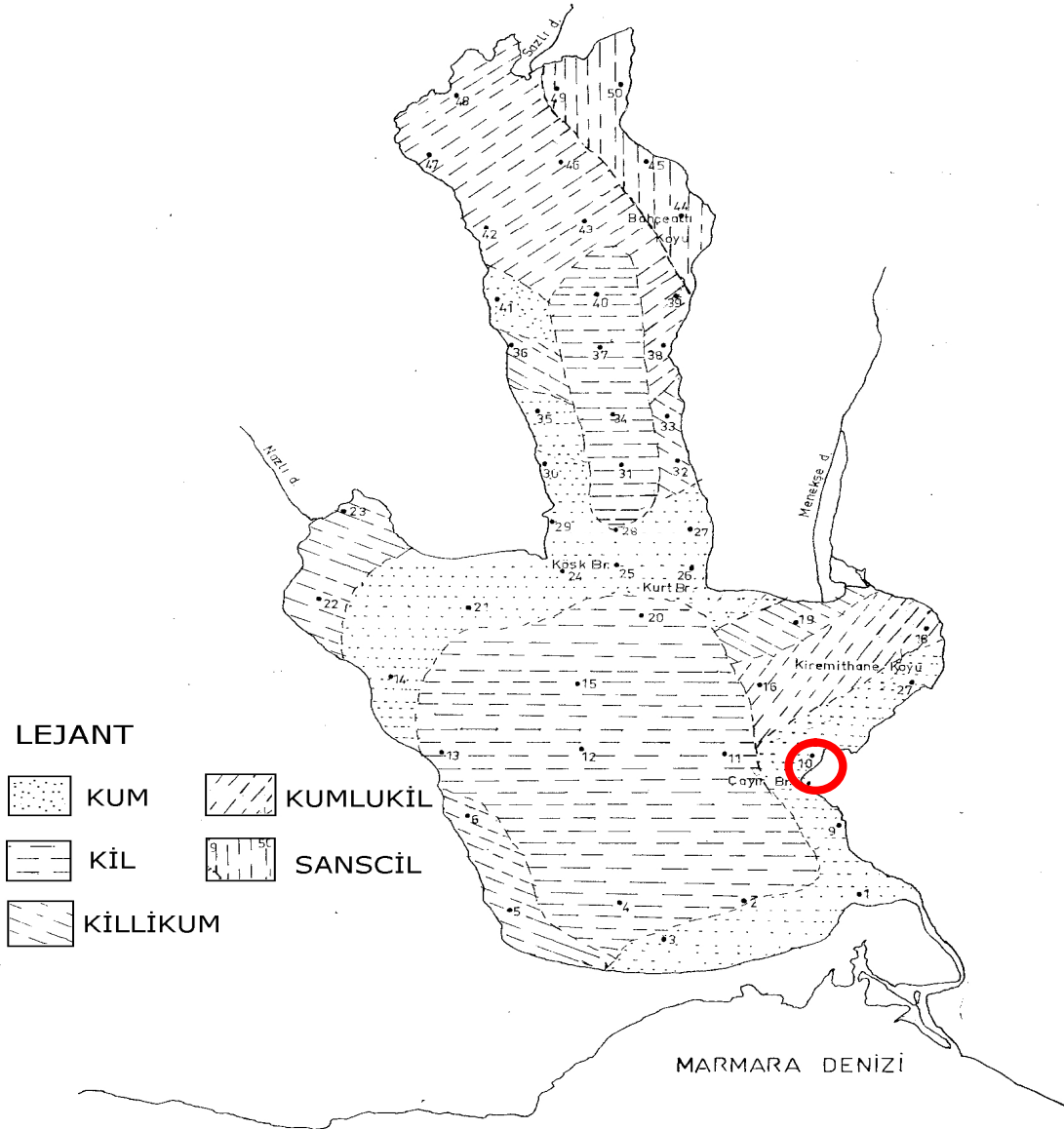
Sedimentin boyutu ve yapısı adsorbsiyon kapasitesinin artması için çok önemlidir. Yüzey durumu, iyon değişimi ve yüzeydeki çökeltilerin etkisiyle sedimentin organik maddesinin yüksek kation değiştirme miktarı metal tutunma yeteneğini artırır.

Sedimentlerin en önemli özelliklerinden biri, etrafını çevreleyen su kütlesi içerisindeki katyonları değiştirme kabiliyetidir, pH ve tuzluluğa duyarlıdır. Ayrıca, yüksek katyon değiştirme kapasitesi sediment yapıdaki organik maddenin ve katyon varlığının bir göstergesidir. Sediment ve askıdaki katı maddeler, bakır ve demir gibi metal iyonları için önemli bir depo görevini görmektedirler. Bu metaller katyon değiştiren organik içerikli sedimente tutunabilmekte, demir/mangan oksitlerle bağ yapabilmektedir. Sedimentte Değişken (Exchangeable), Fe/Mn Oksitlerine bağlı metal fraksiyonlarının görülmesi sedimentin bu özelliğinden de kaynaklanabilmektedir.

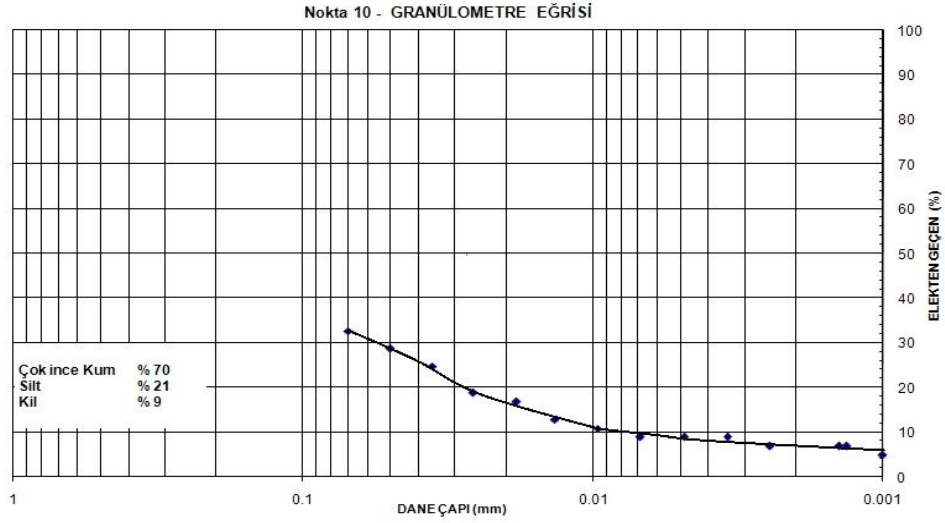
3.1.2.1. Küçükçekmece Lagünü Sediment Dağılımı

Küçükçekmece Lagünü'nün 10 no'lu istasyonundan alınan sedimentin özellikleri, Şenduran'ın (2007) çalışmasında verilmiş olan Küçükçekmece Lagünü Litofasiyes haritası (Şekil 3.1) ve 10 no'lu istasyondan alınan sediment numunesine ait dane çap dağılımını gösteren granulmetre eğrisi (Şekil 3.2) ile açıklamak gerekirse; 10 nolu istasyondan temin edilen sediment kumlu bölge içerisinde kalmakta (Şekil 3.1) ve dane boyutu bakımından (Şekil 3.2) siltli kum olarak tanımlanmaktadır.

10 no'lu istasyondaki sedimentin kumlu bir yapıda oluşu deniz bağlantısına çok yakın olması nedeniyle lagün-deniz sınırları arasındaki taşınımından kaynaklanan sediment özelliklerindeki değişimin sonucudur. Akıntı, rüzgar, gel-git gibi etmenler sonucu hem denizden lagüne giren akımlarla hem de bağlantı kanalına giren akımlarla meydana gelen taşınımlar olabilmektedir. Ayrıca bu bölge, evsel atıksu deşarjları nedeniyle organik madde kirliliği etkisinde kalmaktadır. Bu da siltli kum olarak analiz edilen sedimentin organik madde kirliliğinin etkisi altında kaldığını göstermektedir.



Şekil 3.1 Küçükçekmece Lagünü litofasiyes haritası (Şenduran, 2007)



Şekil 3.2 10 no’lu numuneye ait dane çapı dağılımı (Şenduran, 2007)

3.2. Sedimentteki Kirleticiler ve Etkileri

3.2.1 Metaller

Metaller gelişen sanayi ve teknoloji ile birlikte dünya genelinde en yoğun kullanılan elementlerdendir. Bu yoğun kullanım sonucu sulak alanlara yoğun bir metal girdisi olmaktadır. Sulak alanları tehdit eden bu kirlilik hızla büyümekte ve küresel bir tehdit halini almıştır. Küçükçekmece Lagünü bünyesinde bir çok metali biriktirmektedir. En fazla tespit edilen metallerden ikisi ise demir ve bakır metalleridir. Bu tez çalışmasında Küçükçekmece Lagünü’nün deniz bağlantısına yakın olan 10 no’lu istasyondan alınan sediment numunelerinde evsel atıksu deşarjı etkisi altında iken demir ve bakır metallerinin oluşturduğu jeokimyasal fazlar tespit edilmiş ve çevresel etkileri hakkında bilgi verilmiştir. Bu kısımda da genel olarak metaller ve demir ile bakır metallerinin genel özellikleri anlatılmıştır.

“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 metaller olarak isimlendirilirler.

Bir elementin metal olarak tanımlanabilmesi için;

- Elektriği iletmesi,
- Termal iletkenliğinin yüksek olması,
- Genleşebilme ve uzama karakteristiğine sahip olması,

gerekmektedir (Akinbiyi, 2000)”.

Metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaz ve yok edilemezler. Tüm canlılar yaşamlarını sürdürebilmek için Fe, Cu, Zn, Cd, Co, Mn, Cr, Mo, V, Se, Ni ve Sn gibi metallere ihtiyaç duyarlar.

“Biyolojik anlamda metaller 3 gruba ayrılır (Clark, 1992):

1. Esas elementler (Hafif metaller): Sıvı ortamlarda hareketli katyonlar olarak taşınırlar. Sodyum, potasyum, kalsiyum vb.

2. Yan elementler (Geçiş elementleri): Düşük konsantrasyonlarda insan yaşamı için gerekli olan fakat yüksek konsantrasyonlarda toksin etki gösteren elementlerdir. Demir, bakır, kobalt, mangan vb. “Bunlar biyokimyasal olayların tam olarak yürütülebilmesi için temel elementlerdir (Oehlenschläger, 2000)”.

3. İz elementler (Metalloitler): Metabolik aktivite için genelde gerekli olmayan fakat oldukça düşük konsantrasyonlarda hücrede toksin etki yapan elementlerdir. Civa, kurşun, kalay, selenyum, arsenik vb. Bunların herhangi bir biyolojik fonksiyonu belirlenemediği gibi su ortamında belirli limitlerin dışına çıktığında toksik etki yapıp organizmaların canlılığına son veren maddelerdir (Oehlenschläger, 2000)” (Tuncay, 2007).

“Deniz besinleri, sucul yaşamın bir sonucu olarak her zaman belirli miktarlarda metal içermektedirler. Birçok iz element, besin zincirinin ilk basamağında (deniz suyu, fitoplankton) en yüksek konsantrasyona yükselebilmektedir. Zooplanktonda, sadece Cd, Cu ve Zn konsantrasyonları artmaktadır. Planktonla beslenen balıklar ve kabuklular diğerlerine göre daha fazla miktarlarda Cu ve Zn içerirler. Cd, Cu ve Zn konsantrasyonları besin zinciri boyunca artar ve kabuklularda maksimum seviyeye ulaşır ve daha sonra balıklarda düşer (Lall, 1995)” (Küçükgülmez, 2005).

Metaller insan bünyesine, küçük bir miktara kadar gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girer. “Metaller organik moleküller ve daha çok proteinlerle birleşerek metal-protein komplekslerini oluştururlar. Örneğin; Hemoglobin ve hemosiyanin gibi oksijen taşıyıcıları metaloproteinler olup Fe ve Cu içerirler. Bunun yanında metaller birçok enzimin yapısında da bulunurlar” (Tuncay, 2007).

İz elementler gibi bazı metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için gereklidirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda toksin olabilirler. “Örneğin kontamine olmuş içme suyundan (örneğin kurşun borular), emisyon kaynaklarına yakın ortam hava konsantrasyonunun yüksek olmasından veya gıda zinciri yoluyla metal zehirlenmesi oluşabilmektedir”(9). Bunun yanında metaller biyobirikme eğilimli oldukları içinde tehlike yaratmaktadırlar. Metallerin tutundukları bileşikler herhangi bir zamanda canlı yapısında birikebilir üstelik onların vücuda alınmaları ve depolanması metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır.

Metallerin olumsuz etkilerini azaltmak amacıyla alıcı ortamlara verilmeden önce etkilerinin azaltılması gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli yasalar oluşturulmuştur. Çevre Kanunu Madde 8’e bağlı olarak uygulanan Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’nce arıtma tesislerine ve derin deşarja gönderilecek atıksuların içermesi gereken maksimum metal konsantrasyonları Çizelge 3.2.’de verilmektedir.

Çizelge 3.2. 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

İnsani tüketim amaçlı sularda tehlike oluşturmayan maksimum metal konsantrasyonları ise Çizelge 3.3’de verilmiştir. Buna göre içme suyu amacıyla kullanılan sulardaki metal konsantrasyonları çizelgede verilen bu değerleri aşmamalıdır.

Çizelge 3.3. İçme Sularında Müsaade Edilen Maksimum Metal Konsantrasyonları

	WHO (Eroğlu, 1999)	EPA (5)	TS266 (TSE,2005)
Arsenik (mg/L)	0,05	0,05	0,05
Bakır (mg/L)	0,05	-	1,50
Baryum (mg/L)	1,00	1,00	-
Civa (mg/L)	-	0,002	-
Çinko (mg/L)	5,00	-	15,0
Demir (mg/L)	-	0,3	0,2
Gümüş (mg/L)	-	0,05	0,05
Kadmiyum (mg/L)	0,01	0,01	0,005
Krom (mg/L)	0,05	0,05	0,05
Kurşun (mg/L)	0,10	0,05	0,05
Selenyum (mg/L)	0,01	0,01	0,01

3.2.1.1 Bakır

Periyodik tabloda 1B Grubu metalleri arasında yer alır. Diğer metallerin aksine doğada serbest halde de bulunur. Bakır, diğer 1B grubu metalleri gibi doğada en az bulunan metallere dendir. Bakır mineralleri, serbest bakır, sülfürlü filizler (halkosit, Cu_2S ; halkopirit, CuFeS_2 ; bornit, Cu_3FeS_3) ve oksitli filizler (mahalit, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$; azurit, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuCO}_3$; kuprit, Cu_2O) olmak üzere üç grupta toplanır. İnsanlar bakırı yaygın bir şekilde kullanırlar. Örneğin endüstride ve tarımda kullanılır. Bakır üretimi son on yılda çok gelişmiştir ve buna bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır.

Bakırın çevrede bulunması, Cd ve Zn ile kıyaslandığında oldukça azdır. Bakır insanlar için düşük konsantrasyonlarda toksin değildir ve insan yaşamı için esansiyel bir elementtir. Besinde bakırın sürekli varlığı bu yüzden gereklidir. Bakır, demir kullanımı için gereklidir ve glikoz metabolizmasını, hemoglobin, bağlayıcı dokular ve fosfolipitlerin sentezini içeren enzimler için bir kofaktör olarak gereklidir (Lall, 1995).

“Bakır; bitki, hayvan ve insanlarda çeşitli proteinlere bağlanması açısından biyolojik yönden önemlidir. Bakır, dokularda bulunan önemli bir metalloenzim bileşeni olup, organizmalarda bağışıklık sisteminin düzenlenmesinde, omuriliğin miyelinleşmesinde, kalp fonksiyonlarında ve doku pigmentasyonunda etkin rol oynamaktadır.

Bakır su organizmaları üzerine toksik etkisi yüksek bir metal olup, bu ortama mavi-yeşil algler gibi istenmeyen vejetasyonun yok edilmesi amacıyla doğrudan bırakılabilmektedir. Küçük canlılar ve balıklar için kuvvetli zehir etkisi yapar.

Birçok alanda kullanılan bakır sülfat (CuSO_4) fazla miktarda vücuda alındığı zaman toksik etki yapmaktadır. İçme suyunda bakır konsantrasyonu litrede 12 mikromolden daha fazla olmamalıdır. Vücuda asırı miktarda giren bakır dokularda birikmektedir.

Bu birikim karaciğerde olduğu zaman siroza, beyinde olduğu zaman hücre tahribatına neden olmaktadır. Bakır birikimi özellikle karaciğer, kornea, böbrek ve beyin dokusunda olmaktadır. İnsanlarda yapılan araştırmalara göre, bakırın vücutta fazla birikimi Wilson hastalığına neden olurken eksikliğinde ise, demir miktarı yeterli olsa bile kansızlığa neden olur” (Tuncay, 2007).

“Balıkta ve aquatik çevrede metal kirliliği olarak toksik etkileri ile ilgili bakır metabolizması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yumuşakçalar kas dokularında ve diğer organlarında, deniz bitkilerine, kabuklulara ve balıklara göre daha yüksek oranda bakır içermektedirler. Fakat bu konsantrasyonlar insan sağlığı için problem yaratmamaktadır. Dokularına oksijeni taşımak için hemosiyaninlerindeki bakırı kullanan kabuklular, decapodlar, gastropadlar ve cephalapodlar yüksek miktarlarda bakır içerirler. Hemosiyaninin fonksiyonu tamamen hemoglobinle aynıdır. Böbrek ve sindirim bölgelerinde bakırı depolayan istiridyeler mükemmel bir bakır kaynağıdır.”

Böbrek metalin en fazla depolandığı yerlerden bir tanesidir. Yine karaciğer diğer dokulara göre daha yüksek miktarlarda bakır depolarlar. Bakırın depolandığı diğer aktif bölgeler, deri, solungaç, böbrek, dalak, yüzme kesesi, kas dokudur. Mevsim, sıcaklık, tuzluluk ve suda Mn ve Fe gibi diğer metallerin varlığı gibi birçok faktör balıkta bakır miktarını etkilemektedir (Lall, 1995)” (Küçükgülmez, 2005)

“Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabilir. Bundan dolayı her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Bakırın absorpsiyonu gereklidir, çünkü bakır insan sağlığı için gerekli olan bir iz elementtir. İnsanların yüksek konsantrasyonlarda bakırı orantılı olarak idare edebilmelerine rağmen, çok fazla bakır önemli sağlık problemlerine yol açabilir. Çoğu bakır bileşiği ya su tortusuna ya da toprak parçacıklarına yerleşip bağlanır. Çözünür bakır bileşikleri insan sağlığı için en büyük tehdidi oluşturmaktadır. Genellikle doğada suda çözünür bakır bileşikleri tarım uygulamalarında kullanımı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Uzun süreli yüksek konsantrasyonlardaki bakıra maruz kalma ile genç ergenlerde zekanın azalması arasında doğru orantı vardır” (8).

Bakırın en sık kullanıldığı yerler; bakır tel yapımında, yüksek frekans hattı yapımında, bileşikler şeker analizinde Fehling’s çözeltisini hazırlanmasında, müzik enstrümanlarının yapımında, renkli cam yapımında, vakum tüpleri, katot ışık tüpleri, mikrodalga fırınlarda, kabartma metal olarak, elektrik endüstrisinde, bakır sülfat tarım zehri olarak ve suların saflaştırılmasında kullanılmaktadır” (7).

3.2.1.2 Demir

Periyodik tabloda VIII. grup elementidir. Kimyasal olarak oldukça aktif bir element olan demir ve önemli demir bileşikleri Demir(II) ve Demir(III) formlarının bileşikleridir(9)". Demir metalinin keşfi tam olarak bilinmemektedir. Gümüşümsü beyaz renkli demir, parlak, genleşebilen ve uzayabilen özelliğe sahip, toprak ve kayalar içinde Fe_2O_3 (demir üç oksit-hematit) ve FeS_2 (pirit) gibi çözünmez demir üç bileşikler halinde, bunun dışında siderit (FeCO_3), limonit ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), magnetit (Fe_3O_4) gibi bileşikler halinde doğada bulunan bir elementtir.

"Doğada diğer metallere göre yüksek oranlarda bulunurken element halinde bulunmaz. Element halindeki demire sadece meteorların yapısında rastlanır. Buna karşın bileşikler doğada bol ve yaygındır. Tabiatla oksit, sülfür ve karbonat bileşikler halinde bulunur.

Doğal olarak toprakta bulunan demir akarsular, nehirler ile deniz ve göllere taşınmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıklarda kirlетici kaynakları oluşturmaktadır. Kimyasal maddelerin temizlenmesi sırasında demir, kanalizasyonlar yoluyla deniz ve göllere taşınarak, sucul ortamda demir birikimlerine neden olmaktadır. Demir sülfatın suda çözünmesi, su içinde birikimlere neden olması açısından önemlidir.

Her türlü demir, teneke, sac parçaları denize atıldığında zamanla demir oksit sekline dönüşmekte ve sedimentleşerek çamur ile birlikte dipte birikmektedir. Zamanla çamur içinde yaşayan bakteriler tarafından oksitlenen demir oksitler, çeşitli oksidasyon kademelerinde parçalanarak değişik organik moleküllere bağlanmaktadır" (Tuncay, 2007).

"Demir canlı organizmaların tüm hücrelerinde mevcuttur ve birçok biyokimyasal reaksiyonda hayati bir rol oynamaktadır. Hemoglobin, myoglobin, cytochromes ve diğer proteinlerde haemin bir bileşeni olarak demir, oksijenin taşınmasında, depolanmasında ve kullanımında esansiyel bir rol oynamaktadır. Genellikle demir, hem demir ve demirli bileşikler olarak inorganik formda hem de organik formda gıdalarda mevcuttur. Haem ve haem olmayan Fe, absorpsiyonun farklı bir mekanizmasına sahiptir ve non-haem demirin biyolojik verimliliği daha düşüktür (Lall, 1995).

Balıkta bulunan demirin formu hakkında çok az bilgi mevcuttur. Şüphesiz önemli miktarı, demir, porphyrin, myoglobin formunda mevcut olacaktır. Birçok deniz balığında yapılan çalışmalarda çok farklı demir içerikleri görülmektedir. Bu da muhtemelen analitik metotlarda farklılıklar ve balık ürünlerine kemik ve metal kontaminasyonundan dolayıdır. Derinin uzaklaştırılması ile balıklarda demir içeriği de azalmaktadır. Kırmızı etli balıklar beyaz etli balıklara göre daha fazla demir içerirler” (Küçükgülmez, 2005)

“Demirin fazlası insanlar için zehirleyicidir, çünkü aşırı miktarda alınan iki değerli demir (ferros demir) vücuttaki peroksitlerle reaksiyona girerek serbest radikaller yapar. İnsan vücudu demirin emilimini çok sıkı kontrol eden bir mekanizmaya sahipse de vücuttan atılmasına ilişkin fizyolojik bir yetisi yoktur”(13). “Bunun sonucunda, alınan aşırı miktardaki demir, sindirim sisteminin tüm bölgelerindeki hücrelere zarar verebilir, halsizlik, iştahsızlık, kilo kaybı, baş ağrısı, mide bulantısı, kusma gibi şikayetler, deride biriken hemosiderin sonucunda oluşan kızıl-kahverengi renk, karaciğerde siroza kadar ilerleyebilen değişiklikler ve kalp kasında depolanan demir nedeniyle çalışmasında problemler ortaya çıkabilmektedir” (Küçükgülmez, 2005). Bu da, uzun süreli organ hasarlarına veya aşırı dozdan ölümlere yol açabilmektedir. “İnsanlarda demir zehirlenmesinin başlangıç değeri; vücut ağırlığının kilogramı başına alınacak 20 miligram demirdir. Kilogram başına 60 miligram demir, öldürücü dozdur”(13).

Fe yetersizliği ise neutrophils’lerin bakteriyel aktivitesini bozabilir ve immünoglobulinlerin sentezini, inhibisyon faktörünün geçişini ve T lenfine ait transformasyonu azaltabilir. Ancak, Fe eksikliğinin bu spesifik immün parametrelerini değiştirmedeğini belirten birçok rapor ile veriler zıt düşmektedir. Buna rağmen vücut dokularında Fe konsantrasyonunun bulaşıcı hastalıkların patojenlerini etkilediği görülmektedir” (Küçükgülmez, 2005).

Demir bileşiklerini sıralarsak; FeF_2 , $\text{FeF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeF_3 , $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeBr_2 , FeBr_3 , FeI_2 , FeI_3 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS , FeSe , FeTe ve Fe_2N ’dir.

Demirin Kullanım Alanları; Çelik sanayinin ana hammaddesi olarak, insan ve hayvan yaşamının en önemli parçası olan hemoglobinin yapısında, Demir oksitleri boya endüstrisinde pigment olarak, Saf halde demir karbon ve diğer metallerle alaşımları halinde, İnşaatlarda beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılır (9).

3.2.2. Genel Özellikleriyle Organik Madde

Sedimentteki metal fraksiyonlaşmasını etkileyen faktörlerden biri de organik maddedir. Sediment yapısındaki organik madde miktarı arttıkça metallerin sedimente adsorbe olma eğilimi artmaktadır. Metallerin organik maddeyle ilişkisi, en az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan Organometalik Kimyası başlığı altında incelenebilir. “Lewis asit-baz tanımına göre; Elektron çifti alabilen maddeler asit, elektron çiftini verebilen maddeler ise bazdır”(11). “Organik kimyada sentezlenen ve Lewis bazı olarak davranabilen her karbon atomu herhangi bir Lewis asidi metal merkeze bağlanarak bir organometalik bileşik oluşturulabilir. Yapı olarak sadece bir metal-karbon bağı yeterli olduğundan sentezlenebilecek bileşik sayısı milyon mertebesini aşar” (8). Bu nedenle metaller besin zincirine kolaylıkla girişim yapabilmektedir.

Buradan yola çıkarak metallerin sediment matrisine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli etmen sediment matrisindeki organik madde varlığıdır diyebiliriz. Yapılan bir çok çalışmada da evsel ve/veya endüstriyel deşarjlarla büyük ölçüde etkilenmiş nehir, lagün gibi su ekosistemlerinde sedimente adsorbe olan metal fraksiyonlarına başta organik madde, pH, katyon değiştirme kapasitesi ve akıntı hızının etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmalar göstermiştir ki; metal kirliliği için organik madde içeriklerinin artışıyla beraber sedimentlerdeki metal adsorpsiyonu artmaktadır, bunun yanında sedimentin organik madde içeriği, katyon değiştirme kapasitesi ve metal konsantrasyonu arasında belirgin şekilde doğru orantı bulunmaktadır. Tüm bu bilgiler ışığında söylenebilir ki; sedimentteki metal fraksiyonlarının varlığı sedimentin yapısındaki organik madde içeriğiyle doğru orantılıdır. Sediment yapısındaki organik madde miktarı arttıkça metallerin sedimente adsorbe olma eğilimi artmaktadır. Bu çalışmada organik madde kaynağı olarak evsel atıksu kullanılmıştır. Bu nedenle aşağıda kısaca evsel nitelikli atıksu ve özellikleri sunulmuştur.

3.2.2.1 Evsel Nitelikli Atıksu ve Özellikleri

Evsel atıksu; konut, okul, otel, günübirlik tesislerden gelen tuvalet, banyo, mutfak, araba yıkama gibi insanların günlük faaliyetlerindeki ihtiyaç ve kullanımları sonucunda oluşan atıksulardır. İklimsel şartlar, insanların yaşam standartları ve kültürel alışkanlıklar atıksu özelliğini önemli ölçüde etkiler. Şehir kanalizasyon şebekesine endüstriyel atıksuların kabulü, mevcut evsel atıksu özelliklerindeki büyük oranda değiştirir. Evsel nitelikli atıksu askıda, kollaidal ve çözünmüş halde organik ve inorganik maddeler içermektedir (Çizelge 3.4 ve 3.5).

Çizelgelerde de görüldüğü gibi, evsel nitelikli atıksular çok büyük oranda karbon, azot, fosfor gibi organik besinlerden ve yüksek konsantrasyonda mikroorganizmalardan oluşmaktadır. Bu özelliklerinden ötürü, evsel nitelikli atıksular özellikle de ham yani arıtılmamış atıksular deşarj edildikleri sucul ekosistemler için başlıca organik yük kaynaklarından biridir. Alıcı ortama verildikleri takdirde içeriklerindeki organik maddeler, metaller gibi ortamda bulunan diğer kirletici maddeler ile reaksiyona girerek daha zararlı bileşikler oluşturabilir yada bu kirleticilerin varolan bileşiklerinin olumsuz etkilerini arttırabilirler.

Bilindiği gibi metaller sucul ekosistemde yaşayan ve sudan faydalanan canlılar için belli konsantrasyonların üstünde bulundukları takdirde tehlike yaratmaktadırlar. Sucul ekosistemde türlü formlarda bulunabilirler, özellikle organik maddeye karşı eğilimleri yüksektir.

Çizelge 3.4 Evsel Atıksu Özellikleri (Öztürk ve ark., 2005)

Madde	Atıklarda bulunan değeri (g/kişi-gün)
BOI ₅	45-54
KOI	1.6-1.9xBOI ₅
Toplam organik karbon	0.6-1.0xBOI ₅
Toplam katı maddeler	170-220
Askıda katı maddeler	70-145
Kum (inorganik, 0.2mm ve yukarısı)	5-15
Madeni yağ	10-30
Alkalinite (kalsiyum karbonat olarak, CaCO ₃)	20-30
Klorür	4-8
Toplam azot	6-12
Organik azot	≈0.4xtoplam N
Serbest amonyak	≈0.6xtoplam N
Nitrit azotu	-
Nitrat azotu	≈0.0-0.5xtoplam N
Toplam fosfor	0.6-4.5
Organik fosfor	≈0.3 x toplam P
İnorganik (ortho-polifosfatlar)	≈0.7 x toplam P
Potasyum (K ₂ O olarak)	2.0-6.0
Askıda bulunan mikroorganizmalar (100 ml atıksu içinde)	
Toplam bakteri	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Koliform	10 ⁹ - 10 ¹⁰
Faecal Streptococci	10 ⁵ -10 ⁶
Salmonella typhosa	10 ¹ -10 ⁴
Protozoa kistleri	10 ³ miktarına kadar
Helminth yumurtaları	10 ³ miktarına kadar
Virüsler (plak oluşturan birimler)	10 ² - 10 ⁴

Lagün ekosistemi gibi ortamlarda bu metal bileşikleri çevresel şartlara bağlı olarak sediment-sediment arası boşluk sıvısı- sıvı faz arasında hareket halindedir. Ortamdaki organik madde yükü, metallerin bu taşınımını etkileyen ana etmenlerden biridir. Sedimentin kendi yapısındaki organik bileşenler ve sedimenti çevreleyen sıvı fazdaki organik madde bileşenleri ortamda bulunan metal iyonlarının hareketliliğini etkilemektedir. Bu nedenle bu çalışmada sediment üzerine metal dozlamasının yanında organik madde kaynağı olarak evsel atıksu ilave edilmiştir. Burada asıl amaç sedimentin doğal ortamında etkilendiği çevresel şartları oluşturmak ve sedimentteki metal fraksiyonlarının biyo-kullanılabilirliklerini ve bunların çevresel etkilerini gerçeğe en yakın şekilde tespit etmeye çalışmaktır.

Çizelge 3.5 Ham Evsel Atık Suyun Tipik Özellikleri (Öztürk ve ark., 2005)

Kirleticiler	Birim	Konsantrasyon		
		Zayıf	Orta	Kuvvetli
Toplam katı (TS)	mg/l	350	720	1200
Toplam çözülmüş Katı(TDS)	mg/l	250	500	850
Sabit	mg/l	145	300	525
Uçucu	mg/l	105	200	325
Askıda Katı (SS)	mg/l	100	220	350
Sabit	mg/l	20	55	75
Uçucu	mg/l	80	165	275
Çökebilir Katılar	mL/l	5	10	20
BOI ₅ (20°C)	mg/l	110	220	400
Toplam Organik Karbon (TOK)	mg/l	80	160	290
KOI	mg/l	250	500	1000
Azot (Toplam N olarak)	mg/l	20	40	85
Organik azot	mg/l	8	15	35
Serbest amonyum azotu	mg/l	12	25	50
Nitrit azotu	mg/l	0	0	0
Nitrat azotu	mg/l	0	0	0
Fosfor (Toplam Fosfor olarak)	mg/l	4	8	15
Organik	mg/l	1	3	5
İnorganik	mg/l	3	5	10
Klorürler	mg/l	30	50	100
Sülfat	mg/l	20	30	50
Alkalinite (CaCO ₃ olarak)	mg/l	50	100	200
Yağ-Gres	mg/l	50	100	150
Toplam Koliform	no/100ml	10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁹
Uçucu Organik Bileşikler (VOCs)	µg/l	<100	100-400	>400

4. SEDİMENTTE METAL FRAKSİYONLAŞMASI İLE İLGİLİ ARAŞTIRMALAR

Adsorpsiyon sedimentteki metal fraksiyonlaşmasının temel mekanizmasıdır ve adsorpsiyonu etkileyen bir çok etmen fraksiyonlaşmayı da etkilemektedir. Burdan yola çıkarak bu bölümde kısaca adsorpsiyonla ilgili genel bilgiler verilerek tezimizin ana konusu olan sedimentteki metal fraksiyonlaşması detaylı şekilde irdelenmiştir.

4.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, çözülmüş maddelerin uygun bir ortamda toplanmasıdır. Ortam sıvı ile gaz, katı, veya diğer bir sıvı arasında olabilir. “Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir”(9).

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim şiddetine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayında bu üçü birlikte veya ardarda görülür”(9). *Fizikokimyasal Adsorpsiyon*; “Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon basamağıdır. Burada zayıf Van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Yani adsorpsiyon meydana geldikten sonra konsantrasyonun düşmesi halinde remobilasyon da meydana gelebilir. Adsorpsiyon sonucu yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. *Biyokimyasal Adsorpsiyon*; “Adsorplanan moleküller ile adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Bu kimyasal bağın uzunluğu değişebilir. Adsorpsiyon tersinir değildir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi yüksektir. *İyonik Adsorpsiyon*; “Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır” (9). Adsorbentin iyon kuvveti ve adsorplanan maddelerin iyonik kuvvetleri önemlidir. Bu adsorpsiyonda iyonik kuvvetlere bağlı olarak yerdeğiştirme reaksiyonları oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

Çizelge 4.1. Moleküler Yapı Ve Diğer Faktörlerin Adsorplanma Kapasitesine Etkisi (Öztürk ve ark., 2005)

Çözünmüş maddenin çözünürlüğü arttıkça adsorplanabilirliği azalır.	
Dallı zincirler, düz zincirlilere kıyasla daha kolay adsorplanabilir.	
Zincir uzadıkça çözünürlük azalır.	
İlgili gruplar adsorplanmayı etkiler	
<i>İlgili grup</i>	<i>Etkileme Tarzı</i>
Hidroksil	Genellikle adsorplanmayı azaltır, bu azalmanın derecesi ana molekülün yapısına bağlıdır.
Amino	Etki hidroksile kıyasla biraz daha fazladır. Birçok amino asit hiç adsorplanmaz.
Karbonil	Etki karbonil grubunun bağlı olduğu ana maddeye göre değişir. Glioksilik asit asetik asitten daha kolay adsorplanır, fakat daha yüksek yağ asitleri durumunda benzer kolaylık görülmez.
Çifte bağ	Karbonilde olduğu gibi değişken etkiler
Halojenler	Değişken etki
Sulfonik	Genellikle adsorplanmayı düşürür.
Nitro	Adsorplanmayı artırır.
Kuvvetli iyonize çözeltiler zayıf iyonize olanlar kadar kolay adsorplanmazlar.	
Büyük moleküller küçüklerle kıyasla daha kolay tutunabilir.	
Düşük polariteli moleküller yüksek polaritedekilere kıyasla daha kolay tutunabilirler.	

Moleküler yapı, çözünürlük gibi özellikler adsorplanma kapasitesini etkiler(Çizelge 4.1). Atıksuların ve sedimentlerin de moleküler yapısı oldukça karışık olup içerdikleri maddelerin adsorplanma kapasiteleri ve oluşturdıkları formlar birbirinden farklıdır. Bu nedenle metal gibi bir kirleticinin lagün ekosistemindeki döngüsünü açıklamak için sediment, sediment arası boşluk sıvısı ve sıvı fazlarına adsorbe olmuş toplam metal konsantrasyonlarını analiz etmek ile bu kirleticilerin gerçek ve olası çevresel etkilerini tespit etmek mümkün olmamaktadır. Fakat sedimentteki metal fraksiyonlaşmasını yani metallerin sedimente bağlanma formları tespit edildiği takdirde gerçekte metallerin sucul ekosistemde meydana getirdikleri olumsuz etkileri de tespit edilebilmektedir. Ardışık ekstraksiyon yöntemi, hem sedimente adsorbe olmuş metallerin toplam konsantrasyonlarını hem de sedimentte adsorbe olan metal formlarını yani sedimentteki metal fraksiyonlaşmasını mevcut yöntemler arasında en gerçeğe yakın olarak tespit eden yöntemdir. Bu sebeple deneysel çalışmada sedimentteki metal fraksiyonlarının tespiti için ardışık ekstraksiyon yöntemini uygulamakta karar kılınmıştır.

Sedimentin yüzeyindeki metal iyonlarının adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametreler metali taşıyan suyun fizikokimyasal yapısının yanı sıra sedimentin yüzey yapısı, metal iyonlarının çeşitliliği, pH ve sıcaklıktır. Sedimentin yüzeyindeki fizikokimyasal olaylar suyun pH' ından önemli ölçüde etkilenmektedir. Yüksek pH ve organik madde miktarlarında metallerin sedimentten ayrılması zorlaşır. Yüksek pH koşullarında ortamdaki H^+ iyonları katı numunelerinin yer değiştirme alanları için metal katyonlarıyla yarış halindedir. Bu durumda metal katyonları tamamıyla serbest haldedirler. Bu nedenle sedimentte metal adsorpsiyonu düşük pH'larda azdır, pH arttıkça adsorpsiyon verimi artarken, yüksek pH'larda metal iyonları sedimente tamamen adsorbe olur eğer pH daha da artarsa bu sefer adsorpsiyon oranı düşer. Üstün ve Okumuş'un çalışmasında (2006) bahsedilen Kalbitz ve arkadaşlarının deneysel çalışmasında çözünmeyen organik madde ve pH değerleriyle metal taşınımı arasındaki ilişki araştırılmış, metal taşınımı özellikle yüksek pH değeri ($pH > 6$) ve çözünmemiş organik madde konsantrasyonlarında saptanmıştır, diğer yandan düşük pH'ta ($pH > 4$) ve yüksek çözünmemiş organik madde de metal taşınım çok az bulunmuştur. "Sistemin yüksek katyon ve organik madde konsantrasyonu sahip olması durumunda katyon değiştirme kapasitesi arttıkça sediment örneklerindeki metal adsorpsiyon verimi de artar" (Tessier, 1979).

4.2. Sedimentteki Metal Fraksiyonlaşması

Sedimentte yada onların temel bileşenlerinde (kil, demir ve manganın hidrathlı oksitleri, hümkik asitler) yapılan çeşitli çalışmalarda metallerin adsorpsiyonunu kanıtlamıştır. İz metalleri ya sediment üstüne yada kil, Fe/Mn hidrat oksitleri ve hümkik asitleri gibi sedimentin esas bileşenleri üstüne adsorbe olur. İz metallerinin adsorpsiyonu, sorpsiyonu-desorpsiyon proseslerini etkileyen iyonik kompozisyonun sudaki değişimiyle ilişkilidir. Tessier(1979) çalışmasında sucul ekosistemde metallerin sadece toplam konsantrasyonları tespit edilerek bu metallerin çevreye verdiği gerçek etkinin anlaşılamayacağını öne sürmüştür. Çünkü bu metallerin her birinin kendine has özellikleri ve her metalin ortam şartlarına göre farklı jeokimyasal formları bulunmaktadır buna bağlı olarak da tek tek hepsinin çevresel etkileri de farklı olmaktadır. Sonuç olarak Sediment bileşiminin potansiyel etkilerini değerlendirmede bir kriter olarak toplam konsantrasyonun kullanımı, belirtilen metallerin tüm formlarının çevrede eşit etkiye sahiptir savını öne sürmektedir.

Bu nedenle de metallerin sucul ortamdaki çevresel etkisinin değerlendirilmesinde toplam metal analizi yetersiz bir yaklaşım olmaktadır. Sedimentteki metallerin gerçek ve olası çevresel etkisinin araştırılmasında yukarıda da bahsedildiği gibi metal fraksiyonlarının tespit edilmesi gerekmektedir. Bu yolla daha sağlıklı değerlendirme yapılabilmektedir. Metallerin sedimentlerde ana depolanma mekanizmaları 5 sınıfta incelenir. Her biri değişik çevre koşulları altındaki hareketlerine göre farklı davranış gösterirler. Fraksiyonlar sınıflandırılırken çeşitli çevresel koşullar altında metallerin sedimente adsorbe olma şiddetleri dikkate alınmıştır. Aşağıda seçilen 6 fraksiyon en zayıf bağlı olandan en güçlü bağlı olana doğru sıralanmıştır;

1. Suda Çözülebilir Fraksiyon (Water Soluble)
2. Değişken Fraksiyon (Exchangeable)
3. Karbonat bağlı Fraksiyon (Carbonate bound)
4. Fe/Mn Oksitlerine bağlı Fraksiyon (Fe and Mn oxides bound)
5. Organik Bağlı Fraksiyon (Organically bound)
6. Kalıntı Fraksiyon (Residual)

Bu fraksiyonlar metallerin sedimente adsorbe olma eğilimine yani sedimente bağlanma şiddetine göre sınıflandırılmıştır.

Suda Çözülebilir (Water Soluble) Fraksiyonu; sedimentin su ile temas etmesi halinde sedimentteki metal iyonlarının nasıl davranış gösterdiği hakkında bilgi vermektedir. Bu formdaki metaller çözülebilir organik madde ve diğer içeriklerle iyon kompleksi oluşturmuş ve serbest iyonlardan meydana gelmiş türleri içermektedir (Rao ve ark., 2008). Bu nedenle en yüksek biyo-kullanım özelliği bu fraksiyonda vardır. Kolaylıkla sudan sedimente adsorbe oldukları gibi aynı şekilde sedimentten suya taşınimleri da kolay olmaktadır, bu özelliğinden ötürü taşınırılığı en yüksek faz olarak tanımlayabiliriz.

Değişken (Exchangeable) Fraksiyon; Bu şekilde adsorbe olanlar iyonik adsorpsiyon yoluyla bağ kuran metal formlarıdır, bu adsorpsiyonda iyonik kuvvetlere bağlı olarak yer değiştirme reaksiyonları oluşur, sedimentteki nötral tuzlarla yer değiştirebilir. Aynı zamanda sucul ortamdaki mevcut çevresel şartların bir göstergesidir.

Bu fraksiyon sucul organizmalar için yüksek biyokullanılabilirliğe sahiptir bu nedenle besin zincirine katılımı kolaydır. Sediment yapısında kil oranı yüksek ise sediment metaller için iyi bir adsorbent görevi görür. Örneğin; Pb ve Cd iyonik oranlarından ötürü kil mineral yapısıyla bağ kurmaya meyillidir (Kunwar ve ark., 2005). “Antropojenik kaynaklı ağır metaller genelde çevrede inorganik kompleksleri ve hidrat iyonlarıyla bulunurlar, kolayca sediment partiküllerinin yüzeyine zayıf fiziksel ve kimyasal bağlarla kolayca adsorbe olurlar. Bu yüzden antropojenik metaller sedimentlerde kararsız Değişken Fraksiyon formunda baskın olarak bulunur” (Sekhar ve ark., 2003).

Karbonat bağlı (Carbonate bound) Fraksiyon; bu fraksiyondaki metal konsantrasyonları sediment bünyesindeki karbonatlarla bağlantılıdır. Bu fraksiyona, metallerden Ni, Cd, Pb’ye göre Cu, Fe, Mn, Zn metalleri daha çok eğilim gösterir. Ni, Cd, Pb yüksek pH’da Karbonat mineralleriyle birleşebilmektedir (Kunwar ve ark., 2005). Dolayısıyla pH değişimine duyarlıdır. Fe/Mn oksitleri ve organik maddenin sucul ortamda az bulunduğu durumlarda bir çok metal için önemli bir adsorbenttir (Rao ve ark., 2008).

Sucul ortam için Değişken ve Karbonat Bağlı Fraksiyon önemlidir (Sekhar ve ark., 2003). Değişken fraksiyon ve karbonat bağlı fraksiyon sudaki pH değişimlerine duyarlıdır (Üstün ve Okumuş, 2006). Değişken Fraksiyon ve Karbonat Bağlı Fraksiyon Asitle Çözünür Fraksiyonlar olarak da adlandırılmaktadır. Besin zincirine girişi en yüksek fraksiyon tipidir (Dang The Chong ve ark., 2006).

Çizelge 4.2. Değişken ve Karbonat Bağlı Fraksiyonlardaki Metal Yüzdelерinin Çevresel Riske Göre Sınıflandırılması (Kunwar ve ark., 2005)

Risk Değerlendirme Kodu (RAC - Risk assessment code)

Çevresel Risk Düzeyi	Değişken ve Karbonat Bağlı Fraksiyonlardaki Metal Yüzdeleri (%)
Risk Yok	<1
Düşük Risk	1-10
Orta Düzeyde Risk	11-30
Yüksek Risk	31-50
Çok Yüksek Risk	75

Bu özelliklerinden ötürü, Kunwar ve arkadaşlarının çalışmasında (2005), sedimentteki Değişken ve Karbonat bağlı fraksiyonlardaki metal konsantrasyonlarının toplam metal konsantrasyondaki yüzdelerine bağlı olarak çevresel riski sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma Çizelge 4.2’de Risk Değerlendirme Kodu (RAC - Risk assessment code)adı altında gösterilmiştir. Buna göre, sedimentte asitle çözünür fraksiyonlardaki metal konsantrasyonu %10’u geçtiğinde çevresel riski de artmaktadır. Bu formlardaki metal konsantrasyonları sedimentte arttıkça ortam koşullarındaki en ufak değişimde su fazına taşınan metal konsantrasyonunda da artış olmakta ve bu da çevresel riski arttırmaktadır.

Fe/Mn Oksitlere Bağlı (Fe and Mn oxides bound) Fraksiyon (İndirgenebilir faz); Sedimentte bulunan Fe/Mn oksitlerine bağlı metal formlarıdır. Sedimentte katı fazında Fe(III), Mn(IV) oksitleri ve bunlara tutunmuş olarak bulunan metaller ortam koşulları anoksit olduğunda kararsızdırlar, bunun sonucu su-sediment arasında metal iyonlarının taşınımı gerçekleşir. Burada Fe/Mn oksitleri suda çözünmezler ve anoksit koşullarda indirgenerek suda çözünür Fe(II) ve Mn(II) iyonlarına dönüşür ve sedimentten su fazına geçerken kendilerine tutunan metalleride suya taşırlar (Şengül ve Müezzinoğlu, 2001).

Sedimentte bu fraksiyonun varlığı; “demir mangan oksitlerinin, partiküller arasında nodül olarak, sıkı bağ yada sadece tanecikler üstünde bir tabaka olarak varlığını net olarak göstermektedir: Bu oksitler metaller için çok iyi bir tutucu ortamdır ve anoksit koşullar altında(düşük pH gb.) termodinamik olarak kararsızdırlar” (Tessier ve ark, 1979).

Organik maddeye bağlı (Organically bound) Fraksiyon (okside olabilir/yükseltgenir faz); Oksidasyon ve çökeltme termodinamik prosese bağlı adsorbsiyon sırasında meydana gelir. Metaller organik maddelerin çeşitli formlarıyla bağ yapabilmektedir, mineral partiküllerdeki yaşayan organizmalar yada organik tabaka, mineral tanecikler üzerindeki tabakalar gibi organik maddenin çeşitli formlarında metaller bulunabilir. “Doğal sulardaki Oksitlenme koşulları altında, organik madde indirgenebilir ve çözünür metaller organik özlerinden suya bırakılırlar. Bu yapılar organik yapıya bağlı yada okside olabilir/yükseltgenir olarak adlandırılır” (Tessier ve ark, 1979). Organik madde miktarının yüksek olduğu yerde bu faz yüksek orandadır. Bunun yanında yükseltgenme adımında serbest kalan organik fraksiyon pek hareketli ve yararlanılabilir özellikte değildir çünkü metaller küçük bir miktarını yavaşça serbest bırakan kararlı ve yüksek molekül ağırlıklı humik maddeler ile bağ yapar.

“Organik madde ile bağ yapan metaller bu metallerin kendi eğilimi ile açıklanabilmektedir. Örneğin Cu, Zn ve Pb metalleri doğal organik maddenin bir fraksiyonu olan hümik maddelere bağlanma eğilimi göstermektedirler. Diğer metallerin aksine Ni, Co ve Cr metalleri en düşük hareketliliğe sahip olanlardır, bu metallerin %70’inden fazlası hareketsiz fraksiyondadırlar. Bunun anlamı, daha az sucul fauna da biyo-kullanılabilirler ve besin zincirine giriş olasılıkları daha zayıftır” (Sekhar ve ark, 2003).

Dang The Chong ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (2006), nehir sedimentlerindeki toplam bakır metalinin en çok görüldüğü fraksiyon organik maddeye bağlı fraksiyondur. Başka çalışmalarda da, oksidasyon şartlarında bakırın çözünürlüğünün arttığı görülmüştür. Doğada genelde bakır metali sülfite bağlı kalkofil olarak bulunur. Sedimentteki bakırın büyük çoğunluğu da organik fraksiyonda bulunur.

Buraya kadar ki 5 fraksiyon tipi

- Suda Çözünür Fraksiyon
- Asitle Çözünür Fraksiyon (Değişken ve Karbonat bağlı F.)
- İndirgenen Fraksiyon (Fe/Mn oksitlerine bağlı F.)
- Yükseltgenen Fraksiyon (Organik maddeye bağlı F.)

Kalıntıda Yer Almayan Fraksiyon olarak da adlandırılır.

Kalıntıda Yer Alan (Residual) Fraksiyon; Sediment mineral yapısına sıkıca tutunmuştur ve bu yapıdan kopması çok zordur. “Metaller sedimentlerdeki kristalize yapılarda bulunabilir, kalıntı katı faz temel olarak kristal yapılarındaki metalleri tutabilen birincil ve ikincil mineralleri içermelidir. Bu metallerin doğada normalde karşılaşılan koşullar altındaki gerekli zaman süresinden uzun sürede çözeltide serbest hale gelmesi beklenmez” (Üstün ve Okumuş, 2005; Tessier ve ark, 1979). “Kimyasal olarak kararlı, biyolojik olarak inaktif fazdır. Bir çok metal bu fraksiyonda yüksek yüzdelerde bulunur. Deneysel koşullar altında bu formların çözünmesi mümkün değildir, sıkı bağlar içerir ve nehir sisteminin kirlilik derecesi hakkında da bir göstergedir. Bu sınıflandırmadaki metal varlığının oranı büyük, bölgenin kirliliği küçüktür”(Kunwar ve ark., 2005). “Kil mineral yapısına katılan fraksiyondur” (Sekhar ve ark, 2003). Sedimentte en düşük biyo-kullanılabilirliğe ve en yüksek dirence sahip olan fazdır.

Suda Çözünebilir, Değişken ve Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonları sedimente en kolay adsorbe ve remobilize olan fazlardır. Sıvı fazdan sediment katı fazına çok çabuk adsorbe olmaları ve ortam şartlarının en ufak değişiminde remobilize olup tekrar sıvı faza geçmeleri nedeniyle hem bentik organizmalar için hem de suda yaşayan ve sudan faydalanan canlılar için biyo-kullanımları en yüksek fraksiyonlardır. Dolayısıyla besin zincirine giriş yapma olasılıkları diğer fraksiyonlara nazaran çok yüksektir.

4.3 Metallerin Sedimentte Tespiti

Ardışık ekstraksiyon metodu, toprağın uygun ayıraçlar kullanıp ayırarak belirli fraksiyonlara ayrılabilme temeline dayanmaktadır. Sediment ve toprak bu yönden birbirlerine benzemektedir. Toprağa uygulanan bu yöntem modifiye edilerek sedimente de uygulanmaya başlanmıştır. Metallerin sedimentteki fraksiyonlarını tespit etmede uygulanan birçok yöntem vardır. Birçok araştırmacı bu amaçla birçok yöntem geliştirmeye çalışmıştır. Bu çalışmaların başında Tessier'in ardışık ekstraksiyon metodu(1979) gelmektedir. Bu metod ile sedimentteki metallerin toplam konsantrasyonunun yanında metallerin 5 jeokimyasal fazı yani fraksiyonları da tespit edilebilmektedir. Bunun dışında birçok çalışmada da Ardışık Ekstraksiyon Metodunun nasıl daha verimli olabileceğini araştırılmıştır. Bu çalışmalardaki araştırma konuları, optimum karıştırma süreleri, sıcaklık ve pH'ın bulunması, ekstraksiyonda kullanılan solüsyonların geliştirilmesi (Çizelge 4.3) gibi ardışık ekstraksiyon metodunun verimini etkileyen parametrelerin iyileştirilmesidir.

Çizelge 4.3. Çeşitli Modifiye Ardışık Ekstraksiyon Prosedürleri ve Solüsyonları

KAYNAK	Suda Çözünen F.	Değişken F.	Karbonat Bağlı F.	Mn Oksitlerine Bağlı (indirgenen faz) F.	Fe Oksitlerine Bağlı (indirgenen faz) F.	Organik Bağlı (yükseltgenen faz) F.	Kalıntı F.
Tessier'in Ardışık Ekstraksiyon Metodu		1M MgCl ₂ pH=7	1M CH ₃ COONa pH=5	0.04M NH ₂ OH.HCl		0.02M HNO ₃ , %30 H ₂ O ₂ , pH=2	HNO ₃ /HClO ₄ /HCl
BCR Metodu	-	0,11M CH ₃ COOH,	-	0.5M NH ₂ OH-HCl, pH1,5		8.8M H ₂ O ₂ , %30H ₂ O ₂ , CH ₃ COONH ₄ , Ph=2	1:3 v/v HNO ₃ : HCl
Guo, 2006	-	1M MgCl ₂ pH =7	1M CH ₃ COONa pH=5	0.1M NH ₂ OH.HCl , 0.1M HNO ₃	0.04M NH ₂ OH.HCl, CH ₃ COOH	0.1M HNO ₃ , %30 H ₂ O ₂ , 3.2M CH ₃ COONH ₄ , HNO ₃	1:3 v/v HNO ₃ : HCl
Sekhar, 2003	-	1M MgCl ₂ pH =7	1M CH ₃ COONa pH=5	0.04M NH ₂ OH.HCl, CH ₃ COOH		HNO ₃ , %30 H ₂ O ₂ , 3.2M CH ₃ COONH ₄	1:5v/v HClO ₄ + HF, 0.01M HNO ₃
Kunwar, 2005	-	-	1M CH ₃ COONa pH=5	0.04M NH ₂ OH.HCl, CH ₃ COOH		0.02M HNO ₃ , %30H ₂ O ₂ , pH=2. 3.2M CH ₃ COONH ₄ , HNO ₃	1:5 v/v HClO ₄ + HF. 1:10 v/v HClO ₄ + HF, HClO ₄ , 12 N HCl
Arain(a), 2008	-	0.11M CH ₃ COOH		NH ₃ OH-0,5M HCl, pH=1.5		8.8M H ₂ O ₂ , 1M CH ₃ COONH ₄ , pH=2	1:3 v/v HNO ₃ : HCl
Arain(b), 2008	-	0,11M CH ₃ COOH		0.5M NH ₂ OH-HCl, pH1,5		8.8M H ₂ O ₂ , %30H ₂ O ₂ , 1M CH ₃ COONH ₄ pH=2	-
Dang, 2006	-	0,11M CH ₃ COOH, DDI		0.5M NH ₂ OH-HCl, pH=1,5		8.8M H ₂ O ₂ , pH=2-3 1M CH ₃ COONH ₄ , pH=2	1:3 v/v HNO ₃ : HCl
Filgueiras, 2004	-	0,11M CH ₃ COOH		0,1 NH ₂ OH-HCl, pH=1,5		%30H ₂ O ₂ , 1M CH ₃ COONH ₄	-
Pazos-Capeans, 2005	-	0,11M CH ₃ COOH		0,1 NH ₂ OH-HCl, pH=2		%33 H ₂ O ₂ , CH ₃ COONH ₄ , pH=2	-
Burt, 2003	DDI	0.1M NaNO ₃	1M CH ₃ COONa pH=5	1M NH ₂ OH.HCl, CH ₃ COOH		HNO ₃ , %30 H ₂ O ₂ , Ph=2 %30H ₂ O ₂ , 1M CH ₃ COONH ₄	16M HNO ₃ , 12M HCl

Bu çalışmada ise evsel kirliliğin etkisinde metallerin sediment üzerine adsorpsiyonunu açıklayabilecek en uygun yöntemin tespit edilmesi amacıyla, son yıllarda çeşitli çalışmalarda yapılmış ardışık ekstraksiyon metotları (Arain ve ark.(a) (b), 2008; Burt ve ark. 2003; Dang 2006; Filgueiras ve ark., 2004; Guo ve ark, 2006; Kunwar ve ark., 2005; Sekhar ve ark. 2003; Pazos-Capeans ve ark., 2005) incelenerek içlerinden en fazla türde metal fraksiyonu tespit edilen Burt ve arkadaşlarının (2003) metodunun uygulanmasında karar kılınmıştır. Bu çalışmaya göre 5 tür metal fraksiyonu değil, 6 tür metal fraksiyonu tespit edilebilmektedir. Diğer çalışmalardan farklı olarak Suda Çözülebilir Fraksiyonu da ekstraksiyon metoduna dahil etmektedir.

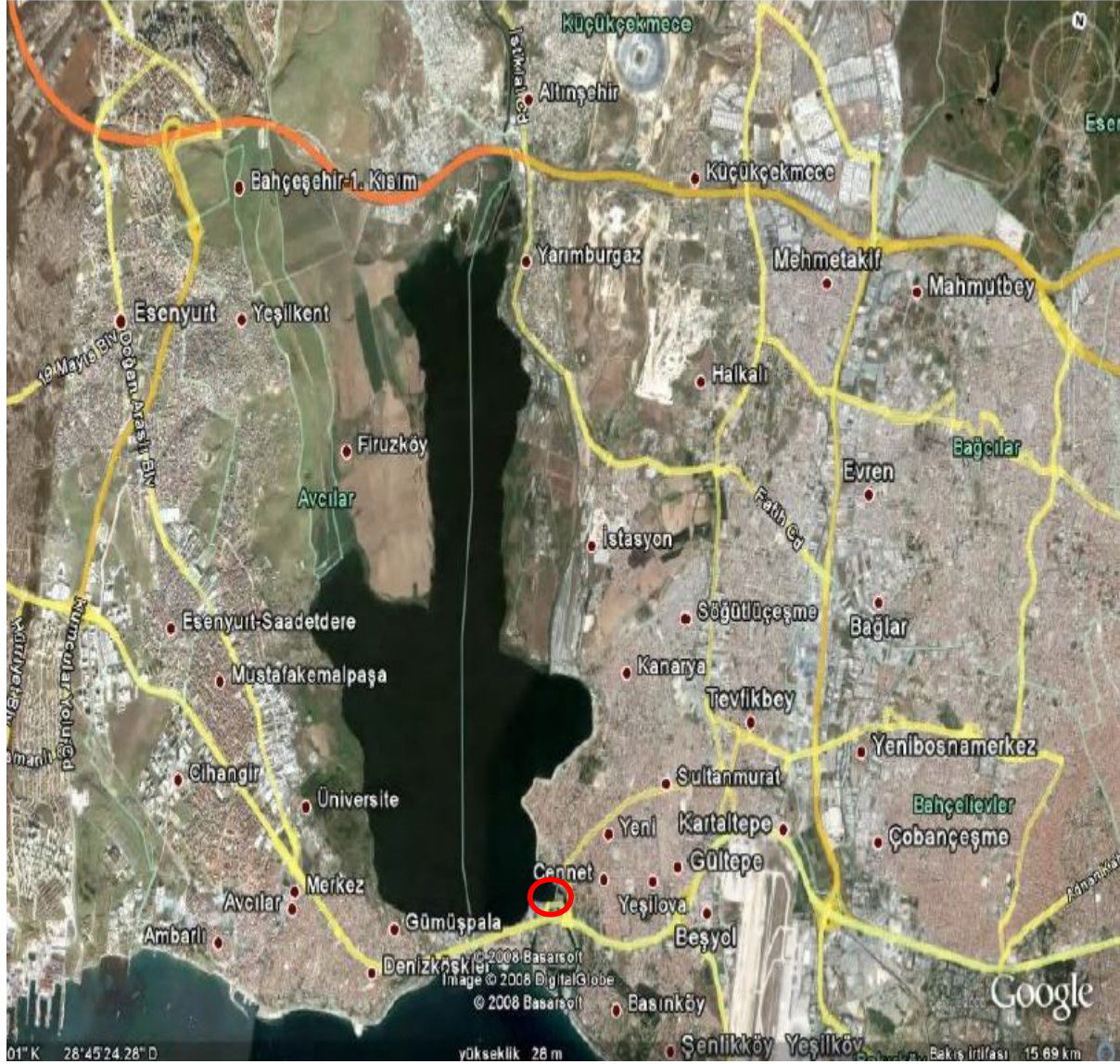
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada, Küçükçekmece Lagünü'nün 10 no'lu istasyonundan alınan (Şekil 3.1), sedimentlerde evsel kirliliğin etkisindeki metal davranışları incelenmiştir. Sucul ortam karakterine göre metallerin sediment içine çok çeşitli şekillerde fraksiyonlarının olduğu bilinmektedir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda, Lagün sedimentinde en çok rastlanan Cu(II) ve Fe(II) metallerinin sedimente adsorbsiyonu yanında bu metallerin evsel kirliliğin etkisindeki sedimentle oluşturduğu fraksiyon da araştırılmıştır. Araştırma kapsamında kullanılan materyallerin elde edilişi ve deneysel çalışma metotları şu aşamalardan oluşmaktadır;

1. Numune Alma ve Saklama
2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ekipman ve Kimyasalların Hazırlanması
3. Deney Düzeneğinin Hazırlanması
4. Haftalık Periyotlarda Alınan Numunelerde Metal ve Organik Madde Davranışının İncelenmesi
5. Adsorbsiyon ve Ardışık Ekstraksiyon Çalışmalarının Ön Hazırlıkları
6. Sedimente Uygulanan Fraksiyon Metodu

5.1. Numune Alma ve Saklama

Çalışmamızda kullanılan sediment Küçükçekmece Lagünü'nün 10 no'lu numune alma istasyonundan (Şekil 5.1) temin edilmektedir. Sediment numunesi toplama çalışmaları, Garmin Etrex GPS cihazı ile işaretlenmiş Küçükçekmece Lagünü'nün Marmara Denizi'ne bağlandığı noktaya en yakın istasyon olan 10 no'lu (koordinatları: x:396475, y:4540326) istasyondan, 21 Temmuz 08, 22 Eylül 08 ve 25 Ekim 08 tarihlerinde ayda bir kere olmak üzere Lagüne tekne ile açılarak yürütülmüştür. Numuneler sediment kepçesi ile alınıp, 5 lt'lik polietilen şişelerde saklanmıştır. Sediment numuneleri YTÜ Çevre Araştırma Laboratuvarındaki soğutucuda +4°C'de 1 gün saklandıktan sonra ertesi gün ekstraksiyon deneylerine başlanmıştır.



Şekil 5.1. 10 no'lu Numune alma ve izleme İstasyonu (6)

Bu bölgedeki sediment numunesi evsel atıksu kirliliğinin etkisindedir ve Küçükçekmece Lagünü'nün Marmara Denizi ile bağlantısına çok yakındır, bu nedenle bu bölgeden alınan su ve sedimentin özellikleri lagünün iç kısımdaki su ve sedimentlerden farklı özellik göstermektedir. Çalışma konusu evsel atıksu deşarjından kaynaklanan organik madde etkisinde sediment matrisindeki metal fraksiyonlarının tespiti olduğu için bu istasyondan alınan sediment özellikleri çalışmamızın amacına uygun görülmüştür.

5.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Ekipman ve Kimyasalların Hazırlanması

Deneysel çalışmada kullanılan metal çözeltileri standart metotlara uygun olarak hazırlanan 100ppm’lik stok çözeltiden seyreltilerek elde edilmiştir. Standart metotların 3110 Atomic Adsorption Spectrometry yönergesi uyarınca 3111B metoduna göre demir ve bakır stok çözeltilerinin 1ml’si 100µg metal içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Ardışık Ekstraksiyon Metodlarında kullanılan çözeltiler standart metotlara göre hazırlanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater,2005).

Deneysel çalışmada kullanılan tüm plastik ve cam gereçler standart metotlara göre %10 derişik hazırlanan HNO₃ çözeltisinde 1 gün bekletilerek yıkandıktan sonra ultra saf su ile durulanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater,2005).

Çözeltilerin hazırlanmasında, seyreltme işlemlerinde, plastik ve cam malzemelerin yıkanmasında kullanılan ultra saf su TKA marka Gen-Pure adlı cihazdan sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan ultra saf suyun içerdği iletkenlik 21,2°C’de 0,058µS/cm’dir.

Denemeler süresince, duru fazdan numune alma işlemi için Eppendorf marka (100-1000µl ve 10ml) otomatik pipetler kullanılmıştır.

Karıştırmalı reaktörler için Gallenkamp marka orbital inkübatör kullanılarak uygun karıştırma düzeneği sağlanmıştır. Ardışık Ekstraksiyon İşlemleri için Clifton marka su banyosu kullanılmıştır.

Toplam metal analizi için yapılan asit ile metal parçalama işlemi; su ve sediment arası boşluk suyu örnekleri için EPA’nın 3015 nolu, sediment örnekleri için ise EPA’nın 3051 nolu metoduna uygun olarak yapılmıştır (5).

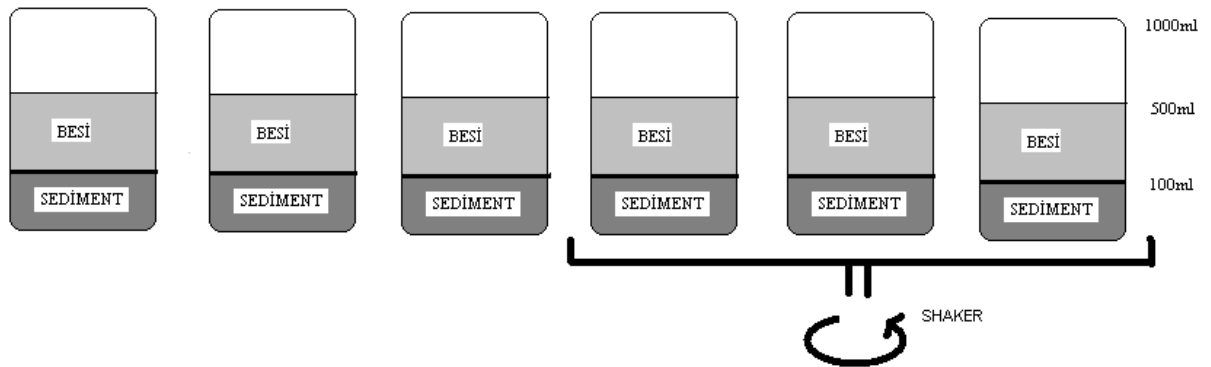
Toplam metal analizleri ve Ardışık Ekstraksiyon metodları için Inverter Aurora Instrument marka, MW 650 model, Microwave Digestion cihazı kullanılmıştır. Metal konsantrasyon okumaları, GYTE Çevre Mühendisliği Bölümü, İnorganik Analitik laboratuvarındaki PERKIN ELMER marka AAS 1100 model Atomik Adsorpsiyon Spektrometre ve PERKIN ELMER marka, SIMAA(Simultaneous Multielement AA) 6000 model Grafit Fırınlı Atomik Adsorpsiyon Spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

GYTE İnorganik Analitik Laboratuvarı'ndaki yapılan tüm analizlerde kullanılan ultrasaf su Milli-Q marka, Ultrapure Organex Catridge Quantum™ Ex model ultra saf su cihazından temin edilmiştir.

5.3. Deney Düzeneginin Hazırlanması

10 nolu noktadan alınan sediment örnekleri ile laboratuvar ortamında 3 adet karıştırmalı ve 3 adet karıştırmaz olmak üzere toplamda 6 adet 500ml'lik çözelti hacminde reaktör hazırlanmıştır (Şekil 5.2). Karıştırmalı reaktörler, günde 1 saat olmak üzere orbital inkübatörde 100 rpm çalkalama hızında karıştırılmıştır. Her bir reaktöre 100ml sediment örneği, organik madde kaynağı olarak 10 ml Evsel Atıksu ve 500ml'ye tamamlayacak şekilde aşağıda belirtilen konsantrasyonlarda metal çözeltisi konulmuştur. Evsel Atıksu, YTÜ Beşiktaş Yerleşkesi'nde mevcut bir logardan temin edilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, 3 ay boyunca her 30 günlük çalışmadan sonra tekrar hazırlanan reaktörlerin metal dozlaması aylık periyotlarda arttırılacak şekilde 5, 10 ve 20 ppm olarak seçilmiştir. Metaller, Fe^{+2} , Cu^{+2} ve $(Fe^{+2} + Cu^{+2})$ olacak şekilde her doz çeşidi için bir karışımli birde karışimsız olmak üzere 6 adet reaktöre dozlanmıştır. $(Fe^{+2} + Cu^{+2})$ dozlanan reaktörlerde, örneğin 5ppm $(Fe^{+2} + Cu^{+2})$ dozlama yapılırken hazırlanan metal çözeltileri 2,5ppm $Fe^{+2} + 2,5$ ppm Cu^{+2} olmak üzere toplamda 5ppm metal çözeltisi hazırlanmıştır. Aynı şekilde 10ppm metal dozlaması; 5ppm $Fe^{+2} + 5$ ppm Cu^{+2} , 20ppm metal dozlaması 10ppm $Fe^{+2} + 10$ ppm Cu^{+2} şeklinde yapılmıştır.



Şekil 5.2. Deneyisel Çalışmada Kurulan Reaktörlerin Şematik Gösterimi

5.4. Haftalık Periyotlarda Alınan Numunelerde Metal ve Organik Madde Davranışının İncelenmesi

Sedimentlerdeki metal iyonları organik maddeler gibi farklı fazlara ayrılabilir. Bu tez çalışmasında, Küçükçekmece'den alınan sedimentlerde evsel kirliliğin etkisindeki metallerin davranışlarının incelenmesi amacıyla, reaktör kurulmadan önce arazi çalışmasından elde ettiğimiz sediment numunesinde ve reaktör kurulumunun 1.günü, 7.günü, 15.günü, 21.günü ve 30.gününde sıvı fazdan alınan numunelerde KOI ve toplam metal analizi için metal parçalama deneyleri yapılmıştır.

Denemeler süresince, sıvı fazdan numune alma işlemi metal parçalama deneyi için 1ml ve KOI deneyi için 10ml olacak şekilde yukarıda belirtilen zaman aralıklarında yapılmıştır. KOI işlemi standart metotlara göre yapılmıştır. Toplam Metal Konsantrasyonu Analizi, Statik MAE (Chen ve ark., 2008) metoduna uygun şekilde sırasıyla Microwave Digestion cihazı ile metal parçalama yapıp sonrasında Alevli ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazları ile metal konsantrasyonları ölçülmüştür. KOI işlemi standart metotların 5220 Chemical Oxygen Demand (COD) yönergesi uyarınca 5220 C metoduna göre hazırlanmıştır (Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater,2005).

5.5. Adsorbsiyon ve Ardışık Ekstraksiyon Çalışmalarının Ön Hazırlıkları

Sedimentte metal ekstraksiyon çalışmalarının tamamında başlarken ilk olarak 15 dakika süresince 2000rpm hızla santrifüj işleminden geçirilerek sediment arası boşluk sıvısından ayrılmış sediment örneğinden 1 gr alınmıştır.

5.6. Sedimente Uygulanan Fraksiyon Metodu

DeneySEL çalışmanın bu aşamasında evsel kirliliğin etkisindeki sediment üzerinde bakır ve demir metallerinin oluşturduğu jeokimyasal formlar yani fraksiyonlar ardışık ekstraksiyon yöntemiyle tespit edilmeye çalışılmıştır.

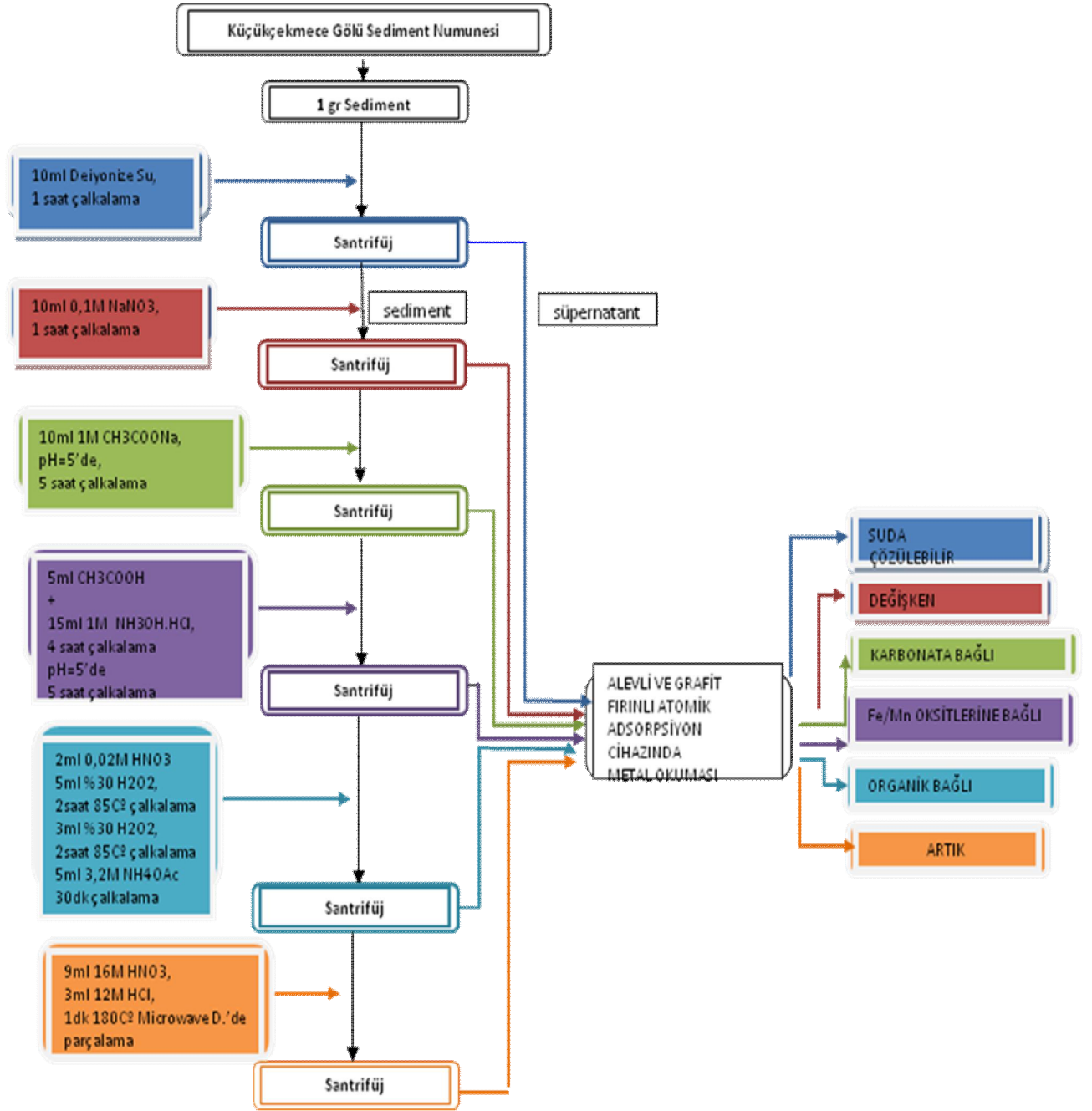
Ardışık ekstraksiyon metodunun en önemli özelliği birbirini takip eden her işlem basamağında metallerin sediment ile yaptığı çeşitli jeokimyasal formların tespit edilmesine imkân vermesidir.

Deneysel çalışmalarda yürütülen tüm ardışık ekstraksiyon metotları 6 aşamadan oluşmaktadır.

1. Suda Çözünebilir Fraksiyon
2. Değişken Fraksiyonu
3. Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu
4. Fe/Mn Bağlı Metal Fraksiyonu
5. Organik Sülfid Bağlı Metal Fraksiyonu
6. Kalıntı Metal Fraksiyonu

Ardışık süren bu işlemlerin sonunda her defasında numune 15 dakika süresince 2000rpm hızda santrifüjlenmektedir. Bu işlem sonunda katı fazdan ayrılan sıvı faz içerisindeki metal ölçümlerinin yapılması amacıyla dikkatlice başka bir polietilen tüpe yerleştirilir. Sıvı fazdan alınan numunelerin metal okutması Alevli ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazlarında yapılmıştır.

Ardışık Ekstraksiyon metotları deneysel çalışmanın $t=0$ anında yani reaktör kurulmadan önce ve reaktörün 30.gününde sedimentten alınan örneklerle yürütülmüştür. Şekil 5.3’de deneysel çalışmada uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Metodu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Deneysel Çalışmada Uygulanan Ardışık Ekstraksiyon Prosedürünün Şematik Gösterimi

1.Adım- Suda Çözülebilir Metal Formlarının Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); 1gr sediment örneği alınarak üzerine 10 ml DDI su (double deiyonize water) ilave edildikten sonra 1 saat süresince oda sıcaklığında çalkalama yapıldı. Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan katı faz bir sonraki fraksiyon işleminde kullanılmaya devam edilmiştir. Sıvı faz ise Alevli ve Grafit Fırınli atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile suda çözülebilir metal formlarının tespit edilmesi için analiz edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

2.Adım- Değişken Metal Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); Suda çözülebilir fraksiyon sonrasında santrifüjlenerek sıvı fazından ayrılan sediment örneği üzerine 10ml 0,1M NaNO₃ ilave edilip 1 saat süresince çalkalandı.

Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000 rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan katı faz bir sonraki fraksiyon işleminde kullanılmaya devam edilmiştir. Sıvı faz ise Alevli atomik absorpsiyon spektrometre cihazı ile Değişken Metal formlarının tespit edilmesi için analize edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

3.Adım- Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); Değişken fraksiyon sonrasında santrifüjlenerek sıvı fazından ayrılan sediment örneği üzerine 10ml 1M CH₃COONa ilave edilip 5 saat süresince çalkalandı, pH'ı 5 de tutabilmek için CH₃COOH ilave edildi. Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000 rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan katı faz bir sonraki fraksiyon işleminde kullanılmaya devam edilmiştir. Sıvı faz ise Alevli ve Grafit Fırınli atomik absorpsiyon spektrometre cihazları ile Karbonata Bağlı Metal formlarının tespit edilmesi için analize edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

4.Adım- Fe/Mn Bağlı Metal Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); Karbonata Bağlı Metal Fraksiyonu sonrasında santrifüjlenerek sıvı fazından ayrılan sediment örneği üzerine 20 ml hacimli NH₂OH.HCl/CH₃COOH karışımı ilave edildi. Karışım 5ml CH₃COOH üzerine 15 ml 1M NH₂OH.HCl ilave edilerek hazırlandı. Karışım sediment üzerine ilave edildikten sonra 4 saat süresince orbital inkübatörde çalkalandı. Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan katı faz bir sonraki fraksiyon işleminde kullanılmaya devam edilmiştir.

Sıvı faz ise Alevli ve Grafit Fırınli atomik absorpsiyon spektrometre cihazları ile Fe/Mn Bağlı Metal formlarının tespit edilmesi için analiz edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

5.Adım- Organik Sülfıt Bağlı Metal Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); Fe/Mn Bağlı Metal Fraksiyonu sonrasında santrifüjlenerek sıvı fazından ayrılan sediment örneği üzerine 2ml 0,02M HNO₃ ve 5ml %30 derişik H₂O₂ ilave edildi ayrıca pH'ı 2 de tutabilmek için konsantre HNO₃ ilave edildi ve 2 saat süresince 85°C sıcaklığa kadar ısıtıldı ve 2 saat süresince ara ara karıştırıldı. Ardından 3ml H₂O₂ ilave edilip 85°C sıcaklığa kadar ısıtılıp 2 saat süresince ara ara karıştırıldı. Sonrasında soğutulup üzerine 5ml hacimli 3,2M CH₃COONH₄/HNO₃ karışımı ilave edildi. Karışım 1ml HNO₃ üzerine 4ml 3,2M CH₃COONH₄ ilave edilerek hazırlandı.

Karışım ilave edildikten sonra distile su ile 20 ml'ye seyreltilip 30 dakika süresince 20°C sıcaklıkta sürekli çalkalandı. Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000 rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan katı faz bir sonraki fraksiyon işleminde kullanılmaya devam edilmiştir. Sıvı faz ise Alevli ve Grafit Fırınli atomik absorpsiyon spektrometre cihazları ile Organik Sülfıt Bağlı Metal formlarının tespit edilmesi için analize edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

6.Adım- Kalıntı Metal Fraksiyonu (Burt ve ark., 2003); Organik Sülfıt Bağlı Metal Fraksiyonu sonrasında santrifüjlenerek sıvı fazından ayrılan sediment örneği üzerine 9ml 16M HNO₃ ve 3ml 12M HCl ilave edilip Microwave Digestion cihazı ile 10 dk süresince kademeli olarak 180°C'ye kadar ısıtılıp parçalama işlemi yapıldı. Bu fraksiyon işleminden sonra numune 15 dakika süresince 2000rpm hızla santrifüjlenerek katı faz ve sıvı faz birbirinden ayrılmıştır. Ayrılan sıvı faz Alevli ve Grafit Fırınli atomik absorpsiyon spektrometre cihazları ile Kalıntı Metal formlarının tespit edilmesi için analize edilene kadar ağzı kapalı polietilen tüplerde saklanmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMASI

Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen veriler;

- Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere Temmuz'08, Eylül'08 ve Ekim'08 tarihlerinde ayda bir defa yapılan arazi çalışması sonucu Küçükçekmece Lagünü'nün 10 no'lu istasyonundan temin edilen sediment örneği ile reaktör düzeneği kurulmadan önce yani $t=0$ anında ardışık ekstraksiyon metodu uygulanarak sedimentteki demir(II) ve bakır(II) metallerinin 6 jeokimyasal formunun yani metal fraksiyonlarının tespit edilmesi ve bu fraksiyonların aylara göre değişiminin karşılaştırılması,
- Aylık periyotlarda kurulan reaktörlerin kurulumundan önce araziden temin edilen ve reaktör kurulumunun 30.gününde reaktörlerden alınan sediment örnekleri üzerinde ardışık ekstraksiyon metodu uygulanıp sedimentte tespit edilen fraksiyonların karşılaştırılması,
- Sedimente metal yükleme işleminin aylık periyotlarda arttırılarak, farklı konsantrasyonlarda metal yüküne maruz kalan sedimentteki metal fraksiyonlarının dağılımındaki değişimin incelenmesi,
- Son olarak, $t=0$, 1.gün, 7.gün, 15.gün, 21.gün ve 30.günlerde su fazından alınan örnekler üzerinde yapılan kimyasal oksijen ihtiyacı ve toplam metal konsantrasyonu analizleri sonucunda, organik madde etkisindeki sedimentlerde metallerin sediment katı fazında ve reaktörün sıvı fazındaki dağılımı takip edilerek metallerin sıvı fazdan sediment katı fazına adsorpsiyonu ve sıvı faza remobilizasyonunun incelenmesi

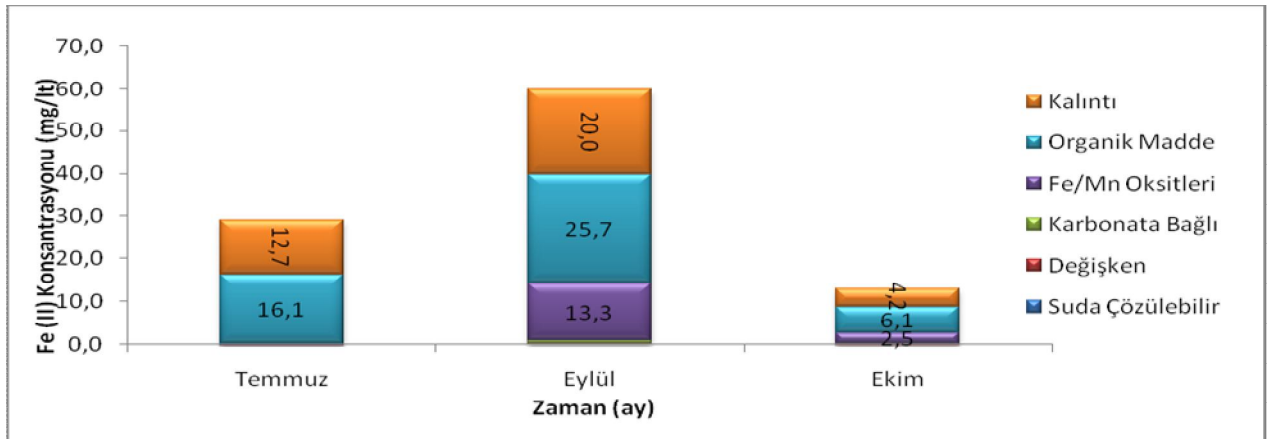
amacıyla bu bölümde tartışılmıştır.

6.1. Küçükçekmece Lagünü Sedimentinde Metal Fraksiyonlarının Aylara Göre Değişimi

Ardışık Ekstraksiyon Metodları uygulanarak metal fraksiyonlarının tespiti çalışmalarında Küçükçekmece Lagünü'nden Temmuz, Eylül ve Ekim aylarında alınan sediment numuneleri kullanılmıştır. Her bir sediment numunesinde Fe(II) ve Cu(II) metallerinin sedimentte hangi fraksiyonlarda adsorbe olduğu araştırılmıştır.

Temmuz, eylül, ekim aylarında alınan sediment numunelerinde Fe(II) konsantrasyonunun en fazla olduğu ay eylül'dür, bununla birlikte eylül ayındaki Fe(II) metalinin fraksiyonları incelendiğinde en çok organik maddeye bağlı fraksiyonda, ardından sırasıyla Kalıntı, Fe/Mn oksitlerine bağlı, karbonata bağlı, değişken ve suda çözünabilir fraksiyonlarda olduğu görülmüştür.

Fe(II) metalinin en düşük konsantrasyonlarda görüldüğü ekim ayında Fe(II) sırasıyla en fazla organik maddeye bağlı, Kalıntı, Fe/Mn oksitlerine bağlı, karbonata bağlı, değişken ve suda çözünür fraksiyonlarında görülmüştür. Temmuz ayına baktığımızda organik maddenin büyük çoğunlukta olduğu görülmektedir. Yapılan fraksiyon çalışmaları sonucunda, Fe(II) metalinin genel olarak üç sediment numunesinde de en çok organik maddeye bağlı fazla görülmüştür(Şekil 6.1).

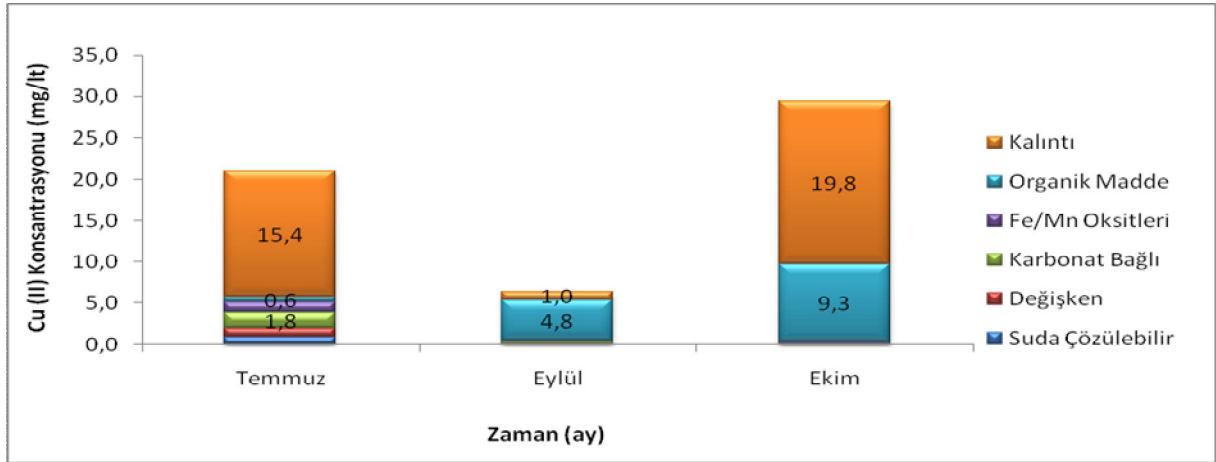


Şekil 6.1. Küçükçekmece Lagünü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi

Fe(II) metali evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla;

Organik Maddeye Bağlı F. > Kalıntı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Değişken F. > Suda Çözünür Fraksiyonlarında görülmüştür.

Aynı numunelerde Cu(II) metalinin fraksiyon dağılımı incelendiğinde (Şekil 6.2), temmuz ve ekim aylarında baskın olarak Kalıntı ve Organik madde fraksiyonlarında görülmüştür. 3 aylık dönemde Cu(II) konsantrasyonunun en yüksek, Fe(II) konsantrasyonunun en düşük olduğu ekim ayında, özellikle Kalıntı ve Organik madde fraksiyonlarında Cu(II) baskın olarak görülmüştür. Cu(II) konsantrasyonunun en düşük Fe(II) konsantrasyonunun en yüksek olduğu eylül ayında Cu(II), Organik madde, Fe/Mn oksitleri ve Kalıntı fraksiyonda yüksek görülmüştür. Temmuz ayı sedimentinde de Cu(II) miktarı Fe(II)'ye kıyasla o ay sedimentte daha düşüktür. Cu(II) metali temmuz ayında en fazla Kalıntı fraksiyonda sonrasında sırasıyla Karbonata bağlı, Fe/Mn oksitleri ve Organik madde fraksiyonlarında görülmüştür.



Şekil 6.2. Küçükçekmece Lagünü'nden alınan numunelerde, t=0.günde, Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşmasının aylara göre değişimi

Cu(II) metali evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla ;

Kalıntı F. > Organik Maddeye Bağlı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Değişken F. > Suda Çözünür Fraksiyonlarında görülmüştür.

Aylara göre sedimentteki bakır ve demir konsantrasyonlarının değişimi hem mevsimsel şartların değişmesinden ötürü hem de bölgede eylül ayında başlayan ve ekim ayında da İSKİ tarafından yapılmaya devam edilen dip taraması sonucudur. Sediment üzerinde gerçekleştiren bu işlem sonucu eylül ayında çok yüksek değerlerde görülen sedimentteki demir konsantrasyonu ekim ayında yerini bakır iyonlarına bırakmıştır.

6.2. Farklı Konsantrasyonlarda Metallerin Sedimentteki Fraksiyonlarının Dağılımı

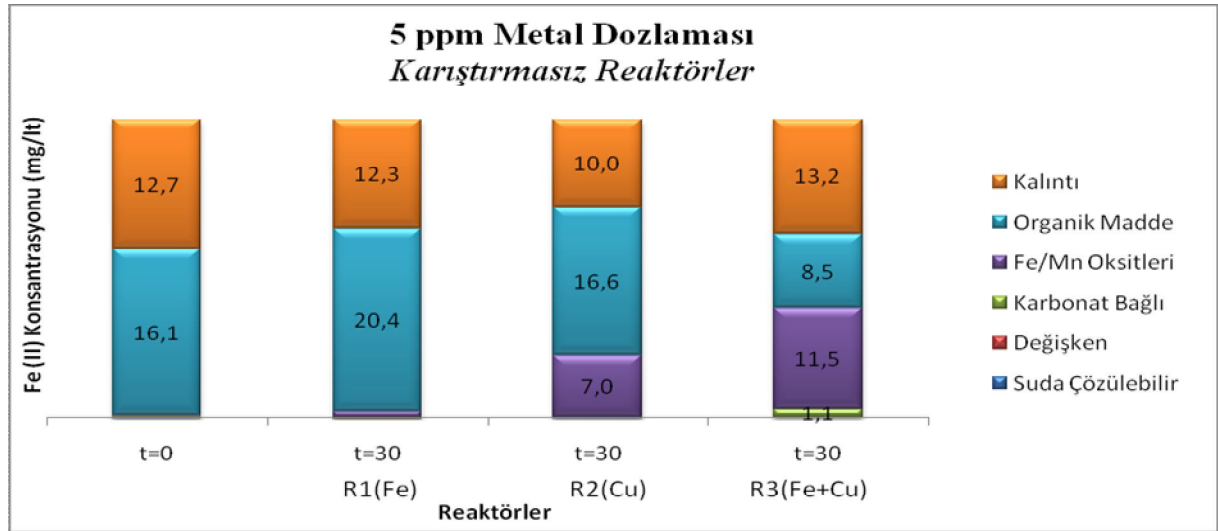
Farklı metal konsantrasyonlarının sedimentte fraksiyonlaşmasını incelemek amacıyla, laboratuvar ortamında hazırlanan reaktörlere sırasıyla 5ppm, 10ppm ve 20ppm metal dozlaması yapılmış ve 30.günün sonunda reaktörden alınan sediment numunelerinde ardışık ekstraksiyon metodları uygulanarak metal fraksiyonlarının tespiti çalışması yapılmıştır. Temmuz ayı sedimentleriyle hazırlanan reaktörlere 5 ppm, Eylül ayı reaktörlerinde 10ppm ve Ekim ayı reaktörlerinde de 20ppm metal dozlaması yapılmıştır.

Her ay için, 1. Reaktöre (R1) Fe(II) dozlaması, 2. Reaktöre (R2) Cu(II) dozlaması, 3. Reaktöre (R3) Fe(II)+Cu(II) dozlaması yapılmıştır. Eylül ve ekim aylarında ise bu üç reaktöre ilave olarak, Fe(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör(R4) ve Cu(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör(R5) ve Fe(II)+Cu(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmalı reaktör(R6) şeklinde üç adet karıştırmalı reaktör hazırlanmıştır.

6.2.1. 5ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

5ppm Fe(II) metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe(II) fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 6.3’da verilmiştir. Metal dozlamasının henüz yapılmadığı $t=0$ anında Fe(II) en fazla organik maddeye bağlı fraksiyonda sonrasında Kalıntı, Fe/Mn Oksitlerine bağlı, Karbonata bağlı, Değişken ve Suda çözünebilen fraksiyonlarda bulunmaktadır. Reaktörlere metal dozlaması yapıldığında ise Fe(II) metalinin, sedimentteki formlar arasında nispeten hareketliliğinin arttığı görülmüştür. $T=0$ anındaki sedimente kıyasla 5ppm Fe(II) metali dozlanan reaktörde(R1) grafiksel olarak bakıldığında, Fe(II)’nin fraksiyonun alt basamaklarına doğru yani sediment katı fazıyla bağları daha zayıf olan ve besin zincirine girişi daha hızlı olan fraksiyon basamaklarına doğru eğilim göstermektedir. $T=0$ anı sedimentinde olduğu gibi Fe(II) en fazla organik maddeye bağlı fraksiyonda görülürken, Fe/Mn oksitlerine ve organik maddeye bağlı Fe(II) konsantrasyonunda artış olmuştur.

5ppm Cu(II) dozlamasının yapıldığı 2.reaktörde(R2) Fe(II) konsantrasyonu incelendiğinde, $t=0$ anı ve 5ppm Fe(II) dozlanmış R1 reaktörüne göre Fe(II)'nin Cu(II) ile rekabete girerek Fe/Mn oksitlerine bağlanma eğiliminin arttığı ve farklı bir iyon etkisi altında bile, hareketliliğinin sıvı fazda serbest kalmaya daha eğilim gösteren fraksiyonlardaki konsantrasyonlarında artış görülmüştür. Eşit konsantrasyonda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin dozlandığı 3.reaktörde (R3), Fe(II) metali Fe/Mn oksitlerine ve Karbonata bağlanma eğilimleri, $t=0$ anı, R1 ve R2 reaktörlerine kıyasla daha fazladır. Kendisi de dahil çift iyon etkisinde, demir(II)'nin Fe/Mn oksitlerine ve karbonata bağlanma eğilimi artarken, organik maddeye eğilimi azalmaktadır, bunu bakır(II) metalinin organik maddeye eğiliminin Fe(II)'ye kıyasla daha yüksek olması ile de açıklayabiliriz.



Şekil 6.3. Temmuz ayı sedimenti için $t=0$ anında ve 5ppm metal dozlanan reaktörlerin $t=30$.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

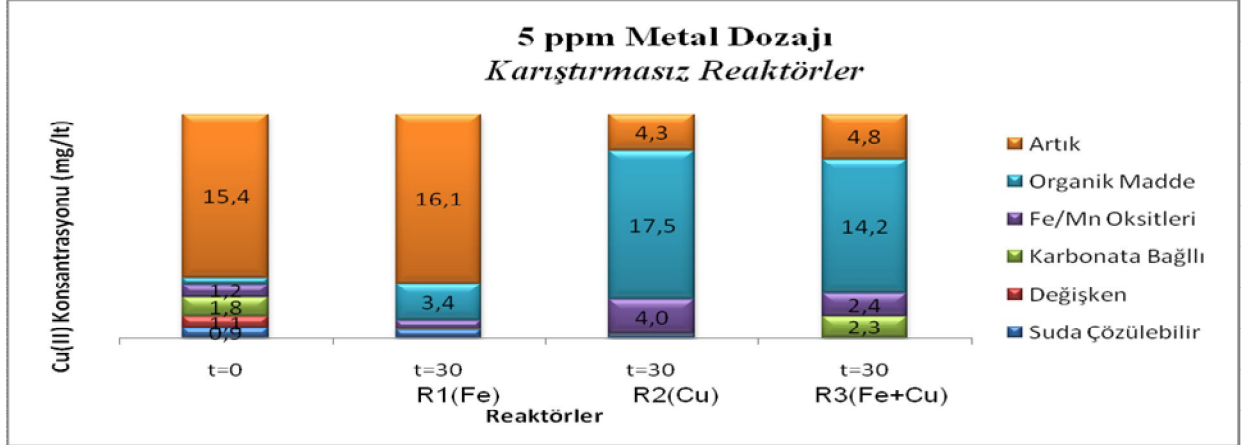
Hazırlanan reaktörlerde bakır(II) metalinin davranışı incelendiğinde (Şekil 6.4), $t=0$ ve $t=30$. günde alınan sediment örneklerinde, Cu(II)'nin belirgin şekilde kalıntı fazdan organik faza geçme eğilimi görülmektedir, Fe(II) varlığında organik faza nazaran remobilizasyonu daha yüksek olan karbonata ve Fe/Mn oksitlerine bağlanma eğilimi artış gösterirken, ortamda bakır konsantrasyonunun artmasıyla organik maddeye bağlanma eğiliminde daha da artış olmuştur.

5ppm Fe(II) dozlanan 1. reaktörde ve $t=0$ anında büyük oranda kalıntı faza bağlı görülen Cu(II) metalinin bir kısmı kalıntı fraksiyon dışında $t=0$ anında sırasıyla karbonata bağlı, Fe/Mn oksitlerine bağlı, değişken, suda çözünebilir ve organik maddeye bağlı fraksiyonlarda görülmüştür. $t=30$.günde 1.reaktörde ise kalıntı faz dışında büyük oranda organik maddeye bağlı fraksiyonda daha sonra ise karbonata bağlı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarda görülmüştür.

Cu(II) metali, $t=0$ anına kıyasla $t=30$.günde 5ppm Fe(II) dozlanan 1.reaktörde Fe(II) metali varlığında kalıntı fazdan ve organik fazdan suda çözünebilir, değişken ve karbonata bağlı fraksiyonlara doğru eğilim göstermiştir.

Sisteme Cu(II) dozlaması yapıldığında ise, kalıntı fraksiyondan organik maddeye bağlı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlara doğru daha çok eğilim göstermektedir.

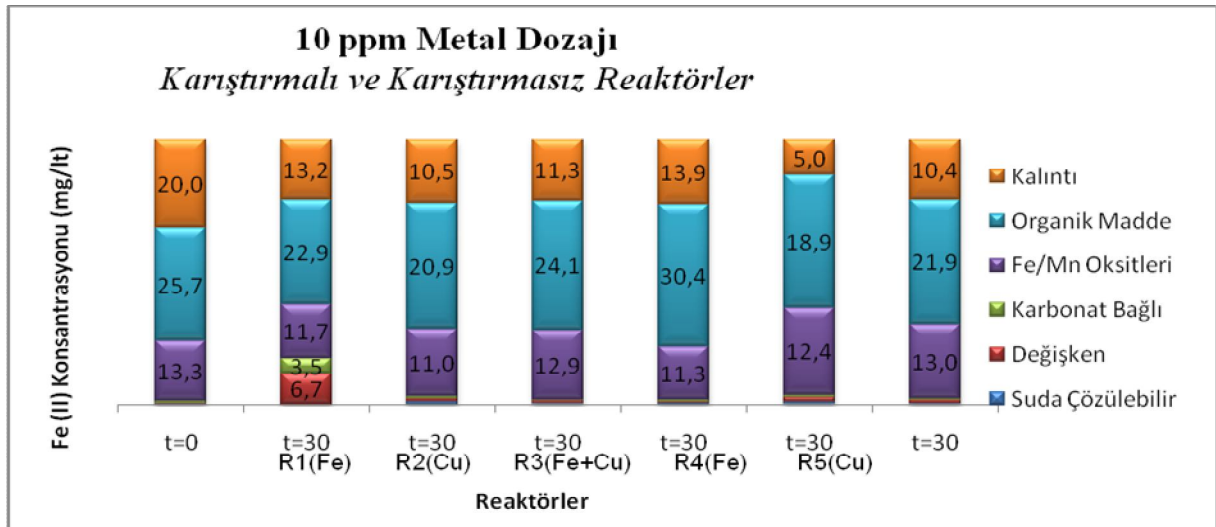
Fe(II) ve Cu(II)'nin aynı miktarlarda dozlandığı 3.reaktörde ise Fe(II) ile rekabete giren bakır kalıntı fraksiyondan organik madde fraksiyonuna ve Fe/Mn oksitlerine eğilimini sürdürmekte fakat Fe(II)'nin de etkisiyle daha çabuk remobilize olan karbonata bağlı fraksiyona doğru hareketlilik göstermiştir. Burdan yola çıkarak diyebilirizki evsel atıksu deşarjı etkisindeki sedimentte yukarıda bahsedildiği şekilde 5ppm'lik Fe(II) ve Cu(II) dozlaması yapıldığında Cu(II) konsantrasyonun baskın olduğu durumlarda kalıntı fraksiyona adsorbe olan fraksiyonları daha zayıf bağlarla sedimentte adsorbe olan fraksiyonlara doğru eğilim gösterir, bu durumu hızlandıran bir diğer etkende ortamda Fe(II) metalinin Cu(II) ile rekabete girmesidir. Cu(II) metali Fe(II)'nin de etkisiyle kalıntı fraksiyondan sıvı faza geçme kabiliyeti daha kolay olan fraksiyonlara doğru daha çok eğilim gösterir.



Şekil 6.4. Temmuz ayı sedimenti için t=0 anında ve 5ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

6.2.2. 10ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

10 ppm metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe(II) fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 6.5’de verilmiştir. metal dozlamasının henüz yapılmadığı t=0 anında, Fe(II) en fazla organik madde, kalıntı, ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarda görülmüştür.



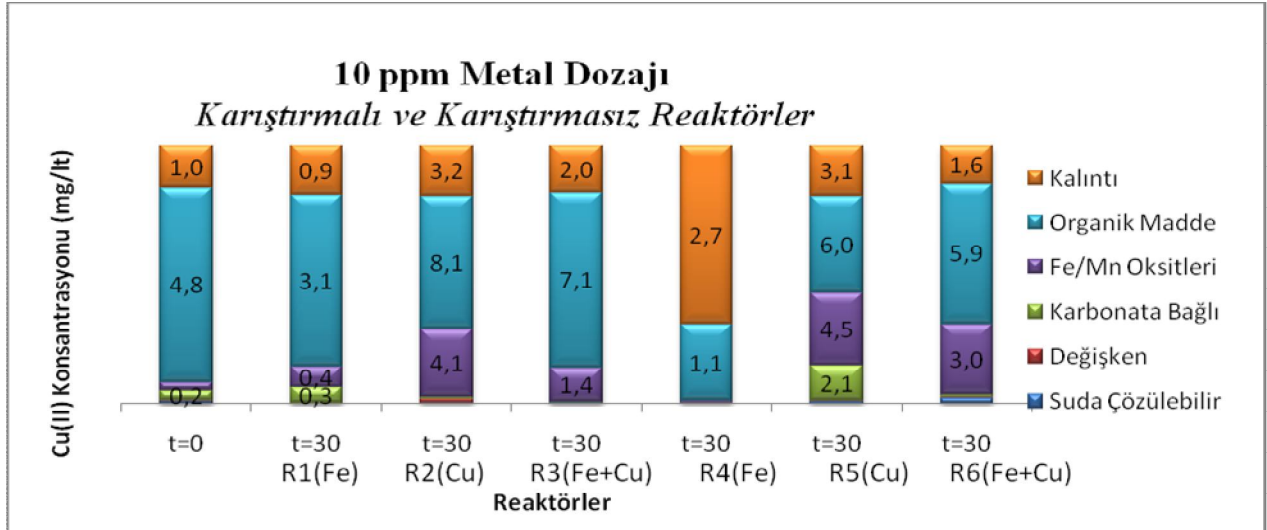
Şekil 6.5. Eylül ayı sedimenti için t=0 anında ve 10ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

10 ppm Fe(II) dozlamasının yapıldığı R1’de, Fe(II) metali sırasıyla en fazla organik madde, kalıntı, Fe/Mn Oksitlerine bağlı, değişken ve karbonata bağlı fraksiyonlarda görülürken diğer reaktörlerden alınan sediment numunelerindeki Fe(II) metal miktarı sırasıyla en fazla organik madde ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarda görülmüştür. Metal konsantrasyonunun artışıyla Fe(II)’in sedimentte hareketliliği artarak daha zayıf bağlar oluşturan fraksiyonlara eğilimi artmıştır.

Fe(II), 10 ppm Cu(II)’nin dozlandığı 2 nolu reaktörde kalıntı fazdan organik bağlı faza doğru hareketliliği artmıştır, bir kısım demir ise Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonda baskın miktarlarda olmak üzere karbonat bağlı ve değişken fraksiyona doğru eğilim göstermiştir. Fe(II) ve Cu(II) metallerinin ikisinde dozlandığı 3 nolu reaktörde, 10 ppm Cu(II) yüklenen R2 reaktörüne kıyasla benzer değişimler gözlenmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde, fraksiyonlaşmaya karıştırmanın etkisinin anlaşılabilmesi için R1, R2 ve R3 reaktörlerinden birer eş reaktör hazırlanarak karıştırılmalı bir sistem oluşturulmuştur. Şekil 7.5’de gösterilen Fe(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmasız reaktör (R1) ve karıştırılmalı reaktör (R4) sonuçları incelendiğinde, her iki reaktörde de Fe(II) metali kalıntı fazdan organik faza eğilim göstermektedir fakat karıştırmasız reaktörde Fe(II) metalinin daha zayıf bağlar oluşturan formlara hareket etme eğiliminde olduğu görülmüştür.

Cu(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmasız reaktör (R2) ve karıştırılmalı reaktör (R5) sonuçları incelendiğinde, her iki reaktörde Fe(II) metalinin kalıntı fazdan organik madde ve Fe/Mn oksitlerine doğru eğilimleri artmıştır. Eşit konsantrasyonlarda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin dozlandığı karıştırmasız (R3) ve karıştırılmalı (R6) reaktörlerinde ise metal davranışı bakımından nispeten bir farklılık görülmemiştir. Her iki reaktörde de Fe(II)’nin, kalıntı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyondan organik maddelere bağlı fraksiyona geçtiği gözlenmiştir.



Şekil 6.6. Eylül ayı sedimenti için t=0.günde ve 10ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

Şekil 6.6 incelendiğinde, Cu(II)'nin t=0 anına kıyasla t=30.günde tüm reaktörlerde hareketlilik gözlenmiştir. 10 ppm Fe(II) dozlanan karıştırmazsız reaktör (R1) ve karıştırmalı reaktördeki (R4) bakır(II) miktarları arasında belirgin farklılıklar vardır. Karıştırmazsız reaktörde bakır(II) metali t=0 anına kıyasla kalıntı fraksiyondan organik fraksiyona eğilim görülmekte, bunun yanında karbonata bağlı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarda artış olmuştur.

Karıştırmalı reaktörde ise Cu(II), t=0 anına kıyasla yüksek oranlarda kalıntı faza eğilim göstermiştir. Karıştırmanın etkisiyle Fe(II) dozlanmış reaktördeki Cu(II) metalleri karbonat bağlı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarından organik ve kalıntı fraksiyona geçiş yapmışlardır. 10ppm Cu(II) dozlama yapılan karıştırmazsız (R2) reaktör ve karıştırmalı (R5) reaktördeki Cu(II) metal iyonları kalıntı, organik, Fe/Mn oksitlerine ve karbonata bağlı fraksiyonlar arasında hareketlilik göstermiştir.

Karıştırmazsız Cu(II) metali dozlanmış R2 reaktöründe Cu(II) dağılımı t=0 anına kıyasla organik fraksiyondan kalıntı ve Fe/Mn oksitlerine doğru hareketlilik göstermiştir. Karıştırmalı Cu(II) metali dozlanmış R5 reaktöründe ise belirgin şekilde organik fraksiyondan Fe/Mn oksitlerine ve karbonata bağlı fraksiyonlara eğilim görülmüştür.

Eşit konsantrasyonlarda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin dozlandığı karıştırmasız (R3) ve karıştırmalı (R6) reaktörlerinde ise Fe/Mn Oksitlerine bağlı fraksiyonlardaki Cu(II) miktarlarında artış görülmüştür. Karıştırmalı reaktörde Fe/Mn oksitlerine doğru eğilim görülmüştür.

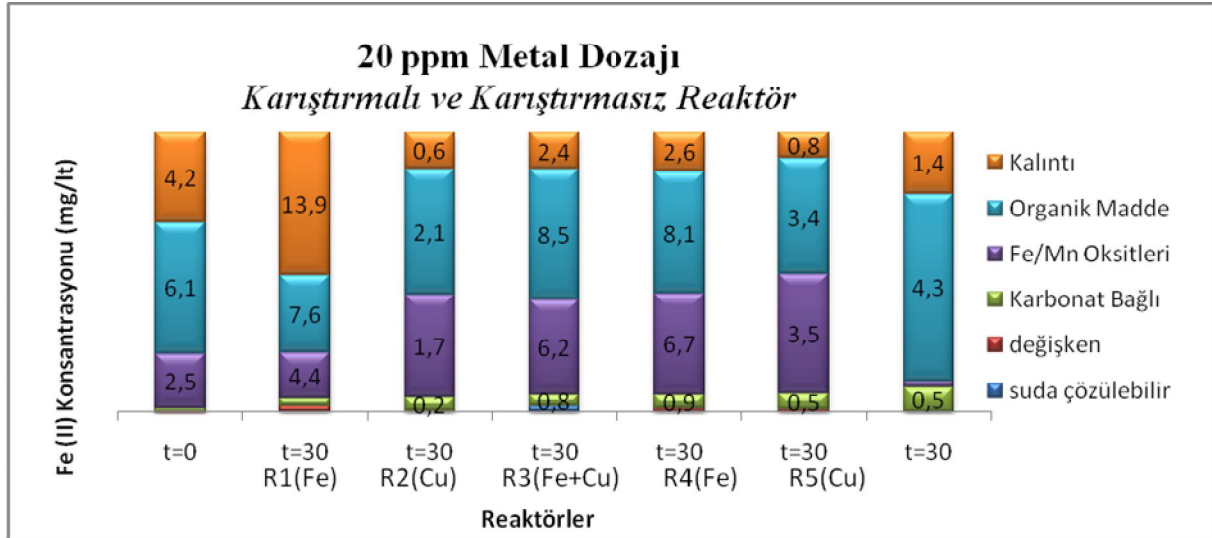
6.2.3. 20ppm Metal Dozlamasında Sedimentte Fraksiyonlaşmanın Belirlenmesi

20 ppm metal dozajının yapıldığı reaktörlerde Fe(II) fraksiyonlaşmasının sonuçları şekil 6.7’de verilmiştir. Metal dozlamasının yapılmadığı $t=0$ anında, Fe(II) en fazla organik maddeye bağlı fraksiyonda, sonrasında sırasıyla kalıntı, Fe/Mn oksitlerine bağlı ve karbonata bağlı fraksiyonlarda görülmüştür.

20ppm Fe(II) dozlanan karıştırmasız (R1) ve karıştırmalı (R4) reaktörlerinde Fe(II)’nin fraksiyonlaşması incelendiğinde; $t=0$ anına kıyasla R1 reaktöründe Organik fraksiyondan Kalıntı, Fe/Mn oksitlerine bağlı, Karbonata bağlı ve Değişken fraksiyona doğru hareketlilik görülmüştür. Karıştırmalı reaktörde (R4) ise $t=0$ anına kıyasla, kalıntı ve organik fraksiyondan Fe/Mn oksitlerine bağlı ve karbonata bağlı fraksiyonlara doğru bir hareketlilik görülmüştür.

20ppm Cu(II) dozlanan karıştırmasız (R2) reaktör ve karıştırmalı (R5) reaktörde kalıntı ve organik fraksiyondan Fe/Mn oksitlerine bağlı ve daha zayıf bağlı fraksiyonlara doğru bir hareketlilik görülmüştür. Her iki metalin dozlandığı karıştırmasız (R3) reaktöründe $t=0$ anına nazaran Fe(II) metalinin fraksiyonlaşmasında kalıntı fazdan organik, Fe/Mn Oksitlerine bağlı, karbonata bağlı ve suda çözünür fraksiyonlara doğru bir hareketlilik görülmüştür.

Karıştırmalı reaktör (R6)’da Fe(II)’nin fraksiyonları Organik madde ve karbonat bağlı fraksiyona doğru eğilim göstermektedir.



Şekil 6.7. Ekim ayı sedimenti için t=0.günde ve 20ppm metal dozlanan reaktörlerin t=30.gününde Fe(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

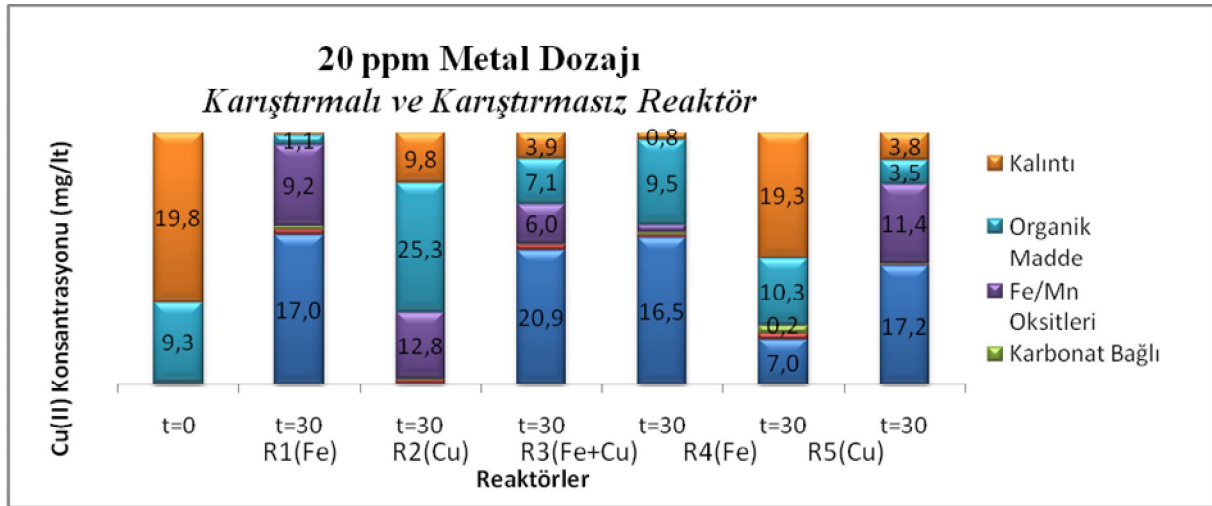
20 ppm metal dozlamasının yapıldığı reaktörlerde ve t=0 anında, Cu(II) konsantrasyonu incelendiğinde bakırın genel olarak kalıntı ve organik madde fraksiyonlarında bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 6.8). t=0 anında, organik madde, kalıntı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyon dışındaki formlarda Cu(II) miktarı düşüktür.

20 ppm Fe(II) dozlaması yapılan karıştırmazsız (R1) reaktörde, Cu(II) metali sırasıyla en fazla Suda çözünebilir ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarda görülmüş bunların dışındaki fraksiyonlarda Cu(II) miktarı düşüktür. T=0 anıyla kıyaslandığında Cu(II) metali, R1 reaktöründe Fe(II) metalinin etkisiyle kalıntı ve organik madde fraksiyonuna nazaran çok zayıf bağlarla bağlı fraksiyonlara doğru eğilim göstermiştir. 20 ppm Fe(II) dozlanan karıştırmalı (R4) reaktörde Cu(II) t=0 anına kıyasla kalıntı fraksiyonda bulunan Cu(II) metalleri demir varlığında karıştırmanın da etkisiyle organik ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlara doğru eğilimi artmaktadır, bunun yanında sudaki bakır iyonlarının sedimentteki demir iyonları ile yer değiştirerek sedimentteki varlığını arttırdığı görülmektedir

20 ppm Cu(II) dozlanan karıştırmazsız reaktörde (R2) Cu(II) fraksiyonlaşması t=0 anıyla kıyaslırsak kalıntı fraksiyondan organik ve Fe/Mn oksitleriyle bağlı fraksiyonlara eğilim göstermektedir. Karıştırmalı (R5) reaktördeki Cu(II) miktarı ise kalıntı ve organik fraksiyonlardan Fe/Mn oksitlerine doğru bir hareketlilik görülmüştür.

20 ppm Cu(II) dozlaması yapılan bu reaktörlerde bakır $t=0$ anındaki fraksiyonlaşmasına kıyasla ortamdaki Cu(II) konsantrasyonunun artmasıyla Kalıntı fraksiyonundan daha zayıf bağlı fraksiyonlar arasında dağılım gösterir.

Her iki metalin dozlandığı karıştırmasız (R3) reaktöründe, $t=0$ anına nazaran Cu(II) metalinin fraksiyonlaşmasında kalıntı fazdan suda çözünür, organik maddeye bağlı, Fe/Mn Oksitlerine bağlı ve organik maddeye bağlı fraksiyonlara doğru bir hareketlilik görülmüştür. Karıştırmalı reaktör (R6)'da Cu(II)'nin fraksiyonları suda çözünür ve Fe/Mn Oksitlerine bağlı fraksiyona doğru eğilim göstermektedir.



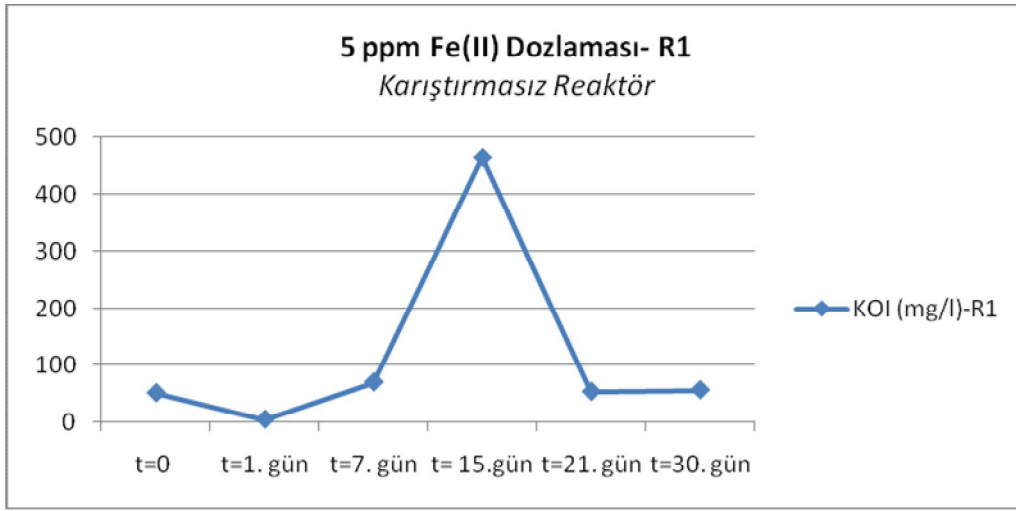
Şekil 6.8. Ekim ayı sedimenti için $t=0$.günde ve 20ppm metal dozlanan reaktörlerin $t=30$.günde Cu(II) metalinin sedimentte fraksiyonlaşması

6.3. Sıvı Fazda Organik Madde Etkisindeki Metal Davranışlarının İncelenmesi

Bu bölümde, sedimentte metal adsorbsiyonu ve buna bağlı olarak fraksiyonlaşmasının etkisi olduğunu bildiğimiz organik maddenin ve farklı konsantrasyonlardaki metal dozlarının su fazındaki davranışları incelenmiştir.

6.3.1. 5ppm Metal Dozlanan Reaktörler

5 ppm metal dozlamalarının yapıldığı reaktörlerde, organik madde ve metallerin sıvı fazdaki değişimi, reaktör kurulumunun 1., 7., 15., 21. Ve 30 günlerinde izlenmiştir. 5 ppm Fe(II) dozlamasının yapıldığı 1 nolu reaktörde organik maddenin 1.günün sonunda sıfırlandığı, 7 ve 15. Günlerde suya tekrar salınarak 15.günde pik noktasına ulaşp başlangıç konsantrasyonuna yakın bir değere ulaşp 21. günde sabitlendiği görülmüştür(Şekil 6.9).



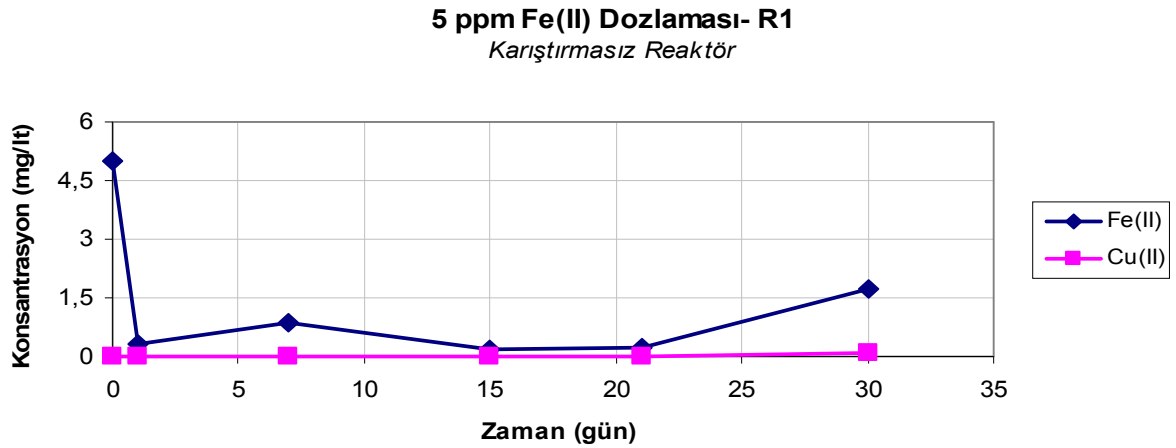
Şekil 6.9. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm Fe(II) dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Aynı reaktörde Fe(II) ve Cu(II) konsantrasyonunun sıvı fazındaki değişimi incelendiğinde, sulu çözelti olarak reaktöre dozlanan Fe(II)'nin 1.günde neredeyse tamamı sedimente adsorbe olurken 7. güne kadar ki sürede bir miktar Fe(II) tekrar sıvı faza remobilize olurken, 15. güne kadar remobilize olan neredeyse tüm Fe(II) miktarı tekrar sedimente adsorbe olarak bu şekilde 21. güne kadar sabit kalmıştır. 21. Günden 30.güne kadar Fe(II) metali sedimentten remobilize olarak sıvı faza geçmeye devam eder. Aynı reaktörde t=0 anında sedimentte belirli bir miktarda bulunan Cu(II) metalinin sedimentten sıvı faza remobilizasyonu neredeyse hiç olmamıştır(Şekil 6.16).

Fe(II) metalinin sıvı fazdaki bu hareketliliğini, sedimentte fraksiyone olduğu formlarla ilişkilendirerek açıklayabiliriz. Yapılan fraksiyon çalışmaları $t=0$ ve $t=30$ günlerdeki sedimentlerini temsil etsede bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, Fe(II)'nin sıvı fazdan sedimente adsorbe olma eğilimde olduğunu göstermektedir.

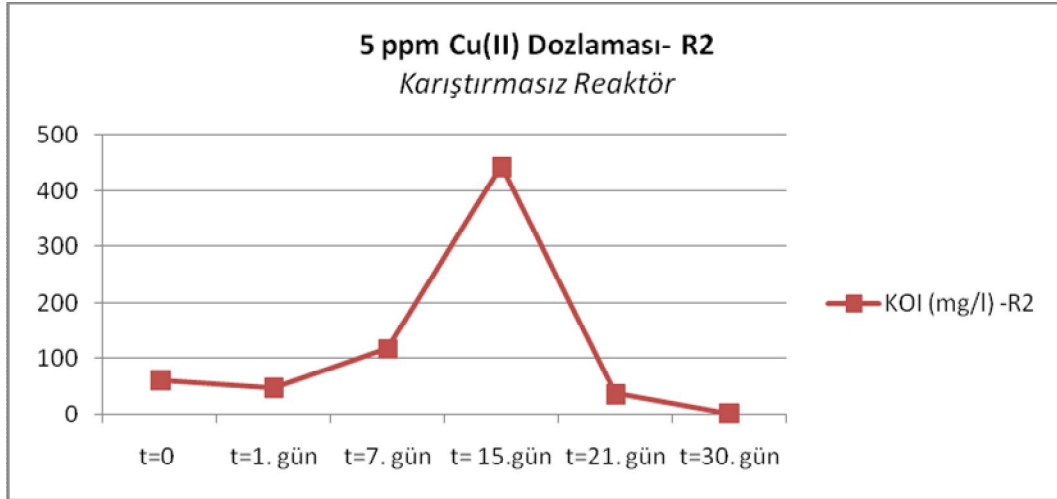
Bu bilgilere istinaden; bölüm 6.3.1'de açıklandığı ve Şekil 6.3.'da da görüldüğü gibi sedimentte adsorbe olan Fe(II) metali kuvvetli bağlarla sedimente tutunması nedeniyle 1 aylık süreç içerisinde belirgin olarak 21. günden itibaren sedimentten sıvı faza remobilize olduğu görülmüştür. Cu(II) metali ise bölüm 6.3.1. Şekil 6.4'da da açıklandığı gibi $t=0$ anında sedimentten sıvı faza remobilizasyonu kolay olmayan fraksiyonlarda birikmeye eğilimlidir. Kendisinden farklı bir iyonun yani Fe(II)'nin etkisinde ise formlar arasında hareketlilik görülmekle beraber bunlar kalıntı, organik ve Fe/Mn Oksitlerine bağlı fraksiyonlar arasındadır yani sıvı faza kolayca geçişi mümkün olmamaktadır.

Su fazındaki organik madde miktarındaki 7. ve 15. Günlerdeki artış bakır(II) metalinin fraksiyonlar arasındaki hareketlilik ile açıklanabilir. $T=0$ anında büyük bir kısmı kalıntı fraksiyona bağlı bulunan Cu(II), Fe(II) ile rekabete girerek kalıntı fraksiyonda nispeten daha çok artış ayrıca organik maddeye bağlı fraksiyonda artış olmuştur. Zayıf bağlı fraksiyonlardaki Cu(II) metali sedimentte daha kuvvetli bağlarla adsorbe olan fraksiyonlara eğilimi artmıştır.



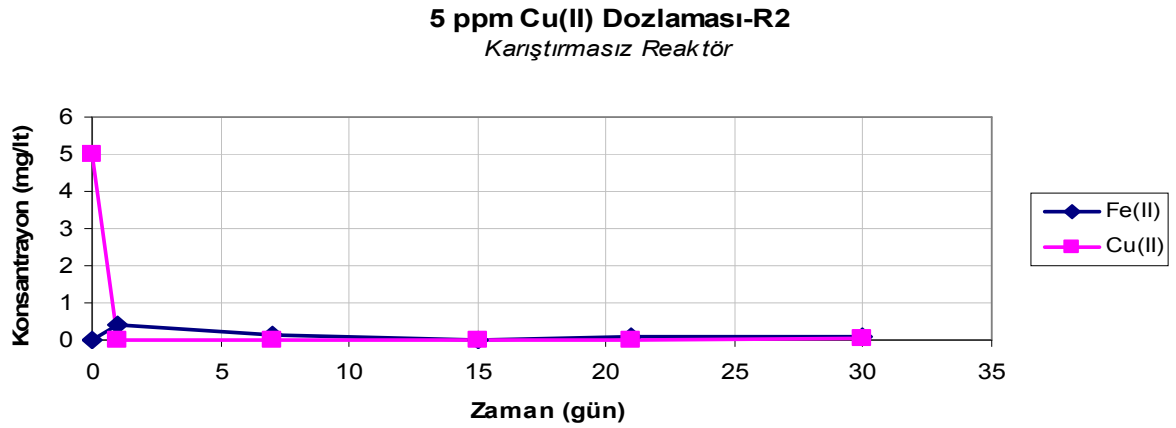
Şekil 6.10. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm Fe(II) dozlanan reaktörde (R1) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

5ppm Cu(II)'nin dozlandığı 2 nolu reaktörde organik madde 1.günde itibaren sedimentten sıvı faza remobilize olma eğilimi göstermiş ve 15.günde pik değere ulaşmıştır. 15.günden 30.güne kadar ki süre içerisinde sıvı fazdan sedimente organik madde girişimi sıvı fazdaki organik madde miktarı bitene kadar sürmüştür (Şekil 6.11).



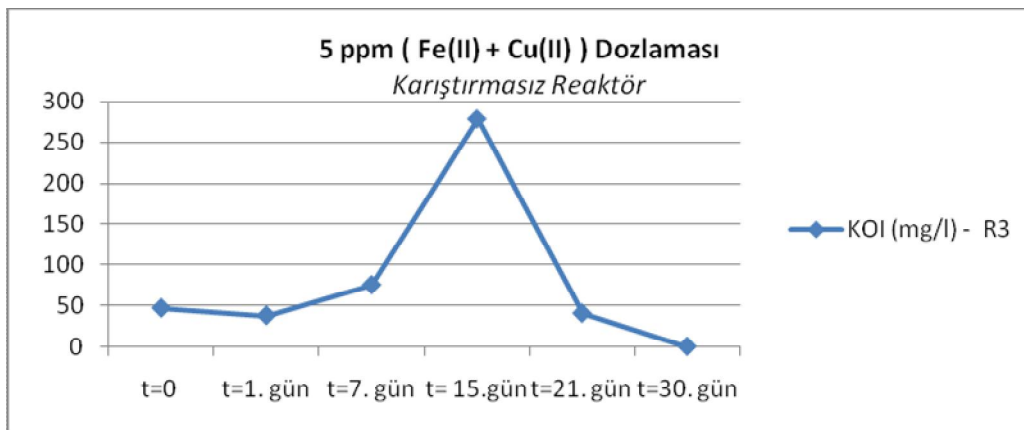
Şekil 6.11. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm Cu(II) dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

5ppm Cu(II)'nin dozlandığı reaktörde, sıvı fazda Cu(II) ve Fe(II) konsantrasyonları incelendiğinde, bakırın sistemde hızlı bir şekilde sedimente adsorbe olduğu ve 15. Günden itibaren denge konsantrasyonuna geldiği görülmüştür(Şekil 6.6). t=0 anında sediment ve sediment arasında mevcut olan Fe(II) ise 1.günün sonuna kadar çok az konsantrasyonlarda su fazına serbest bırakılmış ve 1.günden sonra azalışa geçerek denge konsantrasyonuna ulaşmıştır. Genel olarak, sıvı fazda Fe(II) konsantrasyonundaki bu artış bölüm 6.3.1 de şekil 6.3'da, Cu ilave edilen reaktörde 30 günlük periyodun sonunda Fe(II)'nin sediment fraksiyonlaşmasındaki Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarındaki artış ile açıklanabilir.



Şekil 6.12. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm Cu(II) dozlanan reaktörde (R2) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

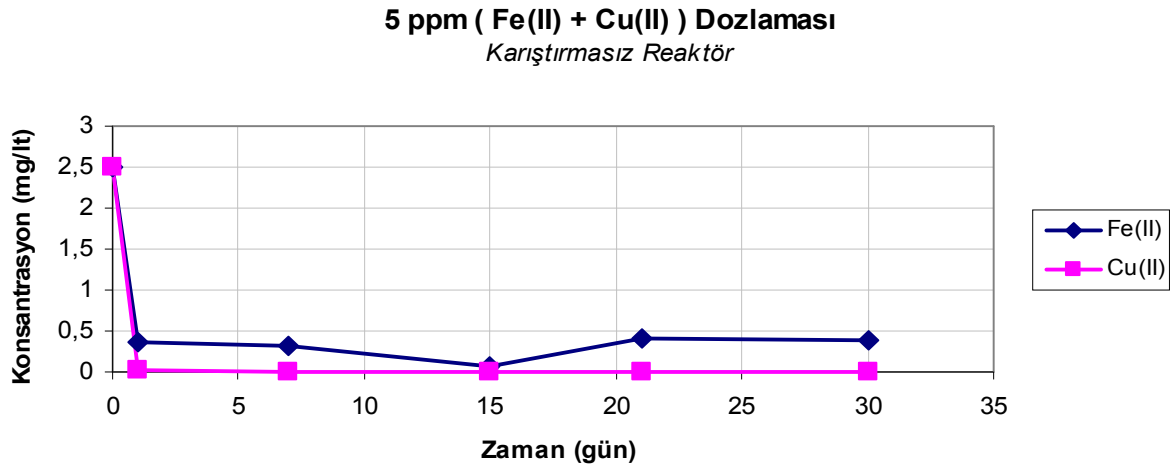
Şekil 6.11 ve 6.12 dikkate alınarak 2 nolu reaktörde metal organik madde ilişkisi incelendiğinde, 1.güne gelindiğinde Cu(II) metalinin ve organik maddenin sıvı fazındaki hızlı azalışı bakırın sedimentte organik maddeye ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonlarına adsorbe olması ile ilişkilendirilebilir. Sıvı fazın Cu(II) içeriği 1.güne gelindiğinde %100'e varan sedimente adsorpsiyonu ve bunun tersine organik maddenin sıvı fazda artış sergilemesi Cu(II)'nin sedimentte fazlar arası hareketliliğe başlaması şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 6.13. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Her iki metalin eşit miktarda dozlandığı 3 nolu reaktörde organik madde ve metal konsantrasyonu incelendiğinde; organik maddenin diğer reaktörlerle benzer bir davranış sergilediği ve 1.güne kadar sedimente immobilize olma eğilimi göstererek sıvı fazda azaldığı, 1.günden sonra artış göstererek 15.günde maksimum konsantrasyona ulaşmış ardından tekrar konsantrasyonunda azalma göstererek 30.günde minimum konsantrasyona ulaşmış denge haline geçtiği gözlemlenmiştir(Şekil 6.13).

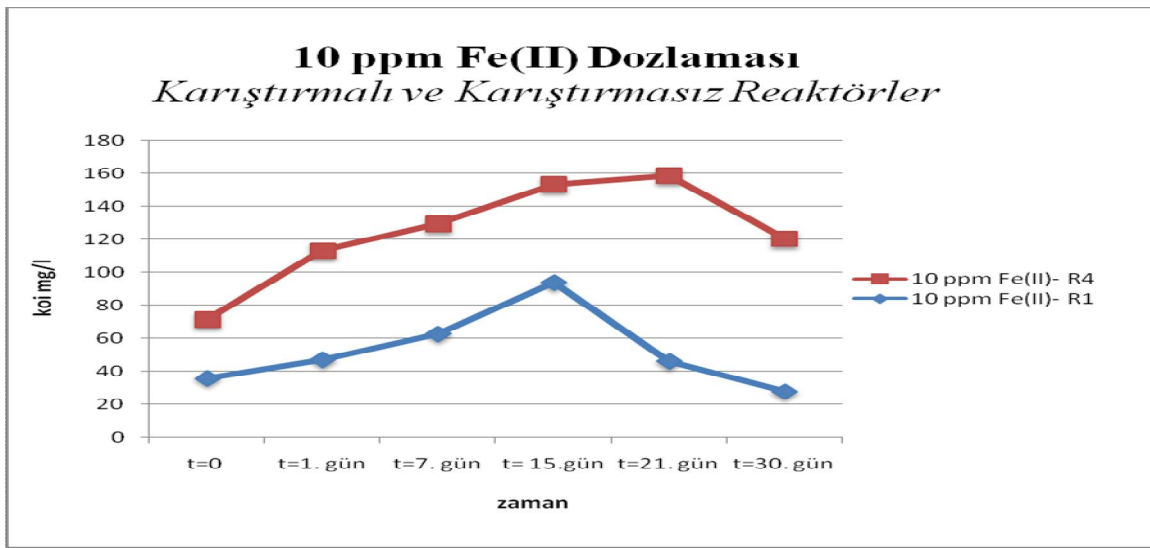
Şekil 6.14’de aynı reaktörde metal davranışına bakıldığında; Fe(II) ve Cu(II) metallerinin 1.güne kadar hızla sedimente adsorbe olduğu görülmüştür. Fe(II)’ye kıyasla Cu(II)’nin sıvı fazdan sedimente daha fazla geçtiği ve 1.günün ardından denge konsantrasyonuna geçerek sıvı fazında gözlenmediği belirlenmiştir. Fe(II) metalinde ise 1.güne kadar ani bir düşüş görülmüş, 1.günden 15.güne kadar azalan bir ivmeyle sıvı fazdan sedimente adsorbe olmuş ve 15. günde sıvı fazda neredeyse hiç görülmemiştir. 15. Günden 21.güne kadar nispeten sıvı faza bir Fe(II) salınımı olmuş fakat 21.günden 30.güne kadar düşük hızlarda sedimente adsorbe olmaya devam etmiştir.



Şekil 6.14. Temmuz ayı çalışmasında 5ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörde (R3) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

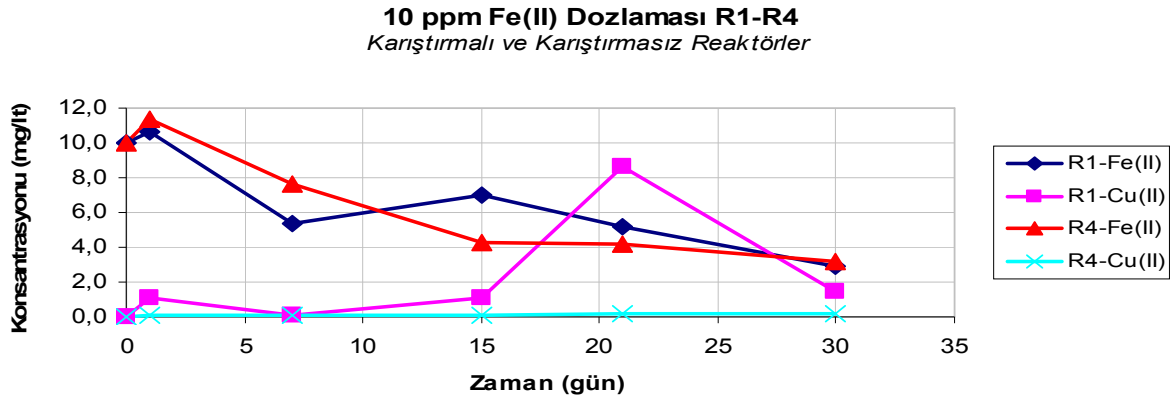
6.3.2. 10 ppm Metal Dozlanan Reaktörler

10ppm Fe(II) metalinin dozlandığı karıştırmalı(R4) ve karıştırmasız(R1) reaktörlerde organik maddenin zamanla değişimi şekil 6.15’de görülmektedir. Her iki reaktörde de 15.güne kadar sedimentten sıvı faza organik madde salınımı görülmektedir. Karıştırmalı reaktörde (R4) bu durum 21.günde pik değere ulaşmıştır. Sonrasında her iki reaktörde de 30.günün sonuna kadar sıvı fazdaki organik madde konsantrasyonunda bir azalma görülmektedir.



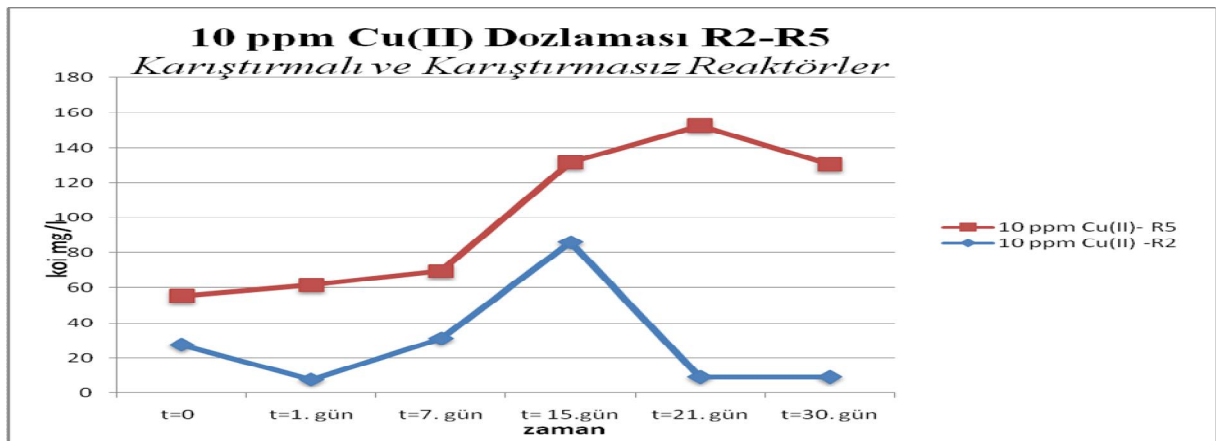
Şekil 6.15. Eylül ayı çalışmasında 10ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Aynı reaktörlerde Fe(II) ve Cu(II) metalinin davranışlarına bakıldığında, Şekil 6.16’den de görüldüğü gibi Fe(II) her iki reaktörde de 7.güne kadar azalarak ilerlerken, 7.günün sonunda karıştırmasız reaktördeki(R1) Fe konsantrasyonu artış göstererek 15.günde pik noktasına ulaşmıştır ve tekrar azalma göstermiştir. Karıştırmalı Reaktörde (R4) ise 30.güne kadar Fe(II) metali sürekli azalma göstermiş, sıvı fazdan sediment katı fazı eğilim göstermiştir. Bu sonuçlardan hareketle sistemde karıştırma etkisinin sıvı fazdaki Fe(II) metalinin sedimentteki organik maddeye bağlı yapıya adsorbe olma eğilimini arttırdığı söylenebilir(Şekil 7.11).



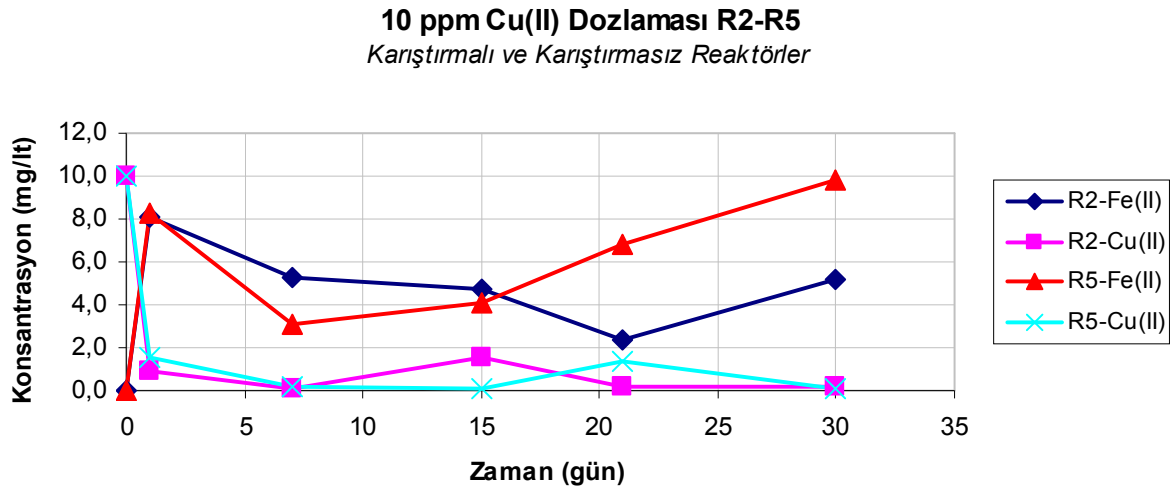
Şekil 6.16. Eylül ayı çalışmasında 10ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

10 ppm bakır(II) dozlamasının yapıldığı R2 ve R5 nolu reaktörlerde, sıvı faza organik madde salımı belirgin oranda yüksektir, karıştırmazsız reaktörde (R1) 1.güne kadar sıvı fazdan sedimente organik madde girişimi olmuş sonrasında 15.gününe kadar sıvı faza organik madde salımı görülmüştür. 15. günde sıvı fazdaki organik madde konsantrasyonu pik değere ulaşarak tekrar azalmaya başlamıştır. 21.günde minimum konsantrasyona ulaşip denge haline geçtiği gözlenmiştir. Karıştırmalı reaktörde(R5) ise organik madde 21.güne kadar sıvı fazda artmaya devam etmiş, 21.günden itibaren karıştırmazsız reaktörde de olduğu gibi denge haline geçmiştir(Şekil 6.17).



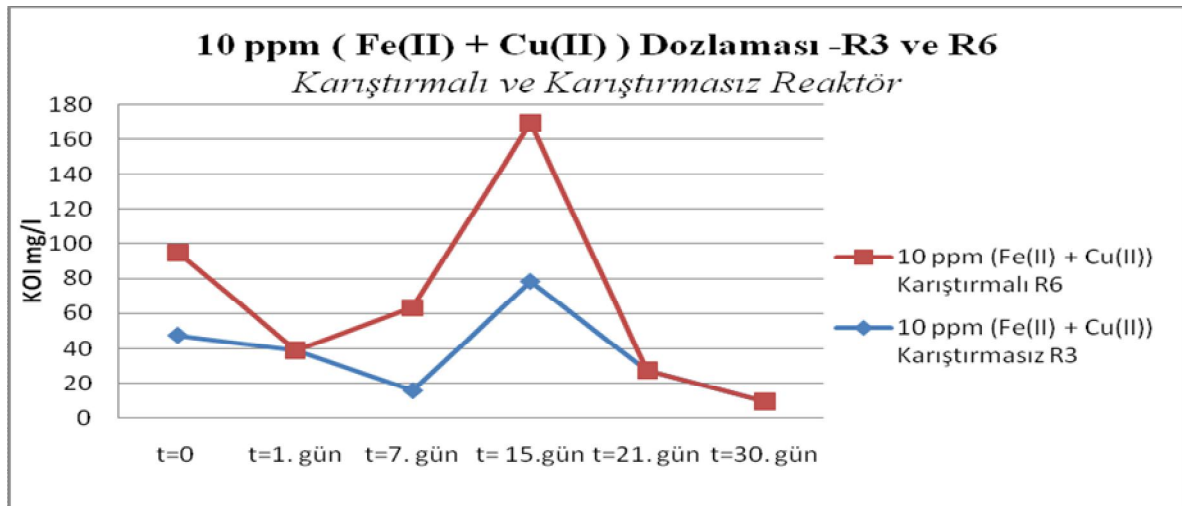
Şekil 6.17. Eylül ayı çalışmasında 10ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

10 ppm Cu(II) dozlanan karıştırılmalı(R5) ve karıştırmasız(R2) reaktörlerde metal konsantrasyonlarına bakıldığında; şekil 6.18'den de görülebileceği gibi sıvı fazdaki Cu(II) metali her iki reaktörde de 1.günün sonunda neredeyse %90 oranında azalmıştır. 7.günün sonunda sıvı fazdaki Cu(II) konsantrasyonu sıfırlanmış ve tamamen sedimente adsorbe olmuştur. Karıştırılmalı reaktörde(R2), 7.günden sonra sıvı fazda Cu(II) miktarı 15.güne kadar yaklaşık %10 oranında artış göstermiş 21.güne gelindiğinde ise Cu(II) konsantrasyonu denge konumuna geçmiştir. Karıştırılmalı reaktörde ise 7.günün sonunda sıvı fazda neredeyse sıfırlanan Cu(II)15.güne kadar sabit kalmıştır. 21.güne geldiğinde pik değerine ulaşarak tekrar sıvı fazdan sedimente adsorbe olmuş ve sıvı fazdaki Cu(II) metali 30.günün sonunda sıvı fazda sıfırlanarak, tamamen sedimente adsorbe olmuştur. Her iki reaktörde de sediment ve sediment arası boşluk sıvısındaki Fe(II) metalleri sıvı faza remobilize olarak 1.günde sıvı fazda pik değere ulaşmıştır. Her iki reaktörde de sıvı fazdaki Fe(II) metal konsantrasyonu 1.günden itibaren bakır ile rekabete girerek sıvı fazdan sediment katı fazına eğilim göstermiştir. Özellikle 21.günden sonra sedimentten sıvı faza Fe(II) salınımı yüksek oranlarda gerçekleşmiştir. Bu zaman aralığında Cu(II) konsantrasyonları da incelendiğinde sıvı fazdaki Fe(II) artışının Cu(II)'nin sediment adsorpsiyonunda denge durumuna gelerek neredeyse tamamen sıvı fazdan sedimente adsorbe olma durumu ile ilişkilendirebiliriz.



Şekil 6.18. Eylül ayı çalışmasında 10ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

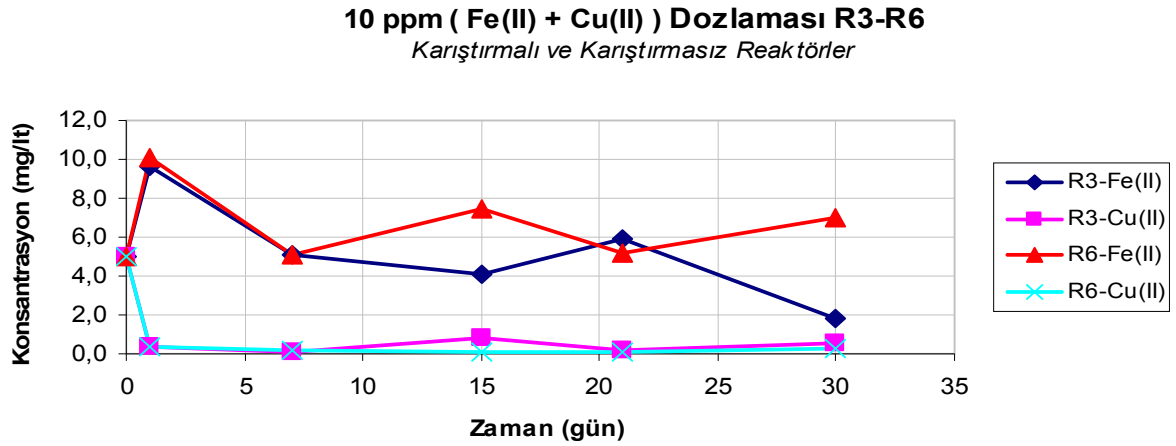
Eşit konsantrasyonlarda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin dozlandığı R3 ve R6 nolu reaktörlerde organik maddenin zamanla değişimi şekil 6.19’de görülmektedir. İlk günün sonunda karıştırmasız reaktördeki organik madde miktarı karıştırmasız reaktörde düşük oranlarda artmış, karıştırmalı reaktörde azalmıştır, 1.günün sonunda her iki reaktörde de organik madde hemen hemen eşit konsantrasyonlardadır. 7.günün sonunda karıştırmasız reaktörde organik madde azalırken karıştırmalı reaktörde artış göstermiştir, her iki reaktörde de 15.günün sonunda organik madde konsantrasyonu pik değere ulaşmıştır. 30. günün sonunda sıvı fazdaki organik madde miktarı minimum değerlere ulaşmıştır. Buna bağlı olarak 30.günün sonunda her iki reaktörde sıvı fazdaki bakır(II) metallerinin neredeyse tamamı sediment katı fazına adsorbe olmuştur (şekil 6.20).



Şekil 6.19. Eylül ayı çalışmasında 10ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Eşit konsantrasyonlarda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin dozlanan karıştırmalı(R5) ve karıştırmasız(R2) reaktörlerde metal konsantrasyonlarına bakıldığında; şekil 6.26’dan da görülebileceği gibi Fe(II) konsantrasyonu 30 gün boyunca sediment katı fazı ve sıvı faz aralığında sürekli bir salınım gerçekleşmiştir. Bu Fe(II)’nin zayıf bağlarla bağlı fraksiyonlara ilgisinin olduğunu göstermektedir.

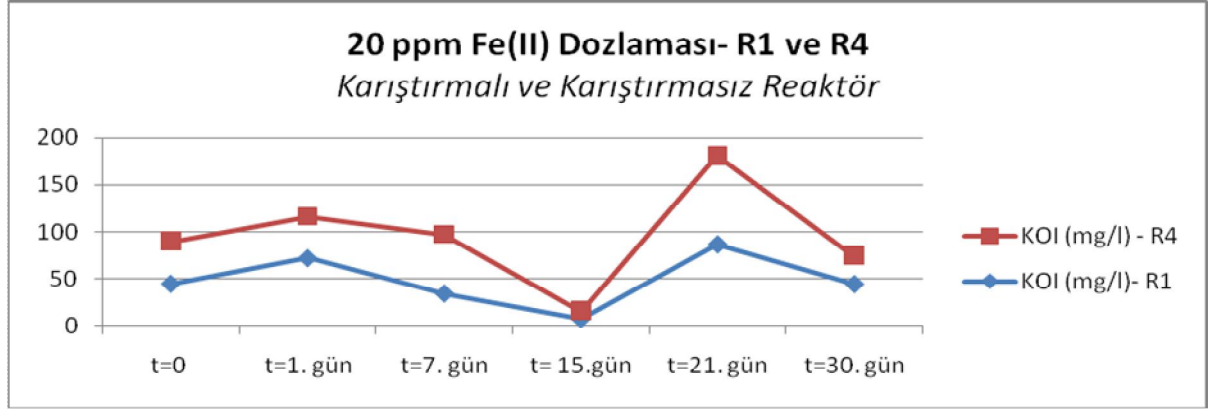
Aynı zamanda karıştırmanın etkisi ile Fe(II) daha kolay suya salınır hale geldiğinden çok zayıf etkileşimlerle oluşturduğu bağlardan koparak faz değiştirebilen fraksiyonlarda(suda çözünür fraksiyon) olduğu söylenebilir.



Şekil 6.20. Eylül ayı çalışmasında 10ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

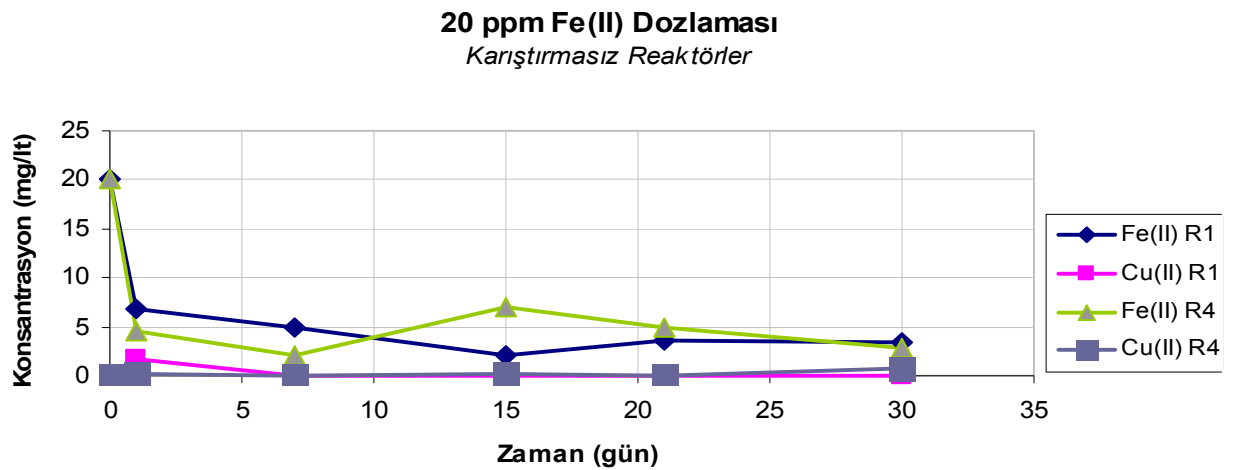
6.3.3. 20 ppm Metal Dozlanan Reaktörler

20 ppm Fe(II) dozlamasının yapıldığı karıştırmazsız 1 nolu, karıştırmalı 4 nolu reaktörde, organik madde ve metallerin sıvı fazdaki davranışına bakıldığında şekil 6.21'den görüldüğü üzere organik madde 1.güne kadar artış göstermiş daha sonra 15.güne kadar sistemde neredeyse tamamen sedimente adsorbe olmuş ve 21.güne kadar tekrar sıvı fazda organik madde miktarı artmıştır. 21.günden 30.güne kadar organik maddenin tekrar sedimente adsorbe olmaya devam ettiği görülmüştür. 20ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde metal davranışları incelendiğinde (Şekil 6.22), sisteme dozlanan Fe(II) metalinin hızlı bir şekilde sedimente adsorbe olduğu ve bu muhtemelen Fe(II)'nin sedimentteki fraksiyonlar arasındaki hareketliliğinden kaynaklanmaktadır.



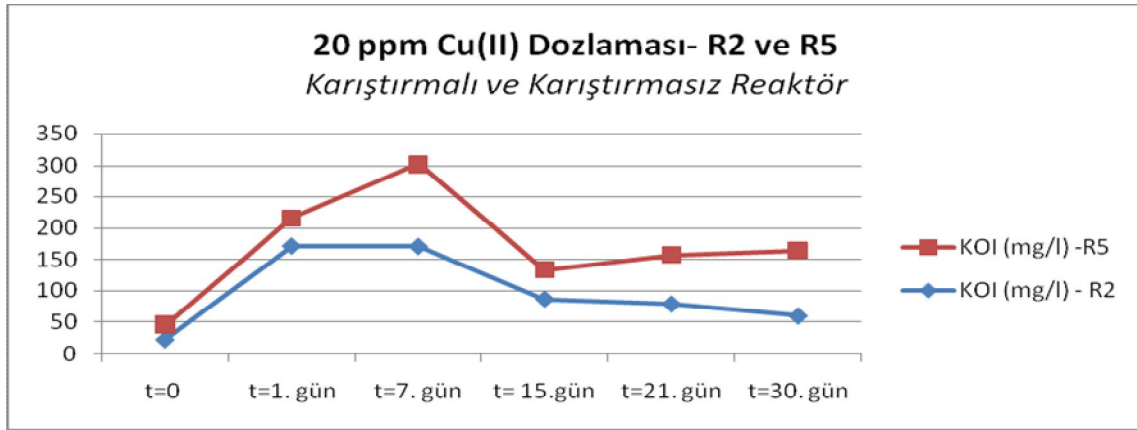
Şekil 6.21. Ekim ayı çalışmasında 20ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Sedimentte mevcut Cu(II) ise çok az miktarlarda sedimentten sıvı faza serbest bırakılmakta ancak konsantrasyon iniş çıkış gözlenerek 30.günün sonunda sıvı fazda düşük oranlarda artış göstermektedir. Şekil 6.8’de Cu(II)’nin fraksiyon sonuçlarına bakılırsa bu noktadaki artış, t=0 anına kıyasla organik maddeye bağlı ve kalıntı fraksiyonlardaki Fe(II)’nin t=30.günde azdığı yani Cu(II)’nin sedimentte oluşturduğu fraksiyonlardan koparak sıvı faza remobilize olduğu şeklinde yorumlanabilir.



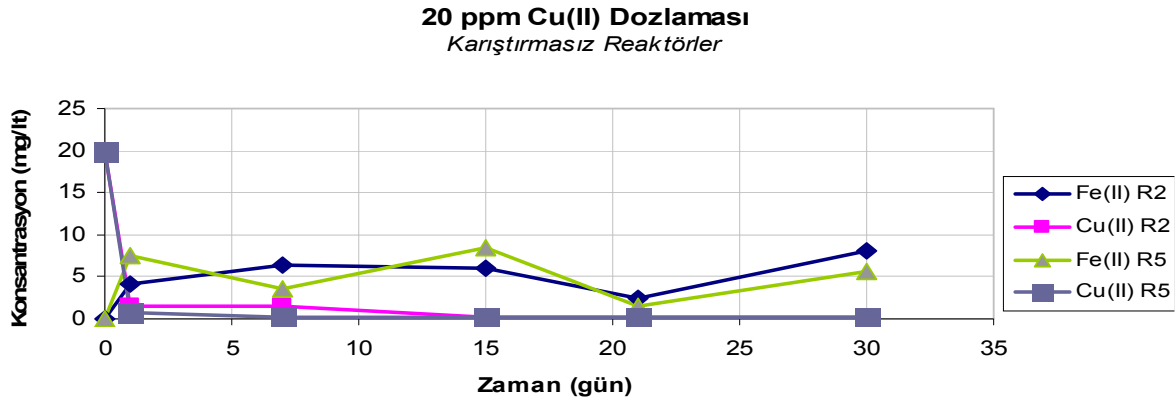
Şekil 6.22. Ekim ayı çalışmasında 20ppm Fe(II) dozlanan reaktörlerde (R1 ve R4) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

20 ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerdeki (R2 ve R5) organik madde ve metal değişimi incelendiğinde; organik maddenin 7.günün sonunda pik değerlere ulaştığı ve 15.günün sonunda sıvı fazdaki konsantasyonları tekrar düşük seviyelere geldiği görülmüştür. Karıştırmasız (R2) reaktörde 15.günden 30.günün sonuna kadar sürekli bir azalma görülmektedir. Karıştırmanın etkisiyle R5 nolu reaktörde 30.güne kadar nispeten belirgin oranlarda organik madde miktarı artışı olmaktadır fakat bu artış 21.gün ile 30.gün arasında denge konumuna gelmektedir (Şekil 6.23).



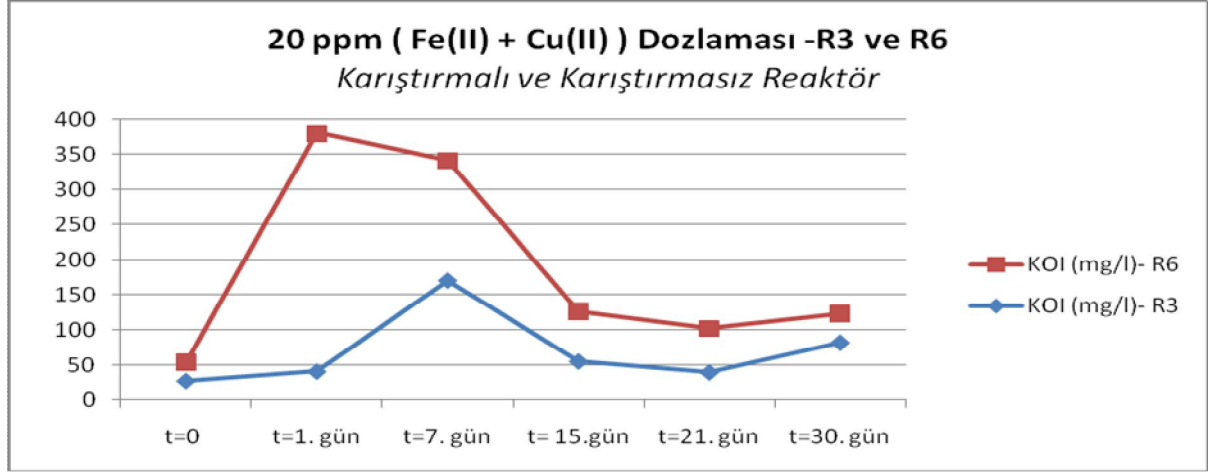
Şekil 6.23. Ekim ayı çalışmasında 20ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Şekil 6.24’da metallerin sıvı fazdaki davranışına bakıldığında Cu(II) metali her zaman ki gibi hızlı bir şekilde sıvı fazdan sediment katı fazına adsorbe olduğu, Fe(II)’nin ise sedimentten sıvı faza salındığı görülmektedir. Fe(II) metali kendisinden beklenildiği gibi, gerek sedimentteki fraksiyonlar arası hareketliliği, gerek sıvı faz ve sediment katı fazı arasındaki hareketliliğinden ötürü sedimentten sıvı faza geçtiği 20ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde de görülmüştür. Cu(II) metali ise 15.günün sonunda tamamen sıvı fazdan sediment fazına adsorbe olmuştur.



Şekil 6.24. Ekim ayı çalışmasında 20ppm Cu(II) dozlanan reaktörlerde (R2 ve R5) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

20 ppm [Fe(II) + Cu(II)]dozlamasının yapıldığı 3 ve 6 nolu reaktörlerde organik madde ve metal değişimi incelendiğinde; organik maddenin diğer reaktörlerde sergilediği davranış devam etmektedir. Karıştırmalı reaktörde karıştırmasız reaktöre nazaran sedimentten sıvı faza 1.günün sonunda çok daha fazla organik madde salımı görülmüştür. 7.günden itibaren sıvı fazdan sedimente organik madde adsorbsiyonu başlamıştır. 15.günün sonunda büyük oranda organik madde sıvı fazdan sedimente geçmiştir. 21.günün sonunda her iki reaktörde de suda organik madde miktarı minimum düzeye inmiştir. 30. günün sonuna gelindiğinde sedimente immobilize olan organik maddelerin sıvı faza tekrar remobilize olmaya başladığı görülmüştür (Şekil 6.25).

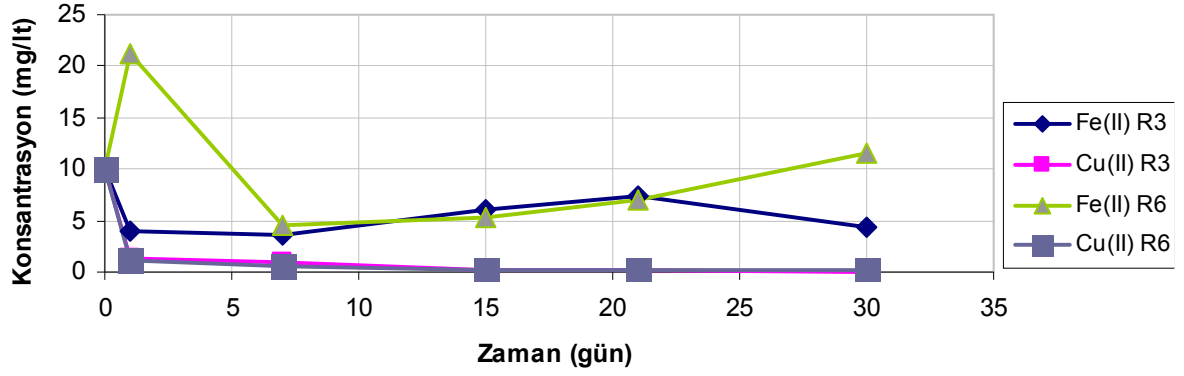


Şekil 6.25. Ekim ayı çalışmasında 20ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda organik madde değişimi

Aynı reaktörlerde metal davranışları incelendiğinde (Şekil 6.26), Cu(II)'nin bu reaktörlerde de 1.günün sonunda hızla sedimente adsorbe olduğu görülmüştür. Karıştırmalı reaktördeki Fe(II) konsantrasyonu karıştırmazsız reaktördekinin tersine 1.günün sonunda artış göstermiştir. Bunun sebebi karıştırmanın etkisiyle sedimentte bulunan zayıf bağlı Fe(II) fraksiyonları ve sediment arası boşluk sıvısındaki Fe(II)'nin sıvı faza remobilize olması olarak açıklanabilir.. 1.günün sonunda her iki reaktörde de Fe(II) konsantrasyonları düşük bir hızla sıvı fazda artmaya başlamıştır.

21.günden 30.güne kadar karıştırmazsız reaktördeki sıvı fazda görülen bu Fe(II) artışı tekrar bir düşüş göstermektedir. Karıştırmalı reaktörde ise 1.günde başlayan bu Fe(II) artışı 30.güne kadar devam etmektedir. Bunun sebebini bakır(II) ile rekabete giren demir(II)'nin sedimentte daha zayıf bağlı fraksiyonlara ve sıvı faza eğilimi ile açıklayabiliriz. Ayrıca Cu(II)'nin sedimentteki organik maddeye eğilimi Fe(II)'ye kıyasla daha yüksek olduğu söylenebilir.

20 ppm (Fe(II) + Cu(II)) Dozlaması
Karıştırmasız Reaktörler



Şekil 6.26. Ekim ayı çalışmasında 20ppm (Fe(II) + Cu(II)) dozlanan reaktörlerde (R3 ve R6) 30 günlük periyotta, sıvı fazda Fe(II) ve Cu(II) metallerinin değişimi

7. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

7.1. Değerlendirme

Küçükçekmece Lagünü, deniz ile bağlantısı olan dünyada nadir bir doğal lagün gölüdür. İstanbul'un sayılı içme suyu kaynaklarından biri olması ve Ramsar sözleşmesinde belirtilen kıstaslara göre potansiyel RAMSAR alanı özeliğine sahip olması ise önemini bir kat daha arttırmaktadır. İstanbul'un 50'li yıllardan itibaren maruz kaldığı iç göç beraberinde hızlı nüfus artışı, çarpık kentleşme ve plansız sanayileşmeye neden olmuştur. Yaşanan tüm bu sorunlar İstanbul'un bu değerli su kaynağını da olumsuz yönde etkilemiş ve hala etkilemeye devam etmektedir. Üstün vd.(2005) tarafından yapılan çalışmada, Küçükçekmece Lagünü su, sediment ve sediment arası boşluk suyunda önemli konsantrasyonlarda Fe(II) ve Cu(II) metallerine rastlanmıştır.

Deneysel çalışmalarımızın sonuçlarında da görülmektedir ki Küçükçekmece Lagünü sedimenti maruz kaldığı yoğun kirlilikten ötürü, özellikle de besin zincirine girdiği takdirde ciddi sorunlara neden olabilecek Fe(II) ve Cu(II) fraksiyonlarını bünyesinde bulundurmaktadır. Bu çalışmada, Fe(II) ve Cu(II) metallerinin sedimentte depolanma şekilleri ve aldıkları jeokimyasal formlar yani sedimentteki fraksiyonları incelenerek olası ve gerçek çevresel risk tespiti yapılmak istenmiştir. Bu amaçla, deneysel çalışmalarda ardışık ekstraksiyon yöntemi kullanılarak evsel atıksu deşarjından kaynaklanan organik maddenin etkisindeki sedimentte Fe(II) ve Cu(II) metallerinin fraksiyonları araştırılmıştır.

Küçükçekmece Lagünü'nün bahsedilen noktasındaki sedimentlerde, Cu(II) metali genel olarak organik maddeye bağlı fraksiyonlarda bulunma eğilimi göstermektedir. Organik madde ve kalıntı fraksiyonda bulunan metaller, sediment yapıya kuvvetli bir şekilde adsorbe olmakta ve bu nedenle sedimentteki diğer metal fraksiyonlarına göre biyokullanılabilirlikleri yüksek formlara geçişleri zor olmaktadır. Buna göre, Cu(II) metalinin Küçükçekmece Lagünü sediment matrisinde kuvvetli bağlar oluşturan fraksiyonlarda (Kalıntı, Organik Madde ve Fe/Mn oksitlerine bağlı Fraksiyonlar) bulunduğu ve sediment katı fazından sıvı fazına geçişinin yani remobilizasyonunun hızlı ve kolay bir şekilde olmadığı söylenebilir. Diğer bir deyişle, sucul ekosistemde canlılar tarafından kullanımları yani biyo-kullanılabilirlikleri yüksek değildir.

Cu(II)'nin organik madde ve kalıntı fraksiyonları arasında adsorbe olma eğiliminde artış olmasının yanında, Fe(II) iyonlarının etkisiyle su-sediment fazları arasında hareketliliği de değişmektedir. Yani herhangi bir metal iyonu ve/veya organik madde etkisinde su fazından katı faza geçiş yapabilmektedir. Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, Fe(II) metali ile karşılaşan Cu(II), kalıntı ve Fe/Mn oksitlerine bağlı fraksiyonda birikimine devam ettiği gibi Fe(II) ile rekabete girerek organik maddeye bağlı fraksiyona doğru eğiliminde artış göstermektedir. Bunun yanında ortamda Cu(II) ve Fe(II) iyonlarının rekabeti arttıkça su fazından sediment katı fazına Cu(II) iyonlarının taşındığı, sedimentte zayıf bağlarla tutunmuş Fe iyonları ile yarışarak Suda Çözülebilir Fraksiyonda birikimini arttırdığı beraberinde Fe(II) iyonlarının su fazına geçmesine neden olduğu tespit edilmiştir. Fe(II)'nin ise en çok bulunduğu Fe/Mn oksitlerine bağlı ve karbonata bağlı formlarda birikimine devam ettiği fakat Cu(II) iyonlarının etkisiyle sediment katı fazından sıvı faza remobilize olarak biyolojik olarak kullanılabilir fazlara geçişi artmıştır.

Sediment yapıda oluşturduğu kuvvetli bağlarla depolanan Cu(II) metallerinin ise sucul ekosistemde anlık olarak salınımlar göstermese de sedimentin taşıyıcılık özelliğinden dolayı herhangi bir yerde herhangi bir zamanda sedimentteki fraksiyonlar arasında hareketliliğini ve dolayısıyla sıvı faza geçişini kolaylaştıracak uygun şartları bulduğunda biyo-kullanılabilir forma ve böylece besin zincirine katılımı gerçekleşebilir. Küçükçekmece Lagünü sedimentinde ki Cu(II) metalinin de organik madde ve kalıntı fraksiyonda yapmış olduğu jeokimyasal formlarla zamanla benzer etkiyi göstermesi beklenmektedir.

Kısaca özetlersek, lagünden alınan sedimentte $t=0$ anında metal fraksiyonlaşması aşağıdaki gibidir.

Fe(II) metali evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla;

Organik Maddeye Bağlı F. > Kalıntı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Değişken F. > Suda Çözünür F.

Cu(II) metali ise evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla ;

Kalıntı F. > Organik Maddeye Bağlı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Değişken F. > Suda Çözünür Fraksiyonlarında görülmüştür.

Deneysel çalışma sonunda yani t=30.günde sedimentte metal fraksiyonlaşması ise aşağıdaki gibidir.

Fe(II) metali evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla;

Organik Maddeye Bağlı F. > Kalıntı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Değişken F. > Suda Çözünür F.

Cu(II) metali ise evsel atıksu kirliliğinin etkisindeki 10 nolu sedimentte sırasıyla;

Organik Maddeye Bağlı F. > Kalıntı F. > Fe/Mn Oksitlerine Bağlı > Karbonata Bağlı F. > Suda Çözünür F. > Değişken Fraksiyonlarında görülmüştür.

Cu(II) fraksiyonlarının sedimentteki dağılımı t=0 ile t=30.günde farklılık göstermiştir. Bunu Fe(II) iyonlarının etkisinden ötürü Cu(II) iyonlarının hem su fazından sediment katı fazına geçişinin artması hem de sediment bünyesinde organik maddeye bağlı fazda konsantrasyonlarının artması ile açıklayabiliriz.

Cu(II) iyonları sedimente kuvvetli bağlarla adsorbe olma eğilimindedir. En fazla Organik Maddeye Bağlı Formlarda görülmektedir. Bu nedenle biyokullanılabilirliği düşüktür fakat sedimentle birlikte taşınabilir. Fe(II) varlığında su fazından sedimente geçişi ve sedimentteki metal formları arasında hareketliliği fazladır.

Fe(II) iyonları en çok Organik Maddeye Bağlı formda görülmüştür. Ancak ortamdaki Cu(II) iyonlarının arttığı durumlarda; hem sediment bünyesinde fraksiyonlar arasındaki dağılımında değişme hem de sediment katı fazından, su fazına geçişinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; Fe(II), Cu(II)'ye göre daha hareketlidir. Bundan dolayı Fe(II)'nin biyokullanılabilirliği ve çevresel etkisi daha fazladır.

8.2. Öneriler

Bu araştırmanın sonucunda;

- Küçükçekmece Lagünü'nde yoğun olarak görüldüğü tespit edilen Cu, Fe metalleri dışında Zn, Ni, Cr, Mn ve Mg metallerinin sedimente adsorbe olma eğilimleri ve sedimentte bulundukları fraksiyonlar üzerine araştırma yapılması;
- Yukarıda bahsedilen metaller için farklı Ardışık Ekstraksiyon Metodlarının araştırılması yada bu çalışmada uygulanan metodun daha da geliştirilerek yeni ardışık metodların geliştirilmesi;
- Çoklu iyon etkisinin metal fraksiyonlarına etkisinin araştırılması;
- Ortamda organik maddenin bulunmasının metallerin sedimentte adsorpsiyonunu ve remobilizasyonunu nasıl etkilediğinin araştırılması ve çeşitli organik maddelerin etkisi altında metal davranışlarının araştırılması;

önerilmektedir.

KAYNAKLAR

Adatepe, Ş., ve Yıldırım, M., (2004), “Küçükçekmece Lagünü Çevresi Kayaçların Mühendislik Özelliklerinin ve Hidrojeolojik Özelliklerinin İrdelenmesi”, 41-50, Küçükçekmece Lagünü ve Havzası İçin Çevre Yönetim Biriminin Oluşturulma Süreci ve Bölgeye Katkıları Çalıştayı, Üstün, B., Ağcıoğlu, B., Akyapı, A., Ziyilan, A. ve Oflaz, H. (Derl.), 20-22 Ekim 2004, İstanbul, Türkiye

Akinbiyi, A., (2000) “Removal Of Lead From Aqueous Solutions By Adsorption Using Peat Moss”. Master Thesis, University Of Regina, Saskatchewan- Canada

Akyapı, A., (2005), "Küçükçekmece Lagünü'nde Su Ve Sediment Kalitesinin İzlenmesi Ve Önemi", Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Lisans Bitirme Tezi

Arain, M.B., Kazi, J.A., Jamali, M.K., Afridi, H.I., Jalbani, N., Sarfraz, R.A., Baig, J.A., Kandhro, G.A., Memon, M.A., (2008a) “Time saving modified BCR sequential extraction procedure for the fraction of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in sediment samples of polluted lake”, Journal of Hazardous Materials, 160; 235-239

Arain, M.A., Kazi, T.G., Jamali, M.K., Jalbani, N., Afridi, H.I., Baig, J.A., (2008b). “Speciation of heavy metals in sediments by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure” Journal of Hazardous Materials, 154(1-3):998-1006

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

Aytaç, G.E., Taner, M.Ü., (2004) "Küçükçekmece Havzası'nın Sosyo-Ekonomik Yapısının Çevre Yönetim Modeliyle Olan İlişkisi". Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Lisans Bitirme Tezi.

Bradl, H.B., (2004) “Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents”, Journal of Colloid and Interface Science, 277: 1 – 18

- Burt, R., Wilson, M.A., Keck, T.J., Dougherty, B.D., Strom, D.E., Lindahl, J.A., (2003). "Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA" *Advances in Environmental Research*, 8: 51-67
- Chapra, S. C., (1997) *Surface Water – Quality Modeling*, McGraw-Hill, Inc., Singapur
- Chen, L., Song, D., Tian, Y., Ding, L., Yu, A., Zhang, H., (2008) "Application of on-line microwave sample-preparation techniques". *Trends in Analytical Chemistry*, 27: 2
- Clark, R. B., 1992. *Marine Pollution*. Third edition. Clarendon Press, Oxford, England: 64-82
- Dang The Cuong, Obbard, J.P., (2006) "Metal speciation in coastal marine sediments from Singapore using a modified BCR-sequential extraction procedure", *Applied Geochemistry* 21:1335–1346
- Duman, T. Y., Can, T., Ulusay, R., Keçer, M., Emre, O., Ateş, S. ve Gedik, İ., (2005), "A Geohazard Reconnaissance Study Based on Geoscientific Information for Development Needs of the Western Region of Istanbul", *Environ. Geol.*, 48: 871-888
- El-Sıkaily, A., Khaled, A. and El Nemr, A., (2004) "Heavy Metals Monitoring Using Bivalves From Mediterranean Sea And Red Sea" *Environmental Monitoring And Assessment*, 98: 41-58."
- Eroğlu, V., (1999) *Su Tasfiyesi*, İtü İnşaat Fak. Matbaası, İst
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., (2004) "Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study", *Science of the Total Environment* 330: 115–129
- Gökağaçlı, N.G., (2007), "Microcystis sp. İle Demir, Bakır Ve Çinko Metallerinin Giderimi". Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Guo, S., Wang, X., Li, Y., Chen, J., Yang, J., (2006) "Investigation on Fe, Mn, Zn, Cu, Pb ve Cd fractions in the natural surface coating samples and surficial sediments in the Songhua River, China" *Journal of Environmentd Sciences* 18: 1193-1 198

Kapdaşlı, S., (1993) “Lagoon Management Problems: A Case Study”, The 1st International Conference on the Mediterranean Coastal Environment, MEDCOAST 93, Antalya, Türkiye.

Kapdaşlı, S., Mutlu, T., Fer, İ., Gakko, A.A., (1996) “Kıyı Mühendisliği Açısından Lagünlerin Önemi”. İTÜ İnşaat Fakültesi, Hidrolojik Anabilim Dalı, Maslak, İstanbul.

Kırdağlı, M., (1999) “Lagün - Deniz Etkileşiminin İncelenmesi”, Gemi İnşaatı Ve Deniz Teknolojisi Teknik Kongresi 99 – Bildiri Kitabı 367-377.

Kunwar P. Singh, Dinesh Mohan, Vinod K. Singh, Amrita Malik, (2005) “Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India” Journal of Hydrology 312: 14–27

Küçükgülmez, A., (2005) “Akyatan (Karataş/Adana) Lagünü’nden Avlanan Pastörize Edilmiş Mavi Yengeç (*Callinectes Sapidus*, Rathbun, 1896) Etinin Ağır Metal Ve Mineral Madde İçerikleri” Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Adana.

Lall, S.P., (1995) “Macro and Trace Elements in Fish and shellfish. In: Fish and Fishery Products, Composition, Nutritive Properties and Stability (Ed. Ruiter, A.)” CAB International, UK: 187-1213.

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

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

Mutluay, H., ve Demirak, A., (1996) Su Kimyası, İstanbul Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi.

Oktar, A., (2004) “Küçükçekmece Lagünü Bölgesindeki İSKİ’nin Çalışmaları”, Küçükçekmece Lagünü ve Havzası İçin Çevre Yönetim Biriminin Oluşturulma Süreci ve Bölgeye Katkıları Çalıştayı 20-22 Ekim 2004, Üstün, B., Ağcıoğlu, B., Akyapı, A., Ziyilan, A. ve Oflaz, H. (Derl.), 133-139

Okumuş, E., (2007) “Küçükçekmece Lagünü Sedimentinde metal (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) Adsorpsiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Öztürk, I., Timur, H. and Koskan, U., “Atıksu Arıtımının Esasları: Evsel, Endüstriyel Atıksu Arıtımı ve Arıtma Çamurlarının Kontrolü” 2005. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, Türkiye.

Pazos-Capeans, P., Barciela-Alonso, M.C., Bermejo-Barrera, A., Bermejo-Barrera, P., (2005). “Chromium available fractions in ariose sediments using a modified microwave BCR protocol based on microwave assisted extraction” Talanta 65: 678–685.

Oehlenschläger, J., (2000) “Identifying Heavy Metals in Fish. In: Safety and Quality Issues in Fish Processing (Ed. Bremmer, H.A.)” Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England: 95-108.

Sawyer, C. N. Ve McCarty P. L., (1978) “Chemistry For Environmental Engineering”, 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, 519.

Sekhar, K.C., Chary, N.S., Kamala, C.T., Raj, D.S.S, Rao, A.S., (2003) “Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish” Environment International 29: 1001– 1008

Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, (1995). American Public Health Association, Washington, 19th Edition.

Su kirliliği kontrol yönetmeliği, resmi gazete 25687, 31.12.2004

Şenduran, C., (2007) "Küçükçekmece Lagününde Limnolojik Özellikler Ve Sediment Taşınımının Araştırılması". İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı Kıyı Ve Liman Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Şengül, F., Müezzinoğlu, A., (2001) “Çevre Kimyası”, 4. Baskı, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No:228, İzmir.

Tessier A, Campbell P G C, Bisson M, (1979) “Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals” [J]. Anal Chem, 51(7): 844-851.

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

Tuncay, Y., 2007 “Kovada Gölü’nde Yasayan Istakozlarda (*Astacus Leptodactylus* Eschscholtz, 1823) Ağır Metal Birikiminin İncelenmesi” Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoloji Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.

Tunçer, M., (1999) “Doğal Çevre Koruma Öncelikli Bir Eylem Alanı: İstanbul Küçükçekmece Lagünü”. Türkiye’de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu III", Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü & Şehir Ve Bölge Planlama Bölümü, Tübitak Marmara Araştırma Merkezi, Enerji Sistemleri Ve Çevre Araştırma Enstitüsü, 18-19 Kasım 1999.

Türk Standartları Enstitüsü, TS266 sayılı “İnsani Tüketim Amaçlı Sular Yönetmeliği”, 29.05.2005

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.; Pantis, J., (2005) “Development of an Environmental Management Model in the Basin of Küçükçekmece”, TÜBİTAK GSRT Final Report, 102Y011, İstanbul Türkiye 20-59.

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

İNTERNET KAYNAKLARI

1. <http://www.answers.com/topic/heavy-metals> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
2. <http://www.baulive.com/live/index.php?act=attach&type=post&id=758> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
3. <http://earth.google.com/> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
4. <http://en.wikipedia.org/wiki/Copper> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
5. <http://www.epa.gov/> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
6. www.internat.naturvardsverket.se/index.php3?main=/documents/pollutants/matall/tungmete.htm (Erişim Tarihi: Ekim 2006)
7. <http://www.kimyaevi.org> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
8. <http://www.kimyasanal.net> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
9. <http://www.lenntech.com> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
10. <http://sehirrehberi.ibb.gov.tr> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
11. <http://stu.inonu.edu.tr/~sldogan/id33.html> (Erişim Tarihi: Kasım 2008)
12. <http://tr.wikipedia.org/> (Erişim Tarihi: Aralık 2008)
13. <http://tr.wikipedia.org/> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
14. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~emrecan/tez/adsorpsiyon.htm> (Erişim Tarihi: Ekim2008)
15. <http://www.waterontheweb.org> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
16. <http://www.webelements.com/iron/> (Erişim Tarihi: Ekim 2008)
17. <http://www2.nature.nps.gov/Geology/usgsnps/rxmin/sediment.htm> (Erişim Tarihi: Ekim 2006)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi:	27.06.1983	
Doğum Yeri:	İstanbul	
Lise:	1997-2000	Kartal Süleyman Demirel Lisesi
Lisans:	2001-2006	Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fak., Çevre Müh. Bölümü
Yüksek Lisans:	2007- 2009	Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü