

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİTOREMEDİASYONLA KONTROLLÜ ŞARTLARDA BAZI AĞIR
METALLERİN GİDERİMİ ve KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Ayşe ÖZYER

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**HAZİRAN 2014
SAMSUN**



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**FİTOREMEDİASYONLA KONTROLLÜ ŞARTLARDA BAZI AĞIR
METALLERİN GİDERİMİ ve KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ayşe ÖZYER
(05210552)**

Tezin Savunma Tarihi : 20.06.2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yüksel ARDALI

Bu Doktora Tez Çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi
PYO.MUH.1904.0902 'nolu Proje ile Desteklenmiştir.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında

Ayşe ÖZYER Tarafından Hazırlanan

**FİTOREMEDİASYONLA KONTROLLÜ ŞARTLARDA BAZI AĞIR
METALLERİN GİDERİMİ ve KİNETİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 20/06/2014 tarihinde yapılan sınav ile
DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.**

**Başkan : Prof. Dr. Yüksel ARDALI
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Gamze TURAN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Doç. Dr. Ayşe KULEYİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi**

**Yrd. Doç Dr. Fulya AYDIN TEMEL
Giresun Üniversitesi**

....../....../.....

Prof. Dr. Hüseyin DEMİR

Enstitü Müdürü

Kızıma,

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarımın her aşamasında desteğini gördüğüm tez danışmanım, değerli hocam Profesör Dr. Yüksel ARDALI'ya hoşgörüsü, sabrı, ve emeği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli görüşleri ile çalışmamı yönlendiren rahmetli hocamız Prof. Dr. Fethi BAYRAKLI'ya teşekkürü borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince değerli önerileri ve eleştirileri ile çalışmalarımı yönlendiren Doç Dr. Feza GEYİKÇİ ve Doç. Dr. Ayşe KULEYİN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince desteğini gördüğüm tüm bölüm Öğretim Üyelerine ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bitki temininde desteğini esirgemeyen Dr. Gülen ÖZYAZICI'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana her türlü desteği veren canım aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu süreçte hep yanımda olan ve beni daima yüreklendiren sevgili eşim Fatih ÖZYER'e teşekkür ederim.

Haziran 2014

Ayşe ÖZYER

Çevre Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xvii
KISALTMALAR.....	xxiii
FİTOREMEDİASYONLA KONTROLLÜ ŞARTLARDA BAZI AĞIR METALLERİN GİDERİMİ ve KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	xxv
ÖZET.....	xxv
REMOVAL OF SOME HEAVY METALS IN CONTROLLED CONDITIONS BY PHYTOREMEDIATION AND INVESTIGATION OF REMOVAL KINETIC.....	xxvii
ABSTACT.....	xxvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	5
2.1 Yapay Sulak Alanlar.....	5
2.1.1 Tarihçesi.....	5
2.1.2 Yapay sulak alanlara genel bakış.....	7
2.1.3 Yapay sulak alanların avantajları.....	8
2.1.4 Yapay sulak alanların kullanımını sınırlandıran faktörler.....	8
2.2 Sulak Alanların Sınıflandırılması.....	9
2.2.1 Akış rejimine göre sınıflandırma.....	10
2.2.1.1 Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlar.....	11
2.2.1.2 Yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar.....	12
Yatay yüzey altı akışlı sulak yapay alanlar.....	12
Düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar.....	16
2.2.1.3 Hibrit yapay sulak alanlar.....	18
2.2.2. Makrofit türüne göre sınıflandırma.....	21
2.2.2.1 Serbest-suda yüzen makrofit temelli sistemler.....	21
2.2.2.2 Suya batık bitkiler.....	23
2.2.2.3 Su üstünde gelişen makrofit temelli sistemler.....	24
2.2.2.4 Yatay yüzey altı akışlı gelişen makrofit bazlı sistemler.....	25
2.2.2.5 Düşey yüzey altı akışlı gelişen makrofit bazlı sistemler.....	25
2.3 Yapay Sulak Alanların Bileşenleri.....	26
2.3.1 Su.....	26
2.3.2 Alt tabaka, sediman ve bitki ölüleri.....	27
2.3.3 Sulak alan bitki türleri.....	27
2.3.4 Mikroorganizmalar.....	31
2.4 Yapay Sulak Alanların Tasarımı.....	31
2.4.1 Topografya.....	32
2.4.2 Zemin.....	32
2.4.3 Taşkın tehlikesi.....	32

2.4.4 Mevcut arazinin kullanımı.....	33
2.4.5 İklim.....	33
2.4.6 Ön arıtma.....	33
2.4.7 Bitki seçimi ve yönetimi.....	33
2.4.8 Su derinliği.....	34
2.4.9 Yüzey altı akışlı sulak alan sistemlerinde geometri.....	35
2.4.10 BOİ ₅ yükleme hızı.....	35
2.4.11 Hidrolik yükleme hızı.....	36
2.5 Yapay Sulak Alanlarda Kirletici Giderimi.....	36
2.5.1 Yapay sulak alanlarda askıda katı madde giderimi.....	36
2.5.2 Yapay sulak alanlarda BOİ ₅ giderimi.....	37
2.5.3 Yapay sulak alanlardaki azot giderimi.....	38
2.5.3.1 Amonyak buharlaşması.....	39
2.5.3.2 Amonifikasyon (Mineralizasyon).....	39
2.5.3.3 Nitrifikasyon	40
2.5.3.4 Denitrifikasyon	40
2.5.3.5 Biyodegradasyon (Anammox Prosesi).....	41
2.5.3.6 Bitkiler tarafından alınma	42
2.5.3.7 Amonyak adsorpsiyonu.....	42
2.5.3.8 Sedimentasyon.....	43
2.5.3.9 Azot sabitleme.....	43
2.5.4 Yapay sulak alanlarda fosfor giderimi.....	44
2.5.4.1 Mineralizasyon ve biyolojik alınımlar	46
2.5.4.2 Adsorpsiyon	46
2.5.4.3 Çökelme.....	46
2.5.4.4 Desorpsiyon.....	46
2.5.5 Yapay sulak alanlarda ağır metal giderimi.....	47
2.5.5.1 Fiziksel giderim prosesleri.....	48
Çöktürme ve sedimentasyon.....	48
2.5.5.2 Kimyasal giderim prosesleri.....	49
Sorpsiyon.....	49
Adsorbsiyon.....	49
Metallerin oksidasyonu ve hidrolizi.....	50
Çöktürme ve birlikte çöktürme.....	50
Metal karbonatları.....	51
Metal sülfidler.....	52
2.5.5.3 Biyolojik giderim prosesleri.....	53
Bitkiler tarafından alınma	53
Bakteriyel metabolizma	57
2.6 Fitoremediasyon.....	57
2.6.1 Bitki ile arıtım mekanizmaları (Fitoremediasyon).....	59
2.6.1.1 Bitkisel özümleme (Fitoekstraksiyon).....	59
2.6.1.2 Köklerle süzme (Rizofiltrasyon).....	59
2.6.1.3 Köklerle sabitleme (Fitostabilizasyon).....	60
2.6.1.4 Bitkisel buharlaşma (Fitobuharlaşma).....	61
2.6.1.5 Bitkisel parçalanma (Fitodegradasyon).....	62
2.6.2 Yapay sulak alanların fitoremediasyon için kullanımı.....	63
2.6.3 Fitoremediasyon verimliliğini etkileyen faktörler.....	64
2.6.3.1 Kirli ortamın özellikleri.....	64

2.6.3.2 Atık karışımları.....	64
2.6.3.3 Kirletici konsantrasyonları.....	64
2.6.3.4 Kirletici derinliği ve toprak profilinde dağılımı.....	65
2.6.3.5 Fitoremediasyonda kullanılacak bitkinin özellikleri.....	65
Fitoremediasyon bitkisinin seçimi	65
Kök tipi	66
Kök derinliği.....	66
Büyüme hızı	67
Metal alma ve biriktirme mekanizması.....	67
2.7 Adsorpsiyon Kinetikleri	68
2.7.1 Adsorpsiyon teorisi	68
2.7.2 Adsorpsiyon kinetikleri.....	68
2.7.2.1 Yalancı birinci derece reaksiyon modeli.....	69
2.7.2.2 Yalancı ikinci derece reaksiyon modeli	70
2.7.2.3 Elovich modeli	71
2.7.3 Biyosorpsiyon denge modeli	71
2.7.3.1 Kesikli bir sistemde biyosorpsiyonun kinetik modeli.....	74
3. MATERYAL VE METOT.....	77
3.1 Materyal.....	77
3.1.1 Stok ağır metal çözeltisi	77
3.1.2 Evsel atıksu	78
3.1.3 Sentetik atıksu çözeltisi.....	78
3.1.4 Çalışmada kullanılan bitki türü	78
3.1.5 Dolgu malzemeleri.....	80
3.1.5.1 Kaba ve ince çakıl.....	80
3.1.5.2 Zeolit.....	80
3.1.5.3 Gidya	82
3.1.5.4 Kaolin	84
3.1.6 Pilot ölçekli yapay sulak alan havuzları.....	85
3.1.7 Çalışmada kullanılan setler	86
3.1.8 Tasarım parametreleri.....	89
3.2 Metot	90
3.2.1 Adsorpsiyon çalışmaları	90
3.2.1.1 Katı/sıvı oranının giderim verimi üzerine etkisinin değerlendirilmesi	91
3.2.1.2 Konsantrasyon temas süresi ilişkisi.....	91
3.2.1.3 pH konsantrasyon ilişkisi.....	92
3.2.2 Atıksu analizleri.....	92
3.2.3 Bitki analizleri.....	92
3.3 İstatistiksel Analiz.....	93
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	95
4.1 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	95
4.1.1 Katı/sıvı oranının giderim verimi üzerine etkisinin değerlendirilmesi.....	96
4.1.2 Temas süresinin giderim verimine etkisinin incelenmesi.....	100
4.1.3 Kinetik çalışmalar	108
4.1.3.1 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi ve reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi.....	108
Zeolit ile yapılan çalışma.....	108
Kaolin ile yapılan çalışma.....	117

Gıdya ile yapılan çalışma.....	125
Kuru biyokütle ile yapılan çalışma.....	134
4.1.4 pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin değerlendirilmesi.....	143
4.2 Kirlenici Giderim Verimlerinin İncelenmesi.....	156
4.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi.....	156
4.2.2 Askıda katı madde (AKM) giderimi.....	161
4.2.3 Fosfat (PO ₄ -P) giderimi.....	165
4.2.4 Toplam fosfor (TP) giderimi.....	171
4.2.5 Nitrit (NO ₂ -N) ve Nitrat (NO ₃ -N) değişimi.....	177
4.2.6 Amonyum azotu (NH ₄ -N) giderimi.....	185
4.2.7 Toplam azot (TN) giderimi	190
4.2.8 Ağır metal giderimi.....	196
4.2.9 Bitkiler tarafından ağır metal giderimi.....	208
4.2.10 Bitki gelişiminin izlenmesi.....	216
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	219
5.1 Sonuçlar.....	219
7.2 Öneriler.....	224
KAYNAKLAR	225
EKLER.....	233
EK A.....	235
EK B.....	237
ÖZGEÇMİŞ.....	243

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1.	Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008).....	14
Çizelge 2.1 (devamı).	Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)	15
Çizelge 2.1 (devamı).	Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)	16
Çizelge 2.2.	Çeşitli atıksu tipleri için düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008).....	18
Çizelge 2.3.	Çeşitli atıksular için uygulanan hibrit yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008).....	19
Çizelge 2.3 (devamı).	Çeşitli atıksular için uygulanan hibrit yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008).....	20
Çizelge 2.4.	Yapay sulak alanlarda bulunan bitki tipleri ve arıtma prosesindeki fonksiyonları (İskender ve diğ., 2005).....	30
Çizelge 2.5.	Yapay sulak alanlarda azot dönüşümü (Vymazal, 2007).....	39
Çizelge 2.6.	Sık kullanılan tek bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)	72
Çizelge 2.6 (devamı).	Sık kullanılan tek bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)	73
Çizelge 2.7.	Sık kullanılan çoklu bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)	74
Çizelge 2.8.	Lagergren birinci derece eşitliği ve ikinci derece eşitlik (Wang ve Chen, 2009)	75
Çizelge 3.1.	Çalışma süresince Samsun Büyükşehir Belediyesi kanalizasyon sisteminden alınan atıksuyun özellikleri	78
Çizelge 3.2.	Zeolitin özellikleri	82
Çizelge 3.3.	Gidyanın özellikleri	84
Çizelge 3.4.	Kaolin örneğinin kimyasal analiz sonuçları	85
Çizelge 3.5.	Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 1)	87
Çizelge 3.6.	Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 2)	87
Çizelge 3.7.	Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 3)	87
Çizelge 3.8.	Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 4, Kontrol Reaktörü)	88
Çizelge 3.9.	Pilot ölçekli sistemde uygulanan tasarım parametreleri.....	90
Çizelge 4.1	Zeolit için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi	96
Çizelge 4.2.	Kaolin için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi.....	97

Çizelge 4.3.	Gıdya için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi	98
Çizelge 4.4.	Kuru biyokütke için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi	99
Çizelge 4.5.	Zeolitin ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi .	101
Çizelge 4.6.	Kaolinin ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	103
Çizelge 4.7.	Gıdyanın ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi	105
Çizelge 4.8.	Kuru biyokütlenin ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.....	107
Çizelge 4.9.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi	109
Çizelge 4.10.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi	111
Çizelge 4.11.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi	113
Çizelge 4.12.	Zeolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	116
Çizelge 4.13.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi	117
Çizelge 4.14.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi	119
Çizelge 4.15.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi	121
Çizelge 4.16.	Kaolin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları	124
Çizelge 4.17.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi... ..	125
Çizelge 4.18.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi.....	128
Çizelge 4.19.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi	130
Çizelge 4.20.	Gıdya ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları.....	133
Çizelge 4.21.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona etkisi.....	134
Çizelge 4.22.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona etkisi.....	136
Çizelge 4.23.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona	139
Çizelge 4.24.	Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları....	142
Çizelge 4.25.	Zeolit ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).....	144
Çizelge 4.26.	Zeolit ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).....	144
Çizelge 4.27.	Kaolin ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması	

	sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).....	147
Çizelge 4.28.	Kaolin ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması (Co: 4, mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).....	147
Çizelge 4.29.	Gıdya ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C).....	150
Çizelge 4.30.	Gıdya ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C)	150
Çizelge 4.31.	Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25).....	153
Çizelge 4.32.	Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C).....	153
Çizelge 4.33.	KOİ değişimi	157
Çizelge 4.34.	AKM değişimi	161
Çizelge 4.35.	PO ₄ -P değişimi	167
Çizelge 4.36.	TP değişimi	173
Çizelge 4.37.	NO ₂ -N ve NO ₃ -N değişimi.....	178
Çizelge 4.38.	NH ₄ -N değişimi.....	186
Çizelge 4.39.	TN değişimi.....	192
Çizelge 4.40.	Pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde ağır metal değişimi.....	197
Çizelge 4.41.	Set 1’de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg).....	209
Çizelge 4.42.	Set 2’de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg).....	211
Çizelge 4.43.	Set 3’de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg).....	213
Çizelge 4.44.	Set 4’de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg).....	215

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Yapay sulak alanların sınıflandırılması (Vymazal, 2007).....	10
Şekil 2.2.	Yapay sulak alan (YSA): a) Serbest yüzen bitkileri olan YSA, b) Gelişen makrofitleri olan serbest yüzey akışlı YSA, c) Yatay yüzeyaltı akışlı YSA, d) Düşey yüzeyaltı akışlı YSA (Vymazal, 2007)	11
Şekil 2.3.	Serbest suda yüzen bitkilerin kullanıldığı sulak alan sistemi (Suthersan, 2001).....	21
Şekil 2.4.	Suya batık bitkilerin kullanıldığı sulak alan sistemi (Suthersan, 2001).....	23
Şekil 2.5.	Su üstünde gelişen makrofit temelli sistemler (Suthersan, 2001).....	25
Şekil 2.6.	Sulak alanda azot döngüsü (USEPA, 2000a).....	44
Şekil 2.7.	Sulak alanlarda fosfor döngüsü (USEPA, 2000a).....	45
Şekil 2.8.	Fitoremediasyon türleri.....	58
Şekil 2.9.	Fitoekstraksiyon (USEPA, 2000b).....	59
Şekil 2.10.	Rizofiltrasyon.....	60
Şekil 2.11.	Fitobuharlaşma (USEPA, 2000b).....	62
Şekil 3.1.	<i>Phragmites australis</i>	79
Şekil 3.2.	Dolgu malzemesi olarak kullanılan kaba ve ince çakıl.....	80
Şekil 3.3.	Zeolit.....	81
Şekil 3.4.	Gidya.....	83
Şekil 3.5.	Kaolin.....	85
Şekil 3.6.	Yatay ve düşey akışlı havuzların giriş ve çıkış yapıları.....	86
Şekil 3.7.	Çalışmada kullanılan setlerin genel görünümü.....	88
Şekil 3.8.	Çalışma düzeneğin şematik görünümü.....	89
Şekil 3.9.	Kuru biyokütle (<i>Phragmites australis</i>).....	91
Şekil 4.1.	Zeolit/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat).....	97
Şekil 4.2.	Kaolin/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat).....	98
Şekil 4.3.	Gidya/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat).....	99
Şekil 4.4.	Kuru biyokütle/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat).....	100
Şekil 4.5.	Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Zeolit, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm).....	102
Şekil 4.6.	Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Kaolin, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm).....	104
Şekil 4.7.	Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Gidya, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)	106
Şekil 4.8.	Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Kuru biyokütle,	

	Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)	108
Şekil 4.9.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	110
Şekil 4.10.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7, Sıcaklık: 25 °C)	110
Şekil 4.11.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	112
Şekil 4.12.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7 Sıcaklık: 25 °C)	112
Şekil 4.13.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	114
Şekil 4.14.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin Zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7, Sıcaklık: 25 °C)	114
Şekil 4.15.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	118
Şekil 4.16.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7, Sıcaklık: 25 °C)	118
Şekil 4.17.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	120
Şekil 4.18.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 2 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7 Sıcaklık: 25 °C)	120
Şekil 4.19.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	122
Şekil 4.20.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH:7, Sıcaklık 25 °C)	123
Şekil 4.21.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gidya, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)	126
Şekil 4.22.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin gidyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı: oranı :30 g/L, pH:7 Sıcaklık: 25 °C)	127
Şekil 4.23.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gidya, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)	128
Şekil 4.24.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin gidyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH:7 Sıcaklık: 25 °C)	129
Şekil 4.25.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gidya, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm).....	131
Şekil 4.26.	Pb ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² ve Ni ⁺² 'nin gidyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH:7, Sıcaklık: 25 °C)	132
Şekil 4.27.	1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r:150 rpm)	135

Şekil 4.28.	Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütleyle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu:1 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH:7, Sıcaklık: 25 °C).....	135
Şekil 4.29.	4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)	137
Şekil 4.30.	Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütleyle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25°C).....	138
Şekil 4.31.	8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)	139
Şekil 4.32.	Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütleyle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25).....	140
Şekil 4.33.	Zeolitin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)	145
Şekil 4.34.	Zeolitin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)	146
Şekil 4.35.	Kaolinin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)	149
Şekil 4.36.	Kaolinin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L T: 25 °C)	149
Şekil 4.37.	Gidyanın Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).....	151
Şekil 4.38.	Gidyanın Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)	152
Şekil 4.39.	Kuru biyokütlenin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)..	154
Şekil 4.40.	Kuru biyokütlenin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)...	155
Şekil 4.41.	Set 1'de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi	157
Şekil 4.42.	Set 2'de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi	158
Şekil 4.43.	Set 3'de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi	159
Şekil 4.44.	Set 4'de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi	159
Şekil 4.45.	Setlerde elde edilen KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması	160
Şekil 4.46.	Set 1'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi	162
Şekil 4.47.	Set 2'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi	162
Şekil 4.48.	Set 3'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi	163
Şekil 4.49.	Set 4'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi	163
Şekil 4.50.	Setlerde elde edilen AKM giderim verimlerinin karşılaştırılması	164
Şekil 4.51.	Set 1'de zamana bağlı PO_4-P değişimi ve giderim verimi	168
Şekil 4.52.	Set 2'de zamana bağlı PO_4-P değişimi ve giderim verimi	169
Şekil 4.53.	Set 3'de zamana bağlı PO_4-P değişimi ve giderim verimi	169
Şekil 4.54.	Set 4'de zamana bağlı PO_4-P değişimi ve giderim verimi	170
Şekil 4.55.	Setlerde elde edilen PO_4-P giderim verimlerinin karşılaştırılması	170
Şekil 4.56.	Set 1'de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi	174
Şekil 4.57.	Set 2'de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi	175

Şekil 4.58.	Set 3'de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi	175
Şekil 4.59.	Set 4'de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi	176
Şekil 4.60.	Setlerde elde edilen TP giderim verimlerinin karşılaştırılması	177
Şekil 4.61.	Set 1'de zamana bağlı NO ₂ -N değişimi	179
Şekil 4.62.	Set 1'de zamana bağlı NO ₃ -N değişimi	179
Şekil 4.63.	Set 1'de zamana bağlı pH değişimi	180
Şekil 4.64.	Set 2'de zamana bağlı NO ₂ -N değişimi	181
Şekil 4.65.	Set 2'de zamana bağlı NO ₃ -N değişimi	181
Şekil 4.66.	Set 2'de zamana bağlı pH değişimi	182
Şekil 4.67.	Set 3'de zamana bağlı NO ₂ -N değişimi	182
Şekil 4.68.	Set 3'de zamana bağlı NO ₃ -N değişimi	183
Şekil 4.69.	Set 3'de zamana bağlı pH değişimi	183
Şekil 4.70.	Set 4'de zamana bağlı NO ₂ -N değişimi	184
Şekil 4.71.	Set 4'de zamana bağlı NO ₃ -N değişimi	184
Şekil 4.72.	Set 4'de zamana bağlı pH değişimi	185
Şekil 4.73.	Set 1'de zamana bağlı NH ₄ -N değişimi ve giderim verimi	187
Şekil 4.74.	Set 2'de zamana bağlı NH ₄ -N değişimi ve % giderimi	188
Şekil 4.75.	Set 3'de zamana bağlı NH ₄ -N değişimi ve % giderimi	188
Şekil 4.76.	Set 4'de zamana bağlı NH ₄ -N değişimi ve giderim verimi	189
Şekil 4.77.	Setlerde elde edilen NH ₄ -N giderim verimlerinin karşılaştırılması	190
Şekil 4.78.	Set 1'de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi	193
Şekil 4.79.	Set 2'de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi	194
Şekil 4.80.	Set 3'de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi	194
Şekil 4.81.	Set 4'de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi	195
Şekil 4.82.	Setlerde elde edilen TN giderim verimlerinin karşılaştırılması	195
Şekil 4.83.	Set 1'de Cu ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	198
Şekil 4.84.	Set 1'de Pb ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	198
Şekil 4.85.	Set 1'de Zn ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	199
Şekil 4.86.	Set 1'de Ni ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	199
Şekil 4.87.	Set 1'de ağır metal giderimi	200
Şekil 4.88.	Set 2'de Cu ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	200
Şekil 4.89.	Set 2'de Pb ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	201
Şekil 4.90.	Set 2'de Zn ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	201
Şekil 4.91.	Set 2'de Ni ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	202
Şekil 4.92.	Set 2'de ağır metal giderimi	202
Şekil 4.93.	Set 3'de Cu ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	203
Şekil 4.94.	Set 3'de Pb ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	203
Şekil 4.95.	Set 3'de Zn ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	204
Şekil 4.96.	Set 3'de Ni ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	204
Şekil 4.97.	Set 3'de ağır metal giderimi	205
Şekil 4.98.	Set 4'de Cu ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	205
Şekil 4.99.	Set 4'de Pb ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	206
Şekil 4.100.	Set 4'de Zn ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	206
Şekil 4.101.	Set 4'de Ni ⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi	207
Şekil 4.102.	Set 4'de ağır metal giderimi	207
Şekil 4.103.	Set 1 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	210
Şekil 4.104.	Set 1 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	210
Şekil 4.105.	Set 2 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	212
Şekil 4.106.	Set 2 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	212

Şekil 4.107. Set 3 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	214
Şekil 4.108. Set 3 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	214
Şekil 4.109. Set 4 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	215
Şekil 4.110. Set 4 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi	216
Şekil 4.111. Düşey akış havuzunda bitki gelişimi (Nisan 2012-Aralık 2012)	217
Şekil 4.112. Yatay akış havuzunda bitki gelişimi (Nisan 2012-Aralık 2012)	218

KISALTMALAR

AKM	: Askıda katı madde
BOİ	: Biyolojik oksijen ihtiyacı
Co	: Kirletici başlangıç konsantrasyonu
DA	: Düşey akışlı
H	: Havuz
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
NH₄-N	: Amonyum azotu
NO₂-N	: Nitrit azotu
NO₃-N	: Nitrat azotu
PO₄-P	: Fosfat fosforu
r	: Karıştırma hızı
SYA	: Serbest yüzey akışlı
t	: Zaman
TN	: Toplam azot
TP	: Toplam fosfor
YA	: Yatay akışlı
YSA	: Yapay sulak alan

FİTOREMEDİASYONLA KONTROLLÜ ŞARTLARDA BAZI AĞIR METALLERİN GİDERİMİ ve KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Çalışmanın amacı, *Phragmites australis* bitkisi kullanarak ağır metal içeren evsel atıksuda bulunan kirletici parametrelerin, pilot ölçekli yapay sulak alan sisteminde arıtılabilirliğini araştırmaktır. Bu amaçla; düşey akış prensibine göre işletilen reaktörlere, yatay akış prensibine göre işletilen yapay sulak alan reaktörleri seri olarak bağlanmış ve farklı dolgu malzemelerinin kullanıldığı 4 adet kademeli arıtım sistemi oluşturulmuştur. Ortam malzemesinin atıksu arıtımına etkisini değerlendirmek üzere, kaba ve ince çakıl yanında her bir sette farklı bir dolgu malzemesi (kaolinit, gıda, zeolit ve kontrol reaktörü) kullanılmıştır. Çalışmada geliştirilen düzeneklerin performansının izlenmesi için, bir yıl boyunca aylık olarak her bir setin giriş ve çıkışında KOİ, AKM, TN, TP, NO₂-N, NO₃-N, NH₄-N ve bazı ağır metallerin (Pb⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve Ni⁺²) konsantrasyonları ve pH ölçümleri yapılmıştır.

Pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde hangi metalin hangi oranda gideriminin sağlanacağı ile ilgili ön değerlendirme yapabilmek için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorban malzemelerinin metal seçicikleri ve giderim kinetikleri incelenmiştir. Zeolit, kaolin ve gıda ile gerçekleştirilen rekabetli adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre; zeolit için adsorplanma sırası Pb⁺²>Cu⁺²>Zn⁺²>Ni⁺², kaolin için adsorplanma sırası Pb⁺²>Cu⁺²>Zn⁺²>Ni⁺², gıda için adsorplanma sırası Cu⁺²>Ni⁺²>Zn⁺²>Pb⁺² olarak belirlenmiştir. Benzer sonuçlar pilot ölçekli sistemlerde de gözlenmiştir.

İlave dolgu malzemesi kullanımı kirletici parametrelerin giderimin verimini arttırmıştır. Kullanılan dolgu malzemelerinden en etkin ağır metal giderimi zeolit ile sağlanmıştır. İlave dolgu malzemesi kullanılmayan kontrol reaktörü ile kıyaslandığında AKM gideriminde % 13 KOİ gideriminde % 10, NH₄-N gideriminde % 21, TN gideriminde % 21, TP gideriminde % 18, Pb gideriminde % 24 Cu gideriminde % 17, Zn gideriminde % 7 ve Ni gideriminde % 8 artış sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: Yapay sulak alan; *Phragmites australis*; zeolit; gıda; kaolinit.

REMOVAL OF SOME HEAVY METALS IN CONTROLLED CONDITIONS BY PHYTOREMEDIATION AND INVESTIGATION OF REMOVAL KINETIC

ABSTACT

The purpose of this study to investigate of treatmentability of pilot-scale constructed wetland by using *Phragmites australis* in domestic wastewater pollutant parameters. For this purpose, the constructed wetland reactors, operated on the principle of vertical flow reactors were connected in series to the constructed wetland reactors, operated in the principle of horizontal flow reactors and four teatment system has been established atedo using different package materials. In addition to the coarse and fine gravel, different materials (zeolite, gyttja and kaolinite) were used in each sets, to assess the impact of the filter materials on the wastewater treatment. Chemical oxygen demand, suspended solids, total nitrogen, total phosphorus concentrations and pH were measured monthly for a year at inflow and outflow of the constructed wetlands to monitor the performance of developed systems.

Adsorption studies were examined to make a preliminary assessment of the rate of metal removal in pilot scale constructed wetland. Metal selectivity and removal kinetics of adsorbents were examined. According to the results of competitive adsorption study performed with zeolite kaolinite and gyttja, selectivity sequence of metals for zeolite, kaolinite and gyttja were $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$, $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ and $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ respectively.

The use of additional filter materials has increased the efficiency of removal of pollutants. Most effective heavy metal removal was provided by using zeolite in the materials used. Compared to control reactor, TSS, COD, NH_4-N , TN, TP, Pb, Cu, Zn and Ni removal were increased by % 13, % 10, % 21, % 21, % 18, % 24, % 17, % 7 and % 8 respectively.

Key Words: Constructed wetlands; *Phragmies australis*; zeolite; gyttja; kaolinite.

1. GİRİŞ

Günümüzde artan su ihtiyacı, su kaynaklarından iyi şekilde faydalanmayı gerektirmekte, bu nedenle de mevcut su kaynaklarının geri kazanımı ve kullanımı için alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Bazı ülkelerde içme ve kullanma suyu temin etmede çok ciddi zorluklar çekilmektedir. Özellikle tarımda ve turizmde kullanılan su ihtiyacı gün geçtikçe artmaktadır.

Suyun giderek azalan ve dolayısıyla kıymetlenen bir kaynak olmasının yanında, su havzalarının planlanması konusunda bütüncül ve sistematik bir stratejinin olmaması ve küresel ölçekteki ekolojik değişimlerden hemen etkilenen bir yapı sergilemesi nedeniyle de önemi giderek artmaktadır (Akten ve Akten, 2008).

Su kaynaklarının korunması ve gelecek nesillere aktarılması gerektiği anlayışı, bugün çok küçük yerleşim yerlerinde dahi atıksuların etkin bir şekilde toplanıp bertarafının sağlanmasına yönelik çabaların arttırmıştır.

Kentsel alanların hızlı büyümesi ve endüstriyel gelişme, deşarj edilmeden önce ileri arıtım gerektiren atıksuyun oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan deşarj edilen atıksular; akarsu, nehir, göl ve denizleri kirletmekte, hatta sızıntı yoluyla yeraltı sularına karışarak, kirliliğin çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyutlara ulaşmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliğinin bir çeşidi olan su kirliliği; son yıllarda endüstrileşmenin yaygınlaşması, evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmadan alıcı ortamlara verilmesi, bilinçsiz kullanılan gübreleme ve pestisitler nedeniyle önemli ölçüde artmaktadır (Sayadi ve diğ., 2012).

Atıksuyun arıtımı doğal veya konvansiyonel çelik beton arıtım teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir ve her bir teknolojinin kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır (Saeed ve Sun, 2012). Aktif çamur prosesleri, dönen biyodisk reaktörler, stabilizasyon havuzları, oksidasyon hendekleri, damlatmalı filtreler, ardışık kesikli reaktörler, lagünler ve yukarı akışlı anaerobik çamur yatakları, atıksu arıtımı için kullanılan konvansiyonel yöntemlerdendir. Bu yöntemlerin enerji, maliyet, büyük arazi ihtiyacı, inşaat ve bakımının zorluğu,

sıcaklığa karşı hassasiyet ve aşırı çamur oluşumu gibi sınırlamaları vardır. Bu nedenlerden dolayı günümüzde basit inşası ve düşük işletme maliyeti ile ekonomik ve çevre dostu olan yapay sulak alanlara karşı küresel bir ilgi oluşmuştur (Vymazal, 2010).

Yapay sulak alanların değişen çevre koşullarına ve şok kirletici yüklemelerine karşı daha toleranslı oldukları düşünülmektedir. Kentsel ve tarımsal atıksular, sızıntı suları, yağmur suları ve madencilik, kağıt ve tekstil gibi çeşitli endüstrilerin atıksularının arıtımı için bu sistemlerin birçok arazi uygulaması bulunmaktadır. Ancak bu yöntem, değişen konsantrasyonlarda ağır metal ve organik kirleticileri içeren endüstriyel atıksuların arıtımı için henüz test edilmemiştir. Ayrıca yapay sulak alanların geniş arazi ihtiyacı önemli bir sorun teşkil etmektedir (Yadav ve diğ., 2012).

Yapay sulak alanlar, atıksuyun arıtımına yardımcı olmak için sulak alan bitki örtüsü, toprak ve mikroorganizma topluluğu gibi doğal prosesleri kullanmak üzere tasarlanan ve inşa edilen mühendislik sistemleridir. Doğal sulak alanlarda meydana gelen benzer birçok prostesten kontrollü bir ortamda faydalanmak üzere tasarlanmışlardır (Vymazal, 2010).

Geleneksel arıtım teknikleri fosil yakıt enerjisi gerektirirken, doğal arıtım teknolojileri, rüzgar, güneş radyasyonu ve biyokütle birikimi gibi doğal olarak meydana gelen enerjilere ihtiyaç duymaktadır. Yapay sulak alanlar, doğal ve çevreyle dost sistemler olduğundan, atıksuyun arıtımı için köklü ve suya dayanıklı bitkiler ile kum, çakıl veya toprak ortamını kullanmaktadırlar. Yapay sulak alanların bir yeşil arıtım teknolojisi olarak fosil enerji kullanmadan yüksek çıkış suyu kalitesi üretmek gibi bir avantajı bulunmaktadır (Saeed ve Sun, 2012).

Ağır metal içeren atıksuların arıtımı için yapay sulak alanların kullanımı Dünya çapında yaygınlaşmıştır. Sulak alan toprakları, indirgenmiş koşullar ile karakterize edilmekte ve yüksek organik madde içeriği, ağır metalleri biriktirebilmektedir. Çözülmüş metaller organik madde üzerine adsorplabilmekte, organik ve inorganik ligandlar ile kompleks oluşturabilmekte veya çözeltilerde serbest halde kalabilirken, ağır metaller sulak alana girdiklerinde çeşitli özelliklerde ve çözülmüş formda bulunabilmektedir. Ağır metaller sulak alan bölümleri içinde, bitki alımı, toprakta katyon değişimi ve partikül çökmesi gibi birçok mekanizma

yoluyla tutulabilmektedir. Bakır gibi iki değerlikli metallerin turba ve humiklere kuvvetli bir şekilde bağlandıkları bilinmektedir. Bu nedenle sulak alanlar, metalleri alıcı su ortamına ulaşmadan uzaklaştırmada kullanılmaktadır (Yeh ve diğ., 2009).

Sudaki ağır metal kirliliği, hem sucul ekosistemi hem de insan sağlığını tehdit eden ciddi bir çevre problemidir. Organik kirleticilerin aksine ağır metaller biyolojik prosesler yoluyla parçalanamamaktadır. Bu yüzden suyun dekontaminasyonu için sudan uzaklaştırılmaları gerekmektedir (Cheng ve diğ., 2002). Toksik ağır metallerin endüstriyel atıksudan giderimi için adsorpsiyon, oksidasyon-redüksiyon, kimyasal çöktürme gibi geleneksel fiziko-kimyasal yaklaşımları kullanmak pek ekonomik değildir. Ayrıca bu tip prosesler, çok büyük miktarlarda kimyasal reaktif gerektirmekte ve önemli miktarda toksik çamur ile ikincil kirleticinin oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle de bu teknolojilerin sürdürülebilirliği ile ilgili sorunlar artmaktadır. Atıksuda kompleks organik maddelerin ve nispeten düşük ağır metal konsantrasyonlarının varlığı, atıksu arıtımı için işletme maliyetini arttırmaktadır (Yadav ve ark., 2012). Dayanıklı kirleticileri gidermek, detoksifiye etmek veya stabilize etmek için bitkileri kullanan fitoremediasyon, kirlenmiş toprak ve suların temizlenmesinde kabul görmüş bir yöntemdir. Ağır metallerle kirlenmiş toprak ve suların fitoekstraksiyonu için bazı bitki türlerinin kullanıldığı bilinmektedir (Cheng ve diğ., 2002).

Yapay sulak alanlarda metallerin alıkonma mekanizmaları; metal hidroksitlerin oluşumu ve kimyasal çöktürme, organik bileşik oluşumu, katyon değişimi ve bitkilerce doğrudan alınma olarak sıralanabilmektedir. Bunlardan başka, karbonatlar tarafından nötrleştirilme, alt tabaka malzemesine tutunma, algler üzerine metal adsorpsiyonu ve demir hidroksitler ve sülfatın mikrobiyolojik olarak indirgenmesi de sayılabilmektedir (Lim ve diğ., 2003; Merz, 2000). Metal kütlesi, bitki kökleri ve ortam üzerinde gelişen biyofilm tabakasına sorblanma yoluyla sabitlenebilmektedir. Böylece ortamın sorbsiyon kapasitesi, sulak alan sistemlerinden nihai olarak uzaklaştırılabilecek metal miktarına bir limit koymaktadır. Bitki alımı diğer giderim yöntemleriyle kıyaslandığında genellikle düşük kalmaktadır (Lim ve diğ., 2003).

Giriş suyundaki ağır metal konsantrasyonunun sadece küçük bir kısmı bitki biyokütlesinin yüzeyüstü kısımlarında birikmeyle giderilebilmektedir. Bitkiler ağır

metalleri yüzeyaltı biyokütlelerinde biriktirmektedir. İyi bir fitostabilizasyon gerçekleştiren bitki;

- yüksek ağır metal seviyelerine tolerans gösteren,
- kök alımı, çöktürme veya indirgeme ile ağır metalleri yüzey altında sabitleyebilen,
- ağır metallerin bitki sürgünlerine düşük taşınımını sağlayan

olarak tanımlanmaktadır. Su yüzeyinde gelişen bitkilerin metalleri bünyesine alma ve taşıma örnekleri arasındaki farklar, yapay sulak alan uygulamaları için onların kullanışlılığı ve uygunluğunu tanımlamada kritik bir noktadır. Bununla beraber, yapay sulak alanlarda farklı makrofitlerin performansını karşılaştıran nicel bilgiler çok fazla çalışılmamıştır (Yadav ve diğ., 2012).

Atıksu arıtımındaki etkisi bilinen, birçok kirletici parametrenin giderimi için etkin ve düşük maliyetli bir yöntem olan yapay sulak alanlarda, adsorban özelliği olan dolgu malzemesi kullanımının arıtma verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde kullanılması planlanan adsorban malzemeler ile çoklu metal adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Adsorban malzemelerin metal seçicilikleri ve adsorpsiyon kinetikleri değerlendirilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, kanalizasyon sisteminden alınan evsel atıksuya, sentetik olarak hazırlanan karışık ağır metal çözeltisinin karıştırılmasıyla oluşan atıksuyun *Phragmites australis* bitkisi kullanılarak pilot ölçekli yapay sulak alan sisteminde arıtılması araştırılmıştır. Bu amaçla; düşey akış prensibine göre işletilen reaktörlere, yatay akış prensibine göre işletilen yapay sulak alan reaktörlerinin seri olarak bağlanmasıyla oluşturulan ve farklı dolgu malzemelerinin kullanıldığı 4 adet kademeli arıtım sistemi oluşturulmuştur. Ortam malzemesinin atıksu arıtımına etkisini değerlendirmek üzere, kaba ve ince çakıl yanında her bir sette farklı bir dolgu malzemesi (kaolin, gıyda, zeolit ve kontrol reaktörü) kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Yapay Sulak Alanlar

2.1.1 Tarihçesi

Yapay sulak alanlarda atıksuların arıtımını amaçlayan ilk çalışmalar, 1950'lerin başlarında Almanya Plön'deki Max Plank Enstitüsünde Kathe Seidel tarafından gerçekleştirilmiştir. Seidel fenol içeren atıksular, süt endüstrisi atıksuları ve hayvansal atıksular gibi çeşitli atıksuların arıtımı için sulak alan bitkilerini kullanmayı amaçlayan çok sayıda çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmalarının birçoğu ya düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda ya da yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda gerçekleştirilmiştir. Fakat ilk tam ölçekli yapay sulak alan 1976'da Hollanda da serbest yüzey akışlı olarak inşa edilmiştir. Bununla beraber, Avrupa'da 1980'lerde ve 1990'larda yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar hakim olup, serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlar önemli ölçüde yaygınlaşamamıştır (Vymazal, 2010).

Bu konudaki bir başka önemli çalışma ise 1973 yılında Kadlec tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 42 hektarlık bir alanı kaplayan ve bir havuz ile bir sazlık sisteminden oluşan gerçek boyutlarda ve araştırma amaçlı bir yapay sulak alan inşa ettirilmiştir. Sistemde, suyun bir havuzdan çıkıp diğerine girerken içinden geçmesi amacına yönelik olarak yapılmış her biri 0.25 hektar yüzölçümünde üç adet sazlık oluşturulmuştur (Bahr ve diğ., 1974).

Fransa'da 1970'lerin sonlarında ve 1980'lerin başlarında Seidel tipinin çeşitli hibrit sistemleri inşa edilmiştir. 1987 yılında İngiltere'de Oaklands Park'ta benzer bir sistem kurulmuştur. 1990'ların sonları ve 2000'lerin başlarında ise Slovenya, Norveç ve Avusturya gibi birçok Avrupa ülkesinde düşey akışlı ve yatay akışlı sistemler kurulmuştur. Bu tip yapay sulak alanlar, sadece Avrupa'da değil tüm Dünya'da dikkat çekmiştir (Vymazal, 2008).

Kuzey Amerika'da, atıksu arıtımı için serbest yüzey akışlı yapay sulak alanların kullanılmasına 1960'ların sonu ile 1970'lerin başlarında başlanmıştır

(Vymazal, 2010). Avrupa'daki çalışmalar yapay sulak alan teknolojilerinin gelişimini etkilemiştir. Mississippi'de NASA'nın Ulusal Uzay Teknolojisi Laboratuvarı'nda anaerobik mikroorganizmalar ve kamış kullanarak hibrit bir atıksu arıtım sistemi geliştirilmiştir. 1976 yılında Ulusal Bilim Akademisi, Avrupa'daki sistemlerin yanı sıra NASA tarafından önceden geliştirilen sistemlerin de anlatıldığı “Sucul Bitkileri Yararlı Hale Getirmek: Gelişmekte Olan Ülkeler İçin Bazı Bakış Açıları” isimli bir kitap yayınlamıştır. NASA'da geliştirilen çakıl tabanlı sistemler, sazlık ekili sistemlerin, özellikle askıda katı madde, BOİ ve koliform bakterilerin gideriminde etkili olduğunu bulan Gersberg ve arkadaşları tarafından daha da geliştirilmiştir (Vymazal ve diğ., 2007). Bu arıtım teknolojisi Kuzey Amerika'da sadece evsel atıksuların arıtımı için değıl, her tür atıksu için uygulanmıştır. Yüzey altı akış teknolojisi Kuzey Amerika' da daha yavaş yayılmıştır fakat şu an bu tip binlerce yapay sulak alan çalışır durumdadır (Vymazal, 2010).

Türkiye'de yapay sulak alanlar ilk olarak, T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğünce “Doğal Arıtma Projesi” kapsamında yapılmıştır. Daha sonra Köy Hizmetlerinin kapanması sonucunda projeyi İl Özel İdareleri devam ettirmiştir. T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü tarafından inşa edilen ilk sulak alan projesi 2003 yılında Ankara-Haymana-Dikilitaş Köyünde kurulmuştur. Bunu takip eden ilk alışma İzmir-Torbalı-Korucuk Köyü olmak üzere, Türkiye genelinde birçok tesis kurularak işletmeye alınmış ve birçok köyde de çalışmalar devam etmektedir (İskender ve diğ., 2005).

Mülga Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından, ülkemizde nüfusu 10.000 kişi ve altındaki yerleşim birimlerindeki atıksulardan kaynaklanan kirliliğın önlenmesi ve bertarafının sağlanması amacı ile yapay sulak alan tip uygulama projeleri (araziye uygulama projeleri hariç) hazırlanmıştır. Bu alışma kapsamında, eşdeğer nüfusu, 500, 1000 ve 2000 kişilik, 6°C (Soğuk İklim Şartları için) ve 10°C (Normal ve Sıcak İklim Şartları için) alternatif sıcaklık ortamlarına uyumlu “Yapay Sulak Alan Tip Projeleri” hazırlanmış olup, söz konusu eşdeğer nüfus aralığına giren belediyeler ve/veya yerleşim birimleri yetkililerinin talep ettikleri takdirde bu projelerden yararlanmaları sağlanmıştır.

2.1.2 Yapay sulak alanlara genel bakış

Yapay sulak alan sistemleri, özel olarak tasarlanan yataklarda yetiştirilen bitkiler aracılığıyla atıksuların arıtılması esasına dayanmaktadır. Yapay sulak alan arıtma sistemleri birden çok sucul canlının arıtma görevi üstlendiği, genellikle dar uzun ve sığ havuzlardan oluşmaktadır. Doğal malzeme kullanarak ihtiyaç büyüklüğünde hazırlanan havuzlarda atıksuyun filtre edilmesi, yetiştirilen sulak alan bitkileri ve filtre ortamındaki mikroorganizmalarla suyun arıtılması esasına dayanan bu sistem, sulak alanların küçük taklitleridir.

Sulak alanların ana bileşenleri dolgu malzemesi ve sudur. Sistemin çalışmasında en önemli faktör, bitkilerin arıtma kapasitesidir. Havadan aldıkları oksijeni kökleri vasıtasıyla atıksuya ileten bitkiler, aynı zamanda kökleri aracılığıyla atıksuda bulunan kirleticileri (azot, fosfor vb) besin olarak kullanarak suyun arıtılmasını sağlamaktadır. Sulak alan bitkileri, tarım ilaçlarından ya da maden işletmelerinden gelen tehlikeli maddeleri uzaklaştırma özelliğine de sahiptir. Su sümbülü (*Eichhornia crassipes*) ve bazı *Typha* ve *Phragmites* türleri, kadmiyum, çinko, civa, nikel, bakır ve vanadyum gibi ağır metalleri dokularında toplayarak sudan uzaklaştırabilmektedir. Sulak alan toprağı ya da sedimanı hem kimyasal dönüşümlerin gerçekleşmesinde rol almakta, hem de sulak alan bitkileri için gerekli kimyasal besinlerin temel kaynağını oluşturmaktadır.

Sulak alan bitkilerinin atıksu arıtımında önemli rolleri vardır. Öncelikle, bitkiler sulak alan yatağı içinde suyun akış hızını ve yeniden süspanse olmasını azaltarak sedimentasyon olayının hızlanmasını sağlarlar. Sulak alan yatağı içinde yüzey alanı oluşturarak biyofilm oluşumuna yardımcı olur, bitki yüzeyi ve biyofilmin artmasıyla partiküllerin filtrasyonunu artırır ve sulak alan yatağının pH'ını etkileyerek fotosentetik biyofilm için uygun dolgu ortamı oluştururlar. Havadan aldıkları oksijeni köklere taşırlar ve bir kısmını sıvı substrata yayarlar (Merz, 2000). Bazı su bitkilerinin derin kökleri vardır. Kök ve gövdeler suda oldukça büyük hacim tutarlar. Bunun yanında, sulak alan yatağı içindeki mikroorganizmalara oksijen sağlarlar ve zeminin hidrolik geçirgenliğini düzenlerler. Sulak alan arıtım sistemlerinde bitkilerin yaprakları tarafından fotosentetik olarak üretilen oksijen, organik bileşikler biyodegradasyona uğratmak amacıyla kök bölgelerine taşınır. Bitkilerdeki kök gelişimi ne kadar iyi olursa bu bozunma o derece etkin olarak

gerçekleşir (Sawaittayothin ve Polpraset, 2006). Bitki köklerinin yapay sulak alanlardaki en önemli fonksiyonları, mikroorganizmalara tutunma yüzeyi sağlaması, denitrifikasyon için organik karbon vermesi, oksijenin filtre içine transferi ve sistem akışında permeabiliteyi arttırmasıdır (Kietlinska ve Renman, 2005).

2.1.3 Yapay sulak alanların avantajları

Yapay sulak alanların, atıksu ve yağmur suları için hem maliyet ve hem de teknik açıdan uygun olması şu nedenlere dayanmaktadır:

- Sulak alanlar diğer arıtma seçeneklerinden daha düşük yapım maliyetine sahiptir.
- İşletme ve bakım masrafları düşüktür.
- İşletme ve bakım devamlı olmak yerine yalnızca periyodik olarak gereklidir.
- Sulak alanlar akıştaki değişiklikleri tolere edebilirler.
- Suyun geri kazanımı ve yeniden kullanımını kolaylaştırır.

Bunlara ek olarak:

- Pek çok sulak alan organizması için bir habitat sağlarlar.
- Manzaraya uygun olarak yapılabilirler, çevresel duyarlılığa uygundur.
- Su kalitesine ek olarak vahşi hayat için bir habitat ve açık alanların estetik açıdan geliştirilmesi gibi pek çok fayda sağlarlar.

2.1.4 Yapay sulak alanların kullanımını sınırlandıran faktörler

Yapay sulak alanların kullanımına ilişkin sınırlamalar şunlardır:

- Genellikle geleneksel atıksu arıtma sistemlerinden daha büyük alanlar gerektirirler. Sulak alan arıtımı, sadece mevcut arazi olduğunda diğer seçeneklere göre ekonomik olabilmektedir.
- Geleneksel arıtmalara göre daha düşük bir performans istikrarı mevcuttur. Sulak alan arıtım verimliliği, aşırı yağış ve kuraklık gibi çevresel koşulların değişimine bağlı olarak mevsimlere göre değişiklik gösterebilir. Yıllık

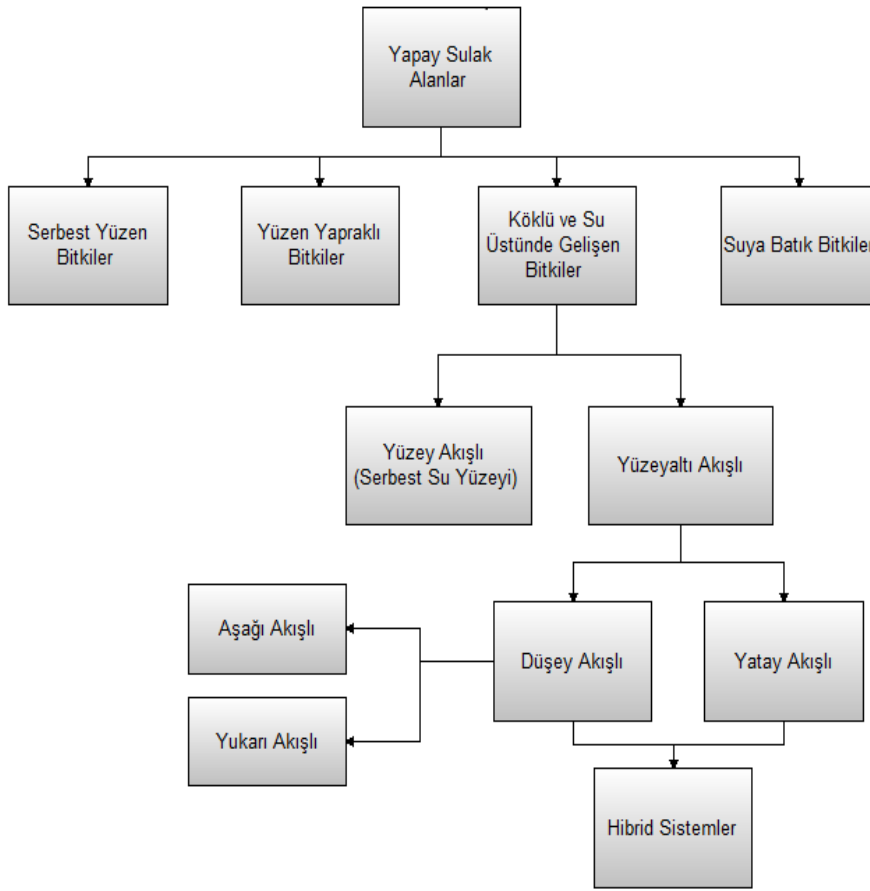
ortalama performansı kabul edilebilir düzeydeyken, çıkış suyu kalitesinin sıkı deşarj standartlarına uyması gerekiyorsa arıtım güvenilir olmayabilir.

- Biyolojik bileşenler, amonyak ve pestisitler gibi toksik kimyasallara karşı duyarlıdır.
- Kirleticilerin artışı ya da su akışındaki ani dalgalanmalar geçici olarak arıtımın etkinliğini düşürebilir.
- Bitkiler hayatta kalmak için minimum miktarda suya ihtiyaç duyarlar. Sulak alanlar geçici olarak sızıntıyı önleyebilirken tamamen kurumaya karşı direnç gösteremezler.

Ayrıca yapay sulak alanların su arıtımı ve sel sularının kontrolü için kullanımı oldukça yeni bir gelişmedir. Henüz sulak alan sistemlerinin uzun dönemli performansı hakkında çok fazla bir bilgi olmadığı gibi optimum tasarımı ile ilgili de mevcut bir fikir birliği bulunmamaktadır (USEPA, 1999).

2.2 Sulak Alanların Sınıflandırılması

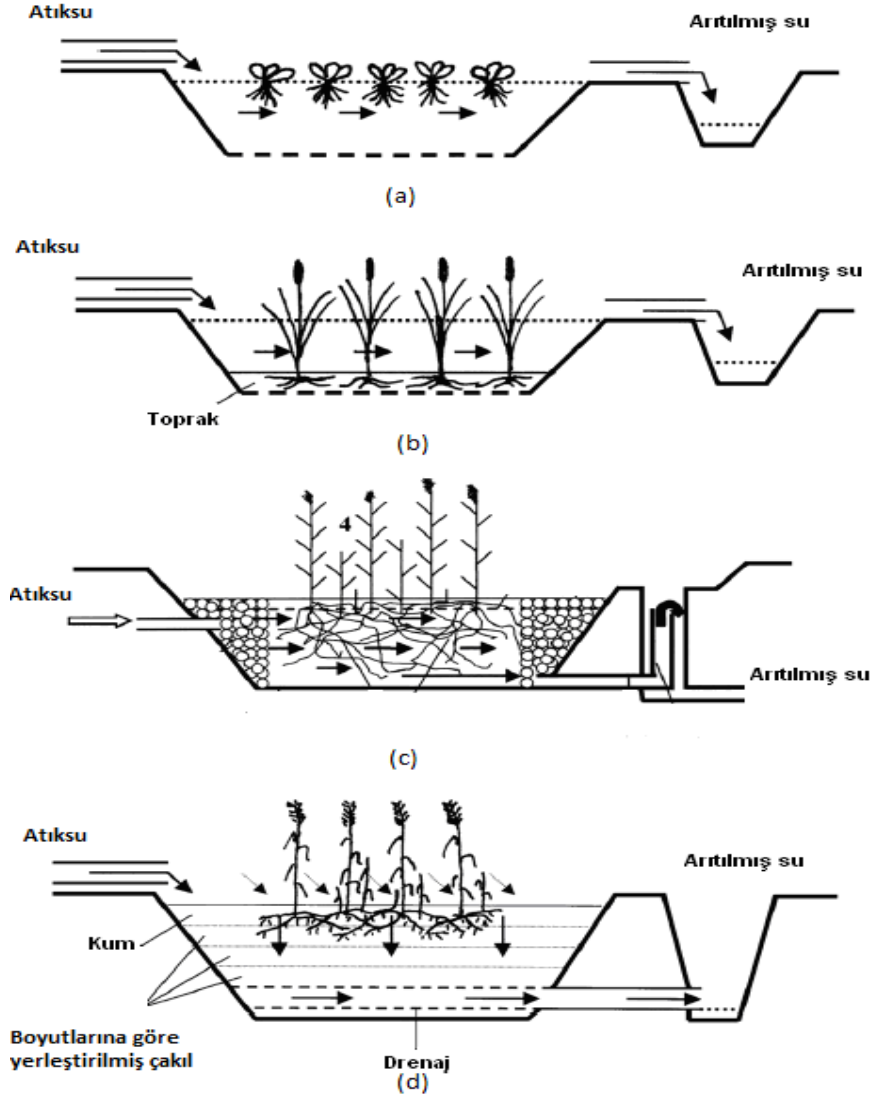
Yapay sulak alanlar, makrofit türüne ve akış rejimine göre sınıflandırılabilir. Akış rejimine göre; serbest yüzey akışlı ve yüzey altı akışlı olarak ikiye ayrılır. Ayrıca yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar, dolgu malzemesinden geçen atıksuyun yönüne göre de yatay veya düşey yüzey altı akışlı olarak da sınıflandırılabilir. Makrofit türüne göre ise serbest yüzen makrofitler, yüzen yapraklı makrofitler, suya batık makrofitler ve köklü makrofitler olarak 4 grupta sınıflandırılmaktadır (Sayadi ve diğ., 2012). Şekil 2.1'de yapay sulak alanların makrofit türüne ve akış rejimine göre sınıflandırması yer almaktadır.



Şekil 2.1. Yapay sulak alanların sınıflandırılması (Vymazal, 2007)

2.2.1 Akış rejimine göre sınıflandırma

Kirlilik kontrolü, atıksu arıtımı ve son zamanlarda kontamine olmuş yeraltı sularının arıtımı için yapılan yapay sulak alanlar; serbest yüzey akışlı ve yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Her iki tipde, bir kanal ve arıtma sisteminin parçası olan sucul bitkileri kullanmak ve sızıntıyı önlemek için çeşitli bariyerleri olan bir havuzdan oluşmaktadır. Serbest yüzey akışlı ve yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlar arasındaki fark, yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanların, temel bileşen olarak çeşitli tipteki dolgu malzemeleri (kum, çakıl, toprak vb) kullanmasıdır. Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlarda ise, toprak bitkinin köklerini desteklemek amacıyla kullanılmaktadır ve atıksu 15-60 cm'lik sığ bir derinlikte sistem boyunca su yüzeyi atmosfere açık olarak akmaktadır. Oksijen, su yüzeyinden difüzyon yoluyla sağlanmaktadır (Suthersan, 2001). Şekil 2.2'de yapay sulak alanların akış rejimine göre sınıflandırması yer almaktadır.



Şekil 2.2. Yapay sulak alan (YSA): a) Serbest yüzen bitkileri olan YSA, b) Gelişen makrofitleri olan serbest yüzey akışlı YSA, c) Yatay yüzeyaltı akışlı YSA, d) Düşey yüzeyaltı akışlı YSA (Vymazal, 2007)

2.2.1.1 Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlar

Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlar, kökleri desteklemek için kum, çakıl ve toprak gibi çeşitli materyallerle dolu sığ havuzlardır ve akış yönü normalde yatay olarak düzenlenmiştir (Sayadi ve diğ., 2012; USEPA, 1999). Su yüzeyinin substratın üstünde olmasından dolayı serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlar çoğunlukla doğal bataklıklar gibi görünürler, ayrıca vahşi yaşam ortamı ve su arıtımı gibi estetik yararlar sağlarlar. Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlarda, daha derindeki sular ve substrat genellikle anaerobik iken yüzeye yakın olan tabaka ise aerobiktir. Sel suları için yapılan yapay sulak alanlar ile maden drenajı ve zirai akış sularını arıtmak üzere

yapılmış olan yapay sulak alanlar genellikle serbest yüzey akışlı sulak alanlardır (USEPA, 1999).

2.2.1.2 Yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar

Yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlarda atıksu yüzeyi genellikle dolgu malzemesinin altındadır. Atıksu dolgu ortamında yatay veya düşey akış gösterebilir. Bu sistemde ortam materyali, tıkanmayı önlemek ve yeterli hidrolik iletkenliği sağlamak için önemli bir faktördür (Sayadi ve diğ., 2012). Yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlar, dolgu malzemesinden geçen suyun yönüne göre yatay ve düşey yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlar olarak ikiye ayrılırlar.

Yatay yüzey altı akışlı sulak yapay alanlar

Yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanda yatak; kaba kum veya çakıl gibi uygun derinlikteki gözenekli yapı boyunca suyun aktığı ortamdan oluşmaktadır. Bu ortam ayrıca bitkinin kök yapısını desteklemektedir. Akan suyun yüzeyi, uygun hidrolik tasarımı ve uygun akış kontrol yapısını belirleyen ortam malzemesinin en üst tabakasının altında kalmaktadır. Atıksu, sulak alan boyunca fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerine uğramaktadır.

Günümüzde evsel atıksu arıtımı için planlanan yapay sulak alanlar, piston akışlı sistemlerin ve birinci derece biyokimyasal oksijen ihtiyacı giderimi varsayımlarına dayanarak tasarlanmaktadır. Birinci varsayım, sistem içerisindeki dispersiyonun ihmal edilebileceğini ve tüm sıvı partiküllerin sistem boyunca taşınımı sırasında üniform bir alıkonma süresine sahip olduğunu ifade etmektedir. Piston akışlı model ise, yüzey altı akışlı yapay sulak alanın işletilmesi için mantıklı bir tahminini vermektedir.

Bununla beraber, bazı tasarımcılar yapay sulak alan tasarımında piston akışlı modelin kullanılmasının bazı dezavantajlarını fark etmişlerdir. Sulak alanlarda üç tip hidrolik yetersizlik meydana gelebilmektedir. Bunların birincisi iç ada ve topografik özelliklerden kaynaklanmaktadır, ikincisi büyük ölçekte öncelikli akış kanallarından kaynaklanmaktadır ve üçüncüsü de alt tabaka içinde su gecikmeleri gibi karışım etkisi ve çapraz karışımdan kaynaklanmaktadır (Suthersan, 2001).

Yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda, atıksu girişten beslenir ve yatağın altındaki gözenekli ortam boyunca yatay olarak çıkış bölgesine kadar yavaş yavaş akış gösterir. Atıksu bu akış süresince, aerobik, anoksik ve anaerobik ortamlara temas etmektedir (Vymazal, 2008).

Organik bileşikler aerobik olarak parçalanmalarının yanı sıra, bitkinin yeraltındaki kısımlarına (kök ve rizom) ve ortam malzemesi yüzeyine tutunan bakteriler tarafından da anaerobik olarak parçalanabilmektedirler. Çok sayıdaki çalışma göstermiştir ki; rizosferde aerobik dekompozisyonu sağlamak için kamışların oksijen transfer kapasitesi yetersizdir. Bu nedenle, anaerobik ve anoksik dekompozisyon yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanda önemli rol oynamaktadır (Vymazal, 2008).

Yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda fosfor giderimi, yapay sulak alanda kullanılan dolgu malzemesi nedeniyle sınırlıdır. Genellikle ortam malzemesi çöktürmeyi ve fosforun sorpsiyonunu kolaylaştırmak için fazla miktarda Fe, Al ve Ca içermezler. Azot ve fosforun bitkinin hasat edilmesi yoluyla gideriminin ihmal edilebilir seviyede olduğu belirlenmiştir ve giderilen miktarın çok küçük bir kısmını oluşturmaktadır. Bazı çalışmalarda fosforun giderimini arttırmak için fırın ve elektrikli ark ocağı çelik cürufaları veya kil agregaları gibi ortam malzemeleri kullanılmıştır (Vymazal, 2008).

Yapay sulak alanlarda azot için temel giderim mekanizması, nitrifikasyon ve denitrifikasyondur. Buharlaşma, adsorpsiyon ve bitki alımı proseslerinin, yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda azot gideriminde rolü azdır. Yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda serbest su yüzeyi olmadığından buharlaşma sınırlıdır ve alg aktivitesi ihmal edilebilir seviyededir. İnce taneli topraklar adsorpsiyon yoluyla azot gideriminde kaba taneli topraklardan daha iyi giderim gösterirler. Bununla beraber, ince taneli topraklar düşük hidrolik iletkenliklerinden dolayı yapay sulak alanlarda kullanılmazlar. Bu nedenle, yaygın olarak kullanılan ortam malzemelerinin (çakıl ve kırılmış kaya) adsorpsiyon kapasitesi sınırlıdır. Bitki alımı ve ardından hasat ile gerçekleşen azot giderimi giriş yüklemeleri ile kıyaslandığında genellikle düşük olduğu görülmektedir (Vymazal, 2008). Çizelge 2.1'de çeşitli atıksu tipleri için dünya çapında kullanılan yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri yer almaktadır.

Çizelge 2.1. Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

Atıksu tipi	Ülke	Referans
Evsel / Endüstriyel	Dünya çapında	Kadlec ve Knight 1996, Vymazal ve diğ. 1998, Kadlec ve diğ. 2000
Birleşik kanalizasyon sistemi	İngiltere Hindistan	Cooper ve ., 1996 Billore ve diğ. 2002
Lineer alkilbenzen sülfonatlar (LAS)	İtalya	Del Bubba ve diğ. 2000
Eczacılık	İspanya	Matamaros ve diğ. 2005
Endüstriyel		
Petrokimyasal	Amerika Çin	Wallace 2002a Ji ve diğ. 2002
Kimyasal	Amerika Portekiz	Sands ve diğ. 2000 Dias ve diğ. 2006
Kağıt	Amerika Kenya	Thut 1993 Abira ve diğ. 2005
Dericilik	Portekiz Türkiye	Calheiros ve diğ. 2007 Küçük ve diğ. 2003
Tekstil	Slovakya Avustralya	Bulc ve diğ. 2006 Davies ve Cottingham 1992
Mezbaha	Meksika Ekvator	Poggi-veraldo ve diğ. 2002 Lavigne ve Jankiewicz 2003
Yiyecek Yapımı	Slovakya İtalya Amerika Fransa Litvanya	Vrhovsek ve diğ. 1996 Wallace 2002b Khalil ve diğ. 2005 Mantovi ve diğ. 2007 Gasiunas ve diğ. 2005

Çizelge 2.1 (devamı). Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

Damıtma ve Şarapçılık	Hindistan İtalya Güney Afrika	Billore ve diğ. 2001 Masi ve diğ. 2002 Sheridan ve ark. 2006
Linyit Pirolizi	Almanya	Wiessner ve diğ. 1999
Madencilik atıksuyu	Almanya Amerika	Gerth ve ark. 2005 Pantano ve diğ. 2000
Çamaşırhane atıksuları	Avustralya	Davison ve diğ. 2005,2006
Domuz çiftlikleri	Avustralya Çin İngiltere Tayland Litvanya Taiwan	Finlasyon ve diğ. 1987,1990 Wang ve diğ. 1994 Gray ve diğ. 2004 Kantawanichkul ve Somprasert 2005 Strusevicius ve Struseviciene 2003 Lee ve diğ. 2004
Balık çiftlikleri	Amerika Kanada Almanya	Zachritz ve Jacquez 1993 Comeau ve diğ. 2001 Schulz ve diğ. 2003
Süt işletmeleri	İtalya Almanya Amerika Yeni Zelanda Danimarka	Mantovi ve diğ. 2002, 2003 Kern ve Brettar 2002 Hill ve diğ. 2003 Tanner 1992 Schierup ve diğ. 1990

Çizelge 2.1 (devamı). Çeşitli atıksu tipleri için yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

Yüzeysel akış suları	İngiltere	Shutes ve diğ. 2001, Revitt ve diğ. 2004
Karayolları	İtalya İngiltere	Bresciani ve diğ. 2007 Worral ve diğ. diğ. 2002
Havayolları	Amerika İsviçre Kanada	Karrh ve diğ. 2002 Röthlisberger 1996 Higins ve Dechaine 2006
Sera ve fidanlık	Kanada Avustralya Fransa	Prystay ve lo 1996 Headley ve diğ. 2001 Merlin ve diğ. 2002
Zirai	Çin	Zhou ve diğ. 2004
Kentsel	Avustralya	Geary ve diğ. 2006
Deponi Sızıntı	Kanada Norveç Slovakya İngiltere Polonya	Birkbeck ve diğ. 1990 Maehlum ve diğ. 1999 Bulc 2006 Robinson ve diğ. 1999 Obarska -Pempkowiak ve diğ. 2005

Düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar

Düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar, serbest yüzey akışlı ve yatay yüzey altı akışlı sistemlerin aksine su akışının düşey olduğu bitkili sistemlerdir. Atıksu sulak alanın tüm yüzeyi üzerinden belli zaman aralıklarında uygulanmaktadır. Atıksu geçirgen ortam boyunca akmakta ve tabanda toplanmaktadır. Kesikli uygulama, bir sonraki uygulamadan önce hücrenin tamamen boşalmasına olanak sağlamaktadır. Bu

tip bir işletme, tipik yüzey altı akışlı sistemlerden çok daha fazla oksijen transferine izin vermektedir ve böylece yüksek oksijen ihtiyacı olan atıksuların arıtımı için alternatif bir seçenek olabilmektedir. Bu tip sistemler, nitrifikasyon yoluyla yüksek seviyelerdeki amonyağın giderimi için tavsiye edilmektedir. Yüksek BOİ seviyeleri, biyokütle birikiminden dolayı tıkanmalara sebep olabileceği gibi, mineral birikimi de tıkanmalara neden olabilmektedir. Kesikli uygulama, mikrobiyal reaksiyonlar için gerekli oksijenin büyük ölçüde artışı gibi avantajlar sunmaktadır (Suthersan, 2001). Düşey akışlı yapay sulak alanlar, yatay akışlı yapay sulak alanlarla kıyaslandığında daha az arazi gerektirirler. Fakat zamanlayıcılar, pompalar ve diğer elektrik ve mekanik ekipmanlardan dolayı daha çok işletme ve bakım performansı gerektirir (Suthersan, 2001; Vymazal, 2008).

Düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar, organiklerin, askıda katı maddelerin ve amonyağın giderimini sağlamaktadır. Fakat diğer taraftan denitrifikasyon olayı sınırlıdır, bu nedenle de amonyak azotu genellikle sadece nitrat azotuna dönüşmektedir (Vymazal, 2008).

Cooper (2005), düşey akışlı yapay sulak alanların tasarımında aşağıda belirtilen faktörlere dikkat çekmiştir (Vymazal, 2008).

- i. Bir sonraki doza ulaşmadan önce yatak boyunca atıksuyun geçişine olanak sağlarken, aynı zamanda gerekli arıtımı sağlamak ve ortam üzerinde gelişen bakteriler ile temasına olanak verecek kadar yeterli sürede atıksuyu tutabilecek yatak matrisini üretmek.
- ii. Oksijen transferini gerçekleştirmek ve yeterli bakteri büyümesini sağlamak için gerekli yüzey alanını sağlamak.

Çizelge 2.2'de çeşitli atıksu tipleri için dünya çapında kullanılan düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Çeşitli atıksu tipleri için düşey yüzey altı akışlı yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

Atıksu tipi	Ülke	Referans
Evsel / Endüstriyel	Dünya çapında	Cooper ve diğ. 1996, Vymazal ve diğ. 2006, Kadlec ve diğ. 2000
Özel organikler	Almanya	Machate ve diğ. 1997
	Fransa	Cottin ve Merlin 2006
	Portekiz	Novais ve Martin Dias 2003
Deponi	Avustralya	Headley 2004
Kompost	Almanya	Lindenblatt 2005
Herbisid	İngiltere	McKinlay ve Kasperek 1999
Havaalanı yüzey akışı	Kanada	McGill ve diğ. 2000
Süt işletmeleri	Hollanda	Veenstra 1998
Peynir işletmeleri	Almanya	Kern ve Idler 1999
Mezbahane	Kanada	AQUA TT
Rafineri atıksu	Pakistan	Aslam ve diğ. 2007

2.2.1.3 Hibrit yapay sulak alanlar

Yapay sulak alanlar, tekil sistemlerin avantajlarından faydalanarak yüksek arıtım verimi elde etmek için kombine edilebilmektedir (Sayadi ve diğ., 2012). Hibrit sistemler çoğunlukla yatay ve düşey altı akışlı sistemlerin aşamalı şekilde dizayn edilmesinden oluşmaktadır (Vymazal, 2008; Vymazal, 2010; Sayadi ve diğ., 2012). Hibrit yapay sulak alanlar tekil sulak alanlara tercihen nutrient gideriminde yüksek arıtım verimi elde etmek için kullanılmaktadır (Sayadi ve diğ., 2012). Özellikle azot için yüksek giderim verimi elde etmek amacıyla çeşitli tipteki yapay sulak alanlar kombine edilebilmektedir (Vymazal, 2008). Bu sistemlerin birçoğu, Almanya'da Max Planck enstitüsünde Seidel tarafından gerçekleştirilen orijinal hibrit sistemlerden türetilmektedir. Proses; Seidel sistem, Krefeld sistem veya Max Planck Enstitüsü prosesi olarak bilinmektedir (Vymazal, 2008; Sayadi ve diğ., 2012).

Fransa’da 1970’ lerin sonlarında ve 1980’lerin başlarında Seidel tipi çeşitli hibrit sistemleri inşa edilmiştir. 1987 yılında İngiltere’de Oaklands Park’ de benzer sistem kurulmuştur. 1990’ların sonları ve 2000’lerin başlarında ise Slovenya, Norveç ve Avusturya gibi birçok Avrupa ülkesinde düşey akışlı ve yatay akışlı sistemler kurulmuştur ve bu tip yapay sulak alanlar, amonyak deşarjı için daha sıkı deşarj gereksiniminden dolayı sadece Avrupa’da değil tüm dünyada dikkat çekmiştir (Vymazal, 2008).

Son zamanlarda hibrit yapay sulak alanlar, iki tip yapay sulak alandan daha fazlasının bir araya gelmesinden hatta bazen serbest yüzeyli yapay sulak alan kademesini de içeren sistemlerden oluşmaktadır. Buna, Koo, Estonya’daki, iki düşey akışlı yatağı takip eden bir yatay akışlı sistemin ardından iki serbest yüzey akışlı sulak alandan oluşan sistem örnek olarak verilebilir. İtalya’da hibrit yapay sulak alanlar, derişik şarap endüstrisi atıksularının arıtımında başarı ile uygulanmıştır. Ornellaia’daki bu sistem, düşey akışlı iki yatağı takip eden bir yatay akışlı yatağın ardından serbest yüzey akışlı yataktan oluşmaktadır. Cecchi’ deki sistem ise yatay akışlı yatağın ardından serbest yüzey akışlı yataktan oluşmaktadır (Vymazal, 2008).

Hibrit yapay sulak alanlar, evsel atıksuların yanı sıra sızıntı suları, kompost sızıntı suları, mezbaha atıksuları, su ürünleri yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıksular, şarap üretimi atıksuları gibi çeşitli atıksuların arıtımında kullanılmaktadır (Vymazal, 2010). Çizelge 2.3.’de çeşitli atıksu tipleri için halihazırda işletilen çeşitli yapay sulak alan tiplerinin kombinasyonu yer almaktadır (Vymazal, 2008).

Çizelge 2.3. Çeşitli atıksular için uygulanan hibrit yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

Yapay Sulak Alan Tipi	Ülke	Atıksu tipi	Referans
DA-YA	İngiltere	Kanalizasyon	Burka ve Lawrence 1990
DA-YA	Amerika	Kanalizasyon	House ve Broome 2000
DA-YA	Slovenya	Sızıntı suyu	Bulc 2006
DA-YA	Fransa	Süt ürünleri üretimi atıksuyu	Reeb ve Werckmann 2005

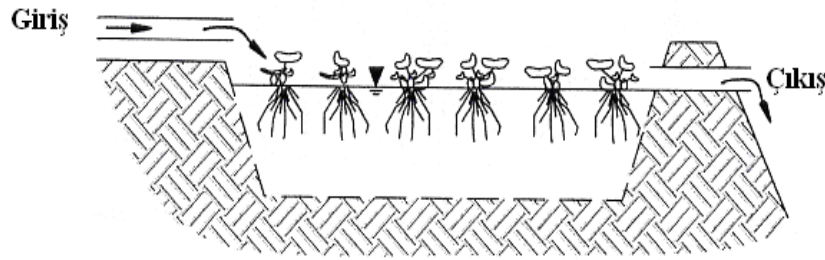
Çizelge 2.3 (devamı). Çeşitli atıksular için uygulanan hibrit yapay sulak alan örnekleri (Vymazal, 2008)

DA-YA	Tayland	Domuz çiftliği atıksuları	Kantawanickhul ve Neamkam 2003
YA-DA	Danimarka	Kanalizasyon	Brix ve diğ. 2003
YA-DA	Polonya	Kanalizasyon	Obarska-Pempowiakve diğ. 2005
YA-DA	Nepal	Hastane	Laber ve diğ. 1999
YA-DA	Meksika	Kanalizasyon	Belmont ve diğ. 2004
SYA-YA	Tayvan	Balık yetiştiriciliği	Lin ve diğ. 2002
SYA-YA	Çin	Endüstriyel	Wang ve diğ. 1994
YA-SYA	Kanada	Sızıntı suyu	Kingsley ve diğ. 2006
YA-SYA	İtalya	Şarap üretimi atıksuları	Masi ve diğ. 2002
YA-SYA	Norveç	Sızıntı suyu	Mahlum ve diğ. 1999
YA-SYA	Kenya	Kanalizasyon	Nyakang'o ve van Bruggen 1999
YA-DA-SYA	Polonya	Kanalizasyon	Tuszynska ve Obarska-Pempkowiak 2006
DA-YA-SYA-H	İtalya	Şarap üretimi atıksuları	Masi ve diğ. 2002
DA-YA-SYA-H	Estonya	Kanalizasyon	Mander ve diğ. 2003

2.2.2. Makrofit türüne göre sınıflandırma

2.2.2.1 Serbest-suda yüzen makrofit temelli sistemler

Yüzer makrofitler yapısal ve davranış bakımından, büyük yapraklı yüzer köklü bitkilerden (Su sümbülü, *Eichhornia crasipes* gibi), köksüz veya az köklü yüzer bitkilere (Duckweeds, *Lemna*, *Spirodella*, *Wolffia* gibi) kadar çeşitlilik göstermektedir. Şekil 2.3’de serbest suda yüzen bitkilerin kullanıldığı sulak alan sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Serbest suda yüzen bitkilerin kullanıldığı sulak alan sistemi (Suthersan, 2001)

Su sümbülü temelli sistemler: Su sümbülü dünyadaki bitki türleri içerisinde en verimli ve üretken bitki türlerindendir. Bu verimlilik yapay sulak alan sistemlerinde de kullanılmaktadır. Bu sistemlerde iki farklı konsept uygulanmaktadır:

- i. Üçüncü derecede arıtma sistemleri (nutrient uzaklaştırılması): Bu sistemde su sümbülü tarafından kullanılan azot ve fosfor, bitki hasat edilirken sistemden uzaklaştırılmaktadır. Azot mikrobik denitrifikasyon aracılığıyla ayrılmaktadır.
- ii. İkinci ve üçüncü derece arıtma sistemlerinin birleştirilmesiyle oluşan sistem (Organik madde ve nutrient uzaklaştırılması): Bu sistemde organik madde parçalanması, mikrobiyal dönüşüm birbiri ardına gerçekleşmektedir.

Su sümbülü sadece sistemin bakımı için kullanılmaktadır. Bu sistem, suyun havayla temas etmesiyle, oksijen girişine imkan verecek ve algler aracılığıyla oksijen üretimine olanak sağlayacak havalandırma yapısına sahip olmalıdır. Sistemdeki alıkonma süresi atıksu karakterine göre değişiklik göstermekle birlikte 5 ile 15 gün arasında değişmektedir (Suthersan, 2001).

Su sümbüllerinin askıda katı madde giderimindeki rolleri bilinmektedir. Askıda katı maddelerin birçoğu çökelmekte ve ardından degradasyon yoluyla sulak alanda giderilmektedir. Su sümbülünün kalın yüzeyi rüzgardan ve ısı değişikliklerinden kaynaklanan karışma etkisini azaltmaktadır. Yaprakların oluşturduğu gölge alg yetiştirilmesini engellemekte ve bitkinin kökleri de partiküllerin yatay hareketini kısıtlamaktadır. Köklerde oluşan elektrik akımı da koloidal partiküllerin ters kutbuyla etkileşerek partiküllerin köklere yapışmasını ve dolayısıyla atıksu akışından kurtulmasını, mikroorganizmalar tarafından sindirilmesini ve asimilasyona uğramasını sağlamaktadır. Su sümbüllerinin BOİ giderimi ve nitrifikasyon için uygun ortam sağlamadaki verimliliği, oksijeni yapraklarından rizosfere taşımadaki kapasitelerine bağlıdır. Geniş kök yapıları mikroorganizma tutuşunu arttırmakta ve dolayısıyla da organik maddenin parçalanma şansını yükseltmektedir (Suthersan, 2001).

Bu sistem tropik veya yarı tropik bölgelerde başarıyla uygulanabilmektedir. Ancak su sümbülü büyümesi soğuktan olumsuz yönde etkilenmektedir. 10 °C altındaki sıcaklıklarda büyüme hızı oldukça yavaştır. Dolayısıyla ılıman iklimlerde bu sistemler seralarda ya da yazın açık havada kullanılabilmektedir. Diğer yandan yuvarlak yapraklı bitki (*Hydrocotyle umbellata*) soğuk şartlarda bile yüksek büyüme oranına ve besin alma kapasitesine sahiptir. Yıl boyunca genel verimliliği yüksek tutmak için su sümbülü ve geniş yapraklı bitkilerin dönüşümlü olarak kullanılması önerilmektedir (Suthersan, 2001).

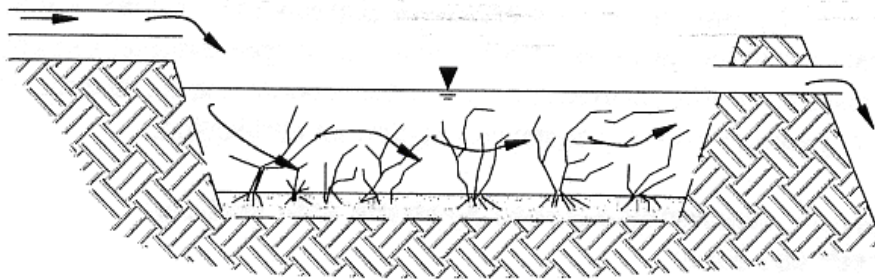
Su mercimeği temelli sistemler: Su mercimekleri (*Lemna*, *Spirodella*, *Wolffia*), arıtma sistemlerinde kullanılmak üzere su sümbülleri kadar incelenmemiştir. Su sümbüllerinden daha geniş bir coğrafyaya yayılmışlardır. 1-3 °C arasında değişen sıcaklıklarda bile yetişebilmektedir. Su sümbülleriyle karşılaştırıldığında, kök sistemlerinin o kadar gelişmemiş olması, bu yüzden de mikrobiyal büyüme için daha az alana sahip olmasından dolayı arıtma işlemine daha az katkıları bulunmaktadır. Bu yüzden su mercimeklerinin asıl kullanım amaçları atıksuyun ikinci arıtım aşamasında içinde kalan besin maddelerinin geri tutulmasını sağlamaktır. Yüzeydeki kalın su mercimeği tabakası difüzyonla oksijen girişini yavaşlatmakta ve aynı zamanda güneş ışınlarını engelleyerek planktonların oksijen üretimini azaltmaktadır. Bu yüzden toprak oldukça anaerobik olmakta ve dolayısıyla denitrifikasyonu

arttırmaktadır. Su mercimeğinin güneş ışınlarını absorbe etmesi plankton oluşumunu engellemektedir (Suthersan, 2001).

Su mercimeği temelli sistemler, pek çok problemle karşı karşıya kalabilmektedir. Sert rüzgarlar su mercimeklerini düğüm haline getirip su yüzeyinden tamamiyle süpürebilmektedir. Bu yüzden büyük sistemlerde rüzgar etkisini önlemek için su yüzeyini bariyerlerle korumak şarttır. Bu tip sistemlerde alıkonma süresi; atıksu kalitesine, hasat derecesine, iklime bağlı olmakla birlikte, yaz aylarında ortalama 30 gün, kış aylarında ise 1-2 ay arasında değişmektedir (Suthersan, 2001).

2.2.2.2 Suya batık bitkiler

Suya batık akuatik makrofitlerin fotosentetik dokuları tamamıyla su altındadır (Şekil 2.4). Türlerin ekolojileri ve morfolojileri küçükten (rozet tipi, üretkenliği az sadece oligotrofik sularda yetişen örneğin; *isoetes lacustris* ve *lobelia dortmanna*), büyüğe (eloedid tipi, ötrofik sularda büyüyen üretkenliği yüksek örneğin; *elodea canadensis*) çeşitlilik göstermektedir (Suthersan, 2001).



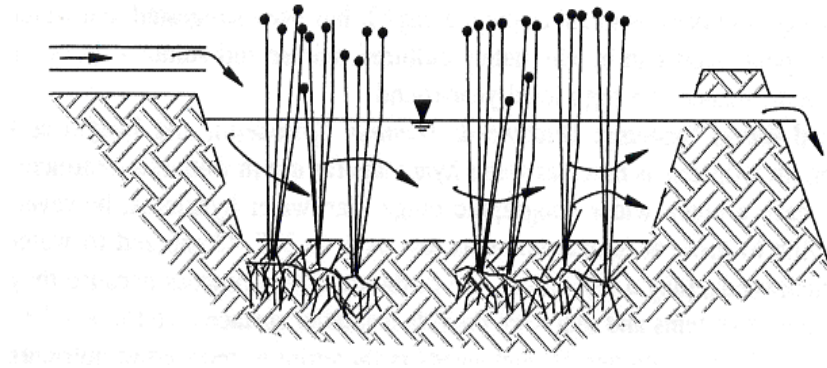
Şekil 2.4. Suya batık bitkilerin kullanıldığı sulak alan sistemi (Suthersan, 2001)

Su altı bitkileri, kirlenmiş sudan gelen besin maddelerini assimilasyona uğratabilmektedir. Fakat sucul bitkiler, sadece bol oksijenli ortamlarda geliştikleri için biyolojik olarak bozulabilen organik maddelerce zengin olan atıksularda kullanılamamaktadır. Çünkü organik maddenin mikrobiyal çözünmesi, anoksik koşulların oluşmasına yol açmaktadır. Suya batık makrofitlere dayalı atıksu arıtma sistemlerinin temel kullanım alanı ikincil arıtıma uğramış atıksuların berraklaştırılmasıdır. Suya batık makrofitlerin varlığı, fotosentetik aktivite süresince sudaki çözünmüş inorganik karbonu azaltmakta ve çözünmüş oksijenin miktarını

arttırmaktadır. Bu işlem pH'ın yükselmesi, amonyağın uçması ve fosforun kimyasal olarak çökmesiyle sonuçlanmaktadır. Yüksek oksijen konsantrasyonu, aynı zamanda su içindeki organik maddelerin mineralleşmesi için uygun koşullar oluşturmaktadır. Makrofitlerce sindirilmiş besinler bitki kök dokuları ve üzerlerindeki mikrofloralar tarafından tutulmaktadır. Egeria (*Egeria densa*), Elodea (*Elodea canadensis* ve *Elodea nuttallii*), hornwort (*Ceratophyllum demersum*) ve hydrilla (*Hydrilla verticillata*) türleri ile sualtı makrofitlerinin atıksu arıtımındaki kullanımı halen umut vadeden deneysel çalışmalar aşamasındadır. Mevcut bilgiler, bunların temel uygulama alanlarının, çok aşamalı sistemlerdeki son basamak olacağını göstermektedir (Suthersan, 2001).

2.2.2.3 Su üstünde gelişen makrofit temelli sistemler

Köklenmiş gelişen sucul makrofitler sulak alanlarda ve bataklıklarda en çok görülen yaşam formudur. Toprak yüzeyinden itibaren 45 cm derinlikten 150 cm su derinliğine kadar büyüebilmektedir. Genel olarak hava geçirimini sağlayan gövdeden, yapraklardan, geniş köklerden ve rizom sisteminden oluşmaktadır. Köklerin ulaştığı derinlik, dolayısıyla kullanılan sediman hacmi, türlere göre farklılık göstermektedir. Türün tipik örnekleri; *Phragmites australis*, *Typha latifolia*, *Scirpus lacustris* olarak sıralanabilmektedir. Tüm türler su dolu sediman tabakasında bulunan köklere ve rizomlara yeterli oksijen transferini sağlayacak şekilde morfolojik olarak adaptasyona uğramışlardır. Türlerin hemen hemen hepsinde bitki hacminin %50-70'i boşluklu yapıdan oluşmuştur. Köklere ve rizomlara oksijen sağlanması difüzyon yoluyla ve/veya direkt hava akımı yoluyla gerçekleşmektedir. Köklere ulaşan oksijenin bir kısmı rizom tabakasına sızarak oksitlenmiş bir ortam yaratmakta ve organik maddelerin parçalanmasına ve nitrifikasyon sağlayan bakterilerin çoğalmasına neden olmaktadır. Şekil 2.5'de su üstünde gelişen makrofit temelli sistemlere ilişkin bir dizayn örneği yer almaktadır. Bu tip sistemler, çözünmüş ağır metallerin sülfid ve karbonat çökeltileri olarak anaerobik koşullarda çöktürülmesini sağlamak amacıyla da kullanılmaktadır (Suthersan, 2001).



Şekil 2.5. Su üstünde gelişen makrofit temelli sistemler (Suthersan, 2001)

2.2.2.4 Yatay yüzey altı akışlı gelişen makrofit bazlı sistemler

Bu sistemin tipik dizaynı, sızıntıyı önlemek amacıyla konulan geçirimsiz tabakanın üzerine ekilen sık sazlık (*Phragmites australis*) yatağından oluşmaktadır. Yatak ortamı toprak veya çakıl olabilmektedir. Kirlenmiş yeraltı suyu veya atıksuyun sazlık rizosferinden geçişi esnasında, organik maddeler mikrobiyolojik olarak çözünmekte, azot denitrifikasyona uğrayabilmekte ve fosfor ile ağır metaller toprağa karışabilmektedir. Bu işlemde sazlıkların iki önemli işlevi bulunmaktadır:

- i. Rizosferdeki heterotrofik mikroorganizmalara oksijen sağlamak,
- ii. Toprağın hidrolik iletkenliğini arttırmak ve dengede tutmaktır.

Bitkinin büyüme esnasında atıksudan aldığı besin maddesi miktarı, atıksuyla gelen besin miktarının küçük bir kısmını oluşturduğundan atıksudan dokulara geçen miktar ihmal edilebilmektedir. Bitki dokularında biriken besin maddeleri, bitkinin çürümesiyle birlikte sisteme geri dönmektedir. Atıksuyun rizosfer tabakasıyla etkileşime girmesini engellediği için, toprağa dayalı arıtım tesislerinde karşılaşılan en yaygın problemlerden birisi de yüzeyde oluşan akıntıdır. Bununla birlikte, sazlıkların oksijen taşıma kapasitesi, rizosferdeki aerobik ayrışmayı ve nitrifikasyon için gerekli miktardaki oksijen iletimini sağlamada yetersiz görülmektedir (Suthersan, 2001).

2.2.2.5 Düşey yüzey altı akışlı gelişen makrofit bazlı sistemler

Düşey akışlı sistemlerde, yatak ortamında yeterli hidrolik iletkenlik koşulları ve geliştirilmiş rizosfer ile oksijen üretimi sağlanabilmektedir. Süzülme akışına izin verecek şekilde sıralanan katmanlardan oluşan ve kesikli yüklemenin göz önüne alındığı dizaynlar, topraktaki oksijen üretimini yatay yüzeyaltı akışlı sistemlere göre

bir kaç kat arttırmaktadır. Yükleme periyodu sırasında topraktan çıkmaya zorlanan hava, kuruma periyodu süresince toprak gözeneklerine çekilerek topraktaki oksijen üretimini arttırmaktadır. Oksijen difüzyonunun hava içinde sudakinden 10000 kat daha fazla olmasından dolayı kuruma periyodunda topraktaki oksijen difüzyonu artmaktadır. Bu tip dizaynlar alt katmanlardaki yükseltgenme ve indirgenme koşullarını değiştirerek ard arda nitrifikasyon-denitrifikasyon ve fosfor adsorpsiyonunu tetikleyici etki yapmaktadır. Bu tip sistemlerin arıtma performansları hakkında mevcut olan sınırlı bilgilere göre askıda katı madde, aerobik olarak parçalanabilen organikler, amonyak ve fosfor giderimi bakımından iyi bir performans gösterebilmektedir (Suthersan, 2001).

2.3 Yapay Sulak Alanların Bileşenleri

Bir yapay sulak alan, su, alt tabaka ve çoğunlukla damarlı bitkilerden oluşan uygun bir şekilde tasarlanmış havuzdan meydana gelmektedir. Sulak alanın yapılandırılmasında bu bileşenler ayarlanabilmektedir. Mikroorganizma toplulukları ve sucul omurgasızlar gibi diğer önemli sulak alan bileşenleri de doğal olarak gelişmektedir.

2.3.1 Su

Hidroloji yapay sulak alanlardaki en önemli tasarım parametresidir. Çünkü bir sulak alandaki bütün fonksiyonlarla ilişkilidir ve çoğunlukla bir sulak alanın başarısı veya başarısızlığındaki en temel faktördür. Yapay sulak alanların hidrolojisi, diğer yüzey ve yan yüzey sularından büyük farklılık göstermezken bazı önemli konulara dikkat çekilmiştir (USEPA, 1999). Bunlar;

- Hidrolojideki küçük bir değişiklik sulak alanda önemli bir etkiye sahiptir ve arıtım verimliliğini değiştirmektedir.
- Sulak alanlar geniş yüzey alanına ve sığ su derinliğine sahip olduklarından yağış ve buharlaşma (su yüzeyinden buharlaşma yoluyla ve bitkiler tarafından terleme yoluyla oluşan toplam kayıp) nedeniyle atmosferle sürekli etkileşim halindedir.

- Birincisi bitkinin kök, gövde, yaprak ve rizom gibi yapıları suyun akış yolunu kapaması ve suyun kendine dolambaçlı bir yol bulmasına neden olmasıyla, ikincisi rüzgar ve aşırı güneşe maruz kalmayı önlemesiyle sulak alanın bitki yoğunluğu da hidrolojiyi önemli bir şekilde etkilemektedir (USEPA, 1999).

2.3.2 Alt tabaka, sediman ve bitki ölüleri

Sulak alanlarda bulunan alt tabaka; toprak, kum, taş, çakıl ve kompost gibi organik maddeleri içermektedir. Sediman ve bitki ölüleri, düşük su hızı ve sulak alanın yüksek üretim özelliğinden dolayı ortamda birikebilmektedir. Alt tabaka, sediman ve bitki ölüleri sulak alanlarda birçok nedenden dolayı önem taşımaktadırlar. Bunlar;

- Sulak alandaki birçok organizmayı beslemektedir,
- Alt tabakanın geçirgenliği sulak alan boyunca suyun hareketini etkilemektedir,
- Birçok kimyasal ve biyolojik dönüşüm (özellikle mikrobiyal) alt tabakada gerçekleşmektedir,
- Alt tabaka birçok kirletici için depo görevi yapmaktadır,
- Bitki artıklarının birikimi sulak alanda organik madde miktarını arttırmaktadır. Organik madde materyal değişimi ve mikrobiyal tutunma için yüzey sağlamaktadır ve sulak alandaki önemli biyolojik reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan karbon ve enerji kaynağıdır.

Toprak ve diğer alt tabaka suyla doygun hale geldiğinde fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir. Doygun bir alt tabakada, su atmosferik gazları gözeneklerden dışarı salmakta ve mikrobiyal metabolizma mevcut oksijeni tüketmektedir. Oksijen tüketimi, atmosferden difüzyon yoluyla oksijenin kazanılmasından daha hızlı olduğundan alt tabaka zamanla anoksik (oksijensiz) hale gelmektedir. Bu indirgeyici ortam azot ve metaller gibi kirleticilerin gideriminde çok önemlidir (USEPA, 1999).

2.3.3 Sulak alan bitki türleri

Makrofit terimi, gözle görülen dokulara sahip damarlı bitkileri içermektedir. Damarlı bitkiler, dokuları oluşturan özel hücrelerin belli bir organizasyona sahip olmalarından

dolayı alglerden farklılık göstermektedir. Sadece Amerika’da 6700’ün üzerinde gelişmekte olan fakültatif bitki türünün sulak alan sistemlerinde bulunduğu bilinmektedir (Suthersan, 2001).

Yapay sulak alanlarda kullanılacak bitkiler, o bölgede kolayca yetişen bitkilerden seçilmelidir. Seçilen bitki türü hızla büyümeli, besi maddeleri (N, P) yönünden zengin atıklara dayanmalı ve sulak ortamda yaşayabilmelidir.

Su bitkileri, havadan aldıkları oksijeni köklere taşır ve bir kısmını sıvı substrata yayarlar. Su bitkilerinin oldukça derin kökleri vardır. Kök yapısı suda oldukça büyük hacim tutarlar. Bunlar; Substrat içinde mikroorganizmalara oksijen sağlarlar ve zeminin hidrolik geçirgenliğini düzenlerler.

Sulak alanlarda genellikle köklü, odunsu olmayan bitkiler dikilmektedir. Çoğunlukla kullanılan köklü bitkiler, su kamışları, sazlar ve geniş yapraklara sahip bitki türleridir. Hem damarlı (yüksek yapılı) bitkiler hem de damarsız bitkiler (algler) sulak alanlarda önemlidir. Yapay sulak alanlarda sıklıkla kullanılan bitki türleri; *Phragmites australis* ve *Phragmites communis*, *Typha spp. (Cattail)*, *Schoenoplectus validus* ve *Juncus ingens*’dir.

Tüm sulak alan bitki türlerini atıksu arıtımında kullanmak bazı durumlarda uygun olmamaktadır. Kullanılacak bitki türü devamlı su içinde bulunmayı ve yüksek kirlilik konsantrasyonlarına sahip atıksulara maruz kalmayı tolere edebilecek nitelikte olmalıdır. Atıksu arıtımı için bitki türünün seçimi, sık bir bitki örtüsü oluşturmak kadar önemlidir. İyi büyüme sağlayacağına inanılan birçok bitki türü seçilebilmektedir. Atıksu arıtımında kullanılan sulak alanlar için yerel ve yöresel bitki türleri uygulanmalıdır. Çünkü yerel türler bölgenin iklimine, toprağına, diğer bitki ve hayvan topluluklarına adapte olduklarından büyümeleri çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Yapay sulak alanlarda bulunan bitki tipleri ve arıtma prosesindeki işlevleri Çizelge 2.4’de özetlenmiştir (İskender ve diğ., 2005).

Algler tarafından gerçekleştirilen fotosentez sudaki çözünmüş oksijeni arttırmaktadır. Yüksek yapılı bitkiler;

- Alt tabakayı stabilize eder ve akışın kanalize olmasını önler,
- Askıda katıların çökmesini sağlayarak su hızını yavaşlatır,

- Karbonu, besi maddelerini ve iz elementleri alıp bitki dokusunda birleştirir,
- Atmosfer ile sediman arasında gaz transferini sağlar ve
- Kökleri ve sapları ile mikrobiyal tutunma için yer sağlamaktadır.

Çizelge 2.4. Yapay sulak alanlarda bulunan bitki tipleri ve arıtma prosesindeki fonksiyonları (İskender ve diğ., 2005)

Bitki tipleri	Genel karakterleri ve örnekler	Arıtma prosesindeki önemi ve fonksiyonları	Habitat için önemi ve fonksiyonları	Dizayn ve işletme durumları
Serbest yüzen sucullar	Kök ve kök benzeri yapılar, yüzen yapraklardan ayrılır. Su dalgaları ile uzaklaştırılır. <i>Su mercimeği.</i>	Ana amacı, besinlerin alımı ve alg gelişmesini geciktirmek. Yoğun yüzücü topluluklar, atmosferden oksijen difüzyonunu sınırlar.	Yoğun yüzücü topluluklar, atmosferden oksijen difüzyonunu sınırlar. Su içindeki bitkiler için güneş ışığını bloke eder. Hayvanlar için sığınak ve yiyecek sağlar.	Su mercimeği istilacı doğal bir türdür. Spesifik dizayn gerektirmez.
Köklü yüzen sucullar	Su altı yaprakları içerebilir. Yüzücü yapraklarla genellikle dipte köklenir. <i>Nilüfer.</i>	Ana amacı, mikrobiyal tutunma için yapı sağlamak ve gün boyunca suya oksijen bırakmaktır. Yoğun yüzücü topluluklar, atmosferden oksijen difüzyonunu sınırlar.	Yoğun yüzücü topluluklar, atmosferden oksijen difüzyonunu sınırlar. Su içindeki bitkiler için güneş ışığını bloke eder. Hayvanlar için sığınak ve yiyecek sağlar.	Bitki tipine göre, su derinliği dizayn edilmelidir (yüzücü, batık).
Su altı sucullar	Genelde tam olarak su altındadır, yüzücü yaprakları içerebilir. Kökleri diptedir. <i>Batak otu.</i>	Ana amacı, mikrobiyal tutunma için yapı sağlamak ve gün boyunca suya oksijen bırakmaktır. Yoğun yüzücü topluluklar, atmosferden oksijen difüzyonunu sınırlar.	Hayvanlar için besin ve sığınak sağlar (özellikle balık).	Açık su tabakasında tutma zamanı, alg gelişme süresinden daha kısa olmalıdır.
Gelişen sucullar	Odunsu, 6 m'den kısa. <i>Çalılık, çoban püskülü.</i>	Arıtma fonksiyonu tanımlanmamıştır.	Hayvanlar (özellikle kuşlar) için sığınak ve yiyecek sağlar. Estetik güzellik sağlar.	Su derinliği, seçilen özel türler için optimum aralıkta olmalıdır.
Çalılık ve fundalıklar	Odunsu, 6 m'den kısa. <i>Çalılık, çoban püskülü.</i>	Arıtma fonksiyonu tanımlanmamıştır.	Hayvanlar (özellikle kuşlar) için sığınak ve yiyecek sağlar. Estetik güzellik sağlar.	Detaylı bilgi mevcut değildir.
Ağaçlar	Odunsu, 6 m'den uzun. <i>Akça ağaç, söğüt.</i>	Arıtma fonksiyonu tanımlanmamıştır.	Hayvanlar (özellikle kuşlar) için sığınak ve yiyecek sağlar. Estetik güzellik sağlar.	Detaylı bilgi mevcut değildir.

2.3.4 Mikroorganizmalar

Sulak alanların temel bir özelliği de işlevlerinin büyük ölçüde mikroorganizmalar ve onların metabolizmaları tarafından düzenlenmesidir. Bu mikroorganizmalar, bakteri, mantar, maya, protozoa ve kabuklu alglerden oluşmaktadır. Mikrobiyal biyokütle, organik madde ve birçok besi maddesi için önemli bir potansiyeldir. Mikrobiyal aktivite;

- Çok sayıdaki organik ve inorganik maddeyi zararsız ve çözünmeyen madde formlarına dönüştürür,
- Alt tabakanın yükseltgenme/indirgenme koşullarını değiştirir ve böylece sulak alanın proses kapasitesini etkiler,
- Besi maddelerinin geri döngüsünde gereklidir.

Bazı mikrobiyal dönüşümler aerobiktir. Birçok bakteri türü ise değişen çevre koşullarına karşılık, hem aerobik hem de anaerobik davranış gösterme yeteneğine sahip fakültatif anaeroblardır.

Mikrobiyal topluluk, sudaki değişikliklere uyum sağlar. Uygun enerji içeren materyal sunulduğunda mikroorganizmaların nüfusu hızlı bir şekilde artar. Ortam koşulları uygun hale geldiğinde mikroorganizmalar hareketsiz hale gelir ve yıllarca hareketsiz halde kalabilir.

Bir yapay sulak alanın mikrobiyal topluluğu, pestisitler ve ağır metaller gibi toksik maddelerden etkilenebilmektedir. Bu yüzden mikroorganizmaların bu gibi maddelerin zarar verecek konsantrasyonlarına maruz kalmalarını önlemek için dikkat edilmesi gerekmektedir (USEPA, 1999).

2.4 Yapay Sulak Alanların Tasarımı

Yapay sulak alanların planlanmasında her bir alanın birbirinden farklı özellikte olduğu ve düzenlemesinin o alana özgü olduğu gerçeği göz önüne alınmalıdır. Düzenlenme arıtılacak atıksuyun niteliğine ve niceliğine, istenilen arıtma seviyesine (arıtılmış atık su kalitesine), alanın iklim şartlarına, kullanılacak bitki türlerine, akış hidroliğine ve ekonomik giderlere göre farklılıklar göstermektedir. Genel olarak yapay sulak alanların planlanmasında doğal sulak alanlar model olarak alınmaktadır.

Yapay sulak alanların şekilleri alanın topografyasına, jeolojisine ve arazi varlığına göre değişiklik göstermektedir (Angın ve diğ., 2010).

Topografya, zemin, taşkın tehlikesi, mevcut arazinin kullanımı, iklim, ön arıtma, bitki seçimi ve yönetimi yapay sulak alan tasarımında dikkat edilmesi gereken en önemli konulardır.

2.4.1 Topografya

Yapay sulak alan için arazi olarak üniform topografyaya sahip düz veya hafif eğimli alanlar tercih edilmelidir, çünkü serbest yüzey akışlı sistemler genellikle düz havuz veya kanallarda, yüzey altı akışlı sistemler ise % 1 veya biraz daha fazla eğimli yerlerde inşa edilmektedir. Havuzlar daha dik ve düz olmayan alanlarda inşa edilebilmelerine rağmen gerekli toprak işi sistemin maliyetini etkilemektedir. Bundan dolayı yapay sulak alan için gerekli eğim dereceleri normal olarak % 5'den daha azdır (ÇOB, 2010).

2.4.2 Zemin

Sulak alan sistemleri için düşük geçirimli (<5 mm/saat) yüzey veya yüzeyaltı tabakasına sahip alanlar en çok tercih edilmektedir. Çünkü amaç, zemin profili üzerindeki su tabakasında bulunan atıksuyu arıtmaktır. Bundan dolayı zemin profili boyunca sızma kayıpları minimize edilmelidir. Arazi yüzeyinden akıtma sistemlerinde olduğu gibi zemin yüzeyi, atıksu içindeki katı tortular ve oluşan bakteriyel balçıklarla, zamanla boşlukları doldurma eğilimindedir. Doğal zeminlerin geçirgenliği inşaat sırasındaki sıkışma yoluyla önemli ölçüde azalabilmektedir. Daha geçirgen zeminli alanlarda kil veya suni geçirimsiz astarlar kullanılarak taban geçirimsiz hale getirilebilir. Zemin yüzeyinin yeraltı suyuna veya ana kayaya uzaklığı, arazi yüzeyinden akıtma sistemlerinde olduğu gibidir; yani bu mesafe en az 0.3 -0.6 m civarında olmalıdır (ÇOB, 2010).

2.4.3 Taşkın tehlikesi

Genel olarak yapay sulak alanların, taşkın alanlarının dışında oluşturulması veya yapay sulak alanın taşkından korunması gerekir. Taşkın tehlikesinin görülmediği mevsimler ve sistemin işletilmediği dönemlerde oluşan taşkınlardan korunma gerekmebilir (ÇOB, 2010).

2.4.4 Mevcut arazinin kullanımı

Yapay sulak alanlar için özellikle doğal sulak alanların yakınındaki boş araziler tercih edilmelidir. Yapay sulak alanlar, ilave yaban hayatı ve bazı durumlarda çok daha uygun su temini sağlayarak mevcut doğal sulak alanları zenginleştirebilir (ÇOB, 2010).

2.4.5 İklim

Yapay sulak alanların soğuk iklimlerde de işletilmesi mümkündür. Listowel, Ontario (Kanada) da 3°C gibi düşük sıcaklıklarda bile bir serbest yüzey akışlı sulak alan sistemi yıl boyunca işletilebilmiştir. Bununla birlikte, kış boyunca bu sistemi işletmenin fizibilitesi havuzdaki suyun sıcaklığına ve arıtma amacına bağlıdır. Çünkü esas arıtma mekanizması, arıtma veriminin sıcaklığa karşı çok hassas olduğu biyolojik arıtmadır. Su sümbülü gibi sıcaklık değişimine karşı çok hassas bazı bitkilerin yer aldığı yapay sulak alanların, arıtma ihtiyacını karşılayamadığı düşük sıcaklıklarda depolama gerekecektir (ÇOB, 2010).

2.4.6 Ön arıtma

Yapay sulak alan sistemleri için gerekli minimum ön arıtma, birinci kademe arıtma, kısa bekletme süreli havalandırılmalı havuzlar veya bunların eşdeğeridir. Bu seviyenin ötesindeki ön arıtma, deşarj standartlarına ve yapay sulak alan sistemlerinin kirletici giderme kapasitesine bağlıdır. Birçok yerde yapay sulak alanlar, çok daha sıkı yönetmelik gereklerini karşılamak için mevcut ikinci kademe arıtma tesislerinden çıkan su kalitesini iyileştirmede kullanılmaktadır. Yapay sulak alanlar ile arıtmadan önce yüksek konsantrasyonda alg üreten oksidasyon havuzları veya lagünlerin kullanımından kaçınılmalıdır. Çünkü yapay sulak alanlar alg gideriminde etkili değildir. Fosfor için deşarj standartlarının sıkı olduğu yerler için ön arıtmada fosfor giderilmesi tavsiye edilmektedir. Çünkü yapay sulak alalarda fosfor giderimi, sıkı deşarj standartlarını sağlayacak kadar yüksek değildir (ÇOB, 2010).

2.4.7 Bitki seçimi ve yönetimi

Bitkiler, kökleri ve toprak altındaki gövdeleri vasıtasıyla arıtma havuzunda biyolojik arıtma görevi üstlenen biyofilmler için su yüzeyinin altında uygun bir tutunma ortamı sağlamak gibi önemli bir role sahiptir. Yapay sulak alan arıtma sistemlerinde, zemin

veya granüler destekli ortamda köklenerek zemin yüzeyine çıkan ya da su yüzeyine yayılan ve hızlı büyüyen (emergent) bitkiler kullanılabilmektedir. Yapay sulak alan sistemlerinde en sık kullanılan bitkiler, büyük su kamışları (*Cattail*), kamışlar (*Reeds*), hasır otları (*Rushes*), hasır sazları (*Bulrush*) ve ayak otu (*Sedge*)'dur. Bu bitkilerin tamamı birçok yerde yetişebilmekte ve donma şartlarını tolere edebilmektedir. Serbest yüzey akışlı sistem için optimum su derinliği, yüzeyaltı akışlı sistemler için ise toprak altındaki gövde ve kök derinlikleri, bitkilerin boyutlandırılması ile ilgili önemli özellikleridir. 15 cm'den daha büyük su derinliklerinde su kamışları (*Cattail*), ortama hakim olma eğilimindedir. Hasır sazları (*Bulrush*), 5-25 cm'lik su derinliklerinde çok iyi büyümektedir. Kamışlar (*Reeds*), kıyı çizgisi boyunca ve 1.5 metreye kadar su derinliklerinde büyümektedir; fakat sığ sularda diğer bitkilerle rekabet etmede zayıf kalmaktadır. Ayak otları (*Sedges*), normal olarak kıyı çizgisi boyunca ve hasır sazlarından daha sığ sularda gelişmektedir. Kamışların (*Reeds*) kök gövdeleri ve kökleri 60 cm'den, hasır sazlarının 75 cm'den daha derine inerken büyük su kamışlarının (*Cattail*) yaklaşık olarak 30 cm civarında kalmaktadır. Yüzeyaltı akışlı sistemler için kamışlar (*Reeds*) ve hasır sazları (*Bulrush*) tercih edilmektedir. Çünkü toprak altında kalan gövdelerinin derinliği, daha derin havuzların kullanılmasına izin vermektedir. Özellikle yüzey altı akışlı sistemler için sulak alan bitkilerinin hasatlanmasına genellikle ihtiyaç duyulmamaktadır. Bununla birlikte, serbest yüzey akışlı sistemlerdeki kurumuş otlar, serbest akış şartlarını muhafaza etmek ve akışın kanallanmasını önlemek için periyodik olarak hasat edilmektedir. Nutrient giderimi için bitki biyokütlesinin giderilmesi normal olarak pratik değildir (ÇOB, 2010).

2.4.8 Su derinliği

Serbest yüzey akışlı yapay sulak alan sistemlerinde boyutlandırmaya esas teşkil eden su derinliği, seçilmiş bitki için gerekli olan optimum derinliğe bağlıdır. Soğuk iklimlerde, gerekli olan fazla bekletme süresini sağlamak için, özellikle kış aylarında işletme derinliği arttırılmaktadır. Bu nedenle yapay sulak alan sistemleri için, değişen işletme derinliklerine izin verecek bir çıkış yapısı boyutlandırılmalıdır. Listowel, Ontario'daki sistem, yaz aylarında 10 cm ve kış aylarında ise 30 cm su derinliğinde çalıştırılmaktadır. Yüzey altı akışlı yapay sulak alan sistemlerinde boyutlandırmaya esas alınacak derinlik, bitki kökleri ve kök gövdelerinin derinliği ile kontrol

edilmektedir, çünkü bitkiler rizom/kök sistemi ile suya oksijen vermektedirler (ÇOB, 2010).

2.4.9 Yüzey altı akışlı sulak alan sistemlerinde geometri

Bu sistemlerin enkesit alanı (AC), aşağıdaki denkleme göre, gerekli hidrolik kapasiteye göre belirlenmektedir:

$$AC = Q / (k_s S) \quad (2.1)$$

Burada ($k_s S$) akım hızı, bakteriyel filmlerin bölgesel koparılmalarını minimize etmek için 6.8 m/gün değeriyle sınırlanmıştır (90). Sistemin genişliği (W), enkesit alanının ve boyutlandırma derinliğinin fonksiyonudur ve aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır:

$$W = AC / d \quad (2.2)$$

2.4.10 BOİ₅ yükleme hızı

BOİ₅ yükleme hızı, uygulanan atıksuyun oksijen ihtiyacını ve yapay sulak alandaki bitkilerin oksijen transfer kapasitesini aşmayacak şekilde sınırlanmalıdır. Alan yükleme kriterinin (kütle/alan-zaman) kullanılmasıyla kontrol yapılmalıdır. Çünkü gerçek yük havuz içerisine üniform olarak uygulanamamaktadır. Biyokütle yüzeyine oksijen üniform olarak sağlanırken, organik yük havuzun giriş kısmında daha konsantredir. Hızlı büyüyen (emergent) bitkiler için değerlendirilmiş oksijen transfer hızları, 5-45 g/m²gün arasında değişmekte olup çoğu sistemler için tipik olarak düşünülen ortalama değer 20 g/m²gün (200 kg/ha-gün)'dür. Oksijen, açığındaki yaprak ve gövdeden toprak altındaki gövde ve kök kısmına transfer edilmektedir. Bitki köklerinin akan su kolonu ile temas ettiği yüzey altı akışlı sistemlerde, köklere transfer edilen oksijen, su kolonu içinde biyofilm tarafından kullanılmaktadır (ÇOB, 2010).

Serbest yüzeyli yapay sulak alan sistemleri için su kolonuna oksijen transferi, serbest yüzey akışlı sistemlere nazaran sınırlıdır. Çünkü kök bölgesi, su kolonunun altındaki zemin profili içindedir ve kök bölgesine transfer edilen oksijen büyük ölçüde, yapay sulak alanda normal olarak mevcut olan bentik oksijen ihtiyacı için tüketilmektedir. Buna ek olarak, rüzgarın neden olduğu havalanma ve fotosentez yoluyla su yüzeyinden oksijen transferi, yapay sulak alan yoğun bitki ile kaplandığı

zaman minimuma inmektedir. Bu nedenle, tamamen bitkiyle kaplanmış serbest yüzey akışlı yapay sulak alan sistemleri, sadece orta seviyede BOİ yüklemeler için uygundur. Mevcut literatürdeki spesifik tavsiyelerin ışığında, böyle sistemler için boyutlandırmaya esas organik yükleme hızları, yüzey altı akımlı sistemler için 66.5 kg/ha gün değerini aşmamalıdır. Oksidasyon havuzu çıkış sularının verildiği tamamen bitkiyle kaplanmış yapay sulak alan sistemi, 60 kg/ha gün değerine kadar BOİ₅ yükleme hızlarında başarılı bir arıtma gerçekleştirmiştir (ÇOB, 2010).

2.4.11 Hidrolik yükleme hızı

Yapay sulak alan sistemleri için (LW) hidrolik yükleme hızı, çoğunlukla, esas boyutlandırma parametresi değildir, fakat farklı sistemler arasında bir mukayese yapmak için uygun bir parametredir. Uygulamada kullanılan hidrolik yükleme hızları, 150- 500 m³/ha-gün arasında değişmektedir. Sistem boyutlandırmalarını karşılaştırmak ve arazi alanı ihtiyaçlarının ön tespitini hızlı bir şekilde yapmak için hidrolik yükleme hızı yerine spesifik alan ihtiyacı da kullanılmaktadır. Uygulamada kullanılan spesifik alan ihtiyaçları 2.1- 6.9 ha / (500 m³/gün) arasında değişmektedir (ÇOB, 2010).

2.5 Yapay Sulak Alanlarda Kirletici Giderimi

2.5.1 Yapay sulak alanlarda askıda katı madde giderimi

Suya çeşitli şekillerde karışan, suda bulanıklık oluşturan ve zamanla çökmeyen maddeler askıda katı madde (AKM) olarak tanımlanmaktadır. Fiziksel prosesler özellikle inorganik ve AKM gideriminde önemli rol oynamaktadır. Yer çekimi ile çökme, askıda katı madde gideriminde en önemli rolü oynamaktadır. AKM partikülleri ile su arasındaki yoğunluk farkından dolayı yerçekimi etkili olmaktadır. AKM giderim verimi; partikülün çökme hızı ve yapay sulak alanın boyu ile ilgilidir. Yapay sulak alanlar; bitkilerin kök ve gövdelerindeki filtreleme etkisi ve suyun akış hızını azaltmalarından dolayı çökeltme etkisine katkıda bulunmaktadır. Sedimentasyon tersinir bir prosestir. Özellikle sulak alanlarda; yüksek akış hızı, rüzgar hızı, fotosentez sonucunda meydana gelen karbondioksit, metan ve oksijen oluşumu ile organik maddenin bozunması bu tersinirliği meydana getirebilmektedir (USEPA, 1988).

2.5.2 Yapay sulak alanlarda BOI₅ giderimi

Serbest yüzey akışlı yapay sulak alanlarda çözünür BOI₅ giderimi, bitki kök, gövde ve yapraklarına tutunan mikrobiyal büyüme sayesinde gerçekleşmektedir. Bitki örtüsü gelişimi tamamlandığında genellikle ortamda alg bulunmadığından, bu reaksiyonlar için temel oksijen kaynağı, su yüzeyindeki oksijen transferinden ve oksijenin bitkinin yapraklarından rizosferine taşınmasından sağlanmaktadır (USEPA, 1988).

Bir sulak alandaki BOI₅ giderimi aşağıdaki gibi birinci derece giderim kinetiği ile açıklanmaktadır.

$$C_e/C_o = \exp (-K_T t) \quad (2.3)$$

Burada;

C_e = Girişteki BOI₅, mg/L

C_o = Çıkıştaki BOI₅, mg/L

K_T = Sıcaklığa bağlı birinci derece hız sabiti, gün⁻¹

t = hidrolik alıkonma süresi, gün

Hidrolik alıkonma süresi ise aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$t = LWd/Q \quad (2.4)$$

Burada;

L = uzunluk (m)

W = genişlik (m)

d = derinlik (m)

Q = ortalama akış hızı (m/s)

olarak ifade edilmektedir.

Bu eşitlik, serbest (kesiksiz) bir akış sistemi için hidrolik alıkonma süresini ifade etmektedir.

Yüzey altı bileşenleri (yapay sulak alan arıtma yatağındaki toprak, taş, çakıl veya diğer malzeme) için temel oksijen kaynağı, kök bölgesine bitki örtüsü

tarafından iletilen oksijendir. Çoğu durumda yüzey altı akış sistemi, akışı yatak yüzeyinin altında olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu nedenle atmosferik havalandırma çok az olabilmektedir. Bitki türlerinin seçimi bu nedenle önemli bir faktördür (USEPA, 1988). Bitkilerin kök bölümlerine taşınan oksijen, arıtım için gerekli aerobik koşulları sağlamaktadır. Yapay sulak alanların projelendirilmesinde BOİ₅ giderimi, hidrolik şartlar ile birlikte göz önüne alınan en önemli parametredir.

Yüzey altı akışlı sistemlerde BOİ₅ giderimi, Eşitlik 2.5'deki denklemdeki gibi birinci derecede piston akışlı giderim kinetiği ile açıklanmaktadır. Bu denklem yeniden düzenlenerek, Eşitlik 2.6'da verildiği gibi yüzey altı akışlı bir sistem için gerekli yüzey alanını belirlemek amacıyla kullanılabilmektedir (USEPA, 1988).

$$[C_e/C_o] = \exp (-K_T t) \quad (2.5)$$

$$A_s = [Q (\ln C_o - \ln C_e)] / (K_T d n) \quad (2.6)$$

Burada;

C_e = Girişteki BOİ₅, mg/L

C_o = Çıkıştaki BOİ₅, mg/L

K_T = Sıcaklığa bağlı birinci derece hız sabiti, gün⁻¹

t = hidrolik alıkonma süresi, gün

Q = sistem boyunca ortalama akış hızı, m³/gün

d = yüzeyaltı bitkisinin derinliği (m)

A_s = sistemin yüzey alanı m²

n = yatak malzemesinin porozitesi

olarak ifade edilmektedir.

2.5.3 Yapay sulak alanlardaki azot giderimi

Azotun çeşitli formlarının sürekli olarak inorganikten organik bileşiklere ya da tersi inorganikten inorganik bileşiklere kimyasal dönüşümleri söz konusudur. Bu proseslerin bazılarının enerjiye ihtiyacı varken, bazıları ise organizmaların büyümesi ve yaşamlarını sürdürmeleri için kullandıkları enerjiyi üretmektedirler. Bütün bu dönüşümler, sulak alan ekosistemlerinin başarıyla çalışması için gereklidir ve

yaşayan mikroorganizmaların yararlandıkları çoğu enzim ve katalizörü üretmeleriyle birçok kimyasal dönüşüm kontrol edilmektedir. Yapay sulak alanlardaki temel azot dönüşümleri Çizelge 2.5’de verilmiştir (Vymazal, 2007).

Çizelge 2.5. Yapay sulak alanlarda azot dönüşümü (Vymazal, 2007)

Proses	Dönüşüm
Buharlaşma	$\text{Amonyak-N}_{(aq)} \rightarrow \text{Amonyak-N}_{(g)}$
Amonifikasyon	$\text{Organik-N} \rightarrow \text{Amonyak-N}$
Nitrifikasyon	$\text{Amonyak-N} \rightarrow \text{Nitrit-N} \rightarrow \text{Nitrat-N}$
Nitrat-Amonifikasyon	$\text{Nitrat-N} \rightarrow \text{Amonyak-N}$
Denitrifikasyon	$\text{Nitrat-N} \rightarrow \text{Nitrit-N} \rightarrow \text{N}_2 (g), \text{N}_2\text{O}$
N_2 Fiksasyon	$\text{N}_2 \text{ gazı} \rightarrow \text{Amonyak-N (organik-N)}$
Bitkisel ve mikrobiyal alınımlar (asimilasyon)	$\text{Amonyak-}, \text{Nitrit-}, \text{Nitrat-N} \rightarrow \text{Organik-N}$
Amonyak adsorpsiyonu	
Organik azot depolanması	
ANAMMOX (anaerobik amonyak oksidasyonu)	$\text{Amonyak-N} \rightarrow \text{N}_2 (g)$

2.5.3.1 Amonyak buharlaşması

Amonyak buharlaşması, amonyum-azotunun gaz ve hidroksil formlarının dengede olduğu fizikokimyasal bir prosestir. Reddy ve Patrick (1984), suya batık toprak ve sedimandan buharlaşma yoluyla amonyak gideriminin pH 7.5’da önemsiz olduğunu ve pH 8’in altındayken buharlaşmanın çok ciddi olmadığını işaret etmiştir. pH 9.3’de amonyak ve amonyum iyonları arasındaki oran 1:1 dir ve buharlaşma nedeniyle oluşan kayıplar önemlidir (Vymazal, 2007).

2.5.3.2 Amonifikasyon (Mineralizasyon)

Amonifikasyon, organik azotun biyolojik olarak amonyak formuna dönüştüğü bir prosestir. Amonyak, organik formlardan enerji açığa çıkaran, çok kademeli, kompleks bir biyokimyasal proses yoluyla dönüşmektedir. Bazı durumlarda bu enerji mikroorganizmalar tarafından büyüme için kullanılmakta ve amonyak doğrudan

mikrobiyal biyokütle içine dahil edilmektedir. Organik azotun büyük bir çoğunluğu (%100'e kadar) kolayca amonyağa dönüşebilmektedir (Vymazal, 2007).

Azot içeren kirleticiler, inorganik amonyum azotunu salarak, yapay sulak alanın hem aerobik hem de anaerobik bölgelerinde kolaylıkla parçalanabilmektedir. İnorganik amonyum azotu yapay sulak alanlarda başlıca nitrifikasyon-denitrifikasyon prosesiyle giderilmektedir (Vymazal, 2007). Kinetik olarak amonifikasyon, nitrifikasyondan daha hızlı ilerlemektedir. Amonifikasyon oranları oksijenli bölgede en hızlıyken aerobikten fakültatif anaerob ve zorunlu anaeroblara doğru gittikçe azalmaktadır. Amonifikasyon hızları, sıcaklık, pH, C/N oranı, mevcut nütrientler ve toprak yapısına bağlıdır (Vymazal, 2007; Lee ve diğ., 2009). Amonifikasyon için en uygun sıcaklığın 40-60°C, pH değerinin ise 6.5-8.5 aralığında olduğu belirtilmektedir (Vymazal, 2007).

2.5.3.3 Nitrifikasyon

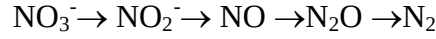
Nitrifikasyon bakterilerinin iki katına çıkma süresinin 2-6 gün olduğu belirtilmektedir. Ototrof grubun nitrifikasyon bakterileri, BOİ gideriminden sorumlu olan heterotroflarinkinden daha düşük solunum oranlarına sahiptirler. Bu nedenle, yüzey altı akışlı sistemlerde, BOİ giderimlerinden önce kayda değer bir nitrifikasyon meydana gelmemektedir. Nitrifikasyon hızı, sıcaklık, pH, alkalinite, inorganik karbon kaynağı, nem, mikrobiyal popülasyon ve amonyum-azotu ve çözünmüş oksijen konsantrasyonundan etkilenmektedir. Amonyumun alınma oranı, reaktör yapısı, substrat tipi ve giriş amonyum konsantrasyonuna göre değişiklik göstermektedir (Vymazal, 2007).

2.5.3.4 Denitrifikasyon

Biyolojik denitrifikasyon mekanizması, düşük oksijenli ortamlarda, nitratların terminal elektron alıcısı olarak kullanılmasıyla meydana gelmektedir. Bu süreçte, denitrifikasyon bakterileri nitrit ve nitrat gibi inorganik azotları serbest azot gazına indirgeyebilmektedir. Denitrifikasyon bakterileri heterotroflar ve ototroflar olarak iki ana türde sınıflandırılabilirler. Heterotroflar, büyüme ve gelişimleri için gerekli karbon kaynağını kazanmada organik substratlara ihtiyaç duymaktadırlar ve gerekli enerjiyi de organik maddelerden elde etmektedir. Ototroflar ise bunun tersine

enerji kaynağı olarak inorganik maddeleri, karbon kaynağı olarak da CO₂'i kullanmaktadır (Vymazal, 2007).

İkinci kademe denitrifikasyon, anaerobik veya anoksik koşullarda heterotrofik (*Psuedomonas*, *Micrococcus*, *Achromobactor* ve *Bacillus* gibi) mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Denitrifikasyon ile toplam azot giderim oranı genellikle % 62-95'dir. Anoksik koşullarda, mikroorganizmalar, terminal elektron alıcısı olarak nitrit ve nitrat gibi oksitlenmiş azot formlarını, elektron vericisi olarak da organik karbonu kullanmaktadırlar. Sonuç olarak denitrifikasyon, denitrifikasyon bakterilerine enerji sağlamakta ve elektron vericisi olan organik maddelerden de etkilenmektedir. Bu proses aşağıda gösterilmektedir.



Çözünmüş oksijenin varlığı denitrifikasyon için gerekli enzim sistemini durdurduğundan, denitrifikasyon sistemin sadece anoksik bölgelerinde meydana gelebilmektedir. Giriş suyunda yüksek konsantrasyonlarda nitratın olması, giriş sedimanlarında daha güçlü ve sağlam denitrifikasyon bakterilerinin oluşmasını sağlayacaktır. Nitrat redüksiyonu için ortamda elektron verici olarak yeteri kadar organik karbonun bulunması gerekmektedir. Bu karbon kaynağı, atıksuda bulunan organik kirleticiler veya mikroorganizmaların hücre materyalleri sayesinde sulak alanlarda bulunabilmektedir. Denitrifikasyon oranı, nitrat konsantrasyonu, mikrobiyal flora, organik karbonun tipi ve kalitesi, hidroperiyotlar, değişik bitki türlerinin kalıntıları, O₂ eksikliği, redoks potansiyeli, toprak nemi, sıcaklık, pH değeri, denitrifikasyon mikroorganizmalarının varlığı, toprak tipi, su seviyesi ve su fazlalığı gibi birçok faktörden etkilenmektedir (Vymazal, 2007).

2.5.3.5 Biyodegradasyon (Anammox Prosesi)

Anammox (Anaerobik Amonyum Oksidasyonu) prosesi, toplam azot giderimini arttırmak için alternatif bir procestir. Anammox bakterilerinin keşfedilmesi, azot dönüşüm çalışmalarında yeni bir yol açmıştır. Anammox bakterileri tarafından gerçekleştirilen denitrifikasyonun, azot döngüsü içinde amonyağın azot gazına dönüşümünden kısmen sorumlu olduğu kanıtlanmıştır. Bu proste, anaerobik koşullar altında nitrit elektron alıcısı olarak davranırken amonyum ototrofik olarak azot gazına yükseltgenmektedir. Bu nedenle,

havalandırmaya ve ilave karbon kaynağına ihtiyaç yoktur. *Candidatus brocadia anammoxidans*, *Planctomycetes spp.*, *Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans*, *Thiosphaera ponotropha*, ve *Paracoccus denitrificans* gibi Anammox bakterileri, karbon ve enerji kaynağı olarak organik karbona ihtiyaç duyan ve çoğunlukla heterotrofik olan klasik denitrifikasyon bakterilerinin aksine ototroftir. Bu nedenle, atık su arıtma sisteminde Anammox bakteriler, geleneksel denitrifikasyon sürecinde gerekli olan organik karbon kaynağı ihtiyacını azaltmaktadır (Vymazal, 2007).

2.5.3.6 Bitkiler tarafından alınma

Amonyak ve nitratın makrofitler tarafından alınmasıyla, inorganik azot, hücreler ve dokular için yapı taşları olan organik bileşiklere dönüştürülmektedir. Sulak alanda mevcut olan formlara bağlı olarak, bitki türleri absorbe ettikleri azot türüne göre farklılık göstermektedir. NH_4^+ 'ın çok olduğu, sınırlı nitrifikasyonun gerçekleştiği ortamlarda yaşayan makrofitlerde NH_4^+ tercihi yaygındır. Bitkiler tarafından besin alımı ve depolama oranı, kendi dokularının besin konsantrasyonu bağlıdır. Bu nedenle, besin asimilasyonu ve depolama için kullanılan bir bitkide olması istenen özellikler, hızlı büyüme, yüksek nütrient içerikli doku ve dayanıklı ürün elde etme yeteneğidir. Sonbahar ve kış aylarında büyük biyokütle birikimine sahip olan bitkiler, biriktirdikleri azotun büyük çoğunluğunu kış sezonunda suya geri bırakabilmektedirler (Vymazal, 2007).

2.5.3.7 Amonyak adsorpsiyonu

Yapay sulak alanlarda, adsorplanmış amonyak substrata sıkıca bağlı değildir ve suyun kimyasal koşulları değiştiğinde kolayca serbest bırakılabilmektedir. Nitrifikasyonun bir sonucu olarak su kolonundaki amonyak konsantrasyonu azaldığında, yeni konsantrasyonla dengeye dönmek için bir miktar amonyak absorplanmaktadır. Su kolonundaki amonyak konsantrasyonu arttırılırsa, adsorbe edilmiş amonyak da artmaktadır. Yapay sulak alan substratları oksijene maruz kaldığında, adsorplanan amonyum nitrate oksitlenebilmektedir. Amonyum iyonu genellikle humik maddeler tarafından ve kil üzerinde değiştirilebilir bir iyon olarak adsorbe edilmektedir. Bu reaksiyonların hızı, kil miktarı ve tipi, toprağın organik

madde karakteristikleri, batma periyodu ve bitkilerin varlığı gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir (Lee ve diğ., 2009).

2.5.3.8 Sedimentasyon

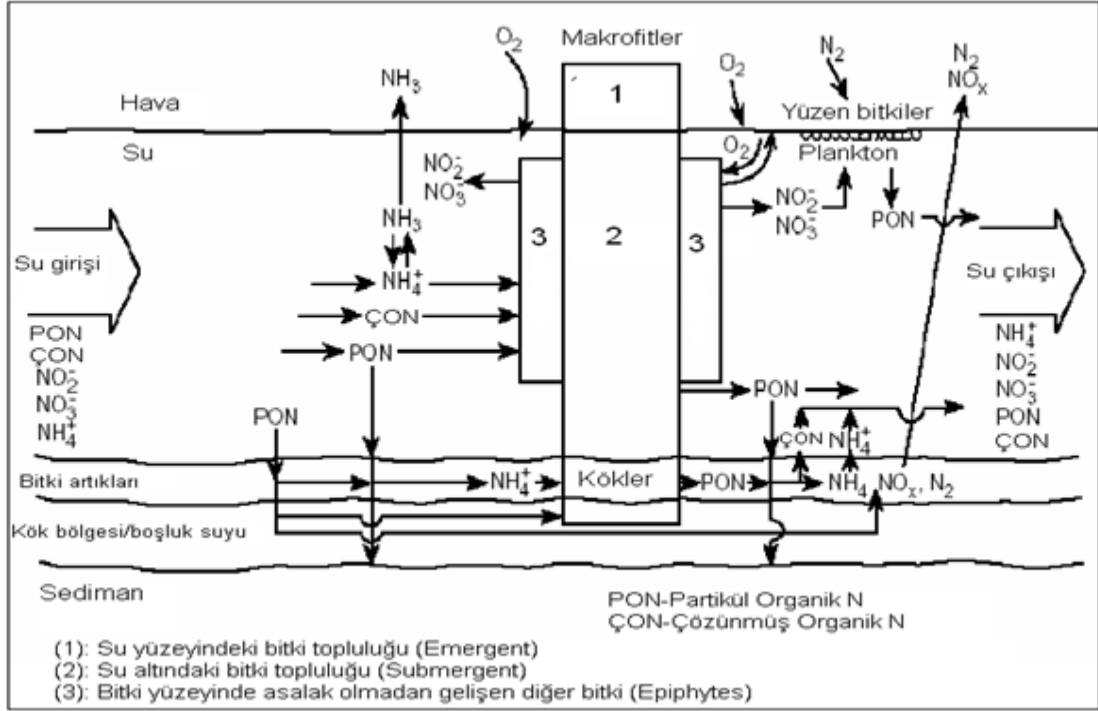
Yapay sulak alanlardaki organik azotun çoğu sedimentasyon yoluyla giderilmektedir. Partiküller yapay sulak alan tabanına çökelebilmekte veya bitki saplarına yapışabilmektedir. Toplam azot, toplam fosfor ve düşük molekül ağırlıklı organikler gibi parçalanmış materyaller, mikroorganizmalar ve bitkiler tarafından kullanılmaktadır. Yapay sulak alanlardaki azot gideriminde, fiziksel ve kimyasal prosesler birlikte kullanılabilir. Atıksu arıtımında azot ve fosfor giderimi için çöktürme reaktifi olarak Magnezyum-Amonyum-Fosfat (MAP) kullanılarak geliştirilen sedimentasyon yönteminin, yapay sulak alanlara da uygulanma potansiyeli bulunmaktadır (Lee ve diğ., 2009).

2.5.3.9 Azot sabitleme

Azot sabitleme, azot gazının (N_2) amonyağa dönüştürülmesidir. Azot sabitleme, ayrıca üçlü kovalent bağları (nitroz oksit, siyanürler ve asetilen) içeren diğer substratların indirgenmesine neden olan, oksijene duyarlı demir, kükürt ve molibden içeren enzim kompleksi, nitrojenazı gerektirmektedir.

Yapay sulak alan toprağında azot sabitleme bitki kök bölgesinde, yaprak ve kök yüzeylerinde, aerobik ve anaerobik suyla kaplı topraklarda, toprak yüzeyinde ve taşkın suyunda gerçekleşebilmektedir. Birçok simbiyotik aktinomiset, asimbiyotik heterotrofik bakteriler ve mavi-yeşil algler sulak alanlarda azotu sabitleyebilmektedir. Aerobik, fakültatif ve anaerobikler arasında azot sabitleme yeteneği dağılsa da birçok çalışma, topraktaki azot sabitlemenin anaerobik koşullarda, aerobik koşullardan daha fazla olduğunu göstermektedir. Azot sabitleyen fotosentetik bakteriler, büyüme için anaerobik koşullara ihtiyaç duymaktadırlar. Suyu batık toprak sisteminin toprak tabakasındaki azot sabitleme, indirgenmiş koşullar altında, yükseltgenmiş koşullar altındakinden daha fazladır. Suyu batık topraklardaki en büyük azot bağlama aktivitesinin 200-260 mV redoks aralığında bulunduğu belirtilmiştir. Sulak alanlardaki azot sabitleme hızları 0,03 ve 46.2 g N m⁻²yıl⁻¹ arasında çok büyük değişiklik göstermektedir. Yüksek azot içeriğine sahip atıksuların geldiği sulak alandaki sabitleme hızı, diğer dönüşüm prosesleriyle

kıyaslandığında çok daha düşük veya ihmal edilebilir seviyedir (Vymazal, 2009). Sulak alanda azot çevrimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Sulak alanda azot döngüsü (USEPA, 2000a)

2.5.4 Yapay sulak alanlarda fosfor giderimi

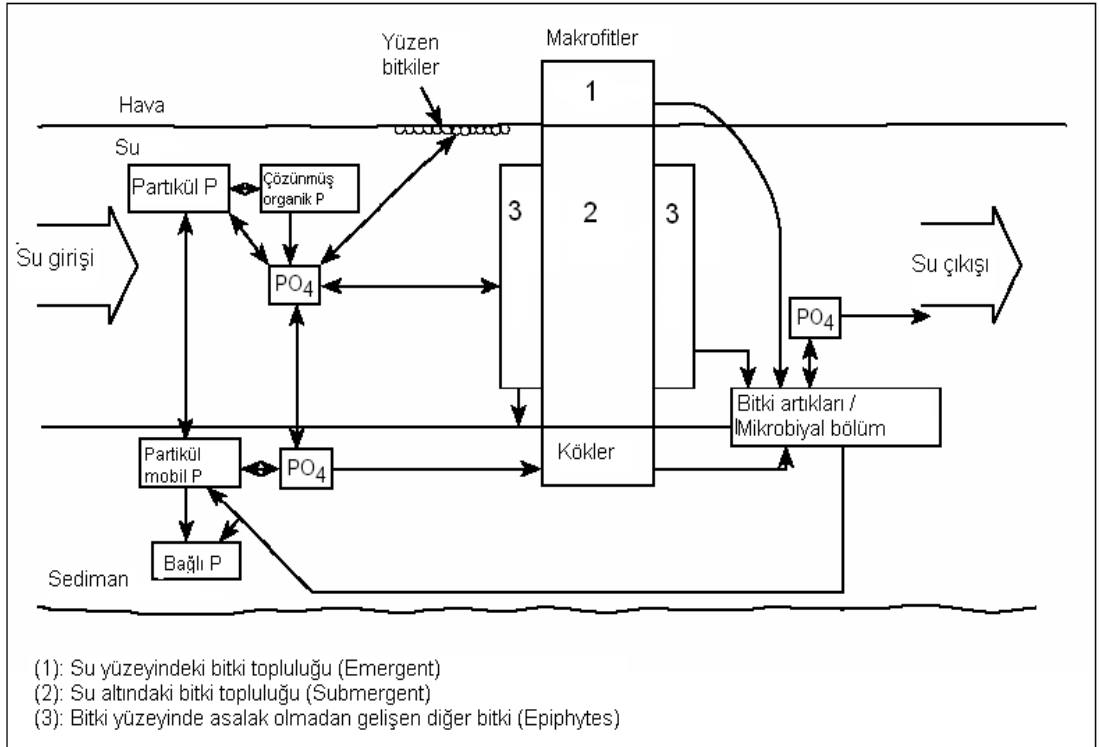
Yapay sulak alanlarda fosfor, organik ve inorganik bileşiklerde fosfat formunda bulunmaktadır. Serbest ortofosfat, alg ve makrofitler tarafından doğrudan kullanıldığına inanılan tek formdur ve bu nedenle sulak alanlarda organik ve inorganik fosfor döngüsünde doğrudan ilişkilidir. İnorganik fosfor bileşiklerinin diğer bir grubu lineer kondanse ve siklik polifosfatlardır. Organik bağlı fosfatlar, fosfolipid, nükleik asit, nükleoproteinler, fosforlu şekerler veya organik kondanse polifosfatlarda (koenzim, ATP, ADP) bulunmaktadır. Organik P genellikle 2 gruba ayrılmaktadır:

- i. Kolaylıkla bozunabilen fosfor (nükleik asitler, fosfolipidler)
- ii. Yavaş bozunabilen organik fosfor (fitin)

Topraktaki fosfor döngüsü azot döngüsünden esas itibariyle farklılıklar göstermektedir. İnorganik fosforun biyotik assimilasyonu veya organik fosforun mikroorganizmalar tarafından bozunması sırasında yük değişimi yoktur. Topraktaki

fosfor ilk olarak +5 değerlik kademesinde oluşmaktadır çünkü bütün düşük oksidasyon kademeleri termodinamik olarak kararsızdır ve PO_4 yüksek oranda indirgenmiş sulak alan topraklarında bile kolaylıkla oksitlenebilmektedir (Vymazal, 2007).

Sulak alanlar, fosforun bütün formlarının ara dönüşümlerine olanak sağlamaktadır. Çözünür reaktif fosfor, bitkiler tarafından alınmakta ve fosfor dokusuna dönüştürülmekte veya sulak alan toprağı ve sedimanı tarafından sorplanabilmektedir. Organik yapıli fosforlar, organik matriks oksitlenirse çözünür fosfor şeklinde salınabilmektedir. Bazı koşullar altında çözünmeyen çökelek formları koşullar değıştiğinde tekrar çözünebilmektedir. Yapay sulak alanlardaki fosfor dönüşümleri, bataklık/toprak gelişimi, adsorpsiyon/desorpsiyon, çöktürme/çözünme, bitki/mikrobiyal alım, parçalanma, sızma, mineralizasyon ve birikme olarak sınıflandırılabilir. Bu nedenle, fosforu tutmak için bir sulak alan ekosistemi değerdendirilirken bütün bu bileşenlerin birlikte değerdendirilmesi gerekmektedir (Vymazal, 2007). Sulak alanda fosfor döngüsü Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sulak alanlarda fosfor döngüsü (USEPA, 2000b)

2.5.4.1 Mineralizasyon ve biyolojik alım

Organik maddenin mineralizasyonu sonucunda ortofosfat iyonu serbest kalmaktadır. Bu iyon biyolojik büyüme için bir dizi hızlı reaksiyon geçirmektedir. Bu reaksiyonlar özellikle biyofilm oluşumu için önemlidir. Zaman geçtikçe bu iyon bozunmakta ve sediman içerisinde geri döngüsü gerçekleşmektedir. Ayrıca bitki biyokütlesi üzerinde uzun süre birikebilmektedir. Yapay sulak alanlarda uzun süreli fosfor giderimi, anaerobik koşullarda bitki üzerinde birikimle gerçekleşmektedir. Ancak bu durumun gerçekleşmesi için geniş yapay sulak alan yüzeyi ve anaerobik koşulların oluşması için de düzenli atıksu alımı olmalıdır. Organik maddenin anaerobik koşullar altında parçalanması düzenli oksijen iletimi olduğu duruma göre daha yavaş olmaktadır (Merz, 2000; Yalçuk, 2007).

2.5.4.2 Adsorpsiyon

Bu proses biyolojik alım ile yarışmaktadır. Yüzeyde aktif iyon değişimi, iyonun kil minerali, demir hidroksit, humik ve fulvik materyal ile kompleks etkileşime girmesiyle gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon için kullanılan demir oksitlerin yüzey alanının organik madde için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bildirilmiştir (Merz, 2000; Yalçuk, 2007).

2.5.4.3 Çökelme

İyon değişimi prosesi ile fosfor biriktiği zaman sediman içinde çökelme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu proses diğer giderim proseslerine göre daha uzun süreli etkin olmaktadır (Yalçuk, 2007).

2.5.4.4 Desorpsiyon

Redoks koşullarından önemli derecede etkilenen adsorpsiyonun tersi bir prosestir. Düşük redoks değerlerinde fosfor sediman içinde serbest kalmaktadır. Adsorplanan fosfor, demir iyonunun daha çözünür formu olan ferroz forma indirgenmesi ile sediman içinde serbest kalmaktadır. Redoks koşulları ve fosforun desorpsiyonu organik karbon ve oksijen arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda organik karbon ve düşük konsantrasyonlarda çözünmüş oksijen redoks değerlerinin düşmesine ve fosfor adsorpsiyonunun düşük olmasına neden olmaktadır (Yalçuk, 2007).

2.5.5 Yapay sulak alanlarda ağır metal giderimi

Yapay sulak alanlarda ağır metallerin giderimi için rizosferde bitkiler, mikroorganizmalar ve toprak arasında fizikokimyasal ve biyolojik prosesler gerçekleşmektedir (Keskinhan ve diğ., 2003). Yapay sulak alanlarda substrat etkileşimi atıksulardan birçok metali gidermektedir. Yapay sulak alan toprağındaki sürekli veya geçici anoksik koşullar, yüksek derecede indirgenmiş sülfid veya metalik formdaki ağır metalin sabitlenmesi için ortam oluşturmaya yardımcı olmaktadır. Bununla birlikte bitkiler, filtrasyon, adsorbsiyon, katyon değişimi, rizosferde köklerin neden olduğu kimyasal değişimler yoluyla metal gideriminde önemli bir rol oynamaktadır (Liu ve diğ., 2007).

Bitki türleri, ağır metallerin gideriminde ve biriktirilmesinde farklı kapasitelere sahiptirler ve *Lemna minor*, *Typha latifolia* ve *Phragmites australis* gibi bazı bitki türleri diğerlerinden daha fazla metali tutabilmektedir. Sulak alanlarda yetişen bitki türleri, atıksudan ağır metalin gideriminde sulak alanın fonksiyonunu olumlu olarak etkileyebilmektedir (Liu ve diğ., 2007).

Sulak alanın geniş rizosferi, otsu bitkiler ve ağaç türleri degradasyonda gerekli olan mikroorganizma türleri için zengin kültür alanı sağlamaktadırlar. Birçok sulak alanın sediman bölgelerindeki redoks koşulları, indirgeme koşullarını gerektiren degradasyon yollarını arttırmaktadır. Yapay sulak alanlarda giderilen ağır metal iyonu konsantrasyonları; çöktürme, sedimantasyon, sorbsiyon, birlikte çökelme, katyon değişimi, fotodegradasyon, fitobirikim ve biyodegradasyon gibi proseslerin birbirleriyle olan ilişkileri tarafından belirlenmektedir. Bununla birlikte, sulak alanlarda hangi reaksiyonların yer aldığını göstermek zordur. Bütün prosesler birbirine bağlıdır, bu da sulak alanlardaki ağır metal giderim mekanizmalarını daha karmaşık hale getirmektedir. Bu reaksiyonların oluşumu substrat, sediman pH'sı, atıksuyun özellikleri ve bitki türlerinin bileşimine bağlıdır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Yapay sulak alanlarda meydana gelen giderim mekanizmaları fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler olmak üzere 3 ana başlıkta açıklanabilmektedir

2.5.5.1 Fiziksel giderim prosesleri

Çöktürme ve sedimantasyon

Çöktürme ve sedimantasyon atıksudaki partikül maddelerden kaynaklanan ağır metallerin giderilmesinde etkin bir rol oynamaktadır. Yapay sulak alanda ağır metal bulunduğunda, suyun durgun veya hareketli olup olmadığına bakmaksızın bir dizi dönüşüm meydana gelmektedir. Metaller, sudan substrata veya biyotaya geçmekte, ya da tam tersi reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Atıksu içindeki metaller yapay sulak alanlarda kolayca süzülüp tutulmaktadır. Durgun sulara yoğunluğu sudan daha fazla olan parçacıklar çökmektedirler. Sedimantasyon oranları, dikey artış (cm/yıl) veya kütle toplamı ($\text{g/m}^3 \text{ yıl}$) terimleri ile açıklanabilmektedir. Askıda maddelerin giderim verimi, parçacıkların çökme hızı ve yapay sulak alanların uzunluğuyla orantılıdır. Yoğunluğu sudan daha hafif olan parçacıklar için sedimantasyon sadece flok oluşumundan sonra mümkün olabilmektedir. Sulak alanlarda floklar, tek başlarına yaptıklarından çok daha hızlı bir şekilde çökmektedirler. Floklar aynı zamanda ağır metal içeren diğer askıda madde tiplerini de adsorbe etmektedir. Sulak alanlardaki flokülasyon; yüksek pH, askıda madde konsantrasyonu, iyonik gerilim ve yüksek alg konsantrasyonu tarafından arttırılabilmektedir.

Sedimantasyon, doğal veya yapay sulak alanlarda atıksulardan ağır metallerin giderilmesinde temel proses olarak kabul edilmektedir. Sadece basit bir fiziksel reaksiyon değildir. Sedimantasyonda öncelikle çökelme ve birlikte çökelme gibi kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi gerekmektedir. Parçacıklar, batmaları için yeterli büyüklükte bir araya toplandıktan sonra sedimantasyon fiziksel bir proses olarak meydana gelmektedir. Bu yolla ağır metaller atıksulardan giderilerek sulak alan sedimanlarında birikmektedir. Böylece alıcı yüzey ve yeraltı suları ile sucul ekosistem korunmuş olmaktadır. Sinicrope ve diğ. (1992) ile Noller ve diğ.(1994) filtrasyonla kadmiyum, kurşun, gümüş ve çinkonun giderildiğini belirtmiştir. Yapay sulak alanlarda, % 75-99 oranında kadmiyum, % 26 gümüş, % 75.9 kurşun ve % 66.7 çinko giderimi sağlandığı belirtilmiştir. Hares ve Ward (2004) 39 aylık çalışmalarında, yüksek kamyş biyokütleli yapay sulak alanlarında da ağır metal giderimi olduğunu kabul etmişlerdir (Sheoran ve Sheoran 2006).

2.5.5.2 Kimyasal giderim prosesleri

Fiziksel giderim proseslerine ek olarak, yapay sulak alanlarda ağır metal giderimi çeşitli kimyasal prosesleri de içermektedir.

Sorpsiyon

Yapay sulak alan topraklarındaki en önemli kimyasal giderim prosesi, çeşitli kirletici sınıflarının kısa-dönem tutulması veya uzun dönem hareketsizliğiyle sonuçlanan sorpsiyondur. Sorpsiyon, iyonların sudan toprağa yani su fazından katı faza transferidir. Sorpsiyon gerçekte, adsorbsiyon ve çöktürme reaksiyonlarını içeren bir dizi proses olarak tanımlanmaktadır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Adsorbsiyon

Ağır metaller sedimanlarda, gerek katyon değişimi gerekse de kemisorpsiyon ile toprak parçacıklarına adsorbe olmaktadır. Patrick ve Verloo (1998) ağır metallerin elektrostatik çekim yoluyla kil ve organik maddelere adsorbe edildiğini belirtmiştir. Katyon değişimi, katyonların (pozitif yüklü iyonlar) elektrostatik çekim ile kil ve organik madde yüzeylerine fiziksel olarak bağlanmasını gerektirmektedir. Ağır metaller, humik veya kil kolloidleri üzerinde adsorbe olduklarında, parçalanabilen organik kirleticilerin aksine metal atomları olarak kalmaktadır. Zamanla sediman koşulları değiştiğinde onların özellikleri de değişebilmektedir.

Atıksuyun ve yüzey akışının birçok bölümünde, Cu, Zn, Pb, Ni ve Cd gibi iz miktarda metalleri içeren katyonların çoğu bulunmaktadır. Toprağın katyonları alıkoyma kapasitesi katyon değişim kapasitesi olarak açıklanmaktadır ve genellikle artan kil ve organik madde içeriği ile belirli yüzeylerde artmaktadır. Kimyasal sorpsiyon; katyon değişiminden daha sağlam ve daha kalıcı bağlanma formu göstermektedir. Katyon değişimi ya da spesifik olmayan adsorpsiyon yoluyla adsorpsiyon kapasitesi, dolgu malzemesinin fiziko-kimyasal ortamına, ilgilenilen metallerin özelliklerine, diğer metallerin özellikleri ile konsantrasyonlarına ve mevcut çözünabilir ligandlara bağlıdır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Ağır metallerin % 50'sinden fazlası sulak alanlardaki partikül maddelerin üzerinde kolayca adsorbe olabilmekte ve böylece sedimantasyon ile atıksudan giderilmiş olmaktadır. Kurşun ve bakır en güçlü şekilde adsorbe olurken, çinko, nikel

ve kadmiyum genellikle daha zayıf bir şekilde tutulmaktadır. Metallerin adsorbsiyonu çıkış suyu pH'ının dalgalanmasıyla değişiklik göstermektedir. Wood'a (1990) göre yapay sulak alanın su bölmesinde mevcut olan çökmüş hidroksitler aynı zamanda fitotoksik metaller için adsorbsiyon bölgeleri olarak rol oynamaktadır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Metallerin oksidasyonu ve hidrolizi

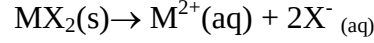
Yapay sulak alanlarda gerçekleşen hidroliz ve oksidasyon sayesinde demir, alüminyum ve manganez çözünmeyen bileşikler oluşturmaktadır. Bu da çeşitli oksitlerin, oksihidroksitlerin ve hidroksitlerin oluşumuna yol açmaktadır. Demir giderimi, pH, oksidasyon-reduksiyon potansiyeli ve çeşitli anyonların varlığına bağlıdır. Fe^{+3} , pH'ı 3.5'e düşürerek ve yeterli alıkonma zamanıyla kolaylıkla giderilebilmektedir. Stark (1994) SIMCO sulak alanlarında 8 yıllık bir çalışmadan sonra Fe^{+3} giderilmesinin yaklaşık olarak 100 % olduğunu belirtmiştir. Fe^{+2} , pH 8'e kadar çözünmüş oksijen seviyesinin düşük olduğu durumlarda yüksek derecede çözünmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Alüminyum, sadece pH tarafından yönetilmektedir. pH 5'e yaklaştığında alüminyum hidroksit olarak çökebilmektedir. Manganez giderimi ise başarılması en zor olanıdır, çünkü onun oksidasyonu pH 8'e yaklaştığında gerçekleşmektedir. Bakteriler, Mn^{+2} 'nin Mn^{+4} 'e oksidasyonunu hızlandırarak manganezin oksidasyonunda önemli rol oynarlar. ITRC (2003) tarafından Kentucky'de bir sulak alanda, asidik maden drenajı arıtımı için oksidasyon ve hidroliz ile alüminyum gideriminin yapıldığı belirtilmiştir. Doğal sulak alanda giderim oranı %33 dür (Sheoran ve Sheoran 2006).

Çöktürme ve birlikte çöktürme

Çöktürme ve birlikte çöktürme sulak alan sedimanlarında ağır metal giderimi için kullanılan en önemli adsorbtif mekanizmadır. Birçok sucul ekosistemde, çözünmeyen ağır metal çökeltilerinin oluşumu, ağır metallerin biyoyararlanımını sınırlayan önemli faktörden biridir. Çöktürme; metal içeriğinin çözünürlük çarpımı olan K_{sp} 'ye, sulak alanın pH'ına, metal iyonlarının ve ilgili anyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Katyon ve anyonların konsantrasyonlarının miktarları, çözünürlük çarpımı K_{sp} 'yi aştığında çökeltme gerçekleşmektedir. Matagi ve diğ.

(1998)' e göre az çözünür bir ağır metal tuzunun doymuş çözeltisinde gerçekleşen çökme aşağıdaki dinamik dengeyle gösterilebilmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006).



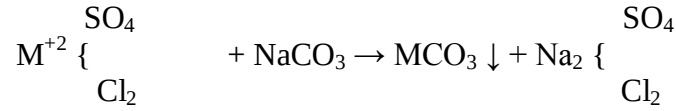
Burada

$$K_{sp} = [M^{+2}] [X^{-}]^2$$

Bir çözelti içindeki metal iyonlarının giderilme oranı, dengedeki çözeltiden metal iyonlarının çözünme oranına eşittir. Aynı zamanda, birlikte çöktürme sulak alan sedimanlarında adsorbif bir olgudur. Ağır metaller, sulak alanlarda ikincil minerallerle birlikte çökelmektedir. Bakır, çinko, nikel, manganez vs; demir oksitlerinde birlikte çökelmekte, kobalt, demir, nikel ve çinko ise manganez oksitlerinde birlikte çökelmektedirler. Buna ek olarak, arsenik ve çinkonun bitki kökleri yüzeyinde bulunan demir plakalar üzerinde tutulduğu belirtilmiştir. Oksiferrik hidroksit ($Fe(OH)_3$) yüzeyler, asidik pH koşulları altında pozitif, alkali pH koşulları altında ise negatif yüklenmektedir. Bu nedenle hem adsorbsiyonu kolaylaştırmak hem de arsenik, antimuan, selenyum, demir gibi oksianyonların giderimini sağlamak için; birlikte çökelmenin asidik pH koşulları altında yürütülmesi gerekmektedir. Bakır, çinko, nikel, ve kadmiyum gibi katyonik metallerin birlikte çökmesi için alkali koşullar gerekmektedir. Bu nedenle metaller, ön çöktürme ve adsorbsiyon proseslerinin bir sonucu olarak, demir ve manganez oksitleriyle ilişkili hale gelmektedir. Bu prosesin, metallerin uzun dönem gideriminde ve tutulmasında önemli olmadığı kabul edilmektedir. Çünkü demir mangan oksitler redoksa hassastırlar ve oksijen konsantrasyonundaki değişikliklerin ardından geri çözünmeler gerçekleşmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Metal karbonatları

Suda bikarbonat konsantrasyonu yüksek olduğunda, ağır metal karbonatları oluşabilmektedir. Karbonatlar sülfidlerden daha az stabil olmalarına rağmen metallerin ilk tutulmasında önemli rol oynamaktadır. Sobolewski (1996) sulak alanlarda karbonat tutulmasının birkaç çeşidi olduğunu belirtmiştir. Sobolewski (1999) bazı doğal sulak alanlarda önemli miktarlarda bakır ve manganez karbonatlarının biriktiğini belirtmiştir. Karbonat çökmesi özellikle kurşun ve nikel gideriminde etkilidir (Sheoran ve Sheoran 2006).

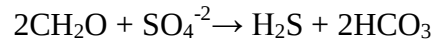


Burada M metali temsil etmektedir.

Sulak alanlarda ve tatlı suları besleyen bataklıklarda manganez ve nikelin metal karbonat formunda giderim oranının, sırasıyla % 79 ve % 25 olduğunu belirtilmiştir (Sheoran ve Sheoran 2006).

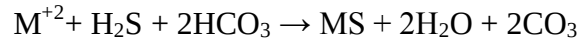
Metal sülfidler

Sulak alanlar anaerobik koşullar altında ve uygun substrat ile sülfat indirgeyen bakterilerin büyümesini sağlamaktadır. Bu bakteriler, sülfatca zengin olan asidik maden suyunda, hidrojen sülfid üretmektedir. Ağır metallerin birçoğu hidrojen sülfitle reaksiyona girmekte ve çözünmeyen metal sülfidlerin oluşumuna yol açmaktadır (Sheoran ve Sheoran 2006).

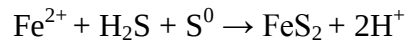


Burada CH₂O organik maddeyi temsil etmektedir.

Bakteriyel sülfat indirgenmesi, çözünmüş metallerin metal sülfid katıları olarak çökmesi ile sonuçlanmaktadır.



Bu denklemde M metalleri temsil etmektedir. Demir için ayrıca pirit oluşumu da mümkündür.



Organik bir substratta metal sülfidlerin çökmesi, proton asiditesinde paralel bir artışa neden olmaksızın mineral asiditeyi düşürerek suyun kalitesini yükseltmektedir. H₂S ayrışmasından açığa çıkan protonlar, sülfat indirgenmesi sırasında HCO₃'ün salınması ile nötralize edilmektedir.

Asidik maden suyu arıtımında önemli bir rol oynayan sulak alandaki substrat, sülfat indirgenmesini olumlu yönde etkilemektedir. Birçok sulak alan sedimanında sülfid mineralleri belirlenmiştir (Sheoran ve Sheoran 2006). Bakır, çinko, kurşun, kadmiyum, arsenik vs. gibi metaller, düşük konsantrasyonlu hidrojen sülfid ile temas ettiğinde çözünmeyen sülfid bileşikler oluştururlar (Sawattayothin ve

Polpraset, 2006; Sheoran ve Sheoran 2006). Mungur (1997) tarafından yapılan çalışmada, yapay sulak alan dizaynına dayandırılarak oluşturulan laboratuvar ölçekli sulak alanda asidik maden suyundan bakır giderim oranının % 81.7-91.8 olduğunu belirtilmiştir. Aynı çalışmada kurşun giderim oranı % 75.8-95.3 ve çinko giderim oranı ise % 82.8-90.4 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde Schiffer (1989)'da doğal sulak alanlarda çözünmeyen sülfidler olarak çökeltme yoluyla kurşun giderim oranının % 83.3 olduğunu belirtmiştir. Hawkins (1997) bakır, çinko ve kurşunun giderilme verimliliklerinin sırasıyla % 33, % 79 ve % 85 olduğunu belirtmiştir. Collins ve diğ. (2004) alüminyum, demir ve çinkonun giderim oranının % 93-99 olduğunu, sülfid üretildiğinde ise bakır ve çinkonun tamamen giderildiğini belirtmiştir. Saha çalışmaları, yapay sulak alanlarda başlangıçta, çözünmüş metallerin substrat materyalindeki organik bölgelere adsorbsiyonun önemli bir proses olabileceğini, ancak atıksudan metal gideriminde zamanla sülfid çökeltmesinin baskın proses olacağını göstermiştir (Sheoran ve Sheoran 2006).

2.5.5.3 Biyolojik giderim prosesleri

Biyolojik giderim, sulak alanlarda ağır metal giderimi için en önemli yoldur. Sulak alanlarda ağır metal giderimi için en yaygın bilinen biyolojik proses bitki tarafından alınmadır. Bitkiler kategorilere ayrılarak, su üstünde gelişenler, su üstünde yüzen veya serbest yüzenler, köklü yapraklılar, su altında gelişenler ve ağaçlar olarak tanımlanmışlardır. Buna ek olarak kirlilik gideriminde bitkilerin çok önemli bir rol oynadıkları belirtilmiştir (Sheoran ve Sheoran 2006). Su üstünde gelişen ve su üstünde yüzen bitkilerde en iyi ağır metal alma yolu kökleri sayesinde olmaktadır. Tamamen suya batık yapraklı, serbest yüzen batık yapraklı veya serbest yüzen bitkiler ise metalleri kökleri ve yaprakları sayesinde tutmaktadır. Su altında gelişen köklü bitkiler suda olduğu kadar sedimanlarda da metalleri ekstrakte etme potansiyeline sahiptir (Sheoran ve Sheoran 2006). Bitkiler tarafından metal giderimi oranı; bitkinin büyüme oranına ve bitki dokusundaki ağır metal konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir.

Bitkiler tarafından alınma

Elektrik yüklerinden ötürü, metal iyonları, lipofilik yapı sergileyen hücre zarlarından serbestçe geçemezler. Dolayısıyla, hücre içerisine iyon taşınması, taşıma işlevi

yüklenmiş olan ve “taşıyıcı” olarak adlandırılan hücre zarı proteinleri aracılığıyla gerçekleştirilmektedir. Hücre zarından iyon geçişinde görev alan taşıyıcı proteinler, iyonların nakil öncesi bağlandıkları hücre dışı tutunma bölgesine ve hücre dışı ile hücre içi ortamların birbirleriyle bağlantısını sağlayan ve zar alanını kapsayan bir yapıya sahiptirler. İyonların proteinlere bağlandıkları bölge, yalnızca belirli iyonları tanır ve taşıma seçiciliği sergiler. Zar alanı içerisinde yer alan ve geçişe olanak tanıyan yapı ise, proteinlere bağlanmış iyonların, zarın fobik özellikteki ortamından geçerek hücre içerisine aktarılmasına aracı olur (Lasat, 2000).

Bitki köklerinde yoğunlaşan toplam iyon oranının yalnızca sınırlı bir bölümünün hücre içerisine alınması önemli bir husustur. İyon fraksiyonunun büyük bölümü, bitki kök hücre duvarlarında elektrik yükü negatif olan (COO-) hücre dışı bölgelerde fiziksel olarak adsorbe edilmiş haldedir. Hücre duvarına bağlı olan bu iyon fraksiyonu, bitki filizlerine taşınma ile aktarılamadığından filizlerin kesilerek alınması (fitoekstraksiyon) aracılığıyla uzaklaştırılmaları da söz konusu değildir. Dolayısıyla, köklerinde önemli ölçüde metal birikimi gerçekleşen bitkilerde fitoekstraksiyon kapasitesi değeri düşük olarak ölçülmektedir (Lasat,2000).

İyonlar bitki köklerinde immobilize olmalarına karşın bitki filizlerine iyon aktarımını engelleyen tek mekanizma hücre duvarına bağlanma değildir. Metaller, ayrıca vakuoller gibi hücre içi yapılarda da kompleks haline getirilerek hapsedilebilir ve filizlere aktarımları engellenebilmektedir (Lasat ve diğ., 1998; Lasat, 2000). Bunun yanı sıra, belirli iyonları dışlama özelliği sergileyen bitkiler ise, köklerde metal emilimini kısıtlayan özelleşmiş mekanizmalara sahiptir. Fitoekstraksiyon işleminde önem taşıyan başlıca aşama, metallerin canlı dokulara giriş kapısı olan kök hücreleri içerisine alınmasıdır. Ancak, fitoekstraksiyonun gerçekleşebilmesi için köklerden emilen metal iyonlarının bitki filizlerine de aktarılabilmesi gerekmektedir. Metal içeren bitki özsuyunun köklerden dallara taşınması işlemi başlıca iki etmen aracılığıyla kontrol edilmektedir, bunlar; kök basıncı ve yapraklarda terleme olayıdır. Metal iyonları yapraklarda taşındıktan sonra, bitki özsuyundan yaprak hücreleri içerisine yeniden emilmektedir (Lasat, 2000).

Zn, Mn, Ni ve Cu gibi mikro besin maddeleri, bitkilerde büyüme ve gelişme için önemli olsa da, bu iyonların hücre içi yoğunluklarının çok yüksek olması zehirlenmeye neden olabilmektedir. Söz konusu riskin üstesinden gelmek üzere,

metal biriktirme özelliğine sahip olmayan sıradan bitkiler, hücre içi iyonların homeostazını kontrol etmek amacıyla çeşitli mekanizmalar geliştirmişlerdir. Bu tür koruyucu mekanizmalara, iyon akışının kontrolü (düşük hücre içi iyon yoğunluklarında taşıyıcı etkinliğinin baskılanması) ve hücre içi iyonların yeniden hücre dışı sıvıya aktarılması dahildir. Binlerce ppm düzeyinde metal biriktirme özelliğine sahip olan hiperakümülatör bitki türleri, ilave detoksifikasyon mekanizmalarına sahiptir. Yapılan araştırmalar, nikel hiperakümülatörü olarak bilinen *T. goesingense* adlı bitki türünün nikel toleransını, nikel iyonunu inaktif kılan histidin ile kompleks oluşturma mekanizması sayesinde geliştirdiği belirlenmiştir (Lasat, 2000; Kramer ve diğ., 1997). Vakuol içerisinde hapsolma mekanizmasının, çinko hiperakümülatörü olarak bilinen *T. caerulescens* adlı bitki türünde, bitki filizlerinde gözlenen çinko toleransından sorumlu olduğu belirlenmiştir (Lasat ve diğ., 1998; Lasat, 2000). Vakuol içerisinde çinko inaktivasyonunda, Zn-fitat şeklinde çökme (Steveninck, 1990; Lasat, 2000) ve düşük molekül ağırlığına sahip organik asitlere bağlanmak üzere çeşitli mekanizmaların rol aldığı öne sürülmüştür (Mathys, 1997; Lasat, 2000; Torla, 1997). Düşük molekül ağırlığına (<10 kD) sahip organik asitler ile kompleks oluşturma, nikel toleransında da rol aldığı belirlenmiştir. Potansiyel zehirlilik taşıyan kadmiyumun bitkilerde biriktirebildiği, ancak, fitoşelatinler olarak adlandırılan ve tiyolce (SH) zengin peptidlere bağlanma suretiyle detoksifiye edildiği ortaya konmuştur (Lasat, 2000).

Sulak alanın birim alanında gerçekleşen metal alma oranı, genellikle otçul bitkiler veya su kamışı (*Thypha latifolia*) gibi makrofitler için daha fazladır. Arizs (1961) bitkilerde metal kavrama bölgelerinin yerlerini belirlerken, çoğunlukla katyon değişimi gibi pasif bir prosesle, iyonların bitkilerin içine nüfus ettiğini bulmuştur. Brings ve Roberts (1997) *Vallisneria spiralis* üzerinde çalışırken katyon değişim bölgelerinin hücre duvarı üzerinde yer aldığını doğrulamışlardır. Deny (1976) bu bölgeyi *Potamogeton pectinatus*'un yaprak hücrelerinin elektron mikroskobu ile yaptığı çalışmalarında doğrulamıştır. Gril (1985) hücre duvarındaki bu bölgeyi tanımlamış ve fitoşelatin olarak isimlendirmiştir. Fitoşelatinler, farklı aminoasitlerden oluşan ve ağır metal kompleksi oluşturan peptitlerdir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Sharpe ve Deny (1976) bitki dokusu tarafından yapılan metal alımının çoğunun hücre duvarlarında bulunan anyonik bölgelere absorpsiyon yoluyla yapıldığını ve metallerin canlı bitkiye giremediklerini belirtmişlerdir. Edroma (1974), bitki dokuları tarafından metal tutulmasının, hücre duvarlarındaki anyonik bölgelere absorpsiyon yoluyla olduğunu ve sulak alan bitkilerinin, çevredeki diğer bitkilere nazaran çok daha büyük miktarlarda (dokularında 200000 katı) ağır metal konsantrasyonuna sahip olabileceklerini belirtmiştir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Cheng (2002), *Cyperus alternifolius* ve *Vallisneria spiralis*'nin iyi gelişim gösterdiği yapay sulak alanların kadmiyum manganez, çinko ve kurşunun fitoremediasyonunda etkili bir şekilde kullanılabilmesini belirtmiştir. Weis (2004) birçok bataklık bitki türünün metallerin fitoremediasyonunda yer aldıklarını belirtmiş ve Kuzeydoğu Amerika'da istilacı bir bitki türü olan *Phragmites australis*'in yerli *Spartina alterniflora*'dan daha fazla metali tutabildiğini göstermiştir. İlk başlarda maksimum metal tutulmasının köklerde olduğu gözlemlenmiştir ve bu köklerin metal kirlenmelerin fitostabilizasyonunda çok faydalı oldukları belirlenmiştir. Barley (2005) de metal alımının köklerde daha fazla olduğunu belirtmiştir. Greenway (1996), atıksu arıtımında sulak alan bitki köklerinin çok önemli rol oynadığını ve bunu bitkilerin sap ve yaprakların takip ettiğini belirtmiştir. Edroma (1974), ağır metallerle kirlenmiş bölgelerin yakınında büyüyen bitkilerin iyi derecede ağır metal toleransı gösterdiğini belirtmiştir. Gregory (1967), bu toleransın genetiksel olarak belirlendiğini ve doğal seçim sayesinde meydana geldiğini belirtmiştir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Sediman pH'ı, organik madde içeriği ve bitki genotipi metal alımını üzerinde etkili olabilmektedir. Metallerin biyobirikimi kök alımına dayanmaktadır. Bununla birlikte bitkiler, yaprakları üzerindeki atmosferik depoların adsorpsiyonu yoluyla da yüksek miktarlarda metal biriktirebilmektedirler (Sheoran ve Sheoran 2006).

Su üstünde gelişen makrofitler yapay sulak alanlardaki ağır metal gideriminde çok önemli rol oynamaktadır. Sedimanlar ağır metallerin tutulduğu esas bölgeler olarak bilinirken, makrofitler de kökleri ve sürgünleri sayesinde ağır metalleri absorblayabilmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006). Collins (2005) kömür depolama yığınlarından metal yüklü asidik maden drenajının bulunduğu sahada remediasyon üzerinde çalışırken, sürgünlerin elemental konsantrasyonlarının sulak

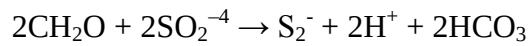
alanların derin ve sığ yerlerinde yaşayan bitkiler arasında farklılıklar gösterdiğini belirtmiştir. Sığ sularda daha fazla alüminyum, çinko ve demir konsantrasyonları, derin sulak alanlarda daha fazla sodyum, manganez ve fosfat konsantrasyonları bulunmaktadır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Typha angustata, *Typha elephantiana*, *Demostachya bipinnata*, *Saccharum bengalense* gibi bazı makrofitler büyümelerinde hiçbir negatif etki görülmeden, çeşitli metalleri yüksek konsantrasyonlarda tolere edebilmektedir. Metal toleransı ve alınma mekanizması henüz tam olarak anlaşılmamasına rağmen pH, su ve sediman kimyası, organik madde ile sıcaklığın da önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006).

Bakteriyel metabolizma

Mikroorganizmalar da ölçülebilir miktarlarda ağır metalleri tutabilmekte ve depolayabilmektedirler. Mikroorganizmaların metabolik prosesleri, ağır metal gideriminde önemli bir rol oynamaktadır. Sobolewski (1999) tarafından metallerin mikrobiyal aktivite ile hareketsiz formlara indirgenebileceği belirtilmiştir. Krom ve uranyum gibi metaller, mikroorganizmalarca biyolojik olarak katalizlenen prosesler tarafından indirgendikleri zaman stabil hale gelmektedir. Selenat indirgeyen bakteriler aynı zamanda selenyum indirgenmesinde de önemli rol oynamaktadır (Sheoran ve Sheoran 2006).

Mikrobiyal olarak gerçekleşen sülfat ve demir indirgenmesi, yapay sulak alan sedimanlarında kendiliğinden meydana gelen ve asidik maden sularından metallerin giderilmesini kolaylaştıran proseslerdir. Metaller, artan pH sayesinde hem hidroksitler hem de sülfidler şeklinde çökelmektedir (Sheoran ve Sheoran 2006).



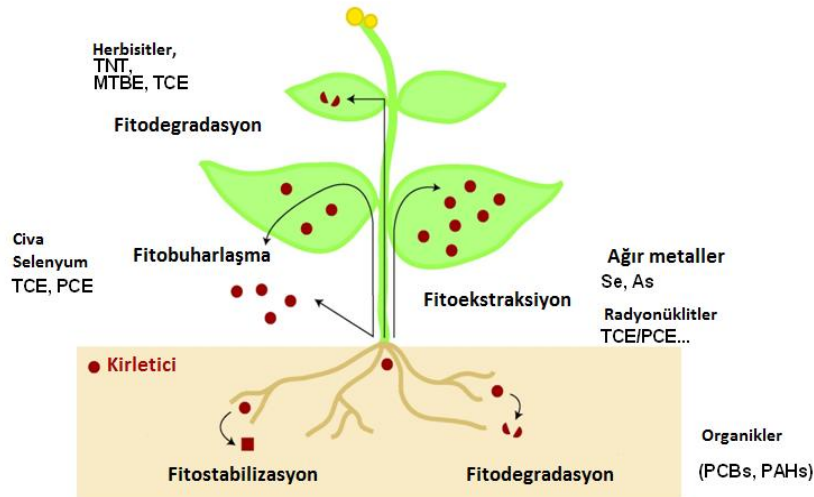
2.6 Fitoremediasyon

2.6.1 Bitki ile arıtım mekanizmaları (Fitoremediasyon)

Fitoremediasyon, kirlenmiş toprakların, sedimanların ve atıksuyun bitkiler ve mikroorganizmalar yardımıyla arıtılması işlemidir. Fitoremediasyon yönteminin sudan ve topraktan, ağır metaller ve radyonüklitlerin gideriminde organik

kirleticilerin giderimi kadar kullanılabilirliği vardır. Bu teknoloji, uygun maliyeti, estetik avantajları, yerinde ve uzun vadede uygulanabilirliğiyle kirlenmiş alanların iyileştirilmesi için kullanılmaya başlanan yeni bir teknolojidir. Fitoremediasyon, çok geniş alanlarda diğer arıtım metotlarının pratik olmadığı, maliyetin yüksek olduğu, zehirlilik konsantrasyonunun düşük olup, sadece uzun süreli arıtma işlemlerinin yeterli olduğu ve son bir örtü olarak bitkilendirmenin yapılabileceği durumlarda kullanmak için uygundur. Bu yöntemin kullanılmasında, yasal sınırlamalar, zamanın uzun olması nedeniyle arıtım için gereken etkinlik düzeyinin altında kalınması, bitkilerin ve besin zincirinin kirlenme potansiyeli ve toksik atık alanlarında bitkilendirmenin zorluğu gibi çeşitli kısıtlamalar bulunmaktadır.

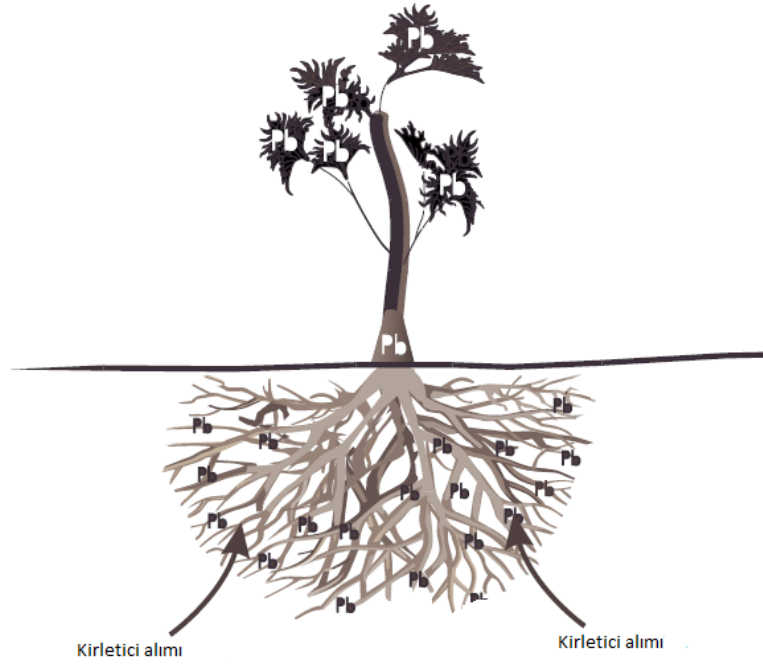
Thlaspi, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* ve *Allyssim* gibi bazı bitkilerin kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkoyu bünyelerinde biriktirme yetenekleri vardır ve bu nedenle de, söz konusu bitkilerin yetiştirilmesi kirlenmiş toprakların arıtılmasında indirekt bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Mulligan ve diğ., 2001). Çoğu bitkiler yaklaşık 100 ppm'lik bir Zn birikiminde toksisite semptomları gösterirken, en yaygın metal hiperakümülatörü olarak bilinen *Thlaspi caeruledcens*'in 26000 ppm'in üzerinde bir birikimi sağlayabildiği bilinmektedir (Lasat, 2000). Hiperakümülatör terimi, kendi doğal habitatında herhangi bir toprak üstü dokusunda çok yüksek konsantrasyonda metal biriktirebilen bitkiler için kullanılmaktadır. Şekil 2.8'de fitoremediasyon mekanizmaları gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Fitoremediasyon türleri

2.6.1.1 Bitkisel özümleme (Fitoekstraksiyon)

Kirleticilerin toprak ve sudan bitki kökleri tarafından alınması ve sonrasında toprak üstü organlarda biriktirilmesini takiben bitkilerin hasat edilerek yok edilmesini içermektedir (Terzi ve Yıldız, 2011; Ali ve diğ., 2013). Bu teknik Cu ve Zn gibi aktif olarak alınan mikrobesein elementleri ve Cd, Ni ve Pb gibi besin elementi olmayan ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılabilmektedir. Fitoekstraksiyon, sadece metal kirliliğinin düşük veya orta seviyede olduğu alanlar için uygulanabilmektedir. Çünkü çok fazla kirlenmiş alanlarda bitki büyümesi sürdürülememektedir (Terzi ve Yıldız, 2011). Bitkinin köklerinin hasat edilmesi mümkün olmadığından metalin bitki sürgünlerine taşınması çok önemli bir biyokimyasal prosestir (Ali ve diğ., 2013). Şekil 2.9'da fitoekstraksiyon mekanizması yer almaktadır.

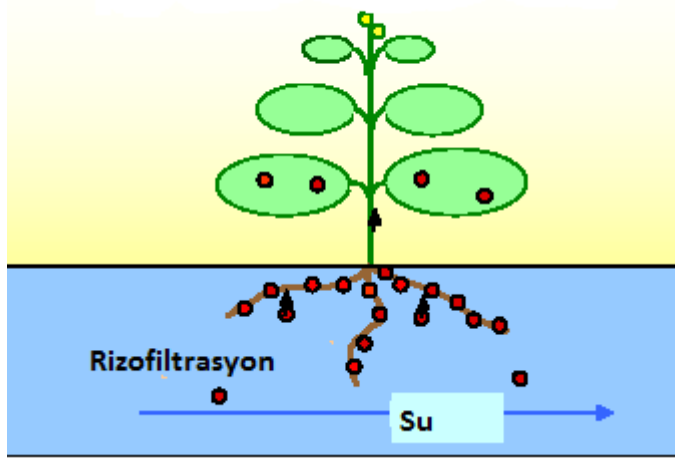


Şekil 2.9. Fitoekstraksiyon (USEPA, 2000b)

2.6.1.2 Köklerle süzme (Rizofiltrasyon)

Kirlenmiş ortamdan bitki köklerince toksik metallerin absorplanması, çöktürülmesi ve konsantre edilmesini kapsamaktadır (Terzi ve Yıldız, 2011; Memon ve diğ., 2001). *Brassica juncea*, *Phaseolus vulgaris* ve *Helianthus annuus* gibi hidroponik ortamda büyütülen birçok bitki türünün kökleri Cu, Cd, Cr, Ni, Pb, Zn ve U gibi toksik metalleri sıvı çözeltilerden uzaklaştırmada kullanılabilmektedir. Rizofiltrasyon

için ideal bitki önemli miktarda kök biyokütlesi veya yüzey alanı üretmeli, yüksek miktarda hedef metali biriktirebilmeli ve tolere edebilmeli, düşük maliyetli olmalı ve minimum düzeyde sekonder atık üretmelidir (Terzi ve Yıldız, 2011). Bu yöntem genellikle, metaller ve karışık atıklar için tasarlanmışsa da patlayıcı atıklar için de uygulanabilir. 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) kökler tarafından emilen ve önemli ölçüde yer değiştirmeyen organik bir kirleticidir. Şekil 2.10'da rizofiltrasyon mekanizması gösterilmektedir.



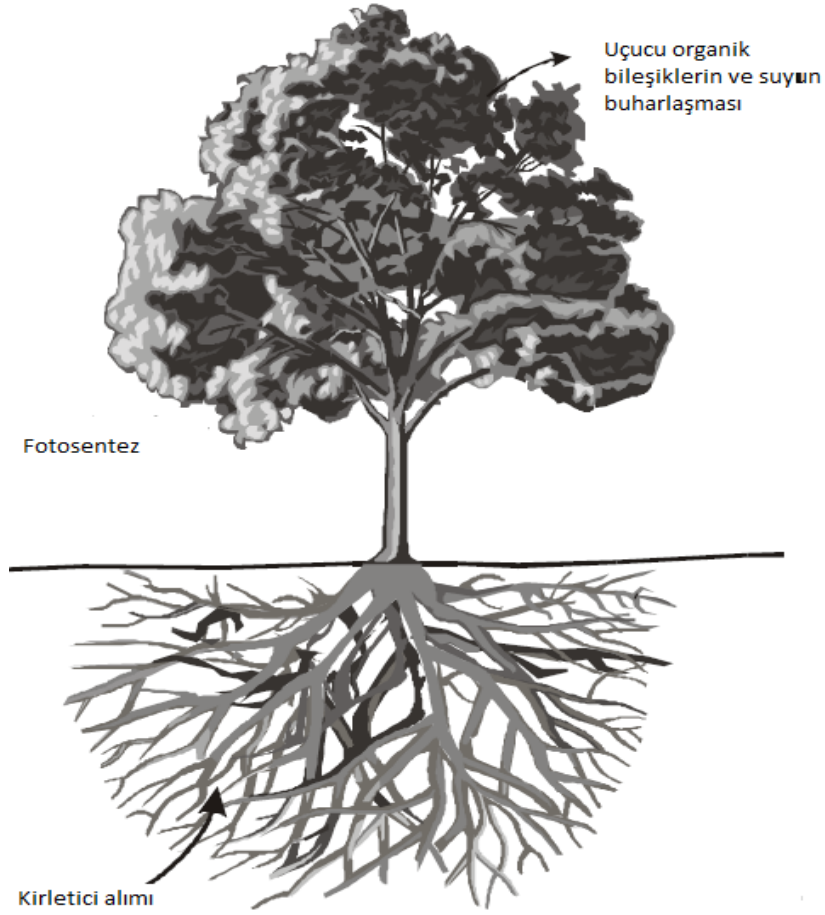
Şekil 2.10. Rizofiltrasyon

2.6.1.3 Köklerle sabitleme (Fitostabilizasyon)

Bu yöntem, ortamdaki kirleticinin hareketliliğini ve biyomevcudiyetini azaltmak için kullanılmaktadır (Ali ve diğ., 2013). Bu yöntemde, erozyonun önlenmesi, yeraltı sularına kirleticilerin sızmasının azaltılması ve toprakla doğrudan temasın önlenmesi için toprak yüzeyi bitkiler ile örtülmektedir (Terzi ve Yıldız, 2011). Bitkiler, köklerle sorpsiyon, çöktürme, kompleks oluşumu veya metal değerliğinin indirgenmesi yoluyla topraktaki ağır metalleri hareketsiz hale getirebilmektedir (Ali ve diğ., 2013). Bu yöntem, kirlenmiş topraklarda büyüeyebilen ve toksik metalleri daha az toksik formlara dönüştürmek için toprağın fizyolojik, kimyasal ve biyolojik özelliklerini değiştirebilen bitkilere gereksinim duymaktadır. Fitostabilizasyon için kullanılacak bitkiler geniş bir kök sistemine sahip olmalı, yüksek konsantrasyonlardaki ağır metallerin varlığında yüksek oranda biyokütle üretebilmeli ve ağır metalleri gövdeye en az seviyede taşımalıdır (Terzi ve Yıldız, 2011).

2.6.1.4 Bitkisel buharlaşma (Fitobuharlaşma)

Bu yöntemde, bitkiler tarafından absorbe edilen ağır metaller daha az toksik uçucu formlara dönüştürülerek terleme ile atmosfere verilmektedir (Şekil 2.11). As, Hg ve Se gibi metaller doğada gaz formunda bulunabilmektedir (Ali ve diğ., 2013; Terzi ve Yıldız, 2011). Doğal olarak oluşan veya genetiği değiştirilmiş *Brassica juncea* ve *Arabidopsis thaliana* gibi bazı bitkilerin ağır metalleri absorbe ettikleri ve gaz formuna dönüştürerek atmosfere verebildikleri belirtilmiştir. Bununla birlikte, *Populus* ve *Salix* gibi ağaç türleri etkin fitoremediasyon özelliklerinden dolayı sıklıkla bu teknikte kullanılmaktadır. Selenyum içeren besi ortamında büyüyen *Arabidopsis thaliana* ve *Brassica juncea* bitkilerinin dimetilselenit ve dimetildiselenit formunda uçucu selenit üretebildikleri gösterilmiştir. Fitobuharlaşma hidrojenin radyoaktif bir izotopu olan ve helyuma dönüştürülen trityumun (^3H) uzaklaştırılmasında da kullanılmaktadır. İyonik formdaki cıvayı (Hg^{+2}) daha az toksik olan forma (Hg^0) dönüştüren cıva redüktaz genini içeren *Nicotiana tabacum* ve *Arabidopsis thaliana* bitkileri genetik olarak modifiye edilmiştir (Terzi ve Yıldız, 2011).



Şekil 2.11. Fitobuharlaşıma (USEPA, 2000b)

2.6.1.5 Bitkisel parçalanma (Fitodegradasyon)

Fitodegradasyon, (fitotransformasyon olarak da bilinmektedir) bitkiler tarafından alınan kirlenicilerin bitki bünyesinde gerçekleşen metabolik proseslerle veya bitki tarafından üretilen enzimler vasıtasıyla bitki dışında parçalanması olarak tanımlanmaktadır. Fitodegradasyonda temel mekanizma, bitkiler tarafından alınma ve metabolizmadır. Buna ek olarak, dönüşüme neden olan bileşiklerin salınmasıyla, bitkinin dışında da degradasyon gerçekleşebilmektedir. Mikroorganizmalarla ilişkili ya da mikroorganizmaların neden olduğu herhangi bir bozulma rizodegradasyon olarak kabul edilmektedir (USEPA, 2000b).

Bu yöntemde, bitkilerdeki metabolik işlevler ve toprak mikroorganizmaları arasındaki rizosferik birliktelikle organik kirleniciler parçalanmaktadır. Organik kirlenicilerin fitodegradasyonu bitki içerisinde veya rizosferde gerçekleşebilmektedir. Yeraltı sularındaki çözücüler, topraktaki petrol ve aromatik bileşikler ve havadaki

uçucu bileşikler gibi birçok farklı kirletici bu yöntem ile uzaklaştırılabilmektedir. Kirleticileri metabolize eden dehalojenaz, nitroredüktaz, peroksidaz, lakkaz ve nitrilaz gibi bitki enzimleri, kirleticilerin transformasyonunda aktif rol oynadıkları rizosfere salınmaktadır. Trinitrotolueni (TNT) daha az zararlı bileşiklere indirgeyen iki bakteriyel enzim (PETN redüktaz ve nitroredüktaz) tütün bitkilerinde TNT toleransının arttırılması için kullanılmıştır (Terzi ve Yıldız, 2011).

2.6.2 Yapay sulak alanların fitoremediasyon için kullanımı

Yapay sulak alanlar, atıksuların ve drenaj sularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Bu alanların, uygun maliyet ve teknik olarak uygun teknoloji sağlamakla birlikte ağır metal kirliliğinin ve değişik su kalite sorunlarının iyileştirilmesinde başarılı oldukları kanıtlanmıştır. Sucul makrofitler, daha hızlı büyüdükleri, daha fazla biyoktle ürettikleri ve kirletici alımına daha yatkın olmaları nedenleriyle karasal bitkilere göre atıksu arıtımına daha uygundur. Kirlenmiş suyla direkt temas ettikleri için daha iyi arıtma sağlamaktadırlar. Yapay sulak alanlarda, yüzen, köklü ve suya batık sucul türler kullanılmaktadır. Yüzen sucul bitkiler metalleri köklerinin yardımıyla biriktirirken, suya batık bitkiler tüm gövdeleriyle metalleri biriktirebilmektedir. Yapay sulak alanlarda, ağır metallerin fitoremediasyonu için su sümbülü kullanılmaktadır. Su sümbülü iyi gelişmiş lifli kök sistemi ve geniş biyokütlesini ile hızlı büyüyen ve yüzen bir bitkidir. Değişik sucul şartlara kolayca uyum sağlar ve sudan metallerin toplanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Benzer şekilde, su marulu mangan ile kirlenmiş sular için potansiyel bitki olarak gösterilmektedir. Sulak alanlardaki gr byyş, neredeyse tüm su yüzeyini kaplaması ve kolay hasat edilmesi de bu bitkinin diğer avantajları arasındadır. Sucul fitoremediasyon için diğer bir bitki de *Azolla*'dır. Kısa iftleşme dönemi (2-3 gün), kolay hasat edilebilirliği, azot tutma yeteneği ve ağır metallere karşı toleransı ile yüksek miktarda ağır metal tutabilme yeteneği olması nedeniyle sucul fitoremediasyon için daha iyi bir makrofittir. Yapay sulak alan bitkileri en iyi yerel, endemik sulak alan türlerinden seçilmektedir (Ali ve diğ., 2013). Fitoremediasyonda kullanılacak ideal bitki; metalleri biriktirme yeteneğine sahip olmalı, özellikle toprak üstündeki kısımlar ekstrakte edilebilir olmalı, hızlı büyümeli ve yüksek biyoktle biriktirebilmeli, tarımsal ürün olarak kolaylıkla büyümeli ve tamamını hasat edilebilmelidir (Angın ve diğ., 2010).

2.6.3 Fitoremediasyon verimliliğini etkileyen faktörler

Kirlenmiş bir bölgenin ıslahı için fitoremediasyonun uygun bir alternatif olup olmadığını belirlemek için, kirlenmiş ortamın özellikleri, kirleticinin maddenin tipi ve konsantrasyonu ile kirlenmiş bölgede bitkinin yetiştirme potansiyeli gibi hususlar değerlendirilmelidir.

2.6.3.1 Kirlenmiş ortamın özellikleri

Fitoremediasyon yerinde veya kirlenmiş alan dışında uygulanabilmektedir. Fitoremediasyon genellikle kirlenmiş toprak veya yeraltı suyu alanının bitkilendirilmesiyle yerinde uygulanmaktadır. Bununla beraber, toprak kazılarak fitoremediasyonun uygulanacağı bir arıtım ünitesine taşınabilmektedir. Yeraltı suyu ve yüzey suyu da fitoremediasyon için tasarlanan bir arıtım ünitesine çekilebilmekte veya atıksu ile bitki üzerine sulama yapılabilir (USEPA, 2000b).

2.6.3.2 Atık karışımları

Birçok fitoremediasyon araştırması farklı türdeki kirleticinin karışımını yerine tek bir sınıf kirleticinin üzerine odaklanmıştır. Bitkilerin karışık organik ve metal kontaminasyonunu tolere edebileceğiyle ilgili bazı çalışmalar mevcut olmasına rağmen tek bitki türünün farklı sınıflardaki kontaminantları (örneğin ağır metaller ve klorlu çözücüler aynı anda) başarılı bir şekilde arıtılabileceği ile ilgili fazla çalışma yapılmamıştır. Bu tip atık karışımları için, aynı zamanda veya ard arda, her biri bir kirleticinin arıtılması için, birçok bitkinin kullanılması gerekebilir (USEPA, 2000b).

2.6.3.3 Kirleticinin konsantrasyonları

Kirleticinin konsantrasyonunun fitotoksik olup olmadığını belirlemek için bir literatür araştırması ile öncelikli laboratuvar çalışması veya pilot ölçekli bir arazi çalışmasının yapılması gerekmektedir.

Başarılı bir fitoremediasyon için gerekli olan kirleticinin konsantrasyonu, diğer etkili arıtma teknolojileri ile arıtılan kirleticinin konsantrasyonları kıyaslanarak tayin edilmelidir. Genellikle en yüksek konsantrasyonlar, kazıma veya diğer arıtım teknikleri ile daha etkili bir şekilde arıtılacak oldukça küçük tehlikeli noktaları kapsayacaktır. Bununla beraber, maliyet ve arıtım süresi de konsantrasyon kadar göz önünde bulundurulması gereken konulardır. Yüksek organik ve nutrient

konsantrasyonları bitkiler tarafından mikroorganizmalara göre daha çok tolere edilebilmektedir. Buna ek olarak toksisite araştırmaları, bitkilerin ağır metallere karşı mikroorganizmalardan daha az hassas olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, metallerin veya yüksek seviyelerde toksik kirleticilerin bulunmasından dolayı biyoremediasyonun başarısız olduğu durumlarda fitoremediasyonun etkili olması muhtemeldir (USEPA, 2000b).

2.6.3.4 Kirletici derinliği ve toprak profilinde dağılımı

Bitkinin kirletici ile doğrudan temas etmesi için kirlenmiş toprağın, bitkinin kök bölgesinde olması gerekmektedir. Kirleticiye uzaklık, infiltrasyonu önlemek için tasarlanan bir bitki örtüsünün kullanımında daha az önemlidir (USEPA, 2000b).

2.6.3.5 Fitoremediasyonda kullanılacak bitkinin  zellikleri

Fitoremediasyon bitkisinin seçimi

Bitki seçim prosesinin amacı; fitoremediasyon hedeflerini karşılayan, mevcut arazi koşullarında büyüme için uygun özelliklere sahip bitki türünü belirlemektir. Bir bitki seçmek için çeşitli başlama noktaları vardır. Bunlar:

- Fitoremediasyon için etkili olacak veya umut vadeden bitkiler tercih edilmelidir. Bu bitkiler, fitoremediasyon araştırma yayınlarında bulunabilmektedir veya fitoremediasyon uzmanınca numaralandırılmışlardır.
- Bölgesel koşullar altında yetişen yerli, ekin, saman veya diğer tip bitkiler tercih edilmelidir. Bu tip bitkilerin listesi yerel tarımsal kurumlardan temin edilebilmektedir.
- Ayrıca bitkiler, bu bitkilerin büyüdüğü bölge, fitoremediasyon çalışmalarından tahmin çıkarma, alakasız çalışmalardan sonuç çıkarma veya diğer bölgeye özel bilgilere dayanılarak önerilebilmektedir. Bu bitkilerin fitoremediasyon verimlilikleri, laboratuvar, sera veya arazi çalışmaları veya doğrudan izleme yoluyla doğrulanmalıdır (USEPA, 2000b).

Kök tipi

Lifli bir kök sistemi, toprağın her tarafına dağılmış çok sayıda ince köke sahiptir ve köklerin geniş yüzey alanlarından dolayı toprakla maksimum temas sağlamaktadır. Çayır otu, lifli kök sistemine sahip bitkilere bir örnektir. Kazık kök sistemi merkezi bir kök yapısına sahiptir. Kaba yonca (alfalfa) da, kazık kök sistemine sahip bitki türüne bir örnektir (USEPA, 2000b).

Kök derinliği

Kök derinliği bitki türleri arasında önemli bir şekilde farklılık göstermektedir. Ayrıca tek bir bitki türü içinde, suya uzaklık, toprağın su içeriği, toprak yapısı, toprak yoğunluğu, sert toprak derinliği, toprak gübreliiliği, hasat basıncı gibi yerel faktörlere bağlı olarak kök derinliği farklılık gösterebilmektedir. Kök kütlesinin yoğunluğu daha sığ derinliklerde, azalan kök kısımları ise toprağın daha derinlerinde bulunmaktadır. Fitoremediasyonun başarılı olabilmesi için kirlenme seviyesinin bitkinin kök derinliğini geçmemesi gerekmektedir (USEPA, 2000b).

Aşağıda verilen kök derinliği aralıkları maksimum derinlikleri vermektedir.

- Baklagiller: Kaba yonca (alfalfa) oldukça derinlere inebilmektedir. Uygun koşullarda 900 cm'ye kadar ulaşabilmektedir.
- Çayır Çimen: Bazı çayırların lifli kök sistemleri 8250-300 cm'ye kadar ulaşabilmektedir. Gerçek bozkır çayırlarının kök sistemleri 180-300 cm'ye kadar uzanmaktadır.
- Funda Çalı: Çalıların kökleri 600 cm'ye kadar uzanabilmektedir.
- Ağaçlar: İhtiyacı olan suyu, su tablasından kökleri vasıtasıyla olan kök yapısına sahip ağaçların kökleri, diğer ağaç türlerinin köklerinden daha derine inme eğilimindedir. Bu tip ağaçların kökleri 24 m'ye kadar inebilmektedir.
- Diğer bitkiler: *Brassica juncea* bitkisinin kök derinliği yaklaşık 250-300 cm kadardır.

Yüzey toprağında nemin mevcut olması ve toprak koşullarının derinlerde zayıflaması gibi nedenlerden dolayı bu maksimum derinliklere birçok durumda ulaşılması mümkün değildir.

Bazı odunsu olmayan bitki türlerinde fitoremediasyon için verimli derinlik 30-50 cm arasındadır. Ağaç kökleri için etkili kök derinliği oldukça sığ olan 300-600 cm arasındadır (USEPA, 2000b).

Büyüme hızı

Bitkinin büyüme hızı fitoremediasyonu doğrudan etkilemektedir. Fitoremediasyonun farklı türleri için büyüme hızları farklı biçimde tanımlanmıştır. Rizodegradasyon, rizofiltrasyon, ve fitostabilizasyon için kök derinliği, yoğunluğu, hacmi, yüzey alanı ve yana doğru genişleme anlamında hızlı büyüme istenmektedir. Fitoekstraksiyonda ise bitkinin yüzey üstündeki kısımlarının hızlı büyümesi istenmektedir (USEPA, 2000b).

Biriken kirleticilerin artan kütlesi için, suyun mükemmel buharlaşması, kirleticilerin sindirimi ve metabolize olması veya büyük miktarlarda enzim ve salgıların üretimi için geniş bir kök kütlesi ve geniş biyokütle istenmektedir. Hızlı bir büyüme oranı, büyük bir biyokütleyle ulaşmak için gerekli olan zamanı minimize edecektir.

Metal hiperakümülatörler, çok yüksek konsantrasyonlardaki bazı metalleri konsantre edebilmektedir. Ancak bunların düşük biyokütleleri ve yavaş büyüme hızları, giderilen metal kütlesinin de az olmasına neden olacaktır. Metallerin fitoekstraksiyonu için biyokütledeki metal konsantrasyonu ve üretilen biyokütle miktarının birlikte göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Düşük miktarda metal ekstrakte eden ancak birçok hiperakümülatörden çok daha fazla biyokütleyle sahip olan bitkiler, hiperakümülatörlerden daha çok tercih edilmektedir. Çünkü giderilen toplam metal miktarı bu sayede daha çok olmaktadır (USEPA, 2000b).

Kavaklar, hızlı büyüme oranlarından dolayı fitoremediasyon araştırmalarında ve çalışmalarında geniş çapta kullanılmıştır. Bunlar yılda 300-450 cm aralığında büyüyebilmektedir (USEPA, 2000b).

Metal alma ve biriktirme mekanizması

Metal hiperakümülasyonu için gerekli olan koşul, bitki hücrelerinde ve dokularında yüksek konsantrasyonda metali verimli bir şekilde tolere edebilme yeteneğidir. Metal

hiperkümülatörü bitkiler, toprak matriksinden metali çözebilmeli, kök içine etkili bir şekilde absorplamalı ve sürgünlere taşıyabilmelidir.

Genellikle elemental besinlerin topraktan ve solüsyondan alımı için gelişmiş olan kök yüzeyleri birkaç mil alanı kapsayacak kadar geniş yüzey alanına sahiptir. Bazı metal biriktiren bitkiler, rizosfere metal şelatlayıcı bileşikler salıverirler böylece metallerin çözünmesine ve alınmasına yardımcı olurlar. Bitkiler nutrient metal iyonu eksikliğine karşı toprağa sıkıca bağlı olan ve metallerin biyokullanımını arttırarak bitki dokularına taşınmasına yardımcı olan mujenik ve avenik asit salgılarlar. Bitki kökleriyle rizosfer pH'nın veya redoks potansiyelinin değiştirilmesi ayrıca bitki nutrientlerinin de mobilizasyonuna katkıda bulunmaktadır. Birçok hiperakümülatör bitki, metal şelatlayıcıları gibi davranan ve rizosfer pH'nı düşürerek metal katyonlarını biyokullanılabilir hale getiren sitrik malik, malonik ve okzalik asit gibi organik asitleri salgılamaktadır (Eapen ve Souza, 2005).

2.7 Adsorpsiyon Kinetikleri

2.7.1 Adsorpsiyon teorisi

Atom, iyon ya da moleküllerin katı ya da bir sıvıların sınır yüzeylerine tutunmalarına adsorpsiyon denir. Başka bir deyişle, akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin, bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen, yüze tutma olayına adsorpsiyon denir. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmektedir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözeltideki maddeleri katı yüzeyine çekmekte, böylece yüzey kuvvetleri dengelenmiş olmakta ve çözeltideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa; basınç, sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon değişmektedir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına absorpsiyon, absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir (Uğur, 2005).

2.7.2 Adsorpsiyon kinetikleri

Adsorpsiyon gerçekleşirken, dinamik dengeye ulaşana kadar çözeltide arta kalan adsorplanan maddenin konsantrasyonu azalmaktadır. Bir noktadan sonra adsorplayan

yüzeyinde adsorplanan madde adsorpsiyonu devam etmemektedir. Bu dengeye ulaşınca kadar geçen süreye denge süresi denir. Denge süresi deneysel çalışmalar ile belirlenmektedir. Birinci ve ikinci derece reaksiyon hız modelleri denge süresine kadar gerçekleşen adsorpsiyon hızını açıklamada kullanılabilir. (Şencan, 2006).

2.7.2.1 Yalancı birinci derece reaksiyon modeli

Lagergren birinci derece reaksiyon hızını temel alarak adsorpsiyon kinetiği için bir model geliştirmiştir. Bu model Eşitlik 4.1 ile verilmiştir

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1'in $t=0$ ile t aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırları dahilinde integrali alınırsa aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -\frac{k_1}{2.3}t \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2 doğrusal ve doğrusal olmayan durumlar için yeniden düzenlenebilir. Doğrusal olmayan durumlar için bu eşitlik aşağıdaki biçimde olur.

$$1 - \frac{q_t}{q_e} = \exp(-k_1t) \quad (4.3)$$

veya

$$q_t = q_e - q_e \exp(-k_1t) \quad (4.4)$$

Doğrusal durumlar için ise;

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.3}t \quad (4.5)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Burada;

k_1 : Adsorpsiyon için Lagergren hız sabiti, (saat⁻¹).

q_e : Denge halinde absorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

q_t : Herhangi verilen bir t zamanında (saat⁻¹) adsorbe edilen metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

2.7.2.2 Yalancı ikinci derece reaksiyon modeli

İkinci derece reaksiyon hız eşitliği Ho ve diğ. (1996) tarafından turba biyokütlesi üzerinde ağır metallerin adsorpsiyonu kinetik çalışmalar için geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Eşitlik 4.6'da verilen bu model Ho eşitliği olarak bilinmektedir (Şencan, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e} + \frac{t}{q_e} \quad (4.6)$$

Burada;

K' : Adsorpsiyon için ikinci derece reaksiyon hız sabiti, (g/mg.saat).

q_e : Dengede adsorplanan metal iyonlarının miktarı, (mg/g).

q_t : Herhangi bir t zamanında (saat) adsorplanan metal iyonunun miktarı, (mg/g).

Weber ve Morris (1982) tarafından kinetik çalışmalar için gerçekleştirilen model aşağıdaki eşitlik ile ifade edilmiştir (Şencan, 2006).

$$Q_t = K(t)^{1/2} \quad (4.7)$$

Burada:

Q_t : Adsorplanan maddenin miktarı, (mol/g).

K : Adsorplayan malzemede bulunan gözenekler içine taşınım hız sabiti.

t : Metalin adsorplanma süresi, (saat).

Q_t ye karşılık $(t)^{1/2}$ grafiğe aktarıldığında, elde edilecek olan doğrunun orijinden geçmesi halinde, bu eşitlik uygulanabilmekte ve sistemde gözenekler içine taşınım olduğu söylenebilmektedir (Şencan, 2006).

2.7.2.3 Elovich modeli

Elovich kinetik modeli, adsorpsiyon kapasitesine bağı olan bir diğ er hız eşitliğidir ve genellikle aşağıdağı yer alan eşitlikle ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q) \quad (4.8)$$

Burada;

q_t : t anındaki sorpsiyon kapasitesi (mg/g)

α : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)

β : Herhangi bir deney süresince desorpsiyon sabiti (g/mg)

Elovich modelini basitleştirmek için Chien and Clayton $\alpha\beta t \gg 1$ olduğunu kabul ederek, $t=0$ ile $t=t$ aralığında ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ sınırlarını uyguladıklarında denklem aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln(t) \quad (4.9)$$

q_t 'ye karşı $\ln(t)$ çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve grafiğı kesim noktasından sabitler elde edilebilmektedir (Lasheen ve diğ. 2012; Ho ve McKay, 1998).

Elovich eşitliğı kemisorpsiyon kinetiklerinin genel uygulaması içindir. Bu eşitlik bazı kemisorpsiyon proseslerine yeterli derecede uygulanmıştır ve yavaş adsorpsiyon hızlarını geniş ölçüde kapsamaktadır. Denklem, genellikle adsorbe edici yüzeyin heterojen olduğı sistemler için geçerlidir (Lasheen ve diğ. 2012).

2.7.3 Biyosorpsiyon denge modeli

Kararlı izoterm modelleri, genellikle ampirik eşitlikler ve mekanistik modeller olarak sınıflandırılmaktadır. Mekanistik modeller, sadece deneysel davranışları ifade eden değil ayrıca tahmin eden aynı zamanda onları açıklayan metal iyon biyosorpsiyonun mekanizmasına dayanmaktadır.

Çizelge 2.6'da tek çözünen sistemler için bazı ampirik modeller bulunmaktadır. Langmuir ve Freundlich modelleri literatürde en yaygın olarak kullanılan ve kabul edilen modellerdir. BET modeli adsorbent yüzeyindeki çoklu

tabaka adsorpsiyonunu tanımlamaktadır ve Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulandığını kabul etmektedir. Bu modeller, metal alım kapasitesi ve çeşitli türler arasındaki metal alım farklılığı hakkında bilgi verebilmektedir (Wang ve Chen, 2009).

Bu ampirik modeller, sorbat alımının hiçbir mekanizmasını yansıtmamaktadır. Biyosorpsiyon için anlamlı bir fiziksel açıklaması bulunmamaktadır. Volesky ve Holan (1995) ampirik modellerden elde edilen sonuçlardan anlam çıkarılamayacağına ve farklı koşullar altında işletilen sistemler için hiçbir tahmin edilebilir sonucun çizilemeyeceğine işaret etmiştir. Her iki basit model de değişen çevresel faktörlerin etkisini içermemektedir. Bununla beraber, birçok biyosorpsiyon izotermini tanımlama kapasitesine sahiptirler (Wang ve Chen, 2009).

İki veya çoklu metal iyon biyosorpsiyon sistemlerini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin uzantıları geliştirilmiştir. Bu ampirik modeller sorpsiyon mekanizmalarını yansıtmaktadır (Wang ve Chen, 2009).

Gerçek atıksular genellikle metal iyonlarının karışımını içerirler. Bu nedenle çoklu metal biyosorpsiyon modelleri geliştirilmiştir ve bunların bazıları Çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.6. Sık kullanılan tek bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)

İzoterm Tipi	Eşitlik	Terminoloji	Kaynaklar
Langmuir	$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$	q_e, dengede metal sorpsiyon kapasitesi C_e, dengede çözeltideki çözenen madde konsantrasyonu $q_{\max}$ ve b sırasıyla, maksimum sorpsiyon kapasitesiyle ilişkili Langmuir sabiti ve adsorpsiyon bağlanma enerjisi	Langmuir (1918)

Çizelge 2.6 (devam). Sık kullanılan tek bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)

Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	K_f , sorpsiyon kapasitesini temsil eden biyosorpsiyon denge sabiti ve n , biyosorpsiyon yoğunluğunun gösterge sabiti	Freundlich (1906)
Langmuir-Freundlich	$q_e = \frac{q_{max} b C_e^{1/n}}{1 + b C_e^{1/n}}$	Yüzeyin homojen olduğu farzedilir fakat adsorbat-adsorbat etkileşiminden dolayı sorpsiyon ortak bir prosestir.	Sips (1948)
BET Modeli (Çoklu tabaka sorpsiyonu)	$q_e = \frac{B Q^0 C_e}{(C_s - C_e)[1 + (B - 1)C_e / C_s]}$	C_s adsorplanan bileşenin doygunluk konsantrasyonu, B , adsorbent yüzeyi ile çözünen madde arasındaki etkileşim enerjisini gösteren sabit ve Q^0 , oluşan bir tekil tabakaya adsorplanan çözünen madde miktarını gösteren sabit	Brunauer ve diğ. (1938)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	K_{RP} , α_{RP} ve β , Redlich-Peterson parametreleridir, β katsayısı 0 ile 1 arasında bir değerdir, $\beta=1$ için moden Langmuir'e dönüşmektedir.	Redlich-Peterson (1959)
Radke-Prausnitz	$q_e = \frac{a r C_e^0}{a + r C_e^{p-1}}$	a , r ve p ilgili model sabitleridir.	Radke-Prausnitz (1972)
Dağılım katsayı modeli	$q_e = K_d C_e$	K_d dağılım katsayısıdır.	Aksu (2005)

Çizelge 2.7. Sık kullanılan çoklu bileşen adsorpsiyon modelleri (Wang ve Chen, 2009)

İzoterm tipi	Eşitlik	Terminoloji	Kaynaklar
Langmuir (Çoklu bileşen)	$q_{ei} = \frac{b_i q_{\max i} C_{ei}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_{ei}}$	C_{ei} ve q_{ei} sırasıyla, dengede her bir bileşenin adsorplanmayan konsantrasyonu ve dengede gram kuru biyokütle başına her bir bileşenin adsorplanan miktarı, b_i ve $q_{\max i}$ ilgili langmuir izoterm eşitliğinden türetilmiştir.	Langmuir (1918)
Langmuir Feundlich Kombinasyonu	$q_{ei} = \frac{a_i C_{ei}^{1/n_i}}{1 + \sum_{i=1}^N b_i C_{ei}^{1/n_i}}$	α_i ve b_i tekil adsorplanan bileşenin faz konsantrasyonu	Sips (1948)
Rekabetli Redlich-Peterson Modeli	$q_e = \frac{K_{RPi} C_{ei}}{1 + \sum_{i=1}^N \alpha_{RPi} C_{ei}^{\beta_i}}$	K_{RPi} , α_{RPi} ve β_i ilgili Redlich-Peterson eşitliğinden türetilen Redlich-Peterson parametreleridir.	Bellot ve Condoret (1993)
IAST İdeal Adsorplanmış çözelti modeli	$\frac{1}{q_t} = \sum \frac{y_i}{q_i^0}$	Y_i katı fazdaki i bileşeninin çözünün konsantrasyonu, q_i^0 , C_i^0 ile eşitlikteki tekil adsorplanan bileşenin faz konsantrasyonu	Radke-Prausnitz (1972)

2.7.3.1 Kesikli bir sistemde biyosorpsiyonun kinetik modeli

Çözelti konsantrasyonuna dayalı adsorpsiyon sisteminin reaksiyon derecesini tanımlamak için çeşitli kinetik modeller ileri sürülmüştür. Lagergren birinci derece eşitliği ve Ho' nun ikinci derece ifadesi gibi adsorbent kapasitesine dayalı kinetik modeller de sunulmuştur. Lagergren birinci derece eşitliği ve ikinci derece eşitlikler, biyosorpsiyon prosesini tanımlamada en yaygın olarak kullanılan kinetik modellerdir

ve Çizelge 2.8’de listelenmiştir. Birçok literatürde, ikinci derece eşitlik, biyosorpsiyon için verilere çok daha iyi uymuştur (Wang ve Chen, 2009).

Çizelge 2.8. Lagergren birinci derece eşitliği ve ikinci derece eşitlik (Wang ve Chen, 2009)

Kinetik Modeller	Diferansiyel eşitlikler	İntegral eşitlikler	Kaynaklar
Lagergren’ in birinci derece hız ifadesi	$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_1(q_e - q_t)$	$\log(q_e - q_t) \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$ $v_1 = k_1 q_e v_1 = k_1 q_e$ q, t anında biyosorbent üzerine adsorplanan kirletici miktarı, k_1 , Lagergren’ in birinci derece biyosorpsiyon hız sabiti; v_1 , başlangıç biyosorpsiyon hız sabiti	Lagergren (1898)
İkinci derece eşitlik	$\frac{d_{qt}}{d_t} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}}$ $V_2 = k_2(q_e - q_t)^2$ K_2 , ikinci derece biyosorpsiyon hız sabiti; V_2 , başlangıç adsorpsiyon hızı	Ho ve Mckay (1999)

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma, pilot ölçekli hibrit yapay sulak alan sistemlerinde ağır metal içeren evsel atıksuların arıtılması ve arıtma verimini arttırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon testleri olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Çalışmanın ilk bölümünde, sentetik olarak hazırlanan ağır metal çözeltisinden kuru biyokütle (*Phragmites australis*) ve pilot ölçekli yapay sulak alan sisteminde kullanılan dolgu malzemeleri kullanarak kesikli adsorpsiyon çalışmalarıyla ağır metal giderimi araştırılmıştır. Adsorban malzemelerin metal seçicilikleri ve giderim kinetikleri incelenerek, kullanılan adsorban türüne bağlı olarak işletilecek olan pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde hangi metalin veya metallerin hangi oranda gideriminin sağlanacağı ile ilgili ön değerlendirme yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise düşey akış prensibine göre işletilen havuzlara, yatay akış prensibine göre işletilen yapay sulak alan havuzların seri olarak bağlanmasıyla oluşturulan 4 adet kademeli arıtım sistemi oluşturulmuştur. Dolgu malzemesinin arıtım verimine etkisini değerlendirmek için üç sette farklı dolgu malzemeleri (zeolit, kaolin ve gıdya) kullanılmış ve bir set, çakıl dışında adsorban kullanılmadan kontrol seti olarak kullanılmıştır. Arıtım bitkisi olarak, bölgede hakim bitki türlerinden olan, yapay sulak alanlarda sıklıkla kullanılan ve atıksu arıtımındaki başarısı bilinen *Phragmites australis* kullanılmıştır. Çalışmada Ocak 2012-Aralık 2012 arasında, aylık olarak setlerin giriş ve çıkışında kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), toplam azot (TN), nitrit (NO₂-N), nitrat (NO₃-N), toplam fosfor (TP), amonyum (NH₄-N) ve ortofosfat (PO₄-P) konsantrasyonları ile pH, ve bazı metal iyonu konsantrasyonları (Cu⁺², Pb⁺², Zn⁺² ve Ni⁺²) ölçülmüştür.

3.1 Materyal

3.1.1 Stok ağır metal çözeltisi

Adsorpsiyon çalışmaları ve pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde kullanılmak üzere, Pb⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve Ni⁺² için sırasıyla Pb(NO₃)₂ ile çinko, bakır ve nikel

metallerinden ayrı ayrı stok ağır metal çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir stok çözeltiden belli oranlarda alınıp karışık metal çözeltileri oluşturulmuştur ve deneyler süresince kullanılmıştır.

3.1.2 Evsel atıksu

Çalışmada kullanılan evsel atıksu Samsun Büyükşehir Belediyesi kanalizasyon sisteminden alınmıştır ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Kirletici parametrelerin değerlerinin yüksek olması nedeniyle her kullanımdan önce % 50-60 oranında seyreltme yapılmıştır. Seyreltilen atıksular her bir setin bağlı bulunduğu 30 L’lik bidonlara aktarılmıştır. Atıksu depoları ve havuzlar kademeli olarak yerleştirilmiş olup suyun cazibe ile akışı sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışma süresince Samsun Büyükşehir Belediyesi kanalizasyon sisteminden alınan atıksuyun özellikleri

Parametre	Değer
BOİ (mg/L)	250
KOİ (mg/L)	530
AKM(mg/L)	280
TN(mg/L)	110
TP(mg/L)	12,6
pH	6-7

3.1.3 Sentetik atıksu çözeltisi

Çalışmada, bitkiler tarafından ağır metallerin tutulma oranları ve farklı dolgu malzemelerinin ağır metal giderimi üzerindeki etkisini belirlemek için kanalizasyon sisteminden alınıp seyreltilen atıksuya hazırlanan stok Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} ve Zn^{+2} çözeltilerinden atıksuda 4-5 mg/L ağır metal olacak şekilde ekleme yapılmıştır. Pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde arıtılacak atıksu, ağır metal içeren evsel atıksuya dönüştürülmüştür.

3.1.4 Çalışmada kullanılan bitki türü

***Phragmites australis* (Kamış):** Buğdaygiller familyasındandır. Sürünücü rizomlu ve stolonlu çok yıllık bitkilerdir. Boyları 300-350 cm'ye kadar ulaşabilir. Kökleri 75

cm'den daha derine iner. Genellikle dallı, yaprak kını birbiri üzerine biner. Rizomları yatay olarak bir yılda 100-200 cm kadar uzayabilir. Hafif tuzlu suya toleranslı olan *Phragmites*ler, *Typhalardan* daha derin köklüdür. Yetiştirme ortamında pH isteği 4.8-8.2 arasında değişir. Yaygın üretim şekli rizomla olan bu bitki 0-2000 m aralığındaki rakımlarda yaşayabilir (Stephenson ve diğ., 1980). Şekil 3.1'de doğal ortamında yetişen *Phragmites australis*'in görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.1. *Phragmites australis*

Spor oluşturarak rahatlıkla çoğalabilme özellikleriyle doğal arıtmanın en yaygın kullanılan bitkilerinden biridir. Sel baskınları ve 30 ppm'e kadar tuzluluk oranlarını da tolere edebilmektedir (Cook, 1996). *Phragmites*'ler, genelde bulunduğu su ortamında en baskın bitki türüdür, çok çabuk büyümesi ve yayılması sonucu diğer bitki türlerini gölgeler hale gelmektedir. Yüksek evapotranspirasyon hızına sahip olması dolayısıyla su seviyesinde önemli değişikliklere neden olabilmektedir (Dağlı, 2006).

3.1.5 Dolgu malzemeleri

3.1.5.1 Kaba ve ince çakıl

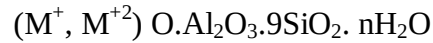
Çalışmada dolgu malzemesi olarak kaba ve ince çakıl kullanılmıştır. Kullanılan kaba çakıl 19-29 mm ve ince çakıl ise 9-19 mm boyutlarındadır. Malzemeler kum-çakıl ocağından temin edilerek çalışma ortamına getirtilmiştir. Sistemde tıkanmaları önlemek için, malzemeler havuzlara yerleştirilmeden önce yıkanmıştır. Şekil 3.2’de çalışmada kullanılan dolgu malzemeleri yer almaktadır.



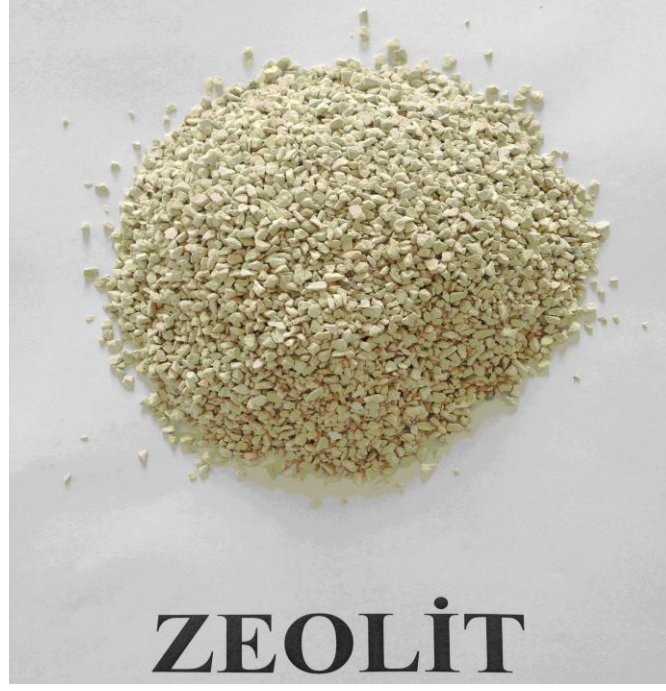
Şekil 3.2. Dolgu malzemesi olarak kullanılan kaba ve ince çakıl

3.1.5.2 Zeolit

Zeolitler kristal yapıda hidrasyona uğramış alüminyum silikatlardır. Kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi için yüksek iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır. Net bir negatif yapısal yükü vardır (Uğurlu ve Pınar, 2004). İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen;



genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur (Gülen ve diğ., 2012).



Şekil 3.3. Zeolit

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişirme, adsorbsiyon, buna bağlı moleküler elek yapısı ve silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik ve küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin birçok endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmuştur. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitler, bu özelliklerinden dolayı; kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalürji ve diğer alanlar olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Zeolit mineralleri iyon değişirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır. Bu amaçla sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sulardaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır (Gülen ve diğ., 2012).Çalışmada kullanılan zeolit (Şekil3.3) Rota Madencilikten temin edilmiş ve özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

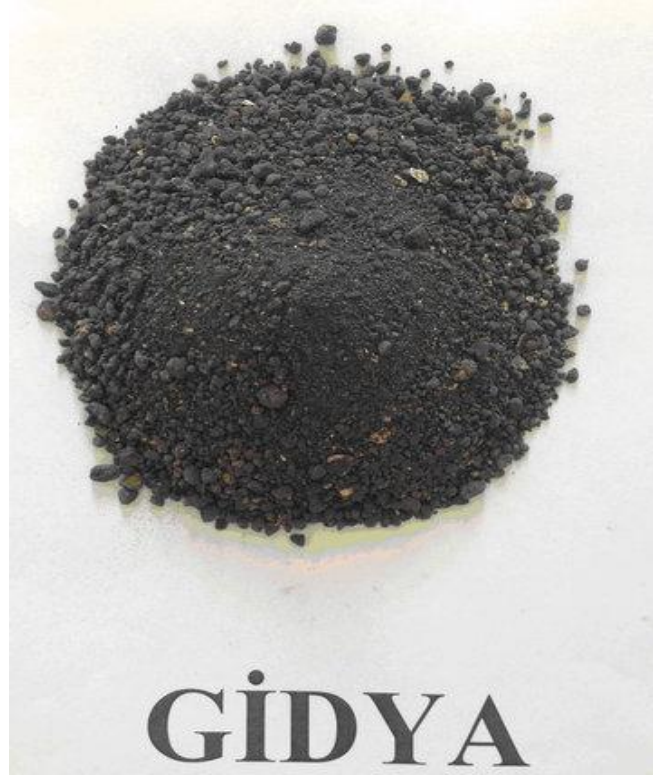
Çizelge 3.2. Zeolitin özellikleri

Özellik		Değeri
pH		7.23
EC (dS/m)		0.48
Organik madde (%)		0.81
Makroelementler (%)	N	0.119
	P	0.003
	K	0.064
Mikroelementler (ppm)	Fe	3374
	Cu	3.4
	Zn	9.5
	Mn	65.7
Ağır Metaller (ppm)	Cr	3.4
	Ni	5.5
	Pb	7.5
	Cd	0.38

3.1.5.3 Gıda

İçerinde organik madde bulunan koyu renkli ve yumuşak bir tatlı su çamur taşıdır. İçerisindeki organik maddelerin oranı değişebilmektedir. Suyu besin ve oksijence zengin olan bataklık veya göllerdeki çökeltmelerle oluşur. Havasız ortamda oluşan tortul kayalardır.

Yüksek oranda karbon ve humik asitler içeren, kömür düzeyine ulaşmamış doğal bir organik materyaldir. Linyit havzalarının üst katmanlarında bulunan ve tarımsal değeri yüksek olan doğal bir materyaldir. Türkiye’de yapılan araştırmalarda; yüksek oranda karbon ve humik asitler içermesi, kömür düzeyine ulaşmamış doğal bir organik madde olması, bitki besin elementleri içermesi, toksik element içeriğinin düşük olması, humik ve fulvik asit içeriğinin yüksek olması nedeniyle gıda'nın gübre olarak kullanım potansiyeli üzerinde durulmuştur. Bitki verimine etkisi, gübre değeri, organik madde içeriği ve humik madde içeriğinin değerlendirilmesi gibi konularda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmalar, Gıda'nın tarımsal verimi ciddi oranda etkilediğini ortaya koymuştur. Gıda, bitkilerin kök ve sürgün gelişimini artırır. Topraktaki besin elementlerinin bitki tarafından alınmasını sağlarlar. Toprağın çatlamasını ve erozyonu önler. Su tutma kapasitesini artırarak kuraklığı önler (URL - 1).



Şekil 3.4. Gidya

Gidya, güneş ışınlarını emerek toprağın çabuk ısınması ile mikroorganizma faaliyetlerini artırır. Bu nedenle toprağın zararlı ve zehirli maddelerden temizlenmesini sağlar. Topraktaki makro ve mikro elementlerin bitki kök bölgesinden uzaklaşmasını engeller. Topraktaki minerallerin birbirini etkileyerek yararsız formlara dönüşmesini azaltarak bitki besin maddelerinin alınabilirliğini artırır. Toprağa uygulanan azotun kaybolup gitmesini engelleyerek bitkiye kademeli bir şekilde verir. Topraktaki tuzu tamponlayarak kök bölgesinden uzaklaştırır. Bitkideki hormon faaliyetini etkileyen azotu, uygun bir forma dönüştürmesi sonucunda kök ve çiçeklenmeyi artırır (URL -1).

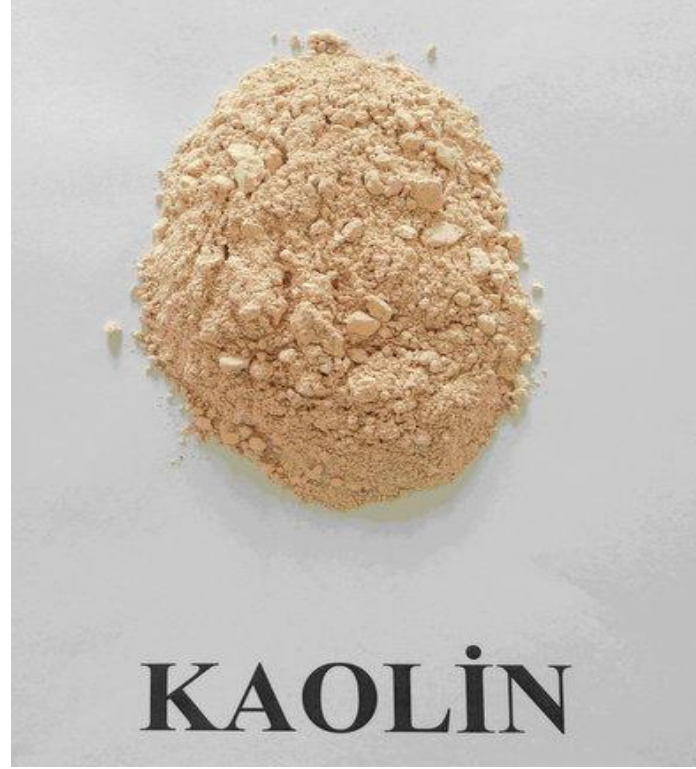
Topraktaki mikrofloranın artması nedeniyle, faydalı mikroorganizmaların artmasına yardımcı olur. Bitki hastalıklarına neden olan bakteri ve mantarları baskılayıcı faydalı mikroorganizmaların çoğalmasına zemin hazırlayarak, hastalık etmenlerini baskı altına alır (URL -1). Çalışmada kullanılan gidya'nın görüntüsü Şekil 3.4'de, özellikleri ise Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Gidyanın özellikleri

Özellik	Değeri
pH	6.71
EC (dS/m)	2.67
Nem (%)	19.30
Organik madde (%)	42.12
Kireç (%)	30.42
Humik + fulvik asit (%)	46.25
Toplam azot (%)	0.80
Suda çözünebilir K ₂ O (%)	0.136
Toplam P ₂ O ₅ (%)	0.166
Bor (ppm)	1.533
Kadmiyum (mg kg ⁻¹)	<0.5
Çinko (mg kg ⁻¹)	10.40
Mangan (mg kg ⁻¹)	49.00
Demir (%)	0.65
Kurşun (mg kg ⁻¹)	4.10
Krom (mg kg ⁻¹)	120
Nikel (mg kg ⁻¹)	20.00
Bakır (mg kg ⁻¹)	5.40
Civa (mg kg ⁻¹)	> 1

3.1.5.4 Kaolin

Kil mineralleri, 0.002 mm'den küçük çapa sahip, doğal, heterojen ince taneli koloidal parçacıklardır. Bu çap geniş yüzey alanı sağlamaktadır. Bu önemli özelliği adsorpsiyon ve iyon değişimi kapasitesini arttırmaktadır. Buna ek olarak partikül büyüklüğü ve partikül boyutu da kili minerallerinin kullanımını etkileyen en önemli özelliklerdir. Bu özelliklerinden dolayı kil mineralleri, seramik, kağıt, kauçuk, tıp, boya, deterjan, kozmetik, petrol ve çimento gibi birçok endüstride kullanılmaktadır.. Kil mineralleri, adsorpsiyon ve iyon değiştirme kapasiteleriyle, organik madde, ağır metal, renk ve birçok kirletici maddenin gideriminde kullanılmaktadır. Atıksu arıtımındaki kullanımına ek olarak katı atık depolama sahalarında ise geçirimsiz tabaka olarak yeraltı suyu kirliliğinin önlenmesi için kullanılırlar. Ayrıca kil mineralleri arıtma çamurlarının yönetiminde de kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan kaolin'in görüntüsü Şekil 3.5'de, özellikleri ise Çizelge 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Kaolin

Çizelge 3.4. Kaolin örneğinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşim	% Ağırlık
Na ₂ O	0.04
MgO	-
Al ₂ O ₃	23.21
SiO ₂	74.97
P ₂ O ₅	0.18
CaO	0.20
TiO ₂	0.69
MnO	-
K ₂ O	0.02
F ₂ O ₃	-
SO ₃	-
Yanma Kaybı	3.5
CEC (meq/100g)	14.2

3.1.6 Pilot ölçekli yapay sulak alan havuzları

Çalışmada, 60(L) x 30(W) x 40(H) cm boyutlarında 4 adet yatay akış ve 4 adet düşey akış havuzu olmak üzere 8 adet dikdörtgen havuz kullanılmıştır. Bu havuzlar plastik kasalardan oluşmaktadır. Havuzların giriş ve çıkış yapıları PVC ve plastik borulardan

oluşmaktadır. Yatay akışlı havuzların giriş boruları ile hem yatay akışlı hem de düşey akışlı havuzların çıkış borularında, 5'er cm arayla 3 mm çapında delikler açılarak su akışının homojen olması ve arıtılan suyun etkin bir şekilde toplanması sağlanmıştır. Düşey akışlı havuzlarda ise su dağıtımını yapmak üzere kullanılan giriş boruları birbirine paralel iki boru şeklinde yerleştirilmiştir. Borular üzerine 8'er cm arayla açılıp kapanabilen su çıkış noktaları oluşturulmuştur ve atıksuyun havuzlara üstten beslenmesi sağlanarak, bu havuzların düşey akış prensibine göre çalışması sağlanmıştır. Şekil 3.6'da yatay ve düşey akış havuzlarının giriş ve çıkış yapıları yer almaktadır.



Şekil 3.6. Yatay ve düşey akışlı havuzların giriş ve çıkış yapıları

3.1.7 Çalışmada kullanılan setler

Çalışmada kullanılan tüm setler, Samsun Büyükşehir Belediyesi kanalizasyon sisteminden alınan evsel atıksuya sentetik olarak hazırlanan karışık ağır metal çözeltilisinin karıştırılmasıyla oluşan atıksuyun kullanılmasıyla işletilmiştir. Her bir set düşey akış prensibine göre işletilen havuzlara yatay akış prensibine göre işletilen havuzların seri olarak bağlanmasından oluşmaktadır. Farklı dolgu malzemelerinin kullanıldığı dört adet kademeli arıtım seti oluşturulmuştur. Ortam malzemesinin atıksu arıtımına etkisini değerlendirmek üzere, kaba ve ince çakıl yanında Set 1'de zeolit, Set 2'de Gidya Set 3'de Kaolin kullanılmış, Set 4 ise kontrol seti olarak kullanılmıştır. Her bir sette kullanılan dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinlikleri Çizelge 3.5, 3.6, 3.7 ve 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.5. Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 1)

Kullanılacak malzemenin cinsi	Malzeme derinliği (cm)
Düşey Akışlı Reaktör	
Kaba çakıl (19-29 mm)	0-20
İnce çakıl (9-19 mm)	20-25
Zeolit	25-35
İnce çakıl (9-19 mm)	35-40
Yatay Akışlı Reaktör	
İnce çakıl (9-19 mm)	40

Çizelge 3.6. Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 2)

Kullanılacak malzemenin cinsi	Malzeme derinliği (cm)
Düşey Akışlı Reaktör	
Kaba çakıl (19-29 mm)	0-20
İnce çakıl (9-19 mm)	20-25
Gyjta (Gıdy)	25-35
İnce çakıl (9-19 mm)	35-40
Yatay Akışlı Reaktör	
İnce çakıl (9-19 mm)	40

Çizelge 3.7. Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 3)

Kullanılacak malzemenin cinsi	Malzeme derinliği (cm)
Düşey Akışlı Reaktör	
Kaba çakıl (19-29 mm)	0-20
İnce çakıl (9-19 mm)	20-25
Kaolin	25-35
İnce çakıl (9-19 mm)	35-40
Yatay Akışlı Reaktör	
İnce çakıl (9-19 mm)	40

Çizelge 3.8. Kullanılacak dolgu malzemeleri ve yatak içindeki derinliği (SET 4, Kontrol Reaktörü)

Kullanılacak malzemenin cinsi	Malzeme derinliği (cm)
Düşey Akışlı Reaktör	
Kaba çakıl (19-29 mm)	0-20
İnce çakıl (9-19 mm)	20-40
Yatay Akışlı Reaktör	
İnce çakıl (9-19 mm)	40

Setlerin bağlı bulunduğu 30 L'lik bidonlardan setlere günlük olarak 2-3 L atıksu beslenmiştir. Tüm setlerde sulak alan bitkisi olarak *Phragmites australis* kullanılmış olup, 3 kök/m² olacak şekilde havuzlara dikilmiştir. Araştırmada kullanılmak üzere seçilen *Phragmites australis* bitkisi doğadaki yaşam alanından sökülüştür. Sökülen bitki birleşik kök yapısına sahiptir. Köklerine zarar vermemek amacıyla toprağıyla birlikte bölgenin doğal florasından (Bafra balık gölleri, Kızılırmak Deltası) sökülün *Phragmites australis* bitkisi araştırmanın yapılacağı ortama getirilmiştir ve hemen dikilmiştir. Ortama adapte olana kadar 1 hafta süre ile can suyu verilmiş, daha sonra sisteme atık su verilmeye başlanmıştır.



Şekil 3.7. Çalışmada kullanılan setlerin genel görünümü

Setler, mevsimsel koşulların arıtım verimine etkisini değerlendirebilmek için atmosfere açık alanda kurulmuştur. Yağmur suları ile seyrelme etkisini önlemek için üzeri kapatılmıştır. Şekil 3.7’de çalışmada kullanılan setlerin genel görünümü, Şekil 3.8’de ise çalışma düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.8. Çalışma düzeneğinin şematik görünümü

3.1.8 Tasarım parametreleri

Çalışmada kullanılan tüm havuzlar aynı boyutta olup, su derinliğinin yaklaşık olarak 20 cm olması sağlanmıştır. Tüm havuzlara dolgu malzemesi yerleştirildikten sonra doldurma testi yapılarak doldurma hacmi 25 L olarak belirlenmiştir. Reaktörlerin bağlı bulunduğu 30 L’lik bidonlar ayda 2 kez doldurulmuş olup, sisteme 2-3 L/gün debi ile atıksuyun sürekli verilmesi sağlanmıştır. Pilot ölçekli sistemin tasarım kriterleri Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Pilot ölçekli sistemde uygulanan tasarım parametreleri

Tasarım Parametresi	Değer
Debi	2-3 L/gün
Uzunluk	60 cm
Genişlik	30 cm
Su derinliği	20 cm
Doldurma Hacmi	25 L
Dolgu Malzemesi	Kaba ve ince çakıl
Hidrolik Bekleme Süresi	12 gün
Hidrolik Yükleme Hızı	0,015 m ³ /m ² gün

3.2 Metot

3.2.1 Adsorpsiyon çalışmaları

Ağır metal içeren sentetik olarak hazırlanan atıksudan zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle (*Phragmites australis*) kullanarak ağır metallerin giderimi için kesikli adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan adsorbanlardan zeolit, kaolin ve gıdya doktora çalışmasının temelini oluşturan pilot ölçekli yapay sulak alan sisteminde kullanılan dolgu malzemeleridir. Kuru biyokütle olarak pilot ölçekli sistemde kullanılan arıtım bitkisi *Phragmites australis*'in kurutulmuş hali kullanılmıştır (Şekil 3.9). Bitki Mart ayında çeşitli sazlıklardan toplanmıştır ve tamamen kuru haldedir. Laboratuvar'a getirildikten sonra deiyonize su ile yıkanmıştır ve daha sonra etüvde 70 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra öğütülmüş ve 2 mm'lik elekten geçirilerek adsorpsiyon deneyleri için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 3.9. Kuru biyokütle (*Phragmites australis*)

3.2.1.1 Katı/sıvı oranının giderim verimi üzerine etkisinin değerlendirilmesi

Çalışmada katı/sıvı oranının giderim verimine etkisini değerlendirmek amacıyla adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak tüm adsorbanlardan (zeolit, kaolin, gıda ve kuru biyokütle (*Phragmites australis*) katı/sıvı oranı, 5 g, 10 g, 15 g, 20 g, 25 g ve 30 g adsorban/L atıksu olan, altı farklı oranda, 150 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında (25 ± 3) ve 1 saatlik temas süresinde 100'er mL'lik sentetik atıksu ile çalkalanmıştır. 1 saatlik temas süresinin sonunda numuneler çalkalayıcıdan alınmış ve süspansiyon iki fazı birbirinden ayırmak için filtre edilmiş ve çözeltide kalan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} analiz edilmiştir. Her bir adsorban için uygun adsorban dozu belirlenmiştir.

3.2.1.2 Konsantrasyon temas süresi ilişkisi

Bu çalışmada, farklı konsantrasyonlarda 1 mg/L, 2 mg/L, 4mg/L ve 8mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksulardan zeolit, gıda, kaolin ve kuru biyokütle (*Phragmites australis*) üzerine metal adsorpsiyonu değerlendirilmiştir. Denemeler 150 rpm karıştırma hızı ve oda sıcaklığında (25 ± 3) gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.3 pH konsantrasyon ilişkisi

Bu çalışmada, 1 mg/L, 2 mg/L ve 4 mg/L olan üç farklı konsantrasyonda ağır metal içeren atıksuların pH değerleri 1N NaOH ve 1 N H₂SO₄ ile sırasıyla 6, 7 ve 8 değerlerine ayarlanarak 100 mL'si 250 mL'lik erlenlere aktarılmıştır. Katı sıvı oranının giderim verimine etkisini değerlendirme çalışmasında belirlenen dozlarda adsorbanlar (zeolit 2 g, kaolin 2 g, gıda 3 g ve kuru biyokütle 4 g) tartılarak üzerlerine eklenmiştir. 150 rpm karıştırma hızında, oda sıcaklığında (25±3) ve 2 saatlik temas süresi ile çalkalama işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.2.2 Atıksu analizleri

Çalışmada geliştirilen düzeneklerin performansının izlenmesi için 12 ay boyunca (Ocak 2012-Aralık 2012) giriş ve çıkışta kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), askıda katı madde (AKM), toplam azot (TN), nitrit azotu (NO₂-N), nitrat azotu (NO₃-N) , toplam fosfor (TP), amonyum azotu (NH₄-N) ve ortofosfat (PO₄-P) konsantrasyonları ile pH ve bazı metal iyonu konsantrasyonları (Cu⁺², Pb⁺², Zn⁺² ve Ni⁺²) ölçülmüştür. KOİ, NO₂-N, NO₃-N, TN, TP, NH₄-N ve PO₄-P analizlerinde Merck Spektroquant test kitleri kullanılmış olup, analiz metodları EK A'da yer almaktadır. Ağır metal ölçümleri Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresiyle gerçekleştirilmiştir. Ağır metaller dışındaki analizlere Ocak 2012'de başlanmış olup, bitkilerin sisteme adapte olması ve metal toksifikasyonu oluşmaması için ağır metal içeren sentetik atıksuyun sisteme verilmesi Mart 2012'de gerçekleşmiştir. Bu nedenle ağır metal ölçümlerine Mart ayında başlanmıştır.

Bitki örneklerinde metal birikimlerini belirlemek için Ekim, Kasım ve Aralık aylarında her bir reaktörde bulunan bitkilerden (kök ve yaprak kısımları) örnekler alınmış ve yaş yakma işlemi uygulanmıştır (Kaçar ve İnal, 2010).

3.2.3 Bitki analizleri

Bitkilerin kök ve yapraklarında biriken ağır metal miktarını belirlemek için Nitrik asit ve perklorik asit ile yaş yakma işlemi uygulanmıştır. Her bir setten alınan yaprak ve kök örnekleri etüvde 70 °C'de 24 saat tutularak kurumaları sağlandıktan sonra öğütülüp 0,4 mm'lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir. Yaş yakma işlemi için, öğütülmüş bitki örneğinden 1.00 g tartılarak erlene konulmuş,

daha sonra üzerine 12 mL Nitrik Perklorik Asit karışımı ilave edilip; hafif çalkalanarak, çeker ocakta 30 dakika bekletilmiştir. Erlen su banyosunda düşük sıcaklıkta 3 saat bekletildikten sonra ısıtıcı üzerine konarak sıcaklık yavaş yavaş 150-200 °C'ye yükseltilmiştir. Yakma işlemi tamamladıktan sonra yeteri kadar soğuyan erlen içine bir miktar saf su ilave edilip 100 mL'lik balon jojelere aktarılarak kantitatif olarak 100 mL'ye tamamlanmıştır. Bu şekilde çözeltiye alınan ağır metallerin analizleri Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir (Kaçar ve İnal, 2010). Ayrıca çalışmada kullanılan bitkinin büyüme miktarını belirlemek için bitkinin yüzey üstünde bulunan kısmının uzama miktarı aylık olarak ölçülmüştür.

3.3 İstatistiksel Analiz

Tezde verileri istatistiksel açıdan inceleyebilmek için SPSS 20.0 ve Excel XP paket programları kullanılmıştır. Her setteki kirletici parametre verileri öncelikle Kolmogorov-Simirnov test ile normal dağılıma uyup uymadığı kontrol edilmiş, normal dağılıma uymayan verilerde $\log 10 x$ ve $1/(x)^{0.5}$ dönüşümü yapılmıştır. Her bir set altında bütün parametreler için giriş ve çıkış konsantrasyonları ortalamaları arasında anlamlı fark olup olmadığı, her bir set için bağımlı gruplar t-testi ile karşılaştırılmıştır. Giderim miktarları için ise setler arasında anlamlı fark olup olmadığı (**ANOVA**) ile belirlenmiş ve bu farkın hangi setten kaynaklandığı **Tukey HSD** testi ile tespit edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk bölümünde, sentetik olarak hazırlanan karışık ağır metal çözeltisinde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması amaçlanmıştır. pH, adsorban dozu, temas süresi gibi değişkenlerin adsorpsiyona etkisi değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalar kesikli olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde, düşey ve yatay yüzeyaltı akışlı sistemlerin bir araya getirilmesinden oluşan dört adet hibrit yapay sulak alan örneğiyle, ağır metal karıştırılmış evsel atıksuda bulunan kirletici parametrelerin değişimleri 1 yıl boyunca izlenmiştir. Ortam malzemesinin arıtım verimine etkisini incelemek için zeolit, kaolin ve gıdya gibi düşük maliyetli, kolay temin edilebilen doğal adsorbanlar kullanılmıştır. Yüksek iyon değiştirme kapasiteleri ile yapay sulak alanların arıtım performansını arttırmaları amaçlanmıştır. Sadece bitkinin, arıtım verimine etkisini değerlendirmek için adsorban kullanılmayan bir set, kontrol seti olarak kullanılmıştır.

Çalışmada, Ocak 2012-Aralık 2012 arasında aylık olarak her bir setin giriş ve çıkışında pH, KOİ, AKM, TP, PO_4-P , TN, NH_4-N , NO_3-N ve NO_2-N değişimleri ve Mart 2012-Aralık 2012 arasında aylık olarak her bir setin giriş ve çıkışında Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} değişimleri izlenmiştir. Ayrıca, çalışmanın son üç ayında her bir havuzda yer alan *Phragmites australis* bitkisinin kök ve yaprak kısımlarında Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} birikimleri değerlendirilmiştir.

4.1 Adsorpsiyon Çalışmaları

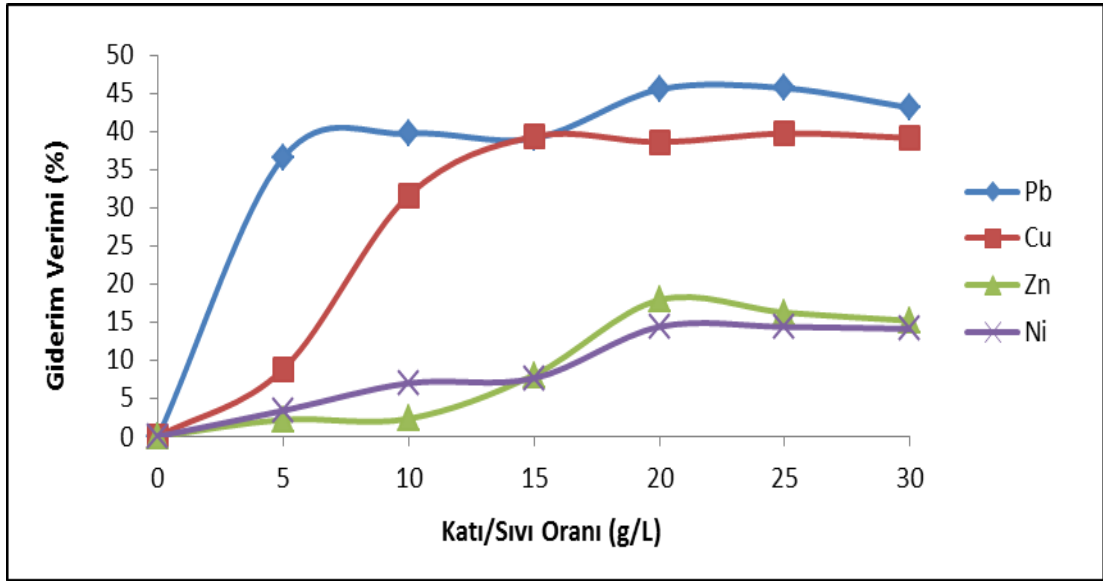
Bu çalışmanın amacı, sentetik olarak hazırlanan karışık ağır metal çözeltisinde bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle kullanarak adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasıdır. Deneysel çalışmalar kesikli olarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Katı/sıvı oranının giderim verimi üzerine etkisinin değerlendirilmesi

Çalışmada katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi değerlendirilmiştir. Bu amaçla katı/sıvı oranı 5 g/L-30 g/L arasında değişen altı farklı oranda, dört farklı adsorban kullanarak 1 saatlik temas süresi ve 150 rpm karıştırma hızında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar zeolit için Çizelge 4.1’de ve Şekil 4.1’de, kaolin için Çizelge 4.2’de ve Şekil 4.2’de, gıda için Çizelge 4.3’de ve Şekil 4.3’de ve kuru biyokütle için Çizelge 4.4’de ve Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Zeolit için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi

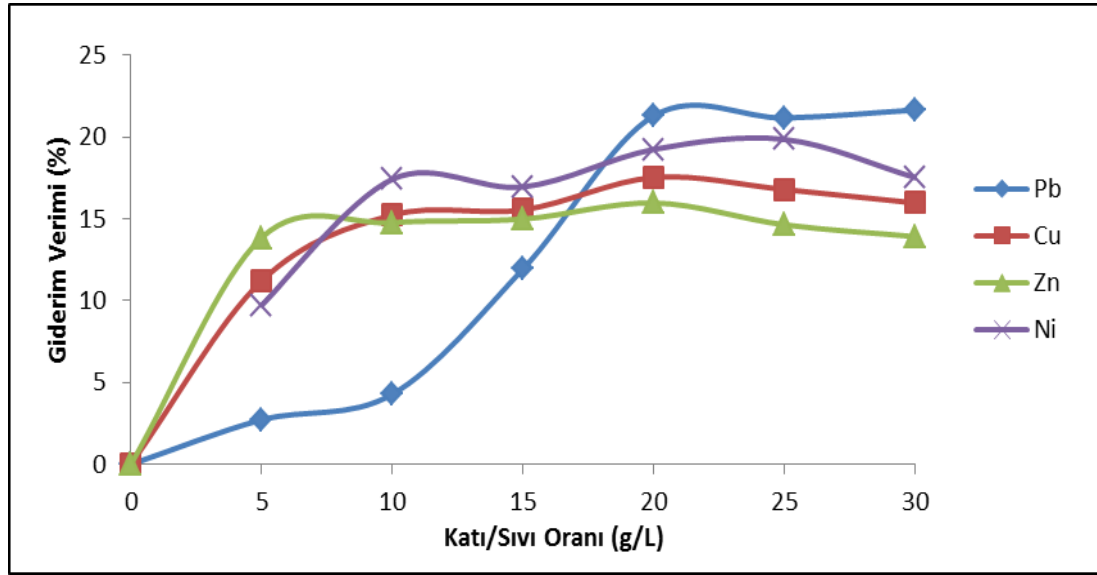
Katı/Sıvı	Pb ⁺²		Cu ⁺²		Zn ⁺²		Ni ⁺²	
Oran								
(g/L)	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
Başlangıç	5.0	-	5.0	-	5.0	-	5.0	-
5	3.169	36.62	4.558	8.84	4.891	2.18	4.831	3.38
10	3.014	39.72	3.419	31.62	4.884	2.32	4.651	6.98
15	3.046	39.08	3.033	39.34	4.597	8.06	4.619	7.62
20	2.874	45.52	3.605	38.61	4.105	17.9	4.281	14.38
25	3.116	45.68	3.700	39.74	4.688	16.24	4.782	14.36
30	3.245	43.11	3.891	39.15	4.741	15.18	4.795	14.10



Şekil 4.1. Zeolit/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat)

Çizelge 4.2. Kaolin için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi

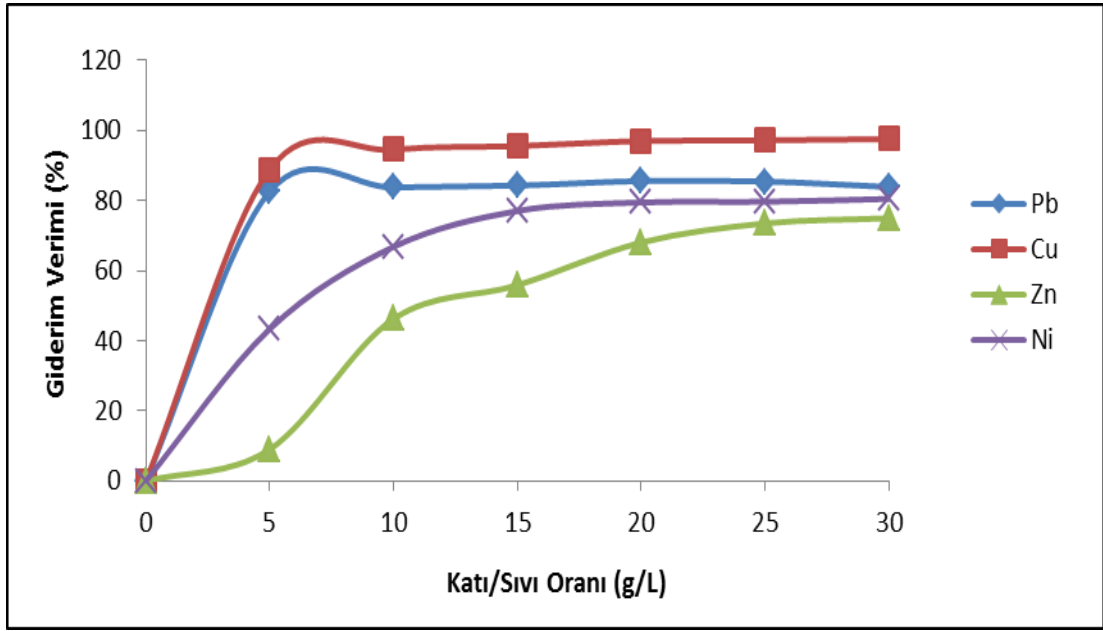
Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Pb ⁺²		Cu ⁺²		Zn ⁺²		Ni ⁺²	
	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
Başlangıç	5.0	-	5.0	-	5.0	-	5.0	-
5	4.864	2.72	4.439	11.22	4.307	13.86	4.514	9.72
10	4.571	4.29	4.238	15.24	4.261	14.78	4.128	17.44
15	4.402	11.96	4.222	15.56	4.250	15.00	4.152	16.96
20	3.934	21.32	4.123	17.54	4.201	15.98	4.037	19.26
25	4.296	21.18	4.160	16.80	4.268	14.64	4.007	19.86
30	4.532	21.67	4.201	15.98	4.304	13.92	4.124	17.52



Şekil 4.2. Kaolin/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat)

Çizelge 4.3. Gıda için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi

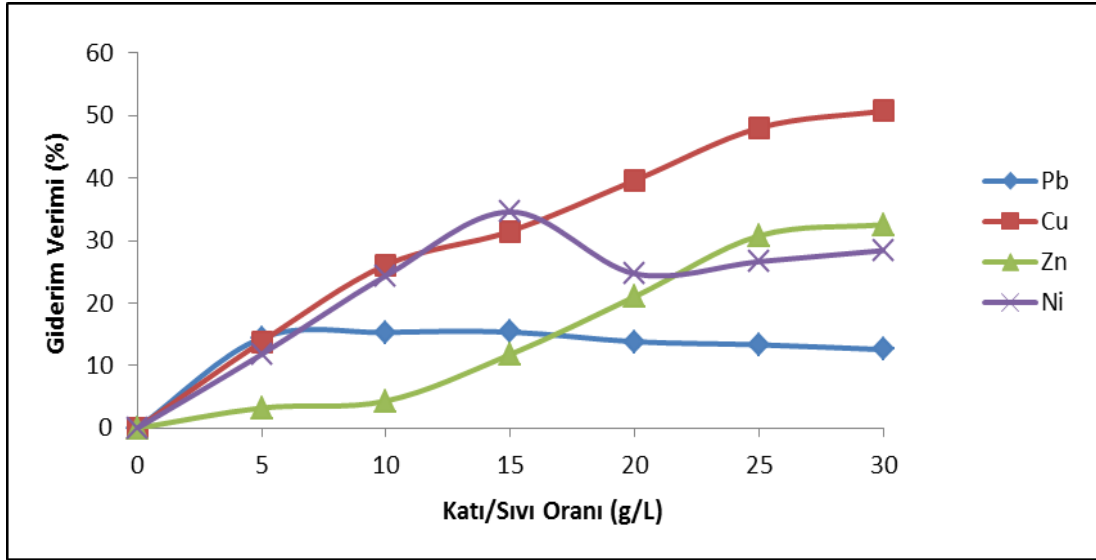
Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Pb ⁺²		Cu ⁺²		Zn ⁺²		Ni ⁺²	
	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
Başlangıç	5.0	-	5.0	-	5.0	-	5.0	-
5	0.870	82.60	0.556	88.88	4.548	9.04	2.832	43.36
10	0.810	83.80	0.272	94.56	2.686	46.28	1.658	66.84
15	0.784	84.32	0.221	95.58	2.205	55.90	1.147	77.06
20	0.719	85.62	0.149	97.02	1.597	68.06	1.025	79.50
25	0.727	85.46	0.138	97.24	1.323	73.54	1.015	79.70
30	0.804	83.92	0.121	97.58	1.251	74.98	0.974	80.52



Şekil 4.3. Gıda/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat)

Çizelge 4.4. Kuru biyokütke için katı/sıvı oranının giderim verimine etkisi

Katı/Sıvı Oranı (g/L)	Pb ⁺²		Cu ⁺²		Zn ⁺²		Ni ⁺²	
	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
Başlangıç	5.0	-	5.0	-	5.0	-	5.0	-
5	4.278	14.44	4.308	13.84	4.838	3.24	4.409	11.82
10	4.233	15.34	3.693	26.14	4.782	4.36	3.780	24.40
15	4.231	15.38	3.424	31.52	4.409	11.82	3.269	34.62
20	4.308	13.84	3.017	39.66	3.947	21.06	3.764	24.72
25	4.333	13.34	2.597	48.06	3.460	30.80	3.667	26.66
30	4.371	12.58	2.461	50.78	3.371	32.58	3.578	28.44



Şekil 4.4. Kuru biyokütle/sentetik atıksu oranının giderim verimine etkisi (Co: 5 mg/L, r: 150 rpm, t: 1 saat)

Doz belirleme çalışmasından elde edilen sonuçlar incelendiğinde, tüm adsorbanlar için adsorban dozu arttığında giderim veriminin de arttığı gözlenmiştir. Zeolit ile yapılan doz belirleme çalışmasında, Pb^{+2} için 15 g/L, Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için ise 20 g/L katı/sıvı oranında optimum verim gözlenmiştir. Kaolin ile yapılan doz belirleme çalışmasında Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} için 20 g/L, Ni^{+2} için ise 25 g/L katı/sıvı oranında optimum verim gözlenmiştir. Gıdya ile gerçekleştirilen doz belirleme çalışmalarında Pb^{+2} için 20 g/L, Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için ise 30 g/L katı/sıvı oranında optimum verim gözlenmiştir. Kuru biyokütle (*Phragmites australis*) ile gerçekleştirilen doz belirleme çalışmalarında ise Zn^{+2} ve Ni^{+2} için 15 g/L, Pb^{+2} için 25 g/L ve Cu^{+2} için 30 g/L katı sıvı oranında optimum giderim sağlanmıştır. Doz belirleme çalışmasından elde edilen sonuçlara göre zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle ile gerçekleştirilen çalışmalarda kullanılacak dozlar sırasıyla 20 g/L, 20 g/L, 30 g/L ve 30 g/L olarak belirlenmiştir. Kuru biyokütle ile yapılan doz belirleme çalışmasında, Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için daha düşük katı/sıvı oranında optimum verim elde etmesine rağmen kuru biyokütlenin maliyetli bir adsorban olmaması nedeniyle Cu^{+2} 'nin optimum gideriminin sağlandığı 30 g/L'lik katı sıvı oranı tercih edilmiştir.

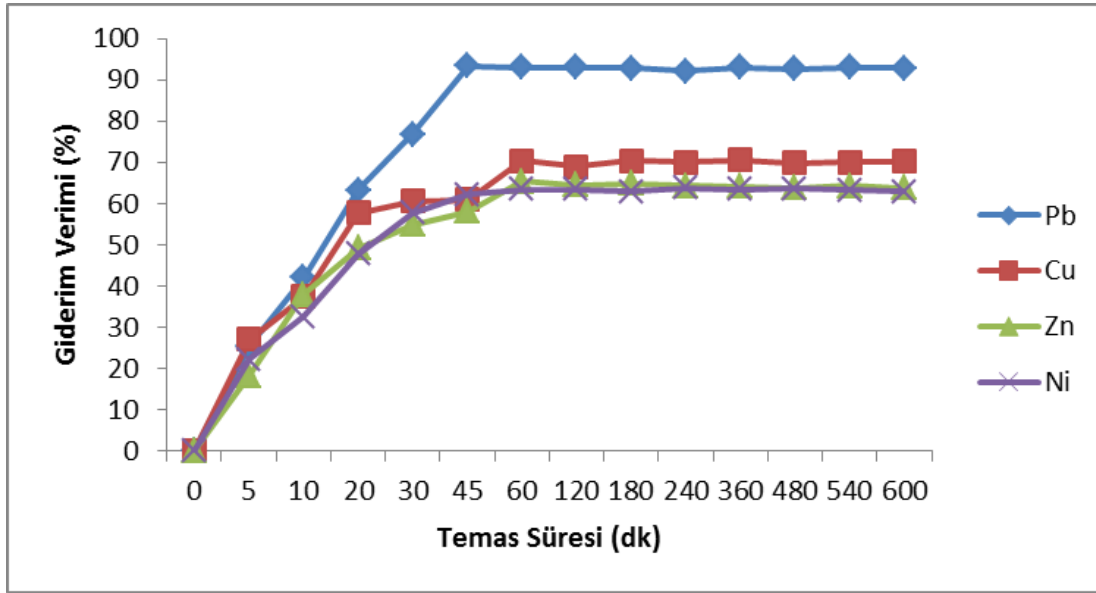
4.1.2 Temas süresinin giderim verimine etkisinin incelenmesi

Bu çalışmada, adsorban olarak zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle kullanarak sentetik atıksuda bulunan ağır metallerin giderimine temas süresinin etkisi

değerlendirilmiştir. Bu amaçla 2 mg/L konsantrasyonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren standart çözeltilerden eşit miktarda alınarak, 100 mL'lik karışık metal çözeltisi oluşturulmuştur. 100 mL'lik çözelti 10 saat boyunca çalkalanma işlemine tabi tutulmuş ve belli sürelerde numuneler alınarak çözeltide kalan ağır metal konsantrasyonları ölçülmüştür. Bu çalışma ile ilgili sonuçlar, temas süresine karşı çözeltide kalan metal konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%) olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar zeolit için Çizelge 4.5'de ve Şekil 4.5'de, kaolin için Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.6'da, gıdya için, Çizelge 4.7'de ve Şekil 4.7'de ve kuru biyokütle için, Çizelge 4.8'de ve Şekil 4.8'de yer almaktadır.

Çizelge 4.5. Zeolitın ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Adsorban		Zeolit						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	2.0	-	2.0	-	2.0	-	2.0	-
5	1.490	25.50	1.458	27.10	1.633	18.35	1.554	22.30
10	1.160	42.00	1.252	37.40	1.240	38.00	1.348	32.60
20	0.736	63.20	0.845	57.75	1.016	49.20	1.044	47.80
30	0.463	76.85	0.788	60.60	0.904	54.80	0.846	57.70
45	0.134	93.30	0.780	61.00	0.840	58.00	0.758	62.10
60	0.146	93.00	0.592	70.40	0.693	65.35	0.732	63.40
120	0.139	93.05	0.620	69.00	0.709	64.55	0.733	63.35
180	0.142	92.90	0.594	70.30	0.704	64.80	0.741	62.95
240	0.156	92.20	0.598	70.10	0.713	64.35	0.724	63.80
360	0.140	93.00	0.590	70.50	0.718	64.10	0.730	63.50
480	0.148	92.60	0.603	69.85	0.726	63.70	0.727	63.65
540	0.139	93.05	0.598	70.10	0.715	64.25	0.734	63.30
600	0.143	92.85	0.596	70.20	0.724	63.80	0.744	62.80

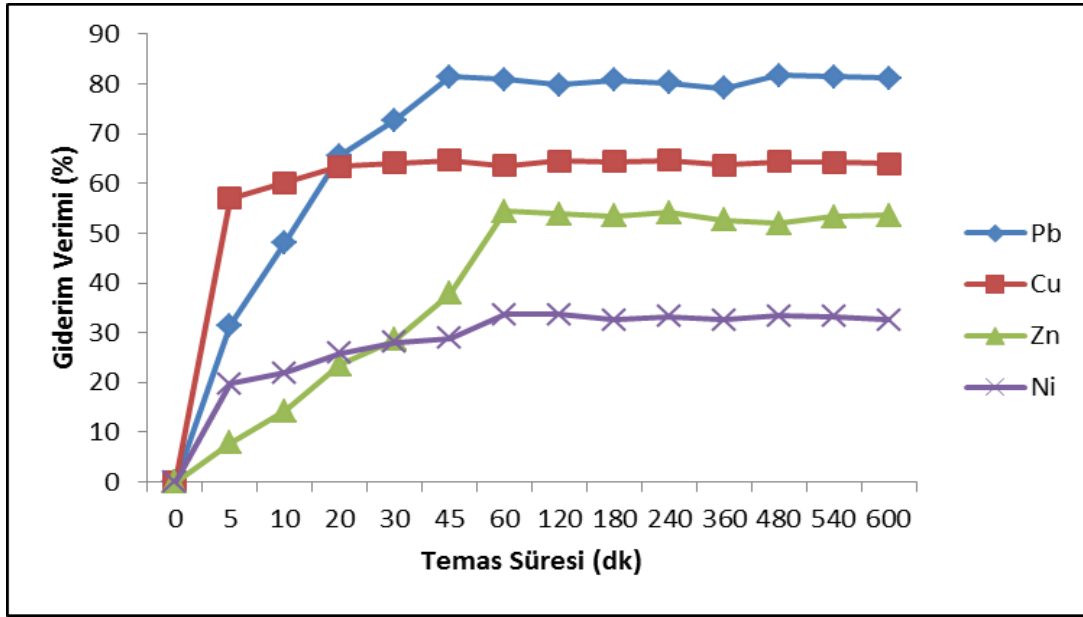


Şekil 4.5. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Zeolit, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.5’den de görüleceği üzere zeolit ile gerçekleştirilen çalışma sonuçlarına göre Pb^{+2} için ilk 30 dakikada % 76 giderim sağlanmıştır. 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmış ve giderim veriminin ise % 93 seviyelerinde olduğu görülmüştür. Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşmıştır ve sırasıyla; % 70, % 65 ve % 63 seviyesinde giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.6. Kaolinin ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Adsorban		Kaolin						
Temas Süresi (dk)	Pb⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	2	-	2	-	2	-	2	-
5	1.371	31.45	0.860	57.00	1.842	7.90	1.606	19.70
10	1.038	48.07	0.798	60.10	1.714	14.30	1.562	21.90
20	0.689	65.55	0.733	63.35	1.530	23.50	1.482	25.90
30	0.546	72.70	0.719	64.05	1.428	28.60	1.438	28.10
45	0.371	81.45	0.706	64.70	1.243	37.85	1.421	28.95
60	0.382	80.90	0.728	63.60	0.913	54.35	1.326	33.70
120	0.404	79.80	0.711	64.45	0.923	53.85	1.328	33.60
180	0.386	80.70	0.713	64.35	0.930	53.50	1.349	32.55
240	0.396	80.20	0.708	64.60	0.918	54.10	1.336	33.20
360	0.418	79.10	0.725	63.75	0.946	52.70	1.348	32.60
480	0.365	81.75	0.712	64.40	0.960	52.00	1.331	33.45
540	0.371	81.45	0.715	64.25	0.934	53.30	1.334	33.30
600	0.378	81.10	0.721	63.95	0.929	53.55	1.348	32.60

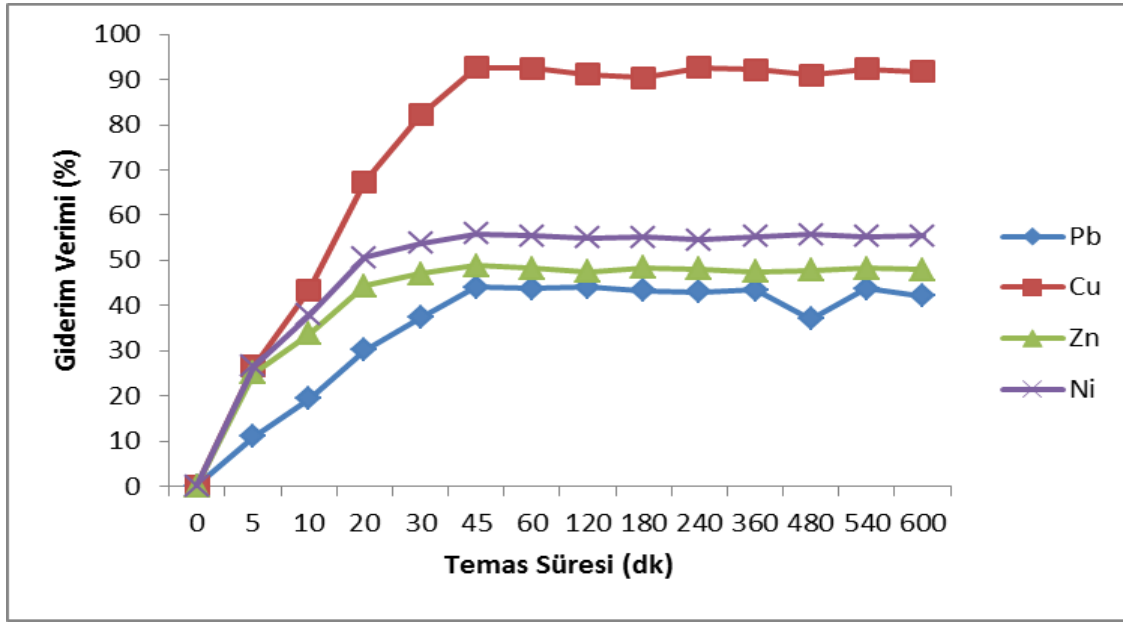


Şekil 4.6. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Kaolin, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)

Kaolin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon temas süresi çalışması sonuçlarına göre Pb^{+2} ve Cu^{+2} için sırasıyla % 81 ve % 65'lik verimle 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Zn^{+2} ve Ni^{+2} için ise 60. dakikanın sonunda maksimum adsorplama kapasitesine ulaşılmıştır. Zn^{+2} için yaklaşık % 54 ve Ni^{+2} için yaklaşık % 34 giderim verimi elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Gidyanın ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Adsorban		Gidya						
Temas Süresi (dk)	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	2	-	2	-	2	-	2	-
5	1.781	10.95	1.469	26.55	1.499	25.05	1.469	26.55
10	1.612	19.40	1.130	43.50	1.327	33.65	1.241	37.95
20	1.397	30.15	0.653	67.35	1.114	44.30	0.987	50.65
30	1.255	37.25	0.357	82.15	1.058	47.10	0.926	53.70
45	1.119	44.05	0.146	92.70	1.025	48.75	0.883	55.85
60	1.125	43.75	0.149	92.55	1.036	48.20	0.892	55.40
120	1.120	44.00	0.176	91.20	1.049	47.55	0.902	54.90
180	1.134	43.30	0.193	90.35	1.034	48.30	0.897	55.15
240	1.140	43.00	0.147	92.65	1.038	48.10	0.910	54.50
360	1.132	43.40	0.156	92.20	1.051	47.45	0.894	55.30
480	1.261	36.95	0.180	91.00	1.044	47.80	0.887	55.65
540	1.124	43.80	0.154	92.30	1.035	48.25	0.896	55.20
600	1.157	42.15	0.166	91.70	1.041	47.95	0.891	55.45

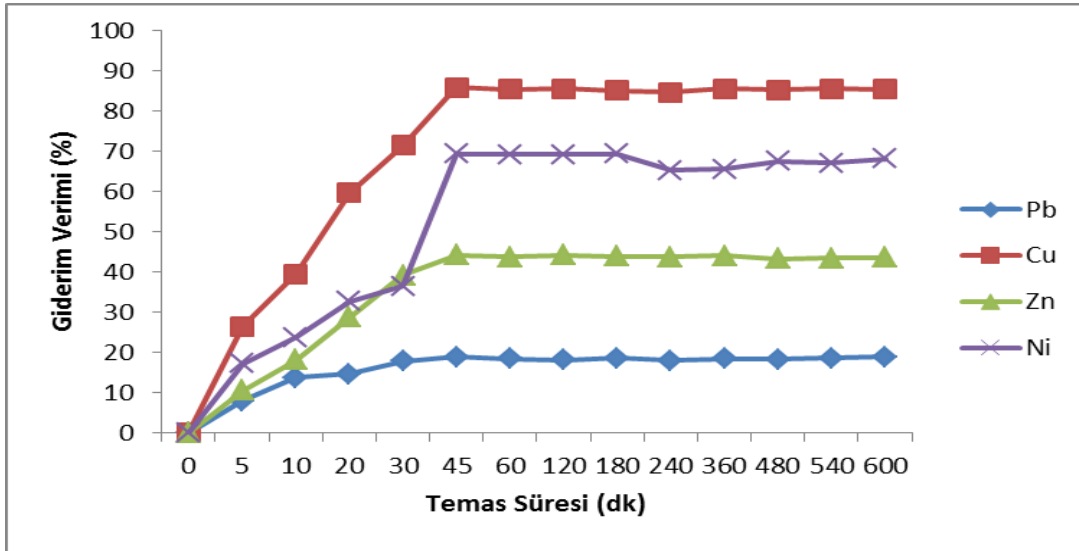


Şekil 4.7. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Gıdya, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)

Gıdya ile gerçekleştirilen temas süresi-adsorpsiyon çalışması sonuçlarına göre maksimum adsorplanma kapasitesine, tüm metaller için 45. dakika sonunda ulaşılmıştır. Denge süresinin sonunda adsorpsiyonda önemli değişiklik gözlenmemiş ve adsorpsiyon sabitlenmiştir. Denge süresi sonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için elde edilen giderim değerleri sırasıyla % 44, % 93, % 49 ve % 56'dır.

Çizelge 4.8. Kuru biyokütlenin ağır metal adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi

Adsorban		Kuru Biyokütle						
Temas Süresi (dk)	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	2	-	2	-	2	-	2	-
5	1.841	7.95	1.469	26.55	1.789	10.55	1.665	17.23
10	1.724	13.80	1.209	39.55	1.638	18.10	1.525	23.75
20	1.708	14.60	0.806	59.70	1.425	28.75	1.346	32.70
30	1.642	17.90	0.568	71.60	1.216	39.20	1.271	36.45
45	1.621	18.95	0.282	85.90	1.114	44.30	0.613	69.35
60	1.632	18.40	0.291	85.45	1.125	43.75	0.615	69.25
120	1.637	18.15	0.287	85.65	1.115	44.25	0.615	69.25
180	1.628	18.60	0.298	85.10	1.120	44.00	0.613	69.35
240	1.641	17.95	0.305	84.75	1.124	43.80	0.693	65.35
360	1.630	18.50	0.286	85.70	1.119	44.05	0.688	65.60
480	1.635	18.25	0.293	85.35	1.134	43.30	0.674	67.65
540	1.629	18.55	0.286	85.70	1.130	43.50	0,658	67.10
600	1.623	18.85	0.291	85.45	1.128	43.60	0,635	68.25



Şekil 4.8. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi (Adsorban: Kuru biyokütle, Co: 2 mg/L, r: 150 rpm)

Sulak alanlardan ağır metal gideriminde etkisi bilinen *Phragmites australis*'in hasat edildikten sonra atık yönetimine alternatif sunmak ve adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için yapılan bu çalışmada bitkinin yaprak ve gövde kısımları kurutulmuş ve öğütülerek adsorpsiyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8'de yer alan temas süresi-adsorpsiyon çalışması sonuçlarına göre 45. dakikanın sonunda tüm metaller için adsorpsiyon dengesine ulaşılmıştır. Denge süresi sonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için elde edilen giderim değerleri sırasıyla; % 19, % 86, % 44 ve % 69'dur.

4.1.3 Kinetik çalışmalar

Bu çalışmada, farklı başlangıç metal konsantrasyonlarında kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel veriler, yalancı Bbirinci derece reaksiyon kinetiği modeli, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli ve elovich modeli olmak üzere üç farklı kinetik modeline göre test edilmiştir.

4.1.3.1 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisinin incelenmesi ve reaksiyon kinetiğinin belirlenmesi

Zeolit ile yapılan çalışma

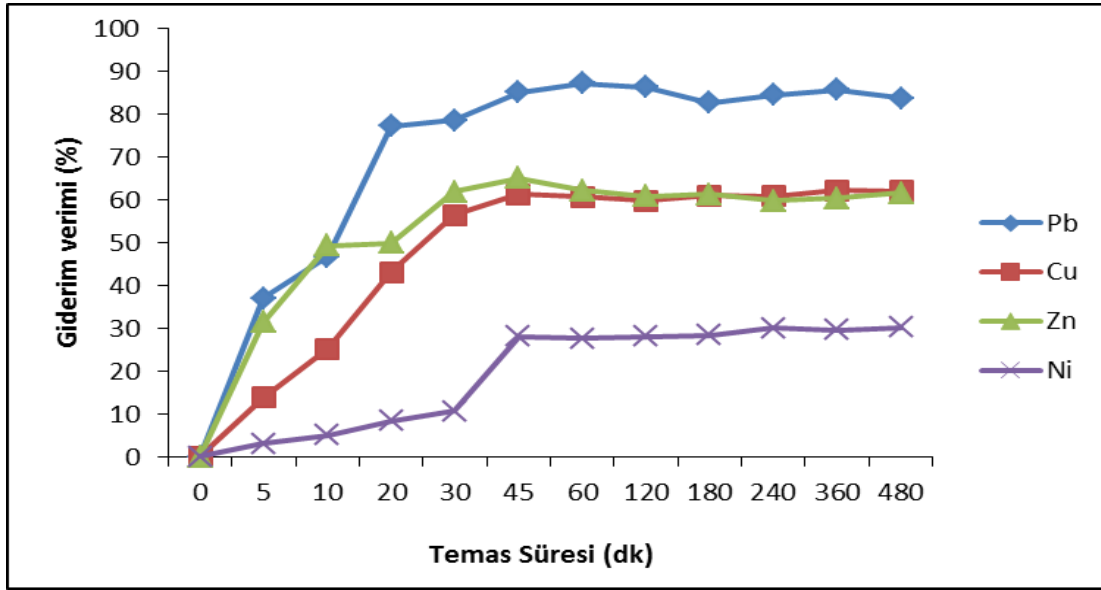
Bu çalışmada, 1 mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında karışık ağır metal içeren sentetik atıksuda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının zeolit

üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 150 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

1 mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda zeolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9'da yer almaktadır.

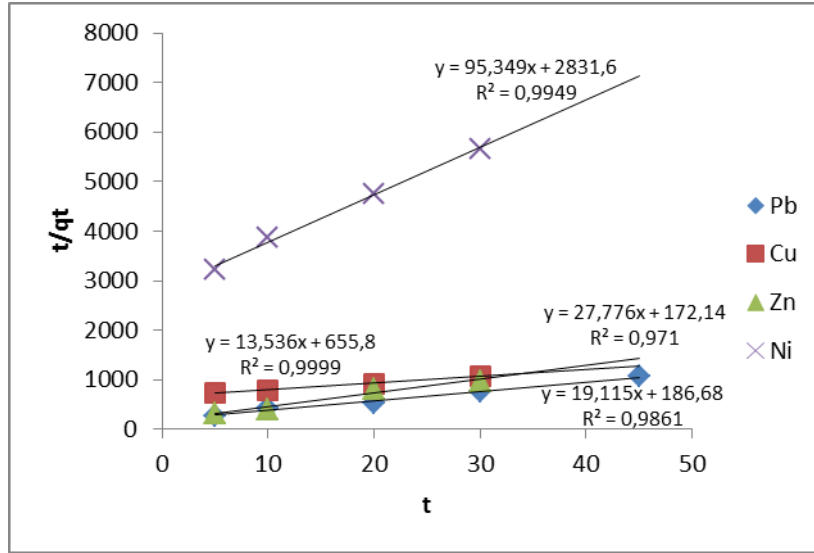
Çizelge 4.9. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban			Zeolit					
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	1.00	-	1.00	-	1.00	-	1.00	-
5	0.630	37.00	0.861	13.90	0.685	31.50	0.969	3.10
10	0.532	46.80	0.748	25.20	0.506	49.40	0.948	5.16
20	0.228	77.20	0.568	43.20	0.50	50.00	0.916	8.40
30	0.214	78.60	0.435	56.50	0.381	61.90	0.894	10.60
45	0.149	85.10	0.386	61.40	0.349	65.10	0.719	28.10
60	0.128	87.20	0.393	60.70	0.378	62.20	0.723	27.70
120	0.137	86.30	0.402	59.80	0.391	60.90	0.719	28.10
180	0.173	82.70	0.390	61.00	0.386	61.40	0.716	28.40
240	0.154	84.60	0.392	60.80	0.402	59.80	0.691	30.10
360	0.143	85.70	0.378	62.20	0.396	60.40	0.704	29.60
480	0.162	83.80	0.379	62.10	0.383	61.70	0.698	30.20



Şekil 4.9. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9'dan görüleceği üzere Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} giderimi için 45. dakikada dengeye ulaşılmıştır ve sırasıyla % 61, % 65 ve % 28 giderim verimi elde edilmiştir. Pb^{+2} için ise ilk 45 dakikada % 85 giderim sağlanmış, denge süresinin sonunda da giderim verimi % 87 değerine ulaşmıştır.



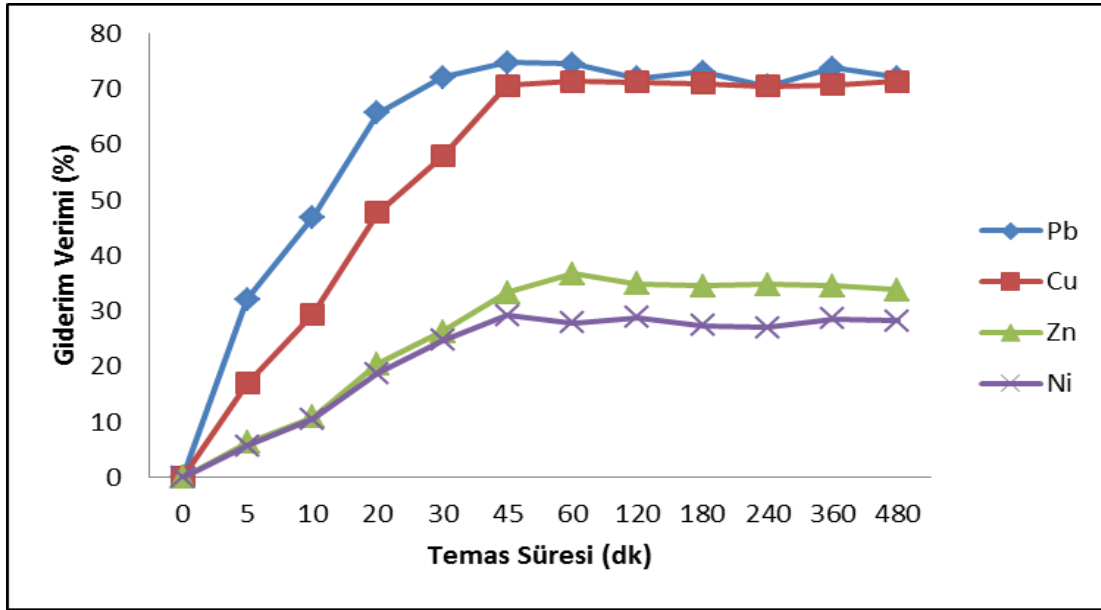
Şekil 4.10. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu:1 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Çizelge 4.9'da verilen sentetik atıksuyun zeolit ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen verilerin, yalancı birinci derece reaksiyon kinetik modeli, yalancı ikinci derece

reaksiyon kinetik modeli ve Elovich Modeline uygunluğu incelenmiş olup, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine daha iyi uyum sağladığı bulunmuştur. şekil 4.10'dan da görüleceği üzere R^2 değerleri, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla 0.986, 0.999, 0.971 ve 0.994'd r.

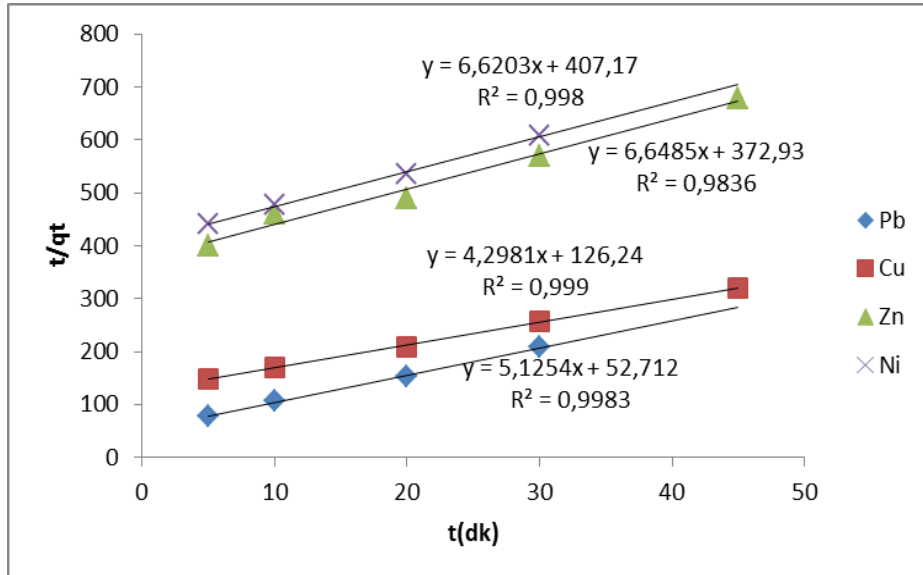
Çizelge 4.10. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban			Zeolit					
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	4.0	-	4.0	-	4.0	-	4.0	-
5	2.718	32.05	3.324	16.90	3.750	6.25	3.774	5.65
10	2.126	46.85	2.824	29.40	3.566	10.85	3.580	10.50
20	1.373	65.68	2.092	47.70	3.184	20.40	3.252	18.70
30	1.116	72.10	1.680	58.00	2.948	26.30	3.014	24.65
45	1.007	74.83	1.173	70.68	2.671	33.32	2.830	29.25
60	1.019	74.53	1.142	71.45	2.532	36.70	2.883	27.92
120	1.118	72.05	1.148	71.30	2.604	34.90	2.846	28.85
180	1.074	73.15	1.156	71.10	2.621	34.48	2.904	27.40
240	1.176	70.60	1.176	70.60	2.607	34.83	2.927	27.00
360	1.048	73.80	1.170	70.75	2.619	34.53	2.856	28.60
480	1.116	72.10	1.143	71.43	2.647	33.83	2.870	28.25



Şekil 4.11. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.11'den görüleceği üzere Pb^{+2} ve Ni^{+2} giderimi için 45. dakikada dengeye ulaşılmıştır ve sırasıyla % 75 ve % 29 giderim verimi elde edilmiştir. Cu^{+2} ve Zn^{+2} için ise 60. dakikada sırasıyla yaklaşık % 72 ve % 37 verimle dengeye ulaşılmıştır. Şekil 4.12'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



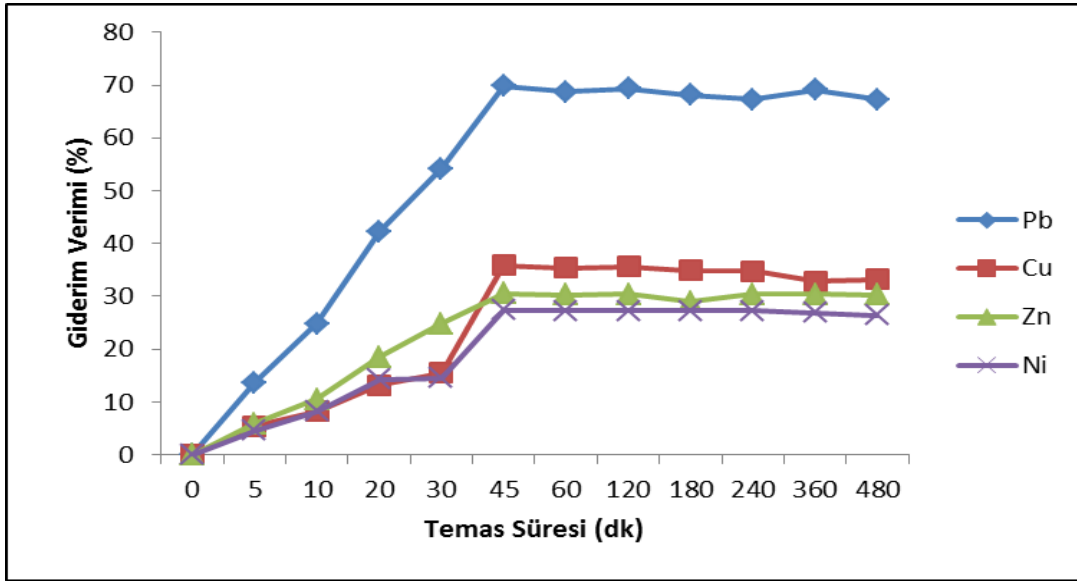
Şekil 4.12. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7 Sıcaklık: 25 °C)

Deneyssel olarak elde edilen sonuçların lineer olarak çözümlenip, yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile elovich modeline uygulanması sonucu elde edilen kinetik değerleri incelendiğinde R^2 değerleri, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğinde 1'e daha yakın çıktığından bu kinetik modeline daha iyi uyum sağlamıştır.

4 mg/L ağır metal içeren sentetik atıksuyun zeolit ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde Pb^{+2} için $R^2=0.998$, Cu^{+2} için $R^2=0.999$, Zn^{+2} için $R^2=0.984$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.998$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

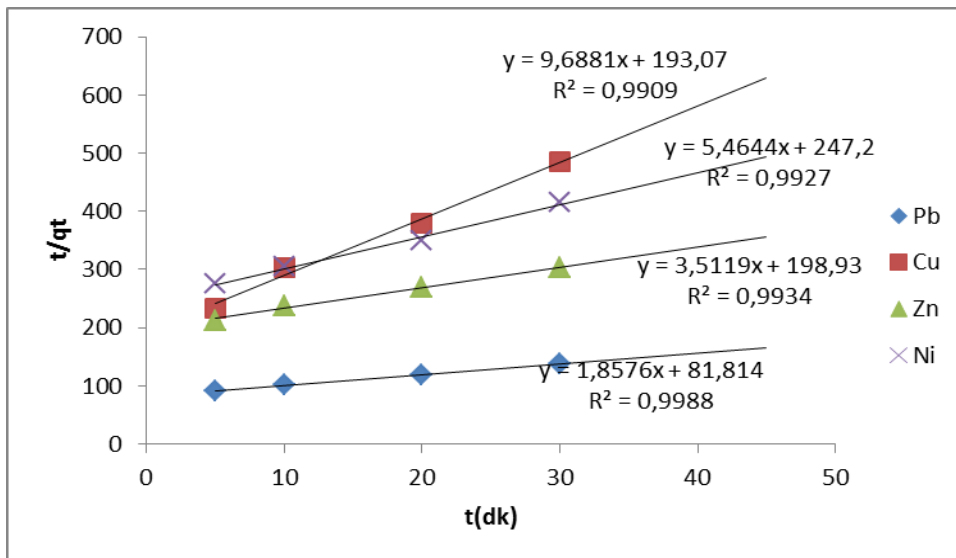
Çizelge 4.11. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun zeolit üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban			Zeolit					
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	8	-	8	-	8	-	8	-
5	6.902	13.72	7.571	5.36	7.532	5.85	7.638	4.52
10	6.013	24.84	7.342	8.23	7.162	10.48	7.346	8.17
20	4.620	42.25	6.948	13.15	6.518	18.52	6.854	14.33
30	3.661	54.24	6.764	15.45	6.018	24.78	6.554	14.46
45	2.416	69.80	5.131	35.86	5.561	30.49	5.812	27.35
60	2.498	68.78	5.168	35.40	5.573	30.34	5.818	27.28
120	2.451	69.36	5.148	35.65	5.570	30.38	5.820	27.25
180	2.553	68.09	5.210	34.87	5.680	29	5.822	27.23
240	2.619	67.26	5.219	34.76	5.569	30.39	5.815	27.31
360	2.474	69.08	5.374	32.83	5.567	30.41	5.854	26.83
480	2.618	67.28	5.340	33.25	5.578	30.28	5.891	26.36



Şekil 4.13. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Zeolit, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

8 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen zamana bağlı adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre Çizelge 4.11 ve Şekil 4.13'den görüleceği üzere 45. dakikada tüm metaller için dengeye ulaşılmış ve Pb^{+2} için yaklaşık %70, Cu^{+2} için yaklaşık % 36, Zn^{+2} için % 30 ve Ni^{+2} için % 27' ler seviyesinde giderim verimi elde edilmiştir. Şekil 4.14'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.14. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin Zeolite adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

8 mg/L ağır metal içeren sentetik atıksuyun zeolit ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde Pb^{+2} için $R^2=0.999$, Cu^{+2} için $R^2=0.991$, Zn^{+2} için $R^2=0.993$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.993$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiğine uygunluk gösterdiği tespit edilmiştir.

Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin zeolit üzerine adsorpsiyonu tüm başlangıç konsantrasyonlarında ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve maksimum 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Bu sürenin sonunda, adsorpsiyonda hızlı bir artış gözlenmemiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artışı, genel olarak metallerin zeolit üzerine adsorpsiyonunun azalmasına neden olmuştur. 1mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonları için denge süresi sonunda Pb^{+2} 'nin sentetik atıksudan giderilme oranları %87.20>74.83>69.83'dır. Bu oranlar Cu^{+2} için 61.40>71.45>35.86, Zn^{+2} için 65.10>36.70>30.49 ve Ni^{+2} için ise 28.10>29.25>27.35'dir.

Adsorpsiyon prosesi tüm başlangıç metal konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece reaksiyon modeline uyum sağlamıştır. Ancak reaksiyon hız sabiti büyük ölçüde başlangıç metal konsantrasyonuna göre farklılık göstermiştir. Çizelge 4.12'de yalancı birinci derece reaksiyon kinetiği modeli, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli, ve elovich modeline ait kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları yer almaktadır. Çizelge 4.12'den de görüleceği gibikorelasyon katsayıları tüm kinetik modellerde birbirine yakınlık göstermiştir. Ancak tüm metaller için yalancı ikinci derece kinetik modelinde R^2 değeri 1'e daha yakındır.

Çizelge 4.12. Zeolit ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Konsantrasyon	Metaller	Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Modeli			Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			Elovich Denklemi		
1 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.0362	0.0778	0.960	0.0523	1.9570	0.986	0.0131	84.0336	0.939
	Cu ⁺²	0.0423	0.0891	0.966	0.0738	0.2790	0.999	0.0361	84.0336	0.981
	Zn ⁺²	0.0242	0.0829	0.868	0.0360	4.4818	0.971	0.0179	144.927	0.885
	Ni ⁺²	0.0142	0.0133	0.995	0.0105	3.2107	0.994	0.0054	476.190	0.985
4 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.1629	0.1140	0.995	0.1951	0.4983	0.998	0.0654	21.7864	0.994
	Cu ⁺²	0.2958	0.1110	0.881	0.2326	0.1463	0.999	0.1337	20.4498	0.991
	Zn ⁺²	0.0884	0.0534	0.981	0.1504	0.1185	0.984	0.0872	40.3220	0.975
	Ni ⁺²	0.0622	0.0541	0.998	0.1510	0.1076	0.998	0.0404	61.3496	0.931
8 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.2977	0.0516	0.997	0.5383	0.0421	0.999	0.2692	11.0253	0.984
	Cu ⁺²	0.1299	0.0163	0.980	0.1032	0.4861	0.991	0.0492	43.2900	0.988
	Zn ⁺²	0.1381	0.0578	0.987	0.2847	0.0619	0.993	0.1098	27.6243	0.776
	Ni ⁺²	0.1068	0.0389	0.925	0.1830	0.1208	0.993	0.0920	32.6797	0.984

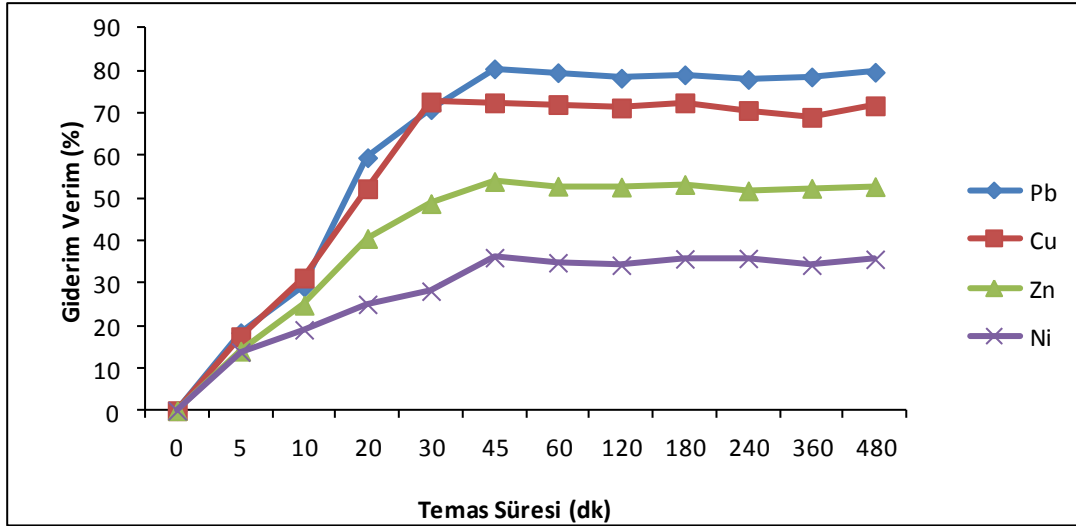
Kaolin ile yapılan çalışma

Bu çalışma, 1 mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında karışık ağır metal içeren sentetik atıksuda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının kaolin üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 150 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}C$) gerçekleştirilmiştir.

1 mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda kaolin ile yapılan adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.13 ve Şekil 4.15'de yer almaktadır.

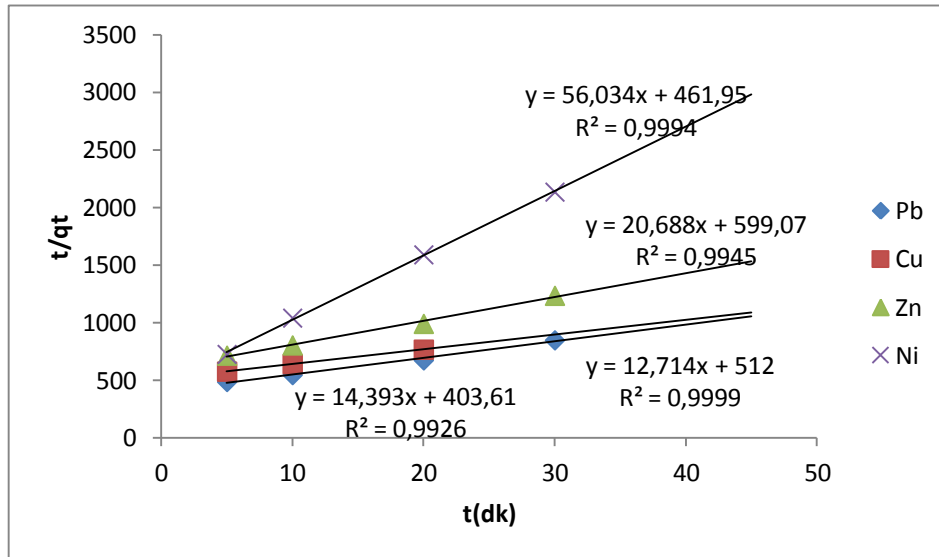
Çizelge 4.13. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban		Kaolin						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	1	-	1	-	1	-	1	-
5	0.817	18.34	0.826	17.40	0.860	14.00	0.862	13.78
10	0.709	29.10	0.688	31.20	0.752	24.80	0.808	19.20
20	0.405	59.50	0.478	52.20	0.595	40.50	0.750	25.00
30	0.292	70.80	0.274	72.60	0.513	48.70	0.719	28.10
45	0.196	80.40	0.276	72.40	0.461	53.90	0.640	36.00
60	0.205	79.50	0.280	72.00	0.472	52.80	0.652	34.80
120	0.218	78.20	0.288	71.20	0.474	52.60	0.658	34.20
180	0.210	79.00	0.276	72.40	0.468	53.20	0.643	35.70
240	0.221	77.90	0.294	70.60	0.483	51.70	0.642	35.80
360	0.215	78.50	0.310	69.00	0.477	52.30	0.658	34.20
480	0.204	79.60	0.283	71.70	0.473	52.70	0.644	35.60



Şekil 4.15. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin katı/sıvı oranı 20 g/L, r: 150 rpm)

Elde edilen sonuçlara göre, Cu^{+2} giderimi için 30. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmış ve % 73'lerde giderim sağlanmıştır. Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için ise 45 dakikalık denge süresi sonunda sırasıyla yaklaşık % 80, % 54 ve % 36 seviyelerinde giderim elde edilmiştir. Şekil 4.16'da ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



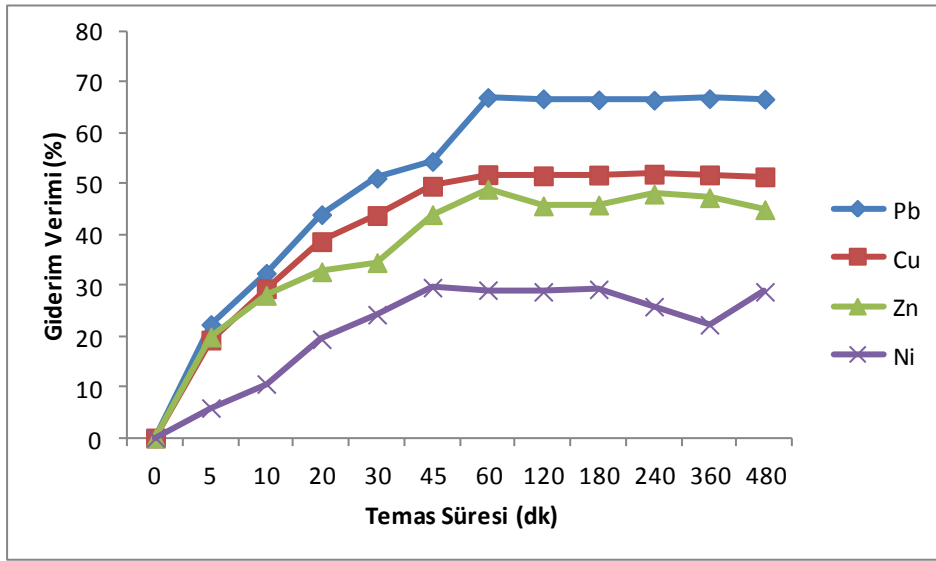
Şekil 4.16. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Deneyssel olarak elde edilen sonuçların lineer olarak çözümlenip yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile elovich modeline uygulanması sonucu elde edilen kinetik değerleri incelendiğinde R^2 değerleri yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelinde 1'e daha yakın çıktığından bu kinetik modeline daha iyi uyum sağlamıştır. Pb^{+2} , için $R^2=0.993$, Cu^{+2} için $R^2=0.999$, Zn^{+2} için $R^2=0.994$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.999$ olarak bulunmuştur.

4 mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda kaolin ile yapılan çoklu metal adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.14 ve Şekil 4.17'de yer almaktadır.

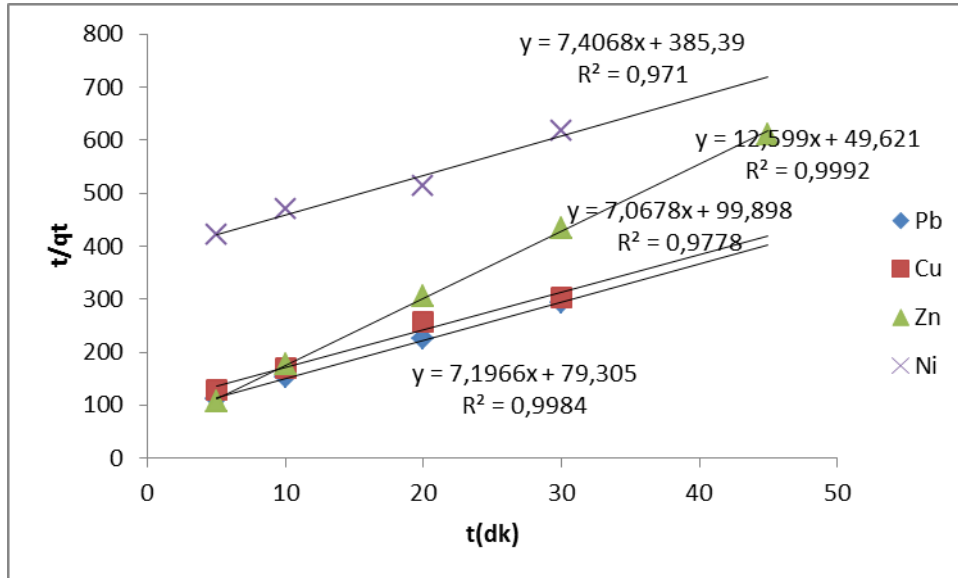
Çizelge 4.14. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban			Kaolin					
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	4	-	4	-	4	-	4	-
5	3.106	22.35	3.228	19.30	3.204	19.90	3.764	5.90
10	2.702	32.45	2.824	29.40	2.876	28.10	3.575	10.63
20	2.240	44.00	2.453	38.68	2.690	32.75	3.222	19.45
30	1.953	51.17	2.247	43.83	2.618	34.55	3.028	24.30
45	1.821	54.48	2.016	49.60	2.240	44.00	2.815	29.63
60	1.317	67.08	1.925	51.88	2.040	49.00	2.835	29.13
120	1.327	66.82	1.934	51.65	2.171	45.73	2.848	28.80
180	1.335	66.62	1.928	51.80	2.164	45.90	2.829	29.28
240	1.338	66.55	1.921	51.98	2.078	48.05	2.965	25.88
360	1.326	66.85	1.927	51.83	2.106	47.35	3.108	22.30
480	1.330	66.75	1.942	51.45	2.201	44.98	2.848	28.80



Şekil 4.17. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

4 mg/L'lik karışık metal içeren sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre, Pb^{+2} ve Ni^{+2} giderimi için 45. dakikada dengeye ulaşılmıştır ve sırasıyla % 54 ve % 27 giderim verimi elde edilmiştir. Cu^{+2} ve Zn^{+2} ise 60. dakikada sırasıyla yaklaşık % 52 ve % 49'luk verimle dengeye ulaşmıştır. Şekil 4.18'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon Kinetiği model grafiği verilmiştir.



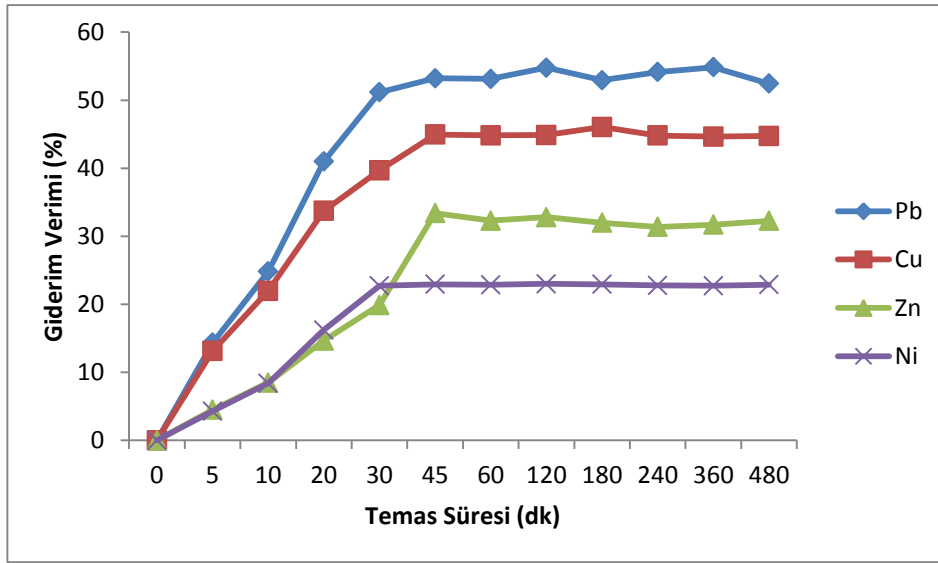
Şekil 4.18. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 2 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7 Sıcaklık: 25 °C)

Deneysel veriler ve model tahmin değerleri arasındaki uygunluğun korelasyon katsayısı (R^2) ile ifade edildiği, 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışması sonuçlarına göre, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için R^2 değerleri sırasıyla 0.998, 0.977, 0.999 ve 0.971 ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

8 mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda kaolin ile yapılan çoklu metal adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.15 ve Şekil 4.19'da yer almaktadır.

Çizelge 4.15. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kaolin üzerine adsorpsiyona etkisi

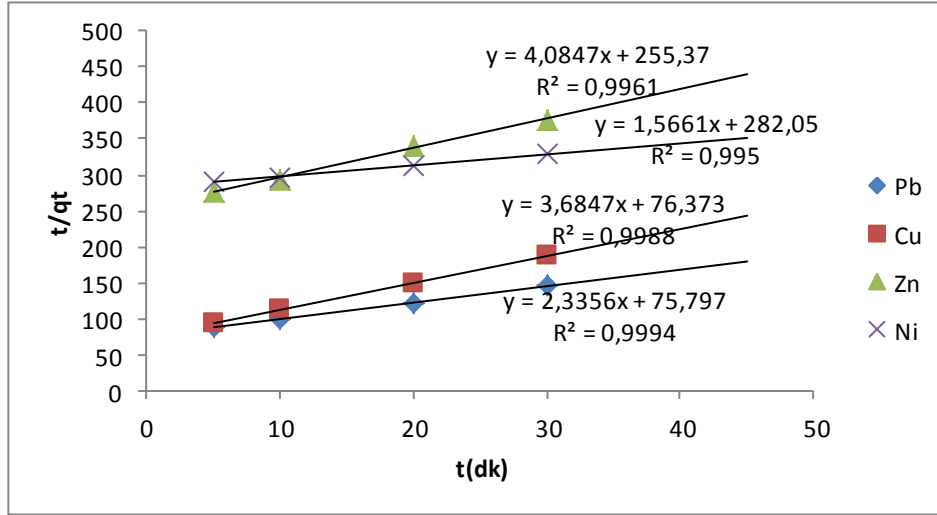
Adsorban		Kaolin						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	8	-	8	-	8	-	8	-
5	6.852	14.35	6.948	13.15	7.638	4.52	7.656	4.30
10	6.014	24.83	6.241	21.98	7.321	8.49	7.328	8.40
20	4.720	41.00	5.302	33.73	6.827	14.66	6.702	16.22
30	3.906	51.17	4.824	39.7	6.408	19.90	6.182	22.72
45	3.742	53.23	4.405	44.94	5.328	33.40	6.165	22.94
60	3.750	53.13	4.413	44.84	5.416	32.30	6.171	22.86
120	3.618	54.78	4.409	44.89	5.375	32.81	6.160	23.00
180	3.765	52.94	4.315	46.06	5.441	31.98	6.166	22.93
240	3.668	54.15	4.416	44.80	5.490	31.38	6.178	22.78
360	3.612	54.85	4.428	44.65	5.463	31.71	6.182	22.73
480	3.804	52.45	4.420	44.75	5.418	32.28	6.169	22.89



Şekil 4.19. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kaolin, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

8 mg/L'lik karışık metal içeren sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre tüm metaller için 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Denge süresi sonunda Pb^{+2} için karışık metal çözeltisinden giderilme oranı yaklaşık % 53 iken Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için yaklaşık değerler sırasıyla % 45, % 33 ve % 23' dür.

Şekil 4.20'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.20. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kaoline adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 20 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

8 mg/L ağır metal içeren sentetik atıksuda bulunan metallerin kaoline adsorpsiyonu sonucu elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde Pb^{+2} için $R^2=0.999$, Cu^{+2} için $R^2=0.998$, Zn^{+2} için $R^2=0.996$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.995$ ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir.

Karışık metal çözeltisinde bulunan ağır metal iyonlarının kaoline rekabetli adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, ağır metal iyonlarının $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ seçicilik sırasıyla giderildiği görülmektedir. Ayrıca adsorpsiyon verimi başlangıç konsantrasyonun artmasıyla azalmıştır. Tüm metal iyonları için ortalama 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Denge süresi sonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için absorblanma oranları ve reaksiyon hız sabitleri her üç model için Çizelge 6.28'de yer almaktadır. Çizelge 4.16'dan da görüleceği üzere, sorpsiyon prosesi tüm başlangıç metal konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline uyum sağlamıştır.

Çizelge 4.16. Kaolin ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Konsantrasyon	Metaller	Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Modeli			Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			Elovich Modeli		
1 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.0383	0.0667	0.927	0.0694	0.5132	0.993	0.0081	93.457	0.750
	Cu ⁺²	0.0392	0.0674	0.997	0.0786	0.3157	0.999	0.0048	79.365	0.986
	Zn ⁺²	0.0316	0.0815	0.994	0.0483	0.7144	0.994	0.0038	102.041	0.993
	Ni ⁺²	0.0131	0.0409	0.990	0.0178	6.7968	0.999	0.0025	238.095	0.993
4 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.1074	0.0900	0.989	0.1389	0.6531	0.998	0.0252	31.056	0.998
	Cu ⁺²	0.1283	0.1024	0.923	0.1414	0.5000	0.977	0.0204	30.769	0.979
	Zn ⁺²	0.1074	0.0391	0.893	0.0794	3.1989	0.999	0.0311	50.000	0.927
	Ni ⁺²	0.0645	0.0598	0.992	0.1350	0.1423	0.971	0.0067	47.847	0.981
8 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.3411	0.1163	0.952	0.4281	0.0719	0.999	0.0308	12.077	0.998
	Cu ⁺²	0.1575	0.0665	0.979	0.2714	0.1777	0.998	0.0278	16.722	0.996
	Zn ⁺²	0.1295	0.0285	0.992	0.2448	0.0653	0.996	0.0105	29.498	0.974
	Ni ⁺²	0.1311	0.1464	0.985	0.6385	0.0086	0.995	0.0109	24.631	0.961

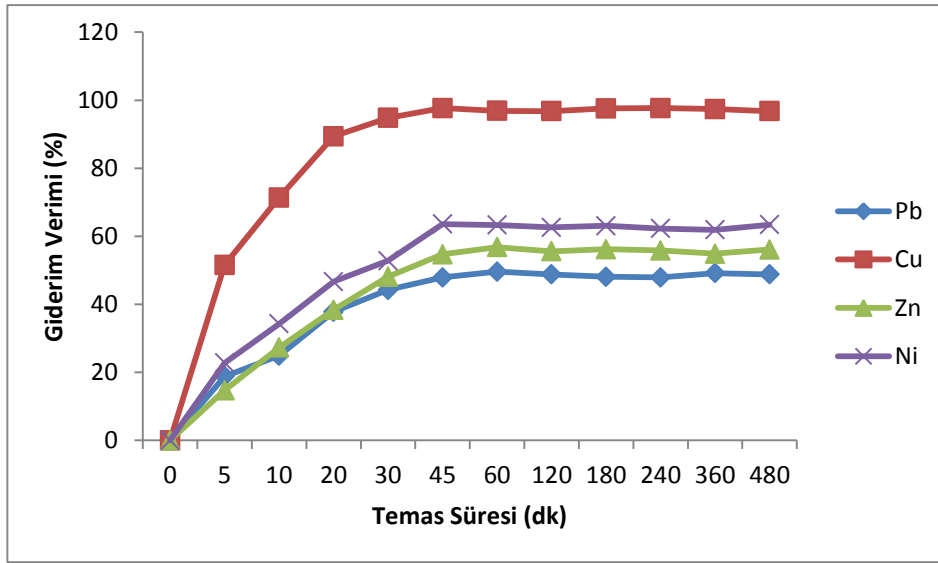
Gıdya ile yapılan çalışma

Bu çalışmada, 1 mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında karışık ağır metal içeren sentetik atıksuda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının gıdya üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 150 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}C$) gerçekleştirilmiştir.

1mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda gıdya ile yapılan çoklu metal adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.17 ve Şekil 4.21’de yer almaktadır.

Çizelge 4.17. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi

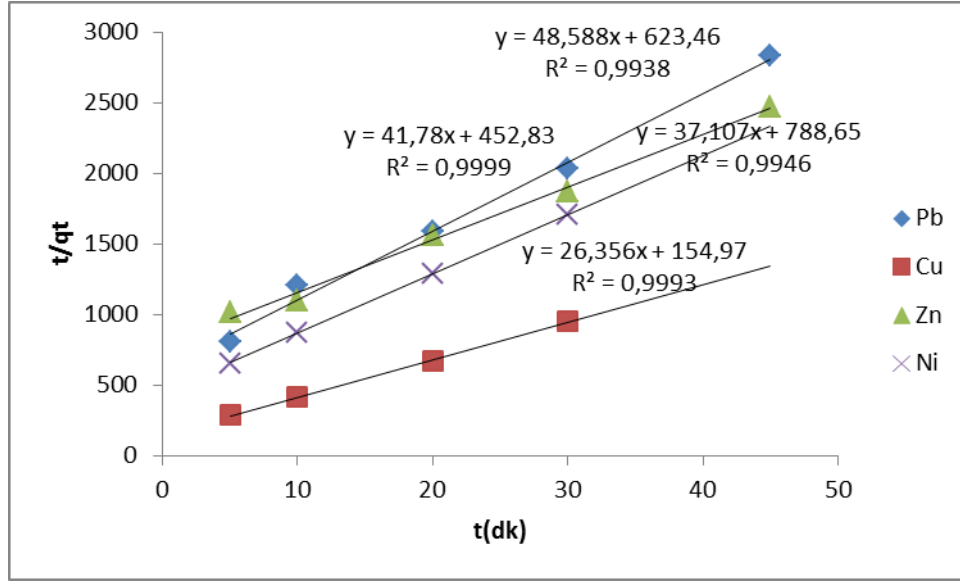
Adsorban		Gıdya						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	1	-	1	-	1	-	1	-
5	0.812	18.80	0.484	51.60	0.853	14.70	0.772	22.80
10	0.751	24.90	0.286	71.40	0.727	27.30	0.657	34.30
20	0.622	37.80	0.106	89.40	0.616	38.40	0.533	46.70
30	0.557	44.22	0.054	94.80	0.519	48.10	0.472	52.80
45	0.521	47.90	0.023	97.70	0.453	54.70	0.364	63.60
60	0.504	49.60	0.031	96.90	0.432	56.80	0.367	63.30
120	0.512	48.80	0.032	96.80	0.444	55.60	0.374	62.60
180	0.519	48.10	0.024	97.60	0.438	56.20	0.369	63.10
240	0.521	47.90	0.023	97.70	0.442	55.80	0.377	62.30
360	0.508	49.20	0.026	97.40	0.451	54.90	0.381	61.90
480	0.512	48.80	0.032	96.80	0.439	56.10	0.366	63.40



Şekil 4.21. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gıda, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)

Çizelge 4.17 ve Şekil 4.21'den de görüleceği üzere, Pb^{+2} yaklaşık % 50'lik, Zn^{+2} ise yaklaşık % 57'lik giderilme oranıyla 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşmıştır. Cu^{+2} ve Ni^{+2} 45. dakikanın sonunda sırasıyla % 98 ve % 64 oranında sentetik atıksu çözeltisinden uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.20'de yer alan kinetik parametreler incelendiğinde, 1 mg/L'lik sentetik atıksu çözeltisi ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyonu yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline uygunluk göstermiştir. Bu modele ait grafik Şekil 4.22'de verilmiştir.

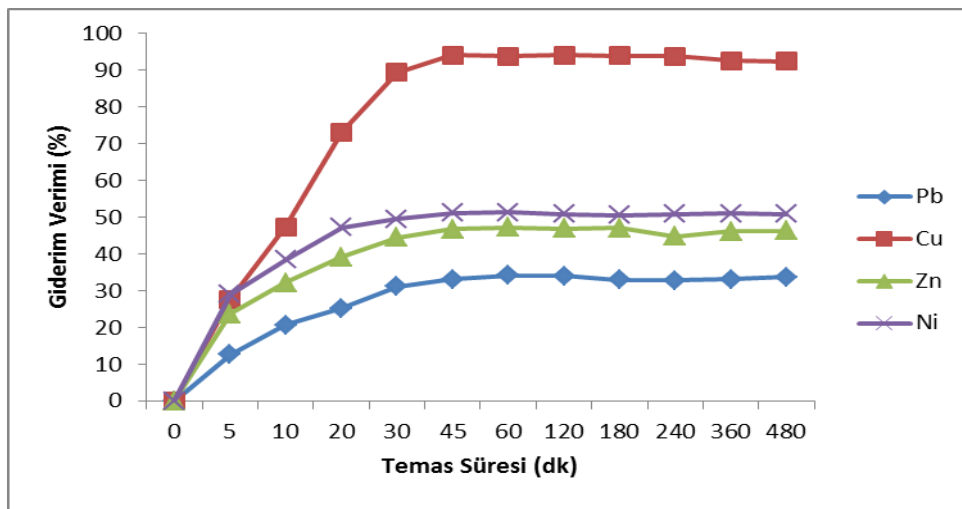


Şekil 4.22. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin gidyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7 Sıcaklık: 25 °C)

4 mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda gıda ile yapılan çoklu metal adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.18 ve Şekil 4.23'de yer almaktadır.

Çizelge 4.18. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi

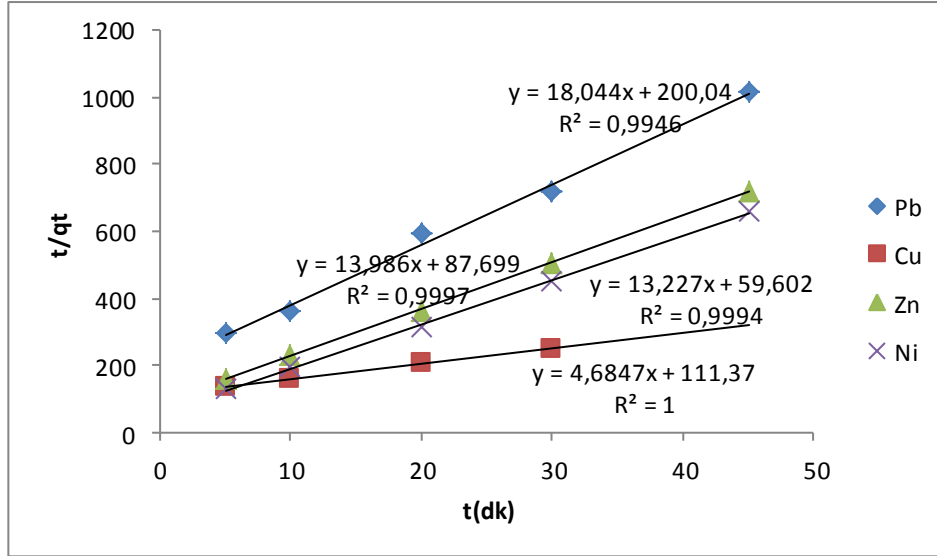
Adsorban		Gıdya						
Temas Süresi (dk)	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	4	-	4	-	4	-	4	-
5	3.490	12.75	2.890	27.75	3.052	23.70	2.839	29.02
10	3.172	20.70	2.103	47.43	2.707	32.32	2.464	38.40
20	2.988	25.30	1.075	73.12	2.434	39.15	2.108	47.30
30	2.752	31.20	0.422	89.45	2.218	44.55	2.019	49.52
45	2.671	33.22	0.238	94.05	2.125	46.88	1.954	51.15
60	2.632	34.20	0.249	93.78	2.108	47.30	1.948	51.30
120	2.636	34.10	0.238	94.05	2.121	46.98	1.965	50.88
180	2.678	33.05	0.240	94.00	2.115	47.13	1.974	50.65
240	2.684	32.90	0.248	93.80	2.204	44.90	1.967	50.83
360	2.674	33.15	0.294	92.65	2.152	46.20	1.958	51.05
480	2.652	33.70	0.305	92.38	2.149	46.28	1.961	50.97



Şekil 4.23. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gıdya, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)

4 mg/L'lik karışık metal içeren sentetik atıksu ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre Cu^{+2} giderimi 45. dakikada dengeye ulaşmış ve % 94 giderim verimi elde edilmiştir. Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} ise 60. dakikada sırasıyla yaklaşık % 34, % 47 ve % 51'lik verimle dengeye ulaşmıştır.

Şekil 4.24'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



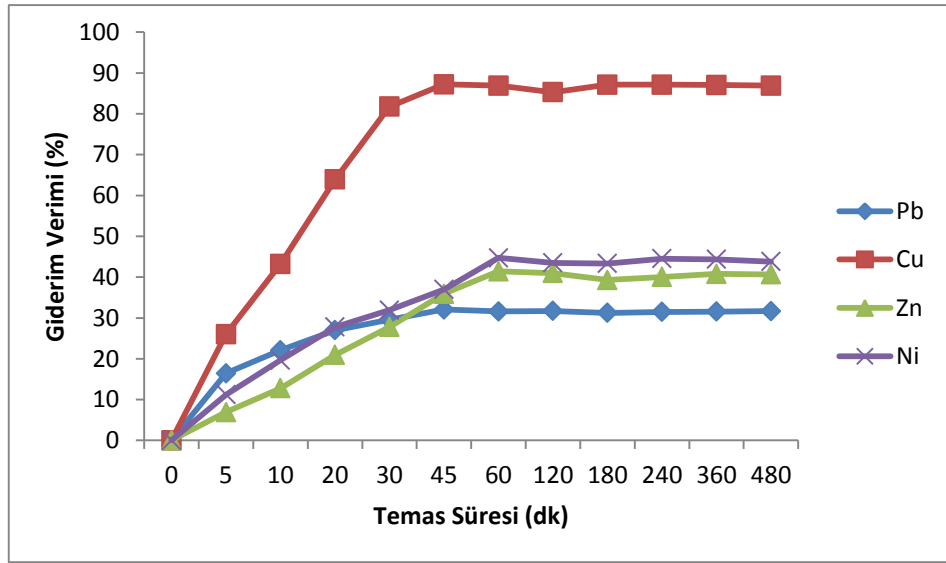
Şekil 4.24. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin gıdyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7 Sıcaklık: 25 °C)

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için R^2 değerleri sırasıyla 0.995, 1, 0.999 ve 0.979 ile yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeline daha iyi uyum sağlamıştır.

8 mg/L başlangıç konsantrasyonunda gıdy ile yapılan çoklu metal adsorpsiyon çalışmasına ait veriler Çizelge 4.19 ve Şekil 4.25'de yer almaktadır.

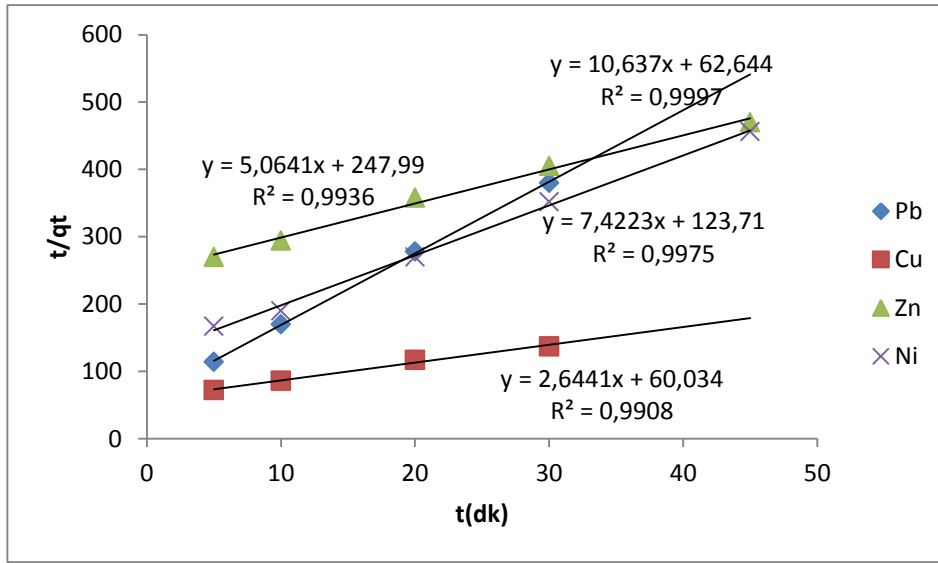
Çizelge 4.19. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun gıdya üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban			Gıdya					
Zaman	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	8	-	8	-	8	-	8	-
5	6.686	16.42	5.918	26.02	7.445	6.94	7.103	11.21
10	6.233	22.08	4.542	43.23	6.978	12.78	6.427	19.66
20	5.841	26.98	2.886	63.93	6.325	20.94	5.777	27.78
30	5.634	29.58	1.458	81.77	5.777	27.78	5.447	31.91
45	5.433	32.08	1.023	87.21	5.127	35.91	5.041	36.99
60	5.471	31.61	1.048	86.90	4.688	41.40	4.423	44.71
120	5.462	31.73	1.176	85.30	4.722	40.98	4.521	43.49
180	5.501	31.23	1.028	87.15	4.855	39.31	4.532	43.35
240	5.483	31.46	1.028	87.15	4.798	40.02	4.438	44.53
360	5.477	31.54	1.036	87.05	4.736	40.80	4.451	44.36
480	5.465	31.68	1.048	86.90	4.748	40.65	4.495	43.81



Şekil 4.25. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Gıdya, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)

8 mg/L'lık karışık metal içeren sentetik atıksuda gıdya ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre Pb^{+2} ve Cu^{+2} giderimi 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşmıştır. Denge süresi sonunda Pb^{+2} için karışık metal çözeltisinden giderilme oranı yaklaşık % 32 iken Cu^{+2} iyonunun giderilme oranı ise % 87'dir. Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonları için ise sırasıyla % 41 ve % 45 giderilme oranlarıyla 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşmıştır. Şekil 4.26'da ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.26. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin gıdyaya adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Gıdyaya üzerine Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin adsorpsiyon kinetiği 3 farklı model uygulanarak test edilmiştir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar incelendiğinde R^2 değerleri yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modelinde 1'e daha yakın çıktığından bu kinetik modeline uyum sağlamıştır. Pb^{+2} için $R^2=0.999$, Cu^{+2} için $R^2=0.991$, Zn^{+2} için $R^2=0.994$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.998$ olarak bulunmuştur.

Karışık metal çözeltisinde bulunan ağır metal iyonlarının gıdyaya rekabetli adsorpsiyonu sonucu elde edilen veriler incelendiğinde, ağır metal iyonlarının $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ seçicilik sırasıyla giderildiği görülmektedir. Zeolit ve kaolinde olduğu gibi adsorpsiyon verimi başlangıç konsantrasyonun artmasıyla azalmıştır. Metal iyonları için dengeye ulaşma süresi 45-60 dakika arasında değişmektedir. Denge süresi sonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için absorblanma oranları ve reaksiyon hız sabitleri her üç model için Çizelge 4.20'de yer almaktadır. Çizelge 4.20'den de görüleceği üzere adsorpsiyon prosesi tüm başlangıç metal konsantrasyonlarında yalancı ikinci derece reaksiyon modeline uyum sağlamıştır.

Çizelge 4.20. Gıda ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Konsantrasyon	Metaller	Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Modeli			Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			Elovich Modeli		
1 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb	0.0159	0.0725	0.997	0.0206	3.7866	0.994	0.0033	212.766	0.984
	Cu	0.0258	0.1096	0.998	0.0379	4.4824	0.999	0.0142	121.951	0.986
	Zn	0.0222	0.0732	0.982	0.0269	1.7459	0.995	0.0027	163.934	0.997
	Ni	0.0171	0.0529	0.995	0.0239	3.8548	0.999	0.0043	178.571	0.999
4 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb	0.0435	0.0771	0.987	0.0554	1.6276	0.995	0.0063	59.880	0.937
	Cu	0.1719	0.1059	0.968	0.2134	0.1970	1	0.0196	21.786	0.994
	Zn	0.1806	0.1312	0.990	0.0715	2.2304	0.999	0.0276	69.930	0.992
	Ni	0.0604	0.1209	0.984	0.0756	2.9353	0.999	0.0524	72.464	0.961
8 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb	0.0574	0.0718	0.998	0.0940	1.8055	0.999	0.0571	58.824	0.997
	Cu	0.3016	0.0955	0.968	0.3782	8.5870	0.991	0.0359	12.269	0.986
	Zn	0.1235	0.0449	0.990	0.1974	0.1034	0.994	0.0102	28.902	0.971
	Ni	0.1029	0.0338	0.984	0.1347	0.4453	0.998	0.0162	34.965	0.963

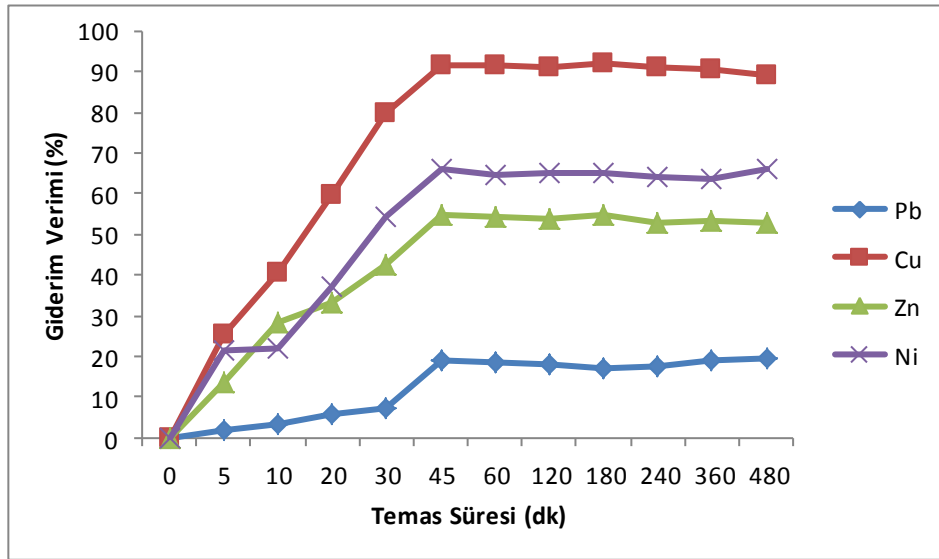
Kuru biyokütle ile yapılan çalışma

Bu çalışmada, 1 mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında karışık ağır metal içeren sentetik atıksuda bulunan Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 150 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($25\pm3^{\circ}C$) gerçekleştirilmiştir.

1mg/L Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} içeren sentetik atıksuda bulunan ağır metal iyonlarının kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonuna ait veriler Çizelge 4.21 ve Şekil 4.27'de yer almaktadır.

Çizelge 4.21. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona etkisi

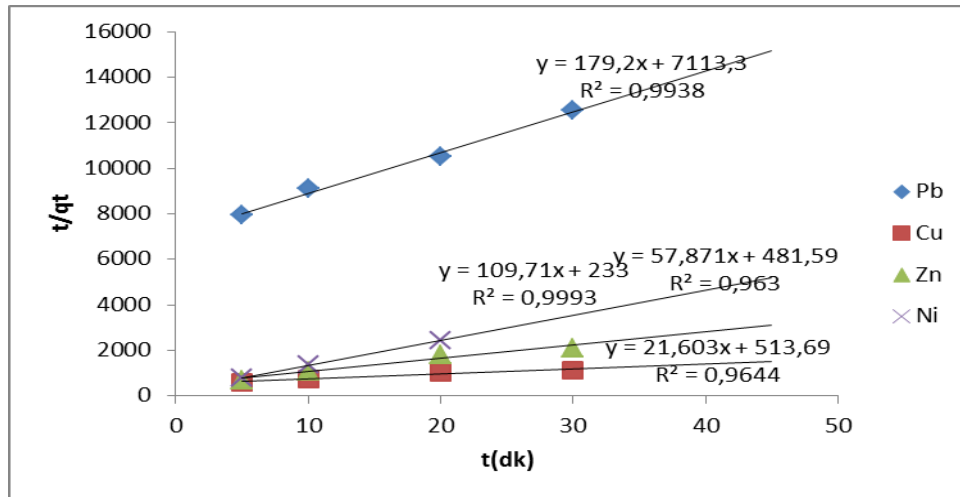
Adsorban		Kuru Biyokütle						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	1	-	1	-	1	-	1	-
5	0.981	1.89	0.748	25.20	0.862	13.80	0.787	21.24
10	0.966	3.40	0.592	40.80	0.715	28.50	0.778	22.14
20	0.941	5.90	0.404	59.60	0.667	33.30	0.627	37.30
30	0.928	7.16	0.199	80.10	0.574	42.60	0.456	54.40
45	0.808	19.20	0.084	91.60	0.451	54.90	0.341	65.90
60	0.813	18.70	0.085	91.50	0.458	54.20	0.352	64.80
120	0.819	18.10	0.089	91.10	0.462	53.80	0.348	65.20
180	0.832	16.80	0.080	92.00	0.453	54.70	0.349	65.10
240	0.826	17.40	0.089	91.10	0.469	53.10	0.357	64.30
360	0.812	18.80	0.094	90.60	0.468	53.20	0.362	63.80
480	0.804	19.60	0.106	89.40	0.472	52.80	0.341	65.90



Şekil 4.27. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)

1 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çoklu metal adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre tüm metaller için 45. dakikanın sonunda dengeye ulaşılmıştır. Denge süresi sonunda Cu^{+2} için karışık metal çözeltisinden giderilme oranı yaklaşık % 92 iken Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için yaklaşık değerler sırasıyla % 19, % 55 ve % 66' dır.

Şekil 4.28'de ise bu çalışmaya ait yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği verilmiştir.



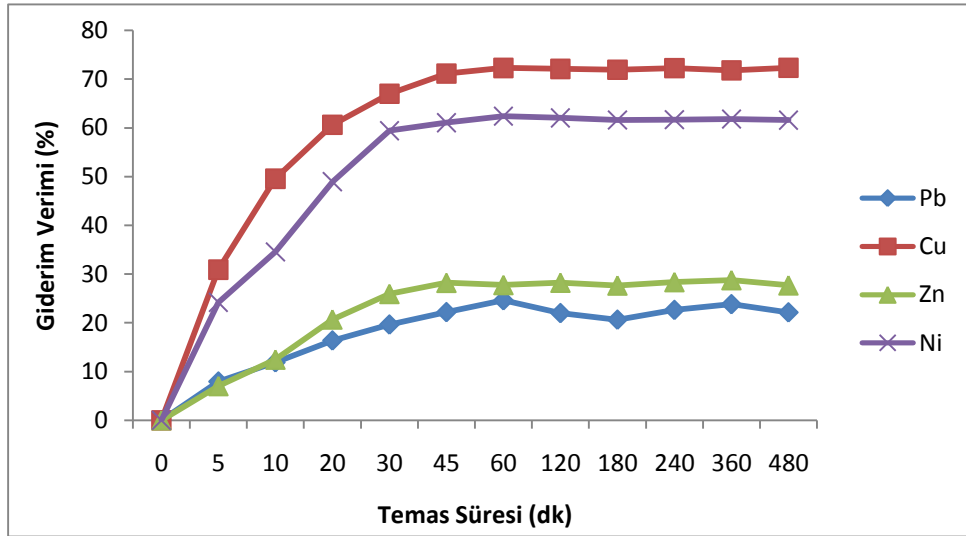
Şekil 4.28. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (sentetik atıksu konsantrasyonu: 1 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlara göre; Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için R^2 değerleri sırasıyla 0.994, 0.964, 0.963 ve 0.999 ile yalancı derece reaksiyon modeline daha iyi uyum sağlamıştır.

Çizelge 4.22 ve Şekil 4.29'da 4 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ağır metal iyonlarının kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonuna ait veriler yer almaktadır.

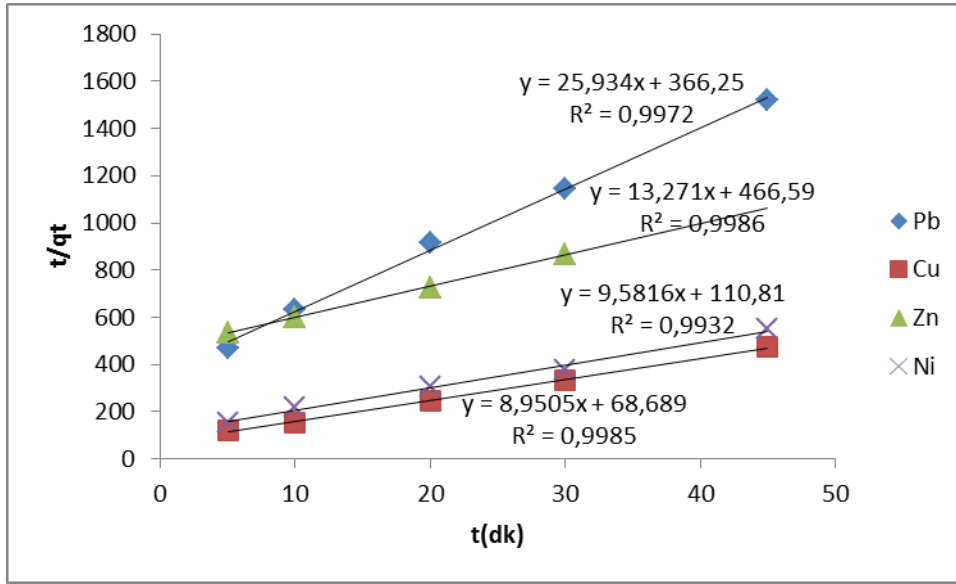
Çizelge 4.22. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban		Kuru Biyokütle						
Temas Süresi (dk)	Pb^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni^{+2} (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	4	-	4	-	4	-	4	-
5	3.682	7.95	2.764	30.90	3.719	7.02	3.032	24.19
10	3.524	11.90	2.018	49.55	3.502	12.45	2.618	34.55
20	3.345	16.38	1.575	60.63	3.173	20.68	2.042	48.95
30	3.214	19.65	1.321	66.97	2.963	25.92	1.624	59.40
45	3.112	22.20	1.154	71.15	2.872	28.20	1.558	61.05
60	3.015	24.63	1.109	72.28	2.890	27.75	1.505	62.38
120	3.120	22.00	1.117	72.08	2.871	28.23	1.519	62.02
180	3.174	20.65	1.123	71.93	2.894	27.65	1.536	61.60
240	3.094	22.65	1.110	72.25	2.866	28.35	1.533	61.68
360	3.047	23.83	1.128	71.80	2.850	28.75	1.528	61.80
480	3.114	22.15	1.108	72.30	2.893	27.68	1.537	61.58



Şekil 4.29. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 20 g/L, r: 150 rpm)

4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen kuru biyokütle üzerine adsorpsiyon çalışmasında elde edilen sonuçlara göre Cu^{+2} iyonlarının kuru biyokütle üzerine hızlı bir şekilde adsorplandığı, ilk 10 dakikanın sonunda % 50 seviyelerinde giderim sağlandığı ve denge süresi sonunda % 72 oranında sentetik atıksu çözeltisinden uzaklaştığı belirlenmiştir. Kuru biyokütle, üzerine en düşük adsorplanma eğilimi Pb^{+2} iyonu için gözlenmiştir. Pb^{+2} iyonunun 60 dakikalık denge süresi sonunda % 24 oranında giderildiği belirlenmiştir. Zn^{+2} giderimi 45 dakikalık denge süresi sonunda % 28 seviyelerinde kalırken, Ni^{+2} giderimi ise 60. dakikanın sonunda % 62 seviyelerine ulaşmıştır.



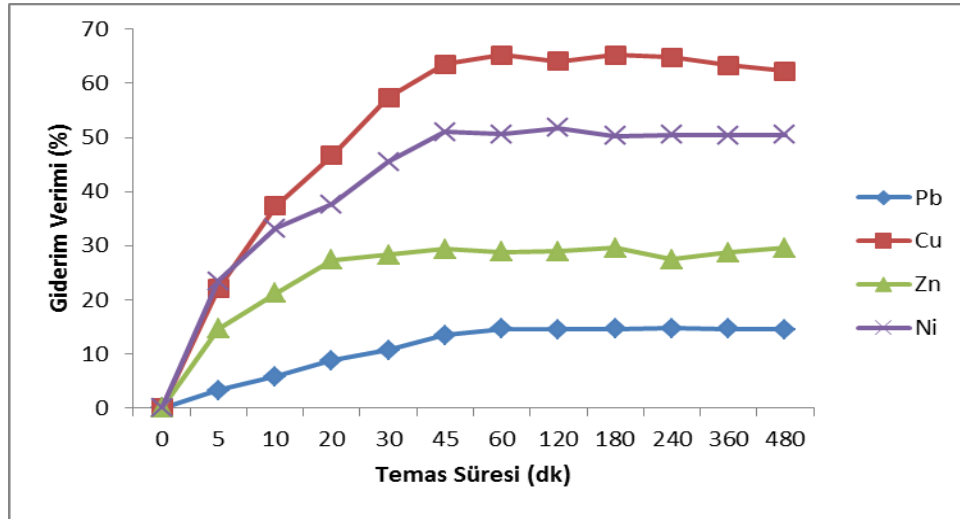
Şekil 4.30. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 4 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Şekil 4.30'da 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu uygulanan, yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği model grafiği yer almaktadır. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için R^2 değerleri sırasıyla 0.997, 0.998, 0.998 ve 0.993'dür.

Çizelge 4.23 ve Şekil 4.31'de 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunda ağır metal iyonlarının kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonuna ait veriler yer almaktadır.

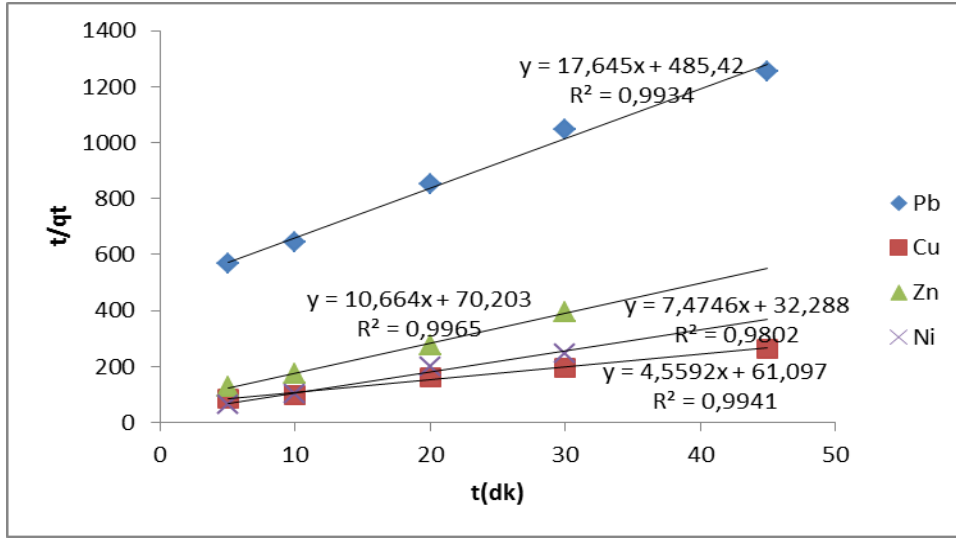
Çizelge 4.23. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonunun kuru biyokütle üzerine adsorpsiyona etkisi

Adsorban		Kuru Biyokütle						
Temas Süresi (dk)	Pb ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Cu ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Zn ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)	Ni ⁺² (mg/L)	Giderim verimi (%)
0	8	-	8	-	8	-	8	-
5	7.736	3.30	6.236	22.05	6.828	14.65	5.729	28.38
10	7.535	5.81	5.016	37.30	6.304	21.20	5.347	33.16
20	7.294	8.82	4.270	46.63	5.814	27.33	4.985	37.69
30	7.142	10.73	3.410	57.37	5.732	28.35	4.357	45.54
45	6.924	13.45	2.918	63.52	5.649	29.39	3.920	51.00
60	6.835	14.56	2.784	65.20	5.694	28.83	3.951	50.61
120	6.839	14.51	2.869	64.13	5.682	28.98	3.856	51.80
180	6.828	14.65	2.778	65.28	5.632	29.60	3.974	50.33
240	6.842	14.76	2.815	64.81	5.802	27.48	3.965	50.44
360	6.833	14.59	2.934	63.32	5.701	28.74	3.971	50.36
480	6.840	14.50	3.016	62.30	5.635	29.56	3.962	50.48



Şekil 4.31. 8 mg/L başlangıç konsantrasyonu için zamana bağlı giderim verimi (Adsorban: Kuru biyokütle, katı/sıvı oranı: 30 g/L, r: 150 rpm)

Çizelge 4.23 ve Şekil 4.31 incelendiğinde, 1 mg/L ve 4 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasına benzer olarak 8 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada da, sentetik atıksuda bulunan ağır metal iyonlarının kuru biyokütleyle adsorpsiyonu $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$ seçicilik sırasıyla gerçekleşmiştir. Yine benzer şekilde başlangıç konsantrasyonunun artışı ile orantılı olarak tüm metal iyonlarının kuru biyokütleyle adsorpsiyonunda azalma gözlenmiştir. Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonları 45 dakikalık denge süresi sonunda sırasıyla % 29 ve % 51 oranında sentetik atıksu çözeltisinden uzaklaştırılırken, Pb^{+2} ve Cu^{+2} iyonların 60 dakikalık denge süresi sonunda sırasıyla % 15 ve % 65 oranında giderildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.32. Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin kuru biyokütleyle adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği modeli (Sentetik atıksu konsantrasyonu: 8 mg/L, katı/sıvı oranı: 30 g/L, pH: 7, Sıcaklık: 25 °C)

Kuru biyokütle üzerine Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin adsorpsiyon kinetiğinin 3 farklı model uygulanarak test edildiği bu çalışmada, R^2 değerleri yalancı ikinci derece reaksiyon kinetik modelinde 1'e daha yakın çıktığından bu kinetik modeline uyum sağlamıştır. Pb^{+2} , için $R^2=0.993$, Cu^{+2} için $R^2=0.994$, Zn^{+2} için $R^2=0.996$ ve Ni^{+2} için $R^2=0.980$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.32). Denge süresi sonunda Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının kuru biyokütle üzerine absorblanma oranları ve reaksiyon hız sabitleri her üç model için Çizelge 4.24'de yer almaktadır.

Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonu tüm başlangıç konsantrasyonlarında ilk 30 dakikada hızlı bir şekilde gerçekleşmiş ve

maksimum 60. dakikanın sonunda dengeye ulaşmıştır. Bu sürenin sonunda, adsorpsiyonda hızlı bir artış gözlenmemiştir. Başlangıç konsantrasyonunun artışı, genel olarak metallerin kuru biyokütle üzerine adsorpsiyonunun azalmasına neden olmuştur. 1mg/L, 4 mg/L ve 8 mg/L başlangıç konsantrasyonları için denge süresi sonunda Pb^{+2} 'nin sentetik atıksudan giderilme oranları %19.20>24.63>14.56'dır. Bu oranlar Cu^{+2} için 91.60>72.28>65.20, Zn^{+2} için 51.90>28.20>29.39 ve Ni^{+2} için ise 65.90>62.30>51.00'dir.

Southickok ve ark. (2006) tarafından Cu, Cd, Ni, Pb ve Zn iyonlarının giderimi için yeni bir biyosorbent denendiği çalışmada, *Phragmites australis* bitkisinin biyosorbent olarak kullanıldığı, biyosorbent adsorpsiyon kapasitesinin asit veya baz ile ön işleminden geçirme ile arttığı ve molar bazda maksimum adsorplanma kapasitesinin $Cu>Ni>Cd>Zn>Pb$ sırası şeklinde olduğu belirtilmiştir (83). Herhangi bir ön işlem uygulanmadan, doğrudan kurutulmuş *Phragmites australis* ile gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, ağır metal iyonlarının kuru biyokütleye adsorpsiyonu $Cu>Ni>Zn>Pb$ seçicilik sırasıyla gerçekleşmiştir.

Çizelge 4.24. Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen adsorpsiyon sonucu elde edilen kinetik model sabitleri ve korelasyon katsayıları

Konsantrasyon	Metaller	Yalancı Birinci Derece Reaksiyon Modeli			Yalancı İkinci Derece Reaksiyon Modeli			Elovich Modeli		
1 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.0062	0.0147	0.992	0.0056	4.5144	0.994	0.0003	1000.00	0.984
	Cu ⁺²	0.0338	0.0686	0.960	0.0463	0.9085	0.964	0.0043	101.010	0.971
	Zn ⁺²	0.0158	0.0439	0.947	0.0173	6.9541	0.963	0.0062	303.030	0.913
	Ni ⁺²	0.0190	0.0336	0.951	0.0091	51.6578	0.999	0.0031	238.095	0.856
4 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.0321	0.0520	0.989	0.0386	1.8364	0.997	0.0056	113.636	0.996
	Cu ⁺²	0.0831	0.0871	0.993	0.1117	1.1663	0.998	0.0311	41.322	0.973
	Zn ⁺²	0.0486	0.0879	0.981	0.0753	0.3775	0.998	0.5202	270.270	0.281
	Ni ⁺²	0.0853	0.0900	0.973	0.1044	0.8285	0.993	0.0171	42.373	0.948
8 mg/L		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	α	β	R^2
	Pb ⁺²	0.0430	0.0555	0.971	0.0566	0.6414	0.993	0.0046	83.333	0.988
	C ⁺² u	0.1895	0.0794	0.976	0.2193	0.3402	0.994	0.0340	20.833	0.990
	Zn ⁺²	0.0634	0.1098	0.981	0.0938	1.6198	0.996	0.0287	47.169	0.975
	Ni ⁺²	0.1854	0.1367	0.794	0.1338	1.7303	0.980	0.0444	31.348	0.969

4.1.4 pH'in adsorpsiyon üzerine etkisinin değerlendirilmesi

Bu çalışmada pH-konsantrasyon ilişkisi incelenmiş ve Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütleye rekabetli adsorpsiyonuna pH'in etkisini değerlendirmek için iki farklı konsantrasyonda karışık metal içeren sentetik atıksuyun pH'ları değiştirilerek verimdeki değişme izlenmiştir.

Çizelge 4.25 1 mg/l karışık metal içeren sentetik atıksu, izelge 4.26'da ise 4 mg/L karışık metal içeren sentetik atıksuda bulunan metal iyonlarının farklı pH değerlerinde zeolite adsorpsiyonuna ait deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.25. Zeolit ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i mg/L	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i mg/L	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i mg/L	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	0.746	25.30	0.013	0.599	40.10	0.020	0.709	29.10	0.015	0.818	18.20	0.009
5	0.351	64.90	0.032	0.408	59.20	0.029	0.427	57.30	0.029	0.746	25.40	0.013
6	0.120	88.00	0.044	0.248	75.20	0.038	0.368	63.20	0.032	0.636	36.40	0.018
7	0.108	89.20	0.045	0.239	76.10	0.038	0.354	64.60	0.032	0.638	36.20	0.018
8	0.124	87.60	0.044	0.268	73.20	0.037	0.352	64.80	0.032	0.661	33.90	0.017

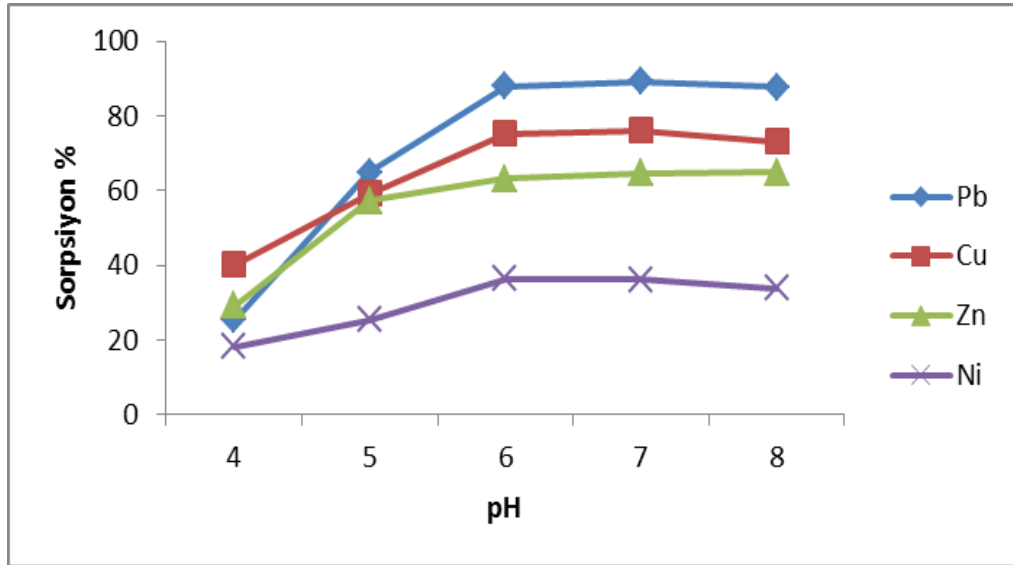
Çizelge 4.26. Zeolit ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	3.164	20.90	0.042	3.074	23.14	0.046	3.273	18.16	0.036	3.270	18.24	0.036
5	2.065	48.37	0.097	2.630	34.25	0.068	3.025	24.37	0.049	3.193	20.17	0.040
6	0.978	75.55	0.151	1.628	59.28	0.118	1.856	53.36	0.107	3.021	24.48	0.048
7	0.955	76.12	0.152	1.632	59.18	0.118	1.822	54.45	0.108	3.030	24.24	0.048
8	0.938	76.55	0.153	1.590	60.25	0.120	1.829	54.27	0.109	2.987	25.31	0.051

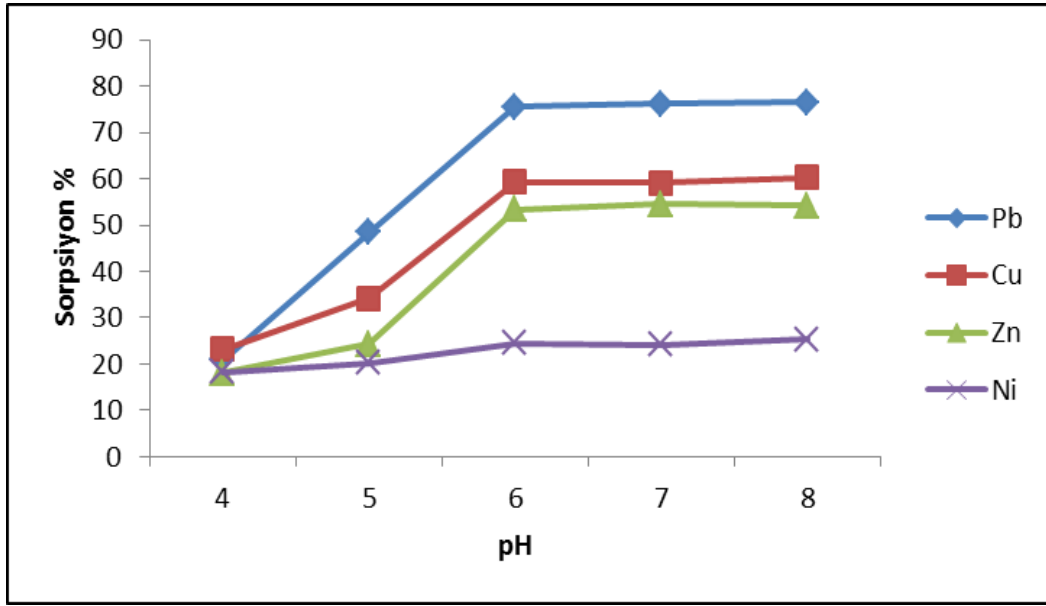
Çizelge 4.25 ve Çizelge 4.26'dan görüldüğü gibi, zeolitin adsorpsiyon kapasitesi tüm metaller için pH artışıyla artmaktadır. 1 mg/L'lik başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0.045 mg/g, 0.038 mg/g, 0.032 mg/g ve 0.018 mg/g olarak bulunmuştur. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0.153 mg/g, 0.120 mg/g, 0.109 mg/g ve 0.051 mg/g olarak bulunmuştur.

Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} için pH 4-6 arasında adsorpsiyon kapasitesi hızlı bir şekilde artmıştır. pH 6-8 arasında ise adsorpsiyon kapasiteleri maksimum seviyesine ulaşmıştır ve daha sonra sabit kalmıştır. Ni^{+2} için pH 4-6 arasında daha düşük bir artış gözlenmiştir ve pH 6'dan sonra önemli artış gözlenmemiştir. Peric ve ark. (2004), sulu çözeltiden Zn^{+2} , Cu^{+2} ve Pb^{+2} 'nin zeolite adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, giderim veriminin $Pb \geq Cu > Zn$ sırasıyla gerçekleştiğini saptamışlardır (Peric ve diğ., 2004). Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} gibi diğer metallerle kıyaslandığında zeolitin Zn^{+2} 'ye karşı seçiciliğinin düşük olduğu belirtilmiştir (Peric ve diğ., 2004; Ören ve Kaya, 2006).

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de 1 mg/L ve 4 mg/L'lik sentetik atıksular için pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.33. Zeolitin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)



Şekil 4.34. Zeolitin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

Çizelge 4.27'de 1 mg/l karışık metal içeren sentetik atıksu Çizelge 4.28'de ise 4 mg/L karışık metal içeren sentetik atıksuda bulunan metal iyonlarının farklı pH değerlerinde kaolin üzerine adsorpsiyonuna ait deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.27. Kaolin ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C).

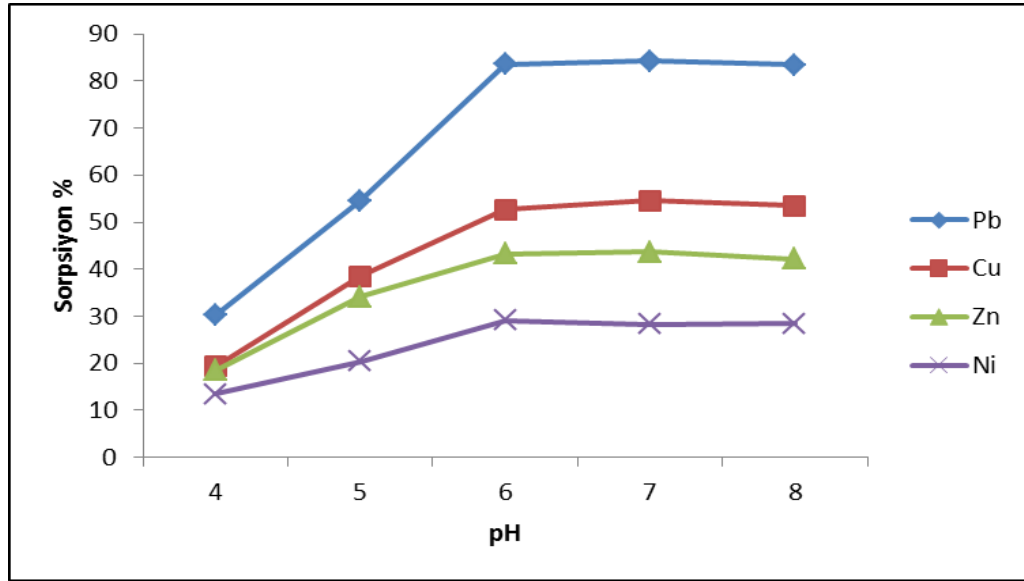
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	0.698	30.20	0.015	0.724	27.60	0.014	0.746	25.40	0.013	0.841	15.90	0.008
5	0.454	54.60	0.027	0.547	45.30	0.226	0.699	30.10	0.015	0.789	21.10	0.010
6	0.164	83.60	0.042	0.254	74.60	0.037	0.467	53.30	0.027	0.676	32.40	0.016
7	0.157	84.30	0.042	0.216	78.40	0.039	0.464	53.60	0.027	0.688	33.20	0.016
8	0.166	83.40	0.041	0.217	78.30	0.039	0.457	54.30	0.027	0.622	33.80	0.017

Çizelge 4.28. Kaolin ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4, mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

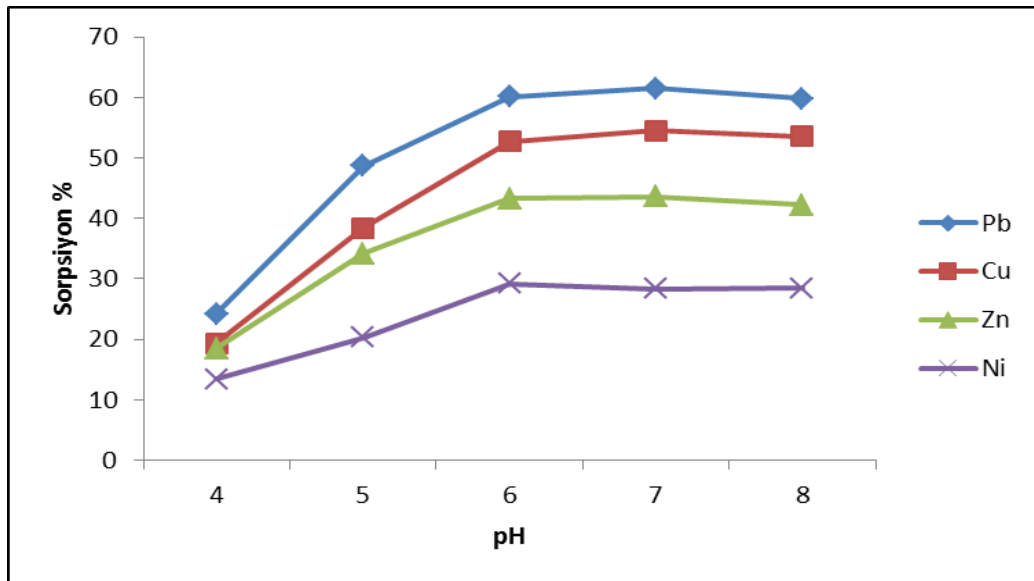
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	3.031	24.22	0.048	3.226	19.36	0.039	3.258	18.55	0.037	3.463	13.42	0.027
5	2.054	48.64	0.097	2.462	38.44	0.077	2.634	34.14	0.068	3.186	20.35	0.041
6	1.595	60.13	0.120	1.893	52.68	0.105	2.268	43.29	0.087	2.861	28.48	0.057
7	1.539	61.52	0.123	1.819	54.51	0.109	2.254	43.64	0.087	2.867	28.33	0.057
8	1.608	59.78	0.119	1.858	53.54	0.107	2.310	42.24	0.084	2.854	29.16	0.058

Çizelge 4.27 ve Çizelge 4.28'den görüldüğü gibi, kaolinin adsorpsiyon kapasitesi tüm metaller için pH artışıyla artmaktadır. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0.042 mg/g, 0.039 mg/g, 0.027 mg/g ve 0.058 mg/g olarak bulunmuştur. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla; 0.123 mg/g, 0.109 mg/g, 0.087 mg/g ve 0.058 mg/g olarak bulunmuştur. Kaolin üzerine metallerin adsorplanma sırası $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Tüm metaller için pH 4-6 arasında adsorpsiyon kapasitesi hızlı bir şekilde artmıştır. pH 6-8 arasında ise adsorpsiyon kapasitesi maksimum seviyesine ulaşmıştır. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada, maksimum adsorpsiyon Pb^{+2} için pH 7'de % 84.30 oranında, Cu^{+2} için pH 7'de % 78.40 oranında, Zn^{+2} için pH 6'da % 54.30 oranında ve Ni^{+2} için ise pH 8'de % 29.16 oranında gerçekleşmiştir. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonu ile gerçekleştirilen çalışmada, maksimum adsorpsiyon seviyeleri ve pH değerleri ise Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla pH 7'de % 61.52, pH 7'de % 54.51, pH 7'de % 43.64 ve pH 8'de % 29.16 olarak bulunmuştur. Hongping ve ark. (2000), kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+2} iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve Cr^{+3} ün her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan iyon olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile Pb^{+2} 'nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve Cu^{+2} 'nin de aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda çözeltinin pH'nın yükseldiği durumlarda metallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır.

Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da 1 mg/L ve 4 mg/L'lik sentetik atıksular için pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.35. Kaolinin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)



Şekil 4.36. Kaolinin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g)

Çizelge 4.28 ve Çizelge 4.29'da Gidyanın adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'nın etkisini değerlendirmek için başlangıç pH değerleri 4-8 arasında değişen 1 mg/L ve 4 mg/L'lik karışık metal içeren sentetik atıksuda bulunan metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.29. Gıdya ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C)

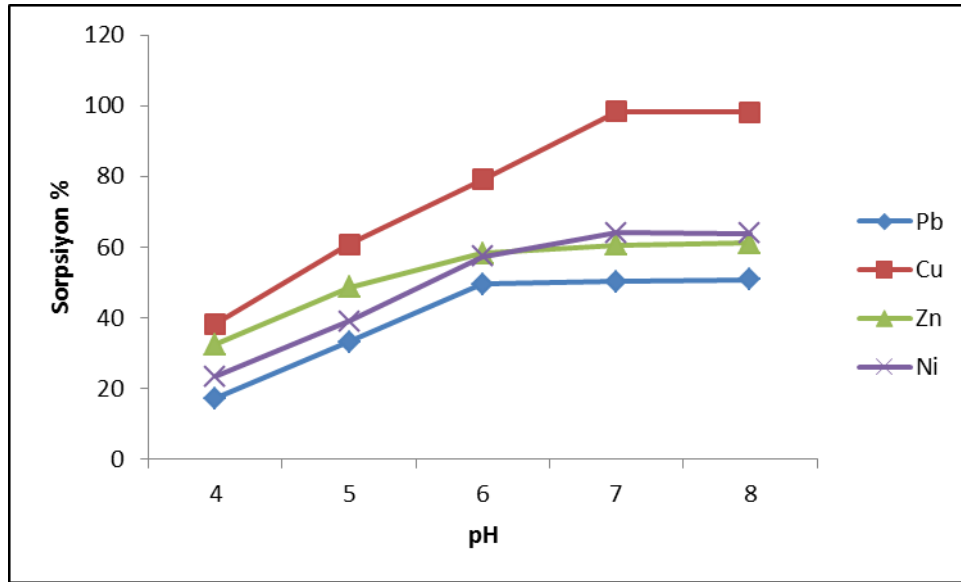
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	0.828	17.20	0.006	0.618	38.20	0.013	0.676	32.40	0.011	0.766	23.40	0.008
5	0.668	33.20	0.011	0.393	60.70	0.020	0.514	48.60	0.016	0.610	39.00	0.019
6	0.504	49.60	0.017	0.209	79.10	0.026	0.418	58.20	0.019	0.426	57.40	0.019
7	0.498	50.20	0.017	0.017	98.30	0.033	0.394	60.60	0.020	0.359	64.10	0.021
8	0.492	50.80	0.017	0.018	98.20	0.033	0.389	61.10	0.020	0.361	63.90	0.021

Çizelge 4.30. Gıdya ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C)

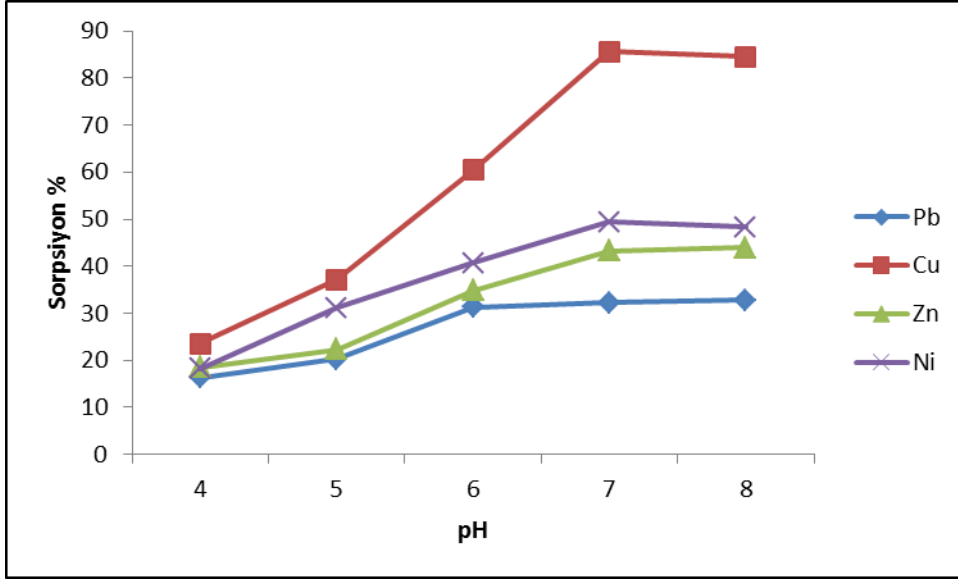
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	3.347	16.33	0.022	3.061	23.47	0.031	3.258	18.54	0.025	3.269	18.27	0.024
5	3.192	20.19	0.027	2.512	37.19	0.049	3.108	22.29	0.030	2.756	31.11	0.041
6	2.750	31.25	0.042	1.584	60.38	0.081	2.605	34.87	0.046	2.374	40.66	0.054
7	2.709	32.27	0.043	0.576	85.61	0.114	2.270	43.24	0.058	2.026	49.34	0.066
8	0.269	32.84	0.044	0.617	84.57	0.113	2.245	43.88	0.059	2.069	48.28	0.064

Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30'dan görüldüğü gibi, gıdyanın adsorpsiyon kapasitesi tüm metaller için pH artışıyla artmaktadır. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.017 mg/g, 0.033 mg/g, 0.020 mg/g ve 0.021 mg/g olarak bulunmuştur. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.044 mg/g, 0.114 mg/g, 0.059 mg/g ve 0.066 mg/g olarak bulunmuştur. Gıdya üzerine metallerin adsorplanma sırası $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ şeklinde gerçekleşmiştir. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, maksimum adsorpsiyon Pb^{+2} için pH 8'de % 50.80, Cu^{+2} için pH 7'de % 98.38, Zn^{+2} için pH 8'de % 61.10 oranında ve Ni^{+2} için de pH 7'de % 64.10 oranında gerçekleşmiştir. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, maksimum adsorpsiyon seviyeleri ve pH değerleri ise Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla pH 8'de % 32.84, pH 7'de % 85.61, pH 8'de % 43.88 ve pH 7'de % 49.34 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de 1 mg/L ve 4 mg/L'lik sentetik atıksular için pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.37. Gıdyanın Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)



Şekil 4.38. Gidyanın Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32'de kuru biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi üzerine pH'ın etkisini değerlendirmek için başlangıç pH değerleri 4-8 arasında değişen 1 mg/L ve 4 mg/L'lik karışık metal içeren sentetik atıksuda bulunan metal iyonlarının adsorpsiyonuna ait deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.31. Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C)

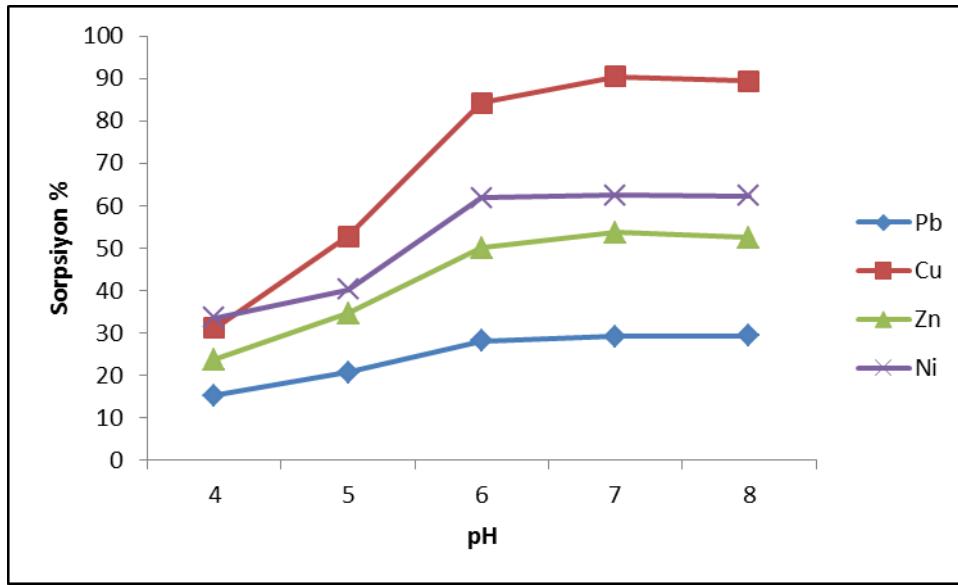
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	0.848	15.20	0.005	0.677	31.20	0.011	0.763	23.70	0.008	0.665	33.50	0.011
5	0.793	20.70	0.007	0.473	52.70	0.018	0.654	34.60	0.011	0.598	40.20	0.013
6	0.719	28.10	0.009	0.158	84.20	0.028	0.499	50.10	0.017	0.382	61.80	0.021
7	0.708	29.20	0.010	0.095	90.50	0.030	0.463	53.70	0.018	0.376	62.40	0.021
8	0.707	29.30	0.010	0.107	89.30	0.030	0.458	52.40	0.018	0.377	62.30	0.021

Çizelge 4.32. Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen pH-adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçları (Co: 4 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 30 g/L, T: 25 °C)

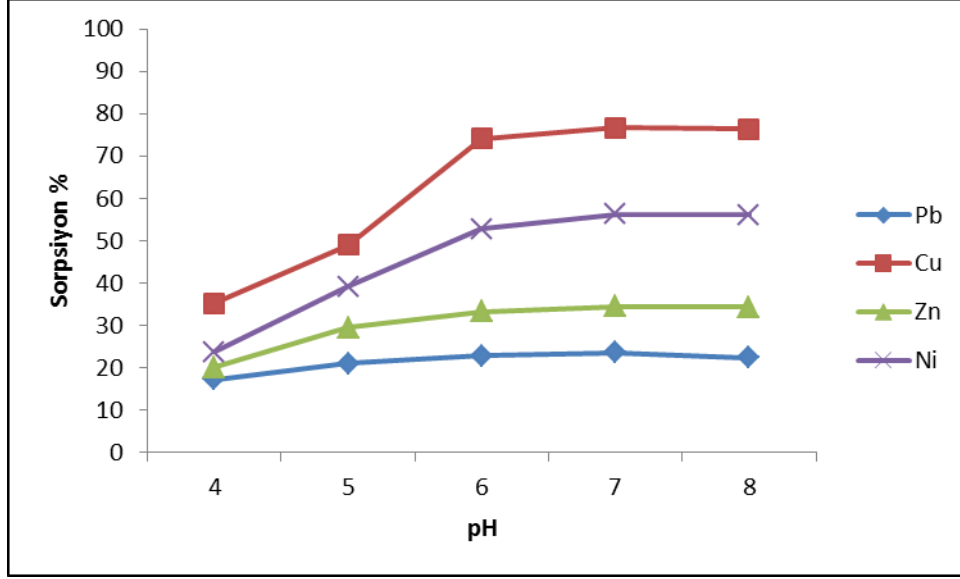
pH	Pb ⁺²			Cu ⁺²			Zn ⁺²			Ni ⁺²		
	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)	C _i (mg/L)	Adsorpsiyon (%)	q (mg/g)
4	3.310	17.25	0.023	2.589	35.27	0.047	3.195	20.13	0.027	3.050	23.74	0.032
5	3.161	20.98	0.028	2.044	48.91	0.065	2.821	29.47	0.039	2.434	39.16	0.052
6	3.089	22.76	0.030	1.035	74.13	0.099	2.670	33.25	0.044	1.890	52.74	0.070
7	3.058	23.54	0.031	0.932	76.71	0.102	2.620	34.49	0.046	1.753	56.18	0.075
8	3.103	22.42	0.030	0.946	76.35	0.102	2.629	34.38	0.046	1.757	56.07	0.075

Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32'den görüldüğü gibi, kuru biyokütlenin adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbanlarda olduğu gibi tüm metaller için pH artışıyla artmaktadır. 1 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.010 mg/g, 0.030 mg/g 0.018 mg/g ve 0.021 mg/g olarak bulunmuştur. 4 mg/L başlangıç konsantrasyonuyla gerçekleştirilen çalışmada, Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 0.030 mg/g, 0.102 mg/g 0.046 mg/g ve 0.075 mg/g olarak bulunmuştur. Kuru biyokütle üzerine metallerin adsorplanma sırası $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ şeklinde gerçekleşmiştir. Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için pH 4-6 arasında adsorpsiyon oranı artan pH değeriyle artış göstermiştir. pH 6-8 arasında ise adsorpsiyon kapasitesi maksimumum seviyesine ulaşmıştır ve daha sonra sabit kalmıştır.

Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da 1 mg/L ve 4 mg/L'lik sentetik atıksular için pH'ın adsorpsiyon üzerine olan etkisi grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.39. Kuru biyokütlenin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)



Şekil 4.40. Kuru biyokütlenin Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} adsorpsiyonuna pH etkisi (Co: 1 mg/L, r: 150 rpm, t: 2 saat, katı/sıvı oranı: 20 g/L, T: 25 °C)

Düşük pH değerlerindeki düşük adsorpsiyon oranının gözlenmesi, ortamda H^+ iyonu derişiminin yüksekliği nedeniyle çözelti metal iyonunun adsorpsiyon yüzeyine etki ederek bağlanmayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. pH artışı ile H^+ iyonu derişimi düşmeye başlarken metal iyonu derişimi sabit kalır. Bunun sonucunda metal iyonu ile H^+ iyonu yarışması metal lehine gelişir ve daha yüksek adsorpsiyon gözlenir.

4.2 Kirletici giderim verimlerinin incelenmesi

Düşey akış prensibine göre işletilen havuza, yatay akış prensibine göre işletilen havuzun seri olarak bağlanmasıyla oluşan hibrit sistemlerde, dolgu malzemesi olarak kullanılan zeolit, kaolin ve gidyanın arıtım verimine etkisini değerlendirmek için sistemlerin giriş ve çıkışında pH, KOİ, AKM, TP, PO₄-P, TN, NH₄-N, NO₃-N ve NO₂-N ile Pb⁺², Cu⁺², Zn⁺² ve Ni⁺² değerleri ölçülerek izlenmiştir.

4.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) giderimi

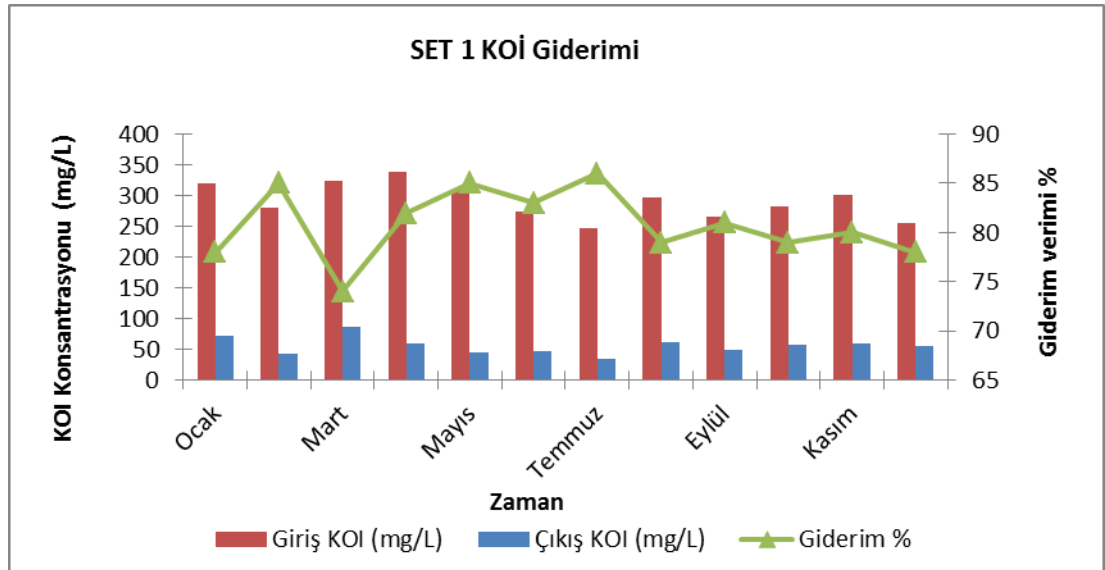
Yapay sulak alanlara giren organik madde öncelikle filtrasyon ve sedimentasyon ile uzaklaşmaktadır. Bununla beraber, karbonun tamamen uzaklaşması mikrobiyal solunum sayesinde uçucu karbon bileşiklerinin (CO₂-CH₄ vb.) buharlaşmasıyla gerçekleşmektedir.

Yapay sulak alanlarda besinlerin ve organik kirleticilerin bozunması ve mineralizasyonu esasen bitkiler tarafından değil, mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Ancak, bitkiler, bitki artıkları ve sedimanlar, mikrobiyal aktivitenin yoğunlaşabileceği katı yüzeyleri oluşturmaktadır. Tüm sulak alanlarda ekolojik yaşam, karmaşık enerji dönüşümlerini gerçekleştirebilmek için bakteri ve mikroorganizmalara ihtiyaç duymaktadır. Mikroorganizmalar giriş atıksuyundaki organik molekülleri parçalayarak gerekli enerjiyi ve çoğalmalarını sağlamaktadır (İskender ve diğ., 2005). Yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlarda organik maddeler aerobik veya anerobik olarak parçalanabilmektedir. Aerobik parçalanma için gerekli olan oksijen atmosferik oksijen difüzyonu, konveksiyon (rüzgar etkisi) ve bitki rizosferine kök transferi yoluyla sağlanmaktadır. Organiklerin anaerobik giderimi, oksijen eksikliği bulunan dolgu malzemesinin gözeneklerinde gerçekleşmektedir (Saeed ve Sun, 2012). Aerobik sistemlerde organik karbonun tam mineralizasyonu sonucu karbon dioksit ve su temel ürünler olarak oluşur. Yüzeyaltı akışlı sistemlerde aerobik biyolojik prosesler ağırlıklı olarak köklerin etrafında ya da kök yüzeyinde meydana gelmektedir. Oksijen yokluğunun hakim olduğu durumlarda sülfat indirgenmesi, denitrifikasyon ve metan oluşumu gibi anaerobik reaksiyonlar gerçekleşmektedir (İskender ve diğ., 2005). Sulak alan bitkileri kökleri aracılığıyla sisteme oksijen taşıyarak KOİ gideriminde önemli rol oynamaktadır.

Çalışma süresince tüm setlerde elde edilen KOİ parametresinin değişimleri Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.33. KOİ değişimi

	SET 1		SET 2		SET 3		SET 4	
KOİ	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)
Ortalama	291.33	55.75	298	61.67	294.92	69.67	298.08	88.75
Min	248	34	234	48	255	52	238	64
Maks.	338	86	364	90	371	84	358	113
S S	28.29	13.88	35.70	11.24	31.86	10.75	38.11	15.12
n	12	12	12	12	12	12	12	12

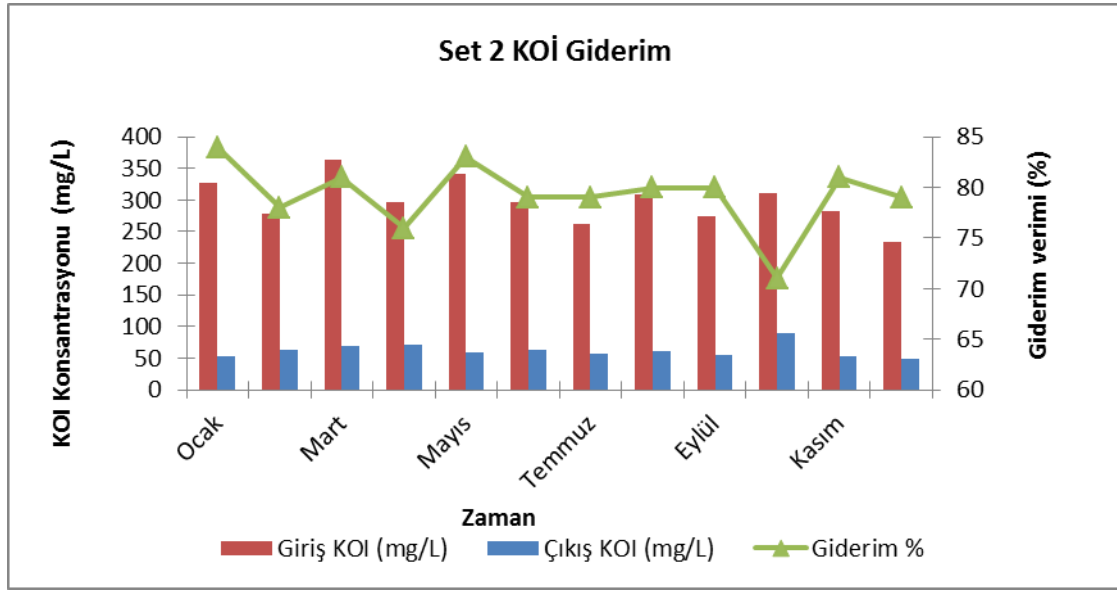


Şekil 4.41. Set 1'de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi

Çalışmanın izlendiği bir yıl boyunca Set 1' de izlenen ortalama giriş KOİ konsantrasyonu 291 mg/L, ortalama çıkış KOİ konsantrasyonu 56 mg/L ve elde edilen ortalama KOİ giderim verimi % 81 olarak bulunmuştur. Sistemin yeni kurulduğu ve bitki gelişiminin henüz olmadığı ilk üç ayda ortalama % 79 seviyesinde KOİ gideriminin gözlenmesi, KOİ gideriminde sedimantasyon ve yapay sulak alan sisteminin doğal filtrasyon özelliğinin etkili olduğunu göstermektedir.

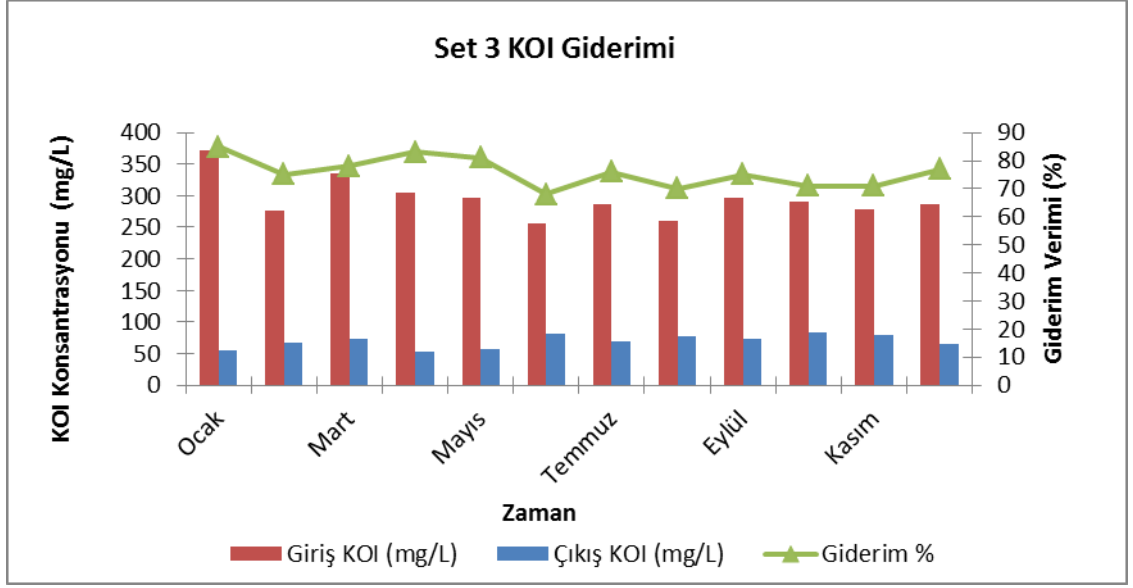
Sistemin kış aylarında kurulması ve atmosfere açık olmasından dolayı bu ilk aylarda mikroorganizma faaliyetlerinin etkin olacağı düşünülmemektedir. Sistemde ilk aylarda gerçekleşen KOİ giderimi, büyük ölçüde önemli sulak alan kirleticisi giderim mekanizması olan filtrasyon ve tabana çökme sayesinde gerçekleşmiştir.

Tüm yıl aynı koşullarda işletilen sistemde KOİ gideriminin mevsimsel koşullardan etkilendiği, hava sıcaklıklarının artması ve zamanla bitki kökleri ve dolgu malzemesi üzerinde mikrobiyal film yüzeyinin gelişmesi ile Nisan ve Eylül ayları arasında ortalama KOİ gideriminin % 83 seviyesinde olduğu gözlemlenmiştir.



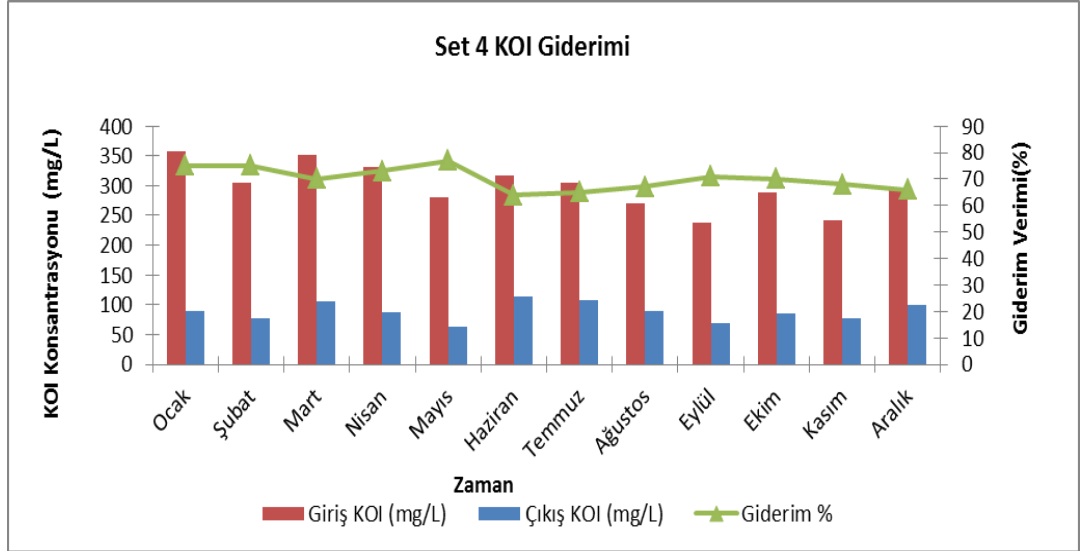
Şekil 4.42. Set 2’de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi

Benzer şekilde Set 2’de de KOİ giderim verimi %71-84 arasında değişmiş ve ortalama % 82 KOİ giderimi elde edilmiştir. Bilindiği gibi yapay sulak alanlarda partikül halindeki organikler ilk olarak fiziksel bir süzme ile giderilmekte ve daha sonra tutulan bu organikler biyolojik parçalanmaya uğramaktadır (Yılmaz ve diğ., 2010). Yapay sulak alanlarda KOİ giderimi temel olarak, bitki kökleri ve tutunan mikroorganizmalar tarafından matriksin parçalanmasına dayanmaktadır. KOİ gideriminden sorumlu bu mekanizma, organik bileşikler parçalamak için yapay sulak alan sisteminde büyüyen bakteriler için kök bölgesine, bitkinin yaprakları tarafından fotosentetik olarak üretilen oksijenin taşınmasını içeren bakteriyel parçalanmadır (Shuib ve diğ., 2011).



Şekil 4.43. Set 3' de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi

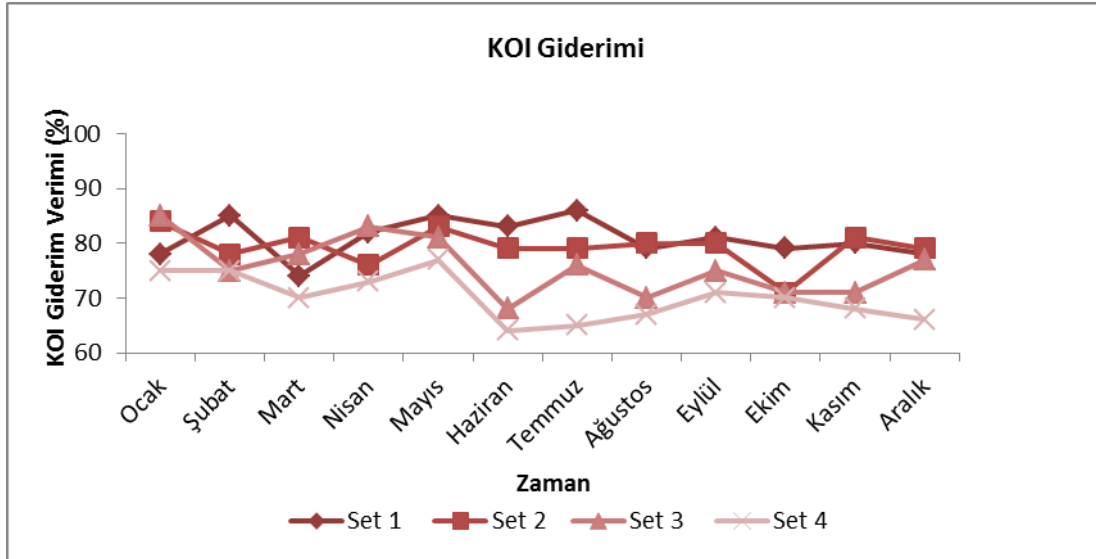
Set 3'e giren organik madde miktarının 255-371 mg/L KOİ arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu parametrelerin değerleri aylık sapma ile Çizelge 4.33'de verilmiştir. Şekil 4.43'den de görüleceği üzere giriş konsantrasyonuna bağlı olarak dalgalanmaların seyrettiği nispeten istikrarlı bir KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Elde edilen en yüksek KOİ giderimi % 85, en düşük giderim % 68 ve ortalama giderim % 76'dır.



Şekil 4.44. Set 4' de zamana bağlı KOİ değişimi ve giderim verimi

Kontrol reaktörü olan Set 4’de elde edilen giriş ve çıkış konsantrasyonları ile KOİ giderim verimleri Şekil 4.44’de yer almakta olup, benzer oranlarda KOİ giderimi gerçekleşmiştir. Bu sette gözlenen en yüksek ve düşük KOİ giderim verimleri sırasıyla % 77 ve % 64 olup yıl boyunca izlenen ortalama KOİ giderim verimi % 70’dir.

Kontrol reaktöründe kaba ve ince çakıl dışında küçük boşluk yapısına sahip dolgu malzemesi kullanılmaması, bu sette tıkanma olayının gözlenmemesini sağlamıştır. Ancak sistemin ilk yıl performansı olması, bitki kök yapısının çok fazla gelişmemesi ve çakılın geniş gözenek yapısına sahip olması bakteriyel büyüme için gerekli olan yüzey alanını azalttığından diğer 3 sisteme göre daha düşük KOİ giderimi gözlenmiştir. Şekil 4.45’de setlerde elde edilen KOİ giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.



Şekil 4.45. Setlerde elde edilen KOİ giderim verimlerinin karşılaştırılması

Setlerde elde edilen KOİ değerlerinin istatistiksel olarak incelenmesi için 4 setin her birinde KOİ parametresine ait giriş ve çıkış ortalamaları *t* testi ile karşılaştırılmış, giriş ve çıkış ortalama değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığı test edilmiştir. Tüm setlerde, KOİ parametresinin giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmuştur ($p < 0.05$). Buna göre KOİ parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. KOİ giderimi açısından setlerin birbirleri ile karşılaştırması tek yönlü varyans analizi (one way ANOVA) ile yapılmıştır. Setler için parametre bazında

giderim ortalamaları birbirleriyle karşılaştırılmış, farklılık olması halinde farklılığın hangi setten kaynaklandığı TUKEY testi ile belirlenmiştir. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre KOİ parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının tespiti için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 1 ile Set 2 arasında anlamlı farklılık olmayıp Set 2 ile Set 3 arasında da anlamlı farklılık bulunmamaktadır. Set 4'ün ortalaması ise diğer bütün setlerden anlamlı derecede farklıdır. İstatistiksel sonuçlar, deneysel sonuçlarla da uyumludur.

4.2.2 Askıda katı madde (AKM) giderimi

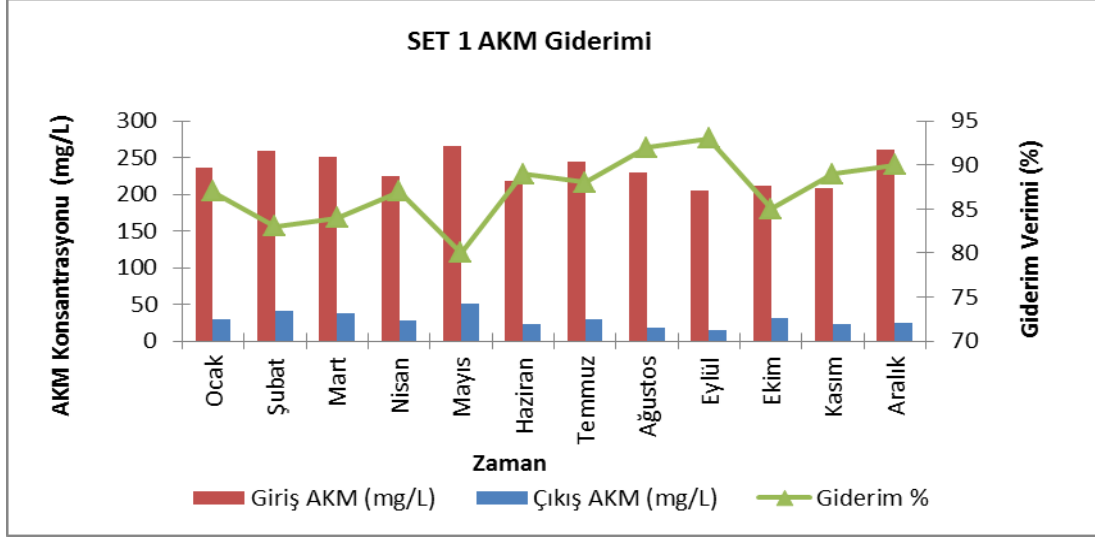
Genellikle askıda katı madde giderimi sıcaklık değişiminden etkilenmez. AKM gideriminde abiyotik prosesler baskındır (Kadlec, 2003; Bodin, 2013). Yapay sulak alanlarda AKM gideriminde temel mekanizma filtrasyon ve sedimentasyondur (Vymazal, 2002). Ayrıca köklerin fiziksel etkisi; filtreleme, akış hızını düşürme, sedimentasyonu artırma, resüspansiyonu azaltma ve hatta suyun dağıtımını sağlayarak tıkanmayı engelleme olarak ifade edilmektedir (Shelef ve diğ., 2013).

Pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinin AKM giderim performanslarını değerlendirmek için çalışma boyunca tüm setlerde elde edilen giriş ve çıkış suyu AKM değerlerine ait ortalama, minimum ve maksimum değerler Çizelge 4.34'de sunulmuştur.

Çizelge 4.34. AKM değişimi

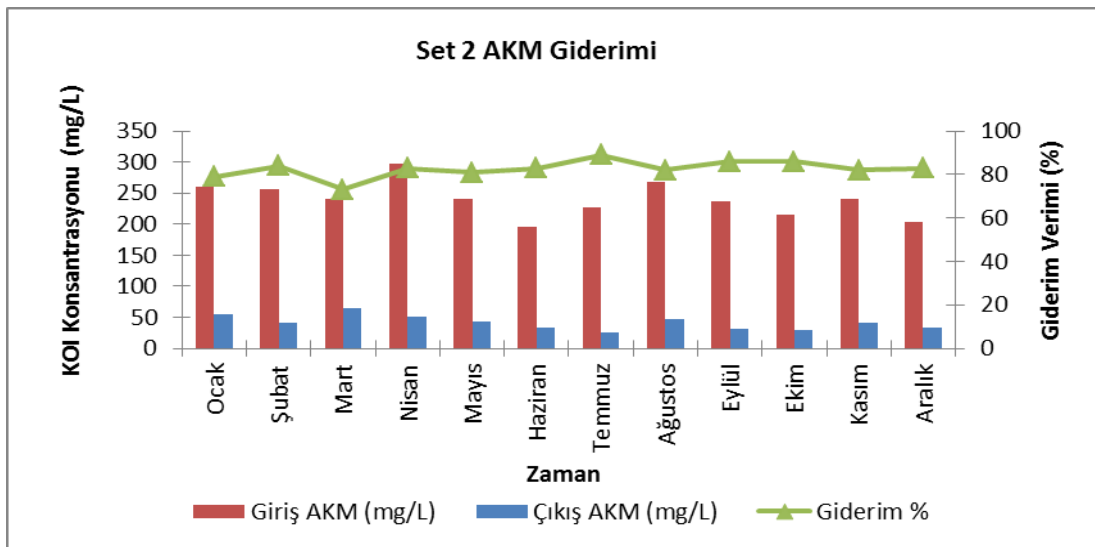
	SET 1		SET 2		SET 3		SET 4	
AKM	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)
Ortalama	234.50	29.75	240.17	41.25	258.42	48.75	252.92	63.75
Min	205	15	196	25	200	29	186	49
Maks.	266	51	298	65	307	73	376	86
S S	21.62	10.15	28.50	11.43	33.92	12.59	51.99	11.55
n	12	12	12	12	12	12	12	12

Set 1'in giriş ve çıkışına ait AKM konsantrasyonları ve zaman bağılı giderim verimleri Şekil 4.46'de verilmiştir. Çizelge 4.34 ve Şekil 4.46'dan da görüleceği üzere bu sette gözlenen en yüksek ve en düşük AKM konsantrasyonları sırasıyla 266 mg/L ve 205 mg/L'dir. Çıkış AKM konsantrasyonları ise 15-51 mg/L arasında değişmektedir. Tüm çalışma süresince gözlenen ortalama AKM giderimi % 87'dir.



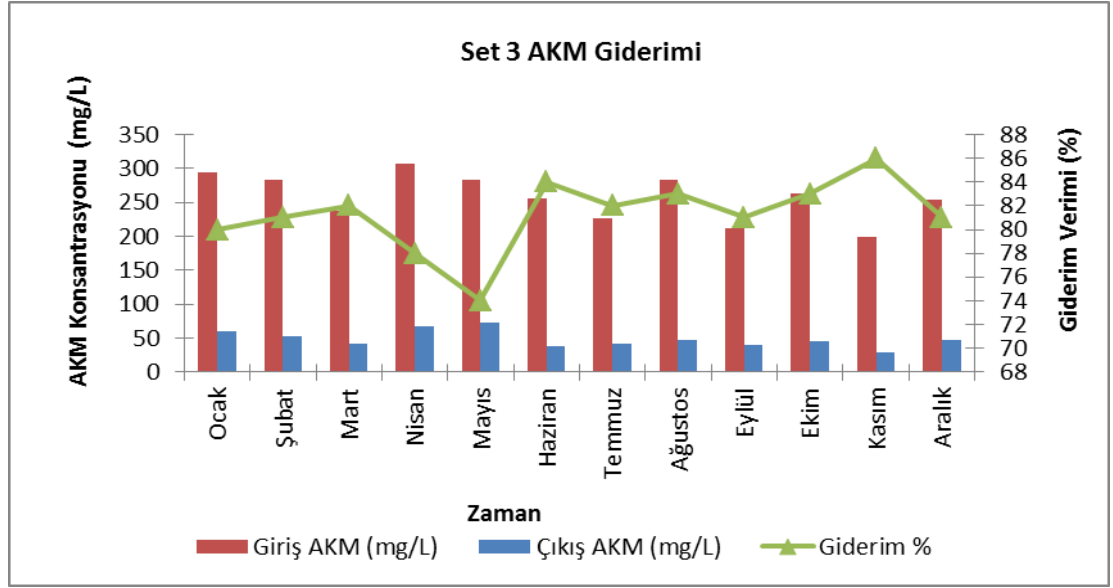
Şekil 4.46. Set 1'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi

Şekil 4.47'den de görüldüğü gibi gözlem süresi boyunca Set 2'ye giren atıksudaki AKM konsantrasyonları 196-298 mg/L arasında değişmekte, çıkış konsantrasyonları ise 25-65 mg/L arasında değişmektedir. Yıl boyunca gözlenen en yüksek AKM giderimi % 89'luk verimle Temmuz ayında gözlenmiştir.



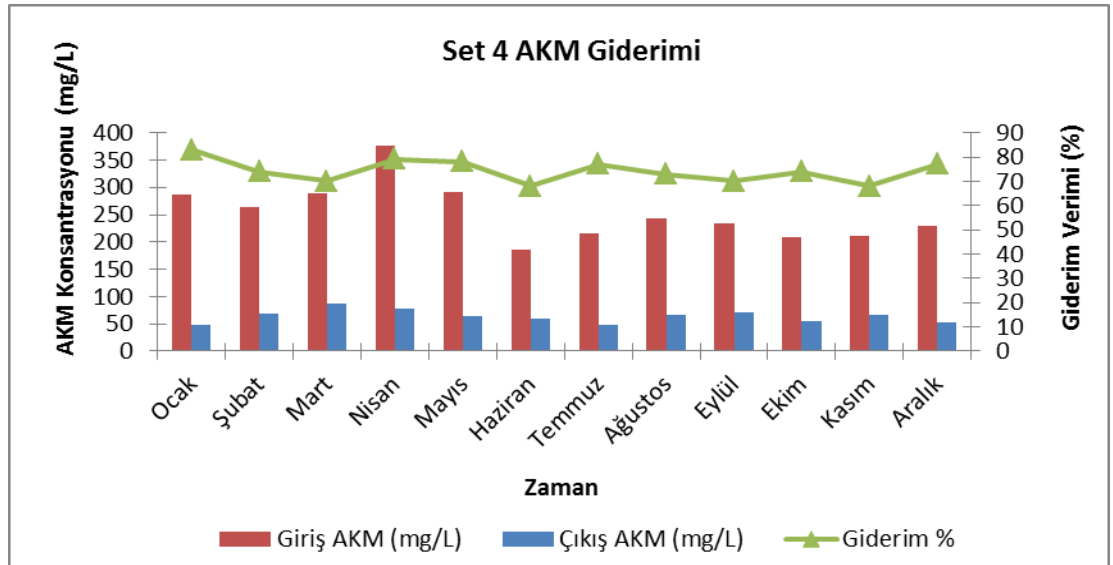
Şekil 4.47. Set 2'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi

Set 3'ün girişinde AKM konsantrasyonu 200-307 mg/L arasında değişmekte olup, çıkış konsantrasyonu ise 29-73 mg/L arasında değişim göstermiştir. Elde edilen en yüksek giderim verimi % 86 ile Kasım ayında gözlenmiştir.



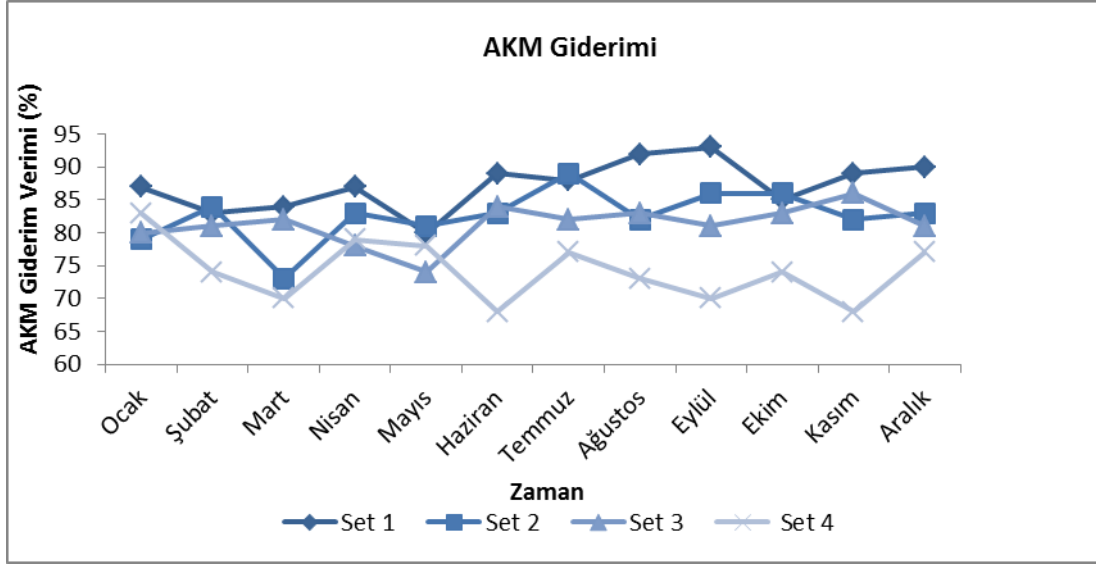
Şekil 4.48. Set 3'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi

Kontrol seti olan Set 4 için elde edilen AKM değerleri ve giderim verimleri Şekil 4.49'da verilmiştir. Bu sete giren atıksuda ölçülen en düşük ve en yüksek AKM konsantrasyonu sırasıyla 376-186 mg/L iken çıkışta elde edilen en düşük ve en yüksek AKM konsantrasyonları 49-86 mg/L'dir. AKM giderim verimleri % 68-83 arasında değişmektedir.



Şekil 4.49. Set 4'de zamana bağlı AKM değişimi ve giderim verimi

Şekil 4.50'de setlerde elde edilen AKM giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.



Şekil 4.50. Setlerde elde edilen AKM giderim verimlerinin karşılaştırılması

Herhangi bir ön arıtıma ihtiyaç duymadan, yapay sulak alan sistemleri % 64-81 arasında AKM giderimi sağlamıştır. Zeolit, kaolin ve gıda gibi boşluk alanı düşük malzemelerin kullanıldığı setlerde tıkanma olayı gözlenmemiştir.

Setlerin giriş ve çıkış ortalama AKM değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Buna göre AKM parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre AKM parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 2 ile Set 3 arasında anlamlı bir farklılık olmayıp ($p > 0.5$), diğer setler birbirlerinden farklıdır, diğer bir ifadeyle ortalama AKM giderim verimleri Set 1 > Set 2 ≥ Set 3 > Set 4 sırasıyla.

Düşük su hızları ve geniş yüzey alanları ile yüzey altı akışlı yapay sulak alanların AKM giderimindeki etkileri kanıtlanmıştır (USEPA, 1999). Ayrıca küçük gözenek yapısına sahip çakıl tabakası AKM için mükemmel bir filtre görevi üstlenmektedir (Jing ve diğ., 2001). Büyüme koşulları mevsimsel ve çevresel değişikliklerden etkilendiğinden, askıda katı madde giderim verimi de dolaylı olarak

mevsimsel değişimlerden etkilenmektedir. Yapay sulak alanlarda askıda katı maddelerin filtrasyon ve sedimantasyon yoluyla giderildiği bilinmektedir. Sedimantasyon sulak alanda düşük su akışını koruyarak sağlanırken, filtrasyon ise bitkinin gövde ve kökleri vasıtasıyla gerçekleşebilmektedir. Ancak, yüzey altı akışlı yapay sulak alanlardaki önemli bir problem filtre ortamının tıkanmasıdır. Askıda katı madde toprak dolgu malzemesinin gözeneklerini tıkar ve yapay sulak alanın girişinde yük kayıpları oluşturarak hidrolik iletkenliği düşürür. Tıkanmayı önlemek için daha büyük boşluk yapısına sahip ve akışa daha az dirençli malzeme kullanılabilir. Ancak bu durumda da bitkinin kök yapısı değişmektedir ve kök sistemi geniş boşluk alanında gelişmemektedir. Ayrıca geniş boşluk alanı, mikroorganizmaların tutunacağı yüzey alanını da azaltmaktadır (Jing ve diğ., 2001).

4.2.3 Fosfat (PO₄-P) giderimi

Yapay sulak alana giren atıksuda bulunan en önemli fosfor fraksiyonları, partikül fosfor ve çözünmüş fosfordur (Bodin, 2013). Toplam fosfor, partikül fosfor ile fosfat fosforunun toplamıdır (Shuib ve diğ., 2011). Çözünmüş fosfor formunda olan PO₄⁻³-P canlı organizmalar tarafından kullanılabilirken, partikül fosforun organik fosfora dönüştürülmesi ve kullanılabilir olması için dönüşüm geçirmesi gerekmektedir. Yapay sulak alanın su kolonu ve sedimanındaki fosfor fraksiyonlarının oranı ve dönüşüm hızı biyotik ve abiyotik prosesler tarafından kontrol edilmektedir. Bu abiyotik prosesler, sedimantasyon, sedimana adsorpsiyon, çöktürme ve sediman ile su kolonu arasındaki değişim prosesleridir. Biyotik prosesler ise bitki örtüsü, plankton, perifiton ve mikroorganizmalar tarafından asimilasyondur (Bodin, 2013). PO₄⁻³-P esas olarak bitki alımı ve gözenekli ortam üzerine adsorpsiyon yoluyla büyük ölçüde giderilebilmektedir. İndirgeyici koşullar (oksijen eksikliği ve 0.1 mg/L'nin altındaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu) minerallerin çözünmesine ve fosforun salınmasına neden olmaktadır (Shuib ve diğ., 2011).

Flok ve yapay sulak alanın sedimanındaki fosfor içeriğini düzenleyen önemli prosesler adsorpsiyon/desorpsiyon ve çöktürme/çözünme prosesleridir. Adsorpsiyon/desorpsiyon prosesi yapay sulak alan sedimanı içerisinde organik ve inorganik partiküller ve PO₄⁻³-P arasındaki moleküler çekim kuvvetini gerektirmektedir. Çöktürme/çözünme prosesi ise, su kolonu içerisindeki serbest

katyonlar veya metal mineralleri ile $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ arasında komplekslerin oluşumudur. Fosfor mineral kompleksindeki bağlar, fosfor ile organik ve inorganik partiküller arasındaki adsorpsiyondan daha az tersinirdir (Bodin, 2013).

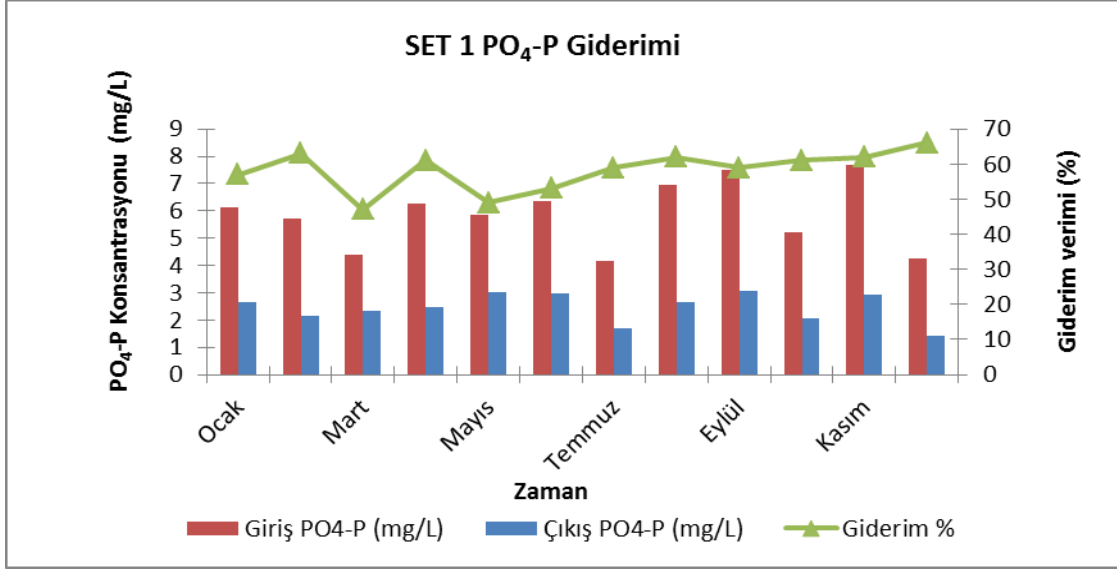
Gözenek suyunun (toprak partikülleri arasındaki boşluğu dolduran su) fosfor konsantrasyonunda azalma olduğunda $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ giderimi, gözeneklerdeki suyun fosfor konsantrasyonuna bağlı olabilmektedir. Örneğin, yapay sulak alana gelen atıksuyun kompozisyonundaki değişikliklerin bir sonucu olarak, fosforun sedimandan geri salınmasına neden olabilmektedir (Bodin, 2013).

Adsorpsiyon/desorpsiyon ve çöktürme prosesleri, pH, redoks potansiyeli ve sedimandaki fosfor ve minerallerin miktarı tarafından kontrol edilmektedir. Yapay sulak alan ortamının pH değeri 6-8 arasında olduğunda $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, sedimanda bulunan demir ve alüminyum mineralleri ile çökelebilmekte ve sedimana adsorplanabilmektedir. Demir bakımından zengin sedimanlarda fosfor çöktürmesinin gerçekleşebilmesi için ortamın da aerobik olması gereklidir. $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ile kalsiyum arasındaki kompleks, anoksik koşullara hassas değildir ancak kararlı bir çöktürmenin oluşması için ortamın pH değerinin 8'den büyük olması gerekmektedir (Bodin, 2013).

Çizelge 4.35. PO₄-P değişimi

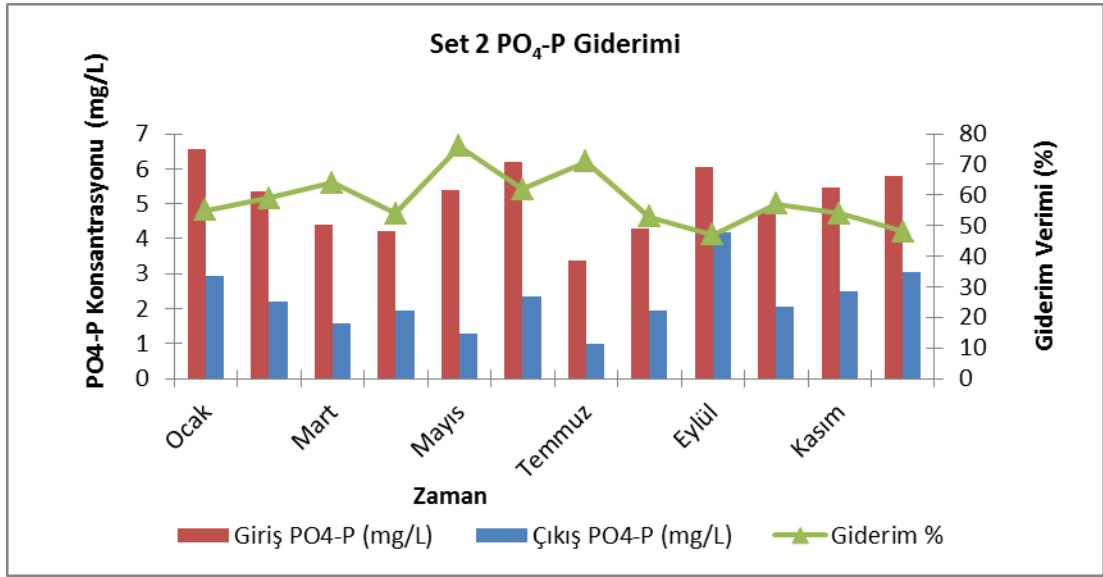
	SET 1			SET 2			SET 3			SET 4		
PO₄-P	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ort.	5.87	2.44	58	5.16	2.24	58	5.67	2.42	57	5.84	3.62	38
Min	4.18	1.42	47	3.36	0.98	47	4.3	1.8	47	4.28	2.39	20
Maks.	7.67	3.08	66	6.56	4.18	76	7.05	2.89	65	7.2	4.88	56
S S	1.19	0.54	5.79	0.96	0.86	8.70	0.72	0.34	6.39	0.88	0.84	9.82
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

Set 1’de gözlenen PO₄-P değişimi ve giderim verimi Şekil 4.51’de verilmiştir. Bu sete beslenen atıksuda ortalama 5.87±1.19 mg/L PO₄-P bulunmaktadır. Sistemin çıkış PO₄-P konsantrasyonu giriş değerlerinden düşüktür. Çıkış konsantrasyonu 2.44±0.54 mg/L olarak bulunmuştur. Bu durum ortofosfatın bu sette giderildiğini göstermektedir.



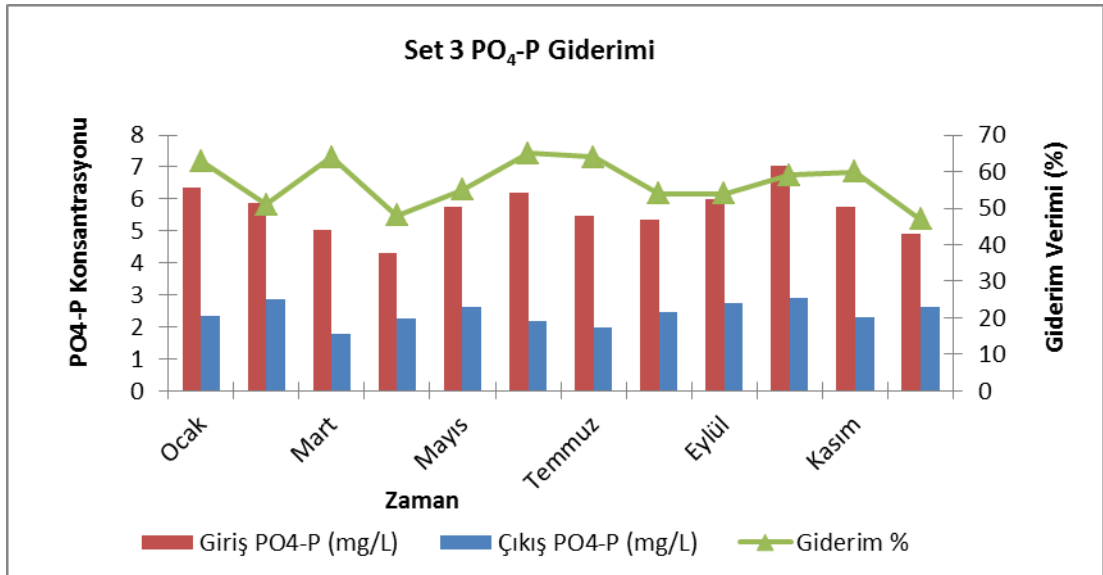
Şekil 4.51. Set 1’de zamana bağlı PO₄-P değişimi ve giderim verimi

Set 2’nin giriş ve çıkışına ait PO₄-P konsantrasyonları ve zamana bağlı giderim verimleri Şekil 4.52’de verilmiştir. Bu Set’de havuzlara ortalama 5.16±0.96 mg/L ortofosfat beslenmiştir. Çıkış konsantrasyonu ise ortalama 2.24±0.86 mg/L olarak bulunmuştur. Bu sette fosfor gideriminin zamanla azaldığı görülmüştür. Bu da sistemlerinin uygunluğa ulaştığını gösterebilir.



Şekil 4.52. Set 2’de zamana bağlı PO₄-P değişimi ve giderim verimi

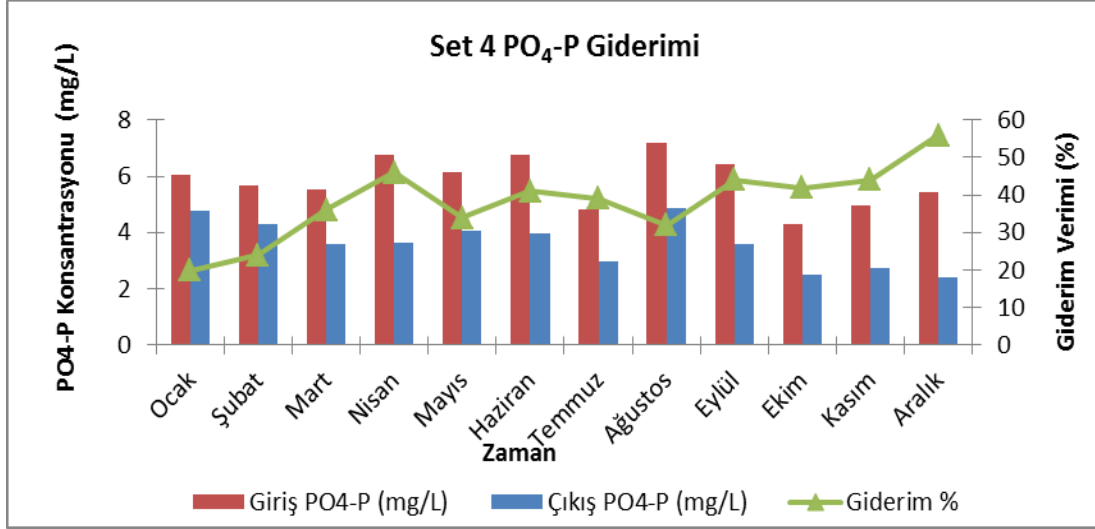
Şekil 4.53’de işletme süresince Set 3’de gözlenen PO₄-P değişimleri verilmektedir. Elde edilen sonuçlar Set 3’ün girişinde ölçülen PO₄-P konsantrasyonunun 4.30-7.05 mg/L arasında değiştiğini, çıkışta ölçülen PO₄-P konsantrasyonunun ise 1.80-2.89 mg/L arasında değiştiğini göstermiştir. Bu sette elde edilen en düşük ve en yüksek PO₄-P giderimi sırasıyla % 47 ve % 65 olup, tüm çalışma süresince izlenen ortalama giderim verimi % 57’dir.



Şekil 4.53. Set 3’de zamana bağlı PO₄-P değişimi ve giderim verimi

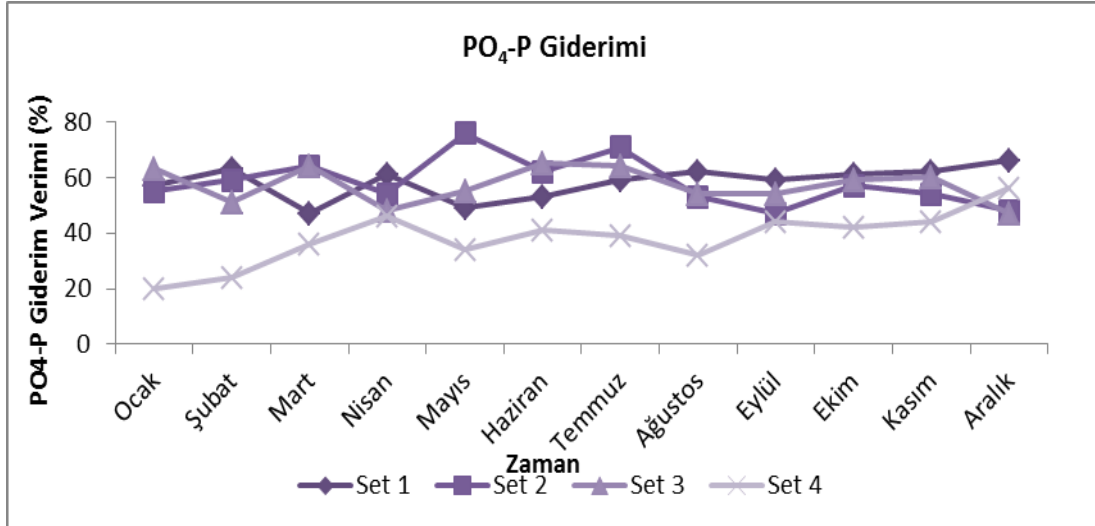
Kontrol seti olan Set 4 için elde edilen PO₄-P değerleri ve giderim verimleri Şekil 4.54’de verilmiştir. Bu sete giren atıksuda ölçülen en düşük ve en yüksek PO₄-P

konsantrasyonu sırasıyla 4.28-7.20 mg/L iken çıkışta elde edilen en düşük ve en yüksek PO₄-P konsantrasyonları 2.39-4.48 mg/L'dir. PO₄-P giderim verimleri % 20-56 arasında değişmektedir. Giderim performansında görülen düşüşler, bitki döküntülerinin dekompozisyonu ve fosforun sisteme tekrar dönmesinden kaynaklanabilmektedir.



Şekil 4.54. Set 4'de zamana bağlı PO₄-P değişimi ve giderim verimi

Şekil 4.55'de Setlerde elde edilen PO₄-P giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.



Şekil 4.55. Setlerde elde edilen PO₄-P giderim verimlerinin karşılaştırılması

Setlerin giriş ve çıkış ortalama PO₄-P değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre giriş

ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$).

Buna göre $PO_4\text{-P}$ parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre $PO_4\text{-P}$ parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 4 diğer bütün setlerden anlamlı derecede farklıdır.

4.2.4 Toplam fosfor (TP) giderimi

Araştırmacılar, yapay sulak alanlarda fosfor giderimini sağlayan bir dizi mekanizma tanımlamıştır. Bunlardan bazıları; substrat üzerine bağlanma, sedimanda birikme ve mikrobiyal sabitleme olarak ifade edilmektedir. Genellikle genç yapay sulak alanlarda fosforun temel giderim mekanizması, substrat üzerine bağlanma şeklindedir. Bununla birlikte, bir süre sonra fosfor bağlanma bölgeleri doymun hale gelerek, substrat tükenmektedir ve fosfor atıksu içine geri dönmektedir. Dolayısıyla, atıksuda bulunan fosforun sürdürülebilir giderimi, sedimanda birikme ve bitkinin yüzey üstü kısımlarının hasat edilmesine dayanmaktadır (Headley ve diğ., 2003).

Hem etkin fosfor giderimi hem de yüksek hidrolik iletkenliği sağlamak için metal oksitçe zengin doğal kum, kireçtaşı, cüruf, zeolit, madencilik yan sanayi ürünleri ve hafif ticari agregalar gibi birçok yatak malzemesi denenmiştir. Bu malzemelerin birçoğu fosfor için yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak bütün malzemelerin sorpsiyon kapasitesi sınırlıdır ve fosfor sorpsiyonu ömrü, yükleme hızına bağlıdır (Zhu ve diğ., 2003).

Yapay sulak alanlarda kullanılan malzemelerin sınırlı fosfor giderim kapasitesini arttırmak için birçok alternatif önerilmiş ve test edilmiştir. Bu yöntemler;

- Fosfor bağlama kapasitesine sahip, kimyasal olarak zenginleştirilmiş malzeme ile tüm sistemin yapılandırılması,
- Sistemde ön arıtım olarak fosforun kimyasal olarak çöktürülmesi,
- Yüksek fosfor bağlama kapasitesine sahip bir granüler ortam içeren ayrı bir filtre ünitesi ile fosforun giderimidir.

Araştırmalar, fosfor giderimi için uygun ortamın seçiminde hem hidrolik iletkenliği sağlayan hem de tutarlı ve sürekli fosfor giderimini sağlayabilen malzemenin kullanılmasının önemli olduğunu göstermiştir (Arias ve Brix, 2005).

Yatay yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlarda elde edilen fosfor giderim verimi, kullanılan filtre malzemesine bağlı olarak % 26-65 arasında değişmektedir. Maehlum ve Jenssen (1998) hafif seramik partikül agregaları gibi özel materyal kullanıldığında toplam fosfor gideriminin % 90'dan fazla olacağını belirtmişlerdir. Ancak, adsorpsiyon ve çöktürme ile doygun hale geldiğinde, yapa ysulak alan fosfor depolama kapasitesine ulaşmıştır ve artık etkili fosfor giderimi için işlevini yitirmiştir. Bu olay yapay sulak alan için ‘‘yaşlanma fenomeni’’ olarak adlandırılmaktadır (Vymazal, 2002).

Vymazal (1999) ek Cumhuriyeti'ndeki yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanların giriş ve çıkışında toplam fosfor konsantrasyonları ($R^2=0.23$) arasında zayıf bir ilişki olduğunu ifade etmiştir. Brix (1998), Danimarka'daki yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanların fosfor değişimi açısından güçlü bir ilişki ($R^2=0.42$) olduğunu belirtmiştir. Yüzey yükü anlamında, fosfor giderimi daha etkindir ve giriş çıkış yükleri arasındaki ilişki BOI_5 'den daha güçlüdür ($R^2=0.58$) (Vymazal, 2002).

Yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda fosfor giderimi sıcaklığa bağlı değildir. Sıcaklığın fosfor giderimi üzerinde çok az etkisi vardır. En önemli fosfor giderim mekanizmaları, sıcaklığa bağlı olmayan kimyasal çöktürme ve fizikokimyasal sorpsiyon prosesleridir. Fosfor gideriminde sıcaklığa bağlı olan biyolojik etkiler oldukça önemsizdir (Vymazal, 2002).

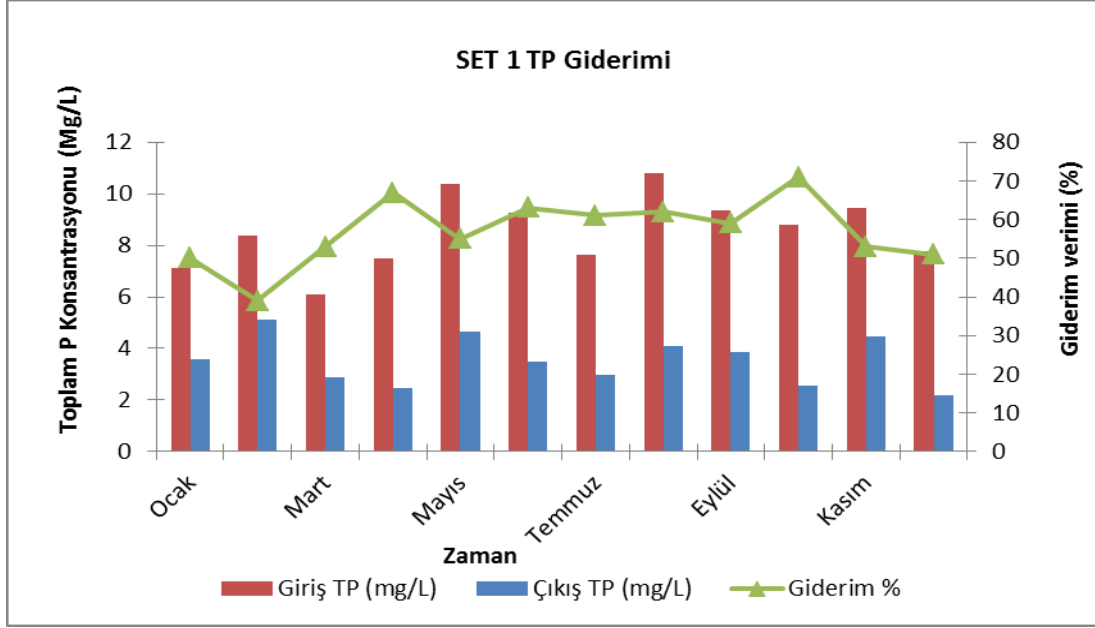
Yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlar, bitki tarafından fosforun alınması ve ardından hasat edilmesi üzerine tasarlanmamaktadır. Arazi alışmaları, bitkinin hasat edilmesiyle giderilen fosfor miktarının, yapay sulak alanda giderilen toplam fosforun sadece çok küçük bir kısmını oluşturduğunu göstermektedir. Bu oran genellikle % 5-10 arasında değişmektedir (Vymazal, 2002).

Pilot lekli yapay sulak alan sistemlerinin toplam fosfor giderim performanslarını belirlemek için setlerin giriş ve çıkışında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Çizelge 4.36'da giriş ve çıkış toplam fosfor konsantrasyonları ve giderim verimlerinin istatistik değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.36. TP değişimi

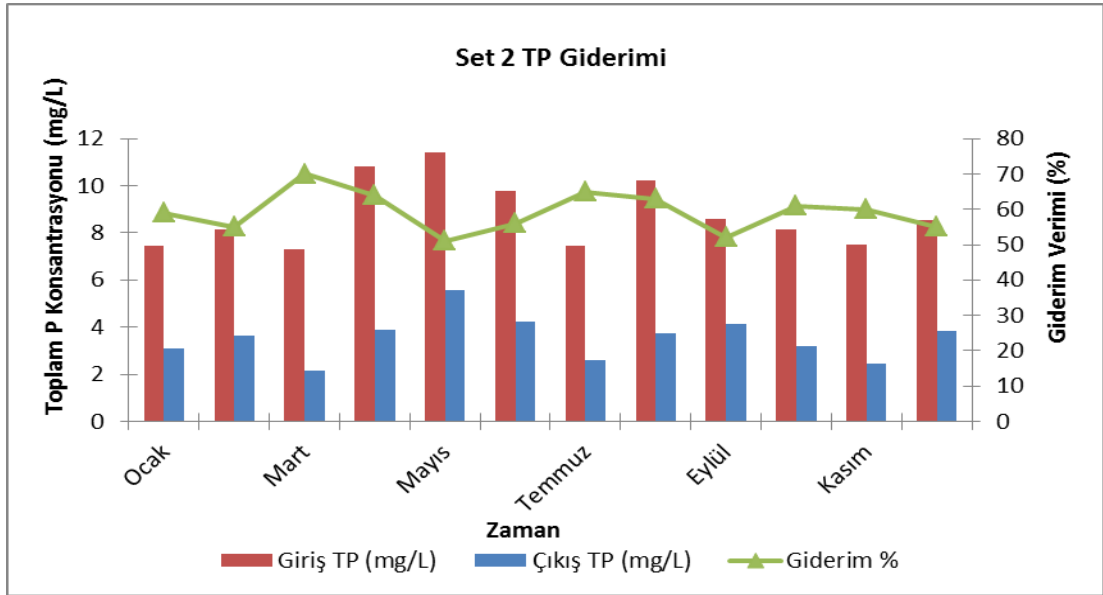
	SET 1			SET 2			SET 3			SET 4		
Toplam P	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ort.	8.55	3.52	57	8.78	3.54	59	8.80	3.49	60	8.43	5.21	38.75
Min	6.10	2.18	39	7.32	2.16	51	6.78	2.19	44	6.91	2.95	16
Maks.	10.82	5.12	71	11.41	5.56	70	10.95	5.39	74	10.58	8.84	60
S S	1.39	0.95	8.64	1.42	0.93	5.69	1.18	0.86	7.54	1.13	1.59	12.55
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

Set 1'in giriş ve çıkışına ait TP konsantrasyonları ve zamana bağlı giderim verimleri Şekil 4.56'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Set 1'in girişinde ölçülen TP konsantrasyonunun 6.10-10.82 mg/L arasında değiştiğini, çıkışta ölçülen TP konsantrasyonunun ise 2.18-5.12 arasında değiştiğini göstermiştir. Bu sette elde edilen en düşük ve en yüksek TP giderimi sırasıyla % 39 ve % 71 olup, tüm çalışma süresince izlenen ortalama giderim verimi % 57'dir.



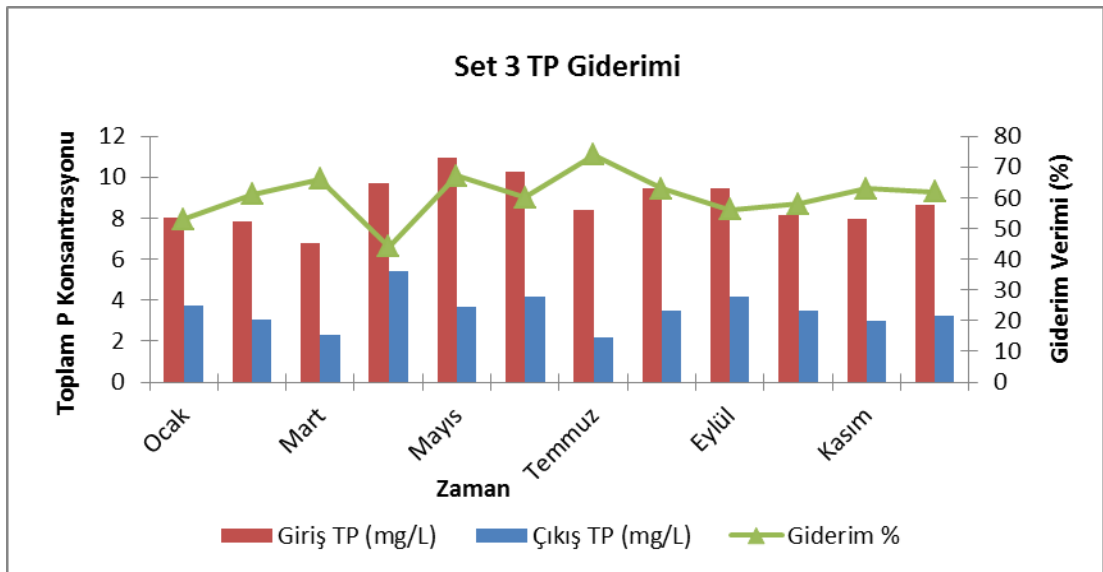
Şekil 4.56. Set 1'de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi

Şekil 4.57'den de görüleceği üzere, gözlem süresi boyunca Set 2'ye giren atıksudaki TP konsantrasyonları 7.32-11.41 mg/L arasında değişmekte, çıkış konsantrasyonları ise 2.16-5.56 mg/L arasında değişmektedir. Yıl boyunca gözlenen en yüksek TP giderimi % 70'lik verimle Ekim ayında gözlenmiştir.



Şekil 4.57. Set 2’de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi

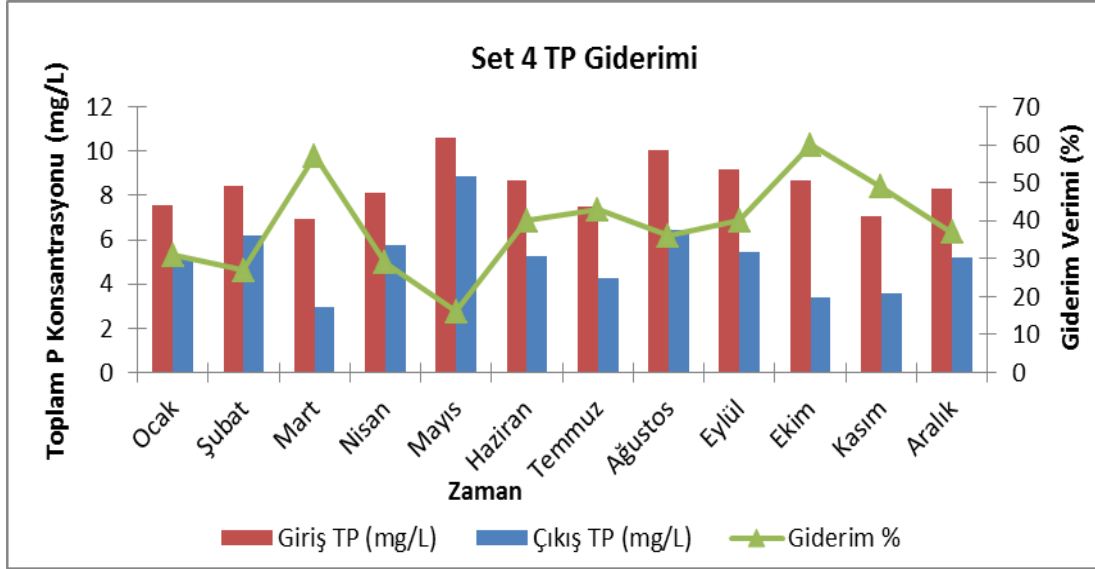
Set 3’de de, Set 1 ve Set 2’ye benzer şekilde TP giderimi gözlenmiştir. Şekil 4.58’den de görüleceği üzere çalışma süresinde girişte ölçülen ortalama TP konsantrasyonu 8.80 mg/L, çıkışta ölçülen TP konsantrasyonu 3.49 mg/L ve ortalama giderim verimi ise % 60’dır.



Şekil 4.58. Set 3’de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi

Yatak malzemesi olarak kaba ve ince çakıl dışında herhangi bir malzeme kullanılmayan kontrol setinde (Set 4) ise, girişte TP konsantrasyonları 6.91-10.58 mg/L arasında, çıkış konsantrasyonları ise 2.95-8.84 mg/L arasında değişmektedir. Yıl boyunca gözlenen en yüksek TP giderimi % 60’lık verimle Ekim ayında

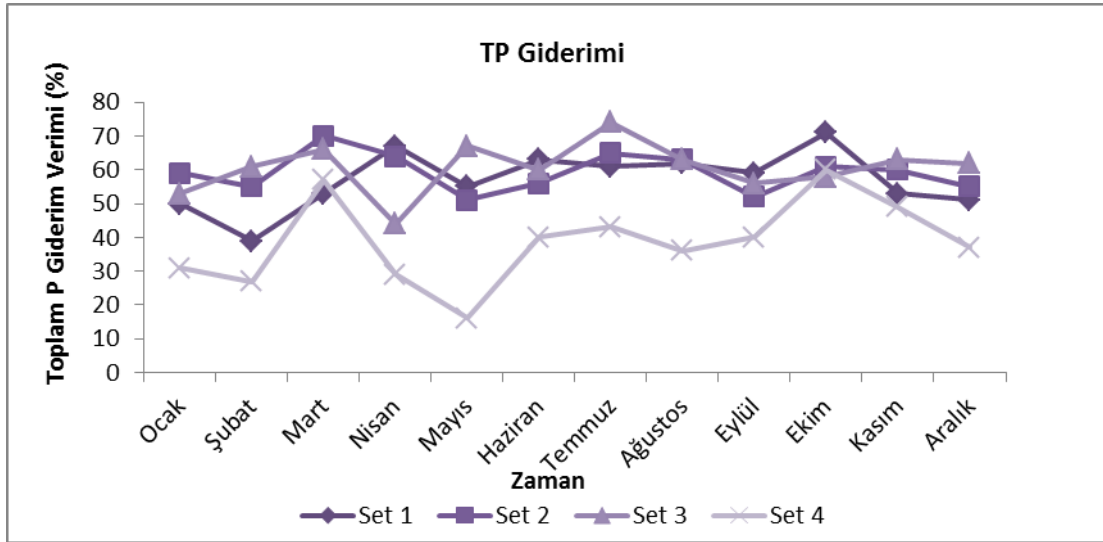
gözlenmiştir. Fosfor bağlama kapasitesi düşük olan kaba ve ince çakıl kullanılan Set 4’de de önemli ölçüde fosfor gideriminin gözlenmesi, yapay sulak alanlarda meydana gelen fosfor gideriminin sadece yatak malzemesine fosfor adsorpsiyonu yoluyla değil ayrıca bitkiler ve biyofilm arasındaki etkileşim sayesinde de gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.59. Set 4’de zamana bağlı TP değişimi ve giderim verimi

Yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlarda, fosfor giderimi esas olarak, filtre malzemesinin fiziksel, kimyasal ve hidrojeolojik özellikleri ile yakından ilişkilidir çünkü fosfor, ortamında adsorbe olmakta veya çöktürülmektedir. Yüksek fosfor bağlama özelliğine sahip bir ortam materyali sulak alan arıtım sisteminin önemli bir bileşenidir (74). Kum ve çakıl gibi yaygın olarak kullanılan ortam malzemelerinin adsorpsiyon kapasitesi fosfor giderimi için yetersizdir. Setlerde elde edilen TP ortalama giderim verimleri Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4 için sırasıyla; % 57, % 59, % 61 ve % 39’ dir. Kaba ve ince çakıl yanında zeolitin kullanıldığı Set 1’de, gidyanın kullanıldığı Set 2’de ve kaolinin kullanıldığı Set 3’de kontrol reaktörüne göre %18-22 daha fazla giderim sağlanmıştır.

Çalışma süresince işletilen pilot ölçekli sistemlerde elde edilen TP giderim verimleri şekil 4.60’da verilmiştir.



Şekil 4.60. Setlerde elde edilen TP giderim verimlerinin karşılaştırılması

Setlerin giriş ve çıkış ortalama TP değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Buna göre TP parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre TP parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 4 diğer setlerden anlamlı derecede farklıdır. İstatistiksel sonuçlar deneysel veriler ile de uyumludur.

4.2.5 Nitrit ($\text{NO}_2\text{-N}$) ve Nitrat ($\text{NO}_3\text{-N}$) değişimi

Sulak alanlarda bulunan en önemli organik azot formu amonyum, nitrit ve nitrattır. Azotun bu formları sulak alandaki biyolojik yaşamın devamlılığı için gereklidir (Norton, 2014). Yapay sulak alanlarda azot dönüşümleri çok karmaşık ve dinamik bir süreçtir ve birçok faktör dolaylı ya da dolaysız yünden performanslar üzerine etkili olabilmektedir (Tunçsiper ve Akça, 2006). Yapay sulak alanların başarıyla çalışabilmesi için azotun çeşitli formlarını dönüştüren proseslerin tümü gereklidir (Norton, 2014).

Nitrat giderimi için sınırlayıcı faktörler, nitratin kullanılabilirliği, su sıcaklığı, organik karbonun kullanılabilirliği ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu olarak tanımlanmaktadır. Atıksuda bulunan nitrat konsantrasyonu düşük olduğunda,

yüzeyaltı akışlı yapay sulak alanlarda önemli nitrat değişikliği için denitrifikasyon bakterisi popülasyonu çok küçük olabilmektedir. Düşük su sıcaklıkları, denitrifikasyon bakterilerinin aktivitesini düşürerek, daha az nitrat giderimine neden olmaktadır. Denitrifikasyon için nitratin gramı başına yaklaşık 1 gram karbon gerekmektedir (Hick, 2013).

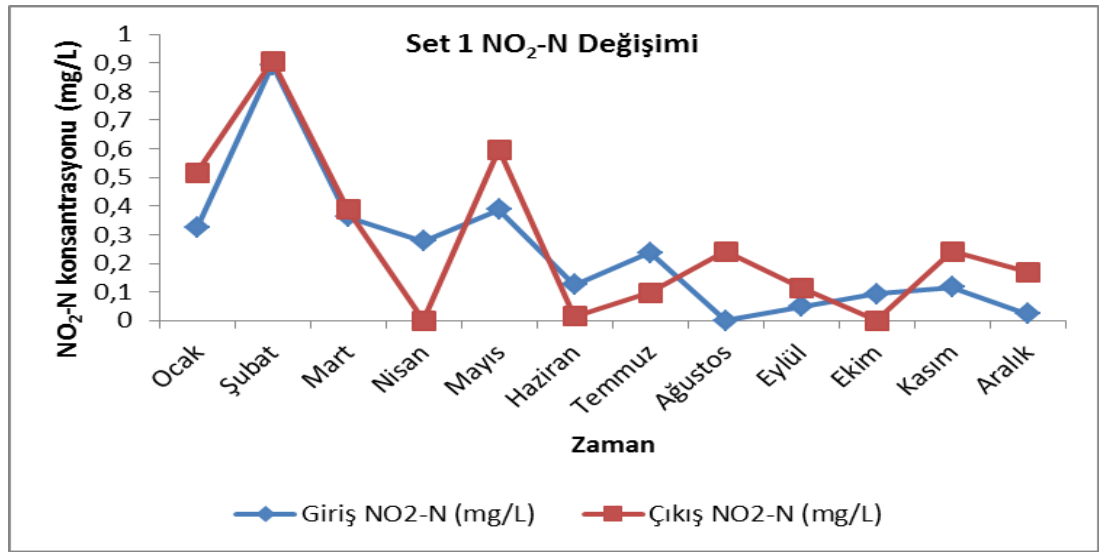
Yüksek çözünmüş oksijen konsantrasyonu genellikle denitrifikasyonu sınırlamaktadır. Fakat oksijen gradyeni ve yapay sulak alanın su yapısındaki oksijenin bölgesel değişimi, denitrifikasyonun oluşabileceği, düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonuna sahip alanlara yol açabilmektedir. Yapay sulak alanlardaki oksijenin düşük olduğu ve denitrifikasyonun gerçekleştiği alanlar; derin, su hareketinin ve bitki örtüsünün az olduğu alanlardır.

Çizelge 4.37'de sistem performanslarının izlendiği bir yıl boyunca pilot ölçekli yapay sulak alan havuzlarının giriş ve çıkışlarında ölçülen maksimum, minimum ve ortalama $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyon değerleri yer almaktadır.

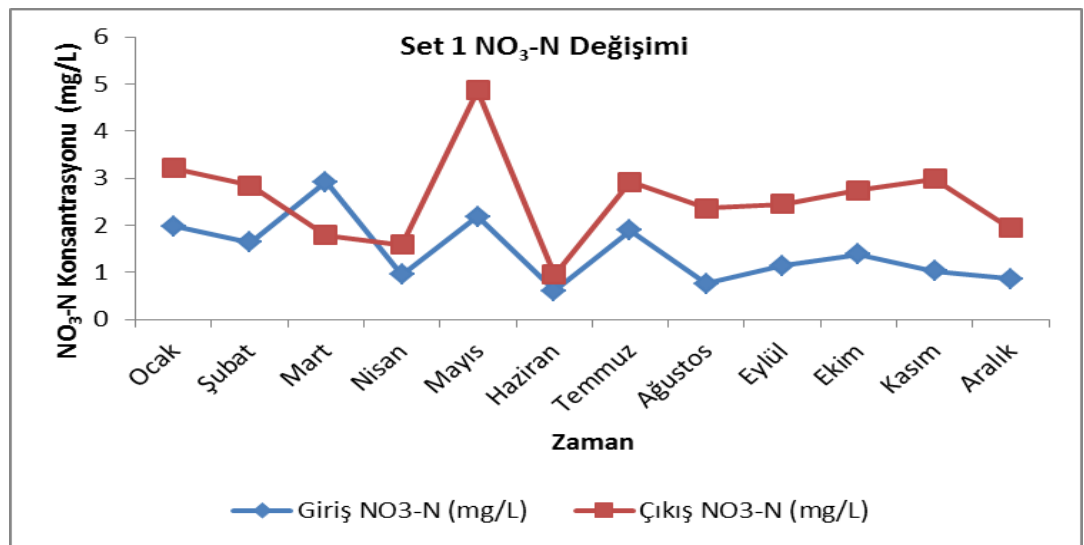
Çizelge 4.37. $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ değişimi

Parametre		SET 1		SET 2		SET 3		SET 4	
		Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)
$\text{NO}_2\text{-N}$	Ort.	0.263	0.329	0.259	0.441	0.282	0.276	0.205	0.491
	Min	0.024	0.014	0.014	0.066	0.016	0.011	0.012	0.05
	Maks.	0.894	0.907	0.741	0.891	0.673	0.882	0.522	1.04
	S S	0.245	0.276	0.224	0.263	0.232	0.311	0.193	0.346
	n	11	10	11	9	11	9	12	9
$\text{NO}_3\text{-N}$	Ort.	1.447	2.555	1.412	2.129	1.384	2.237	1.399	1.862
	Min	0.610	0.960	0.62	0.54	0.82	0.95	0.76	0.85
	Maks.	2.92	4.87	2.92	3.74	3.18	4.79	2.35	3.45
	S S	0.691	0.987	0.656	0.835	0.639	0.996	0.578	0.816
	n	12	12	12	12	12	12	12	12

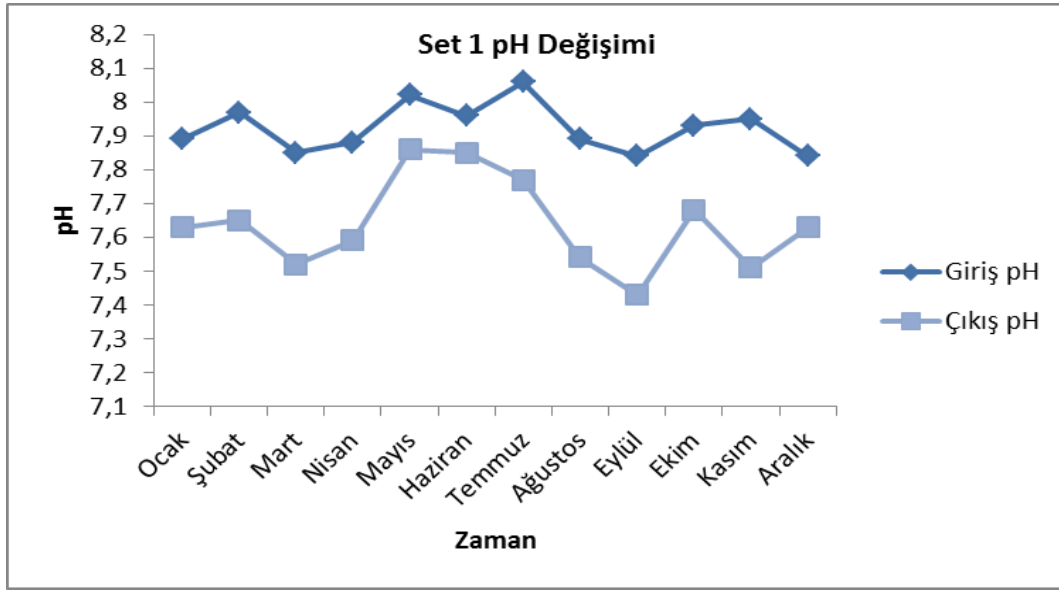
Set 1'e beslenen atıksuda bulunan $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu 0.024-0.894 mg/L arasında değişirken, $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu ise 0.610-2.920 mg/L aralığında değişmektedir. Şekil 4.61 ve 4.62 incelendiğinde çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları, giriş $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonlarından daha yüksek değerler aldığı görülmektedir. Bu durum ortamda nitrifikasyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Nitrifikasyon olayının gerçekleşmesinde sıcaklığın önemli bir faktör olduğu bilinmekte olup, sıcaklığın arttığı Haziran ve Eylül ayları arasında $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonunun artış gösterdiği gözlenmiştir Şekil (4.62).



Şekil 4.61. Set 1'de zamana bağlı $\text{NO}_2\text{-N}$ değişimi



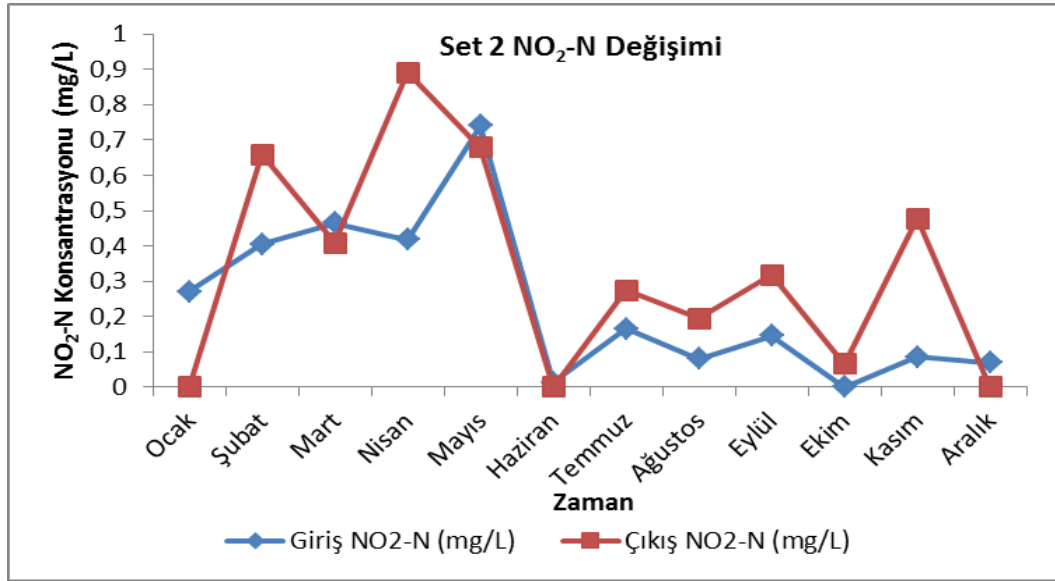
Şekil 4.62. Set 1'de zamana bağlı $\text{NO}_3\text{-N}$ değişimi



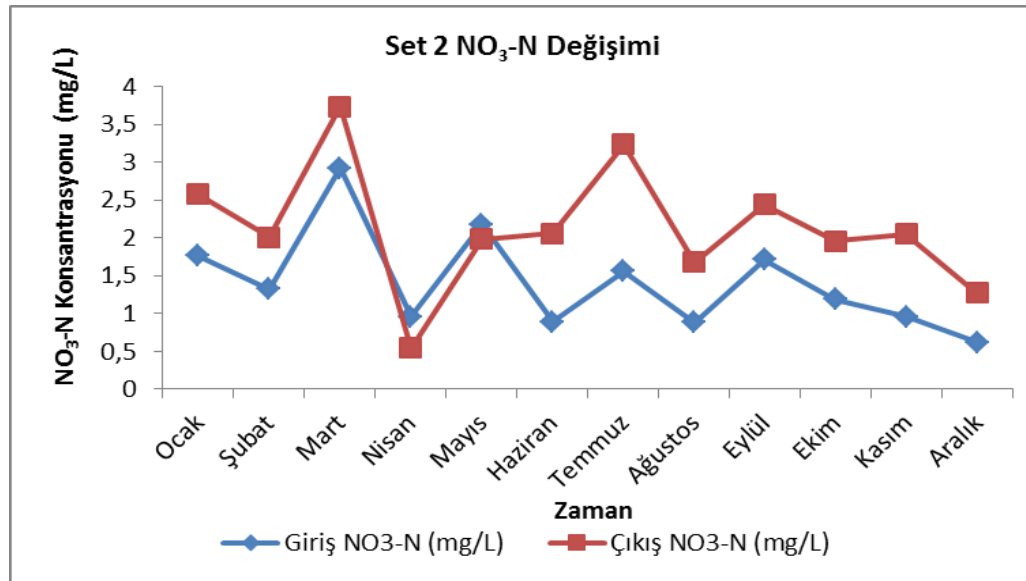
Şekil 4.63. Set 1'de zamana bağlı pH değişimi

Nitrifikasyon olayı pH 5'in üzerinde gerçekleşirken, sisteme giren atıksu pH değerleri tüm yıl boyunca nitrifikasyonun gerçekleşmesi için uygun aralıkta bulunmaktadır (Şekil 4.63).

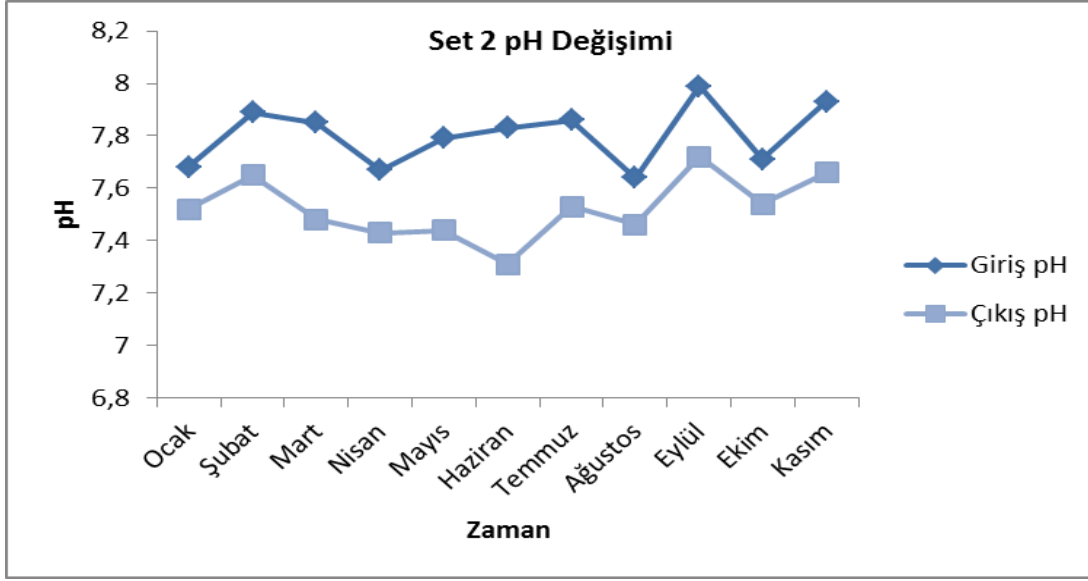
Set 2'nin girişinde ölçülen ortalama $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları 0.620-2.920 mg/L ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları 0.140-0.741 mg/L arasında değişirken çıkışta ölçülen $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları 0.540-3.740 mg/L ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları 0.061-0.0291 mg/L arasında değişmektedir. Bu sette de çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonları giriş değerlerinden yüksek çıktığından, ortamda nitrifikasyon bakterilerinin gelişmesine olanak verecek aerobik koşulların hakim olduğu söylenebilmektedir. Şekil 4.64 ve Şekil 4.65'de Set 2'de $\text{NO}_3\text{-N}$ ve $\text{NO}_2\text{-N}$ değişimleri ilgili grafikler verilmiştir.



Şekil 4.64. Set 2'de zamana bağlı NO₂-N değişimi



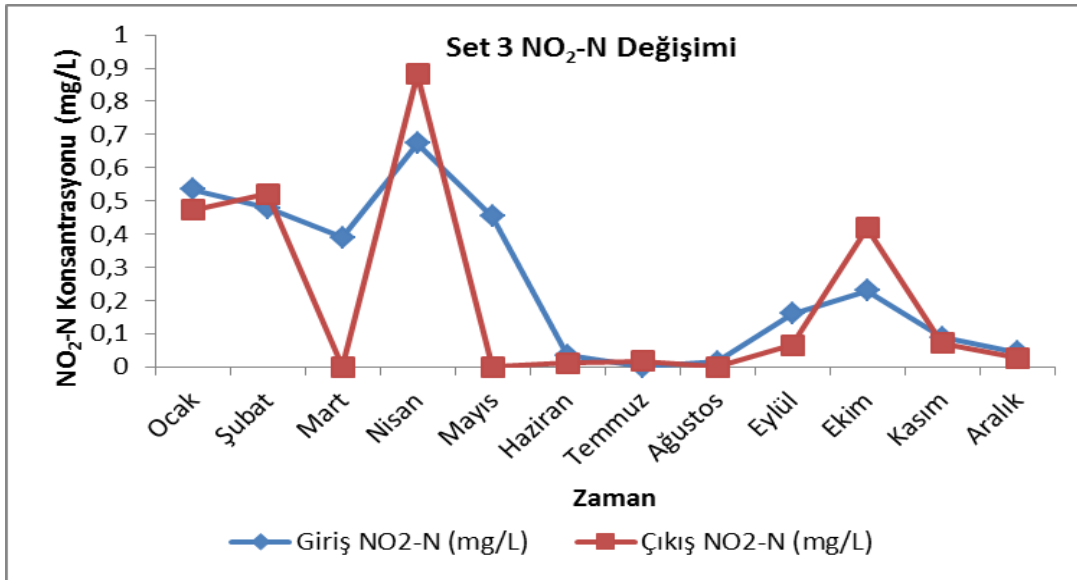
Şekil 4.65. Set 2'de zamana bağlı NO₃-N değişimi.



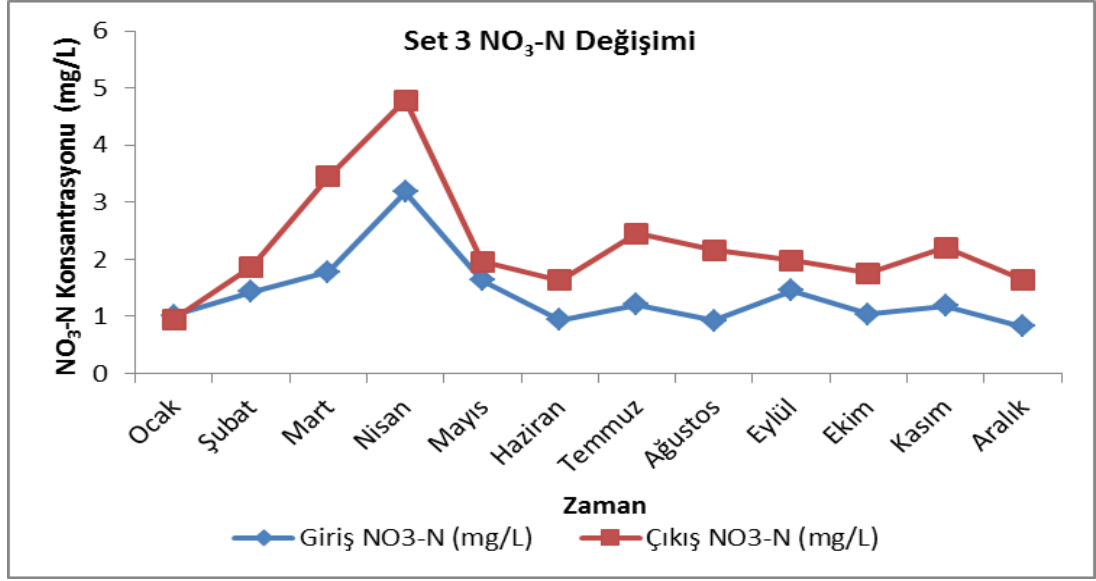
Şekil 4.66. Set 2'de zamana bağlı pH değişimi

Aylara göre ortalama pH değerlerinin verildiği Şekil 4.66 incelendiğinde atıksuyun pH değerinin nitrifikasyon için uygun aralıkta olduğu görülmektedir.

Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'de yer alan grafikler ve Çizelge 4.37 incelendiğinde Set 3' e giren atıksuda bulunan $\text{NO}_2\text{-N}$ konsantrasyonu 0.016-0.673 mg/L arasında değişirken, $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonu ise 0.820-3.180 mg/L aralığında değişmektedir.

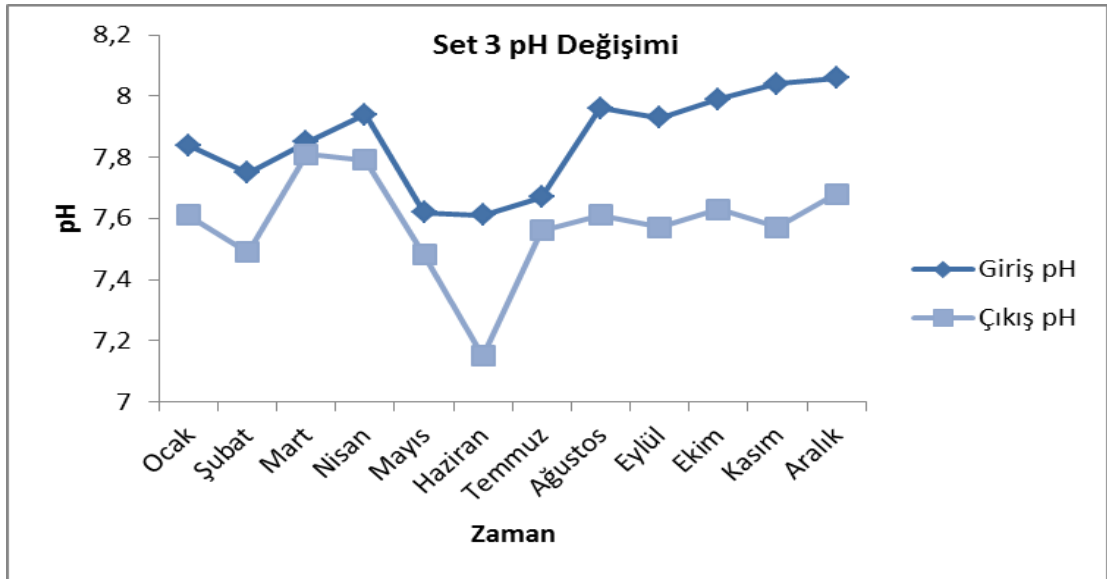


Şekil 4.67. Set 3'de zamana bağlı $\text{NO}_2\text{-N}$ değişimi



Şekil 4.68. Set 3'de zamana bağlı NO₃-N değişimi

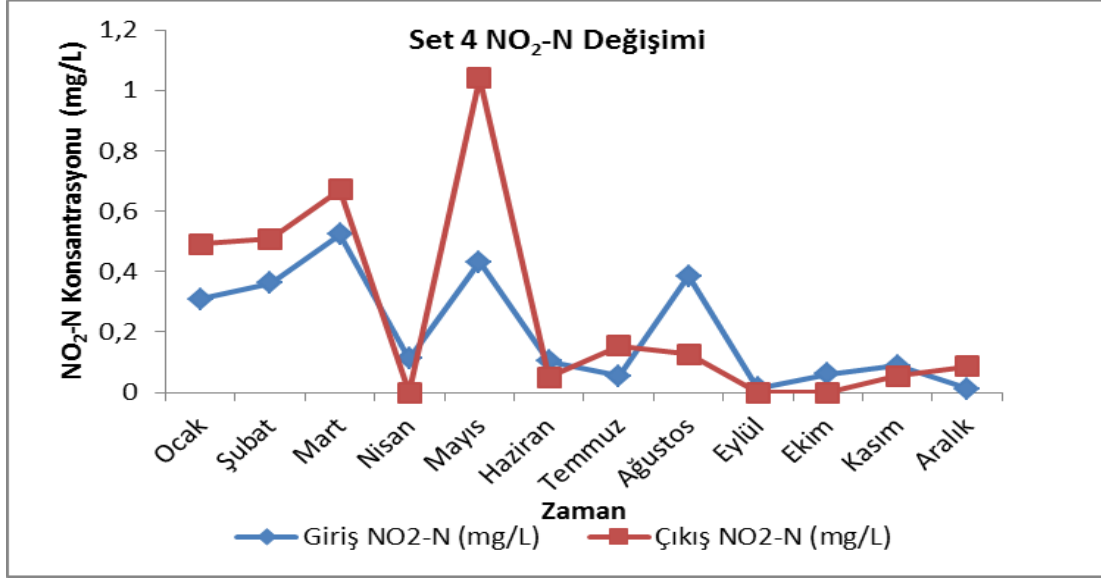
Şekil 4.69'da Set 3'de gözlenen pH değişimine ilişkin grafik yer almaktadır.



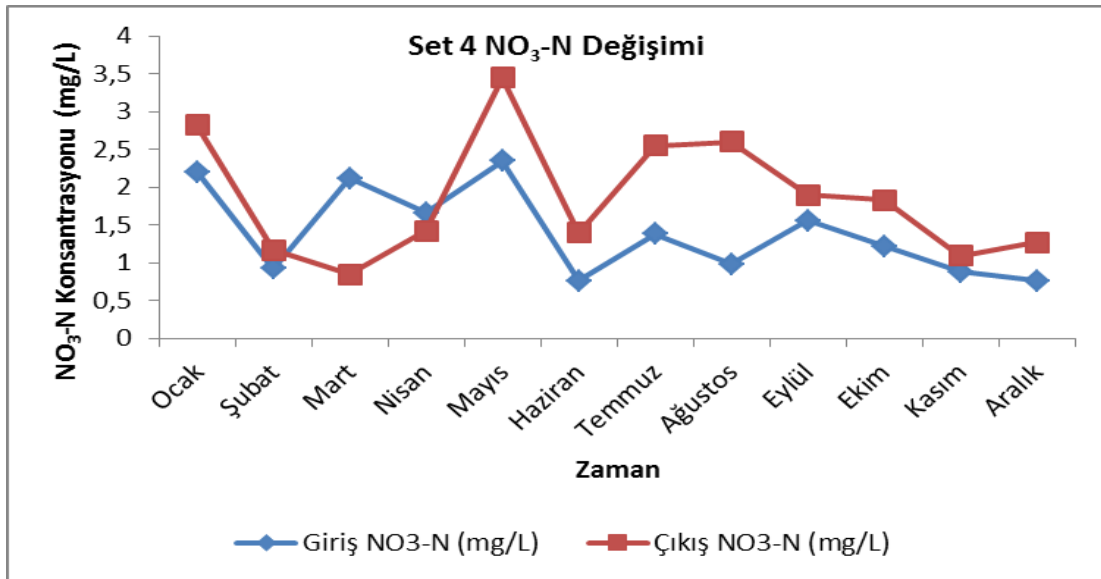
Şekil 4.69. Set 3'de zamana bağlı pH değişimi

Çizelge 4.37'de yer alan verilere göre Set 4'ün girişinde ölçülen ortalama NO₃-N ve NO₂-N konsantrasyonları 1.399 ve 0.205 mg/L iken çıkışta ölçülen NO₃-N ve NO₂-N konsantrasyonları 1.862- 0.491 mg/L arasındadır. Set 4 için aylara göre ortalama NO₂-N ve NO₃-N değişimlerinin verildiği Şekil 4.70 ve Şekil 4.71 incelendiğinde çıkış NO₃-N değerleri genel olarak giriş değerlerinden daha yüksek

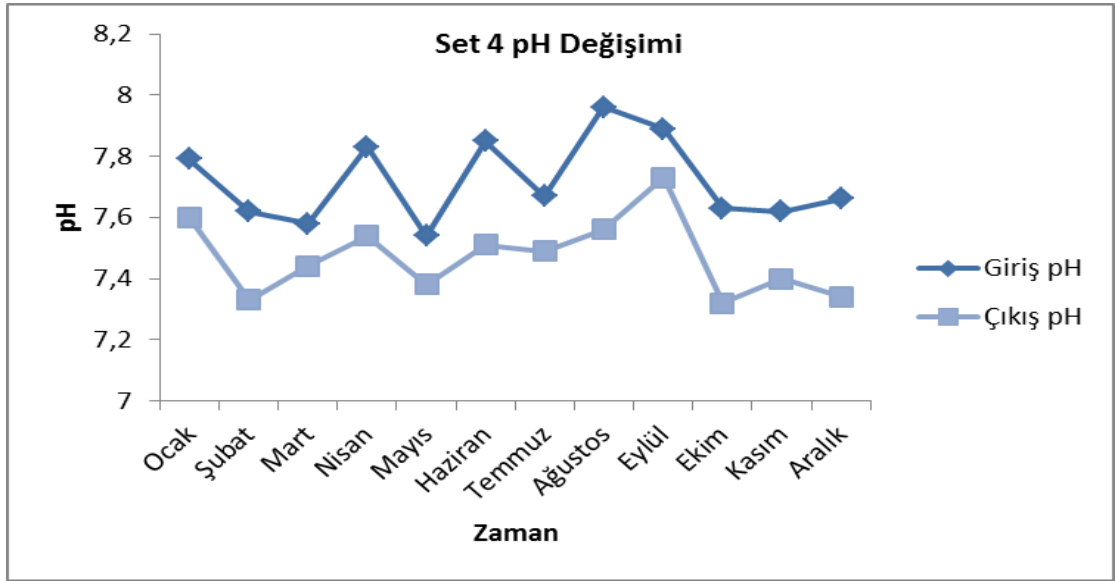
olduğu görülmektedir. Mart ve Nisan aylarında gözlenen çıkış değerindeki düşüş, sistemin bu aylarda anaerobik hale gelmiş olduğunu, nitrifikasyon olayının engellendiğini ve Mayıs ayından sonra artan sıcaklıkla birlikte nitrifikasyon olayında artış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.70. Set 4'de zamana bağlı NO₂-N değişimi



Şekil 4.71. Set 4'de zamana bağlı NO₃-N değişimi



Şekil 4.72. Set 4'de zamana bağlı pH değişimi

4.2.6 Amonyum azotu ($\text{NH}_4\text{-N}$) giderimi

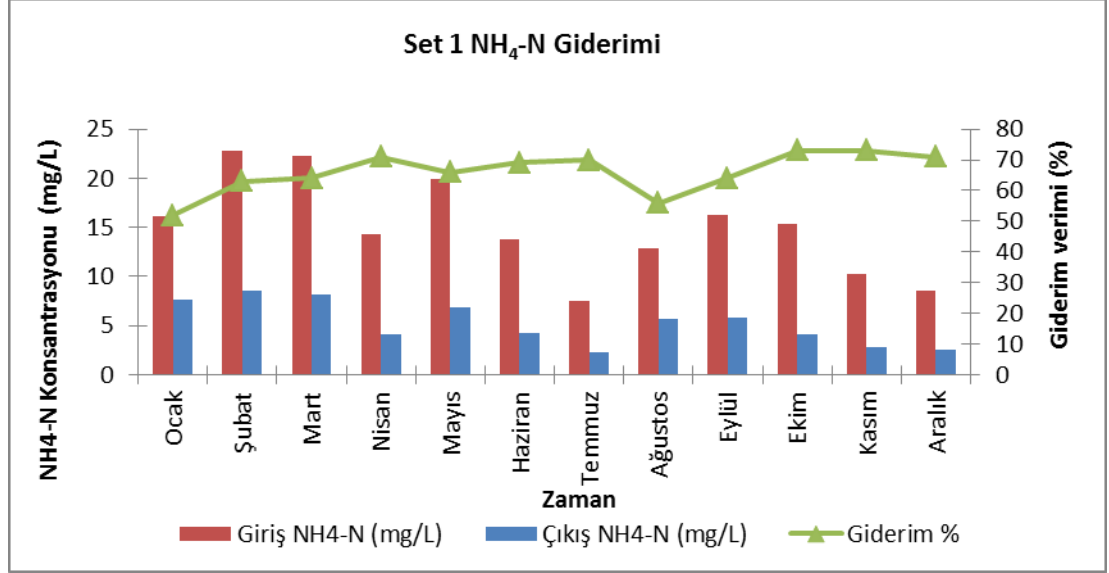
Eğer atıksu özellikle organik azottan oluşuyorsa, nitrifikasyon azot dönüşümünün ikinci basamağıdır. Bununla birlikte, atıksuda $\text{NH}_4\text{-N}$ baskınsa, nitrifikasyon prosesi mevcut formu dönüştürmek için ilk basamak olur. $\text{NH}_4\text{-N}$ 'in oksijen varlığında kemolitotrofik, *Nitrosomonas*, *Nitrococcus* ve *Nitrospira* tarafından nitrit azotuna ($\text{NO}_2\text{-N}$) ve ardından kemolitotrofik bakteri *Nitrospira* ve *Nitrobacter* tarafından nitrat azotuna dönüştürüldüğü iki basamaklı bir prosestir (Saeed ve Sun, 2012).

Çizelge 4.38'de çalışma boyunca giriş ve çıkış suyu $\text{NH}_4\text{-N}$ değerlerine ait ortalama sonuçlar sunulmuştur.

Çizelge 4.38. NH₄-N değişimi

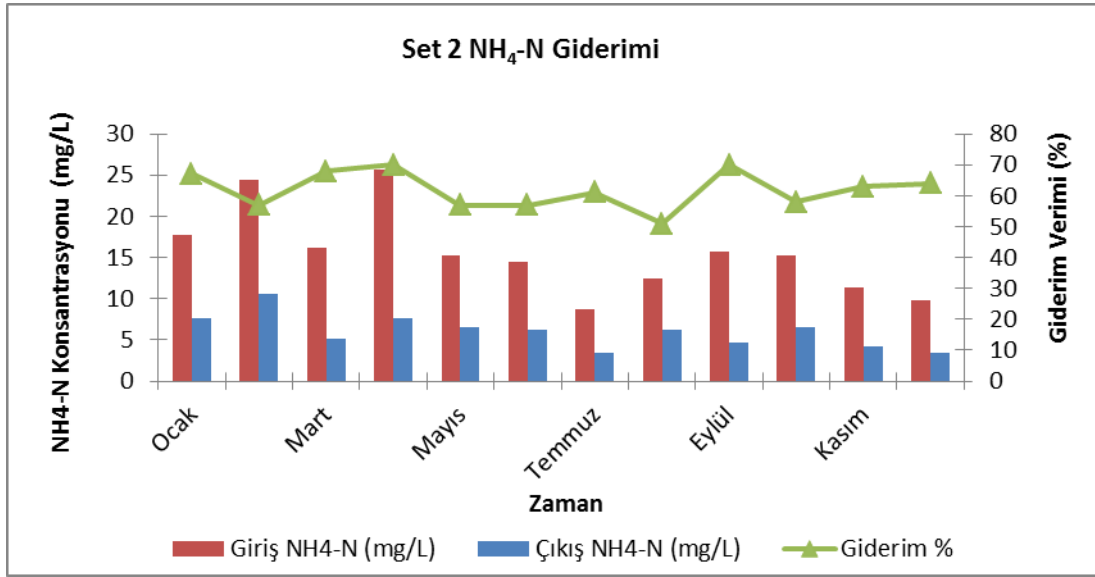
	SET 1			SET 2			SET 3			SET 4		
NH ₄ -N	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ort.	14.99	5.24	66	15.59	6.02	62	15.49	5.48	63.67	14.53	8.06	44.83
Min	7.48	2.26	52	8.77	3.4	51	8.83	3.20	48	8.40	3.21	21
Maks.	22.83	8.54	73	25.6	10.59	70	23.47	8.74	79	23.33	13.59	63
S S	4.93	2.21	6.65	5.15	2.03	6.08	4.46	1.62	9.18	4.58	2.85	10.37
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

Çalışmanın gerçekleştirildiği bir yıl boyunca Set 1'e giren atıksuda gözlenen $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 7.48-22.83 mg/L arasında değişmektedir. Bu sette elde edilen giderim verimi % 52-73 arasında değişmekte olup, çıkışta gözlenen en yüksek ve düşük $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu sırasıyla 2.26 mg/L ve 8.54 mg/L' dir.



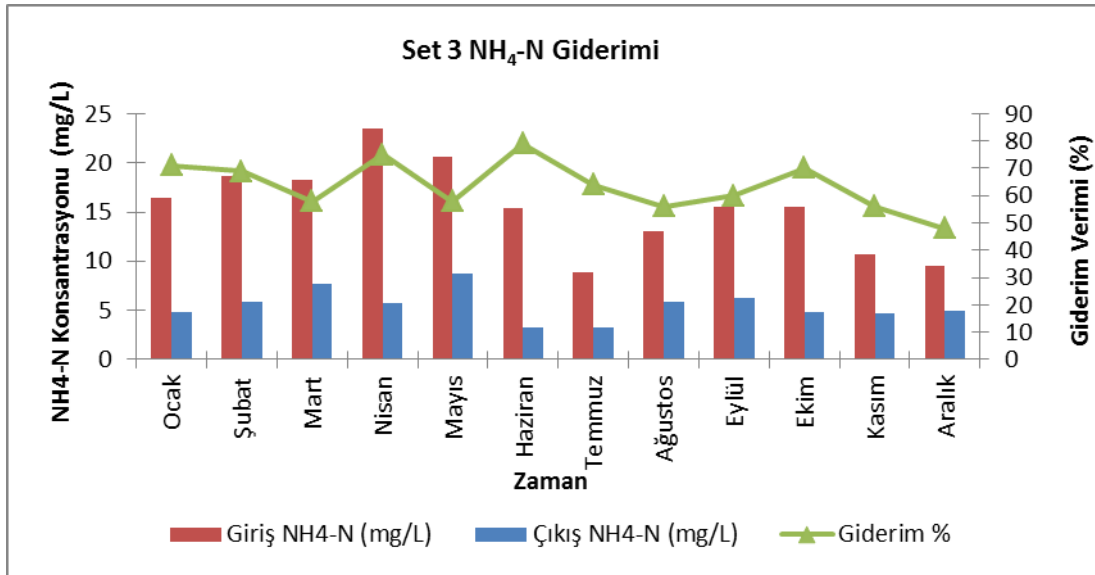
Şekil 4.73. Set 1'de zamana bağlı $\text{NH}_4\text{-N}$ değişimi ve giderim verimi

Set 2'nin giriş ve çıkışında elde edilen maksimum, minimum ve ortalama değerler Çizelge 4.38'de verilmiş olup, yine Şekil 4.74'den de görüleceği üzere Set 2'nin girişinde gözlenen $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu 8.77-25.60 mg/L arasında değişmektedir. Çıkışta ölçülen $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonu ortalama 6.02 mg/L'dir. Bu sette belirlenen en düşük giderim % 21 ile Nisan ayında, en yüksek giderim ise % 63 ile Aralık ayında gözlenmiştir.



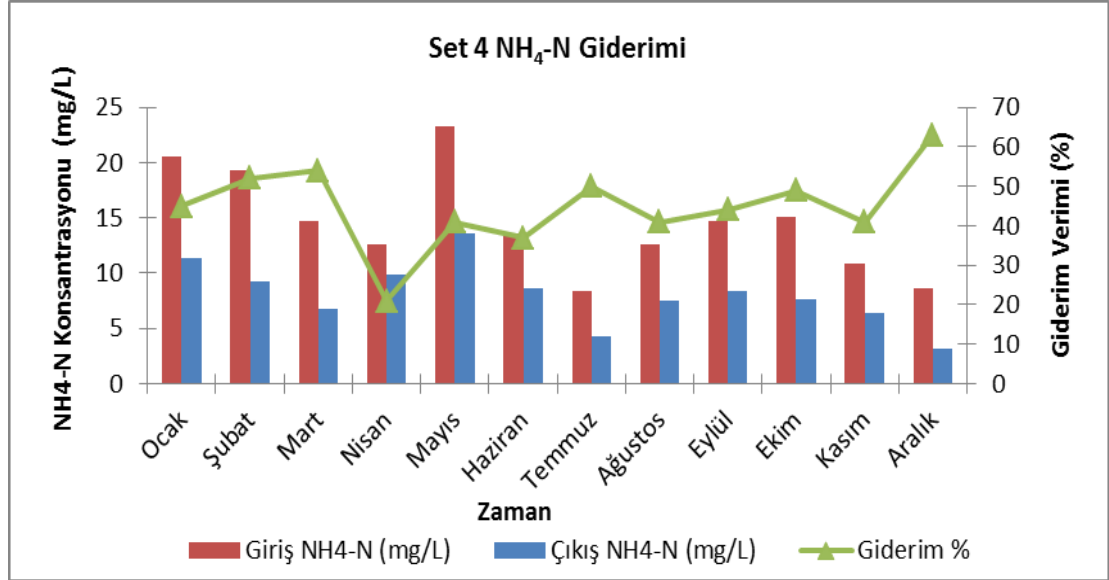
Şekil 4.74. Set 2’de zamana bağlı NH₄-N değişimi ve % giderimi

Set 3’ün giriş ve çıkışında gözlenen NH₄-N değerleri ve giderim verimleri Şekil 4.75’de verilmiştir. Set 3’e giren NH₄-N konsantrasyonunun 8.83-23.47 mg/L, çıkışta ölçülen NH₄-N konsantrasyonunun ise, 3.20-8.74 mg/L arasında değiştikleri görülmektedir. Bu sette elde edilen en düşük ve en yüksek NH₄-N giderimi sırasıyla % 48 ve % 79 olup, tüm çalışma süresince izlenen ortalama giderim verimi % 63.66’dır.



Şekil 4.75. Set 3’de zamana bağlı NH₄-N değişimi ve % giderimi

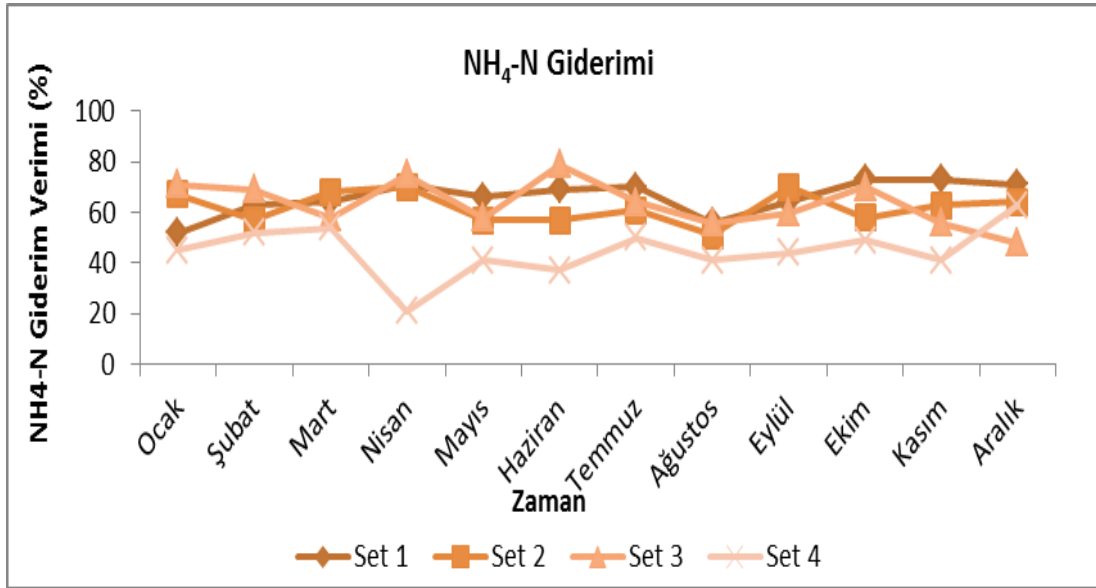
Kurulan pilot ölçekli sistemlerin performansının izlendiği bir yıl boyunca Set 4'ün giriş ve çıkışında ölçülen $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri ve giderimine ilişkin grafik Şekil 4.76'da yer almaktadır.



Şekil 4.76. Set 4’de zamana bağlı $\text{NH}_4\text{-N}$ değişimi ve giderim verimi

Gözlem süresi boyunca Set 4’e giren atıksudaki $\text{NH}_4\text{-N}$ konsantrasyonları 8.40-23.33 mg/L arasında değişmekte, çıkış konsantrasyonları ise 3.21-13.59 mg/L arasında değişmektedir. Yıl boyunca gözlenen en düşük $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi % 21’lik verimle Nisan ayında gözlenmiş olup, bu sette ortalama % 45 giderim verimi sağlanmıştır.

Şekil 4.77’de Setlerde elde edilen $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.



Şekil 4.77. Setlerde elde edilen $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim verimlerinin karşılaştırılması

Setlerin giriş ve çıkış ortalama $\text{NH}_4\text{-N}$ değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Buna göre $\text{NH}_4\text{-N}$ parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre $\text{NH}_4\text{-N}$ parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 4 diğer setlerden anlamlı derecede farklı olup, diğer setler arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır.

4.2.7 Toplam azot (TN) giderimi

Yapay sulak alanlarda azot, sedimentasyon, adsorpsiyon, organik madde birikimi, mikrobiyal asimilasyon ve nitrifikasyon/denitrifikasyon yoluyla atıksudan uzaklaştırılmaktadır (Norton, 2014; Yeh ve Wu, 2009). Nitrifikasyon/denitrifikasyon amonyağın çoğunu serbest azot gazına (N_2) dönüştürerek azotun kalıcı olarak giderimini sağladığı için tercih edilen bir mekanizmadır (Yeh ve Wu, 2009). Nitrifikasyon bakterilerinin aktivitesi için en uygun sıcaklık 25-35 °C'dir ancak bakteriyel büyüme ve aktivite 5°C'ye kadar devam edebilmektedir. Optimum pH aralığı 6.0-6.8 arasında değişmektedir. Nitrifikasyonun devam edebilmesi için mg amonyak başına yaklaşık 4.3 mg oksijen gerekmektedir (Hick, 2013). Yüzey altı

akışlı yapay sulak alanlardaki koşullar genellikle anaerobik ve/veya anoksik olduğundan daha büyük azot giderimindeki en büyük engel düşük nitrifikasyon oranıdır (Vymazal, 2002; Vymazal, 2005).

Zhu ve Sikora (1994), çözülmüş oksijen konsantrasyonunun 0.5 mg/L'den daha düşük olduğunda belirgin bir nitrifikasyon gözlenemeyeceğine dikkat çekmişlerdir. Platzer (1998), yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda iyi bir nitrifikasyonun gerçekleşmesinin mümkün olduğunu, ancak nitrifikasyonun gerçekleşmesi için gerekli yatak alanının maksimum yükün $73 \text{ gTKN m}^{-2}\text{yıl}^{-1}$ geçmemesi gerektiğini öne sürmüştür. Bununla birlikte bu yükleme hızı çok düşüktür ve BOİ ve AKM giderimi için tasarlanan sistemlerde nitrifikasyon çok zor gerçekleşmektedir (Vymazal, 2005).

Aerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilen nitrifikasyon genellikle filtre ortamına oksijen sızıntılarının olduğu kök ve rizoma bitişik alanlarla sınırlıdır. Ayrıca, hem aerobik hem de anaerobik koşullarda gerçekleşen organik azotun mineralizasyonu (amonifikasyon) gerçekleşirken sisteme amonyak eklemektedir (Vymazal, 2005).

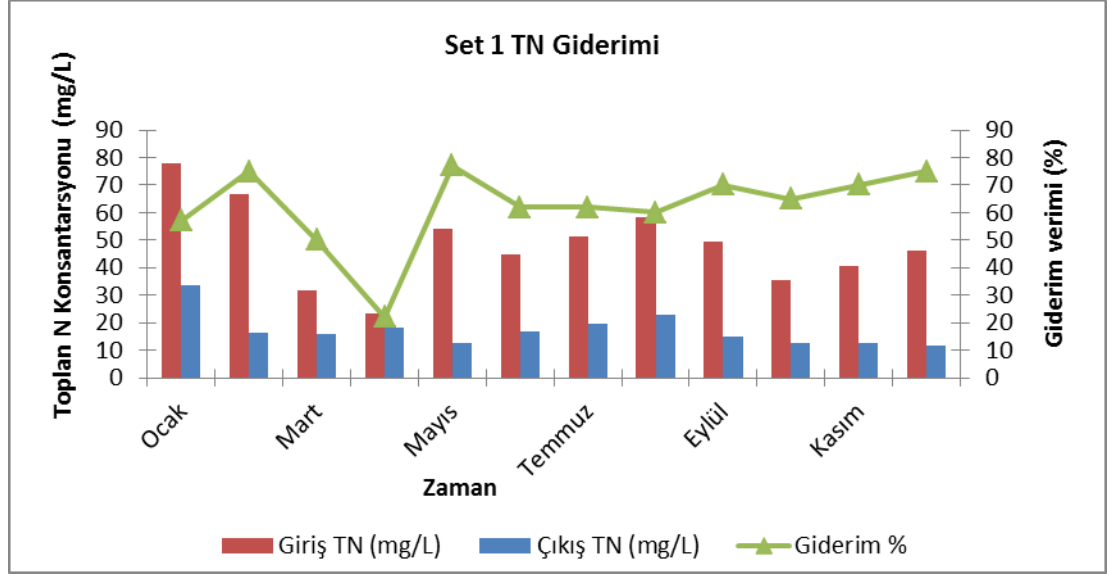
Buharlaşma, adsorpsiyon ve bitki alımı yatay yüzey altı akışlı yapay sulak alanlarda çok daha az önemli rol oynamaktadır. Yatay yüzey altı akışlı sulak alanlarda serbest su yüzeyi bulunmadığından buharlaşma sınırlıdır (Vymazal, 2005).

Toplam azot giderim performanslarını belirlemek için setlerin giriş ve çıkışında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Çizelge 4.39'da giriş ve çıkış toplam azot konsantrasyonları ve giderim verimlerinin istatistik değerleri yer almaktadır.

Çizelge 4.39. TN değişimi

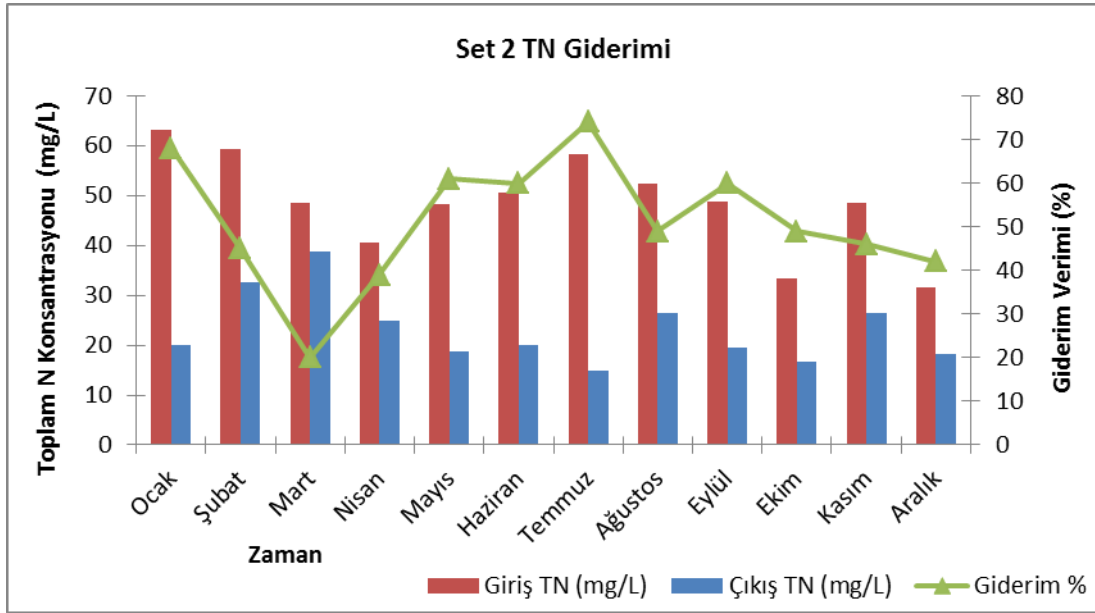
	SET 1			SET 2			SET 3			SET 4		
Toplam N	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Ort.	48.39	17.31	62	48.59	23.13	51.08	50.35	20.61	59	49.45	28.53	41
Min	23.48	11.74	22	31.65	14.83	20	33.29	8.53	19	23.29	16.07	12
Maks.	78.04	33.6	77	63.15	38.81	74	67.52	32.75	77	72.38	48.91	59
S S	15.08	6.08	14.99	9.64	7.04	14.57	10.31	8.02	17.33	13.42	8.40	13.18
n	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

Set 1'e giren TN miktarının 23.48-78.04 mg/L değerleri arasında değiştiği, çıkışta ölçülen TN konsantrasyonunun ise 11.74-33.60 mg/L arasında değiştiği görülmektedir. Bu sette elde edilen en düşük ve en yüksek TN giderimi sırasıyla % 22 ve % 77 olup, tüm çalışma süresince izlenen ortalama giderim verimi % 62 olarak gözlenmiştir. Bu parametrelerin değerleri aylık sapma ile Çizelge 4.39'da verilmiştir.



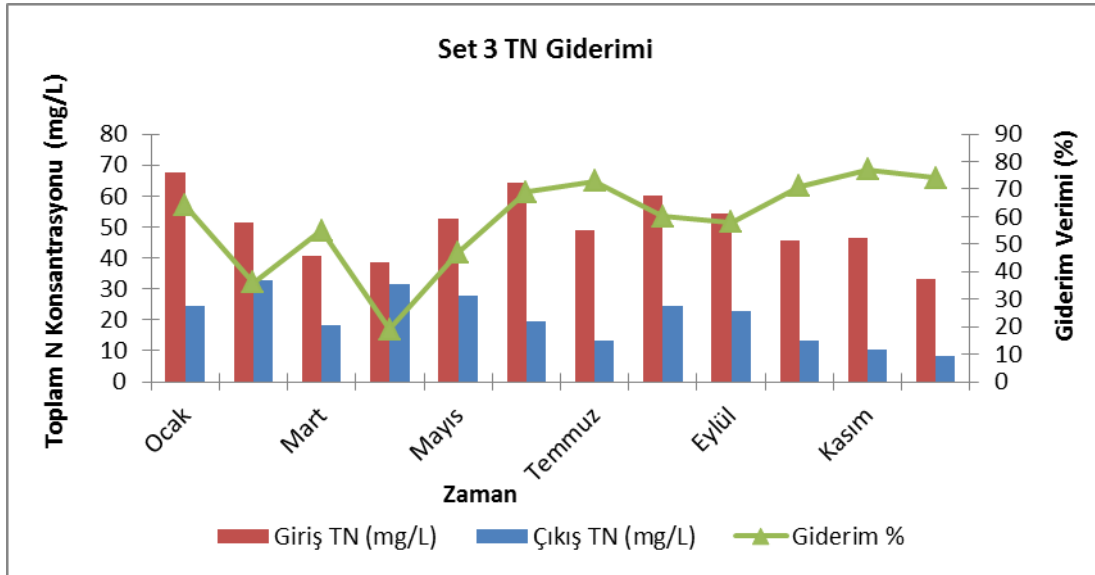
Şekil 4.78. Set 1'de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi

Set 2' ye yıl boyunca beslenen atıksuda bulunan toplam azot konsantrasyonu 31.65-63.15 mg/L arasında değişirken çıkış suyunda elde edilen TN konsantrasyonu 14.83-38.81 mg/L değerleri arasında değişmektedir. Bu sette yıl boyunca gözlenen ortalama TN giderimi % 51 olup, en yüksek TN giderimi % 74 ile Temmuz ayında gözlenmiştir.



Şekil 4.79. Set 2' de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi

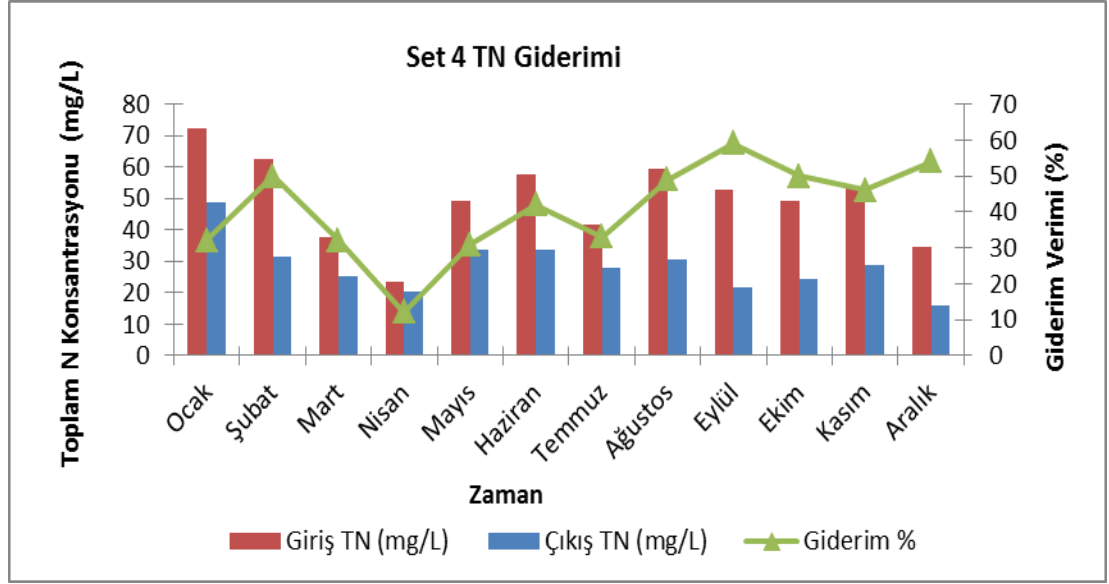
Set 3'e giren TN konsantrasyonunun 33.29-67.52 mg/L, çıkışta ölçülen TN konsantrasyonunun ise, 8.53-32.75 mg/L değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Bu sette elde edilen en düşük ve en yüksek TN giderimi sırasıyla % 19 ve % 77 olup, tüm çalışma süresince izlenen ortalama giderim verimi % 59'dur.



Şekil 4.80. Set 3' de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi

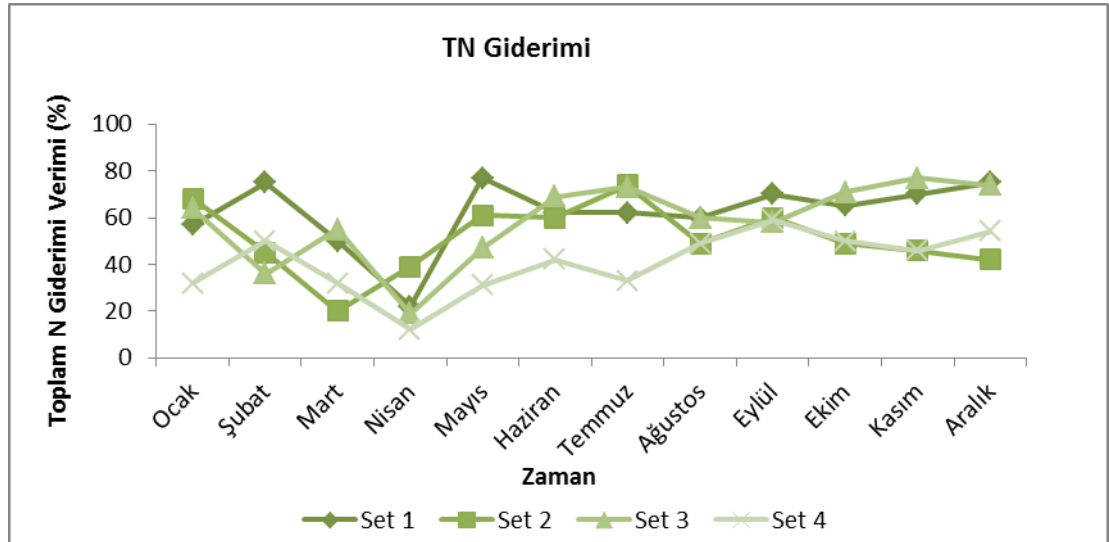
Set 4'e giren TN konsantrasyonunun 23.29-73.28 mg/L değerleri arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu parametrelerin değerleri aylık sapma ile Çizelge 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.81'den de görüleceği üzere, çıkışta elde edilen en düşük ve en

yüksek toplam azot değerleri sırasıyla 16.07 mg/L ve 48.91 mg/L'dir. Bu sette gözlenen en yüksek giderim % 59 ile Eylül ayında gerçekleşmiştir.



Şekil 4.81. Set 4’de zamana bağlı TN değişimi ve giderim verimi

Setlerde elde edilen toplam azot giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik Şekil 4.82’de yer almaktadır.



Şekil 4.82. Setlerde elde edilen TN giderim verimlerinin karşılaştırılması

Setlerin giriş ve çıkış ortalama TN değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p < 0.05$). Buna göre TN parametresine ait giriş ortalamaları çıkış ortalamalarından anlamlı

derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre TN parametresi için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre Set 2 ile Set 4 arasında anlamlı fark olmayıp bu setler diğer setlerden anlamlı derecede farklıdır.

4.2.8 Ağır metal giderimi

Yapay sulak alanlarda metal gideriminden sorumlu temel prosesler, toprak veya sedimana bağlanma, çözünmeyen tuzlar şeklinde çökme, bitkiler ve bakteriler tarafından alınma olarak sıralanabilmektedir (Song ve diğ.,2011; Yeh ve Wu, 2009; Suthersan, 2001). Substratın ağır metal birikimi için uygun bir ortam olduğu ve atıksuda bulunan ağır metalin sadece küçük bir kısmının bitkinin yüzeyüstü kısımlarında biriktirildiği düşünülmektedir. Ağır metalleri yüzeyaltı kısımlarında biriktirebilen bitkiler, yüksek ağır metal seviyelerine toleranslı, kök alımı, çöktürme veya indirgeme yoluyla metali yüzey altında hareketsizleştirebilen ve ağır metalleri sürgünlere en az iletebilenler olarak tanımlanmaktadır. Yüzey üstünde gelişen bitkilerin ağır metali alma ve iletme şekillerindeki farklılıklar, bu bitkilerin yapay sulak alanlarda kullanışlılığı ve uygunluğunu belirlemede önemlidir (Yadav ve diğ., 2012).

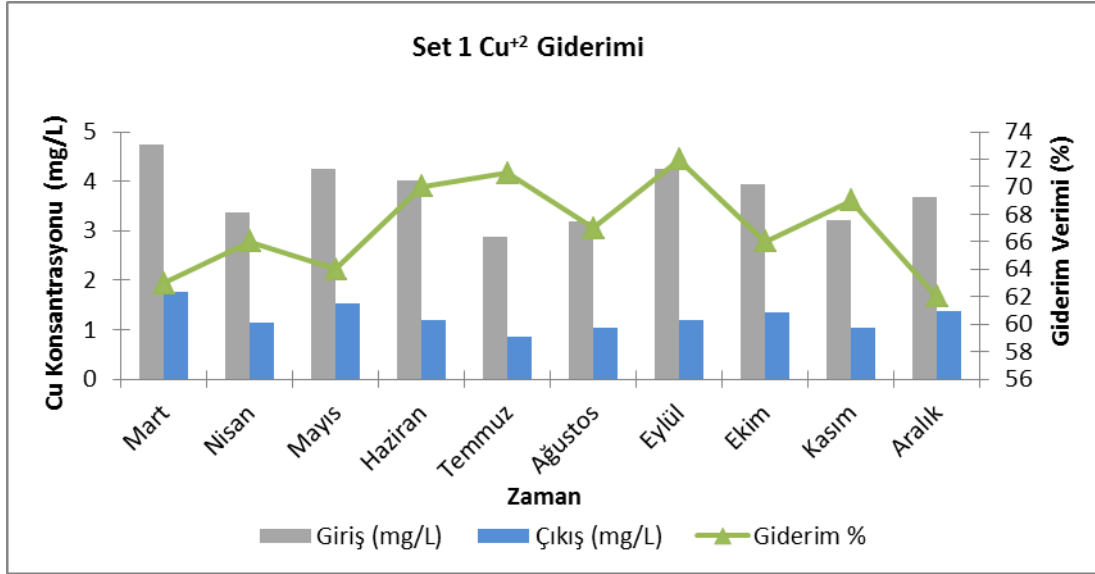
Ağır metallerin toprakta ve sedimanda birikimi birçok faktöre bağlıdır. Örneğin; organik madde içeren ince dokulu malzemeler, kaba doku malzemelere göre daha fazla ağır metal biriktirir. Bunun yanı sıra filtre ortam içinde aerobik ve anaerobik bölge, ağır metal gideriminin meydana geldiği oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarını kontrol etmektedir. Anaerobik koşullar altında ağır metaller, sülfidler gibi çözünmeyen tuzlar şeklinde çökebilirken, aerobik koşullar altında ise sülfatlar ve oksihidroksitler olarak suya geçebilmektedir.

Çalışma süresince, ağır metal giderim performanslarını belirlemek için setlerin giriş ve çıkışında elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Çizelge 4.40'da giriş suyunda bulunan ve kurulan pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinden çıkan suda bulunan ağır metal konsantrasyonları ve giderim verimlerinin istatistik değerleri yer almaktadır.

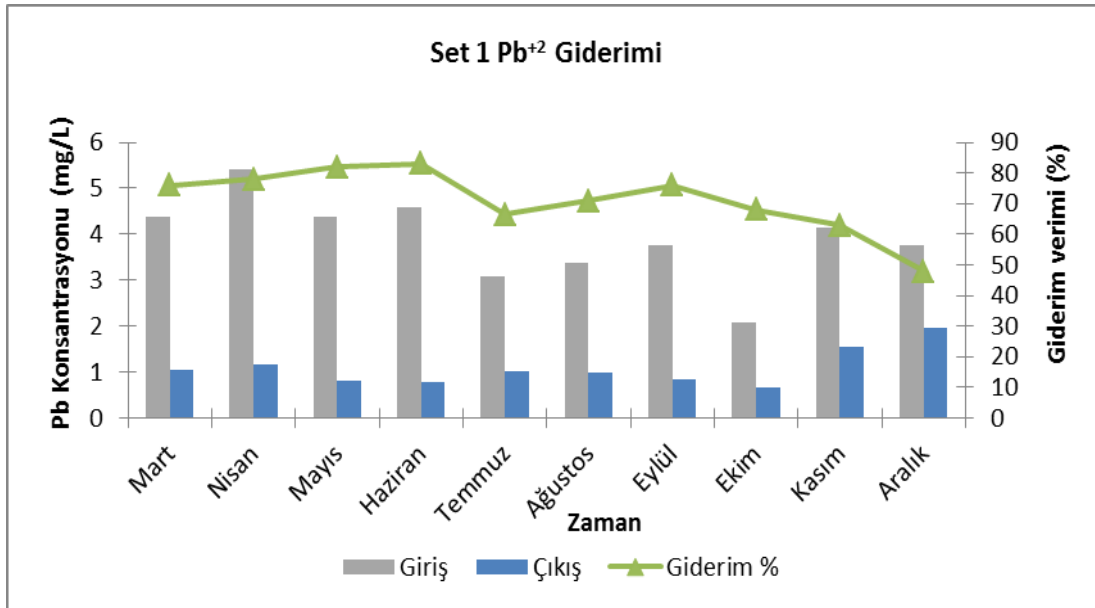
Çizelge 4.40. Pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde ağır metal değişimi

Parametre		SET 1			SET 2			SET 3			SET 4		
		Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)	Giriş (mg/L)	Çıkış (mg/L)	Giderim Verimi (%)
Cu⁺²	Ort.	3.75	1.25	67.00	4.21	2.14	64.00	3.86	1.58	59.00	3.86	1.94	50.00
	Min	2.87	0.85	62.00	2.87	1.25	57.00	3.02	1.26	52.00	3.09	1.43	45.00
	Maks.	4.75	1.77	72.00	5.49	2.99	74.00	4.39	2.02	66.00	4.48	2.46	56.00
	S S	0.59	0.27	3.43	0.90	0.62	5.98	0.44	0.26	4.74	0.51	0.36	3.78
	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Zn⁺²	Ort.	4.25	1.86	57.00	3.77	1.86	50.00	4.21	1.65	61.00	4.03	1.93	52.00
	Min	2.55	1.04	42.00	2.90	1.36	38.00	2.37	0.85	54.00	3.12	1.35	37.00
	Maks.	5.68	2.76	68.00	4.74	2.44	58.00	5.33	2.29	68.00	4.62	2.85	60.00
	S S	0.99	0.58	7.75	0.65	0.35	6.45	0.92	0.51	5.58	0.58	0.43	7.06
	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Pb⁺²	Ort.	3.89	1.08	71.00	3.77	1.37	47.00	3.91	1.13	70.00	4.14	2.23	47.00
	Min	2.07	0.67	48.00	3.12	0.84	42.00	2.92	0.82	61.00	2.34	1.15	34.00
	Maks.	5.40	1.96	93.00	4.50	1.91	52.00	4.56	1.63	80.00	5.40	3.15	56.00
	S S	0.92	0.40	10.47	0.53	0.35	2.56	0.53	0.26	7.16	0.87	0.61	6.70
	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ni⁺²	Ort.	4.09	2.07	49.00	4.11	2.18	51.00	4.14	2.02	52.00	4.13	2.46	41.00
	Min	3.85	1.86	46.00	3.88	2.06	44.00	3.74	1.65	46.00	3.82	2.07	22.00
	Maks.	4.38	2.25	54.00	4.36	2.39	56.00	4.35	2.17	56.00	4.41	3.12	48.00
	S S	0.16	0.13	2.67	0.15	0.11	3.44	0.18	0.17	3.06	0.17	0.35	8.30
	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

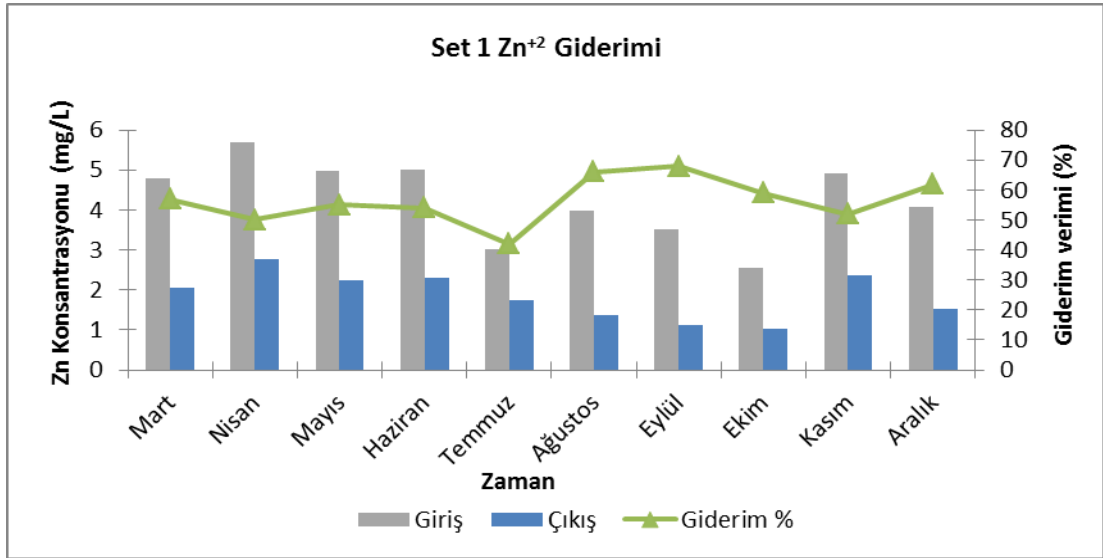
Set 1'e giren atıksuda bulunan ağır metal konsantrasyonları ile çıkışta belirlenen değerler ve giderim verimleri, Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla Şekil 4.83, Şekil 4.84, Şekil 4.85 ve Şekil 4.86'de verilmiştir.



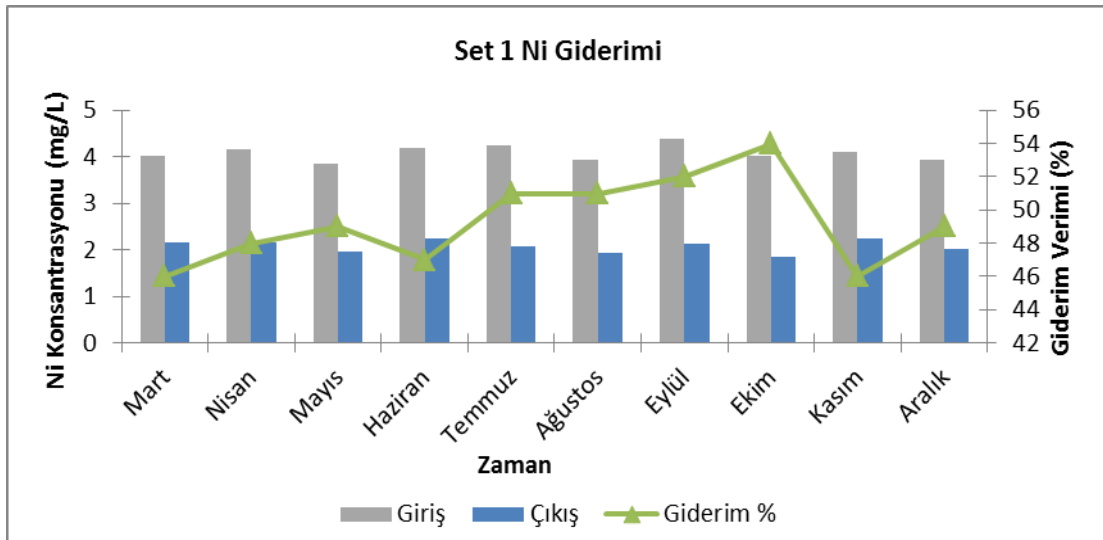
Şekil 4.83. Set 1'de Cu^{+2} giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.84. Set 1'de Pb^{+2} giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.85. Set 1'de Zn²⁺ giderimi ve değişiminin izlenmesi

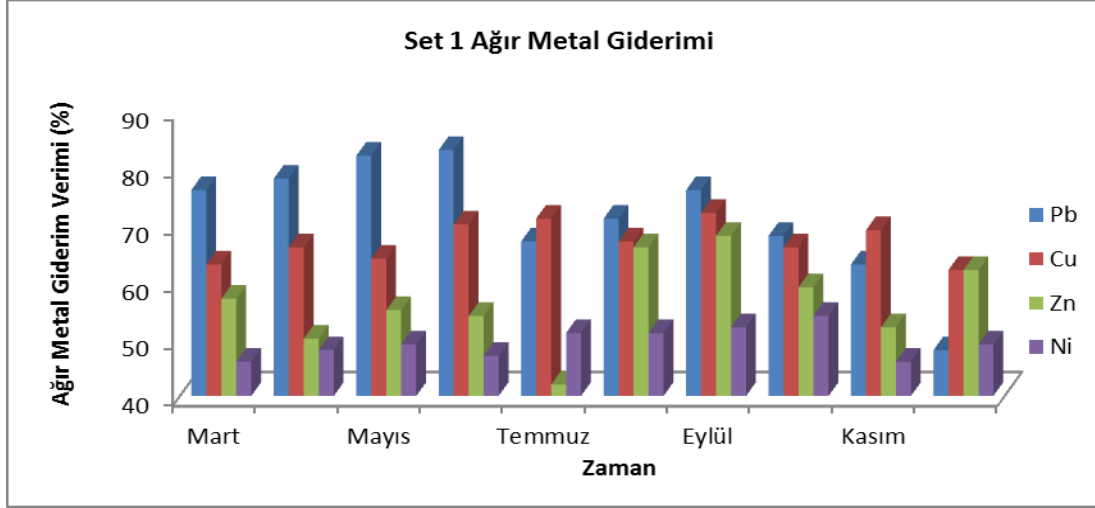


Şekil 4.86. Set 1'de Ni²⁺ giderimi ve değişiminin izlenmesi

Bilgin ve Koç (2013) klinoptilolit zeoliti'nin Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ ve Mn²⁺ gibi ağır metal iyonlarına karşı oldukça yüksek kapasitede seçiciliğe sahip olduğunu belirtmiştir (Bilgin ve Koç, 2012).

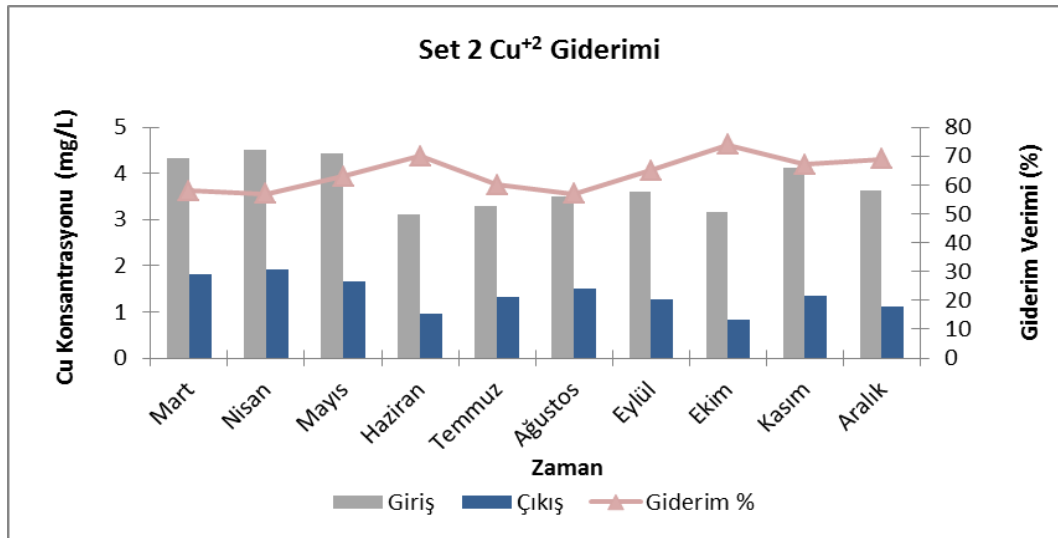
Ouki ve ark. (1999), yaptığı çalışmada klinoptilolit ve şabazit ile ağır metal gideriminde %99'a ulaşan arıtma verimleri elde etmiştir ve bu çalışmada zeolit türlerinin ağır metaller için seçicilik sıralamasını, klinoptilolit için; Pb> Cu> Cd> Zn> Cr> Co> Ni ve şabazit için; Pb> Cd> Zn> Co> Cu> Ni> Cr olarak vermiştir (Bilgin ve Koç, 2012). Zamzow ve Eichbaum (1990), klinoptilolit kullanarak

atıksulardan çeşitli ağır metallerin uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmalarında, çalışılan ağır metal serileri için seçicilik sırasının $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Cu^{+2} > Co^{+2} > Cr^{+3} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Hg^{+2}$ şeklinde olduğunu belirtmiştir (Gülen ve diğ., 2012). Dolgu malzemesi olarak kaba ve ince çakılın yanı sıra zeolitin kullanıldığı bu sette en fazla Pb'nin giderildiği görülmüştür. Ortalama ağır metal giderimi sırasıyla Pb % 71 > Cu % 67 > Zn % 57 > Ni % 49'dur. Şekil 4.87'de, Set 1'de gözlenen ağır metal giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.

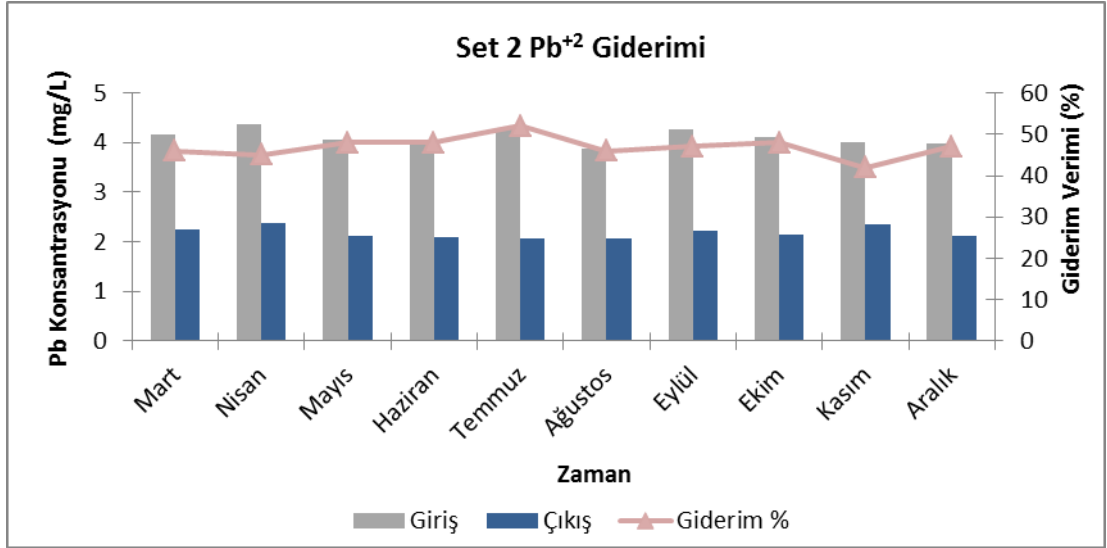


Şekil 4.87. Set 1'de ağır metal giderimi

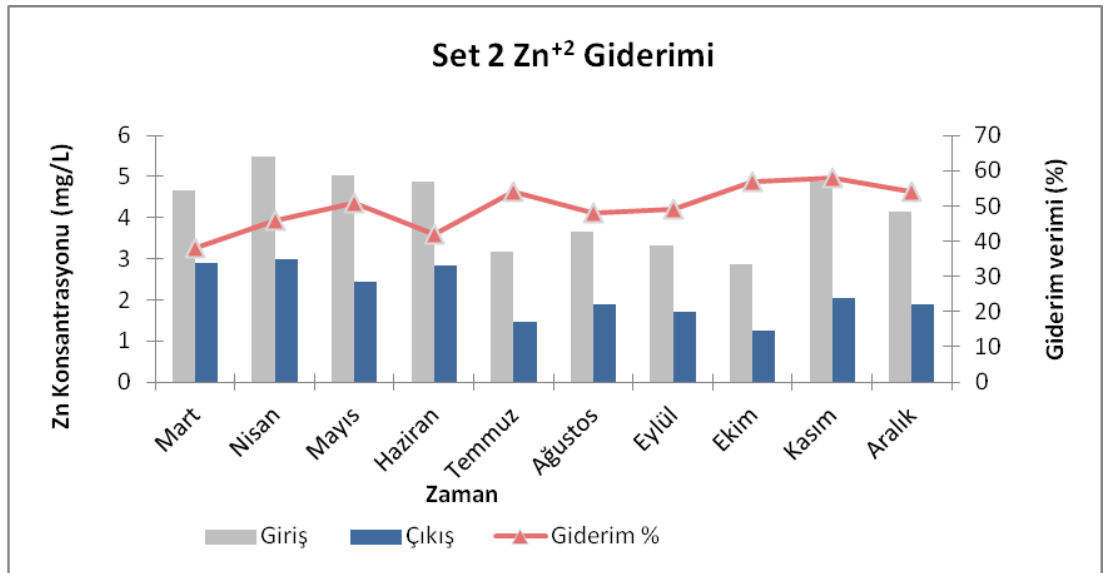
Set 2'nin giriş ve çıkışında elde edilen ağır metal konsantrasyonları ve giderim verimleri Cu^{+2} için Şekil 4.88'de, Pb^{+2} için Şekil 4.89'da, Zn^{+2} için Şekil 4.90'da ve Ni^{+2} için Şekil 4.91'de verilmiştir.



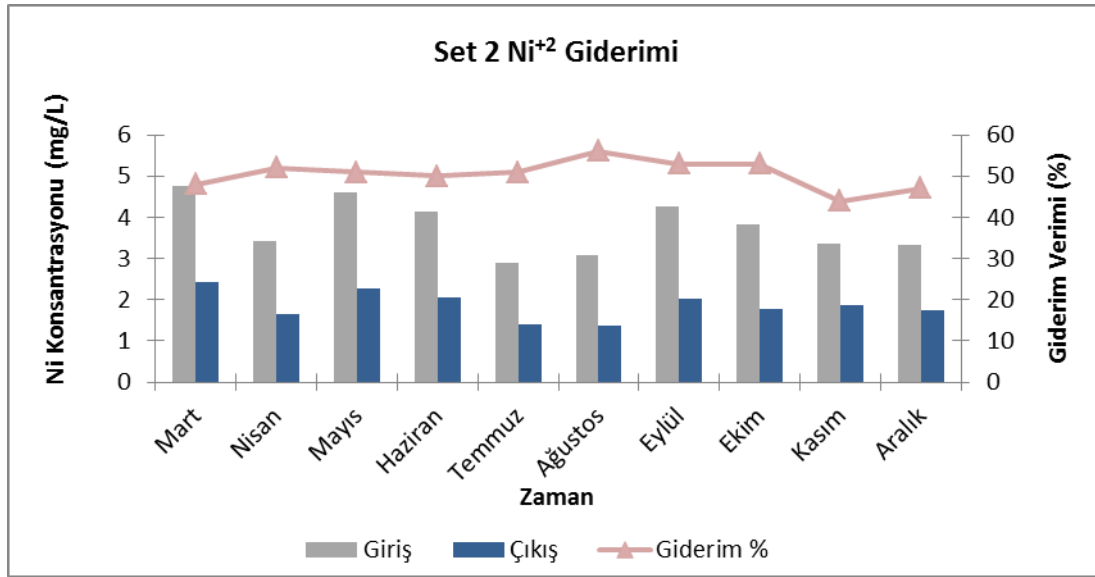
Şekil 4.88. Set 2'de Cu^{+2} giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.89. Set 2'de Pb⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi

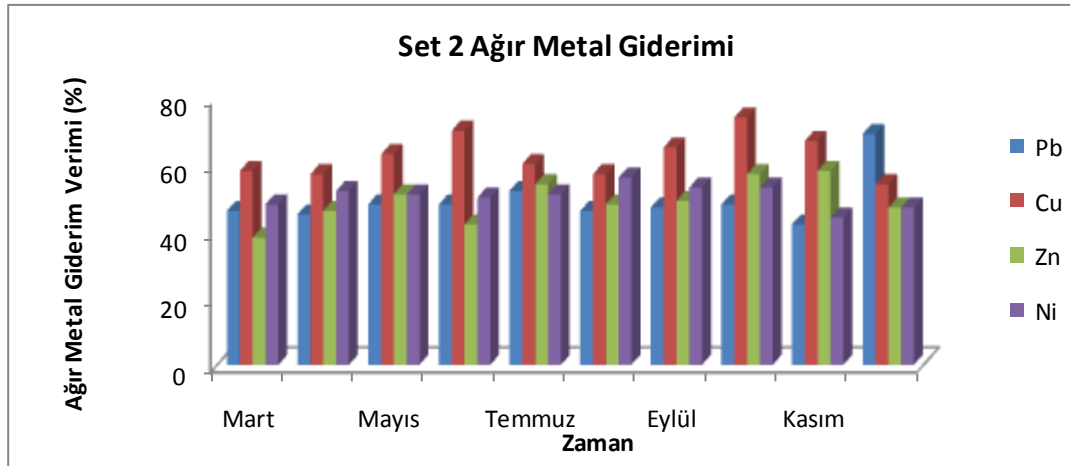


Şekil 4.90. Set 2'de Zn⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi



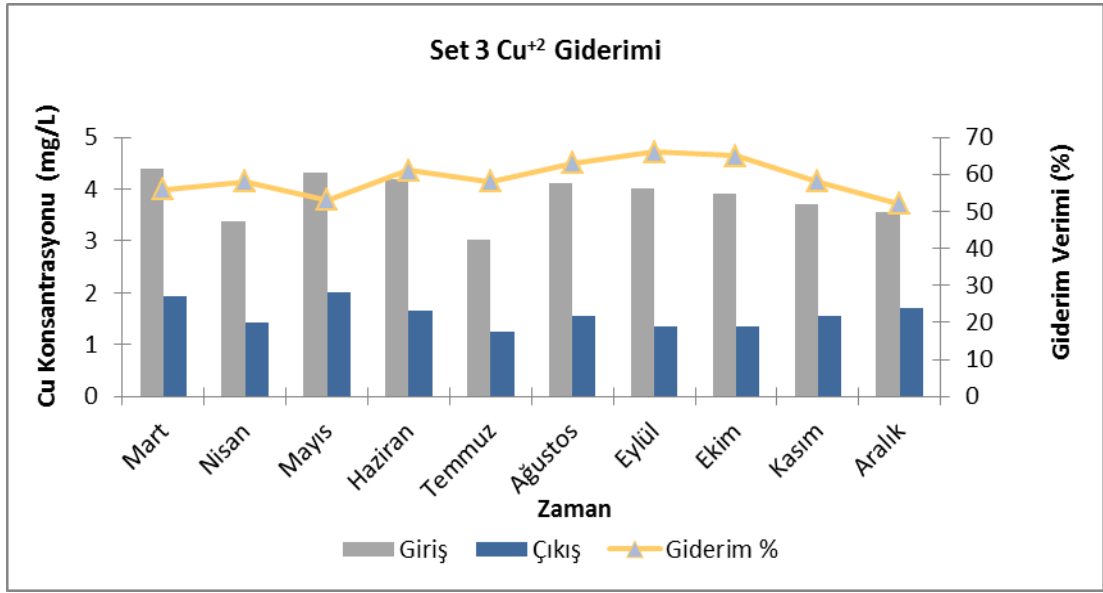
Şekil 4.91. Set 2'de Ni^{+2} giderimi ve değişiminin izlenmesi

Bu setten elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin ortalama giderilme verimleri, Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla % 64, % 51, % 50 ve % 47'dir. Dolgu malzemesi olarak gidyanın kullanıldığı bu sette metal seçiciliğinin $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$ şeklinde olduğu görülmektedir. Şekil 4.92'de, Set 2'de gözlenen ağır metal giderim verimlerinin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.

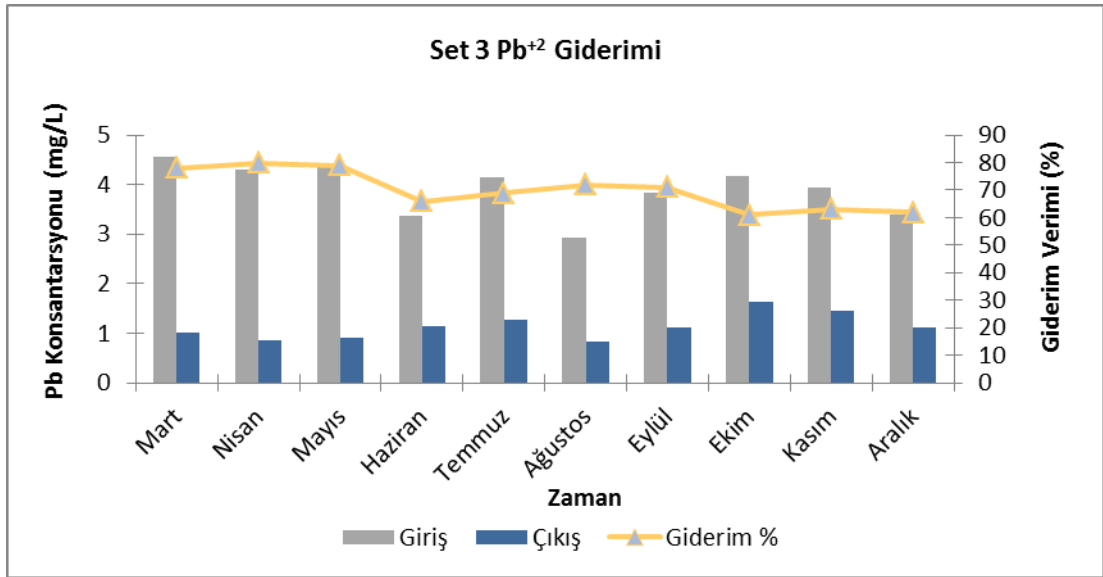


Şekil 4.92. Set 2'de ağır metal giderimi

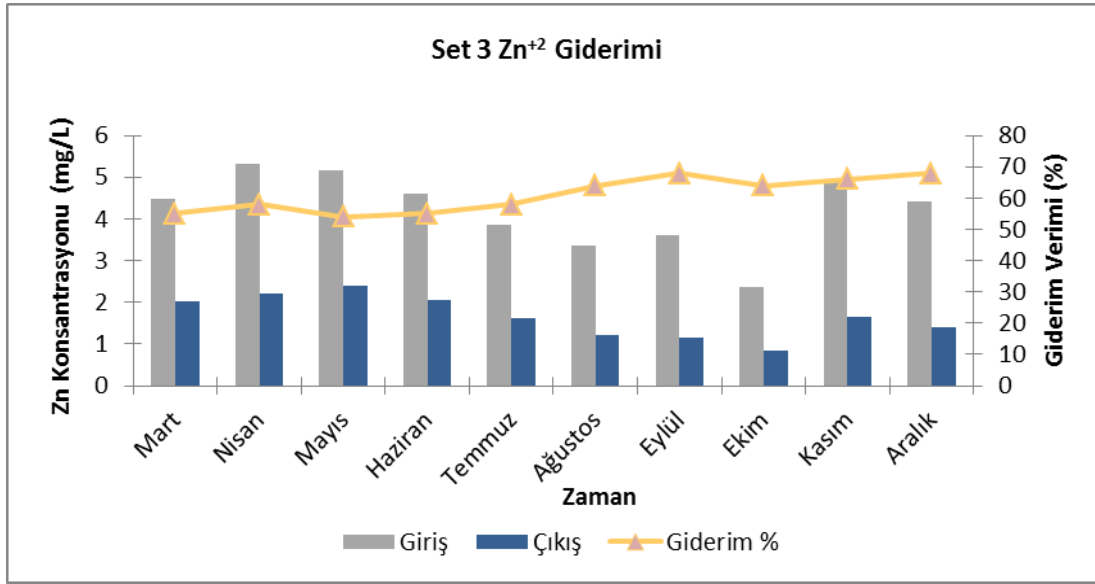
Dolgu malzemesi olarak kaolinin kullanıldığı, Set 3'ün giriş ve çıkış atıksuyunda bulunan ağır metal konsantrasyonları Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} için sırasıyla Şekil 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95 ve Şekil 4.96'da verilmiştir.



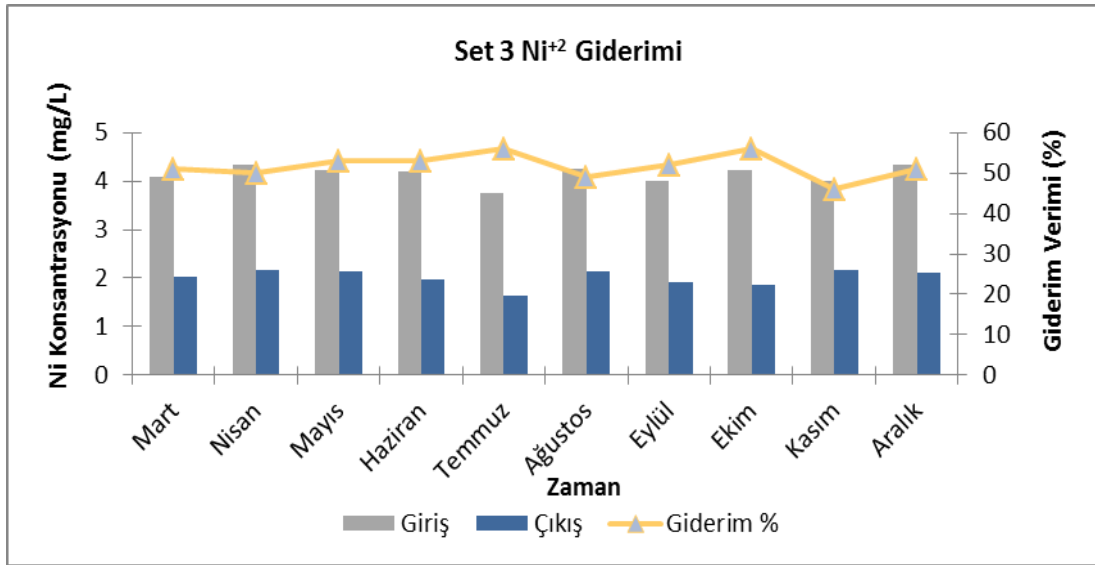
Şekil 4.93. Set 3'de Cu⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.94. Set 3'de Pb⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi



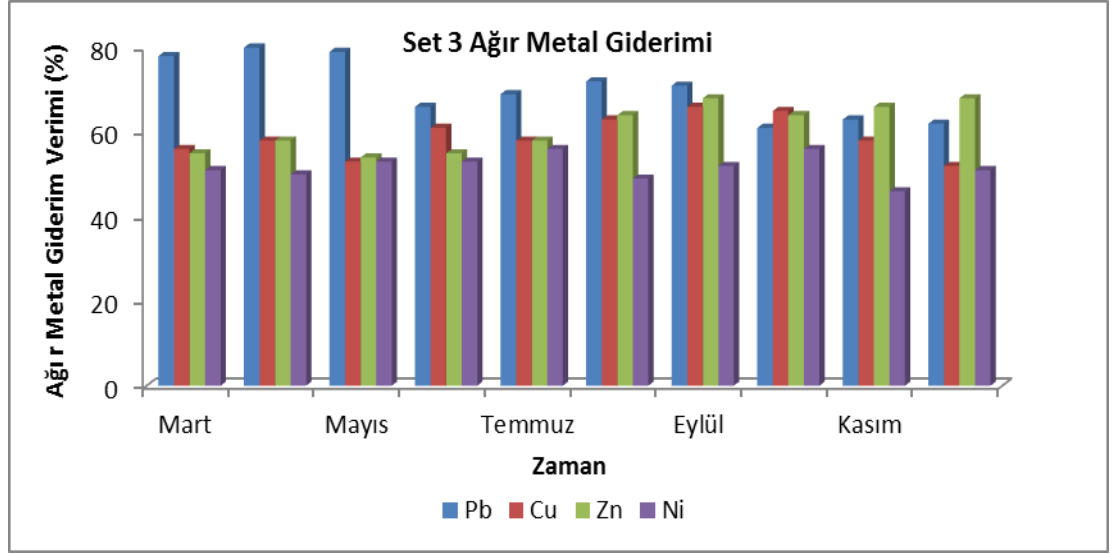
Şekil 4.95. Set 3'de Zn⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.96. Set 3'de Ni⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi

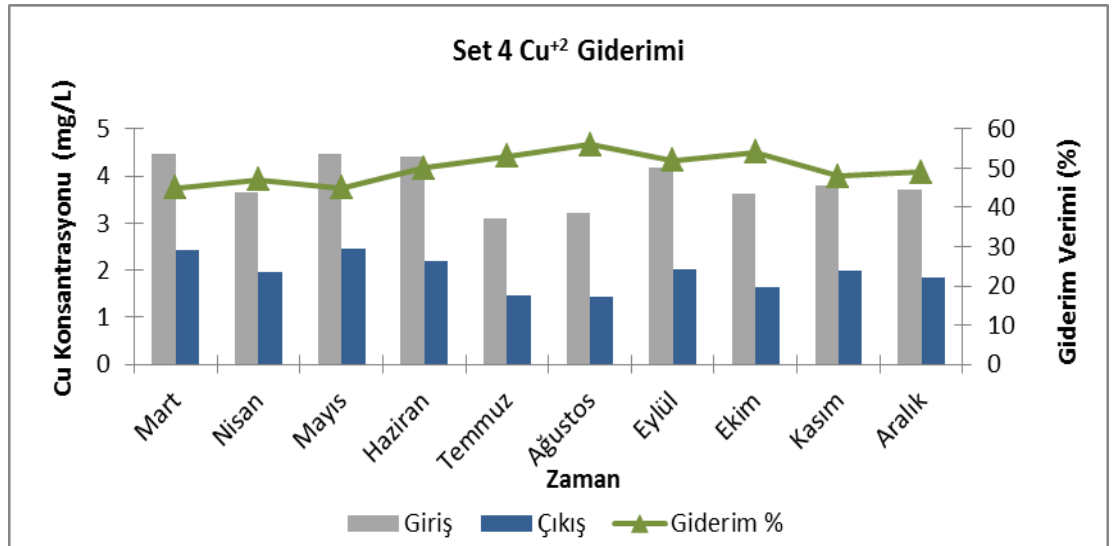
Set 3'e giren atıksuda bulunan ortalama ağır metal konsantrasyonları Cu⁺², Zn⁺², Pb⁺² ve Ni⁺² için sırasıyla; 3,86 mg/L, 4,21 mg/L, 3,91 mg/L ve 4,14 mg/L'dir. Set 3'ün çıkışında elde edilen ortalama ağır metal konsantrasyonları ve giderim verimleri ise Cu⁺², Zn⁺², Pb⁺² ve Ni⁺² için sırasıyla; 1,58 mg/L, 1,65 mg/L, 1,13 mg/L ve 2,02 mg/L ile % 59, % 65, % 70 ve % 52'dir. Dolgu malzemesi olarak kaolinin kullanıldığı bu sette de metal seçiciliğinin Pb⁺²>Zn⁺²>Cu⁺²>Ni⁺² şeklinde

olduğu görülmektedir. Set 3'de gözlenen ağır metal giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik, Şekil 4.97'de yer almaktadır.

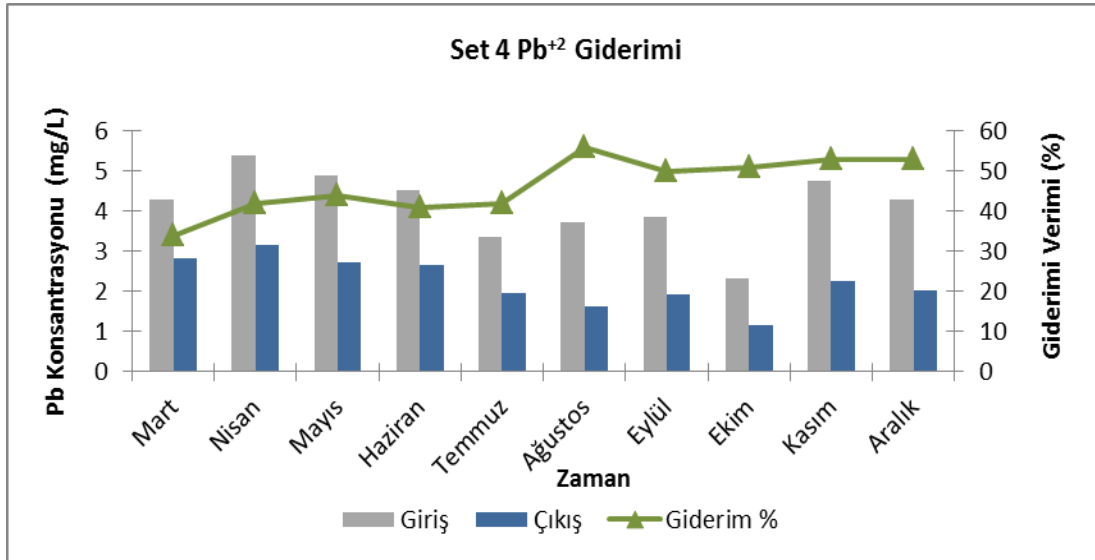


Şekil 4.97. Set 3'de ağır metal giderimi

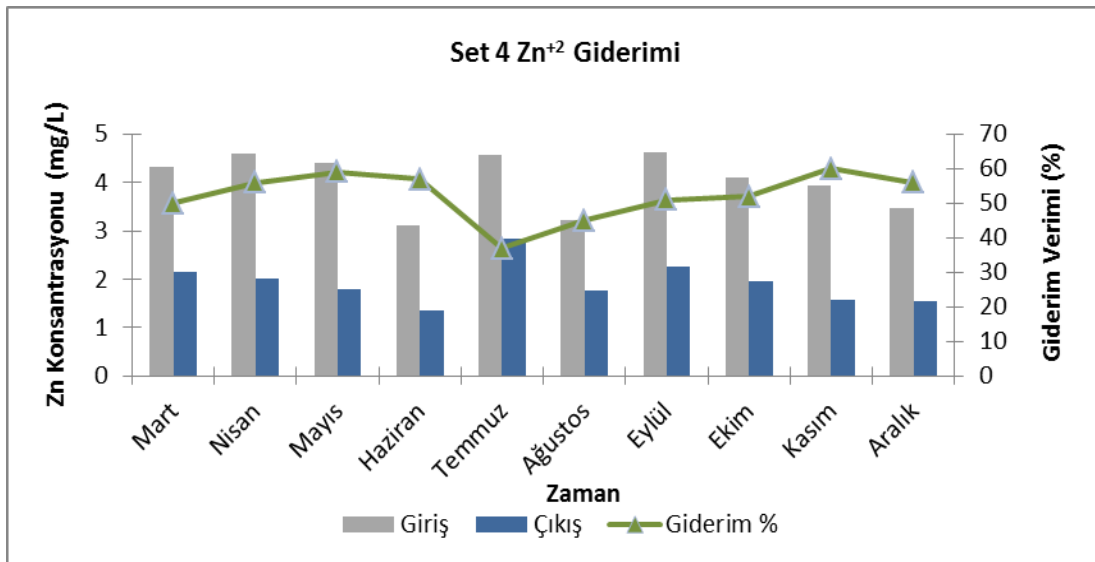
Kaba ve ince çakıla ilave olarak farklı bir dolgu malzemesinin kullanılmadığı, Set 4'e ait giriş ve çıkış atıksuyunda bulunan ağır metal konsantrasyonları ve giderim verimleri Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , ve Ni^{+2} için sırasıyla Şekil 4.98, Şekil 4.99, Şekil 4.100 ve Şekil 4.101'de verilmiştir.



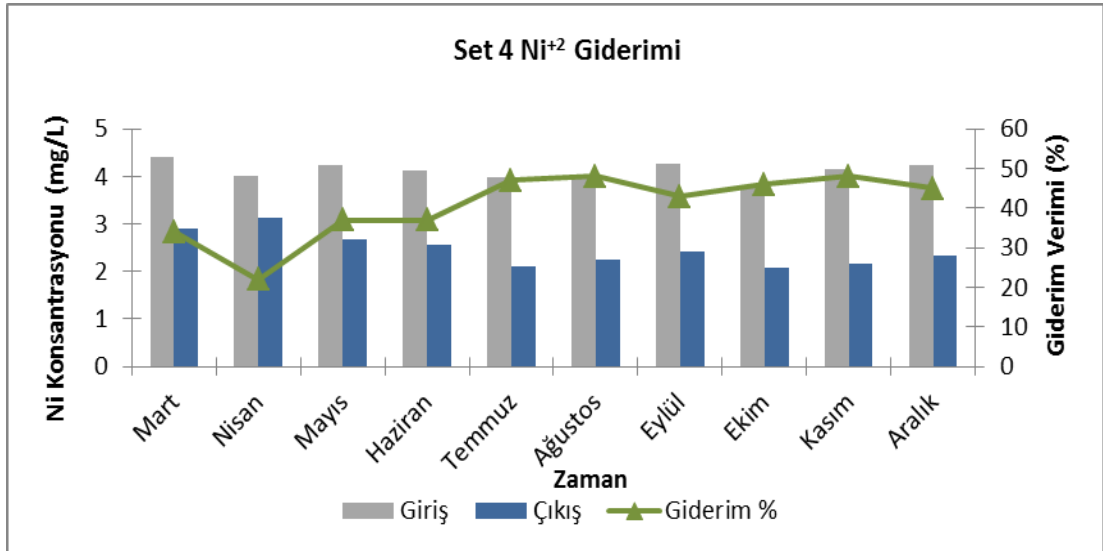
Şekil 4.98. Set 4'de Cu^{+2} giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.99. Set 4'de Pb⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi

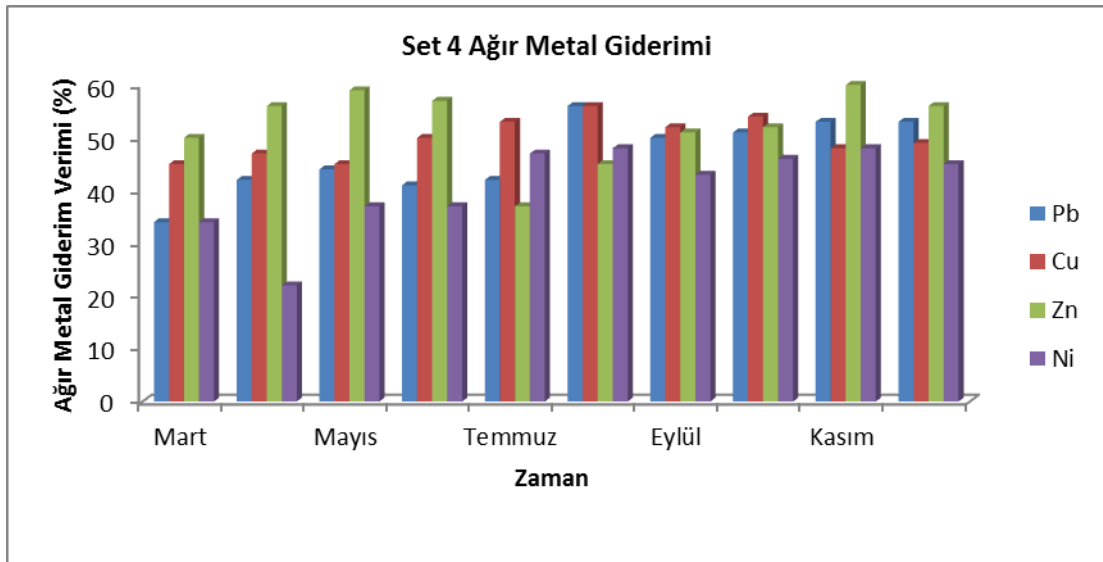


Şekil 4.100. Set 4'de Zn⁺² giderimi ve değişiminin izlenmesi



Şekil 4.101. Set 4'de Ni²⁺ giderimi ve değişiminin izlenmesi

Bu setten elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin ortalama giderilme verimleri, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ ve Ni²⁺ için sırasıyla; % 52, % 50, % 47 ve % 41'dir. Adsorban kullanılmayan bu sette diğer setlere göre daha düşük oranda ağır metal giderimi gözlenmiştir ve bu sette metal seçiciliği Zn²⁺>Cu²⁺>Pb²⁺>Ni²⁺ şeklinde gerçekleşmiştir. Şekil 4.102'de Set 4'de gözlenen ağır metal giderim verimlerin karşılaştırılmasına ilişkin grafik yer almaktadır.



Şekil 4.102. Set 4'de ağır metal giderimi

Setlerin giriş ve çıkış ortalama ağır metal değerleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark olup olmadığını belirlemek için yapılan *t* test sonuçlarına göre

giriş ve çıkış ortalamaları arasında anlamlı derecede farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$). Buna göre Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} parametrelerine ait giriş ortalamaları, çıkış ortalamalarından anlamlı derecede büyüktür. Tek yönlü varyans analizi sonuçlarına göre Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} parametreleri için setler arasında istatistiksel olarak anlamlı farklılık bulunmaktadır ($p<0.05$). Farklılığın hangi setten kaynaklandığının belirlenmesi için yapılan TUKEY testi sonuçlarına göre, Cu^{+2} için; Set 2 ile Set 4 arasında anlamlı fark olmayıp, bu setler diğer setlerden anlamlı derecede farklıdır. Set 1 ile Set 3 de birbirlerinden anlamlı derecede farklıdır. Zn^{+2} için; Set 3 ile Set 4 arasında fark olup, Set 2 ve Set 3 arasında fark yoktur. Set 1, Set 2 ve Set 3 arasında anlamlı farklılık bulunmaktadır. Pb^{+2} için; Set 4 diğer setlerden anlamlı derecede farklı iken, Set 2 ile Set 3 arasına anlamlı farklılık bulunmamaktadır. Set 1 ile Set 2 arasında anlamlı farklılıklar bulunmaktadır. Ni^{+2} için; Set 4 diğer setlerden anlamlı derecede farklıdır. Set 1 ile Set 2 arasında ve Set 1 ile Set 3 arasında anlamlı farklılıklar bulunmamaktadır. Set 2 ve Set 3 arasında ise anlamlı farklılık bulunmaktadır.

4.2.9 Bitkiler tarafından ağır metal giderimi

Sulak alan makrofitlerinin, diğer bitki ve organizmalarla kıyaslandığında metal birikimi için daha büyük bir kapasiteye sahip oldukları belirtilmiştir. Metallerin sucul bitkiler tarafından biriktirilmesini, biyolojik (tür, cins, yaş) ve biyolojik olmayan (sıcaklık, pH, tuzluluk ve metal konsantrasyonu) faktörler etkilemektedir. Makrofitler tarafından metal birikimi su ve sedimandaki metal konsantrasyonundan özellikle de serbest iyon halindeki metal türlerinden ve humik komplekslerden daha çok etkilenmektedir. Geniş temas alanına sahip lifli kök yapılarından dolayı sucul bitkiler genellikle, bitkinin çeşitli organlarında yüksek miktarda ağır metali biriktirme yeteneğine sahiptir. Sucul makrofitler, metal birikimi için büyük bir kapasiteye sahip olabilmekte, sudaki yüksek metal konsantrasyonlarını tolere edebilmekte ve metal kontaminasyonu için ideal bir biyomonitör olabilmektedir (Lo Guidice ve Buanno, 2010).

Phragmites australis, birçok sucul ekosistemde yaygın olarak görülen baskın bir türdür. Yüksek miktarda lignin ve selüloz içermektedir. Lignin ve selülozun, sulu çözeltilerden birçok ağır metali adsorpladığı bilinmektedir. Ayrıca bu bitki, Zn^{+2} ,

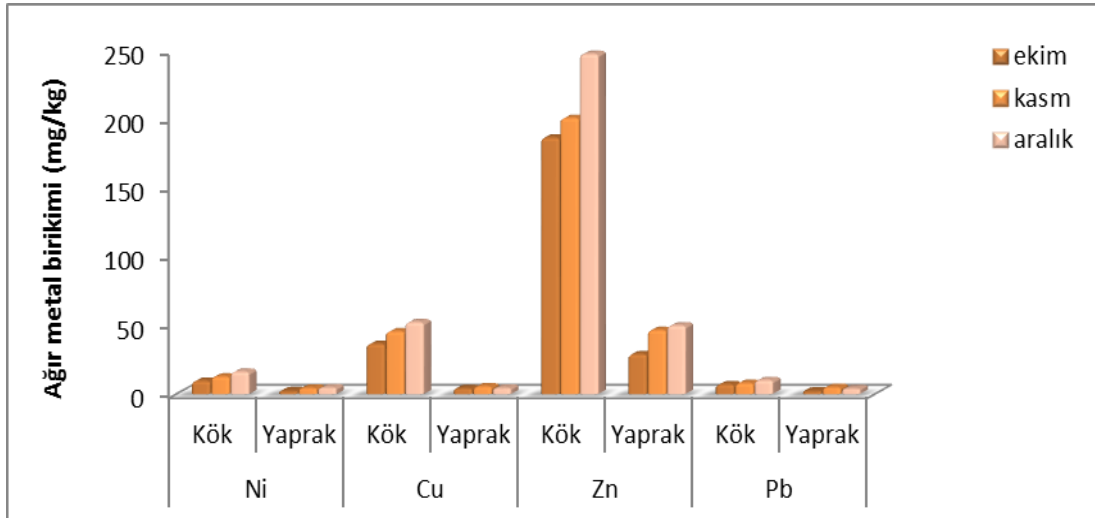
Cu^{+2} ve Cd^{+2} gibi toksik ağır metallerin bulunduğu çevre koşullarına karşı dirençlidir. Kamışın kirli çevreye karşı dirençli olduğu ve ağır metalleri bünyesinde biriktirdiği göz önüne alındığında kamış biyokütlesinin kendisi doğal özelliklerini kullanarak kirlenmiş sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılabilmektedir (Southickak ve diğ., 2006).

Atıksu arıtımı için yapay sulak alanlarda gelişen bitkinin yüzey üstünde gelişen kısımlarında biriken iz element miktarının giriş yükünün çok küçük bir kısmını oluşturduğu belirtilmiştir. Bitkinin yüzey altı kısımları, yüzey üstü kısımlarından çok daha fazla iz elementi biriktirebilmektedir. Fakat yapay sulak alanlardaki iz element birikimi için esas giderim alanı filtre yatağının substratıdır (Vymazal ve diğ., 2009).

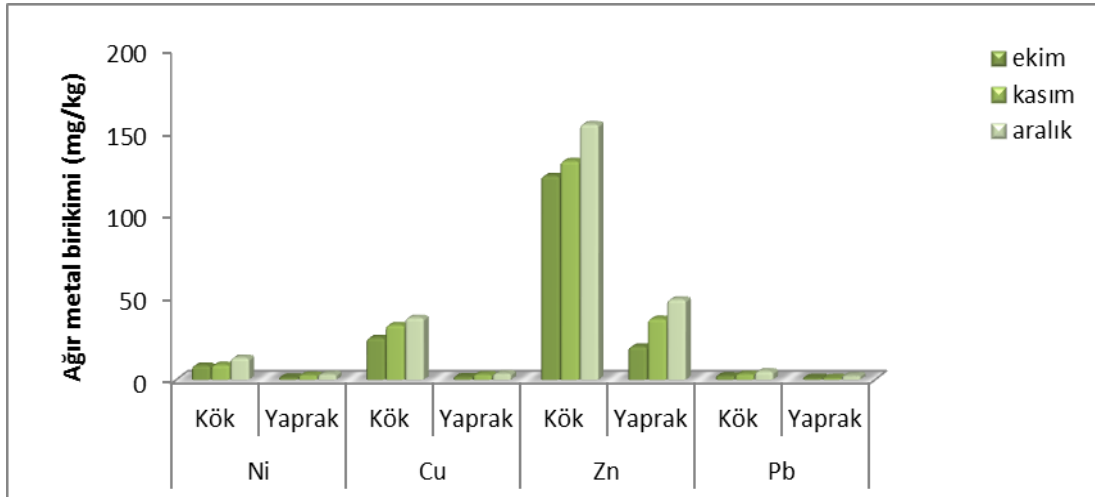
Set 1'in yatay ve düşey altı akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin kök ve yaprak kısımlarında biriken ağır metal miktarları Çizelge 4.41 ile Şekil 4.103 ve Şekil 4.104'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Set 1'de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg)

Zaman	Havuz	Ni^{+2}		Cu^{+2}		Zn^{+2}		Pb^{+2}	
		Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak
Ekim	Düşey Akış Havuzu	9.73	2.36	36.71	4.22	187.15	29.24	7.21	2.30
	Yatay Akış Havuzu	8.65	1.41	25.36	1.82	123.54	20.14	2.39	1.21
Kasım	Düşey Akış Havuzu	12.87	4.57	45.84	5.69	201.47	46.76	8.17	5.14
	Yatay Akış Havuzu	9.10	2.84	33.21	3.25	132.55	37.01	3.46	1.04
Aralık	Düşey Akış Havuzu	16.41	4.86	52.53	4.58	248.19	50.14	10.34	4.19
	Yatay Akış Havuzu	13.41	3.43	37.58	3.79	154.88	48.71	5.22	2.53



Şekil 4.103. Set 1 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi



Şekil 4.104. Set 1 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi

Şekil 4.103 ve Şekil 4.104'den de görüleceği üzere bitkinin yüzey altı kısımlarında, yüzey üstü kısımlarına göre daha fazla metal birikimi gözlenmiştir. Bitkinin en fazla biriktirdiği metal Zn'dir. Topraktaki konsantrasyonu çok düşük dahi olsa bitkiler çok yüksek konsantrasyon aralığındaki Zn^{+2} 'yi topraktan adsorbe edebilmektedir (Bragato ve diğ., 2009). Düşey akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal miktarlarının, yatay akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal miktarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Aralık ayında düşey akış havuzunda yetişen bitkinin kök ve yaprak kısmında ölçülen toplam Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Pb^{+2} miktarları sırasıyla; 298.33 mg/kg, 57.11 mg/kg 21.27 mg/kg ve 14.53 mg/kg iken,

yatay akış havuzunda yetişen bitkinin kök ve yaprak kısmında ölçülen toplam Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Pb^{+2} miktarları sırasıyla; 203.59 mg/kg, 41.37 mg/kg, 16.84 mg/kg ve 7.75 mg/kg'dır. İkinci kademedeki havuzu olan yatay akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal konsantrasyonunun düşey akış havuzundaki bitkilere göre düşük olması, düşey akış havuzunda ağır metallerin önemli kısmının zeolite adsorplandığı ve sedimentasyonla giderildiğini göstermektedir.

Set 2'nin yatay ve düşey altı akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin kök ve yaprak kısımlarında biriken ağır metal miktarları Çizelge 4.42 ile Şekil 4.105 ve Şekil 4.106'da verilmiştir.

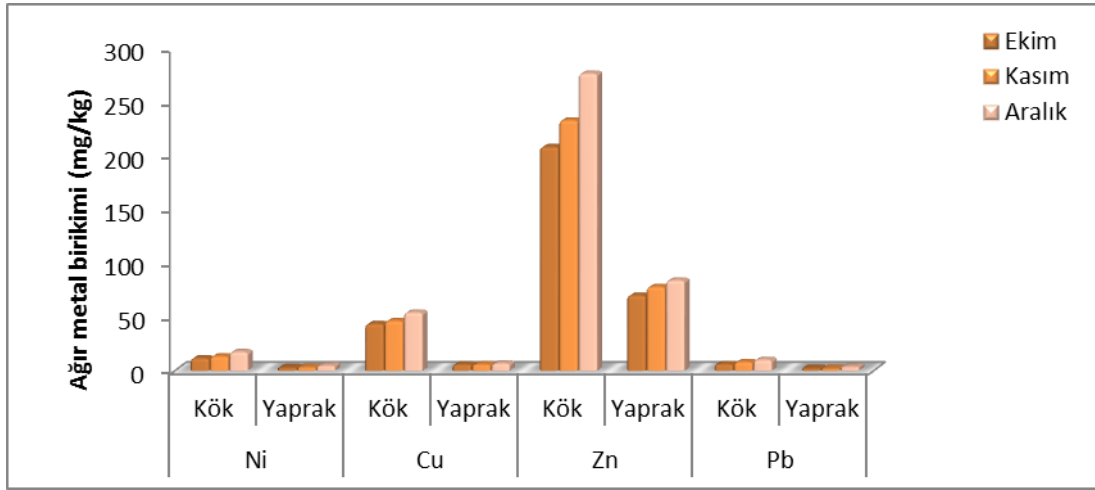
Çizelge 4.42. Set 2'de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg)

		Ni^{+2}		Cu^{+2}		Zn^{+2}		Pb^{+2}	
		Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak
Ekim	Düşey Akış Havuzu	11.73	2.91	43.65	5.73	208.47	70.12	6.23	2.25
	Yatay Akış Havuzu	12.47	0.74	24.28	3.25	98.57	12.17	0.84	0.33
Kasım	Düşey Akış Havuzu	13.48	3.48	46.38	5.96	233.20	78.22	8.19	2.11
	Yatay Akış Havuzu	11.96	1.16	33.46	4.18	135.36	20.41	1.32	0.42
Aralık	Düşey Akış Havuzu	17.54	4.86	54.28	6.83	276.87	84.19	10.26	3.84
	Yatay Akış Havuzu	14.25	2.49	42.74	4.71	162.13	37.89	3.22	1.36

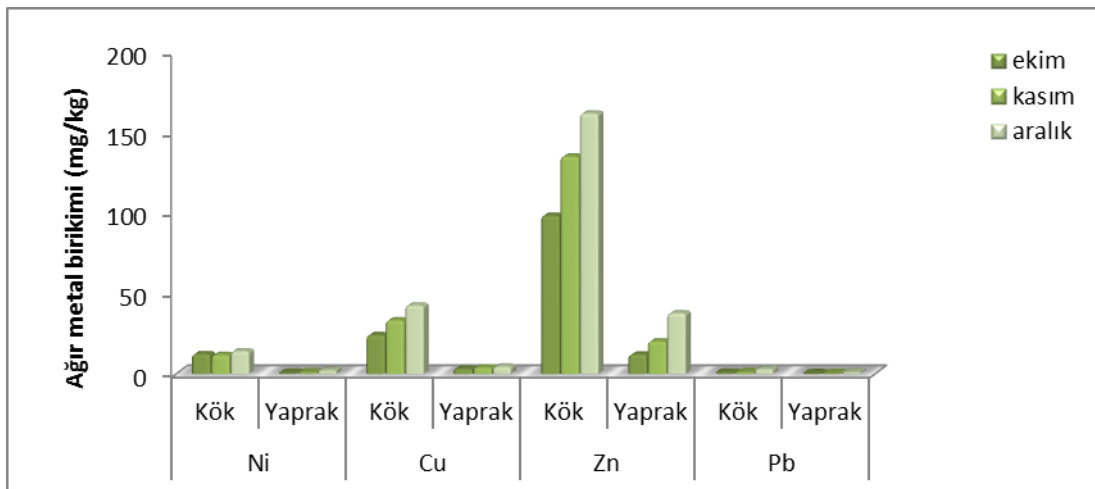
Kökler, metal (ve aynı zamanda bütün elementler için) alımı için esas bölgedir ve bu nedenle, yapraklar ile kıyaslandığında köklerde biriken metal miktarı daha fazladır (Vymazal ve diğ., 2007). Çok yıllık örnekleme dayalı çalışmaların

sonucu, metal birikiminin bitkinin kök>rizom>yaprak>gövde'ye doğru azaldığı yönündedir (Lo Guidice ve Bunanno, 2010; Bunanno, 2011; Peric ve diğ., 2004).

Set 2'de de Set 1'e benzer şekilde bitkilerin kök kısımlarında, yaprak kısımlarına göre daha fazla metal birikimi gözlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre, Set 2'nin düşey akışlı havuzunda yetişen bitkide biriken metallerin bitkinin kök/yaprak kısımlarında ortalama olarak belirlenen oranları, Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 14.25 mg/kg/3.75 mg/kg, 48.10 mg/kg/6.12 mg/kg, 239.51 mg/kg/77.51 mg/kg ve 8.23 mg/kg/2.73 mg/kg iken, yatay akışlı havuzunda yetişen bitkide biriken metallerin bitkinin kök:yaprak kısımlarında ortalama olarak belirlenen oranları Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 12.89 mg/kg/1.46 mg/kg, 33.49 mg/kg/4.05 mg/kg, 132.02 mg/kg/23.49 mg/kg ve 1.79 mg/kg/0.70 mg/kg'dır.



Şekil 4.105. Set 2 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi



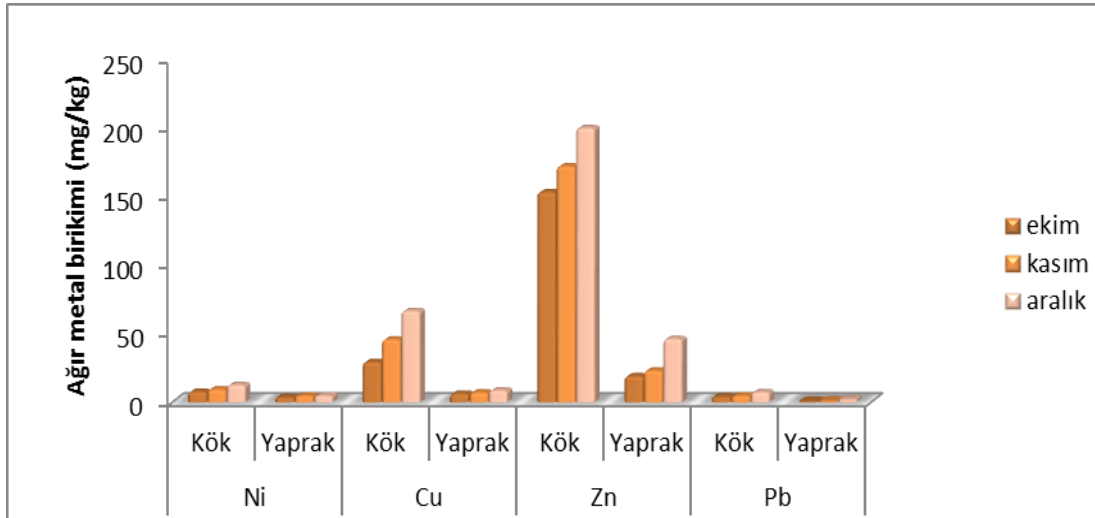
Şekil 4.106. Set 2 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi

Set 3'in yatay ve düşey yüzey altı akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin kök ve yaprak kısımlarında biriken ağır metal miktarları Çizelge 4.43 ile Şekil 4.107 ve Şekil 4.108'de verilmiştir.

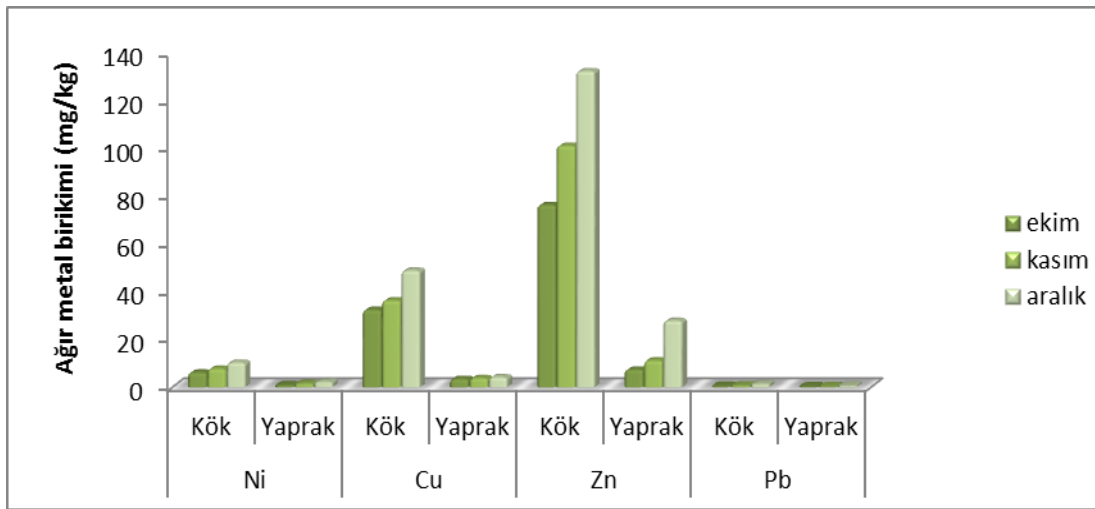
Çizelge 4.43. Set 3'de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg)

		Ni^{+2}		Cu^{+2}		Zn^{+2}		Pb^{+2}	
		Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak
Ekim	Düşey Akış Havuzu	7.68	3.52	29.37	6.28	153.35	19.11	4.16	0.87
	Yatay Akış Havuzu	6.21	0.94	32.48	3.54	76.44	7.44	0.54	0.32
Kasım	Düşey Akış Havuzu	9.47	4.81	45.78	7.18	172.21	23.19	4.94	1.22
	Yatay Akış Havuzu	7.78	1.68	36.41	3.87	101.29	11.25	0.83	0.35
Aralık	Düşey Akış Havuzu	12.74	4.94	66.68	8.73	200.14	46.31	7.46	2.47
	Yatay Akış Havuzu	10.39	2.37	48.95	4.29	132.55	27.88	1.58	0.78

Set 3'de düşey akış havuzunda yetişen bitkide bulunan metalin ortalama kök/yaprak oranı 2.25-6.39 arasında değişmektedir. Bu oran Ni^{+2} için 2.25, Cu^{+2} için 6.39, Zn^{+2} için 5.93 ve Pb^{+2} için 3.63 olarak bulunmuştur. Yatay akış havuzunda yetişen bitkide bulunan metalin ortalama kök/yaprak oranı ise 2.04-10.07 arasında değişmiştir. Bu oran Ni^{+2} için 4.89, Cu^{+2} için 10.07, Zn^{+2} için 6.66 ve Pb^{+2} için 2.04 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.107. Set 3 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi

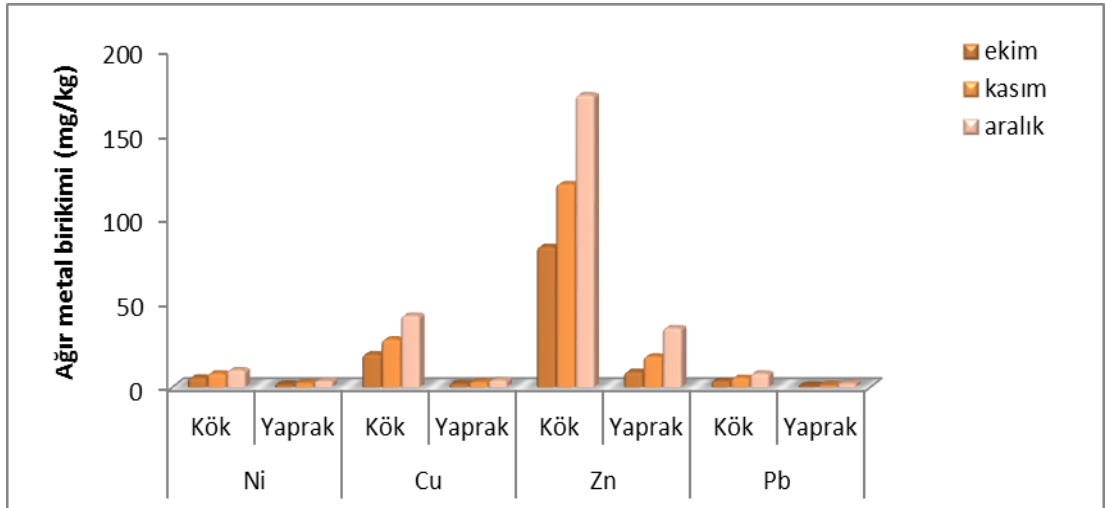


Şekil 4.108. Set 3 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi

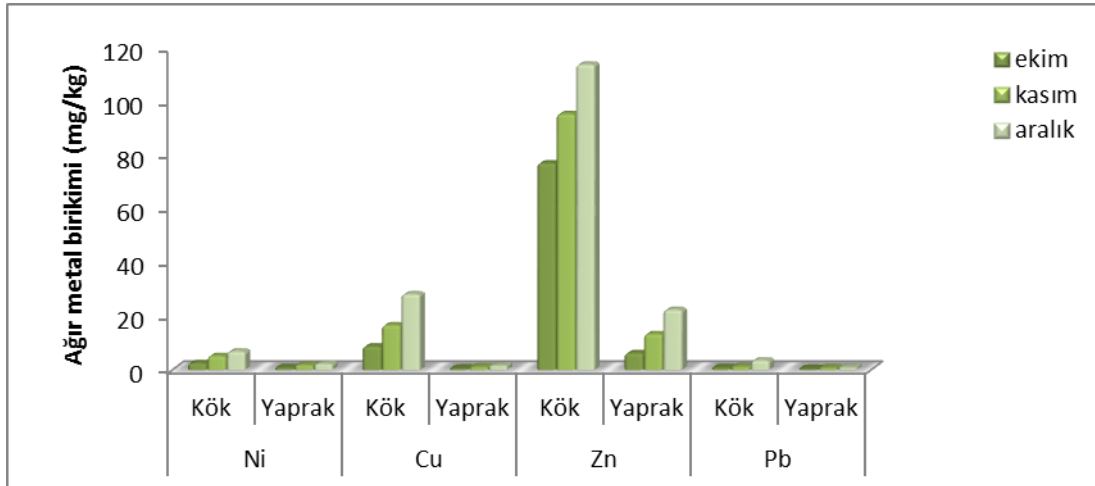
Set 4'ün yatay ve düşey yüzey altı akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin kök ve yaprak kısımlarında biriken ağır metal miktarları Çizelge 4.44 ile Şekil 4.109 ve Şekil 4.110'da verilmiştir

Çizelge 4.44. Set 4’de yetişen bitkide metal birikimi (mg/kg)

		Ni ⁺²		Cu ²		Zn ⁺²		Pb ⁺²	
		Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak	Kök	Yaprak
Ekim	Düşey Akış Havuzu	5.75	1.54	19.62	2.19	83.44	9.14	3.72	0.71
	Yatay Akış Havuzu	2.58	0.88	8.87	0.58	77.23	6.32	0.87	0.43
Kasım	Düşey Akış Havuzu	8.24	2.71	28.42	3.27	120.71	18.25	5.65	1.28
	Yatay Akış Havuzu	5.29	1.95	16.74	1.24	95.60	13.44	1.36	0.91
Aralık	Düşey Akış Havuzu	10.14	3.85	42.57	4.26	173.52	35.18	8.22	2.44
	Yatay Akış Havuzu	6.94	2.36	28.33	1.71	114.06	22.47	3.63	1.08



Şekil 4.109. Set 4 düşey akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi



Şekil 4.110. Set 4 yatay akış havuzunda gelişen bitkide metal birikimi

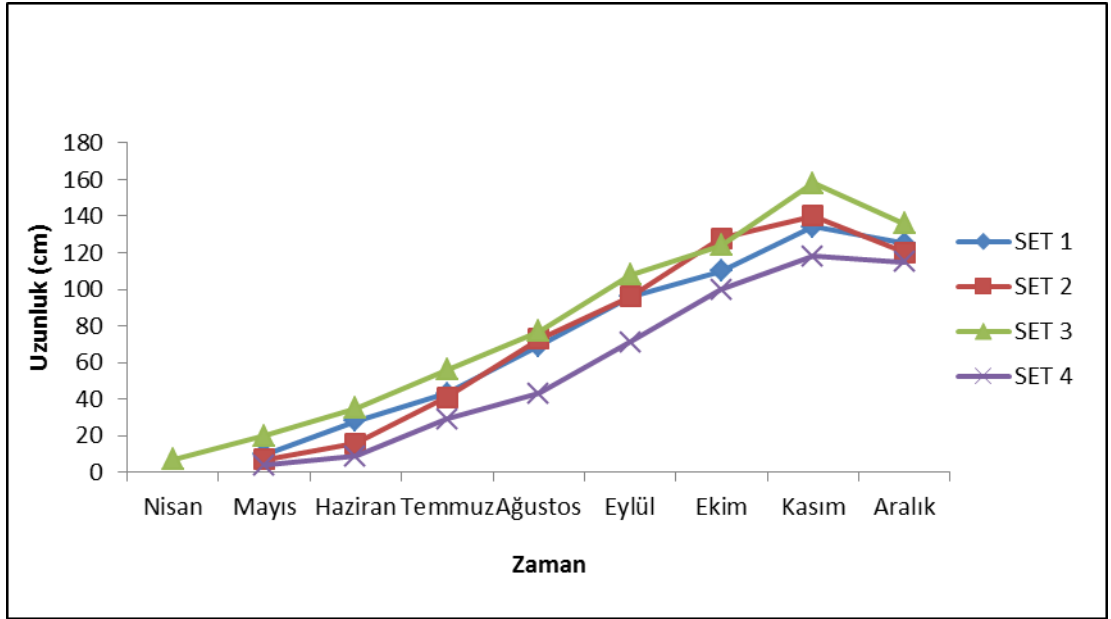
Kontrol reaktörü olan Set 4’de gerçekleşen ağır metal giderimi önemli ölçüde sedimantasyon ve bitki alımı yoluyla gerçekleşmiştir. Bu sette kaba ve ince çakıl dışında dolgu malzemesi kullanılmaması ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla gideriminin gerçekleşemeyeceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle bu sette düşey ve yatay akış havuzlarda yetişen bitkilerde nispeten benzer oranlarda metal birikimi gözlenmiştir. Set 4’ün düşey akışlı havuzunda yetişen bitkide biriken metallerin bitkinin kök/yaprak oranı, Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 8.04 mg/kg/2.70 mg/kg, 30.20 mg/kg/3.24 mg/kg, 125.89 mg/kg/20.86 mg/kg ve 5.86 mg/kg/1.48 mg/kg iken, yatay akışlı havuzunda yetişen bitkide biriken metallerin bitkinin kök:yaprak oranı Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} için sırasıyla 4.93 mg/kg/1.73 mg/kg, 17.98 mg/kg/1.18 mg/kg, 95.63 mg/kg/17.07 mg/kg ve 1.95mg/kg/0.81 mg/kg’dır.

Lo Guidice ve Bonanno (2010), *Phragmites australis*’in farklı kısımlarındaki metal birikimini inceledikleri çalışmalarında, metal birikiminin kökten, rizom, yaprak ve saplara doğru azaldığını, kökten rizom ve yüzey üstü kısımlara doğru hareketliliğin düşük olduğu ve metal birikimi açısından bitkinin bu dört organının önemli farklılıklar gösterdiğini belirtmiştir. Ayrıca bitkinin tüm organlarında metal birikiminin $\text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu}$ sırasıyla gerçekleştiğini belirtmiştir.

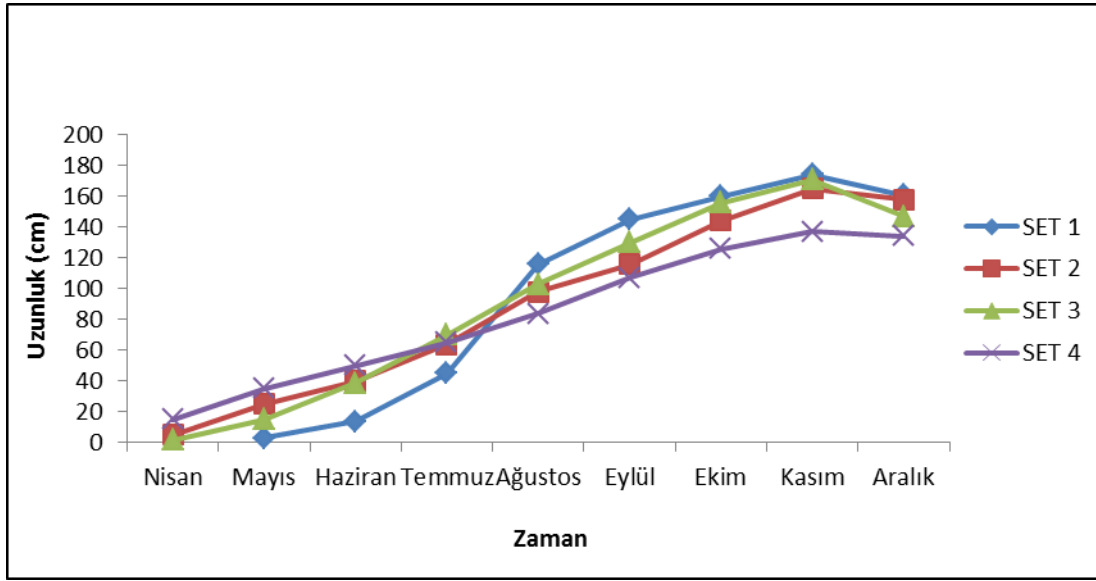
4.2.10 Bitki gelişiminin izlenmesi

Çalışma düzeneklerine arıtım bitkisi olan *Phragmites australis*’in dikim işlemi Aralık 2011’de gerçekleştirilmiştir. Bitki dikildiğinde yüzey üstü kısmı kuru halde olup kök kısmı canlıdır. Bitkiler her bir yatay ve düşey akış havuzuna 3 kök/m² olacak şekilde

dikilmiştir. Bitkinin gelişimini takip etmek için bitkinin yüzey üstü kısımlarının uzunluğu ölçülmüştür. Yatay ve düşey akışlı havuzlara dikilen bitkiler ilk sürgünü Nisan 2012'de verdiği için bitki gelişimi, Nisan ayından itibaren takip edilmiştir. Şekil 4.111 ve Şekil 4.112'de her bir setin düşey ve yatay akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin aylık ortalama uzunluklarına ilişkin grafikler yer almaktadır. Şekil 4.111'den görüleceği üzere Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4'ün düşey akışlı havuzlarında yetişen bitkilerin ulaştıkları maksimum uzunluklar sırasıyla 134 cm, 140 cm, 158 cm ve 118 cm olarak ölçülmüştür. Yatay akış havuzlarında yetişen bitkilerin ulaştıkları maksimum uzunluklar ise Set 1 için 174 cm, Set 2 için 165 cm, Set 3 için 171 cm ve Set 4 için 137 cm olarak ölçülmüştür. Bitki boylarının gelişimi, *Phragmites australis*'in doğal ortamlarında gözlenen büyüme periyoduna paralel olarak Nisan ve Ekim ayları arasında hızlı artış göstermiştir ve bitkinin çiçeklenmesi yaz sonunda gerçekleşmiştir.



Şekil 4.111. Düşey akış havuzunda bitki gelişimi (Nisan 2012-Aralık 2012)



Şekil 4.112. Yatay akış havuzunda bitki gelişimi (Nisan 2012-Aralık 2012)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Yapay sulak alanların atıksu arıtımında bilinen etkisini arttırmak için, pilot ölçekli yatay ve düşey yüzeyaltı akışlı yapay sulak alan sistemleri kurulmuştur. Bu çalışmada, Samsun ikliminde aynı koşullarda işletilen yapay sulak alan sistemlerinde, farklı dolgu malzemesi kullanımının kirletici parametrelerin giderimi üzerine etkisi belirlenmiştir. Pilot ölçekli olarak kurulan sistemlerde dolgu malzemesi olarak kaba ve ince çakıla ek olarak zeolit, gıdya ve kaolin kullanılmıştır. Yapay sulak alanlarda ağır metal gideriminden sorumlu olan temel giderim mekanizmasının adsorpsiyon olduğu bilindiğinden, pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinde kullanılan adsorban malzemeler ile özellikleri değiştirilmeden adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Zeolit, kaolin ve gıdya üzerine Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} 'nin rekabetli adsorpsiyonu incelenmiştir.

- Zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle ile gerçekleştirilen kesikli çalışmalarda, karışık metal çözeltisinin konsantrasyonunun artmasıyla, bütün metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve giderim veriminin azaldığı görülmüştür.
- Temas süresinin adsorpsiyona etkisi incelendiğinde tüm metallerde belirli zamana kadar adsorpsiyonun arttığı belli süreden sonra dengeye ulaştığı gözlenmiştir. Zeolit ve kaolin ile yapılan çalışmalarda, metal iyonları arasında Pb^{+2} iyonunu, gıdya ve kuru biyokütle ile yapılan çalışmalarda ise Cu^{+2} iyon en kısa sürede dengeye ulaşmıştır.
- Zeolit, kaolin, gıdya ve kuru biyokütle ile gerçekleştirilen rekabetli adsorpsiyon çalışmasının sonuçlarına göre;

Zeolit için adsorplanma sırası $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$,

Kaolin için adsorplanma sırası $Pb^{+2} > Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$,

Gıdya için adsorplanma sırası $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Zn^{+2} > Pb^{+2}$ ve

Kuru biyokütle için adsorplanma sırası ise $\text{Cu}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$ şeklindedir.

- Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının adsorplanmasında pH değişiminin etkisi incelendiği zeolit ile yapılan çalışmada, Ni^{+2} iyonunun pH 6'da en yüksek adsorplama oranına sahip olduğu, Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için maksimum adsorpsiyon yüzdelerinin sağlandığı pH aralığının 6-8 olduğu görülmüştür. Kaolin ile yapılan çalışmada Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için ve maksimum adsorsiyonun sağlandığı pH değeri 7 olup, Ni^{+2} iyonu için bu pH değeri 8'dir. Gidya ile yapılan çalışmada Pb^{+2} ve Zn^{+2} iyonları için ve maksimum adsorsiyonun sağlandığı pH değeri 8 olup, Ni^{+2} ve Cu^{+2} iyonları için bu pH değeri 7'dir. Kuru biyokütle ile gerçekleştirilen pH adsorpsiyon ilişkisi çalışması sonuçlarına göre, Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} iyonlarının pH 6-8 aralığında en yüksek adsorplama oranına sahip olduğu bulunmuştur.
- Bu çalışmada yalancı birinci derece kinetik modeli, yalancı ikinci derece kinetik modeli ve elovich modeli eşitliklerine göre kinetik analiz yapılmıştır. Kinetik çalışmalardan elde edilen grafiklerden kinetik katsayılar ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Bulunan regrasyon katsayılarına göre, tüm adsorbanlarda deneysel verilerin en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyum sağladığı görülmüştür.
- Ortalama KOİ giderim verimleri Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4 için sırasıyla % 80, % 79, % 76 ve % 70 olarak bulunmuştur. Kontrol Seti ile kıyaslandığında, ilave dolgu malzemesi kullanımının pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinin çıkış suyu kalitesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Giderim verimleri arasındaki fark, kullanılan dolgu malzemelerinin fiziksel yapısı ve kimyasal bileşimindeki farktan kaynaklanabilmektedir.
- İlk altı aylık izleme periyodu süresince, KOİ gideriminin büyük ölçüde biyolojik degradasyon yoluyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Çünkü bu dönemde bitkinin kök yapısı çok fazla gelişmemiştir. Farklı yapılarından dolayı, farklı KOİ giderim performansı beklenmesine rağmen pilot ölçekli sistemler arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır.

- KOİ giderimi için düşük standart sapma değerlerinden de (3.36-5.32) görüleceği üzere pilot ölçekli yapay sulak alan sistemlerinin izlendiği bir yıl boyunca KOİ giderimi kararlı kalmıştır.
- Dolgu malzemesi olarak zeolitin kullanıldığı Set 1’de ortalama AKM giderimi % 87, gıda kullanılan Set 2’de ortalama AKM giderimi % 83, kaolin kullanılan Set 3’de ortalama AKM giderimi % 81 ve dolgu malzemesi kullanılmayan kontrol setinde (Set 4) ortalama AKM giderimi % 74 olarak belirlenmiştir.
- Kaba ve ince çakıl dışında farklı dolgu malzemelerinin kullanıldığı Set 1, Set 2 ve Set 3’de % 81 ile % 87 arasında AKM giderim verimi elde edilmiştir. Her üç sistemde de elde edilen sonuçlar, benzer çalışmaları gerçekleştiren araştırmacılar (Merlin ve diğ., 2002; Tuszyńska ve Obarska, 2008; Vymazal, 2009) tarafından elde edilen sonuçlara (% 72-95) yakın değerdedir.
- AKM gideriminde elde edilen verim, uzun alıkonma süresi (12 gün) ve yapay sulak alan substratının fiziksel ve mekanik özelliklerinin yeterli olduğunu göstermektedir.
- Toplam fosforun gözenekli ortam malzemesi ile reaksiyona girip çökme yoluyla, $PO_4\text{-P}$ ’nin ise dolgu malzemesi üzerine adsorpsiyon ve bitki alımı yoluyla ortamdan uzaklaştırıldığı bilinmektedir (Shuib ve diğ., 2011). İndirgeyici koşullar (oksijen kayıpları, 0,1 mg/L’nin altındaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu) minerallerin çözünmesine yol açmakta ve fosforun serbest kalmasına neden olmaktadır.
- Bilindiği gibi, kum ve çakıl substratlarda fosfor, adsorpsiyon ve Ca, Al ve Fe ile çöktürme reaksiyonlarının sonucu olarak filtre ortamına bağlanmaktadır. Ancak yaygın olarak kullanılan filtre malzemeleri bu mineralleri büyük miktarda içermezler bu nedenle bir yapay sulak alanın fosfor giderme kapasitesi, substrattaki bu minerallerin içeriğine bağlıdır (Vohla ve diğ., 2011; Brix ve diğ., 2011).
- Kaba ve ince çakıla ek olarak zeolit, gıda ve kaolinin kullanıldığı Set 1, Set 2 ve Set 3’de sırasıyla % 58, % 58 ve % 57 $PO_4\text{-P}$ giderimi gözlenmiş ve önemli farklılıklar gözlenmemiştir. Ancak kontrol seti ile kıyaslandığında,

adsorban özelliği olan dolgu malzemesi kullanımının çıkış suyu kalitesini arttırdığı görülmüştür.

- Sistemlerin çıkışında gözlenen, giriş değerinden yüksek $\text{NO}_2\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ konsantrasyonları, nitrifikasyon olayının gerçekleştiğini ve bitki köklerinin ortama oksijen transferini sağladığını göstermektedir.
- Sıcaklık artışı ve bitki köklerinin gelişimi ile nitrifikasyon olayının arttığı, Mayıs-Eylül ayları arasında çıkış $\text{NO}_3\text{-N}$ değerlerinde artış gözlenmiş olup, nitrifikasyon olayına bağlı olarak çıkışta pH değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Ayrıca pH değeri 8'in üzerine çıkmadığından amonyak buharlaşmasının gerçekleşmediği ve denitrifikasyon olayının sınırlı kaldığı düşünülmektedir.
- Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4'de gözlenen ortalama toplam azot giderim oranları sırasıyla % 62, % 51, % 59 ve % 41'dir.
- Toplam azotun baskın olarak giderildiği yer, denitrifikasyonun gerçekleştiği sulak alan bölmeleridir. Sıcaklık ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu azot giderimini etkileyen temel faktörlerdir. Nitrat ve toplam azot giderim oranları, su sıcaklığı (pozitif) ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu (negatif) ile ilişkilidir. Mayıs ve Eylül ayları arasında ortalama toplam azot giderim verimlerinde artış gözlenmiş olup, bu değerler Set 1, Set 2, Set 3 ve Set 4 için sırasıyla % 66, % 61, % 61 ve % 43'dür.
- $\text{NH}_4\text{-N}$ giderim performansı atıksuyun bileşimine, kirlilik yüküne, anyon-kasyon içeriğine, ortamda bulunan adsorban türüne, miktarına, boyutuna ve temas süresine göre farklılık göstermektedir. Zeolit kullanılan Set 1'de ortalama $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi % 66 iken gıda kullanılan Set 2'de % 62 ve kaolin kullanılan Set 3'de de % 64 oranında $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi gözlenmiştir. Adsorban kullanılmayan kontrol setinde $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimi % 45 seviyelerinde kalması adsorban kullanımının $\text{NH}_4\text{-N}$ giderimini önemli derecede arttırdığını göstermektedir.
- Setlerde kullanılan adsorbanların $\text{NH}_4\text{-N}$ adsorplama kapasitesi büyük ölçüde yüzey yüklerinin yoğunluğu ile ilgilidir. Arıtılan atıksuda bulunan rekabetçi iyonların varlığı AKM ve organik maddelerin varlığı adsorbanlar tarafından giderilen $\text{NH}_4\text{-N}$ miktarını olumsuz yönde etkilediği düşünülmektedir.

- Dolgu malzemesi olarak kaba ve ince çakılın yanı sıra zeolit kullanıldığı bu sette en fazla Pb'nin giderildiği görülmüştür. Ortalama ağır metal giderimi sırasıyla Pb % 71 > Cu % 67 > Zn % 57 > Ni % 49'dir.
- Set 2'den elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin ortalama giderim verimleri, Cu, Ni, Zn ve Pb için sırasıyla % 64, % 51, % 50 ve % 47'dir. Dolgu malzemesi olarak gidyanın kullanıldığı bu sette metal seçiciliğinin Cu>Ni>Zn>Pb şeklinde olduğu görülmektedir.
- Dolgu malzemesi olarak kaolinin kullanıldığı bu sette de metal seçiciliğinin Pb>Zn>Cu>Ni şeklinde ve giderim oranlarının ise % 59, % 65, % 70 ve % 52 olduğu görülmektedir.
- Set 4'den elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin ortalama giderilme verimleri, Zn, Cu, Pb ve Ni için sırasıyla; % 52, %50, % 47 ve % 41'dir. Adsorban kullanılmayan bu sette diğer setlere göre daha düşük oranda ağır metal giderimi gözlenmiştir ve bu sette metal seçiciliği Zn>Cu>Pb>Ni şeklinde gerçekleşmiştir.
- Set 1, Set 2 ve Set 3 de, düşey akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal miktarlarının, yatay akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal miktarından daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İkinci kademe havuzu olan yatay akış havuzunda yetişen bitkide biriken ağır metal konsantrasyonunun düşey akış havuzundaki bitkilere göre düşük olması, düşey akış havuzunda ağır metallerin önemli kısmının zeolit, kaolin ve gidyaya adsorbe olduğu ve sedimentasyonla giderildiğini göstermektedir.
- Set 4'de kaba ve ince çakıl dışında dolgu malzemesi kullanılmaması ağır metallerin adsorpsiyon yoluyla gideriminin gerçekleşemeyeceği anlamına gelmektedir. Bu nedenle bu sette düşey ve yatay akış havuzlarında yetişen bitkilerde nispeten benzer oranlarda metal birikimi gözlenmiştir.
- *Phragmites australis* bitkisinin kök ve yapraklarında metal birikiminin Zn>Cu>Ni>Pb sırasıyla gerçekleştiği görülmüştür.
- Bitkinin kök ve yaprak kısımlarında biriken ağır metal miktarının farklılık gösterdiği, atıksu çözeltisinde bulunan ağır metal ile doğrudan temas halinde

bulunan bitkinin kök kısmında biriken ağır metal miktarının, yapraklarda birikene oranla önemli biçimde farklı olduğu görülmüştür. Sonuçlar Vymazal ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada bulunan sonuçlar ile uyumludur.

7.2 Öneriler

- Bitkilerin atıksu arıtımına katkısını belirlemek amacıyla benzer bir çalışma havuzlara bitki dikmeden sadece dolgu malzemesi kullanarak da gerçekleştirilebilir.
- Yapay sulak alan yapısındaki adsorban yüksekliğinin arttırılmasının kirletici parametrelerin giderimindeki etkisi ayrı bir araştırma konusu olarak değerlendirilebilir.
- Sistem tüm çalışma süresince aynı hidrolik koşullarda işletilmiş olup, farklı işletme koşullarının kirletici parametrelerin giderimindeki etkisi değerlendirilebilir.
- Daha etkin AKM gideriminin sağlanması ve sistemin faydalı ömrünün uzatılması için ön arıtım uygulaması önerilebilir.
- Ağır metal gideriminde kullanılan yapay sulak alanlarda bitki alımı yoluyla ağır metallerin giderimi, yapay sulak alanda giderilen ağır metal miktarının küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. Yapay sulak alanlarda ağır metal gideriminde esas faktör, filtrasyon yatağındaki dolgu malzemesidir. Birkaç yıllık işletimden sonra bu durum çevresel risk haline gelecektir. Yatak malzemesi zamanla ağır metal yönünden doymuş hale gelecektir. Bu nedenle metallerin çevreye istenmeyen şekilde yayılmasını önlemek için bölgenin dikkatli bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Akten M., Akten S., 2008. Kentsel atıksu yönetimi ve atıksuların yeniden kazanımında yapay sulak alanların çevresel sürdürülebilirlik üzerindeki etkileri, TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi, Ankara, 20-22 Mart.
- Ali H., Khan E., Sajad M. A., 2013. Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications, *Chemosphere*, 91, 869-881.
- Alyüz B., Çetin Ş., Ayberk S., 2008. Organik kirleticilerin arıtımında fitoremediasyon yönteminin uygulanabilirliği, *Çevre Sorunları Sempozyumu*, Kocaeli, 14-17 Mayıs.
- Angın İ., Tunç T., Şahin Ü., 2010. Yapay sulak alanların soğuk iklim şartlarında kullanılabilirliği, *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi*, 3 (2), 59-64.
- Apha, Awwa, 1995. Standard methods for the examination of water and wastewater analysis. 19th ed., New York.
- Arias C. A., Brix H., 2005. Phosphorus remaval in constructed wetlands: can suitable alternative media be identified?, *Water Science & Technology*, 51 (9), 267-273.
- Arisz W. H., 1961. Symplasm theory of salt uptake into and transports in parenchymatic tissues, In: Recent Advances in Botany, University of Toronto press, Toronto, Ontario 11, pp. 1125–1128.
- Bahr T. G., Ball R. V., Tanner H. A., 1974. The Michigan State University Water Quality Management Program, In Wastewater Use in the Production of Food and Fiber-Proceedings.” U.S.EPA-660/2-74-041.
- Barley R. W., Hutton C., Brown M. M. E., Cusworth J. E., Hamilton T. J., 2005. Trends in biomass and metal sequestration associated with reeds and algae at Wheel Jane Biorem pilot passive treatment plant, *Science of the Total Environment*, 338 (1–2), 107–114.
- Bilgin Ö., Koç E., 2012. Doğal zeolitlerin çevre kirliliği kontrolünde kullanımı, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6 (1): 169-174.
- Bodin H., 2013. Wastewater treatment in constructed wetlands: Effects of vegetation, hydraulics and data analysis methods, Linköping Studies in Science and Technology, Dissertation No. 1509, Linköping, Sweden.
- Bonanno G., 2011. Trace element accumulation and distribution in the organs of *Phragmites australis* (common reed) and biomonitoring applications, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74, 1057–1064.
- Bragato C., Schiavon M., Polese R., Ertani A., Pittarello M., Malagoli M., 2009. Seasonal variations of Cu, Zn, Ni and Cr concentration in *Phragmites australis* (Cav.) Trin ex steudel in a constructed wetland of North Italy, *Desalination*, 246, 35–44.

- Briggs G. E., Robertson R. N., 1997. Apparent free space *Annual Review of Plant Physiology* 8, 11–13.
- Brix H., 1994. Use of constructed wetlands in water pollution control: historical development, present status and future perspective, *Water Science and Technology*, 30 (8), 209-223.
- Brix H., Aria C. A., Bubba M., 2001. Media selection for sustainable phosphorous removal in subsurface flow constructed wetlands, *Water Science and Technology*, 44 (11-12), 47-54.
- Cheng S., Grosse W., Karrenbrock F., Thoennessen M., 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals, *Ecological Engineering*, 18, 317-325.
- Collins B., McArthur J. V., Sharitz R. R., 2004. Plant effects on microbial assemblages and remediation of acidic coal pile runoff in mesocosm treatment wetlands, *Ecological Engineering*, 23 (2), 107–115.
- Collins B. S., Sharitz R. R., Coughlin D. P., 2005. Elemental composition of native wetland plants in constructed mesocosm treatment wetlands, *Bioresource Technology*, 96 (8), 937–948.
- Cook C. D. K., 1996. Aquatic plant book, SPB Academic Publishing, Newyork
- Çiftçi H., Kaplan Ş. Ş., Köseoğlu H., Karakaya E., Kitiş M., 2007. Yapay sulak alanlarda atıksu arıtımı, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 23 (1-2), 149-160.
- ÇOB 2010, 2000 Kişilik evsel atıksu yapay sulak alanı arıtma tesisi (Doğal Arıtma) tip uygulama projesi proses raporu.
- Dağlı S. 2006. Evsel atıksulardan yapay sulak alan sistemleriyle fosfor gideriminin incelenmesi, Doktora Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eapen S, Souza S. F. D., 2005. Prospect of enetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals, *Biotechnology Advances*, 23, 97-114.
- Edroma E. L., 1974. Copper pollution in Rwenzori National Park, Uganda, *Journal of Applied Ecology*, 2, 1043–1056.
- Gray S., Kinross J., Read P., Marland A., 2000. The nutrient assimilative capacity of Mearns as a substrate for waste treatment., *Water Research*, 34 (8), 2183–2190.
- Greenway M., Browning K., 2003. Nutrient removal and plant biomass in a subsurface flow constructed wetland in Brisbane, Australia, *Water Science and Technology*, 48 (5), 183-189.
- Greenway M., Simpson J. S., 1996. Artificial wetlands for wastewater treatment, water reuse and wildlife in Queens Land, Australia, *Water Science and Technology*, 33 (10–11), 221–229.
- Gregory R. P. G., Bradshaw A. D., 1965. Heavy metal tolerance in population of *Agrostis tenuis* Sibth and other grasses, *New Phytologist*, 64, 131–143.

- Grill E., Winnacker E. L., Zenk M. H., 1985. Phytochelatins: The principal heavy-metal complexing peptides of higher plants, *Science*, 230, 674–676.
- Gülen J., Zorbay F., Arslan S., 2012. Zeolitler ve kullanım alanları, *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (1), 63-68.
- Gürer İ., Yıldız F. E., 2008. Türkiye'nin sulak alan politikalarına genel bir bakış: Sultan sazlığı sulak alan örneği, *TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi*, Ankara, 20-22 Mart.
- Hares R. J., Ward N. I., 2004. Sediment accumulation in newly constructed vegetative treatment facilities along a new major road, *Science of The Total Environment*, 334–335, 473–479.
- Hawkins W. B., Rodgers Jr., J. H., Gillespie Jr., W. B., Dunn A. W., Dorn P. B., Cano M. L., 1997. Design and construction of wetlands for aqueous transfers and transformations of selected metals, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36 (3), 238–248.
- Headley T. R., Huett D. O., Davison L., 2003. Seasonal variations in phosphorus removal processes within reed beds- mass balance investigations, *Water Science & Technology*, 48 (5), 59-66.
- Hick J., 2013. Performance of a surface-flow constructed wetland treating landfill surface-water runoff, Mastır Tezi, University of Waterloo, Ontario, Canada.
- Ho Y. S., McKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Institution of Chemical Engineers*, 76, 322-340.
- Hongping H., Jiugau G., Xiande X., Jinlian, P. 2000. Experimental study of the selective adsorption of heavy metals onto clay minerals, *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2), 105–109.
- ITRC, 2003. Technical and regulatory guidance document for constructed treatment wetlands. The Interstate Technology and Regulatory Council Wetlands Team. 128 pp.
- İskender G., Arslan Alaton İ., Tanık A., Yener S. G., Gürel M., Övez S., 2005. Türkiye'de yapay sulak alan uygulamaları, 6. Çevre Mühendisliği Kongresi, İstanbul, 24-26 Kasım.
- Jing S. R., Lin Y. F., Lee D. Y., Wang T. W., 2001. Using constructed wetland systems to remove solids from highly polluted river water, *Water Science and Technology*, 1(1), 89-96.
- Kaçar B., İnal A., 2010. Bitki Analizleri, 2. Baskı, Nobel Yayın Dağıtım 892 syf.
- Kadlec R. H., 1999. Chemical, physical and biological cycles in treatment wetlands, *Water Science & Technology*, 40 (3), 37-44.
- Kadlec, R.H. (2003) Pond and wetland treatment, *Water Science Technology*, 48, 1–8.
- Keskinkan, O., Göksu, M. Z. L., Yüceer, A., Başbüyük, M., Forster, C. F., 2003. Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum spicatum*), *Process Biochemistry*, 39, 179-183.

- Khan S., Ahmad I., Shah M. T., Rehman S., Khaliq A., 2009. Use of constructed wetland for the removal of heavy metals from industrial wastewater, *Journal of Environmental Management*, 90, 3451-3457.
- Kietlinska, A., Renman, G., 2005. An evaluation of reactive filter media for treating landfill leachate, *Chemosphere*, 61, 933-940.
- Kösesakal T., 2011. Organik kirleticilerin bitkilerle temizlenmesi: alınma ve parçalanma mekanizmaları, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi* 23 (3), 123-139.
- Kramer U., Smith R. D., Wenzel W, Raskin I, Salt D. E., 1997. The role of metal transport and tolerance in Nickel hyperaccumulation by *Thlaspi goesingense* Halacs., *Plant Physiol*, 115, 1641-1650.
- Lasat M. M., 2000a. Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/ soil/ metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues, *Journal of Hazardous Substance Research*, 2(5), 1-25.
- Lasat M. M., 2000b. The use of plants for the removal of toxic metals from contaminated soils 33 p. American Association for the Advancement of Science, Environmental Science and Engineering Fellow, Washington, D.C., USA.
- Lasat M. M., Baker A. J. M., Kochian L.V., 1998. Altered Zn compartmentation in the root symplasm and stimulated Zn absorption into the leaf mechanisms involved in Zn hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens*, *Plant Physiol*, 118, 875-883.
- Lasheen M. R., Ammar N. S., Ibrahim H. S., 2012. Adsorption /desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies, *Solid States Sciences*, 14, 202-210.
- Lee C., Fletcher T. D., Sun G., 2009. Nitrogen removal in constructed wetland systems, *Eng. Life Sci.*, 9, No:1, 11-22.
- Lim P. E., Mak K. Y., Mohamed N., Noor A. M., 2003. Removal and speciation of heavy metals along the treatment path of wastewater in subsurface-flow constructed wetlands, *Water Science and Technology*, 48 (5), 307-313.
- Liu J., Dong Y., Xu H., Wang D., Xu J., 2007. Accumulation of Cd, Pb and Zn by 19 wetland plant species in constructed wetland, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 947-953.
- Lo Giudice R., Bunanno G., 2010. Heavy metal bioaccumulation by the organs of *Phragmites australis* (common reed) and their potential use as contamination indicators, *Ecological Indicators*, 10 (2010), 639-645.
- Matagi S. V., Swai D., Mugabe R., 1998. A review of heavy metal removal mechanisms in wetlands, *African Journal for Tropical Hydrobiology and Fisheries*, 8, 23-35.
- Mathys W., 1997. The role of malate, oxalate and mustard oil glucosides in the evolution of zinc-resistance in herbage plants, *Physiol Plant*, 40, 130-136.
- Memon A. R., Aktoprakgil D., Özdemir A., Vertii A., 2001. Heavy metal accumulation and detoxification mechanisms in plants, *Turk. J. Bot.*, 25, 111-121.

- Merlin G., Pajean J. L., Lissolo T., 2002. Performances of constructed wetlands for municipal wastewater treatment in rural mountainous area, *Hydrobiologia*, 469 (1-3), 12.
- Merz, K., 2000. Guidelines for using free water surface constructed wetlands to treat municipal sewage,
- Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F., 2001. Remediation technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193-207.
- Mungur A. S., Shutes R. B. E., Revitt D. M., House M. A., 1997. An assessment of metal removal by a laboratory scale wetland, *Water Science and Technology*, 35 (5), 125–133.
- Noller B. N., Woods P. H., Ross B. J., 1994. Case studies of wetland filtration of mine waste water in constructed and naturally occurring systems in northern Australia, *Water Science and Technology*, 29, 257– 266.
- Norton S., 2014. Removal mechanisms in constructed wastewater wetlands, ONLINE: <http://home.eng.iastate.edu/~tge/ce421-521/stephen.pdf>.
- Öğleni Ö. 2005. Otomotiv endüstrisi atıksularından iyon değiştirici reçine yardımıyla ağır metal gideriminin incelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Ören A. H., Kaya A., 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 59–65.
- Patrick Jr., W. H., Verloo M., 1998. Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in saturated sediment as affected by pH and redox conditions, *Water Science and Technology*, 37 (6–7), 165–172.
- Peric J., Trgo M., Vukojevic Medvidovic N., 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms, *Water Research*, 38, 1893–1899.
- Saeed T., Sun G., 2012. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands: Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media, *Journal of Environmental Management*, 112, 429-448.
- Sayadi M. H., Kargar R., Doosti M. R., Salehi H., 2012. Hybrid constructed wetlands for wastewater treatment: A worldwide review, *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 2(4), 204-222.
- Sawattayothin V., Polprasert C., 2007. Nitrogen mass balance and microbial analysis of constructed wetlands treating municipal landfill leachate, *Biosource Technology*, 98 (3), 565-570.
- Schiffer D.M., 1989. Water quality variability in a Central Florida wetland receiving highway runoff. In: Davis, F.E. (Ed.), *Water: Laws and Management*. American Water Research Association, Bethesda, MD, pp. 7A-1–7A-11.
- Sharpe V., Denny P., 1976. Electron microscope studies on the absorption and localization of lead in the leaf tissue of *Potamogeton pectinatus* L, *Journal of Experimental Botany*, 27, 1135–1162.

- Shelef O., Gross A., Rachmilevitch S., 2013. Role of plants in a constructed wetland: current and new perspectives, *Water*, 5, 405-419.
- Sheoran A. S., Sheoran V., 2006. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review, *Minerals Engineering*, 19, 105-116.
- Shuib N., Davies W. R., Baskaran K., Muthukumaran S., 2011a. Effluent quality performance of horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (escott), *International Conference on Environment Science and Engineering*, Singapore, 2011.
- Shuib N., Baskaran K., Jegatheesan V., 2011b. Evaluating the performance of horizontal subsurface flow constructed wetlands using natural zeolite (escott), *International Journal of Environmental Science and Development*, 2-4.
- Sinicrope T. L., Langis R., Gersberg R. M., Busanardo M. J., Zedler J. B., 1992. Metal removal by wetland mesocosms subjected to different hydroperiods, *Ecological Engineering*, 1 (4), 309-322.
- Sobolewski A., 1996. Metal species indicate the potential of constructed wetlands for long-term treatment of mine drainage, *Journal of Ecological Engineering*, 6, 259-271.
- Sobolewski A., 1999. A review of processes responsible for metal removal in wetlands treating contaminated mine drainage, *International Journal of Phytoremediation*, 1 (1), 19-51.
- Song X., Yan D., Liu Z., Chen Y., Lu S., Wang D., 2011. Performance of laboratory-scale constructed wetlands coupled with micro-electric field for heavy metal-contaminating wastewater treatment, *Ecological Engineering*, 37, 2061-2065.
- Southickak, B., Nokano K., Nomura M., Chiba N., Nishimura O., 2006. *Phragmites australis*: A novel biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, 40, 2295-2302.
- Stark L. R., Williams F. M., Stevens S. E., Eddy D. P., 1994. Iron retention and vegetative cover at the Simco constructed wetland: An appraisal through year 8 of operation. In: Proceedings of III International Conference on The Abatement of Acidic Drainage, Bureau of Mines SP 06A-94 Publication, Pittsburgh, PA, April 1994, pp. 89-98.
- Stephenson M., Turner G., Pope P., Colt J., Knight A., Tchobanoglous G., 1980. The use and potential of aquatic species for wastewater treatment, *Appendix A: The environmental requirements of aquatic plants*, Publication No.65, California State Water Resources Control Board, Sacramento.
- Suthersan, S., S., 2001. Natural and enhanced remediation systems, CRC Press, Boca Raton, Chapter 6.
- Şencan A., 2006. Sulu çözelti ve deri endüstrisi atıksuyundan Cr^{+6} iyonunun aktif çamur biyokütlesi ile biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Terzi H., Yıldız, M., 2011. Ağır metaller ve fitoremediasyon: Fizyolojik ve moleküler mekanizmalar, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11 (2011) 011001 (1-22).

- Torla R. P., Poschenrieder C. H., Barcelo J., 1996. Zinc hyperaccumulation in *Thlaspi caerulescens*. II. Influence of organic acids, *J. Plant Nutr.*, 19, 1541-1550.
- Tunçsiper B. ve Akça L., 2006. Pilot lekli bir yapay sulakalan sisteminin arıtma performansının incelenmesi, *İTÜ dergisi*, Cilt 5, 13-22.
- Tuszynska A., Obarska P. H., 2008. Dependence between quality and removal effectiveness of organic matter in hybrid constructed wetlands. *Bioresource Technology*, 99 (14) 6010-6016.
- Uğur F. A., 2005. Kil minerallerinin radyoaktif maddeleri tutma özelliklerinin, kilin yapısına ve işleme koşullarına bağlılığının incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Uğurlu A., Pınar A. 2004. Doğal zeolitlerin atıksu arıtımında kullanımı, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 28 (2), 13-20.
- USEPA 1988. Constructed wetlands and aquatic plant systems for municipal wastewaters desing manuals EPA/625/1-88/022, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268.
- USEPA 1999. A handbook of constructed wetlands. A guide to creating wetlands for: Agricultural wastewater, domestic wastewater, coal mine drainage, storwater in the Mid-Atlantic Pegin. Volume 1; General Considerataions.
- USEPA 2000a. Constructed wetlands treatment of municipal wastewaters. EPA/625/R-99/010, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268.
- USEPA 2000b. Introduction to phytoremediation, EPA/600/R-99/107, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 45268,
- Van Steveninck R. F. M., Van Steveninck M. E., Wells A. J., Fernando D. R., 1990. Zinc tolerance and the binding of zinc as zinc phytate in *Lemna minor*. X-ray microanalitical evidence, *J Plant Physiol*, 137, 140-146.
- Vohla C., Koiv M., Bavor H. J., Chazarenc F., Mander Ü., 2011. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands-A review, *Ecological Engineering*, 37, 70–89.
- Vymazal J., 2002. The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience, *Ecological Engineering*, 18, 633–646.
- Vymazal J., 2005. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment, *Ecological Engineering*, 25, 478–490.
- Vymazal, J., 2007. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands, *Science of the Total Environment*, 380, 48-65.
- Vymazal J., Kröpfelova L., Svehla J., Vladislav C., Stichova J., 2009. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater, *Ecological Engineering*, 35, 303-309.

- Vymazal J., Svehla J., Kröpfelova L., Chrastny V., 2007. Trace metals in *Phragmites australis* and *Phalaris arundinacea* growing in constructed and natural wetlands, *Science of the Total Environment*, 380, 154–162.
- Vymazal J., 2008. Constructed wetlands for wastewater treatment: A Review, In: proc, *The 12th World Lake Conference*, pp. 965-980.
- Vymazal J., 2009. The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater, *Ecological Engineering*, 35, 1-17.
- Vymazal J., 2010. Constructed wetlands for wastewater treatment, *Water*, 2, 530-549.
- Wang J. L., Chen C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnology Advances*, 27, 195-226.
- Weis J. S., Weis P., 2004. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration, *Environment International*, 30 (5), 685–700.
- Wood A., 1990. Constructed wetlands for waste water treatment engineering and design considerations. In: Cooper, P.F., Findlater, B.C. (Eds.), *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, vol. 11, Pergamon Press, pp. 481–484.
- Yadav A. K., Abbassi R., Kumar N., Satya S., Sreekrishnan T. R., Mishra B. K., (2012). The removal of heavy metals in wetland microcosms: Effects of bed depth, plant species, and metal mobility, *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 501-507.
- Yalçuk A. 2007. Katı atık depolama alanlarından oluşan sızıntı sularının arıtımında yapay sulak alanların kullanımı, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yao F., Sun J., Tang C., Ni W., 2011. Kinetics of ammonium, nitrate and phosphate uptake by candidate plants used in constructed wetlands, *Procedia Environmental Science*, 10, 1854-1861.
- Yeh T. Y., Chou C. C., Pan C. T., 2009. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations, *Desalination*, 249, 368-373.
- Yeh T. Y., Wu C. H., 2009. Pollutant removal within hybrid constructed wetland systems in tropical regions, *Water Science & Technology*, 59 (2), 233-240.
- Yılmaz G., Şahinkaya E., Uyanık S., Uruş H., Akyüz İ. N., 2010. Yatay yüzeyaltı akışlı sistemlerin kullanılmasıyla stabilizasyon havuzu çıkış suyu kalitesinin iyileştirilmesi, *Harran Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 14 (4), 3-11.
- Zhu T., Maehlum T., Jenssen P. D., Krogstad T., 2003. Phosphorus sorption characteristics of a light-weight aggregate, *Water Science & Technology*, 48 (5), 93-100.
- URL - 1: <http://www.tarimsalhaber.com/teknik-bilgiler/gidya-nedir-ve-nerelerde-ne-amacla-kullanilir-h3485.html>

EKLER

EK A: Analiz metodları

EK B: İstatistiksel veriler

EK A

1. Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) tayini

Aylık olarak her bir setin giriş ve çıkışından alınan atıksu numunelerinde yapılan KOİ analizi, 25-1500 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon küvetine 3 mL anlık numune ilave edilmiştir. Reaksiyon küveti, yakma işlemi için termoreaktörde 148 °C’de iki saat bekletilmiştir. Parçalanma tamamlandıktan sonra soğumaya bırakılmıştır ve oda sıcaklığına geldiğinde Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 605 nm konsantrasyon değeri ölçülmüştür.

2. Toplam azot (TN) tayini

Aylık olarak her bir setin giriş ve çıkışından alınan atıksu numunelerinde yapılan Toplam azot analizi, 0.5-15.0 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Test tüpüne 10 ml numune konulup gerekli test reaktifleri eklendikten sonra termoreaktörde 120 °C’de 60 dakika bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen ön işlemde geçmiş numuneden 1.5 mL alınıp, ilgili reaktiflerin bulunduğu reaksiyon küvetinde eklendikten sonra 10 dakika bekletilmiştir. Daha sonra numunenin, Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 525 nm’de konsantrasyonu ölçülmüştür.

3. Nitrit (NO₂-N) tayini

NO₂-N analizi, 0.010-0.7 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 5 mL numune reaksiyon küvetine eklenip 10 dakika bekletildikten sonra Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 525 nm’de konsantrasyonu ölçülmüştür.

4. Nitrat (NO₃-N) tayini

NO₃-N analizi, 1.0-50.0 mg/l aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon küvetine 0.5 mL numune ardından ilgili

reaktif eklendikten sonra 10 dakika bekletilip, Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 340 nm’de konsantrasyon ölçülmüştür.

5. Amonyum azotu (NH₄-N) tayini

NH₄-N analizi, 0.5-16.0 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon küvetine 0.5 mL numune ardından ilgili reaktif eklendikten sonra 15 dakika bekletilip, Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 690 nm’de konsantrasyon ölçülmüştür.

6. Toplam fosfor (TP) tayini

Toplam fosfor analizi, 0.5-25.0 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon küvetine 1 mL numune ardından ilgili reaktif eklendikten sonra termoreaktörde 120 °C’de 30 dakika bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelen numuneye ilgili reaktifler eklenip, reaksiyon tamamlandıktan sonra Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 690 nm’de konsantrasyon ölçülmüştür.

7. Fosfat (PO₄-P) tayini

Orto fosfat analizi, 0.5-25.0 mg/L aralığında ölçüm yapılan Merck Spectroquant test kiti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon küvetine 1 mL numune ardından ilgili reaktifler eklenerek, reaksiyonun tamamlanması için 5 dakika beklendikten sonra Merck Spectroquant NOVA 60A Model Fotometre ile 690 nm’de konsantrasyon ölçülmüştür.

8. Askıda katı madde (AKM) tayini

Askıda katı madde tayini Standart metodlara uygun olarak gravimetrik yöntem kullanılarak ölçülmüştür. 100 mL numune Precisa XB 220A model elektronik tartıda ilk tartımı alınan GF/C Whatman 40 filtre kağıdından, vakum pompası ile süzölmüştür Filtre kağıdı 105°C’de etüvde 1 saat kurutulup tekrar tartılmıştır (Apha, Awwa, 1995).

9. pH ölçümleri

Numunelerin pH ölçümleri İnolab (WTW) model pH metre ile gerçekleştirilmiştir

EK B**Çizelge B.1.** Set 1 ortalama karşılaştırmaları

	Ortalama	N	Std.Sapma	t	p
Giriş AKM (mg/L)	234.50	12	21.62	43.91	0.00
Çıkış AKM (mg/L)	29.75	12	10.15		
Giriş KOI (mg/L)	291.33	12	28.29	38.03	0.00
Çıkış KOI (mg/L)	55.75	12	13.88		
Giriş PO ₄ -P (mg/L)	5.87	12	1.19	14.66	0.00
Çıkış PO ₄ -P (mg/L)	2.45	12	0.54		
Giriş TP (mg/L)	8.55	12	1.39	15.18	0.00
Çıkış TP (mg/L)	3.52	12	0.95		
Giriş TN (mg/L)	48.39	12	15.08	8.66	0.00
Çıkış TN (mg/L)	17.31	12	6.08		
Giriş NH ₄ -N (mg/L)	14.99	12	4.93	11.14	0.00
Çıkış NH ₄ -N (mg/L)	5.24	12	2.21		
Giriş Cu (mg/L)	3754.10	10	590.86	23.27	0.00
Çıkış Cu (mg/L)	1168.58	10	467.85		
Giriş Zn (mg/L)	4251.30	10	994.64	13.73	0.00
Çıkış Zn (mg/L)	1855.30	10	579.49		
Giriş Pb (mg/L)	3893.10	10	916.35	9.85	0.00
Çıkış Pb (mg/L)	675.01	10	759.72		
Giriş Ni (mg/L)	4087.50	10	160.79	45.91	0.00
Çıkış Ni (mg/L)	2073.30	10	133.11		

Çizelge B.2. Set 2 ortalama karşılaştırmaları

	Ortalama	N	Std. Sapma	t	p
Giriş AKM (mg/L)	240.17	12	28.50	28.99	0.000
Çıkış AKM (mg/L)	41.25	12	11.43		
Giriş KOİ (mg/L)	298.00	12	35.70	24.98	0.000
Çıkış KOİ (mg/L)	61.67	12	11.24		
Giriş PO ₄ -P (mg/L)	5.16	12	0.96	14.70	0.000
Çıkış PO ₄ -P (mg/L)	2.24	12	0.86		
Giriş TP (mg/L)	8.78	12	1.42	22.52	0.000
Çıkış TP (mg/L)	3.54	12	0.93		
Giriş TN (mg/L)	48.59	12	9.64	8.20	0.000
Çıkış TN (mg/L)	23.13	12	7.04		
Giriş NH ₄ -N (mg/L)	15.59	12	5.15	9.26	0.000
Çıkış NH ₄ -N (mg/L)	6.02	12	2.03		
Giriş Cu (mg/L)	4211.90	10	903.69	14.56	0.000
Çıkış Cu(mg/L)	2143.60	10	619.45		
Giriş Zn (mg/L)	3768.80	10	650.13	17.63	0.000
Çıkış Zn (mg/L)	1862.30	10	346.37		
Giriş Pb (mg/L)	3772.00	10	530.09	20.02	0.000
Çıkış Pb (mg/L)	1195.58	10	676.74		
Giriş Ni (mg/L)	4109.80	10	152.81	42.63	0.000
Çıkış Ni (mg/L)	2183.40	10	114.17		

Çizelge B.3. Set 3 ortalama karşılaştırmaları

	Ortalama	N	Std.Sapma	t	p
Giriş AKM (mg/L)	258.42	12	33.92	29.91	0.000
Çıkış AKM (mg/L)	48.75	12	12.59		
Giriş KOİ (mg/L)	294.92	12	31.86	20.14	0.000
Çıkış KOİ (mg/L)	69.67	12	10.75		
Giriş PO ₄ -P (mg/L)	5.67	12	0.72	17.42	0.000
Çıkış PO ₄ -P (mg/L)	2.42	12	0.34		
Giriş TP (mg/L)	8.80	12	1.18	20.07	0.000
Çıkış TP (mg/L)	3.49	12	0.86		
Giriş TN (mg/L)	50.35	12	10.31	9.65	0.000
Çıkış TN (mg/L)	20.61	12	8.02		
Giriş NH ₄ -N (mg/L)	15.49	12	4.46	9.29	0.000
Çıkış NH ₄ -N (mg/L)	5.48	12	1.62		
Giriş Cu (mg/L)	3861.10	10	445.14	21.70	0.000
Çıkış Cu(mg/L)	1578.30	10	255.06		
Giriş Zn (mg/L)	4191.78	9	967.64	20.38	0.000
Çıkış Zn (mg/L)	1587.32	9	732.55		
Giriş Pb (mg/L)	3907.60	10	530.66	12.00	0.000
Çıkış Pb (mg/L)	875.66	10	629.41		
Giriş Ni (mg/L)	4141.50	10	184.30	48.24	0.000
Çıkış Ni (mg/L)	2016.40	10	171.65		

Çizelge B.4. Set 4 ortalama karşılaştırmaları

	Ortalama	N	Std.Sapma	t	p
Giriş AKM (mg/L)	252,92	12	51,99	13,89	0,000
Çıkış AKM (mg/L)	63,75	12	11,55		
Giriş KOİ (mg/L)	298,08	12	38,11	22,41	0,000
Çıkış KOİ (mg/L)	88,75	12	15,12		
Giriş PO ₄ -P (mg/L)	5,84	12	0,88	12,48	0,000
Çıkış PO ₄ -P (mg/L)	3,62	12	0,84		
Giriş TP (mg/L)	8,43	12	1,13	11,75	0,000
Çıkış TP (mg/L)	5,21	12	1,59		
Giriş TN (mg/L)	49,45	12	13,42	8,50	0,000
Çıkış TN (mg/L)	28,53	12	8,40		
Giriş NH ₄ -N (mg/L)	14,53	12	4,58	9,37	0,000
Çıkış NH ₄ -N (mg/L)	8,06	12	2,85		
Giriş NO ₂ -N (mg/L)	0,20	12	0,18	-1,00	0,000
Çıkış NO ₂ -N (mg/L)	86,85	12	300,17		
Giriş NO ₃ -N (mg/L)	1,40	12	0,58	-2,18	0,000
Çıkış NO ₃ -N (mg/L)	1,86	12	0,82		
Giriş Cu (mg/L)	3860,10	10	505,56	32,00	0,000
Çıkış Cu(mg/L)	1941,00	10	362,22		
Giriş Zn (mg/L)	4034,30	10	576,93	17,25	0,000
Çıkış Zn (mg/L)	1928,80	10	431,56		
Giriş Pb (mg/L)	4142,20	10	867,11	14,07	0,000
Çıkış Pb (mg/L)	2230,40	10	611,89		
Giriş Ni (mg/L)	4127,70	10	171,64	16,58	0,000
Çıkış Ni (mg/L)	2462,30	10	354,57		

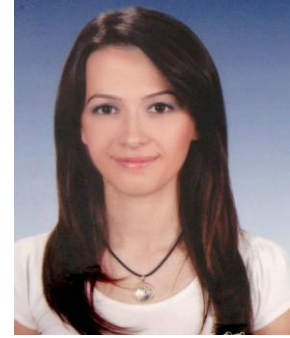
Çizelge B.5. Tek yönlü varyans analizi sonuçları (ağır metal dışındaki parametreler)

		N	Ortalama	Std. Sapma	F	p
AKM Giderim %	1	12	87,25	3,77	22,530	0,000
	2	12	82,58	3,99		
	3	12	81,25	3,05		
	4	12	74,25	4,71		
	Total	48	81,33	6,05		
KOİ Giderim %	1	12	80,83	3,54	15,483	0,000
	2	12	79,25	3,36		
	3	12	75,83	5,32		
	4	12	70,08	4,25		
	Total	48	76,50	5,81		
PO ₄ -P Giderim %	1	12	58,25	5,79	18,947	0,000
	2	12	58,33	8,70		
	3	12	57,00	6,40		
	4	12	38,17	9,82		
	Total	48	52,94	11,50		
TP Giderim %	1	12	57,00	8,64	15,553	0,000
	2	12	59,25	5,69		
	3	12	60,58	7,54		
	4	12	38,75	12,55		
	Total	48	53,90	12,45		
TN Giderim %	1	12	62,08	14,99	4,659	0,007
	2	12	51,08	14,57		
	3	12	58,58	17,33		
	4	12	40,83	13,18		
	Total	48	53,15	16,76		
NH ₄ -N Giderim %	1	12	66,00	6,65	16,405	0,000
	2	12	61,92	6,08		
	3	12	63,67	9,18		
	4	12	44,83	10,37		
	Total	48	59,10	11,63		

Çizelge B.6. Tek yönlü varyans analizi sonuçları (ağır metaller)

		N	Ortalama	Std. Sapma	F	p
Giderim Cu %	1	10	67,00	3,43	30,519	0,000
	2	10	49,70	6,45		
	3	10	59,00	4,74		
	4	10	49,90	3,78		
	Total	40	56,40	8,58		
Giderim Zn %	1	10	56,50	7,75	4,777	0,007
	2	10	50,50	3,44		
	3	9	60,22	5,31		
	4	10	52,30	7,06		
	Total	39	54,74	7,00		
Giderim Pb %	1	10	71,20	10,44	21,095	0,000
	2	10	64,00	5,98		
	3	10	70,10	7,16		
	4	10	46,60	7,00		
	Total	40	62,98	12,49		
Giderim Ni %	1	10	49,30	2,67	9,718	0,000
	2	10	46,90	2,56		
	3	10	51,70	3,06		
	4	10	40,70	8,30		
	Total	40	47,15	6,20		

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Ayşe ÖZYER

Doğum Yeri ve Tarihi: Turhal-30.12.1980

Adres: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü -ANKARA

E-Posta: ayse.ozyer@csb.gov.tr

Lisans: 2002-Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yüksek Lisans: 2005- Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Mesleki Deneyim:

2002-2007 Ondokuz Mayıs Üniversitesi-Araştırma Görevlisi

2007-2011 Tokat Çevre ve Orman İl Müdürlüğü-Mühendis

2011-2012 Tokat Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü-Mühendis

2012-.... Çevre ve Şehircilik Bakanlığı-Mühendis