

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KÖYCEĞİZ GÖLÜ SEDİMENTİNDE AĞIR METAL
FRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FEYYAZ KESKİN

TEMMUZ 2012

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

KÖYCEĞİZ GÖLÜ SEDİMENTİNDE AĞIR METAL
FRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FEYYAZ KESKİN

TEMMUZ 2012

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

FEYYAZ KESKİN tarafından hazırlanan **KÖYCEĞİZ GÖLÜ SEDİMENTİNDE AĞIR METAL FRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ** başlıklı tezinin, 09/07/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JÜRİSİ

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK (**Jüri Başkanı**)

Kimya Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Yrd. Doç. Dr. Ahmet DEMİRAK (**Danışman**)

Kimya Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

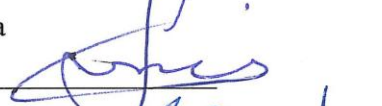
İmza:



Doç. Dr. Fevzi YILMAZ (**Üye**)

Biyoloji Anabilim Dalı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:

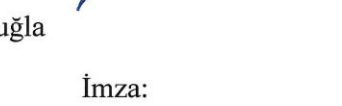


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Gül Asiye AYÇIK

Kimya Anabilim Dalı Başkanı, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Yrd. Doç. Dr. Ahmet DEMİRAK

Kimya Anabilim Dalı Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

İmza:



Savunma Tarihi: 09/07/2012

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, döküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm original bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Feyyaz Keskin

09/07/2012

ÖZET

KÖYCEĞİZ GÖLÜ SEDİMENTİNDE AĞIR METAL FRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Feyyaz KESKİN

Yüksek Lisan Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet DEMİRAK

Temmuz 2012, 133 sayfa

Üç tarafı çevreleyen kıyı bölgeleri ve denizleri Türkiye'nin en değerli doğal ve ekonomik kaynaklarıdır. Köyceğiz-Dalyan Bölgesi özel ve önemli bir ekosisteme sahip olmasından dolayı 12.06.1988 tarihli Bakanlar Kurulu kararı ile Özel Çevre Koruma Bölgesi (ÖÇKB) ilan edilmiştir. Ancak bu bölge, yoğun turizm ve tarımsal faaliyetlerden dolayı hızla kirlenmektedir. Kirlenici unsurların sucul ekosisteme girmeleriyle birlikte meydana gelen problemlerden biri olan ağır metal kirliliği son yıllarda dünya gündeminde önemli bir yer tutmaktadır. Sucul ekosistemlerde toplam ağır metal konsantrasyonu ölçülerek ağır metal kirliliği üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Fakat ölçülen toplam ağır metal konsantrasyonu metallerin toksisitesi, biyokullanılabilirliği, potansiyel riskleri ve kaynakları hakkında yeterince bilgi sağlamaz. Bunların tespit edilebilmesi için ağır metallerin kimyasal fraksiyonlarının incelenmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, Köyceğiz Gölü'nde beş istasyon seçilmiştir. Sediment örnekleri, Kasım 2011, Ocak 2012 ve Nisan 2012 dönemlerinde olmak üzere üç kez Eckmann Kepçesiyle alınmıştır. Sediment örneklerinin fizikokimyasal parametreleri ve Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerinin kimyasal fraksiyonları incelenmiştir. Metallerin kimyasal fraksiyonlarına ayrılmasında Bureau Referans Komitesi (BCR) tarafından önerilen üç basamaklı ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü uygulanmış ve metal konsantrasyonları ICP-AES ile analiz edilmiştir. Daha sonra her bir metal için risk değerlendirme kodu (RAC) hesaplanarak, metallerin risk seviyeleri ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlarda Köyceğiz Gölü sedimentinde Mn ve Pb'nin oldukça yüksek risk oluşturduğu Cr ve Fe'nin herhangi bir risk oluşturmadığı diğer metallerin risk derecelerinin ise aylara ve istasyonlara bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Köyceğiz Gölü, ağır metal fraksiyonları, ardışık kimyasal ekstraksiyon, risk değerlendirme kodu

ABSTRACT

INVESTIGATION CHEMICAL FRACTIONS OF HEAVY METALS IN THE SEDIMENT OF KÖYCEĞİZ LAKE

Feyyaz KESKİN

Master of Science (M. Sc.)

Institute of Science and Technology

Department of Chemistry

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Ahmet DEMİRAK

July 2012, 133 pages

The coastal areas and seas surrounding three sides of Turkey are its most valuable natural and economic resources. The Köyceğiz-Dalyan region was announced as a specially protected area by the Council of Ministry on 12.08.1988 because it has a special and important ecosystem. However, this region is rapidly polluted due to extensive tourism and agricultural activities. Heavy metal pollution plays an important role on the world agenda in recent years. Many studies have been done on heavy metal pollution by measuring total heavy metal concentrations in aquatic ecosystem. But they do not provide information about the toxicity, bioavailability, and resources of heavy metals. Chemical fractions of heavy metals need to be explored in order to obtain this information.

In this study, five stations were selected in Köyceğiz Lake. Sediment samples were taken three times with Eckmann grab in November 2011, in January 2012 and in April 2012. Physicochemical parameters of the sediment samples and chemical fractions of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn metals in the sediment were examined. The chemical fraction of the heavy metals were separated by BCR (Community Bureau of Reference) sequential extraction procedure and the concentrations of the metals were determined by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry). Then the risk assessment code for each metal (RAC) calculated and risk levels of metals were determined by the risk assessment code. The results show that Mn and Pb have very high risk levels, Cr and Fe haven't any risk levels and risk levels of other metals vary depending on the months and stations.

Key Words : Köyceğiz Lake, fraction of heavy metals, sequential extraction procedure, risk assessment code

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca desteğini hiçbir zaman eksik etmeyen ve fikirleriyle bana yol gösteren danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet Demirak’a, laboratuvar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı yüksek lisans öğrencisi Yalçın Şahin’e ve Volkan Kalemci’ye, arazi çalışmalarım boyunca yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Necla Birol, Araş.Gör. Dr. Okan Özgöl ve yüksek lisans öğrencisi Hülya Göğer Erdem’e, ağır metal analizlerinin yapılmasında emeği geçen Ziraat Mühendisi Mustafa Çelikkollu’ya, sediment örneklerinin yakılması işlemindeki katkılarından dolayı yüksek lisans öğrencisi Gökhan Ütük’e, yapı analizlerini yapan Uzman Aslı Çakır Saygılı ve Uzman Tuba Baygar’a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman bana destek olan ve yanımda olduklarını bildiğim sevgilimi ailemede en içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, BAP 2011/57 numaralı Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Ağır Metallerin Tanımı	4
2.2. Sucul Ekosistemde Ağır Metaller.....	4
2.3. Sedimentte Ağır Metal Birikimi.....	7
2.4. Sedimentten Ağır Metal Salınımı.....	7
2.5. Sedimentte Ağır Metal Fraksiyonları	8
2.5.1. Değişebilir fraksiyon	9
2.5.2. Asitte çözünebilir fraksiyon	10
2.5.3. İndirgenebilir fraksiyon.....	9
2.5.4. Oksitlenebilir fraksiyon.....	11
2.5.5. Kalıntı fraksiyon.....	12
2.6. Bazı Ağır Metaller ve Özellikleri	12
2.6.1. Kadmiyum	12
2.6.2. Krom.....	13
2.6.3. Bakır	14
2.6.4. Demir.....	15
2.6.5. Mangan.....	16
2.6.6. Nikel	17
2.6.7. Kurşun	17
2.6.8. Çinko	18
2.7. Ağır Metal Analiz Metotları.....	19

2.7.1. İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi	20
2.7.2. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı	20
2.7.3. Numune verme	21
2.7.4. Plazma görünüşü ve spektrumlar	22
2.7.5. Plazma kaynaklı spektrometreler	23
2.7.6. ICP kaynaklarının uygulamaları	24
2.7. Literatür Özetleri	26
3. MATERYAL VE METOT	32
3.1. Çalışma Alanı	32
3.1.1. Konum ve genel özellikleri	32
3.1.2. İklim özellikleri	33
3.1.3. Toprak özellikleri	34
3.1.4. Hidrolojik özellikler	35
3.1.5. Sosyo ekonomik yapı ve nüfus	36
3.2. İstasyonların Belirlenmesi ve Özellikleri	37
3.3. Örneklerin Alınması	39
3.4. Deneysel Çalışmalar ve Kullanılan Yöntemler	39
3.4.1. Sediment örneklerinin fizikokimyasal analizleri	39
3.4.1.1. <i>pH, iletkenlik, redoks potansiyeli</i>	39
3.4.1.2. <i>% Karbonat tayini</i>	40
3.4.1.3. <i>% Organik C tayini</i>	40
3.4.1.4. <i>Kasyon değişim kapasitesi</i>	40
3.4.1.5. <i>% Organik madde tayini</i>	41
3.4.2. Elek analizi	41
3.4.3. Sediment örneklerinde ağır metallerin fraksiyonlara ayrılması ve analizleri	41
3.4.3.1. <i>Değişebilir fraksiyon</i>	43
3.4.3.2. <i>İndirgenebilir fraksiyon</i>	43
3.4.3.3. <i>Oksitlenebilir fraksiyon</i>	43
3.4.3.4. <i>Kalıntı fraksiyon</i>	44
3.4.4. İstatistiki analizler	44
3.4.5. Sedimentin Yapı Analizleri	44
4. BULGULAR	45
4.1. Sedimentin Fizikokimyasal Özellikleri	45

4.2. Elek Analizi	47
4.3. Ağır Metal Fraksiyonları	47
4.4. Ağır Metal Fraksiyonlarının Yüzde Dağılımı	59
4.5. Sedimentin Yapı Analizleri	68
4.5.1. FTIR analizi	68
4.5.2. SEM analizi	70
4.5.3. EDS analizi.....	73
4.5.4. XRD analizi.....	76
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	79
5.1. Fizikokimyasal Parametrelerin Değerlendirilmesi	79
5.2. Ağır Metal Fraksiyonlarının Değerlendirilmesi	80
5.2.1. Cd	80
5.2.2. Cr	82
5.2.3. Cu	84
5.2.4. Fe	86
5.2.5. Mn	88
5.2.6. Ni	90
5.2.7. Pb.....	92
5.2.8. Zn.....	94
5.3. Risk Değerlendirme Kodu	96
5.4. İstatistik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	99
5.4.1. Spearman's rho testi	99
5.4.2. Kruskal-Wallis testi	100
5.5. Sedimentin Yapı Analizlerinin Değerlendirilmesi	104
5.5.1. FTIR analizi	104
5.5.2. SEM analizi	105
5.5.3. EDS analizi	105
5.5.4. XRD analizi	105
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ.....	114

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. ICP-AES cihazının genel görünümü.....	20
Şekil 2.2. Atomlaşma ve uyarılmanın şematik gösterimi	22
Şekil 3.1. Köyceğiz Gölü haritası	33
Şekil 3.2. Çalışma alanı ve istasyonların uydu görüntüsü	38
Şekil 3.3. BCR ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü	42
Şekil 4.1. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu	68
Şekil 4.2. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu	68
Şekil 4.3. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu	69
Şekil 4.4. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu	69
Şekil 4.5. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu	70
Şekil 4.6. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.7. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.8. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.9. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.10. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.11. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu	73
Şekil 4.12. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu	73
Şekil 4.13. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu	74
Şekil 4.14. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu	74
Şekil 4.15. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu.....	75
Şekil 4.16. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu.....	76
Şekil 4.17. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu	77
Şekil 4.18. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu.....	77
Şekil 4.19. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu.....	78
Şekil 4.20. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu.....	78
Şekil 5.1. Kasım ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı. 81	
Şekil 5.2. Ocak ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı .. 81	
Şekil 5.3. Nisan ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.. 82	
Şekil 5.4. Kasım ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı . 83	
Şekil 5.5. Ocak ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı ... 83	
Şekil 5.6. Nisan ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı .. 84	

Şekil 5.7. Kasım ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.	85
Şekil 5.8. Ocak ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı ..	86
Şekil 5.9. Nisan ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı..	86
Şekil 5.10. Kasım ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	87
Şekil 5.11. Ocak ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı .	88
Şekil 5.12. Nisan ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	88
Şekil 5.13. Kasım ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	89
Şekil 5.14. Ocak ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	90
Şekil 5.15. Nisan ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	90
Şekil 5.16. Kasım ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	91
Şekil 5.17. Ocak ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	92
Şekil 5.18. Nisan ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	92
Şekil 5.19. Kasım ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	93
Şekil 5.20. Ocak ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı .	94
Şekil 5.21. Nisan ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	94
Şekil 5.22. Kasım ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	95
Şekil 5.13. Ocak ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.	96
Şekil 5.13. Nisan ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Ekosisteme salınan ağır metallerin kaynakları.....	5
Çizelge 2.2. Sucul ortamdaki metallerin olası fizikokimyasal yapıları.....	6
Çizelge 2.3. Emisyon spektrometrelerde aranan başlıca özellikler.....	23
Çizelge 2.4. Farklı atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması.....	25
Çizelge 3.1. Çalışma alanında belirlenen istasyonların koordinatları.....	37
Çizelge 4.1. Kasım ayına ait fizikokimyasal değerler.....	45
Çizelge 4.2. Ocak ayına ait fizikokimyasal değerler.....	46
Çizelge 4.3. Nisan ayına ait fizikokimyasal değerler.....	46
Çizelge 4.4. Elek analizine ait sonuçlar.....	47
Çizelge 4.5. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	47
Çizelge 4.6. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	48
Çizelge 4.7. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	48
Çizelge 4.8. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	49
Çizelge 4.9. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	49
Çizelge 4.10. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	50
Çizelge 4.11. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	50

Çizelge 4.12. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	51
Çizelge 4.13. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	51
Çizelge 4.14. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	52
Çizelge 4.15. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	52
Çizelge 4.16. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	53
Çizelge 4.17. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	53
Çizelge 4.18. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	54
Çizelge 4.19. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	54
Çizelge 4.20. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	55

Çizelge 4.21. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	55
Çizelge 4.22. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	56
Çizelge 4.23. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	56
Çizelge 4.24. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	57
Çizelge 4.25. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	57
Çizelge 4.26. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	58
Çizelge 4.27. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	58
Çizelge 4.28. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.....	59
Çizelge 4.29. Kasım ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	59
Çizelge 4.30. Kasım ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	60
Çizelge 4.31. Kasım ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	60
Çizelge 4.32. Kasım ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	60

Çizelge 4.33. Kasım ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	61
Çizelge 4.34. Kasım ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı	61
Çizelge 4.35. Kasım ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	61
Çizelge 4.36. Kasım ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	62
Çizelge 4.37. Ocak ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	62
Çizelge 4.38. Ocak ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	62
Çizelge 4.39. Ocak ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	63
Çizelge 4.40. Ocak ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	63
Çizelge 4.41. Ocak ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	63
Çizelge 4.42. Ocak ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	64
Çizelge 4.43. Ocak ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	64
Çizelge 4.44. Ocak ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	64
Çizelge 4.45. Nisan ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	65
Çizelge 4.46. Nisan ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	65
Çizelge 4.47. Nisan ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	65
Çizelge 4.48. Nisan ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	66
Çizelge 4.49. Nisan ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	66
Çizelge 4.50. Nisan ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	66
Çizelge 4.51. Nisan ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	67
Çizelge 4.52. Nisan ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı.....	67

Çizelge 5.1.	RCA'ya göre sınıflandırılmış risk düzeyleri..	97
Çizelge 5.2.	Fizikokimyasal parametreler için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	100
Çizelge 5.3.	Fizikokimyasal parametreler için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	100
Çizelge 5.4.	Değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	101
Çizelge 5.5.	Değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	101
Çizelge 5.6.	İndirgenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	101
Çizelge 5.7.	İndirgenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	102
Çizelge 5.8.	Oksitlenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	102
Çizelge 5.9.	Oksitlenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	103
Çizelge 5.10.	Kalıntı fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	103
Çizelge 5.11.	Kalıntı fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	104
Çizelge 5.12.	Toplam metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	104
Çizelge 5.13.	Toplam metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri.....	104

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

cm ³	santimetreküp
g	gram
mg	miligram
mL	mililitre
µg	mikrogram
L	litre
nm	nanometre
µm	mikrometre
F1	Değişebilir fraksiyon
F2	İndirgenebilir fraksiyon
F3	Oksitlenebilir fraksiyon
F4	Kalıntı fraksiyon
P	Tümeyakın toplam
RAC	Risk değerlendirme kodu
BCR	Bureau Referans Komitesi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KDK	Kasyon değişim kapasitesi
ICP AES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
FAAS	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektrometresi
XRF	X-Işını Floresans
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Son yıllarda aşırı bir şekilde artan dünya nüfusu ve hızla gelişen teknolojiyle birlikte artan yoğun endüstriyel faaliyetler sonucu birçok kirletici madde çevreye atılmaktadır. Bu kirletici maddelerin doğrudan veya dolaylı olarak çevreye atılması birçok çevresel problemin oluşmasına neden olmaktadır. Günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının başında su kirliliği gelmektedir. Su kirliliği, su kaynağının kimyasal, fiziksel, biyolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi ve doğrudan veya dolaylı olarak biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar meydana getiren madde veya enerji atıklarının boşaltılmasıdır (Tumantozlu, 2010). Deniz, göl ve nehir gibi sucul ortamlarda kirletici maddeler, yer altı ve yağmur sularıyla dolaylı olarak veya doğrudan bu ortamlara deşarj edilerek kirliliğe sebep olmaktadır. Bu kirleticiler arasında en önemli grubu eser miktarda bile sakıncalı olabilen ve ağır metal olarak adlandırılan Cu, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Zn gibi metaller oluşturmaktadır (Eckenfelder, 2000). Sularda ağır metal kirliliği, evsel ve endüstriyel kaynaklı atıkların gelişigüzel boşaltılması, balıkçılık ve teknecilik faaliyetleri, tarımsal faaliyetlerde kullanılan ilaç ve gübrelerden kaynaklanmaktadır. Farklı kaynaklardan sucul ortamlara taşınan ağır metaller düşük konsantrasyonlarda olmaları halinde bile, çeşitli organik ve inorganik bileşiklerle (hidroksitler, oksitler, silikatlar, sülfürler, ve organik maddeler) kompleks oluşturarak kollodial ve partiküler halde ya da zamanla sediment tabakasına çökerek su ve sediment ortamında konsantrasyonunu arttırmaktadırlar (Dora, 2005). Dolayısıyla sucul ortamlarda yaşayan organizmaların doku ve organlarında birikim göstererek, önemli çevre ve sağlık problemlerinin oluşmasına da neden olmaktadır. Ağır metaller, çevre koşullarına dayanıklı olmaları, daha çok biyolojik sistemlere yönelik etki göstermeleri ve besin zincirine kolaylıkla girerek canlı organizmalarda artan derişimlerde birikebilmeleri sebebiyle, diğer kirletici maddeler arasında ayrı bir öneme sahiptir (Çalışkan, 2005).

Sediment sucul ortamlarda, farklı yollarla taşınan kirleticilerin, doğal süreçlerle (kayaçların çözünmesi, erozyon vs.) oluşan maddelerin, ölü organizmaların atıklarının ve diğer organik ve inorganik partiküllerin dibe çökmesiyle meydana

gelmektedir. Ağır metaller sucul ortamlara girdiklerinde hızlı bir şekilde suda asılı partiküller üzerine tutunurlar ve zamanla çökerek sedimentte depo edilirler. Bu şekilde büyük bir metal yüküne sahip olan sediment, ağır metallerin biyojeokimyasal döngüleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Dora, 2005). Çünkü sedimentin ağır metalleri kendi bünyesinde tutabileceği belli bir doygunluk seviyesi vardır ve bu seviyeye ulaşan sediment tabakası bir süre sonra bünyesinde tuttuğu ağır metalleri suya bırakır (Dökmeci, 2005). Dolayısıyla başlangıçta kirliliği azaltıcı etki yapan sediment, daha sonra önemli bir kirlilik kaynağı olabilmektedir. Sediment, birim hacim suda bulunan ağır metal konsantrasyonundan çok daha fazla ağır metal tutabilir. Bu nedenle toplam sediment yükünün küçük bir kısmının bile biyolojik ortama alınabilirliği sucul organizmalar açısından dikkate değer bir öneme sahiptir (Kennish, 1997). Ağır metaller sediment içerisinde farklı kimyasal fraksiyonlarda bulunurlar ve sucul ortama alınabilirlikleri farklıdır ve metalin her fraksiyonu sedimentten suya geçemez. Sedimentte ağır metaller, iyon değişimi yapabilen, karbonat bağlı, Fe-Mn oksitlere bağlı, organik maddeye ve sülfüre bağlı, silikata bağlı fraksiyonlar olmak üzere beş farklı fraksiyona ayrılmaktadır (Tessier, 1979). Bu fraksiyonlardan iyon değişimi yapabilen, karbonat bağlı, Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyonların sucul ortamlara alınabilirliği yüksek, organik madde ve sülfüre bağlı fraksiyonun alınabilirliği düşük, silikat bağlı fraksiyonun ise alınabilirliği yoktur.

Sedimentte bulunan metallerin kimyasal fraksiyonları ortamdaki silikat, hidroksit, oksit, karbonat gibi iyonlar ve organik maddelerle birlikte sedimentin, pH, elektriksel iletkenlik, redoks potansiyeli, katyon değişim kapasitesi, toplam organik madde, kalsiyum karbonat miktarı ve granülometri gibi parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Dolayısıyla bu faktörlerinde göz önüne alınarak sedimentte meydana gelen ağır metal birikiminin ve hangi metalin potansiyel olarak su ortamına alınabileceğinin tespit edilmesi sucul ortamlardaki ağır metal kirliliğinin anlaşılabilmesi için önemli bir göstergedir.

Çalışma alanı olan Köyceğiz Gölü sahip olduğu ekolojik ve ekonomik özellikler nedeniyle ülkemizin en önemli sulak alanlarından biridir.

Dolayısıyla bölgenin bilinçli olarak kullanılıp korunması ve sürdürülebilirliğinin devam ettirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmanın amacı Köyceğiz

Gölü'nde Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerinin toplam ve farklı fraksiyonlardaki konsantrasyonlarını tespit ederek, metallerin potansiyel risklerinin belirlenmesi ve hangi metalin sucul organizmalar için biyokullanılabilir olabileceğini tespit etmektir. Bu kapsamda Köyceğiz Gölü'nden 5 farklı noktadan alınan sediment örneklerinde BCR tarafından kabul edilen ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü kullanılarak ağır metal fraksiyonlarının konsantrasyonları tespit edilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Ağır Metallerin Tanımı

Ağır metaller için kimyasal, fiziksel, ve biyolojik özellikleri göz önüne alınarak birçok tanımlama yapılmıştır. Fakat bu tanımlamaların tutarlı bir bilimsel temeli olmaması ve yapılan tanımlar içerisinde bahsedilen özellikler açısından bazı metallerin istisnai durum oluşturmalarından dolayı IUPAC'ın 2002'de yayınlanan teknik raporunda ağır metal teriminin anlamsız olduğu belirtilmiştir (Duffu, 2002). Ağır metaller için yaygın olarak kullanılan tanım, metallerin fiziksel özelliklerine ve atom numaralarına göre yapılmış olan tanımdır. Bu tanıma göre yoğunluğu 5 g/cm^3 ten büyük ve atom numarası 22-92 arasında olan metaller ağır metal olarak tanımlanmaktadır (Förstner, 1981). Ağır metaller için kullanılan bir diğer tanım ise, canlı organizmalar üzerindeki etki mekanizmaları ve birikimleri göz önüne alınarak yapılmış olan 'toksik metal' kavramıdır. Toksik metaller, canlı bünyesine girdiği zaman canlı dokularında birikim gösteren ve metabolik hasarlara yol açan metallerdir. Çevre ve insan sağlığı açısından ağır metal kirliliği, ağır metallerin sahip oldukları toksik özelliklere ve ortamda bulunan canlı organizmaların bu metalleri kendi bünyelerine alabilme potansiyeline göre değerlendirilmektedir. Hg, Cd, Pb gibi metaller bilinen toksisitesi yüksek ve canlı yaşamı için gerekli olmayan metallerdir. Bazı metaller (Mn, Zn, Fe) ise, uygun konsantrasyonlarda canlı yaşamı için gerekli olup, bu konsantrasyonlar üzerinde canlı organizmalar için toksik olabilmektedir (Ağcasulu, 2007).

2.2. Sucul Ekosistemde Ağır Metaller

Sularda bulunabilecek her türlü madde belirli bir derişimin üzerinde sağlık için zararlıdır. Ancak bu kirleticilerin bir kısmının sınır derişimi oldukça yüksek iken, zehirleyici özelliği olan bazı maddelerin ise çok düşüktür ve suda bulunmaları halinde bile sucul organizmalara zarar vermektedirler (Yılmaz, 2010).

Sucul ekosistemlerde eser miktarda bile zararlı olabilen kirleticilerin en önemli grubunu ağır metaller oluşturmaktadır. Sucul ekosistemlerde ağır metal konsantrasyonu nanogramdan miligrama kadar değişkenlik göstermektedir. Ağır metaller, erozyon, rüzgar taşınımı, volkanik aktiviteler, orman yangını gibi doğal olaylar sonucu su ortamına taşınabileceği gibi, endüstri, tarım ve diğer insan faaliyetleri sonucunda da su ortamına taşınabilmektedir. Ağır metaller endüstrinin birçok dalında yaygın olarak kullanılmakta ve atık olarak doğaya karışabilmektedir (Çizelge 2.1). Metalik kirlenmeler, organik kirlenmeler gibi kimyasal ve biyolojik yollarla parçalanamazlar. Ancak bir metal bileşiği, metalin başka bileşiğine dönüşür. Bu dönüşmeler esnasında metalin, toksisitesi yüksek ve suda çözünen bileşiği meydana gelebilmektedir (Yılmaz, 2010). Bu şekilde ağır metal türlerinin su ortamındaki konsantrasyonları artmakta ve sucul organizmalar tarafından alınarak besin zinciri yoluyla metabolik bakımdan aktif doku ve organlarda birikmektedir. Böylece ağır metaller, hücresel veya moleküler düzeyde yapısal ve işlevsel bozukluklara neden olmaktadır (Rainbow, 1990).

Çizelge 2.1. Ekosisteme salınan ağır metallerin kaynakları (Markert, 1993)

ENDÜSTRİ	
Plastik sanayi	Co, Cr, Cd, Hg
Ev aletleri yapım sanayi	Cu, Ni, Cd, Zn, Sb
Tekstil sanayi	Zn, Al, Ti, Sn
Rafineri	Pb, Ni, Cr
Ağaç işlemeciliği	Cu, Cr, As
HAVADAKİ PARTİKÜL VE DUMANLAR	
Fosil yakıtlar	As, Pb, Sb, Se, U, V, Zn, Cd
Metal işlemeciliği	As, Pb, Sb, Zn, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Ti
Şehir, fabrika	Cd, Cu, Pb, Sn, Hg, V
TARIM	
Sulama	Cd, Pb, Zn
Gübreleme	As, Cd, Mn, U, V, Zn
Pestisit uygulaması	Cu, Mn, Zn
Hayvansal gübreler	As, Cu, Mn, Zn
Kireçler	As, Pb
Metal aşınması	Fe, Pb, Zn
METAL İŞLEMECİLİĞİ VE ERİTMEDEN GELEN ATIKLAR	
Maden işlemlerinden rüzgarla yayılan	Cd, Hg, Pb, As
Metallerin eritilmesinden	As, Cd, Hg, Pb, Se
Demir ve çelik endüstrisinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
Metal işlemciliğinden	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd
ATIKLAR	
Lağım	Zn, Cu, Ni, Cr, Cd, Hg, Mn, Mo, Pb, V
Kazma ve delme	As, Cd, Fe, Pb
Küller	Cu, Pb

Sucul ortamlarda ağır metallerin dönüşüm mekanizmasını belirlemek için, ağır metallerin birikimi tespit edilmelidir. Sucul ortamın metal içeriğinin önemli kısmı sediment ve suya, küçük bir kısmı ise biyotaya aittir. Dolayısıyla su ve sediment içeriğinde ağır metallerin tespit edilmesi ve fizikokimyasal özelliklerinin bilinmesi, metal türlerinin kararlılığı, biyokullanılabilirliği sedimentlerle askıdaki partiküllerin etkileşimi hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu bilgiler ağır metallerin sucul ortamlarda taşınması ve sucul organizmalardaki toksisitesini araştırmada önemli bir rol oynar. Sucul ortamda bulunabilecek olan metallerin olası yapıları Çizelge 2.2 de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sucul ortamdaki metallerin olası fizikokimyasal yapıları (Florence, 1982)

Fiziko-kimyasal yapı	Örnek	Çapı (nm)
Partikül	0,45 µm filtre ile saptanan	>450
Basit hidrat iyonları	$\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6^{-2}$	0,8
Basit inorganik kompleksler	$\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	1
Basit organik kompleksler	Cu-glisinat	1-2
Kararlı inorganik bileşimler	ZnCO_3	1-2
Kararlı organik kompleksler	Cu-fuluvat	2-4
İnorganik kolloidlerde absorbsiyon	$\text{Cu}^{+2} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	10-500
Organik kolloidlerde absorbsiyon	$\text{Cu}^{+2} - \text{humik asit}$	10-500
Karışık kolloidlerde absorbsiyon	$\text{Cu}^{+2} - \text{humik asit} - \text{Fe}_2\text{O}_3$	10-500

pH, tuzluluk ve redoks potansiyeli gibi faktörler ağır metallerin farklı türde kimyasal bileşik oluşturmalarında önemli bir etkiye sahiptir. Nispeten yüksek pH'a sahip sucul ortamlarda metal iyonları organik ve inorganik kolloidlere adsorbe olabilirler (Morneau, 1997).

2.3. Sedimentte Ağır Metal Birikimi

Suda çözünmemiş halde bulunan katı maddelerin partikül boyutları kendilerini çevreleyen su moleküllerinden daha büyük ve yoğunluğu suyun yoğunluğundan farklıdır. Akarsular, hareketleri sırasında yoğunluğu suyun yoğunluğundan yüksek olan büyük boyutlu tanecikleri tabanda sürükleyerek harekete geçirirler. Bu hareket düşük hızlarda taneciklerin taban üzerinden kayması ve yuvarlanması şeklinde olur. Küçük boyutlu tanecikler daha yüksek hızla suda askı halinde daha uzun mesafelere

taşınabilirler. Fakat sudan yoğun olduklarından dolayı zamanla çökelerek sedimentte birikirler (Lund-Hansen ve Skuyum, 1992). Ağır metallerin sedimentteki birikimi temel olarak beş farklı prosesle meydana gelir;

- 1- Farklı bileşiklerle çökelerek
- 2- Yüzey aktif katılara sıkı bağlanmayla
- 3- Fe-Mn oksihidroksitler ve karbonatlarla birlikte çökme yoluyla
- 4- Organik moleküllerle birleşerek
- 5- Kristal minerallerin yapısına katılarak ağır metaller sedimentte birikirler.

Bu proseslerde temel olarak çökelme ve adsorpsiyon reaksiyonları etkili olmaktadır. Sucul ortamda bulunan ağır metaller karbonat, sülfat, hidroksit, klorür gibi iyonlarla yoğunluğu sudan büyük katı bileşikler oluşturarak su tabanına inorganik formda, humik asit ve fulvik asit gibi organik maddelerle ise organik formda sedimentte birikir (Hayes, 1996). Bundan dolayı sucul ortamdaki ağır metal konsantrasyonu, sedimente göre oldukça azdır. Sediment, oldukça fazla miktarda ağır metali bünyesinde depo edebilir. Fakat biriken bu metallerin tekrardan su ortamına salınabilmelerinden dolayı sediment sucul ortamlar için ağır metal kaynağı olarak değerlendirilir ve kirliliği belirgin olarak belirler.

2.4. Sedimentten Ağır Metal Salınımı

Sedimentte farklı kimyasal formlarda biriken ağır metallerin, sedimentteki konsantrasyonları, farklı kimyasal fraksiyonlardaki dağılımı ve sedimentlerden sucul ortama alınabilirliği, sucul organizmalar için oldukça büyük önem taşır. Çünkü sucul organizmalar ağır metallerin suda çözünmüş formlarını kendi bünyeleri içerisine alırlar. Sedimentten ağır metal salınımını etkileyen kimyasal ve fizikokimyasal birçok faktör vardır. Fizikokimyasal faktörler pH, elektriksel iletkenlik, redoks potansiyelidir. Ağır metallerin sucul ortamda farklı iyonlarla meydana getirdiği kompleksleşme ve çökelme reaksiyonları çoğunlukla pH'a bağlıdır. Genellikle düşük bileşiklerin düşük pH'larda metallerin çözünürlüğü artar, yüksek pH'larda ise azalır. Dolayısıyla düşük pH'larda metaller sedimentlerden salınabilirler. Sedimentlerde oksijen tüketilip anoksik koşullar oluştuğunda yani redoks potansiyeli azaldığında

bazı adsorbe olmuş metaller bağlanma durumlarına göre ya sedimente adsorbe olurlar ya da sedimetten salınırlar (Morneau, 1997; Peng vd., 2009). Tuzluluk ortamdaki iyonların çokluğunu ifade eden bir parametredir ve sedimentin tuzluluğu arttığında ağır metallerin salınım potansiyelleri de artmaktadır (Acosta vd., 2011).

Ağır metaller farklı iyonlarla kimyasal özellikleri farklı bileşikler oluşturarak sedimente birikmektedirler. Fakat ağır metallerin sedimentte birikim gösterdiği her formu sucul ortama salınım yapabilme potansiyeline sahip değildir. Jeolojik aşınmalarla sucul ortama taşınan ve sedimentte biriken ağır metaller, silikat mineralleri içerisine hapsediğundan salınım yapabilme potansiyelleri yoktur. Ancak ağır metallerin karbonat ve hidroksit gibi iyonlarla oluşturduğu bileşikler pH, elektriksel iletkenlik, redoks potansiyeli gibi parametrelerin değişkenliklerine göre salınım yapabilmeleri mümkündür (Riano vd., 2011).

2.5. Sedimentte Ağır Metal Fraksiyonları

Ağır metaller, sucul ekosistemde karbonat, oksit, sülfat ve organik maddelerin parçalanmasıyla oluşan humik asit gibi maddelerle farklı özelliklere sahip bileşikler meydana getirerek sedimentte birikmektedirler. Sedimentte birikimi etkileyen kimyasal süreçler iyon değişimi, çökelme, adsorpsiyon ve şelatlama reaksiyonlarıdır. Bunlara bağlı olarak ağır metaller sedimentlerde birkaç farklı kimyasal fraksiyonda bulunmaktadır. Ağır metaller, Tessier ve arkadaşları (1979) tarafından ilk kez ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü kullanılarak beş farklı fraksiyona ayrılmıştır.

Buna göre ağır metaller;

- 1- Değişebilir fraksiyon
- 2- Karbonata bağlı fraksiyon
- 3- Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyon
- 4- Organik maddeye bağlı fraksiyon
- 5- Silikat minerallerine bağlı fraksiyon olarak tanımlanmıştır.

Sedimentlerde her bir fraksiyonun oranı sedimentten sedimente değişkenlik göstermekle birlikte sucul ortamın kimyasal özellikleri ve metal kaynaklarının antropojenik veya doğal olmasına göre de değişkenlik göstermektedir. Silikat minerallerine bağlı fraksiyonun jeolojik aşınmalar sonucu, diğer fraksiyonların ise antropojenik kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Sedimentte toplam metal konsantrasyonları ölçülerek yapılan çalışmalar, metallerin sucul ortama yapacağı potansiyel etkileri hakkında yeterli bilgiyi sağlamaz. Ancak ağır metal fraksiyonlarının konsantrasyonlarının tespitiyle hangi metalin sucul ortama salınabileceğini (mobilitesi) veya potansiyel salınım yapacağını ve sucul organizmalar için biyokullanılabilir olacağını tahmin etmek mümkündür (Favas vd., 2011).

2.5.1. Değişebilir fraksiyon (iyon değişimi yapabilen fraksiyon)

Sediment yüzeyine zayıf elektrostatik etkileşimlerle adsorbe olmuş metal türleridir. Bunlar iyon değişim prosesi ile sucul ortama salınabilir. Bu fraksiyona dahil olan ağır metaller kolaylıkla salınabildiğinden dolayı sucul ortamda en fazla risk oluşturan grubu oluşturmaktadırlar. Ayrıca sedimentte değişebilir fraksiyon oranının yüksek olması sedimentin antropojenik kaynaklı ağır metaller tarafından kirletildiğine işaret eder (Passos, 2010). Bu fraksiyonun ekstrakte edimesinde kullanılan reaktifler kuvvetli asit ve baz tuzları veya pH 7 deki zayıf asit ve baz tuzları gibi elektrolit çözeltilerdir. En yaygın olarak kullanılan reaktif yüksek iyon değişim kapasitesi olan Mg^{+2} ve zayıf kompleksler oluşturan Cl^- iyonlarından oluşan $MgCl_2$ tuzudur. Bu reaktif organik maddelere, silikatlara ve metal sülfürlerle etkileşime girmez. Ancak çok az miktarda karbonatları (% 2-3) çözebilir. Bu durum ekstraksiyon zamanının kısa tutulması ile önlenabilir (Gleysez, 2002).

2.5.2. Asitte çözünebilir (karbonat bağlı) fraksiyon

Fe-Mn oksihidroksitleri ve organik madde miktarları sucul ekosistemde az bulunduğu zaman, karbonat ağır metaller için önemli bir adsorbent olabilir. Karbonat iyonu ile ağır metaller arasındaki bağlar zayıftır ve çevresel şartlardaki değişimlerden

etkilenmektedir. Karbonat bağı fraksiyon pH değişimlerine karşı oldukça duyarlıdır. Bu fraksiyona bağı metaller değişebilir fraksiyondakiler gibi sucul ortama kolaylıkla salınım yapabildiğinden, değişebilir fraksiyondan sonra en yüksek risk oluşturan fraksiyondur ve sedimentte bu fraksiyonlardaki ağır metallerin toplam oranı ne kadar fazla ise bu metaller bulundukları ortam için o kadar yüksek risk oluşturmaktadır (Sundaray vd., 2011).

Bu fraksiyonda metaller pH 5' e yakın değerlerde çözünebilmektedirler. Karbonat bağı fraksiyonların ekstrakte edilmesinde asetik asit/sodyum asetat çözeltisi yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu reaktifle ekstrakte edilen metallerin karbonat mineralleriyle birlikte çöken metaller olduğu kabul edilmektedir. Fakat çok az miktarda silikat minerallerine, organik maddelere ve Fe/Mn oksihidroksitlere bağı metallere de etki ettiği düşünülmektedir. Tessier'in (1979) önerdiği çalışma şartları düşük karbonat içeriğine sahip toprak ya da sediment örnekleri için geçerli olmaktadır ve bu fazın yüksek karbonat içeriğine sahip sedimentlerde tamamen çözünmediği gözlenmiştir. Karbonat fraksiyonunun çözünmesi yalnızca karbonat miktarına bağı olmayıp, tane boyutu, karbonatların doğası ve örnek hacminin büyüklüğü gibi parametrelere de bağıdır (Gleysez, 2002).

2.5.3. İndirgenebilir (Fe-Mn oksihidroksitlere bağı) fraksiyon

Fe-Mn oksihidroksitlerinin ağır metaller için iyi bir adsorplayıcı olduğu uzun bir süreden beri bilinmektedir. Fe-Mn oksihidroksitleri partikül boyutu küçük ve amorf yapıdadırlar. Bu oksitler sahip oldukları yüksek iyon değiştirme kapasitesi, negatif yüklü ve geniş yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı sucul ortamlarda ağır metallerin gideriminde önemli bir rol oynamaktadırlar (Horowitz, 1985). Fe-Mn oksihidroksitleri başlangıçta ağır metalleri değişebilir formda adsorbe ederler. Doğal sularda ağır metal kirleticilerinin taşınması büyük ölçüde Fe ve Mn oksihidroksitlerinin çözünmesi ve çökmesine bağıdır. pH ,redoks potansiyeli gibi faktörler Fe ve Mn oksihidroksitlerinin çözünürlüğünü etkilediğinden, ağır metallerin de oksitler tarafından alınmasını veya salınımını etkilemektedir (Feyte vd., 2010). Fe-Mn oksihidroksitlerine bağı metaller, kullanılan reaktiflerle beraber ortam pH' ına ve redoks potansiyeline bağı olarak bir kısmı ya da tamamı ekstrakte edilebilir.

Bu ekstraksiyon işlemi için yaygın olarak kullanılan reaktifler hidroksilamin klorür, okzalik asit ve ditiyonit çözeltileridir. Hidroksilamin indirgeyici bir reaktiftir ve bu reaktifin metal oksitleri ekstrakte etme yeteneği pH'a, konsantrasyona, ekstraksiyon zamanına bağlıdır. Çalkalama zamanı ve konsantrasyon da fazla ise Mn oksitlerin çözünürlüğü çok fazla etkilenmez. Fe oksitlerin çözünürlüğü aynı faktörlere bağlıdır ve reaktif konsantrasyon ile çalkalama zamanının artması ve pH'nın azalmasıyla artar (Gleysez, 2002).

2.5.4. Oksitlenebilir (organik maddeye bağlı) fraksiyon

Sedimentte ve sucul ortamda, organizmaların ve diğer organik atıkların ayrışması ve parçalanması sonucu birçok organik kolloidal madde oluşmaktadır. Bu maddeler yüzeylerinde oldukça reaktif olan asidik (-COOH Karboksil, -OH fenolik ve -SH tiyol vb.) ve bazik (-NH₂ amino, C=O karboksil, -OH alkol ve tiyoetan vb.) fonksiyonel grupları bulundurduklarından dolayı metaller ile doğrudan koordine kovalent bağlar oluşturabilmektedirler. Organik maddeler tek değerlikli iyonlara göre iki değerlikli iyonlara yüksek derecede seçicilik gösterir. Bazı metallerin organik maddelere bağlanma kuvveti sırasıyla Hg>Cu>Pb>Zn>Ni>Co şeklindedir. Organik maddeyle birleşen metallerin sedimentte daha uzun süre kaldığı kabul edilmektedir. Ancak bu metaller oksitleyici şartlar altında organik maddenin bozunmasıyla mobilize olabilirler. Organik fraksiyondan serbest kalan ağır metallerin mobiliteleri çok yüksek değildir. Çünkü organik maddeler çoğunlukla yüksek molekül ağırlıklı kararlı humik maddeleri içerir ve bu maddelerden metaller az miktarda ve yavaş olarak açığa çıkar.

Oksitlenebilir fraksiyonu ekstrakte etmede yaygın olarak H₂O₂ çözeltisi kullanılmaktadır. H₂O₂, yüksek pH değerlerinde Fe oksitler tarafından metallerin adsorplanmasını engellemek amacıyla seyreltik nitrik asit çözeltisi ile birlikte kullanılmaktadır. H₂O₂ ile oksidasyon prosesi birkaç saatlik ısıtma ile hızlandırılabilir. Ekstraksiyon esnasında açığa çıkan metalleri tekrar adsorpsiyonunu engellemek amacıyla oksidasyon işleminden sonra amonyum asetat gibi yumuşak kompleks yapan bir reaktifle ekstraksiyona devam edilir (Tessier, 1979). H₂O₂ nin pH<5'te MnO₂'yi indirgeyebilme özelliğinden dolayı bu ekstraksiyon basamağı

genellikle metal-oksit fraksiyonlarının ekstrakte edilmesinden sonra yapılır (Gleysez, 2002).

2.5.5. Kalıntı (silikat minerallerine bağlı) fraksiyon

Ağır metaller kayaçların ve toprakların doğal bileşenleridir. Topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler. Ağır metaller, birincil ve ikincil minerallerin kristal örgü yapılarına bağlı olarak toprak ve sediment içerisinde kuvvetlice tutunurlar. Bu fraksiyondaki metallerin mobilitesi olmadığı gibi biyokullanılabilirlikleri de yoktur. Doğal şartlardaki fiziksel ve kimyasal şartlardan kolaylıkla etkilenmezler ve çözünürlükleri oldukça düşüktür. Bu basamakta ekstraksiyon işlemi için HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HF gibi asitlerin farklı oranlardaki karışımları kullanılmaktadır (Gleysez, 2002).

2.6. Bazı Ağır Metaller ve Özellikleri

2.6.1. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, toksisitesi oldukça yüksek ve canlılar üzerinde olumsuz etkisi çok fazla olan bir metaldir. Cd, doğada çinko mineralleri ile bulunmakla birlikte kimyasal özellikleri çinkoya benzerdir. Yer kabuğunda 1 mg/kg dan daha az miktarda bulunmaktadır (İsen, 2011). Çevrede bulunan Cd, insan ve endüstriyel faaliyetler sonucu çevreye verilen atıklardan kaynaklanmaktadır. Daha çok çinko, kurşun, bakır üretiminde ortaya çıkan atıklarla birlikte çevreye salınan bu metal, endüstride giderek artan miktarlarda kullanılmaktadır. Ayrıca fosfatlı gübrelerde önemli derecede Cd içermektedir.

Cd, doğal pH larda hidrolize uğrar ve sularda +2 değerlikli formunda serbest iyonik fazda bulunur. Cd suda çözünmez fakat klorür ve sülfat tuzları ile serbestçe çözünebilmektedir. Doğal olarak çok düşük seviyelerde bulunmaktadır. Cd'nin mobilitesini etkileyen en önemli faktör pH ve redoks potansiyelidir. Çok yüksek

oksidasyon şartları altında CdO ve CdCO₃ gibi mineralleri oluşturur ve biyolojik kalıntılarda birikim gösterir (Bakırcıoğlu, 2009).

Cd çevrede yaygın olarak Cd⁺² formunda bulunmaktadır. Biyotadaki çözünürlüğünün yüksek olması canlılarda ve sucul ortamlarda biyoakümüülasyonunun ve toksisitesinin artmasına neden olmaktadır. Cd, canlı yapısına girdikten sonra kan dolaşımında proteinlere ve kan hücrelerine bağlanarak taşınır. Cd'nin başlıca birikim yeri karaciğer ve böbreklerdir. Kadmiyum canlılarda, çinko ve kalsiyum gibi esansiyel metallerin yerine bağlanarak bu metallerin işlevlerini yerine getirmelerini engeller. Ayrıca proteinler ve enzimlerin metabolik fonksiyonları için gerekli olan sülfidril gruplarını bloke ederek enzim faaliyetlerine zarar vermektedir. Genel olarak kadmiyumla zehirlenen hayvanlarda böbrek, mide ve bağırsak, kemik doku, dolaşım sistemi ve kan yapımı gibi vücuttaki hemen hemen bütün sistemlerin etkilenmesi mümkün olabilmektedir (Kaya, 2002).

2.6.2. Krom (Cr)

Krom yer kabuğunda en fazla bulunan 13. elementtir ve bulunma oranı % 0,037 dir. Doğada kromit mineralleri şeklinde bulunur. Krom, erime noktasının yüksek ve çok sert olmasından dolayı metallerle sertlik sağlanması ve korozyona karşı dayanıklılığının arttırılması amacıyla demir-çelik sanayinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra deri teknolojisinde, boya üretiminde ve cam endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kromun birçok yükseltgenme basamağı olmasına rağmen doğal sularda kromun önemli iki yükseltgenme basamağı vardır. Bunlar Cr⁺³ ve Cr⁺⁶ dır. Cr⁺⁶; Fe⁺², çözünmüş sülfürler ve kükürtlü gruplar içeren organik bileşikler tarafından kolaylıkla indirgenebilir. Cr⁺³ ise, doğal su şartlarında oksijen tarafından yavaşça ve aşırı miktarda MnO₂ tarafından hızlıca yükseltgenebilir. Cr⁺⁶ su ortamında çoğunlukla kromat (CrO₄⁻²) ve dikromat (Cr₂O₇⁻²) iyonları halinde bulunur. Kromat tuzları suda iyi çözünür. Krom genellikle göl ve nehir sularında 1-2 µg/L konsantrasyonları arasında değişiklik gösterir. Doğal sularda bulunan Cr⁺⁶, şartlar uygun olduğunda Cr⁺³ indirgenerek çoğunlukla partiküler maddelere ve sedimentlere adsorbe olurlar (Kaya, 2009).

Krom canlılar için esansiyel bir metaldir. Günde ortalama alınan 30-200 µg kromun (tüm değerliklerde) toksikolojik bir etkisi olmadığı gibi yetişkin bir insanın günlük krom ihtiyacını karşılar . Zehirlilik açısından Cr^{+6} , Cr^{+3} ’den 100 kat daha fazla toksik özellik göstermektedir (İsen, 2011). Biyolojik sistemlerde Cr^{+6} ’nın aşırı birikmesi farklı tiplerde kanser oluşumuna neden olur. Ayrıca Cr^{+6} bileşikleri sindirim sistemi, deri ve akciğer ile temas ettiklerinde tahriş edici ve korozif etki gösterirler. Su organizmalarındaki Cr^{+6} ve Cr^{+3} ’ün toksisitesi genellikle düşüktür (Kaya, 2009).

2.6.3. Bakır (Cu)

Bakır yer kabuğunda doğal bakır, sülfür ve karbonat mineralleri halinde bulunur. Cu’nun bilinen oksidasyon yapıları +1, +2 ve +3’tür ancak Cu^{+2} en yaygın olanıdır. Cu canlı metabolizması için gerekli bir elementtir ve birçok enzim sisteminde önemli rol oynar (Yılmaz, 2010). Bakır minerallerinin sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasından dolayı sulardaki bakırın çok az kısmı doğal kökenlidir. Bakır, tarımsal faaliyetlerde pestisid ya da fungisid ilaçlarının kullanımı ve bakır işletmelerinin atıklarından sulara karışabilmektedir. Kirlenmemiş sulara Cu derişimi genellikle 0.05- 0.35µg/L arasında değişmektedir. Sucul ortamlarda en çok bulunan inorganik Cu bileşikler CuCO_3 , çeşitli bakır-klorür bileşikler ve Cu(OH)_2 şeklindedir. Cu, humik maddeler, çözünmüş organik maddeler ve bakteriyel partiküller gibi organik ligandlar ile yüksek derecede bileşik oluşturma yeteneğine sahiptirler. Bu nedenle toksik inorganik türleri sucul ortamlarda az miktarlarda bulunur. Sucul ortamlarda çözünmüş Cu’nun neredeyse tamamı, karbonat olarak ya da metalorganik bileşikler şeklinde bulunur. Cu sucul ortamlarda partikül, koloidal ve çözünmüş olarak 3 kategoride bulunmaktadır. Sucul ortamlarda Cu’nun çeşitlenmesi suyun fiziko-kimyasal, hidrodinamik özellikleri ve biyolojik durumuna bağlıdır (Morneau, 1997).

Cu karbonat, nitrat, sülfat, klorit, amonyak ve hidroksit gibi sert bazlarla kompleksler oluşturur (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Cu, humik materyaller gibi ligandlar içeren nitrojen ve sülfürle bileşik oluşturur. Florence (1982) doğal sulara baskın inorganik formların CuCO_3 (%82) CuOH^- ve Cu(OH)_2 , (%6.5), $\text{Cu(OH)(CO}_3^-)$ (%6.3), CuHCO_3^- (%1.0) ve Cu^{+2} (%2.9) olduğunu belirtmektedir. Ancak doğal sulardaki bakır konsantrasyonunun %98 ‘den fazlasının organik maddeyle ve

inorganik kolloidal partiküllerle ilişkili olduğuna işaret etmektedir. Cu toksisitesi toplam Cu derişimine bağılı değıl, serbest Cu^{+2} derişimine bağılıdır. Bununla birlikte bazı yağda çözülebilen Cu bileşikleri iyonik Cu'dan çok daha toksiktir. Çünkü yağda çözünebilen bileşikler hücre içine doğrudan etki edebilir (Neff,2002). Cu'nun birikimi en fazla karaciğerde meydana gelmektedir. Alglerde Cu toksisitesinin etkileri, hücre geçirgenliğinin artması ile hücreden potasyum iyonlarının kaybı ve hücre hacminin değışimi, hücre bölünmesine zarar vermesi, mitokondriyal elektron taşınımı, solunum, ATP üretimi ve fotosentezin engellenmesi şeklinde olabilmektedir. Bunlarla birlikte yüksek derişimlerde Cu, kloroplast zarlarında geri dönüşümsüz hasarlara neden olur ve ölümle sonuçlanır (Kennish, 1998).

2.6.4. Demir (Fe)

Demir yeryüzünde en çok bulunan dördüncü element olup, yer kabuğunun yaklaşık %5'ini oluşturmaktadır. Yeryüzünde demir genellikle toprak ve kayalarda bulunmaktadır (Çakmakçı, 2006). Demir içeren toprak ve kayalar oksijenin çok az ya da hiç olmadığı ortamlarda su ile temas ettiğinde aşınma ve çözünme yoluyla su ortamına girmektedir. Demir su kaynaklarına doğal prosesler sonucu da ulaşmaktadır. Bu prosesler, sediment-su ara yüzeyinde oluşmaktadır. Mineraller ve sedimentlerin içerdiği demirin çözünmesi ve bölgesel erozyon da demir kaynakları arasında sayılabilir. Demir doğal sularda çözünmüş (Fe^{+2}), kolloidal ve katı bileşikleri (Fe^{+3}) halinde bulunmaktadır (Çakmakçı, 2006).

Demir insan organizmasında özellikle alyuvarların yapısında bulunan, hemoglobinin fonksiyonel bir parçası olması yönünden önemlidir. Bunun dışında demir, kasların miyoglobininde, sitokrom, peroksidaz ve katalaz sistemlerinde yer alan yaşamsal önemde bir metaldir. Demirin biyokimyasal reaksiyonlar yönünden özellikle solunum sisteminde büyük görevleri vardır. Hayvansal organizma alyuvarlarda yer alan demir içeriğinin büyük kısmını tekrar kullanabildiğinden, günlük demir gereksinimi oldukça küçüktür (Yılmaz, 2010). Bu çocuklar için 10-15 mg arasında değışir, büyüklerin demir gereksiniminde kadın, erkek, genç veya yaşlı oluşuna göre farklılık gösterir. Vücuttan dışkı, idrar ve terle atılan demir miktarı ise sadece 1 mg civarındadır. Fazlası karaciğer, kemik iliğı ve dalakta toplanır (Yılmaz, 2010).

2.6.5. Mangan (Mn)

Mangan elementi kaya, toprak, göl ve okyanus diplerine dağılmış olan birçok tuz ve mineral bileşiğinin yapısında bulunmaktadır. Doğada bulunan manganın büyük bir bölümü metamorfik ve tortul kayalardan, küçük bir bölümü volkanik kayalardan kaynaklanır. Mangan toprakta çözünmeyen mangan oksit formunda bulunmaktadır. Mangan diğer birçok element ve bileşiklerle farklı formlar oluşturabilir. Sularda manganın çözünmüş, koloidal ve partiküler formlarda bulunması büyük ölçüde ortamın pH'ına ve çözünmüş oksijen miktarına bağlı olarak değişmektedir. Nitekim mangan, asidik olmayan berrak ve temiz yeraltı sularında mangan bikarbonat, asidik yüzeysel sularda mangan sülfat, renk içeren doğal sularda ise koloidal organik mangan bileşikleri halinde bulunur (Özgün, 2007). Mangan bileşikleri atmosferik şartlarda okside olur, açığa çıkan Mn oksitler çöker ve Mn mineralleri şeklinde konsantre olur (Bakırcıoğlu, 2009). Yüzeyde Mn birikmesi çok komplekstir ve elektrot potansiyeli ve pH gibi çeşitli çevresel faktörlerle kontrol edilir. Oksidasyon basamağı -3 ve +7 arasında değişebilir. Su sistemleri için en önemli oksidasyon seviyeleri +2 (Mn^{+2}) ve +4 (Mn^{+4})'tür. Manganın en temel çözünebilir formu Mn^{+2} dir. Doğal sularda bulunan mangan hidroksit ($Mn(OH)_2$) ve mangan sülfür (MnS) bileşiklerinin çözünürlükleri oldukça yüksektir. Suda mangan hidroksit ($Mn(OH)_2$), mangan bikarbonat ($Mn(HCO_3)_2$), mangan sülfatlar ($MnSO_4$) gibi mangan bileşikleri de bulunmaktadır. Dolayısıyla mangan bileşikleri belli şartlarda su ile temas ettiklerinde manganın bir kısmı çözünerek suya karışır. Çözünmüş haldeki mangan inorganik veya organik maddelerle birleşerek kompleks iyonlar oluşturmaktadır. Mangan, bitkiler ve hayvanlar için esansiyel bir elementtir. Besinsel zararları insan sağlığı açısından tam olarak değerlendirilmemiştir (Özgün, 2007). Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) günlük ortalama psikolojik gerekliliğinin 3-5 mg olduğunu tahmin etmektedir. Çok fazla mangan külü ve tozunu solumak akciğerlerde tahrişe, parkinsona, uykusuzluğa, zihinsel karışıklığa, zayıflığa, spastik hareketlere, felce, boğaz kuruluğuna, öksürüğe, göğüs sıkışmasına, gribe, hafif sırt ağrılarına, kusmaya ve bitkinliğe neden olmaktadır.

2.6.6. Nikel (Ni)

Nikelin yer kabuğundaki miktarı 10-1000 mg/kg civarındadır. 1000 g toprakta 10 ile 50 mg arasında olan nikel miktarı ise kabul edilebilme sınırlarında sayılmaktadır. Nikel kirliliği başta endüstriyel faaliyetler olmak üzere, mineral ve organik gübreler, kimyasal ilaçlar, nikel katkılı dizel yakıtlar ve motor yağlarının egzozla yayılması, yerleşim yeri, endüstri, rafineri ve kanalizasyon atıklarından kaynaklanmaktadır (İsen, 2011). Nikelin organik formları, inorganik formlarından daha zararlıdır. Genellikle toprak ve sedimentteki demir ve mangan içeren parçacıklara bağlı olarak bulunur. Havada çok düşük miktarda bulunabilir, balık, bitki ve hayvanlarda pek bulunmaz. İnsan ve hayvanlar için esansiyel olan ve çok düşük miktarlarda olan nikelin yokluğunda, insanlarda kronik bronşit ve nefes darlığı problemleri bildirilmektedir. Bazı nikel bileşikleri kanserojen olarak kabul edilebilir. İnsanlara en fazla nikel hava, gıda ve sigara yoluyla bulaşır. Aşırı miktarda nikel ve bileşiklerinin olduğu endüstriyel faaliyetlerde çalışan işçilerde ortamdaki havayı solumalarına bağlı olarak akciğer ve sinüs kanserleri görülmüştür (Çalışkan, 2005).

2.6.7. Kurşun (Pb)

Kurşun doğada serüsit ($PbCO_3$), anglesit ($PbSO_4$), bournonit ($Pb_5Sb_4S_{11}$) ve galenit (PbS) mineralleri halinde bulunur. Pb, metabolizma için gerekli elementlerden değildir ve insanlar tarafından çevreye çok yoğun bir şekilde atılan metallerden biridir. İçten yanmalı motorlarda vuruntuyu önlemek için yakıtlarda katkı maddesi olarak kullanılan tetraetil kurşun yakıtın yakılması sonucunda, egzoz gazları ile birlikte çevreye atılmakta ve çeşitli taşınım yolları (atmosferden kuru ve yas çökme, sel ve nehir suları gibi) ile denizel ortama ulaşmaktadır. Bununla birlikte okyanuslara en fazla taşınım atmosfer yolu ile olmaktadır. Deniz suyunda yediden fazla inorganik Pb türü belirlenmiştir. Deniz suyunun normal pH ve tuzluluğunda karbonat ($PbCO_3$) ve kloritli ($PbCl_n$) bileşikler ve hidroksitli bileşikler ($Pb(OH)_n$) şeklinde bulunmaktadır (Neff, 2002). Pb'nin deniz suyundaki iki ana inorganik türü $PbCO_3$ (%83) ve $PbCl_2$ (%11) dir (Florence, 1980). Pb'nin deniz suyunda dağılımı insan aktivitelerinden büyük ölçüde etkilenmektedir. Pb derişimi açık denizlerde

0.001–0.014µg/L olarak belirlenmiştir (Kennish, 1998). Hg gibi Pb’de düşük çözünürlüğe sahip olduğundan deniz suyunda yüksek derişimlerde bulunmaz fakat organizmalardaki birikimleri yüksek seviyelere ulaşabilir (Dawes, 1998). Sucul ortamlardaki 500µg/L’lik Pb varlığının alglerin büyümesini engellediği gözlenmiştir (Egemen ve Sunlu, 1999). Pb kimyasal olarak halidler, hidroksitler, sülfatlar ve fosfatlar gibi az çözünürlüklü Pb tuzları haricinde IVA grubundaki metallere çok iki değerlikli alkali grubu metallerine benzer (Moore ve Ramamoorthy, 1984). Sularda çökeltme dengesi, inorganik ve organik ligandlarla oluşturduğu bileşiklerin bir kombinasyonudur. Pb’un organik ligandlardan çok, özellikle demir oksit içeren inorganik adsorbentlere karşı daha ilgili olduğundan pH 7’den fazla olan sularda Pb’un suda çözünmüş Fe_2O_3 inorganik kolloid fraksiyonuyla ilişkili olması muhtemeldir (Yılmaz, 2010). Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobinin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır (İsen, 2011). Özellikle çocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara yol açar. Çocukluk dönemindeki kronik maruz kalma, yetişkinlikte kalıcı obeziteye yol açabilir.

2.6.8. Çinko (Zn)

Çinko doğada genellikle zinkit (ZnO), vurtzit (ZnS), villemite ($Zn_2S.SiO_4$) ve Simitserit ($ZnCO_3$) mineralleri şeklinde bulunur. Kurşun mineralleri ile birlikte bulunan çinko minerallerinde Cu, Ag ve Cd bileşikler de yer alır. Hava, toprak, su ve bütün gıdalarda mevcut olup, mineral olarak bol bulunan elementtir. Demir ve diğer metallerin kaplama işlemlerinde, kuru hücre akülerde, alaşım imalatında, beyaz boya üretiminde, seramiklerde, kauçuk sanayinde, gübrelerde, bazı kozmetik ve sağlık alanında kullanılmaktadır. Kurşun gibi çinko da madenler ve işleme merkezlerinden yayılarak, atmosferik olaylarla uzun mesafelere taşınıp, depolanır. Sulu çözeltilerde Zn^{+2} halide iyonlarını sert asit metali olarak bağlar. pH > 8’de nispeten değişmez $Zn(OH)_2$ oluştururken, pH 7 ila 7,5 de hidroliz olmaktadır. pH 6,7’de Zn , Zn^{+2} olarak bulunur ve organik maddelerle bileşik oluşturması askıdaki kolloidlere adsorbe olmasını sağlar. Sucul ortamlarda çözünmüş inorganik Zn’nin;

Zn^{2+} (% 27), kloro kompleksleri (%47) ve $ZnCO_3$ (%17) arasında dağıldığı kabul edilmektedir (Florence vd, 1980).

Çinko canlılar için esansiyel bir metaldir ve toksikolojik açıdan, arsenik, kadmiyum, krom, bakır ve kurşundan daha az hasara sebep olduğu bildirilmektedir. Zn'nin en toksik formu, doğal sularda toplam Zn'nin sadece küçük bir kısmını oluşturan serbest iyon formudur. Sucul ortamında bulunan Zn bileşikleri $Zn(OH)_2$, $ZnCl^+$, $ZnCl_2$ ve $ZnCl^{-3}$ 'dir. Yaklaşık 300 kadar çeşitli tiplerdeki enzimlerin (dehidrogenaz, aldolaz, izomeraz DNA ve RNA polimeraz) aktiviteleri için gereksinim duyulur (Ağcasulu, 2007). Fakat fazla miktarlarda alındığı zaman canlılar üzerinde toksik etkilerinin olduğu bilinmektedir. Zn'nin toksisitesi diğer toksik elementlere (Hg, Cd, Pb) oranla daha düşüktür. Dolayısıyla toksik derişimleri oldukça yüksek seviyelerdedir. En çok birikim gösterdiği organlar, prostat, böbrek, kas ve karaciğerdir. Çinkonun yetersiz miktarda alımı, 200'den fazla enzimi olumsuz etkilediği gibi, yüksek düzeyleri de canlılarda çeşitli hasarlara sebep olmaktadır (Çalışkan, 2005).

2.7. Ağır Metal Analiz Metodları

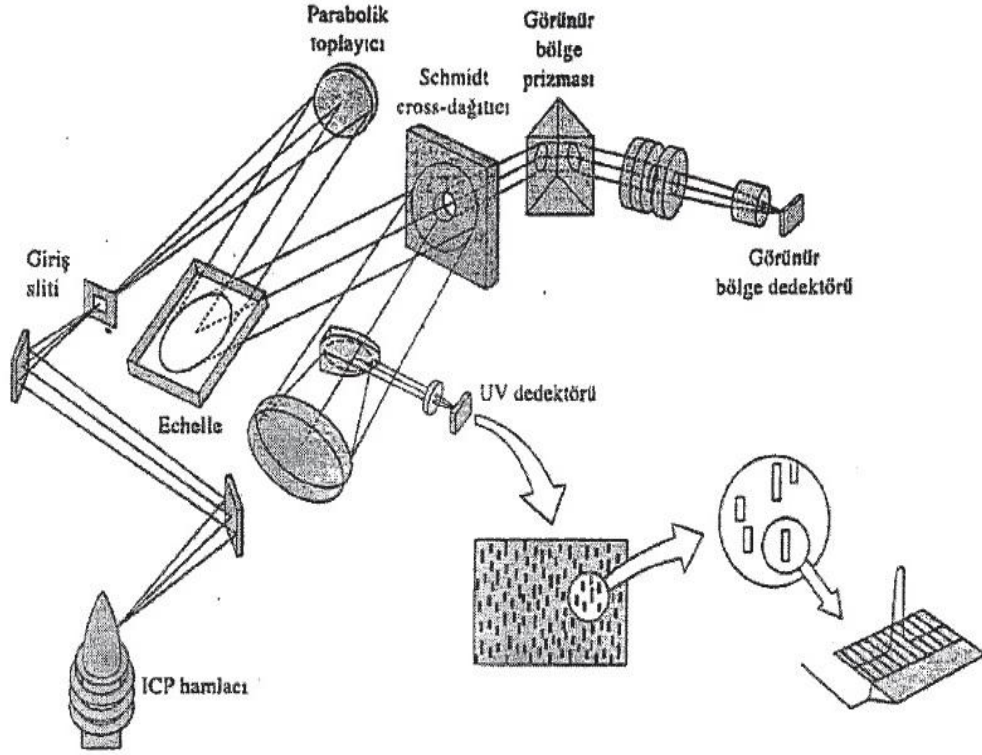
Günümüzde ağır metal analizlerinde kullanılan birçok yöntem vardır. Bu yöntemlerin en yaygın olarak kullanılanları;

- 1- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)
- 2- İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)
- 3- İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES)
- 4- İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS)
- 5- X-Ray Floresans Spektroskopisi (XRF)
- 6- Elektroanalitik Yöntemlerdir (Polarografi, Voltammetri).

2.7.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)

Atomların uyarılması için, indüksiyonla birleştirilmiş plazmanın kullanıldığı atomik emisyon spektroskopi tekniğidir. ICP-AES tekniği, yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi ve girişim etkilerinin azaltılması, numudeki elementlerin plazma içerisindeki

alikonma sürelerinin uzun olması, atomlaştırma ve uyarma işlemlerinin inert bir ortamda yapılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı diğer atomik emisyon tekniklerine nazaran daha üstündür. Bu yöntemle Cl, Br ve S gibi ametallerin termal bozunmaya karşı yüksek direnç gösteren B, P, W ve U elementlerinin analizi yapılabilmektedir.



Şekil 2.1. ICP-AES'in genel görünümü

2.7.2. İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı

İndüktif eşleşmiş plazma kaynağı argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. Toplam argon tüketim hızı 5-20 L/dakikadır. En geniş boru çapı genellikle 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 0,5-2 kW güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, indüksiyon bobini sarar. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir. Bu etkileşim kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur. Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvar silindirin termal iyonizasyonunu gerektirecek kadar

yüksektir. Bu izolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün duvarlarını soğutur (Skoog, 1997).

2.7.3. Numune verme

En içteki kuvars borudan 0.3-1.5 L/dakika'lık argon akışıyla numune taşınır. Numuneler argon akışı içine pnömatisleştirmeye, ultrasonik sisleştirmeye, elektrotermal buharlaştırma, hidrür oluşturma gibi yöntemlerden herhangi biriyle verilir. Bir ICP yöntemindeki en büyük gürültü kaynağı numune verme basamağından kaynaklanır. Burada numune bir argon akışıyla çapraz-akışlı sisleştirmeci içinde sisleştirilir ve oluşan çok küçük damlacıklar plazmaya taşınır (Şekil 2.2). Aerosollerde, ultrasonik bir sisleştirmeci vasıtasıyla sıvılardan da oluşturulmaktadır. Numune atomları, zamanla gözlenen noktaya ulaşır ve atomlar burada 4000-8000 K sıcaklık aralığında yaklaşık 2 ms kalırlar. Bu zaman ve sıcaklıklar, alev yöntemlerinde kullanılan (asetilen/nitröz oksit) en sıcak alevlerde görülenden yaklaşık 2-3 kat daha büyüktür. Bunun sonucunda daha iyi bir atomlaşma olur ve çok daha az kimyasal girişim sorunu ile karşılaşılır. İyonlaşma girişimi etkileri ise ya çok küçük veya hiç yoktur, çünkü argonun iyonlaşmasından gelen elektron derişimi, numune bileşenlerinin iyonlaşması sonucu oluşan elektron konsantrasyonuna göre çok büyüktür (Skoog, 1997).

2.7.5. Plazma kaynaklı spektrometreler

Günümüzde, mevcut cihazlar Çizelge 2.3'te verilen ideal özelliklerinin hepsine sahip olmasa da son yıllarda geliştirilen modern cihazlar tabloda belirtilen ideal özelliklerin çoğuna yaklaştırmaya başlamaktadır.

Çizelge 2.3. Emisyon spektrometrede aranan başlıca özellikler

1. Yüksek ayırma gücü (0,01 nm)
2. Hızlı sinyal elde edilmesi ve geri kazanım
3 Düşük kaçak ışık
4. Geniş dinamik aralık (> 10 ⁶)
5. Doğru ve kesin dalga boyu belirlenmesi ve seçimi
6. Kesin şiddet okumaları
7. Çevresel değişkenlere karşı yüksek kararlılık
8. Kolay zemin düzeltmeleri
9. Bilgisayar kontrollü işletim; çıktı, veri toplama, işleme, vb

Emisyon spektroskopide cihazlar üç temel tiptedir:

1-Sequential (ardışık) cihazlar: Çoğu zaman bir elementin çizgisinden başka bir elementin başka bir element çizgisine, uygun, yeterli S/N oranı elde edilmesi için yeterince kısa sürede (birkaç saniyede) geçecek şekilde programlanabilir. Birkaç elementin tayininde, ardışık cihazlarda uyarma süresi, diğer iki cihazınkine göre önemli ölçüde daha büyüktür. Bundan dolayı bu cihazlar daha basit olduğu halde, daha çok zaman ve numune gerektirir.

2- Eşzamanlı (simultane) çokkanallı cihazlar: Çok sayıda elementin (bazen 50 veya 60 kadar) emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda veya hemen hemen aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Rutin analizler için bu cihazlar çoğu zaman idealdir. Kesinliği ve tekrarlanabilirliği iyidir. Çokkanallı cihazlar daha pahalı ve genel olarak ardışık cihazlar kadar kullanışlı değildir.

3- Fourier dönüşümlü cihazlar: Bu cihazın üstünlükleri; geniş bir dalga boyu aralığı (170-1000 nm), hız, yüksek ayırıcılık, yüksek doğruluklu dalga boyu ölçümüdür. Fakat bu cihazlar oldukça pahalıdır ve rutin analitik uygulamalardan çok araştırma projelerinde büyük ölçüde kullanılmaktadır.

2.7.6. ICP kaynaklarının uygulamaları

ICP hem kalitatif hem de kantitatif elementel analizde yarar sağlayan karakteristik emisyon çizgileri yönünden zengindir. ICP ile iyi kantitatif veriler elde etmek mümkündür. Bunun nedeni plazmanın yüksek kararlılığı, düşük zemin ve uygun deneysel koşullarda çalıştırıldığında girişimlerin olmamasından ileri gelir.

Numune hazırlama: İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi daha çok suda veya organik çözücülerde çözülebilen numunelerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde kullanılır.

Tayin edilen elementler: Prensip olarak, bütün metalik elementler, ICP yöntemi ile tayin edilebilir. Bir vakum spektrometre fosfor, azot, kükürt ve karbon tayini için gereklidir, çünkü bu elementlerin emisyon çizgileri, atmosfer bileşenlerinin absorpsiyon yaptığı, 180 nm'nin altındaki dalga boylarına kadar uzanır. Genel olarak yaklaşık 60 elementin tayiniyle sınırlıdır.

Çizgi seçimi: 70'in üzerinde element için önemli çizgilerin uygun şiddeti bilgileri ile üç ondalığa kadar alınmış dalga boyu verileri, birçok basılmış çalışmalarda bulunabilir. Bu yüzden herhangi bir elementin tayini için en uygun bir çizgi kolayca tespit edilebilir. Dalga boyu seçimi, herhangi bir çizgi örtüşmesinin olup olmadığına ve numunedeki mevcut diğer elementlere bağlı olur.

Kalibrasyon eğrisi: ICP için kalibrasyon eğrisi, analit derişiminin fonksiyonu olarak, transduserin potansiyel veya akım çıkışının grafiğe alınmasıyla elde edilir. Derişim aralıkları, büyük olduğu zaman, Log-log grafikleri kullanılır. Geniş derişim aralığı kullanıldığında doğrusallıktan sapma görülür. Doğrusallıktan sapmanın ana sebebi, çıkış sinyalinin ortamdaki uyarılmamış atomlar tarafından yapılan self-absorpsiyon ile azalmasıdır. Self-absorpsiyon, sadece yüksek analit derişimde ortaya çıkar ve kalibrasyon eğrisinin yatay eksene doğru bükülmesine sebep olur. Doğrusallıktan sapmalar hatalı zemin düzeltmelerden ve dedektör sistemlerin doğrusal olmayan cevaplarından ileri gelir.

Gözlenebilme sınırı: ICP kaynaklarıyla elde edilen gözlenebilme sınırları, diğer atomik spektral işlemlerden elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin 10 ppb düzeyinde veya daha az düzeyde tayini yapılabilmektedir (Çizelge 2.4).

Çizelge 2.4. Farklı atomik spektral yöntem ile gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması
(Bakırcıoğlu, 2009)

Yöntem	Belirtilen derişimlerde tayin edilebilen elementlerin sayısı				
	< 1 ppb	1-10 ppb	11-100 ppb	10-500 ppb	>500 ppb
ICP	9	32	14	6	0
AES	4	12	19	6	19
AFS	4	14	16	4	6
FAAS	1	14	25	3	14

Girişimler: ICP'de karşılaşılan kimyasal girişimler ve matriks etkileri diğer atomlaştırıcılara göre önemli derecede düşüktür. Bununla beraber, düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon iyonlarının yeniden birleşmesinden kaynaklanan zemin emisyonu dikkatli düzeltme gerektirecek kadar büyüktür. Tek kanallı cihazlar için, bu düzeltme pikin her iki yanında yapılan ölçümlerden elde edilir. Birçok kanallı cihazlar, benzer düzeltmeye izin veren optik elemanlarla donatılmıştır. Çoğu elementin ICP spektrumu çok zengin çizgiler içerdiğinden, çizgi örtüşmelerinden kaynaklanan spektral girişim olasılığı çoktur (Skoog vd 1997).

2.12. Literatür Özetleri

Küçüksezgin ve Aydın (2012) tarafından Bakırçay ve Gediz Nehirleri'nde yapılan çalışmada, sedimentte ağır metal fraksiyonları ve bölgedeki dağılımları araştırılmıştır. Bu amaçla Gediz ve Bakırçay Nehirlerinden aldıkları sediment örneklerine ardışık ekstraksiyon prosedürü uygulayarak Fe, Pb, Zn, Ni, Cu, Mn, Cr metalleri fraksiyonlara ayırıp konsantrasyonlarını ölçmüşlerdir. Elde edilen sonuçlara göre Cr, Zn, Cu ve Ni ağır metallerinin en fazla mobil olmayan fraksiyonlarda olduğu, Pb'nin oldukça yüksek bir yüzdesinin kalıntı ve indirgenebilir fraksiyonlarda, Mn'nin en fazla kalıntı fraksiyon ve karbonat fraksiyonlarında, Fe'nin ise en yüksek konsantrasyonunun kalıntı fraksiyonda olduğu tespit edilmiştir. Hesaplanan risk değerlendirme kodlarına göre; Fe, Pb, Zn, Ni, Cu ve Cr'nin her iki nehirde de düşük ve orta derece risk kategorileri arasında olduğu, yalnızca Mn'nin Bakırçay'da yüksek risk, Gediz Nehri'nde ise orta derecede risk kategorisinde olduğu belirlenmiştir.

Zhang vd. (2012) tarafından Güney Çin'in yoğun balıkçılık faaliyetlerinin yapıldığı Hailing Körfezi'nden alınan sediment örneklerinde As, Cr, Cu, Ni, Pb, Cd ve Zn metallerinin kimyasal fraksiyonları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda As, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn konsantrasyonlarının büyük bir kısmını biyokullanılabilir olmayan kalıntı fraksiyonunun oluşturduğu, Cd'nin toplam miktarının büyük bir kısmını ise mobilitesi yüksek olan asitte çözünür ve indirgenebilir fraksiyon olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Cd'nin Körfez'de en yüksek ekolojik riski oluşturduğu ve Körfeze girişinin mutlak suretle engellenmesi gerektiği vurgulanmıştır. Ayrıca balıkçılık faaliyetleri sonucu Körfeze deşarj edilen suyun kontrol altına alınması gerektiği belirtilmiştir.

Gao ve Chen (2012) tarafından Çin'in Bohai Körfezi'nde yapılan çalışmada 42 farklı örnekleme noktasından alınan sediment örneklerinde Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn metallerinin toplam ve farklı fraksiyonlardaki konsantrasyonları ölçülerek körfezin kirlilik durumu ortaya konmuştur. Çalışma sonucunda elde edilen verilere göre; Cd haricinde diğer metallerin mobilitelerinin düşük olduğu ancak bazı kıyı noktalarında Zn'nin mobilitelerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca körfeze insan kaynaklı

aktiviteler sonucu birçok kirleticinin körfeze döküldüğünü ve burada zamanla ağır metal konsantrasyonlarının arttığı bildirilmiştir.

Bu konuyla ilgili yapılmış bir diğer çalışmada Seçkin vd. (2011) Seyhan Nehri'nden Ekim 2009 ve Haziran 2010 dönemlerinde aldıkları sediment örneklerinde Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Mn, Cr ağır metallerin fraksiyonları araştırılmış ve risk değerlendirme kodları hesaplanarak sucul ekosistem açısından risk değerlendirmesi yapmışlardır. Çalışmada, Mn ve Pb haricinde diğer ağır metallerin konsantrasyonları en yüksek kalıntı fraksiyonda, Cd ise analiz limitlerinin altında olarak tespit edilmiştir. Potansiyel mobilite sıralamaları Ekim 2009 'da $Pb > Mn > Zn > Cu > Ni > Cr$, Haziran 2010'da ise $Mn > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr$ olarak bulunmuştur. Ayrıca kalıntı fraksiyondan sonra en yüksek konsantrasyona sahip fraksiyonunun organik maddeye bağlı fraksiyon olduğu ve bunların birincil kaynaklarının antropojenik aktiviteler olduğu belirtilmiştir. Hesaplanan risk değerlendirme kodlarına göre Cd ve Cr'nin risk yok, Ni ve Cu'nun düşük risk, Pb ve Zn' nin orta derecede risk, Mn' nin ise yüksek risk kategorisinde olduğu tespit edilmiştir. Toplam metal konsantrasyonları göz önüne alınarak, sediment kalite kriterlerine (SQG) göre Seyhan Nehri'nin orta dereceli toksikolojik riske sahip nehir sınıfında olduğu belirtilmiştir.

Sundaray vd. (2011) tarafından Mahanadi Nehri'nde yaptıkları çalışmada, 31 örnekleme noktasından aldıkları sediment örneklerinde Tessier tarafından tanımlanan 5 basamaklı ekstraksiyon prosedürü kullanılarak Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Co, Ni, Pb ve Cd metallerinin kimyasal fraksiyonlarının konsantrasyonları tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak metallerin risk değerlendirme kodları (RAC) hesaplanarak metallerin ekolojik risk değerlendirmeleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda Cd metalinin ekolojik riskinin en yüksek olduğu ve sucul canlılar için tehdit oluşturabileceği belirtilmiştir.

Cheng ve Lu (2011) yaptıkları çalışmada Çin'de ötrofik göl sınıfında olan Tai, Nansi ve Baiyangdian göllerinden aldıkları sediment örneklerinde Tessier tarafından önerilen ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü kullanılarak Cu ve Zn metallerinin kimyasal fraksiyonları araştırmışlardır. Ayrıca su örneklerinde nutrient konsantrasyonlarını belirleyerek ötrofikasyon ile ağır metal fraksiyonları arasında bir ilişkinin var olup olmadığı incelenmiştir. Çalışma sonunda değişebilir fraksiyon

konsantrasyonlarının en fazla Tai Gölü'nde olduğu ve nutrientler ile ağır metal fraksiyonlarının konsantrasyonları arasında bir korelasyon olmadığı vurgulanmıştır.

Ikem ve Adisa (2011) tarafından Amerika'daki Hough Park Gölü'nde su kalitesi ve sedimentte Mn, Zn, Cr, Ni, Li, Cu, Pb, Cd ve Hg metallerinin fraksiyonları araştırılmıştır. Çalışma sonucunda değişebilir fraksiyonlarına bağlı olarak hesaplanan RAC değerlerine göre göl sisteminde yalnızca Mn'nin orta derecede risk oluşturduğu belirlenmiştir.

Nemati vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada Malezya bulunan Sungai Buloh Nehri ve Malacca Boğazı'ndan seçilen 7 örnekleme noktasından sediment örnekleri alınıp, V, Pb, Cd, Cr, Co, Ni, Cu ve Zn metallerinin fraksiyonları araştırılmıştır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre Sungai Buloh Nehri ve Malacca Boğazı'nda Co, Zn ve Pb'nin kirlenme faktörlerinin yüksek, Cr ve V ise düşük olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan RAC değerlerine göre ise 1 ve 2 no'lu istasyonlarda Co, Zn ve Cd, 1,3 ve 5 no'lu istasyonlarda Ni, 3 no'lu istasyonda Zn ve 3-7 no'lu istasyonlar arasında ise Cd'nin orta derecede risk oluşturduğu tespit edilmiştir.

Riano vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada Algeciras Körfezi'nden alınan sediment örneklerinde Zn, V, Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Cr, Co, Cd, Ba, As metallerinin toplam ve değişebilir fraksiyondaki metallerin konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Cd, Zn, Pb ve As metallerinin değişebilir fraksiyonlardaki konsantrasyonlarının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca farklı istatistiksel analiz metodları (Kümeleme ve Ana Bileşenler Analizi vd.) kullanılarak kirlilik düzeyleri farklı olan noktalar tanımlanmaya çalışılmıştır.

Brezilya'da Poxim Nehri'nde Passos vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd metallerinin kimyasal fraksiyonları incelenerek, metallerin kaynaklarını tespit etmeye çalışmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda Pb ve Zn metallerinin, değişebilir fraksiyondaki konsantrasyonları diğer metallere göre oldukça yüksek bulunmuş buna bağlı olarak bu iki metalin antropojenik kaynaklı olduğu, diğer metallerin kalıntı fraksiyonlarının konsantrasyonları oldukça yüksek bulunmuş ve bu metallerin doğal kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yaptıkları istatistiki çalışmaların bu bulguları desteklediği tespit edilmiştir.

Bazı deniz canlıları (midye, istiridye, bazı balık türleri vs) bünyelerinde oldukça fazla ağır metal biriktirebilirler. Bu özelliklerinden dolayı bulundukları bölgede ağır metal kirliliğinin izlenmesinde indikatör olarak kullanılabilmektedirler. Macoma balthica türü istiridyede Hendozko vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada M. balthica' nın yumuşak dokusunda Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Co ve Cd ağır metallerinin miktarları ile Baltık Denizi sedimentinde bu metallerin ekstrakte edilebilir, yani sediment yüzeyine zayıf etkileşimlerle bağlı olan metallerin miktarları arasındaki ilişkiyi incelenmişler ve dokudaki metallerin miktarlarını $Fe > Zn > Mn > Cu > Co > Ni > Cd$, sedimentte ekstrakte edilebilir metallerin miktarlarını ise $Fe > Mn > Zn > Ni > Cu > Co > Cd$ şeklinde tespit etmişlerdir. Elde edilen verilere göre yaptıkları istatistiki analizler sonucu dokudaki metal miktarları ile sedimentteki ekstrakte edilebilir metal miktarları arasında bir korelasyonun olduğunu tespit etmişlerdir. Buna bağlı olarak M. balthica 'nın Baltık Denizi'ndeki ağır metal kirliliğinin incelenmesi için seçici bir biyoindikatör olabileceğini belirtmişlerdir.

Kubanni Nehri'nde Uzairu vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada sediment örneklerinde Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Cd metallerinin kimyasal fraksiyonları incelenmiş ve nehirde kirlilik riski oluşturabilecek metalleri tespit etmişlerdir. Sedimentte kolaylıkla su ortamına geçebilen fraksiyonlar (iyon değişimi yapabilen, asitte çözünebilen, indirgenebilen fraksiyonlar) suyun kirlenmesi açısından yüksek potansiyel risk oluşturmaktadırlar. Bunun aksine mobilitesi daha az yani salınımı daha zor olan metallerin ancak pH ve fizikokimyasal parametrelerin değişen özelliklerine göre potansiyel risk oluşturabilecekleri belirtilmiştir. Elde edilen verilerden risk sıralaması; $Ni > Cu > Cd > Pb > Zn > Cr$ olarak bulunmuştur. Bu sıralamaya göre suyun kirlenmesi açısından en yüksek potansiyel riski Ni, en düşük riski ise Cr'nin oluşturduğu belirlenmiştir.

Liu vd. (2008) tarafından yapılan çalışmada Çin'deki Moshui Gölü'nde alınan sediment örneklerinde Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn metallerinin kimyasal fraksiyonları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda Zn'nin karbonat bağlı ve değişebilir fraksiyonların konsantrasyonlarının toplamı, toplam Zn konsantrasyonunun % 50'sinden daha fazlasını oluşturduğunu ve hesaplanan RAC değerine göre aşırı derecede yüksek risk oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Ni ve Cu'nun ise orta derecede risk, Cr ve Pb'nin ise düşük risk oluşturduğu belirlenmiştir.

Ayrıca yapılan bu çalışma ile kentleşme ve sanayileşme sonucu sedimentte ağır metal konsantrasyonlarının hızlı bir şekilde arttığı vurgulanmıştır.

Ağır metallerin reaksiyonları büyük ölçüde redoks koşullarından etkilenmektedirler. Kelderman ve Osman (2007) tarafından Hollanda'nın Delft Kanalı'nda yaptıkları çalışmada, sedimentte Cu, Pb, Zn ağır metallerinin fraksiyonları ile sedimentin redoks potansiyeli arasındaki ilişki araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarda Cu'nun en fazla sülfidlere ve organik maddeye bağlı olduğu, Zn'nin en fazla Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı olduğu, Pb'nin ise mobil fraksiyonlar (değişebilir, karbonat bağlı, Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyonlar) ile mobil olmayan fraksiyonlar (kalıntı ve yükseltgenebilir fraksiyonlar) arasında eşit dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Daha sonra anoksik özellikteki sedimentin redoks potansiyeli laboratuvar koşullarında bir ay boyunca düzenli olarak arttırılmış ve artan oksidasyon koşullarına bağlı olarak başta sülfidlere bağlı ağır metaller olmak üzere, ağır metallerin salınım gösterdiği (7-37 %), salınan ağır metallerin bir kısmının zayıf bağlarla (değişebilir ve karbonat bağlı) tekrar sedimente adsorbe olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyonların artması beklenirken azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni, deney koşullarında, humik asit ve diğer organik maddelerle ağır metaller arasında meydana gelen kompleksleşme reaksiyonları gibi yan reaksiyonların, Fe-Mn oksihidroksitlerle ağır metaller arasındaki çökeltme reaksiyonlarına engel oluşturabilmesidir.

Gölde ağır metal kirliliğinin araştırıldığı bir başka çalışmada Ying vd. (2007) tarafından Çin'in Dianchi Gölü'nde sedimentte yapmış oldukları çalışmada Zn, Cr, Cu, Cd, Pb ağır metallerinin toplam konsantrasyonları ve farklı fraksiyonlardaki konsantrasyonları ölçülmüş ve gölde potansiyel risk altında olan bölgeler belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ağır metallerin toplam konsantrasyonları arasında $Zn > Cu > Pb > Cr > Cd$ şeklinde ilişki bulunmuştur. Fraksiyonlarda ise, kalıntı fraksiyondaki Cr (88,6 %) yüzdesinin yüksek olduğu görülmüştür. Bu yüzden ölçülen Cr konsantrasyonunun kirlilikten değil, sedimentin doğal yapısından kaynakladığı belirtilmiştir. Ancak Cd (97,6 %) başta olmak üzere Zn, Cu, Pb metallerinin diğer fraksiyonlardaki konsantrasyonlarının (Asitte çözünabilir, yükseltgenebilir, indirgenebilir fraksiyon) yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Buna bağlı olarak bu metallerin Dianchi Gölü'nde kirliliğin göstergesi olduğunu

belirtmişlerdir. Ayrıca toplam metal konsantrasyonları ile organik madde ve indirgenebilir Fe arasında bulunan korelasyonlar sonucu ağır metal dağılımını etkileyen başlıca faktörün, organik maddeye bağlı fraksiyonlar ile indirgenebilir Fe e bağlı fraksiyonların olduğu vurgulanmıştır. Sonuç olarak istasyonlar arasında ağır metal kirliliği açısından, en yüksek potansiyel riske sahip olan bölgenin Caohai bölgesi olduğu belirtilmiştir.

Audry vd. (2005) tarafından Fransa'nın Lot Garonne Nehri'nde askıda katı maddede ağır metallerin kimyasal fraksiyonlarının konsantrasyonları tespit edilerek, ağır metallerin mobilitesi ve potansiyel biyokullanılabilir olup olmayacakları araştırılmıştır. Çalışma sonucunda sekiz farklı istasyonda yaptıkları çalışmada Cd, Zn, Pb, Cu nun asitte çözünabilir ve değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyon değerleri oldukça yüksek bulunmuştur (84–95%, 65–88%, 61–82% ve 55–80% sırasıyla). Bu yüzden bu metallerin metalik kirlenmeye neden olduğu ve bu akarsu sisteminde yüksek potansiyel risk oluşturduğu belirtilmiştir.

Riba vd. (2004) yaptıkları çalışmada Barselona Limanı'nda ağır metallerin mobilitelerini değerlendirmek amacıyla 6 farklı noktadan aldıkları sediment örneklerinde Zn, Cr, Cu, Ni, Pb ve Cd metallerinin fraksiyonlarını BCR ardışık kimyasal ekstraksiyon yöntemini kullanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlarda metallerin mobilitelerine göre yapılan sıralamanın $Cd > Zn > Pb > Cu > Ni > Cr$ şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca toplam metal konsantrasyonları göz önüne alınarak yapılan değerlendirmede, kentsel atıkların yoğun olarak deşarj edildiği noktanın en yüksek ağır metal konsantrasyonuna sahip olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

Bu çalışma, Kasım 2011, Ocak 2012 ve Nisan 2012 dönemlerinde Köyceğiz Gölü'nde belirlenen beş farklı istasyondan alınan sediment örnekleriyle gerçekleştirilmiştir.

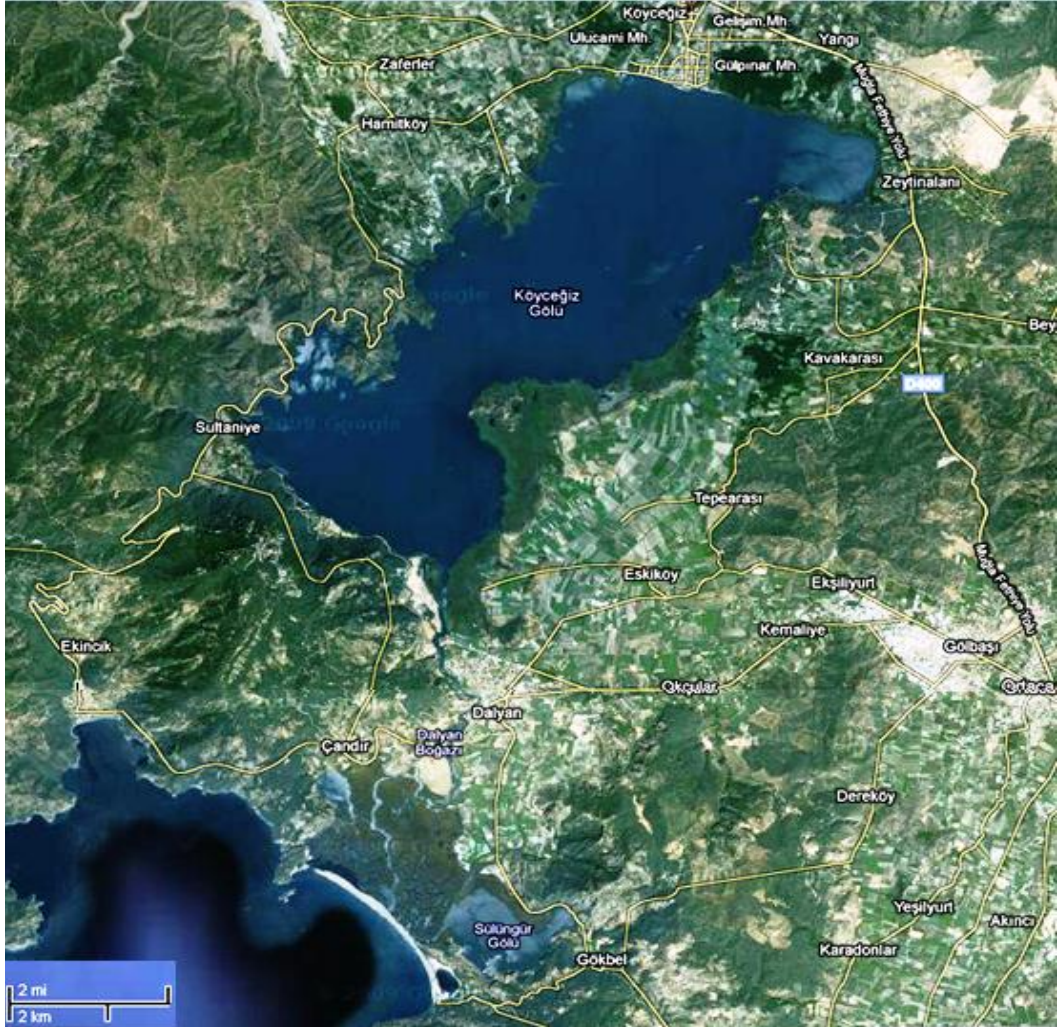
3.1. Çalışma Alanı

3.1.1. Konum ve genel özellikler

Köyceğiz Gölü, güneybatı Anadolu'da Muğla il sınırları içerisinde Köyceğiz ilçe merkezinin güneyinde yer almaktadır. Altta oksijence fakir, hidrojen sülfür kokulu ve üstte oksijence zengin iki farklı su tabakası barındıran, yaklaşık 14 km uzunluğunda doğal olarak gelişmiş menderesli Dalyan Kanalı üzerinden Akdenize bağlanmaktadır (Bayarı ve Kurttaş, 2000). Köyceğiz Gölü ile gölü denize bağlayan kanal ve bataklık alanların tümü Köyceğiz-Dalyan Lagün Sistemi olarak adlandırılmaktadır. Köyceğiz-Dalyan Lagün Sistemi sahip olduğu doğa güzellikleri, ekolojik önemi ve turistik özellikleri nedeniyle 1988 yılında Bakanlar Kurulu kararı ile Özel Çevre Koruma Bölgesi (ÖÇKB) ilan edilerek koruma altına alınmıştır (Anonim, 1988). Havzanın sınırlarını kuzeyde denize paralel uzanan yüksek dağlar, güneyde Akdeniz kıyıları, doğu ve batıda ise denize dik uzanan tepe ve sırtlar oluşturmaktadır. Bu sınır kuzeybatıdan Köyceğiz Gölü'ne boşalan Namnam Çayı'nın 2000 m aşan Gölge Dağlarına kadar uzanan drenaj alanı nedeniyle batı doğrultusunda Köyceğiz Gölü'nden 22 km uzaklığa, kuzey yönünden de 27 km uzaklığa kadar genişlemektedir. Gölge Dağları'nın güney yamaçlarından doğarak Köyceğiz Gölü'ne doğudan boşalan Yuvarlakçay'ın drenaj alanı üst doğu kesimin sınırlarını oluşturmaktadır (Türedi, 2006).

Limnolojik olarak Köyceğiz Gölü, yüzeyde tatlı, dipte tuzlu su olmak üzere birbirine karışmayan iki su tabakası barındırmasından dolayı meromiktik göl grubuna girmekte ve Türkiye'de bilimsel olarak tanımlanmış ilk meromiktik göldür. Yörede

doğal denge bozulmaksızın sürdürülebilir bir sosyo-ekonomik gelişimin sağlanması için bölgenin biyolojik, hidrolojik ve hidrojeolojik yapısı son yıllarda yürütülen farklı amaçlı çalışmalar ile ortaya konmaya çalışılmıştır (Bayarı ve Kurttaş, 2000).



Şekil 3.1. Köyceğiz Gölü haritası

3.1.2. İklim özellikleri

Köyceğiz-Dalyan Havzası genel olarak Akdeniz ikliminin etkisi altındadır. Hem havzayı etkileyen basınç sistemlerinin özellikleri, hem de kışın havzanın güney sınırını oluşturan Akdeniz suyunun ortalama sıcaklığının hava sıcaklığından 2-3°C daha yüksek olması, Havzada iklimi etkileyen başlıca faktörlerdir. Genel olarak kışın havzayı üç farklı basınç sistemi etkilemektedir. Bunlardan biri Sibirya Yüksek

Basıncıdır. Arktik karakter taşıyan Sibirya Yüksek Basıncı zaman zaman Akdeniz'e kadar inerek Ege ve Akdeniz Bölgesinde sıcaklık düşüşlerine ve yağışa, hatta kar yağışına neden olabilmektedir. Diğer bir sistem ise, Azor yüksek basıncının Akdeniz üzerinden doğuya doğru hareketi ile Ege ve Akdeniz bölgesini etkisi altına almasıdır. Bu sistemin zayıfladığı zamanlar ise havza çoğunlukla Cenova Körfezi, Kuzey Adriyatik ve Ege Denizi'nde oluşan oldukça ılık alçak basınç merkezlerinin etkisinde kalır ve bu sistemler havzaya yağış getirmektedirler. Yazın ise havza genel olarak Doğu Akdeniz Yüksek Basınç Sistemi'nin etkisi altında bulunur. Bu durum kara ve deniz meltemi gibi lokal sirkülasyonların kuvvetlenmesine neden olur. Yüksek basınç sistemi zayıflarken alçak basınç sisteminin kuvvetlenmesiyle Ege Denizi üzerindeki basınç gradyanı artar ve bu periyotta kuzey rüzgarları kuvvetlenir. Ege Bölgesinde daha hakim bir şekilde ortaya çıkan ve havzada da etkili bu patern Eteziyen rüzgarlar olarak bilinmektedir. Havzada yağış ve sıcaklık parametreleri kıyı ve iç kesimlerde yükseklik, bakı ve hava sistemlerinin izledikleri yörüngeler nedeniyle farklılıklar gösterebilir. Çevresi dağlarla çevrili havza, civarına nazaran daha karasal bir karakter gösterir; kışlar daha soğuk, yazlar ise daha sıcak geçer. Yağış Aralık-Şubat dönemi düzenli olarak her 2 günde bir ortalama 16 mm düşer.

Mart-Mayıs döneminde yağış hızla azalır ancak devam eder. Haziran-Ağustos döneminde ise yağış çok az görülmekte, yağış ancak ayda 1 veya 2 kez düşmekte, yüksekliği 7 mm düzeyinde seyretmekte ve günlük yağış olasılığı %10'un altına inmektedir. Eylül-Kasım dönemi ise yağış hızla artış gösterir. Buharlaşmanın yağışın minimum sıcaklığın maksimum olduğu Temmuz ayında en yüksek seviyesine ulaştığı (263 mm), buna karşın yağışın maksimum sıcaklığın minimum olduğu Aralık ayında en düşük değerde olduğu görülmektedir. Nem günlük sıcaklığın azalması ile artmaktadır. Nem parametresinin % 40 değerinin altına düşmediği ve % 90 seviyesine ulaşmadığını söylemek mümkündür (Türedi, 2006).

3.1.3. Toprak özellikleri

Bölgedeki toprakların büyük bir çoğunluğu başka yerlerden taşınmış olup, yerinde oluşmuş toprağa pek rastlanmamaktadır. Jeolojik erozyonla birlikte antropojenik kaynaklı erozyon birçok yerde yamaçlardaki toprağı sürükleyerek başka yerlere

taşımıştır. Bu erozyon farklı yerlerde tahribata neden olmuşsa da, yine de eski nehir terasları ve konilerin üzerinde oldukça normal topraklara rastlanmaktadır.

Bu topraklarda kireç bulunmamakla birlikte pH hiçbir zaman 7'nin çok altına düşmez. Kalkerce zengin olan konilerde yıkanan CaCO_3 toprağın alt kısımlarında çökebilmektedir. Birçok yerde sızan karbonatlı sularla çimentolaşmış çakıllara rastlanmaktadır. Üst toprak % 20 kadar CaCO_3 içerebilmektedir ve nehir sırt ardı toprakları da bu yapıdadır. Siyah renkli nehir havzası topraklarının üst kısmında % 1'den fazla CaCO_3 bulunmamaktadır. Bu durumun sebebi siyah toprakların oluşumu sırasında baskın olan bataklık şartlarıdır. Kötü drenaj koşullarının ova topraklarının morfolojisi üzerindeki etkisi büyüktür. Ovada mevcut olan toprakların birçoğunda yüksek yeraltı suyuna işaret eden renk lekelerine sıkça rastlanmaktadır. Yeni nehir sedimenti üzerinde meydana gelen toprakların kimyasal özellikleri oldukça değişiktir. Topraklar sıklıkla fosforca fakir veya çok fakir durumdadır. Bölge de tuzlu topraklar denize yakın yerlerde göze çarpmaktadır. Belli dönemlerde nehir ağızlarından içeriye doğru tuzlu su girişi söz konusudur, ancak tuzlu su bu kesimlerde hapsolmektedir (Türedi, 2006).

3.1.4. Hidrolojik özellikler

Namnam Çayı, su toplama havzası içindeki birçok küçük akarsu kolunun birleşmesinden oluşmuştur. 607 km²'lik havzası ile Köyceğiz Havzası'nın en geniş drenaj alanına sahip çayıdır. Çayın debisi, yaz döneminde Akdeniz ikliminin etkisi ve sulamada kullanılmak üzere çekilen su nedeniyle azalmaktadır. Çayın yatağı taşlıktır. Çay getirdiği alüvyonlarla Hamitköy ovasını oluşturmuştur. Bu çayın deltası, çayın getirdiği alüvyonlar nedeniyle birkaç kez yer değiştirmiştir (Kazancı, vd, 1992). Namnam Çayı'nın ana kolunun uzunluğu, yaklaşık 13 km'dir. Genişliği ise genellikle 25–30 m civarındadır. Taşkınların olmadığı normal akım şartlarında, en geniş yeri ise 40 m'ye yakındır. Uzuncabük civarından doğan Yuvarlak Çay, Köyceğiz Gölü'nün kuzeydoğu kesimine ulaşmaktadır. Yuvarlak Çay'ın uzunluğu 21 km, genişliği ise 8–14 m arasındadır. Yapılan basit su kütle dengesi hesapları sonucunda, Yuvarlakçay'ın yer altı suyu tarafından beslendiği anlaşılmıştır. Çayın

debisi, yaz döneminde sulamada kullanılmak üzere çekilen yüksek miktardaki su nedeniyle zaman zaman neredeyse kuruyacak kadar azalabilmektedir (Türedi, 2006).

3.1.5. Sosyo-ekonomik yapı ve nüfus

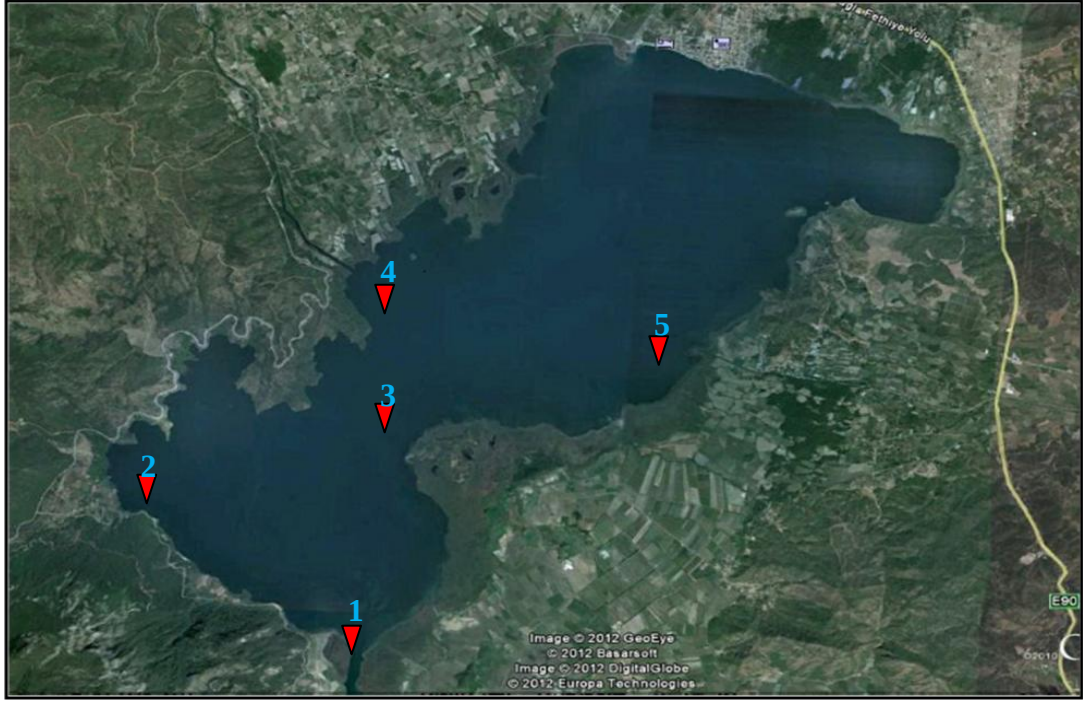
Köyceğiz ilçesinin nüfusu 2011 yılı verilerine göre 33.331 kişi olduğu şehir nüfusunun ise 8.907 kişi olduğu saptanmıştır. Köyceğiz-Dalyan bölgesinde, Köyceğiz halkı daha çok tarımla uğraşarak geçimini sağlamaktadır. Turizm henüz çok fazla gelişmemiştir. Dalyan'da turizm ise Köyceğiz'e göre daha fazla gelişme göstermiş ve bu bölgede yaşayan insanlar yaşam biçimlerini ve planlarını turizm faktörünü dikkate alarak gerçekleştirmektedirler. Dalyan bölgesinin hızlı bir biçimde turizm açısından gelişmesi bölge halkının ekonomik refah seviyesinin kısa zamanda artmasını sağlamıştır. Bu yüzden bölgedeki halk turizmi gereklilik olarak algılamakta, bilinçsizce gelişmesine göz yummaktadır. Halkın bu şekilde davranmasının en önemli nedeni turizmden kolay ve hızlı bir biçimde sağladıkları kazançlardır. Köyceğiz-Dalyan bölgesinde giderek artan turizmin yanında bölgede önemli ölçüde tarım yapılmaktadır. Özellikle Köyceğiz'de bölge halkı ekilebilir arazinin çokluğu nedeniyle tarımla uğraşmaktadır. Bundan başka ormancılık, balıkçılık ve hayvancılık diğer geçim kaynaklarıdır (Gülşahin, 2007). Turistlere yönelik, Köyceğiz'den göl ve kanallar izlenerek Dalyan'a yapılan tekne turları bölgede önemli gelir kaynaklarından ve turizm gelirlerinde gün geçtikçe artış görülmektedir. Kırsal yerleşmelerde temel geçim kaynağı tarım ve hayvancılıktır. Bölgede ekonominin tarıma dayalı olması nedeniyle kırsal nüfusun toplam nüfus içindeki payı kentsel nüfustan daha yüksektir (Gönenç, 2002). Nüfus verileri, ilçede dışarıya önemli ve net bir göç verilmediğini, kırsal alanlarda doygunluk noktasına hızla yaklaşıldığını, şehir faaliyetlerinin ise Dalyan'da Köyceğiz'den daha gelişmiş bir düzeyde olduğunu ortaya koymaktadır (Buhan, 1998).

3.2. İstasyonların Belirlenmesi ve Özellikleri

Çalışma alanı olarak belirlenen Köyceğiz Gölü'nde, göldeki deşarj noktalarına yakın ve kirliliği temsil edebilecek sediment yapısına sahip noktalardan beş farklı istasyon seçilmiştir. İstasyonların koordinatları Çizelge 3.1'de, uydu görüntüleri ise Şekil 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Çalışma alanında belirlenen istasyonların koordinatları

İstasyon No	İstasyon Adı	Koordinatlar
1	Kanal Girişi	36° 51' 53" K / 28° 38' 02" D
2	Sultaniye Kaplıcaları önü	36° 52' 32" K / 28° 36' 12" D
3	Göl Ortası	36° 54' 00" K / 28° 37' 51" D
4	Yuvarlakçay önü	36° 54' 47" K / 28° 41' 09" D
5	Namnam Çayı önü	36° 55' 16" K / 28° 37' 47" D



Şekil 3.2. Çalışma alanı ve istasyonların uydu görüntüsü

Örnek alma noktalarının özellikleri;

1 No'lu istasyon: Yaklaşık 14 km uzunluğunda ve 5-6 m derinliği sahip Köyceğiz Gölü'nü Akdeniz'e bağlayan bir kanal sistemi vardır. Kanaldaki suyun kimyasal kompozisyonu, karışan deniz suyu miktarına, gölden suya kanalın kenarında yer alan kükürtlü su kaynakları, tuzlu, tatlı ve yeraltı su kaynakları ile yerleşim merkezinden ve ekili tarım arazilerinden gelen sulardan etkilenmektedir.

2 No'lu istasyon: Köyceğiz Gölü'nün güneybatısında sıcak ve kükürtlü su kaynaklarının bulunduğu bir bölgedir. Buradaki termal su kaynakları ve kükürtlü çamur banyoları terapi amaçlı kullanılmaktadır. Bu özelliğinden dolayı turizm sezonunda turistler tarafından yoğun ilgi görmektedir.

3 No'lu istasyon: Her iki havzanın birbirine karıştığı noktadır. Sultaniye Havzasında 12 m' de bulunan H_2S 'li su tabakası, Köyceğiz Havzasında 12,5 m' de görülmektedir ve bu derinlik yaklaşık olarak iki havzanın ilişkide olduğu maksimum derinliktir.

4 No'lu istasyon: Üzerinde alabalık tesislerinin bulunduğu ve çevresinde yoğun tarımsal faaliyetlerin yapıldığı sürekli akarsulardan biridir. Taşıdığı kirlilik yükü bakımından gölü önemli derecede etkilemektedir.

5 No'lu istasyon: Namnam Çayı bölge halkı tarafından evsel gereksinimleri gidermede ve tarımsal sulamada kullanılmaktadır. Bu çayın suları yaz döneminde, Akdeniz ikliminin etkisi ve sulama nedeniyle azalmaktadır. Dolayısıyla yazın göle etkisi sınırlıdır.

3.3. Örneklerin Alınması

Sediment örnekleri belirlenen istasyonlardan Eckmann Kepçesiyle alındı ve 1L'lik plastik kaplara doldurularak laboratuvara getirildi. Bu yöntemle alınan örnekler sedimentin ilk 10 cm' lik kısmının kompozit karışımını temsil etmektedir.

3.4. Deneysel Çalışmalar ve Kullanılan Yöntemler

Alınan sediment örneklerinin fizikokimyasal ölçümleri ve ağır metalleri fraksiyonlara ayırma işlemi Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda yapıldı.

3.4.1. Sediment örneklerinin fizikokimyasal analizleri

3.4.1.1. pH, iletkenlik, redoks potansiyeli

Sediment-su oranı 1:3 (w/v) olacak şekilde bidestile saf su ile sediment çamur haline getirilerek pH, İletkenlik, redoks potansiyeli Hanna HI9828 Multiparameter model pH metre cihazı ile ölçüldü.

3.4.1.2. Karbonat tayini (% CaCO₃)

5 g sediment üzerine 50 mL 0.5 M HCl çözeltisi ilave edilerek çözelti 5 dakika ısıtıldı. Soğuduktan sonra sediment-asit karışımı filtre kullanılarak süzüldü ve çökeltideki asitlik tam olarak giderilinceye kadar 5-10 mL saf su ile yaklaşık dört kez yıkandıktan sonra süzüntüye fenolftalein ilave edilerek 0.25 M NaOH ile renk değişimine kadar titre edildi (Bech vd 2008).

3.4.1.3 Organik C tayini

0.4-0.5 g sediment örneği üzerine 10 mL 1N K₂Cr₂O₇ ilave edilerek karıştırıldı ve 20 mL der. H₂SO₄ ilave edildikten sonra, tekrar karıştırmaya devam edildi. Soğuması için 30 dakika beklendikten sonra, 200 mL destile su, 10 mL H₃PO₄ ve 3-4 damla (0.025M) Ferroin indikatörü ilave edilip, 0.5 N FeSO₄ ile titrasyon işlemi yapılarak tayin edildi (Walkley-Black Metodu).

3.4.1.4 Katyon değişim kapasitesi (KDK)

4 g sediment örneği santrifüj tüpüne aktarıldı ve üzerine 33 mL 1N sodyum asetat (NaCH₃COO) çözeltisi ilave edildikten sonra tüpün ağzı kapatılarak çalkalandı. Çalkalama işleminin ardından santrifüj işlemi yapıldı. Üstteki berrak sıvı döküldü ve bu işlem art arda iki kez daha uygulandı. Yıkama işlemi için 33 mL etil alkol ilave edilerek ağzı kapalı bir şekilde çalkalanıp ardından santrifüj yapıldı ve üstteki berrak sıvı döküldü. Bu işlem 3 defa daha uygulandı. Daha sonra sedimente 33 mL 1N amonyum asetat (NH₄CH₃COO) ilave edilerek çalkalandıktan sonra santrifüj işlemi yapıldı ve üstteki berrak sıvı 100 mL'lik balon jodede toplandı. Amonyum asetat ilavesi 2 kez daha uygulandı ve sıvılar balon jodede toplanarak amonyum asetat ile 100 mL'ye tamamlandı. Çözeltinin sodyum konsantrasyonu ICP-AES cihazında okunarak; meq= Na⁺(mg)/mol kütesixtesir değeri formülünden KDK hesaplandı (EPA Method 9081).

3.4.1.5 Organik madde tayini (%)

Sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içersine belli miktarda (3-5 g) sediment örneği alınarak ilk tartım yapıldı ve not edildi. Kül fırınında 550 °C 'de 4 saat yakma işleminden sonra desikatörde soğutuldu ve sabit tartıma getirilerek son tartım alınıp not edildi. İlk tartım ile son tartım arasındaki farktan % organik madde tayini yapıldı (APHA, 2005).

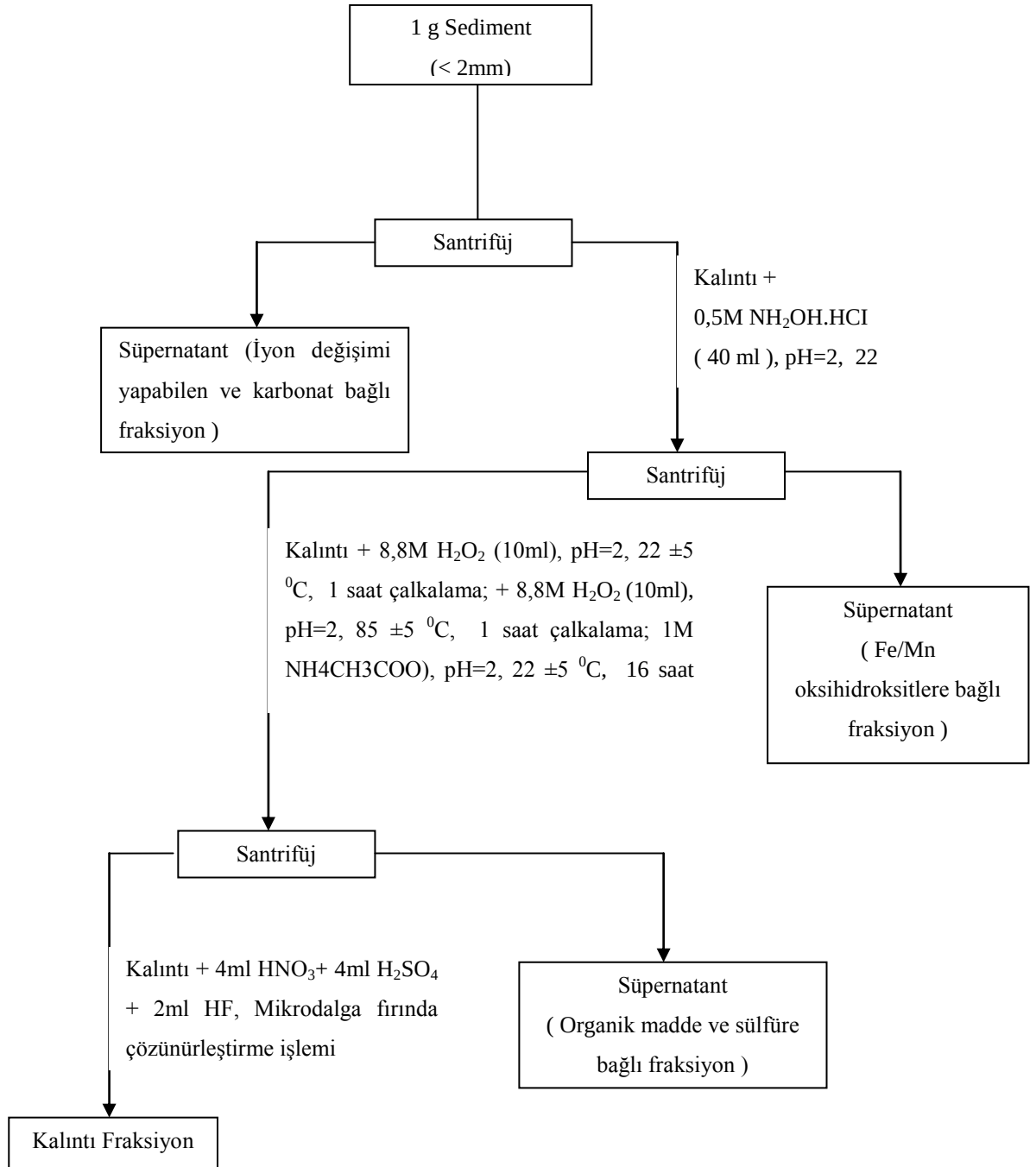
3.4.2. Elek analizi

Sediment örneklerinden 20 g alınıp, farklı elek çapına sahip eleklerden geçirilerek 10 dk sallayıcıda sallandı. Daha sonra farklı boyutlara göre ayrılan sediment örneklerinin yüzdesi hesaplanarak, sedimentin % kum, % silt ve % kil miktarları tespit edilmiştir.

3.4.3. Sediment örneklerinde ağır metallerin fraksiyonlara ayrılması ve analizleri

Ağır metal fraksiyonlarının ayrılmasında farklı ekstraksiyon prosedürleri bulunmasına rağmen en yaygın kullanılan prosedürler Tessier ve BCR prosedürleridir. BCR prosedürü, Avrupa Birliği Referans Komisyonu tarafından farklı ekstraksiyon yöntemlerinin birbirleriyle karşılaştırılabilir olmaması nedeniyle ve yöntemler arasında bir uyum sağlamak amacıyla toprak ve sediment örneklerinin fraksiyonlara ayrılması için önerilen bir yöntemdir ve son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır (İsen, 2011). BCR prosedürü, Tessier'in önerdiği psosedürden farklı olarak ağır metalleri; değişebilir ve asitte çözünür (karbonatlara bağlı), indirgenebilir (Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı), oksitlenebilir (organik maddelere ve sülfürlere bağlı) ve kalıntı (silikatlara bağlı) fraksiyonlar olarak dört basamakta değerlendirmektedir. Sediment örnekleri kurutulduktan sonra elekten geçirilerek <2mm boyutundaki sediment örneklerinden 1g alındı ve BCR ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü uygulanarak ağır metaller fraksiyonlarına ayrıldı. Daha sonra ağır metal ölçümleri Muğla Gıda Tarım ve Hayvancılık İl Müdürlüğü Zihni Derin

Yaprak Toprak Laboratuvarın Perkin Elmer Optima 2000 marka ICP-AES cihazı ile ağır metal analizleri yapıldı. Deneysel çalışma planı Şekil 3.3'te verilmektedir.



Şekil 3.3. BCR ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü

3.4.3.1. Değişebilir fraksiyon

1 g AKM numunesi santrifüj tüpüne aktarılır ve üzerine 40 mL 0,11M CH_3COOH çözeltisi ilave edildi. 16 saat oda sıcaklığında çalkalandı. Ekstraktant santrifüj yapılarak katı fazdan ayrıldı ve polietilen saklama kabına konarak (50mL) analize kadar buzdolabında saklandı. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım 20 mL saf su ile 15 dakika çalkalanarak yıkandı ve santrifüj edildikten sonra yıkama suyu atıldı. Ardından bir sonraki fraksiyon basamağına geçildi.

3.4.3.2. İndirgenebilir fraksiyon

40 mL taze olarak hazırlanan 0,5M $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ çözeltisi 1. basamaktan elde edilen santrifüj tüpündeki katı kısma ilave edildi. Yukarıdaki gibi 16 saat mekanik olarak çalkalandı ve ardından 15 dakika santrifüjlendi. Elde edilen çözelti polietilen saklama kabına konarak analize kadar buzdolabında saklandı. Santrifüj tüpünde kalan katı kısım yukarıda belirtildiği gibi yıkanarak bir sonraki basamak için hazır hale getirildi.

3.4.3.3. Oksitlenebilir fraksiyon

10 mL 8,8M H_2O_2 çözeltisi basamak 2'den elde edilen katı kısmın üzerine ilave edildi. Santrifüj tüpünün kapağı kapatılarak çözünürleştirme için 22°C 1 saat çalkalandı. Çözünürleştirme işlemine tüplerin kapakları açılarak 1 saat $85 \pm 2^\circ\text{C}$ de su banyosunda devam edildi. Sürenin sonunda santrifüj tüplerinin kapakları açılarak çözelti hacmi 3 mL'den az kalana kadar devam edildi. İşlem bittiğinde 8,8M H_2O_2 çözeltisinden ikinci bir 10 mL ilave edildi ve tüplerin kapakları kapatılarak tekrar $85 \pm 2^\circ\text{C}$ de 1 saat ısıtıldı. Daha sonra tüplerin kapakları açılarak çözelti hacmi 1 mL kalana kadar buharlaştırmaya devam edildi. Burada çökeltinin tamamen kurumamasına dikkat edildi. Soğutulduktan sonra santrifüj tüplerine 50 mL 1M $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ çözeltisi ilave edildi ve 16 saat $22 \pm 5^\circ\text{C}$ çalkalandı. Ekstraktant santrifüj yapılarak katı fazdan ayrıldı ve polietilen saklama kabına konarak (50mL) analize kadar buzdolabında saklandı. Kalan katı kısım yukarıda belirtildiği gibi yıkanarak bir sonraki aşama için hazır hale getirildi.

3.4.3.4 Kalıntı fraksiyon

En son ardışık ekstraksiyondan kalan numune üzerine 4ml HNO₃+ 4ml H₂SO₄ + 2ml HF oluşan asit karışımı ilave edildi ve mikrodalgada çözünürleştirilme işlemi yapıldı. Soğutma işleminden sonra çözelti süzüldü ve 50 mL'ye seyreltildikten sonra polietilen saklama kabına konarak (50mL) analize kadar buzdolabında saklandı.

3.4.4. İstatistiki analizler

Ölçümler sonucu elde edilen veriler, su kalitesi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan parametrik olmayan istatistiki analiz metotlarıyla test edildi. Ölçülen parametreler ve ağır metal konsantrasyonları arasında bir ilişkinin var olup olmadığı Spearman Rho korelasyon testi ile, veriler arasında aylara ve istasyonlara göre anlamlı bir farklılığın var olup olmadığı Kruskal-Wallis testi ile tespit edilmiştir. Analizler için SPSS 14 istatistik paket programı kullanılmıştır.

3.4.5. Sedimentin Yapı Analizleri

Sediment örneklerinin FTIR analizleri Thermo Scientific Nicolet IS10 marka FTIR cihazı ile, XRD analizleri Rigaku SmartLab marka XRD cihazı ile, SEM ve EDS analizleri JEOL JSM-7600F marka SEM cihazı ile yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. Sedimentin Fizikokimyasal Özellikleri

Sediment örneklerinde ölçülen bazı fizikokimyasal parametrelerin ölçüm değerleri Kasım, Ocak ve Nisan ayları için Çizelge 4.1, Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kasım ayına ait fizikokimyasal değerler

İstasyon No	pH	İletkenlik (mS/cm)	ORP (mV)	% CaCO ₃	% Organik C	% Organik Madde	KDK (meq/100g)
1	7,77	11,60	-174	24,20	20,75	36	45,4
2	8,21	7,01	-75,6	24,80	14,02	18,6	22,4
3	7,97	8,50	-42,3	24,50	17,1	28,2	23,5
4	8,30	0,98	-28,1	23,65	10,04	15,7	34,0
5	8,32	2,18	-37,1	14,88	4,77	16,1	18,3

Çizelge 4.2. Ocak ayına ait fizikokimyasal değerler

İstasyon No	pH	İletkenlik (mS/cm)	ORP (mV)	% CaCO ₃	% Organik C	% Organik Madde	KDK (meq/100g)
1	8,2	8,20	-73,7	24,88	8,26	13,3	40,2
2	8,0	6,44	-59,7	24,75	7,24	15,3	30,1
3	7,9	7,20	-32,4	24,75	18,7	23,5	29,3
4	8,0	0,86	-28,3	17,69	6,52	9,1	26,5
5	8,7	1,02	-12,1	16,10	4,93	8,9	19,7

Çizelge 4.3. Nisan ayına ait fizikokimyasal değerler

İstasyon No	pH	İletkenlik (mS/cm)	ORP (mV)	% CaCO ₃	% Organik C	% Organik Madde	KDK (meq/100g)
1	7,68	10,30	-41,2	24,48	14,34	10,39	31,2
2	7,82	9,98	-59,3	23,93	11,27	17,98	31,2
3	7,59	9,63	-40,5	24,38	20,04	21,60	23,7
4	7,54	1,21	-35,4	13,76	9,57	9,37	19,4
5	8,27	0,67	-4,5	9,15	9,07	9,11	16,8

4.2. Elek analizi

Elek analiz sonuçları çizelge 4.4' te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Elek analizi sonuçları

İstasyon No	% Kum	% Silt	% Kil
1	46,6	36,6	16,8
2	38,1	31,2	30,7
3	49	29,2	21,8
4	19,9	45	35,1
5	36,6	34,2	29,2

4.3. Ağır Metal Fraksiyonları

Sediment örneklerinde ardışık kimyasal ekstraksiyon yöntemi kullanılarak fraksiyonlara ayrılan metallerin Kasım, Ocak ve Nisan aylarına ait farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarları, tümeyakın toplam miktarları ve % Geri kazanım değerleri Çizelge 4.5 - 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,016	0,130	ALA	0,314	0,460	0,512	89,84
2	0,058	0,066	ALA	0,339	0,463	0,432	107,18
3	ALA	0,043	ALA	0,304	0,347	0,369	94,03
4	ALA	0,086	ALA	0,307	0,393	0,385	102,08
5	ALA	ALA	ALA	1,001	1,001	1,015	98,62

F1: Değişebilir fraksiyon
F2: İndirgenabilir fraksiyon
F3: Oksitlenebilir fraksiyon
F4: Artakalan fraksiyon

Σ : F1+F2+F3+F4
P: Tümeyakın Toplam
% Geri Kazanım=[(F1+F2+F3+F4)/P]*100
ALA: Analiz Limitleri Altında

Çizelge 4.6. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	ALA	66,020	29,250	95,270	89,641	106,28
2	ALA	0,93	32,810	59,023	92,763	94,550	98,11
3	ALA	6,379	90,020	61,548	157,947	154,660	102,13
4	ALA	8,139	43,110	70,423	121,672	130,332	93,36
5	1,784	33,249	63,820	194,423	293,276	285,690	102,66

Çizelge 4.7. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,206	ALA	7,155	4,603	11,964	12,321	97,10
2	0,141	ALA	6,780	7,753	14,674	15,989	91,78
3	0,423	0,015	14,400	5,463	20,301	22,411	90,58
4	0,219	3,596	9,685	10,325	23,825	21,789	109,34
5	1,005	5,200	4,722	13,475	24,402	25,113	97,17

Çizelge 4.8. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	867,2	2966,39	3571,3	7407,88	7502,15	98,74
2	42,9	1092,2	1065,89	6408,8	8609,78	8811,41	97,71
3	ALA	2299,7	5582,89	6821,3	14703,88	14202,31	103,53
4	20,0	459,7	643,89	6968,8	8092,41	8412,22	96,20
5	377,7	7448,2	58,64	6971,3	14855,78	15012,55	98,96

Çizelge 4.9. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	108,543	170,852	92,648	19,963	392,006	400,203	97,95
2	128,093	140,102	69,798	47,370	385,363	379,561	101,53
3	4,458	140,902	152,198	38,770	336,328	340,984	98,63
4	336,443	137,702	37,958	64,170	576,273	581,120	99,17
5	615,893	178,402	63,998	164,345	1022,638	1000,047	102,26

Çizelge 4.10. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni ‘nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	18,132	24,110	205,071	33,232	280,545	276,123	101,60
2	12,252	21,480	180,821	71,582	286,135	284,596	100,54
3	12,582	83,115	273,771	69,257	438,725	440,122	99,68
4	15,277	67,864	122,721	65,507	271,369	266,988	101,64
5	130,532	261,965	276,121	312,507	981,125	1045,410	93,85

Çizelge 4.11. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb’nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,533	0,561	1,665	3,409	6,168	6,542	94,28
2	1,224	ALA	0,955	1,809	3,988	4,369	91,28
3	0,527	2,717	2,310	3,014	8,568	8,102	105,75
4	0,567	5,187	0,222	0,746	6,722	6,023	111,61
5	0,283	1,921	ALA	0,105	2,309	2,414	95,65

Çizelge 4.12. Kasım ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	4,333	5,045	7,813	17,191	18,630	92,28
2	ALA	2,086	2,965	9,606	14,657	13,789	106,29
3	ALA	6,008	7,185	9,886	23,079	24,561	93,97
4	1,860	12,648	3,020	11,318	28,846	30,852	93,50
5	3,456	6,998	0,647	25,211	36,312	35,417	102,53

Çizelge 4.13. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,044	0,158	0,051	0,857	1,110	0,992	111,90
2	ALA	0,007	ALA	0,412	0,419	0,454	92,29
3	ALA	ALA	ALA	0,350	0,350	0,364	96,15
4	ALA	0,005	ALA	0,300	0,305	0,329	92,71
5	ALA	ALA	ALA	0,407	0,407	0,397	102,5

Çizelge 4.14. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	ALA	30,495	68,498	98,993	103,520	95,63
2	ALA	ALA	18,650	73,473	92,123	93,888	98,12
3	ALA	ALA	48,110	57,473	105,583	102,453	103,06
4	ALA	14,549	26,815	168,273	209,637	211,598	99,07
5	4,627	41,114	39,425	238,473	323,639	317,360	101,98

Çizelge 4.15. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,240	ALA	1,399	8,423	10,062	9,400	107,04
2	0,242	ALA	2,034	9,475	11,751	12,600	93,26
3	0,358	ALA	6,410	7,630	14,398	13,975	103,03
4	0,352	4,088	0,366	10,595	15,401	13,495	114,12
5	0,155	2,929	ALA	9,870	12,954	12,845	100,85

Çizelge 4.16. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	10,4	1,425	6361,3	6373,1	6492,1	98,17
2	ALA	1058,7	46,985	6976,3	8081,9	7975,2	101,34
3	ALA	1153,7	398,935	6618,8	8171,4	8395,7	97,33
4	177,450	2471,3	ALA	6978,8	9627,6	9801,6	101,81
5	0,285	6473,2	ALA	6973,8	13447,3	14423,1	93,23

Çizelge 4.17. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	166,743	201,652	63,198	66,845	498,438	513,102	97,14
2	109,993	133,552	55,198	59,520	358,263	355,879	100,67
3	54,793	118,102	118,298	43,670	334,863	330,852	101,21
4	189,543	97,352	5,713	135,320	427,928	433,653	98,68
5	245,743	226,202	2,271	181,295	655,511	667,418	98,22

Çizelge 4.18. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	12,222	8,734	56,871	124,132	201,959	210,856	95,78
2	14,892	18,459	109,371	106,432	249,154	240,213	103,72
3	38,217	26,390	160,021	900,157	1124,785	1093,214	102,89
4	31,832	131,315	46,376	203,157	412,680	421,450	97,92
5	141,282	370,715	20,226	615,515	1147,738	1150,333	99,77

Çizelge 4.19. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb 'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	1,063	0,343	0,193	3,542	5,141	5,018	102,45
2	0,523	ALA	ALA	2,102	2,625	2,395	109,60
3	1,223	0,762	0,127	2,957	5,069	4,799	105,63
4	0,937	1,376	ALA	1,651	3,964	3,811	104,01
5	1,114	ALA	ALA	ALA	1,114	1,024	108,79

Çizelge 4.20. Ocak ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	2,654	ALA	12,518	15,172	13,988	108,46
2	ALA	1,880	ALA	9,753	11,633	12,465	93,33
3	ALA	2,491	0,559	10,136	13,186	14,059	93,79
4	1,103	7,898	ALA	10,086	19,087	21,369	89,32
5	ALA	9,268	ALA	12,863	22,131	24,142	91,67

Çizelge 4.21. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cd 'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,610	0,690	ALA	0,193	1,493	1,398	106,80
2	0,530	0,248	ALA	0,711	1,489	1,507	98,81
3	0,456	0,367	ALA	0,655	1,478	1,406	105,12
4	0,259	0,028	0,037	0,830	1,154	1,179	97,88
5	ALA	ALA	0,196	0,896	1,092	1,166	93,65

Çizelge 4.22. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cr'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,207	0,432	6,155	50,386	57,180	55,022	103,92
2	0,116	0,395	6,510	82,236	89,257	96,342	92,65
3	0,141	2,626	12,615	77,036	92,418	93,311	99,04
4	0,445	3,282	9,155	93,136	106,018	102,147	103,79
5	1,211	11,276	11,520	117,336	141,343	146,455	96,51

Çizelge 4.23. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Cu'nun farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	0,090	ALA	0,445	5,230	5,765	6,023	95,72
2	0,038	ALA	1,029	12,505	13,572	14,101	96,25
3	0,011	0,543	2,624	11,460	14,638	13,401	109,23
4	0,319	1,551	0,412	12,815	15,094	15,878	95,06
5	0,253	3,109	0,226	13,265	16,853	17,433	96,67

Çizelge 4.24. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Fe'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	110,897	1,626	3227,570	3340,093	3395,102	98,38
2	ALA	305,347	33,521	5556,070	5894,938	6012,136	98,05
3	14,475	530,097	295,966	4991,070	5831,608	6040,021	96,55
4	58,800	1249,597	2,116	5116,070	6426,583	6398,874	100,45
5	28,190	1610,097	2,164	5326,070	6966,521	6722,006	103,64

Çizelge 4.25. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Mn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tümeyakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	93,150	94,750	14,425	73,900	276,225	291,102	94,89
2	58,900	84,300	34,130	64,450	241,780	242,355	99,76
3	36,910	68,000	54,400	56,400	215,710	200,520	107,58
4	63,850	53,800	2,885	123,650	244,185	251,632	97,04
5	85,900	64,150	1,838	119,450	271,338	282,412	96,08

Çizelge 4.26. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Ni'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	3,746	3,461	9,935	119,509	136,651	130,211	104,95
2	9,214	7,743	61,535	155,409	233,901	249,410	93,78
3	17,254	22,693	117,035	137,859	294,841	278,110	106,02
4	9,539	36,428	19,250	209,409	274,626	288,326	95,25
5	59,304	136,868	15,845	319,009	531,026	502,984	105,58

Çizelge 4.27. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Pb'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	19,100	20,634	ALA	ALA	39,734	43,987	90,33
2	27,880	8,944	2,875	7,085	46,784	42,140	111,02
3	17,120	15,194	2,181	5,370	39,865	42,520	93,76
4	18,165	7,624	ALA	8,585	34,374	37,023	92,84
5	8,415	3,855	ALA	6,580	18,850	20,620	91,42

Çizelge 4.28. Nisan ayında farklı istasyonlardan alınan sediment örneklerinde Zn'nin farklı fraksiyonlardaki miktarları, fraksiyonların toplam miktarı, tüme-yakın toplam miktarı ve % Geri Kazanım değeri.

İstasyon No	F1 (µg/g)	F2 (µg/g)	F3 (µg/g)	F4 (µg/g)	Σ (µg/g)	P (µg/g)	% Geri Kazanım
1	ALA	ALA	ALA	18,125	18,125	19,013	95,33
2	ALA	ALA	ALA	27,670	27,670	29,741	93,04
3	2,165	4,280	2,115	27,825	36,385	34,650	105,01
4	4,102	9,265	ALA	33,550	46,917	47,214	99,37
5	ALA	7,670	ALA	31,740	39,410	41,321	95,38

4.4. Ağır Metal Fraksiyonlarının Yüzde Dağılımı

Ağır metal fraksiyonlarının toplam içerisindeki yüzde dağılımları Çizelge 4.29 – 4.52 de verilmiştir.

Çizelge 4.29. Kasım ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	3,48	28,26	-	68,26
2	12,53	14,25	-	73,22
3	-	12,39	-	87,61
4	-	21,88	-	78,12
5	-	-	-	100

Çizelge 4.30. Kasım ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	-	69,30	30,70
2	-	1,00	35,37	63,63
3	-	4,04	56,99	38,97
4	-	6,69	35,43	57,88
5	0,61	11,34	21,76	66,29

Çizelge 4.31. Kasım ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	1,73	-	59,80	38,47
2	0,96	-	46,20	52,83
3	2,08	0,08	70,93	26,91
4	0,92	15,09	40,65	43,34
5	4,12	21,31	19,35	55,22

Çizelge 4.32. Kasım ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	11,73	40,04	48,23
2	0,49	12,69	12,38	74,44
3	-	15,64	37,97	46,39
4	0,25	5,68	7,96	86,11
5	2,54	50,14	0,39	46,93

Çizelge 4.33. Kasım ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	27,69	43,58	23,64	5,09
2	33,24	36,36	18,11	12,29
3	1,33	41,89	45,25	11,53
4	58,31	23,90	6,58	11,21
5	60,22	17,45	6,26	16,07

Çizelge 4.34. Kasım ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	6,46	8,59	73,10	11,85
2	4,28	7,51	63,19	25,02
3	2,87	18,94	62,40	15,79
4	5,63	25,01	45,22	24,14
5	13,31	26,70	28,14	31,85

Çizelge 4.35. Kasım ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	8,64	9,10	26,99	55,27
2	30,69	-	23,95	45,36
3	6,15	31,71	26,96	35,18
4	8,43	77,17	3,30	11,10
5	12,26	83,19	-	4,55

Çizelge 4.36. Kasım ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	25,21	29,35	45,44
2	-	14,23	20,23	65,54
3	-	26,03	31,13	42,84
4	6,44	43,85	10,47	39,24
5	9,52	19,27	1,78	69,43

Çizelge 4.37. Ocak ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	3,96	14,23	4,60	77,21
2	-	1,67	-	98,33
3	-	-	-	100
4	-	1,64	-	98,36
5	-	-	-	100

Çizelge 4.38. Ocak ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	-	30,81	69,19
2	-	-	20,24	79,76
3	-	-	45,57	54,43
4	-	6,94	12,79	80,27
5	1,43	12,70	12,18	73,69

Çizelge 4.39. Ocak ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	2,39	-	13,90	83,71
2	2,06	-	17,31	80,63
3	2,49	-	44,52	52,99
4	2,29	26,54	2,38	68,79
5	1,20	22,61	-	76,19

Çizelge 4.40. Ocak ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	0,17	0,03	99,80
2	-	13,10	0,58	86,32
3	-	14,12	4,88	81,00
4	1,84	25,67	-	72,49
5	-	48,14	-	51,86

Çizelge 4.41. Ocak ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	33,45	40,46	12,68	13,41
2	30,70	37,28	15,41	16,61
3	16,36	35,27	35,33	13,04
4	44,29	22,75	1,34	31,62
5	37,49	34,51	0,35	27,65

Çizelge 4.42. Ocak ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	6,05	4,33	28,16	61,46
2	5,98	7,41	43,90	42,71
3	3,40	2,35	14,23	80,02
4	7,71	31,82	11,24	49,23
5	12,31	32,30	1,76	53,63

Çizelge 4.43. Ocak ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	20,68	6,67	3,75	68,90
2	19,92	-	-	80,08
3	24,13	15,03	2,51	58,33
4	23,64	34,71	-	41,65
5	100	-	-	-

Çizelge 4.44. Ocak ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	17,49	-	82,51
2	-	16,16	-	83,84
3	-	18,89	4,24	76,87
4	5,78	41,38	-	52,84
5	-	41,88	-	58,12

Çizelge 4.45. Nisan ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	40,86	46,22	-	12,92
2	35,59	16,66	-	47,75
3	30,85	24,83	-	44,32
4	22,44	2,43	3,21	71,92
5	-	-	17,95	82,05

Çizelge 4.46. Nisan ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	1,56	-	7,72	90,72
2	0,28	-	7,58	92,14
3	0,08	3,71	17,93	78,28
4	2,11	10,28	2,72	84,90
5	1,51	18,44	1,34	78,71

Çizelge 4.47. Nisan ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	0,36	0,76	10,76	88,12
2	0,14	0,44	7,29	92,13
3	0,15	2,84	13,65	83,36
4	0,41	3,10	8,64	87,84
5	0,86	7,98	8,15	83,01

Çizelge 4.48. Nisan ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	3,32	0,05	96,63
2	-	5,18	0,57	94,25
3	0,25	9,09	5,07	85,59
4	0,91	19,44	0,04	79,61
5	0,40	23,11	0,03	76,46

Çizelge 4.49. Nisan ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	33,72	34,30	5,22	26,76
2	24,36	34,87	14,12	26,65
3	17,11	31,52	25,22	26,15
4	26,15	22,03	1,18	50,64
5	31,66	23,64	0,68	44,02

Çizelge 4.50. Nisan ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	2,74	2,53	7,27	87,46
2	3,94	3,31	26,31	66,44
3	5,85	7,70	39,69	46,76
4	3,47	13,26	7,01	76,26
5	11,17	25,77	2,98	60,08

Çizelge 4.51. Nisan ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	48,07	51,93	-	-
2	59,59	19,12	6,14	15,15
3	42,94	38,11	5,47	13,48
4	52,84	22,18	-	24,98
5	44,64	20,45	-	34,91

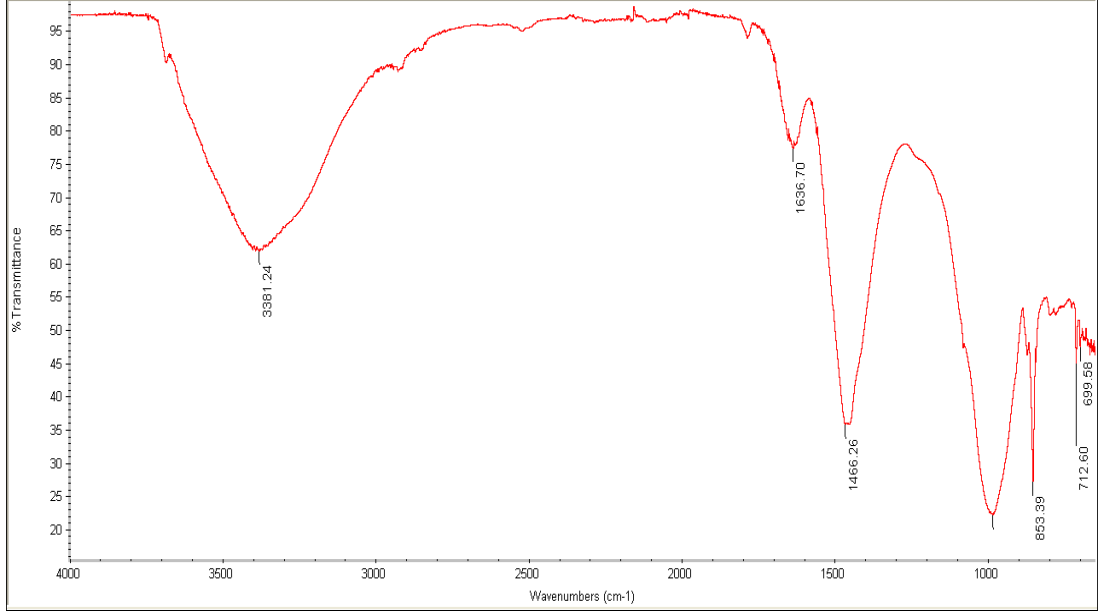
Çizelge 4.52. Nisan ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

İstasyon No	% F1	% F2	% F3	% F4
1	-	-	-	100
2	-	-	-	100
3	5,95	11,76	0,81	76,48
4	8,74	19,75	-	71,51
5	-	19,46	-	80,54

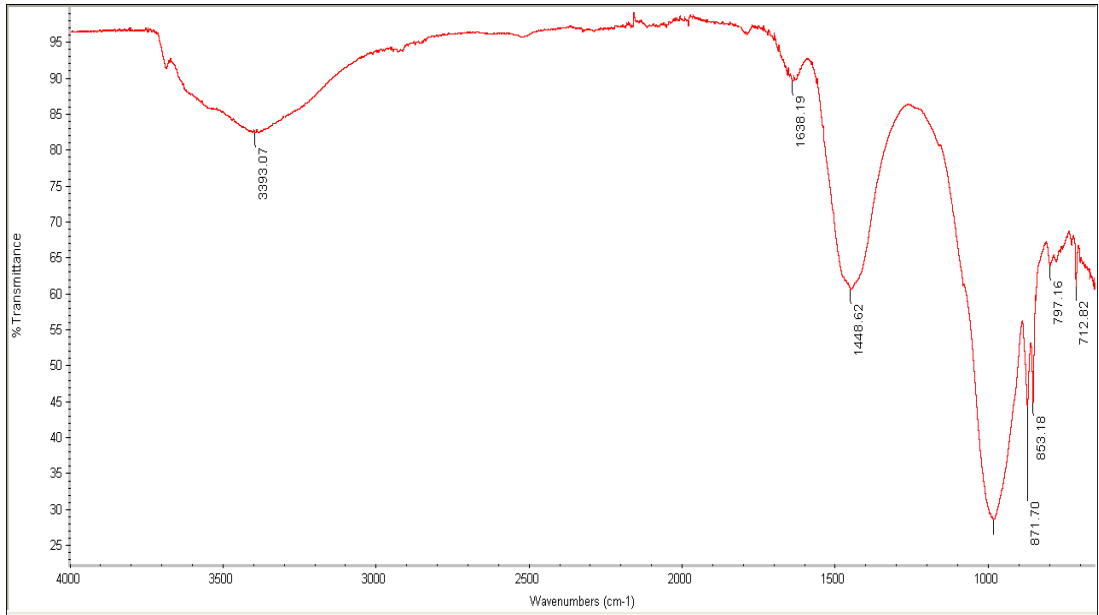
4.5. Sedimentin Yapı Analizleri

4.5.1. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi) analizi

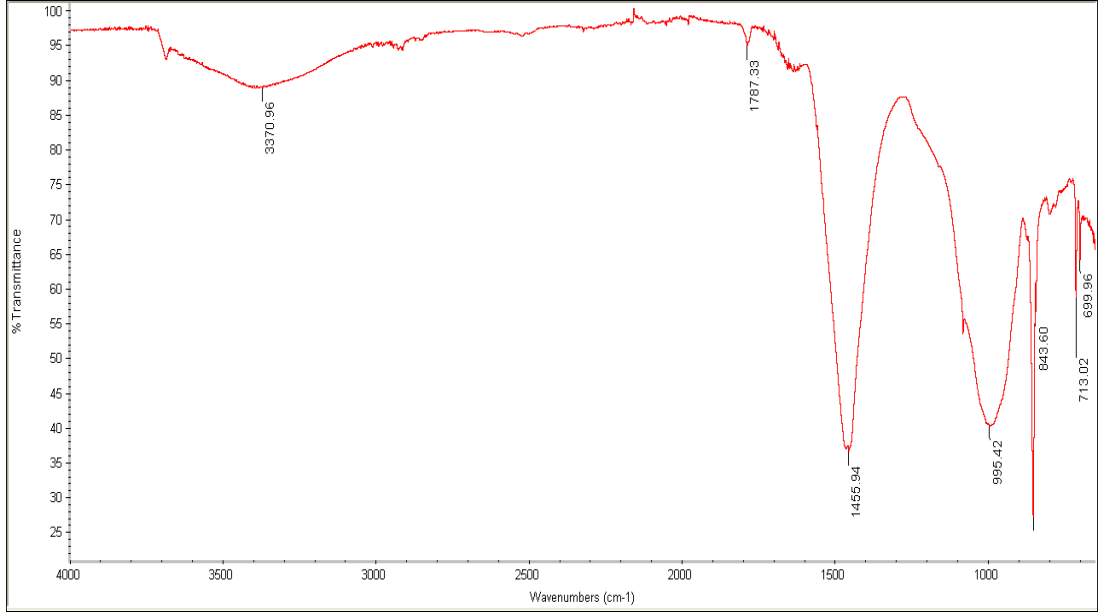
Sediment örneklerine ait FTIR spektrumları Şekil 4.1. – Şekil 4.5. de verilmektedir.



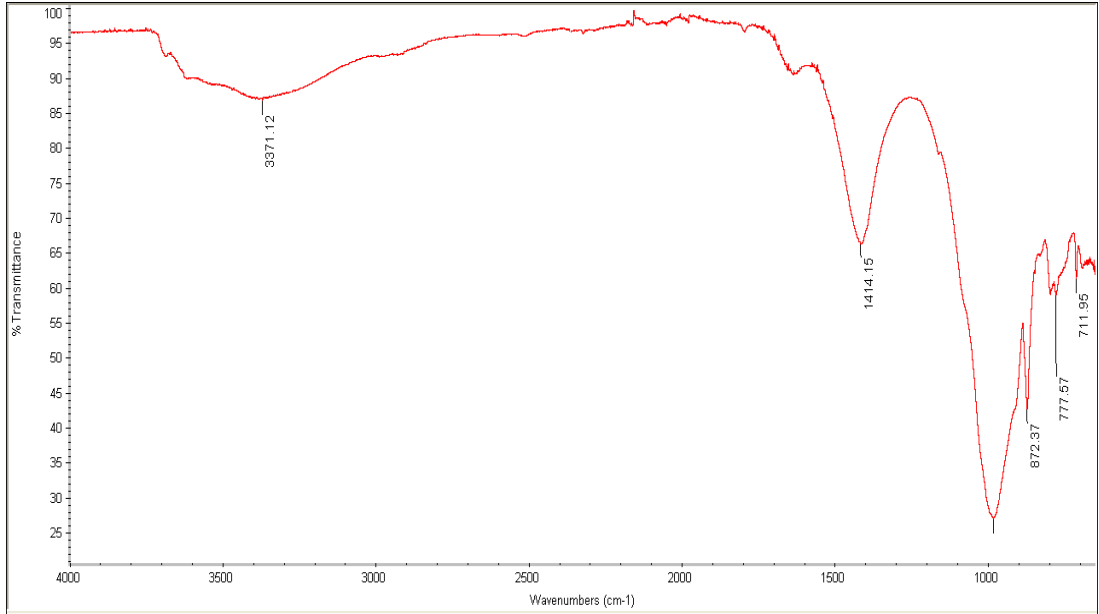
Şekil 4.1. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu



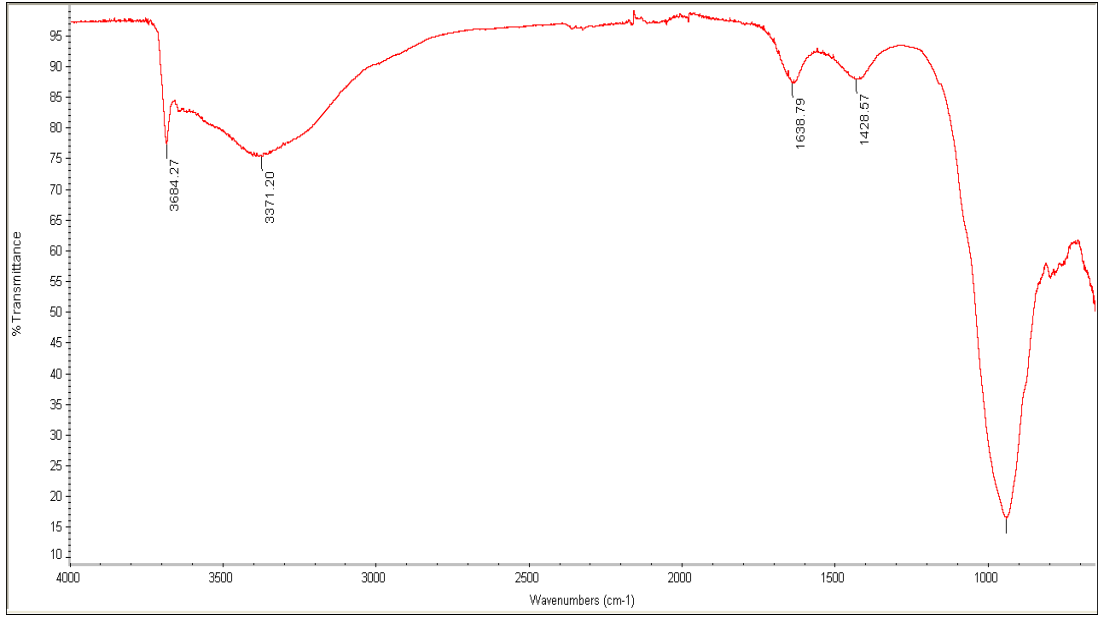
Şekil 4.2. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu



Şekil 4.3. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu



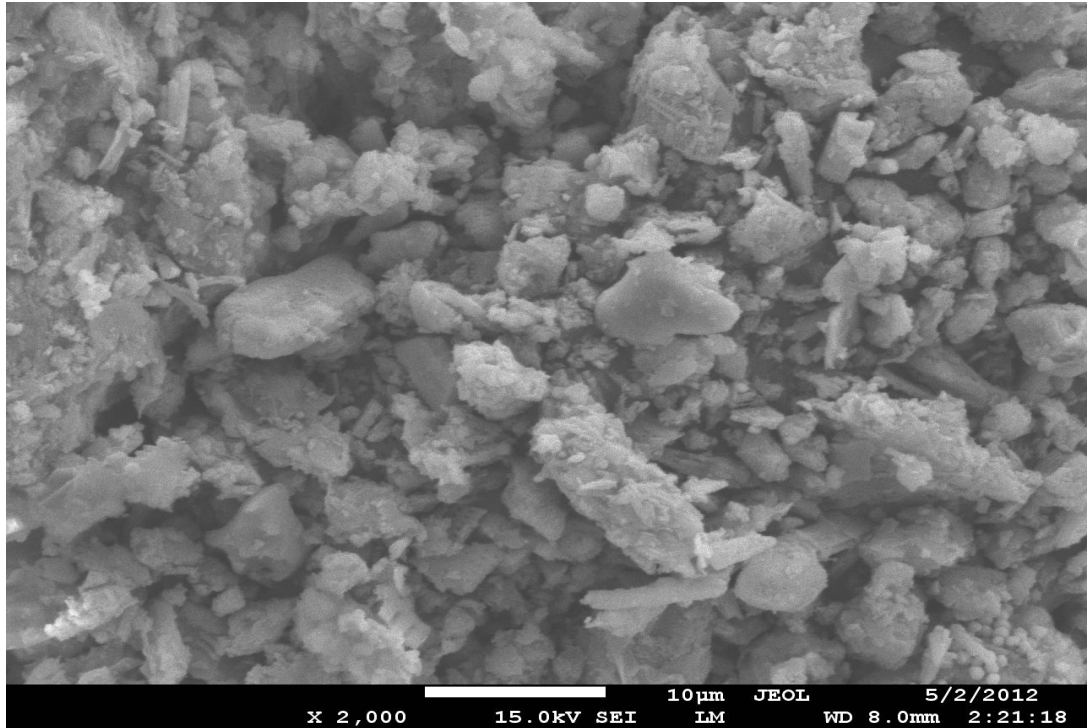
Şekil 4.4. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu



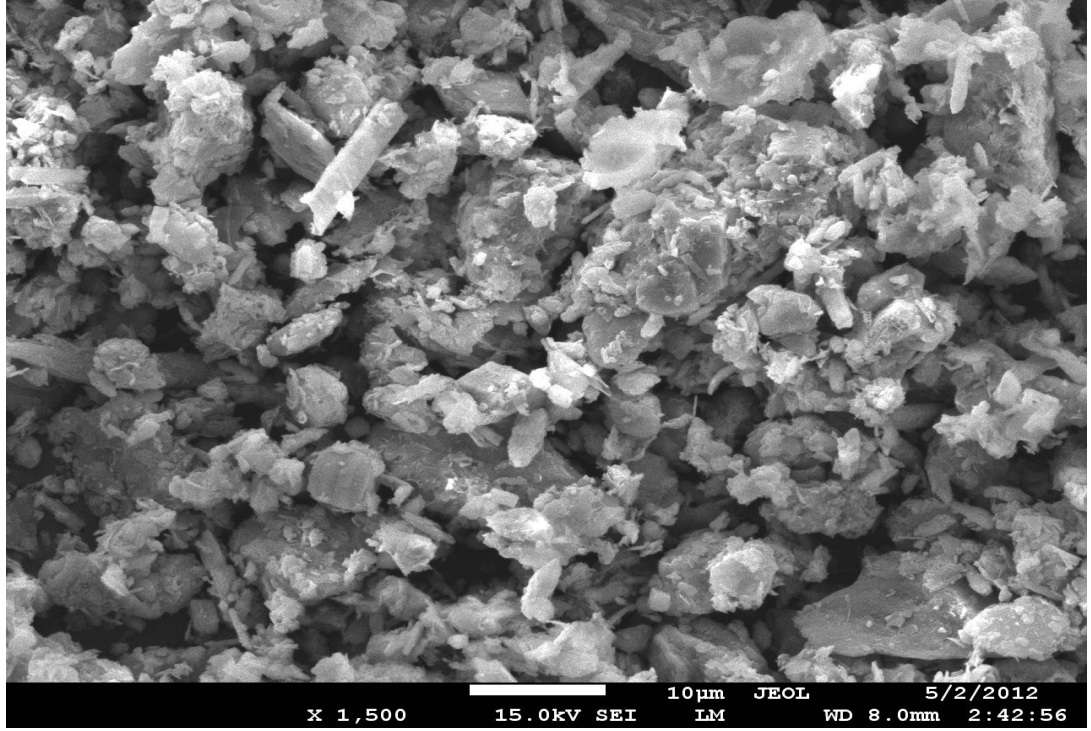
Şekil 4.5. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait FTIR spektrumu

4.5.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

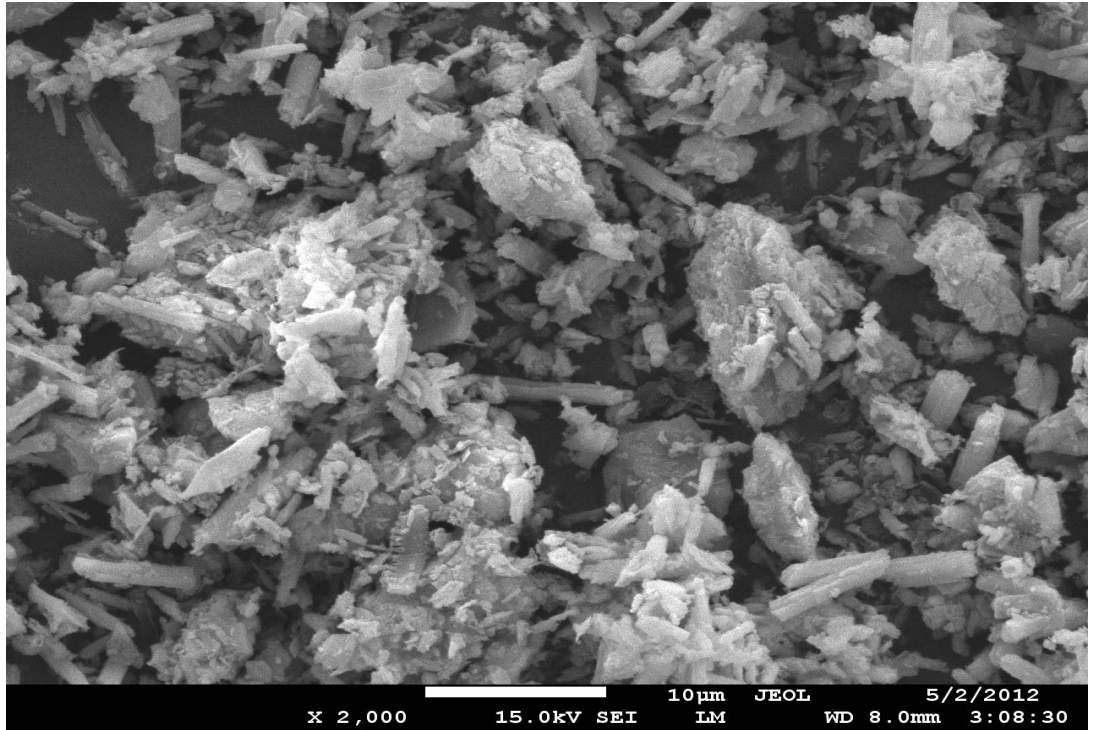
Elde edilen SEM görüntüleri Şekil 4.6 – Şekil 4.10 'da verilmektedir.



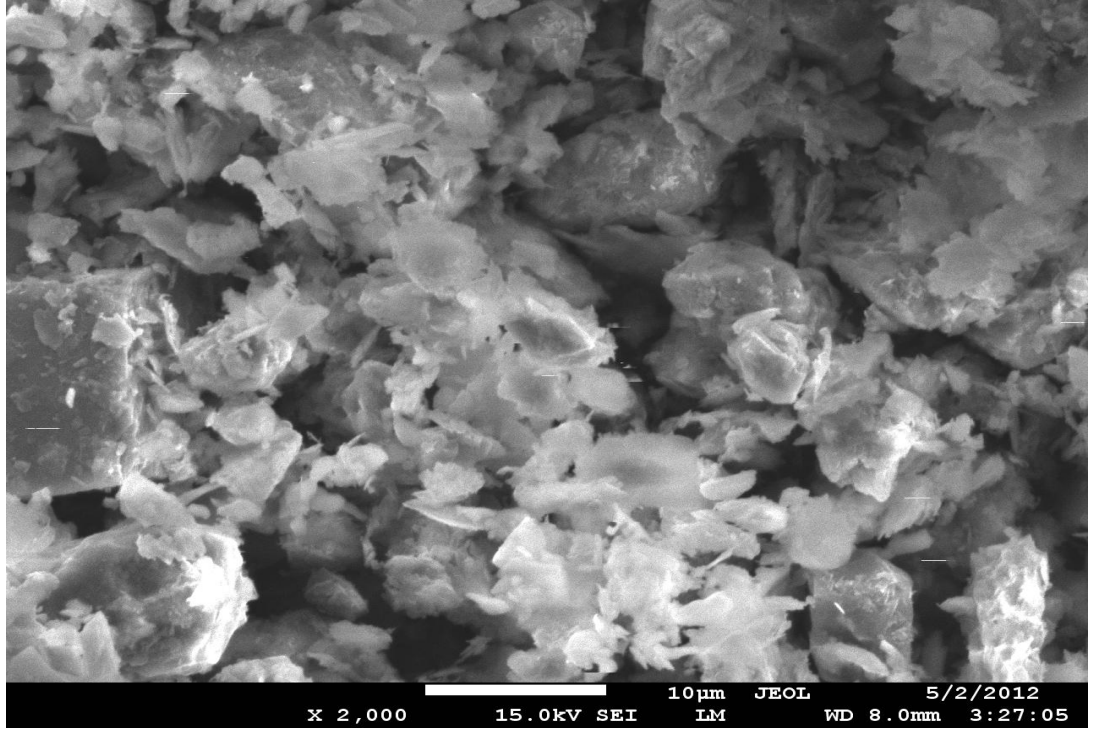
Şekil 4.6. 1 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü



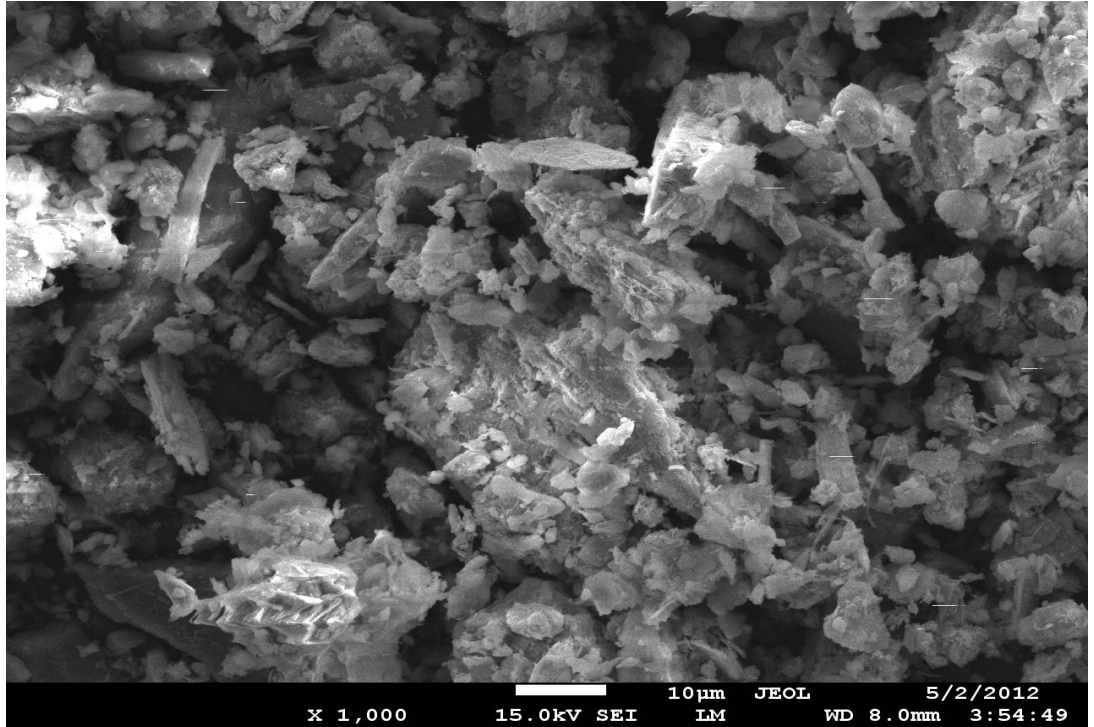
Şekil 4.7. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü



Şekil 4.8. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü



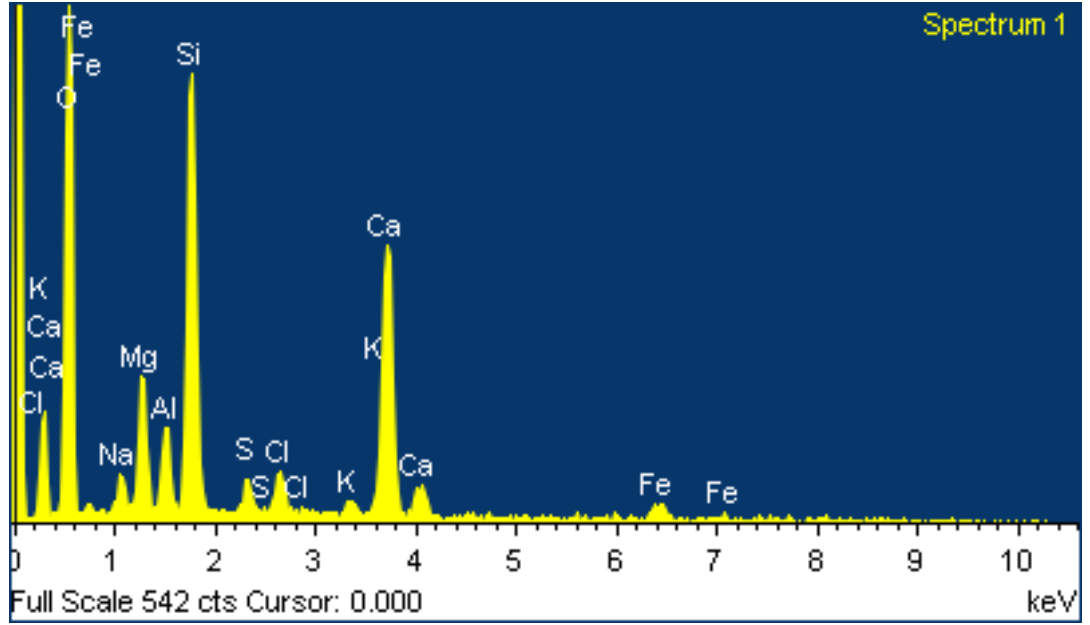
Şekil 4.9. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü



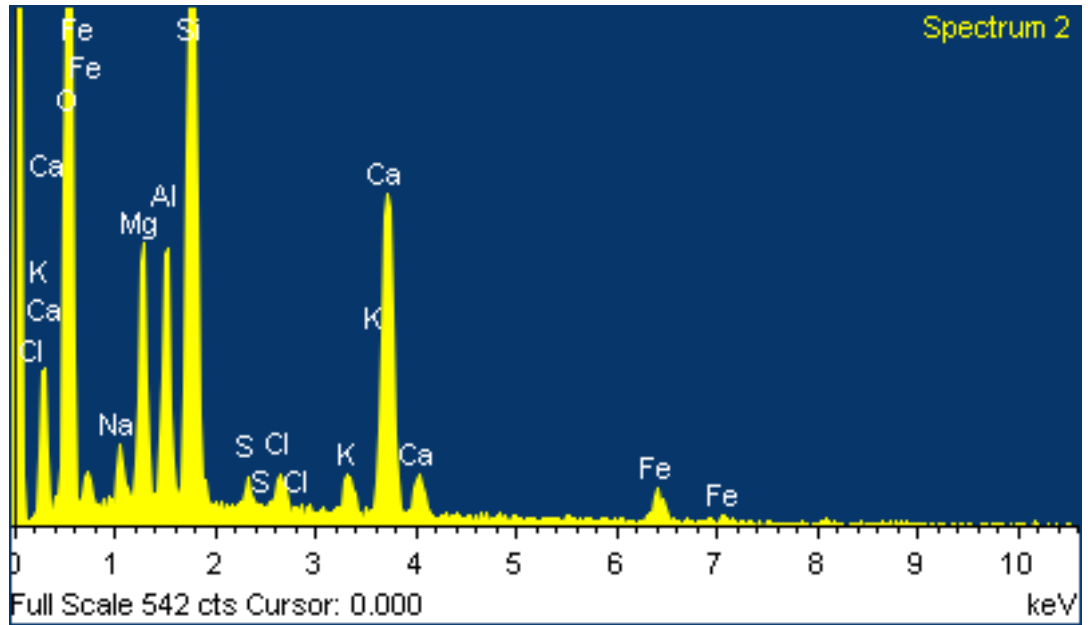
Şekil 4.10. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait SEM görüntüsü

4.5.3. EDS (Enerji dağılım spektroskopisi) analizi

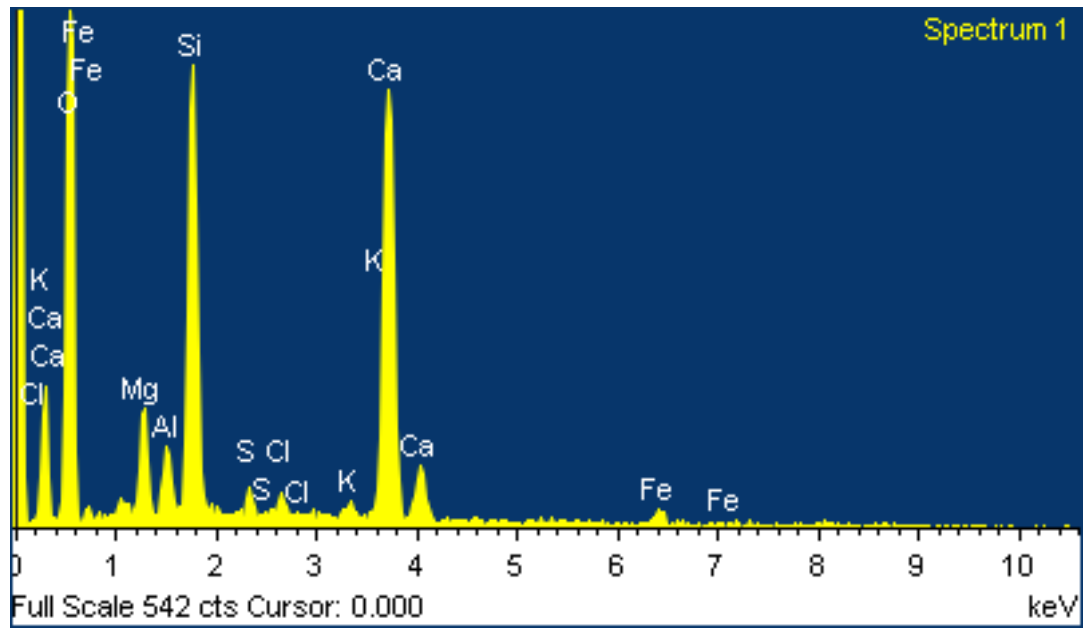
Elde edilen EDS spektrumları Şekil 4.11 – Şekil 4.15 ‘de verilmektedir.



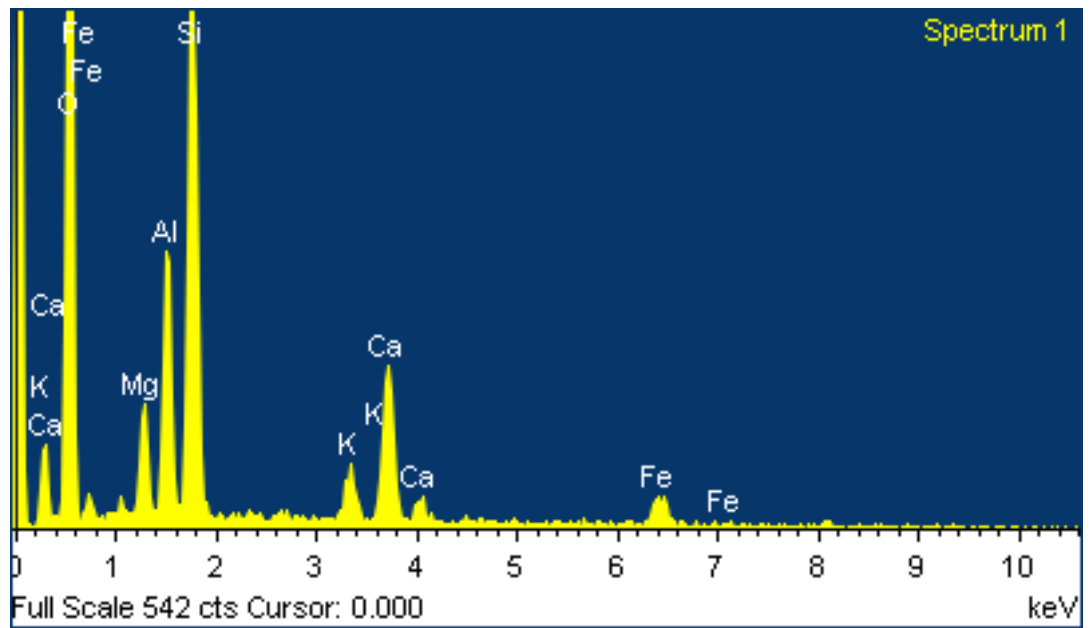
Şekil 4.11. 1 no’lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu



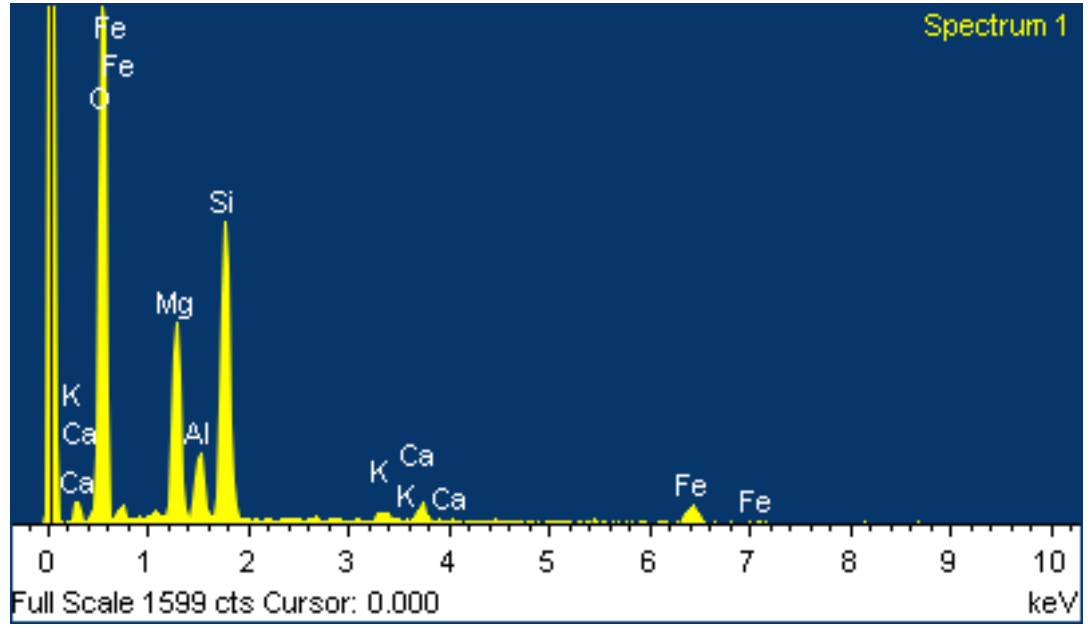
Şekil 4.12. 2 no’lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu



Şekil 4.13. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu



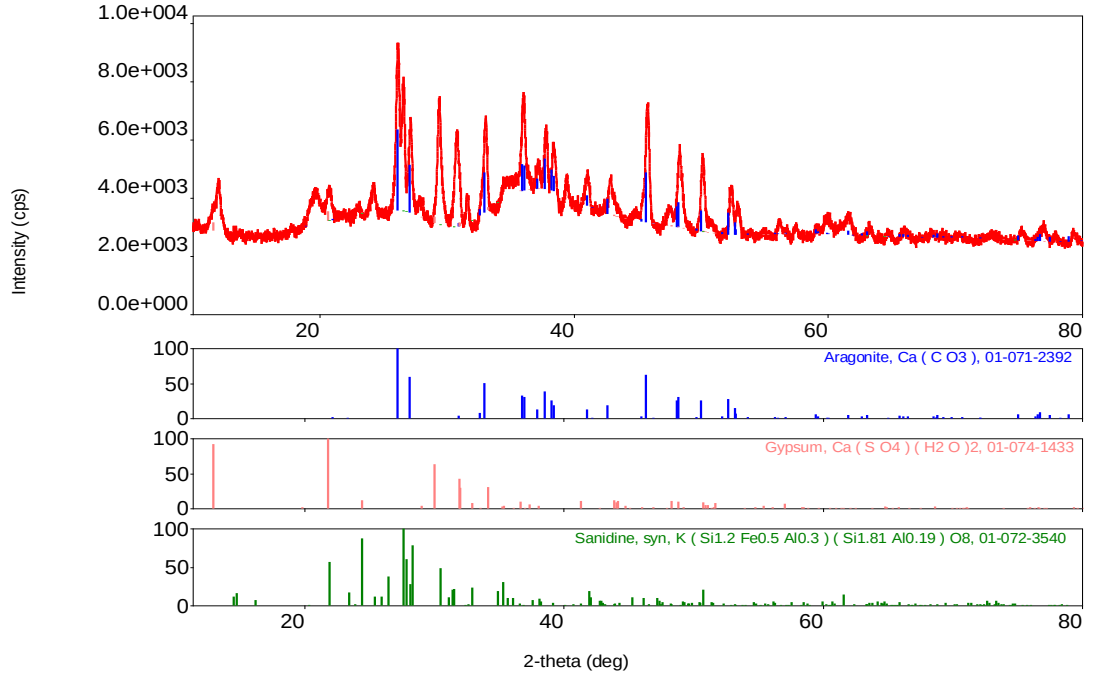
Şekil 4.14. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu



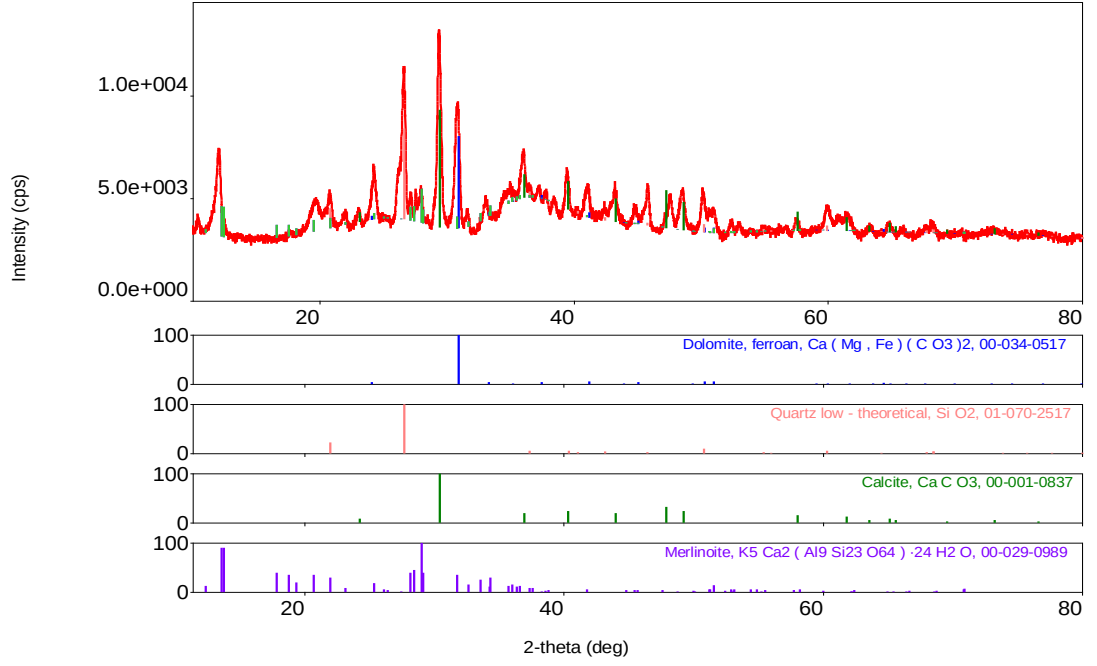
Şekil 4.15. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait EDS spektrumu

4.5.4. XRD (X-ışını kırınımı) analizi

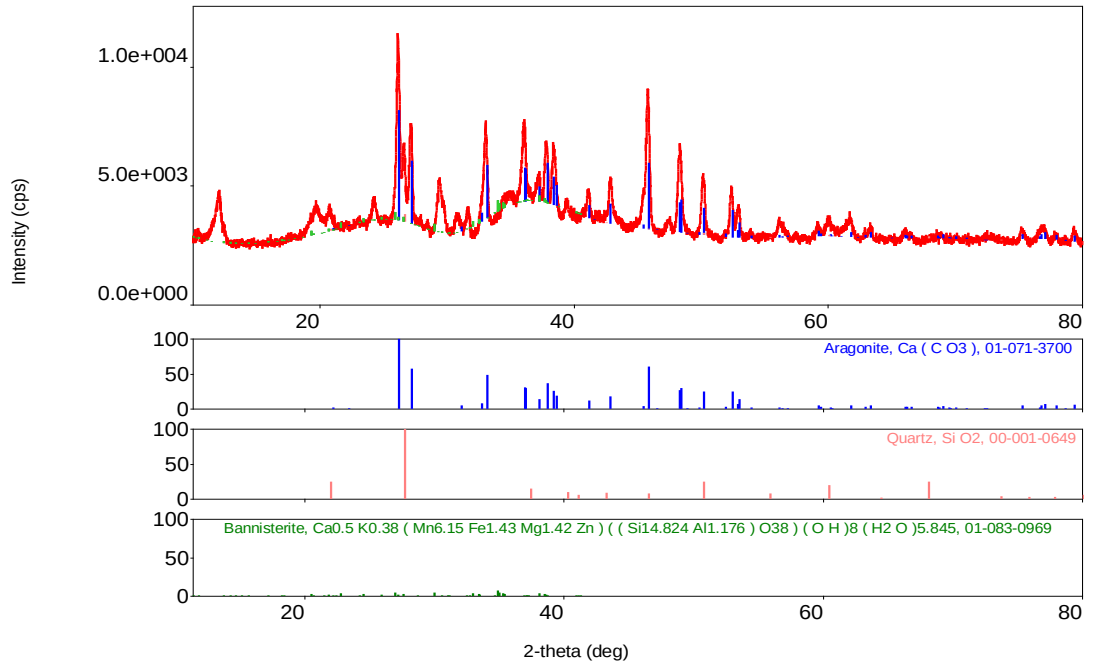
XRD analiz sonuçlarına ait spektrumlar Şekil 4.16 – Şekil 4.20’de verilmiştir.



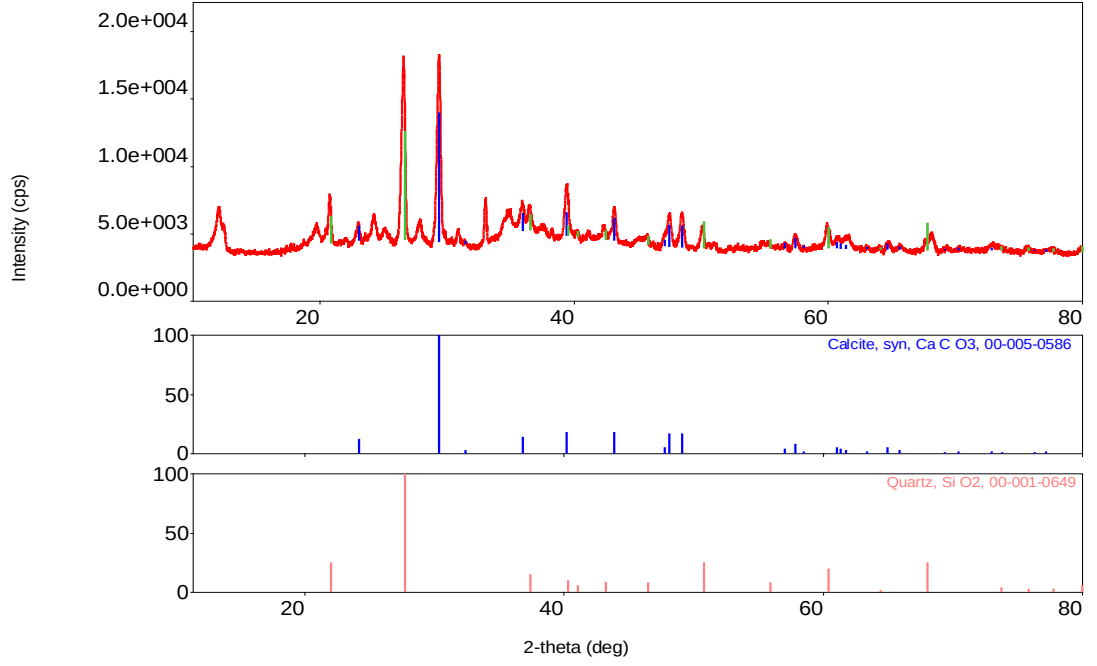
Şekil 4.16. 1 no’lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu



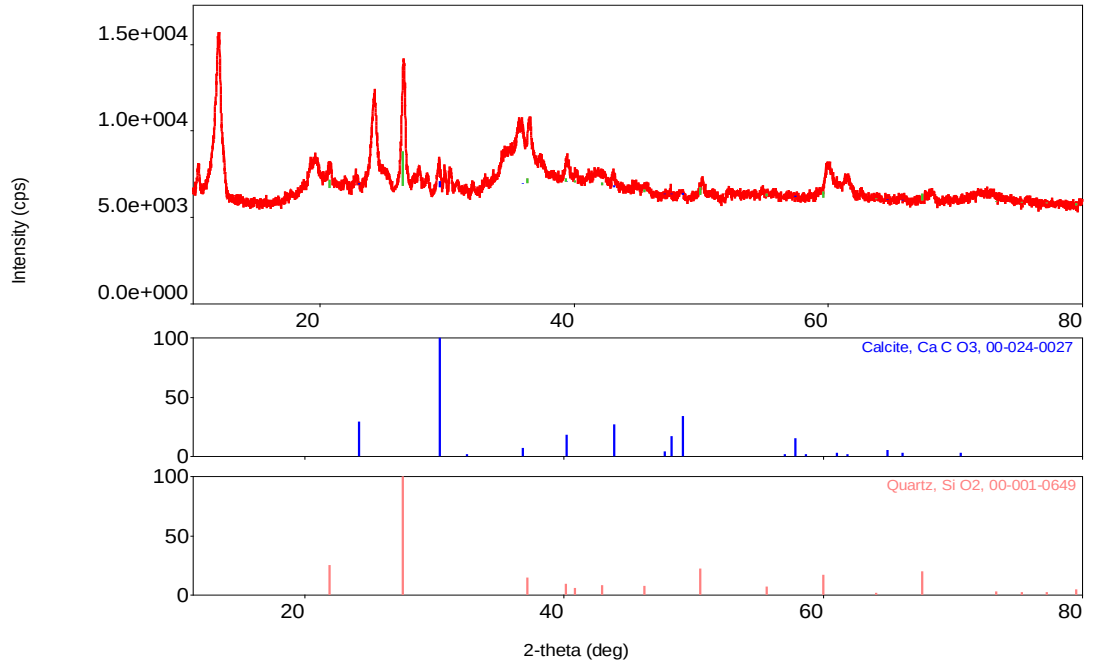
Şekil 4.17. 2 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu



Şekil 4.18. 3 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu



Şekil 4.19. 4 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu



Şekil 4.20. 5 no'lu istasyondan alınan sediment örneğine ait XRD spektrumu

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Fizikokimyasal Parametrelerin Değerlendirilmesi

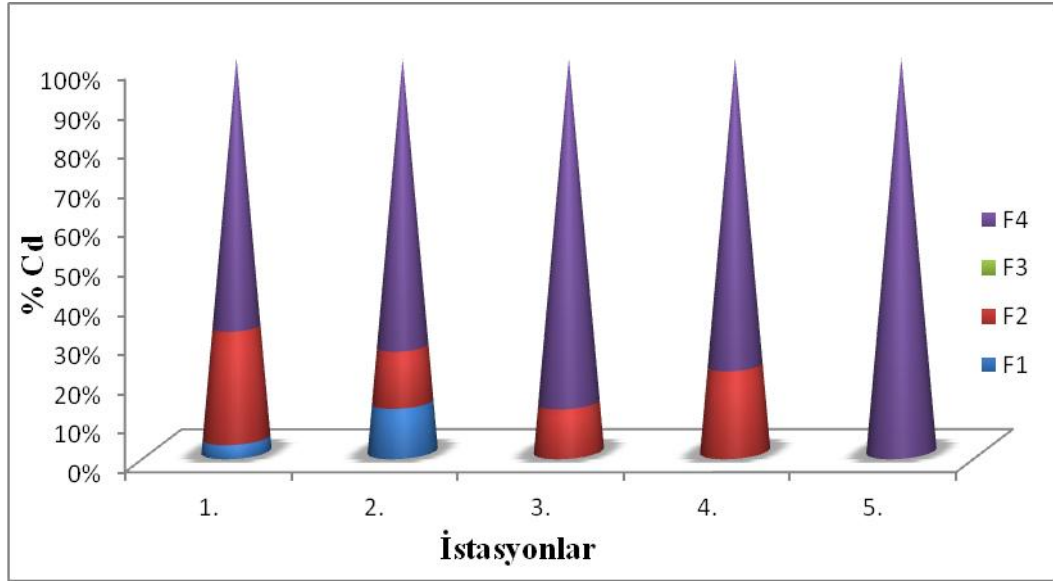
Sedimentin fizikokimyasal özellikleri, ağır metallerin sedimentteki dağılımlarını önemli derecede etkilemektedirler. pH, ağır metallerin sedimentte birikimlerini ve salınımlarını kontrol eden önemli parametrelerden biridir. pH'ın azalmasıyla birlikte ağır metallerin sedimentteki adsorpsiyonu azalırken, mobilitesi artarak sucul ortama salınabilme potansiyeli artmaktadır (Peng vd., 2009). Bu çalışmada yapılan ölçümler sonucu pH değerlerinin 7,54 – 8,70 arasında değiştiği ve Nisan ayında pH değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Redoks potansiyeli, ağır metallerin salınımına etkisi önemli bir parametredir. Redoks potansiyeli, bazı özel durumlar hariç, genellikle redoks potansiyeli arttığında yani ortamda oksidasyon koşulları baskın olduğunda özellikle organik maddelere bağlı ağır metallerin mobilitelerinin arttığı gözlenmiştir (Peng vd., 2009). Yapılan ölçümler sonucu sediment örneklerinin redoks potansiyellerinin değerleri -4,5 mV ile -174 mV arasında değiştiği genel olarak Köyceğiz Gölü'nde indirgen koşulların baskın olduğu tespit edilmiştir. İletkenlik, tuzluluğun bir başka ifadesi olarak değerlendirilebilir ve bu parametre ağır metallerin sedimentteki dağılımlarında etkili olabilmektedir. Sedimentlerde yapılan iletkenlik ölçüm değerlerinin 0,67 – 11,60 mS/cm olarak değiştiği belirlendi. Elde edilen sonuçlarda % CaCO₃ değerlerinin % 9,15 – 24,88 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edildi. % organik madde ve % organik C miktarının belirlenmesi özellikle organik maddeye bağlı metal fraksiyonların açıklanabilmesi açısından önemli parametrelerdir. Yapılan ölçümler % organik madde miktarının % 8,9 – 36 arasında, % organik C miktarının ise % 4,77 – 20,04 arasında değiştiği belirlenmiştir. Katyon değişim kapasitesi, sedimentin birim miktarda adsorplayabileceği katyon miktarını ifade etmektedir. Katyon değişim kapasitesinin yüksek olması sedimentin adsorplayabileceği metal miktarının da fazla olması anlamına gelmektedir. Bu çalışma sonucu sediment örneklerinin KDK değerleri 16,8 – 45,4 meq/100g arasında değiştiği tespit edildi.

5.2. Ağır Metal Fraksiyonlarının Değerlendirilmesi

Ağır metal fraksiyonlarının belirlenmesi, metallerin çevresel etkilerinin değerlendirilmesi açısından oldukça önemlidir. Çünkü toplam metal konsantrasyonları yalnızca sediment kalitesinin değerlendirilmesinde kullanılabilirken, ağır metal fraksiyonlarının konsantrasyonlarının tespit edilmesi metallerin potansiyel riskleri ve mobilitelerinin belirlenmesine katkı sağlamaktadır. Aşağıda BCR ardışık kimyasal ekstraksiyon yöntemi kullanılarak belirlenen Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb ve Zn metallerinin fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımları grafiksel olarak verilmiş ve her bir metal için ayrı ayrı değerlendirmeler yapılmıştır.

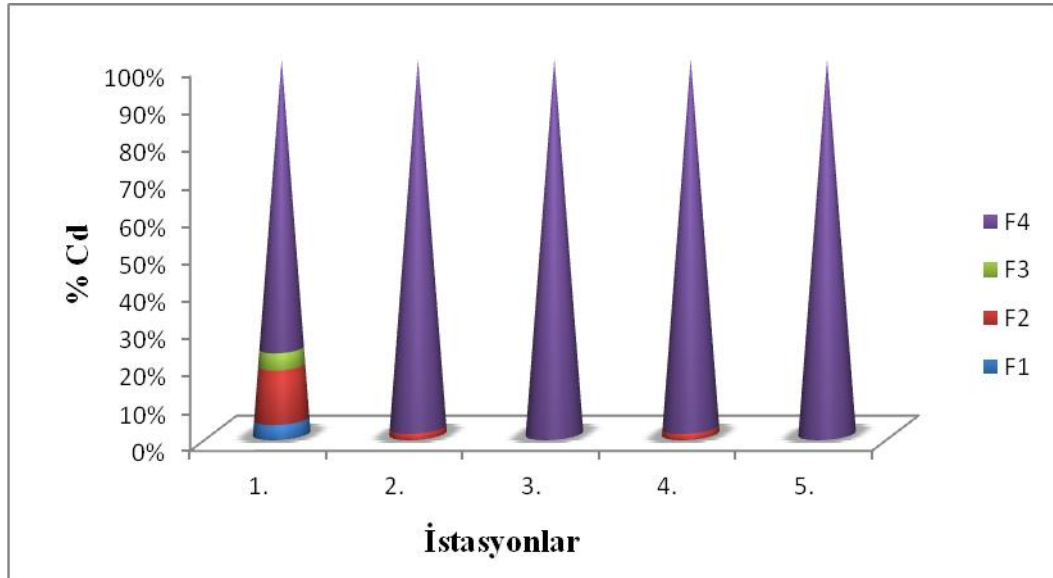
5.2.1. Kadmiyum (Cd)

Cd'nin kaynakları genellikle antropojenik aktivitelerdir (Gao ve Chen, 2012). Kasım ayı içerisinde Cd'nin kalıntı fraksiyondaki konsantrasyonlarının en yüksek yüzdeye (% 68,26 – 100) sahip olduğu görülmektedir. Daha sonra Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyonun (% 12,39 – 28,26) fazla yüzdeyi oluşturduğu görülmektedir (Şekil 5.1.). Potansiyel risk açısından en yüksek riski oluşturan değişebilir fraksiyon yüzdesi (% 12,53) ise en yüksek 2 no'lu istasyonda tespit edilmiştir. Organik maddeye bağlı Cd fraksiyonu ise hiçbir istasyonda belirlenememiştir.



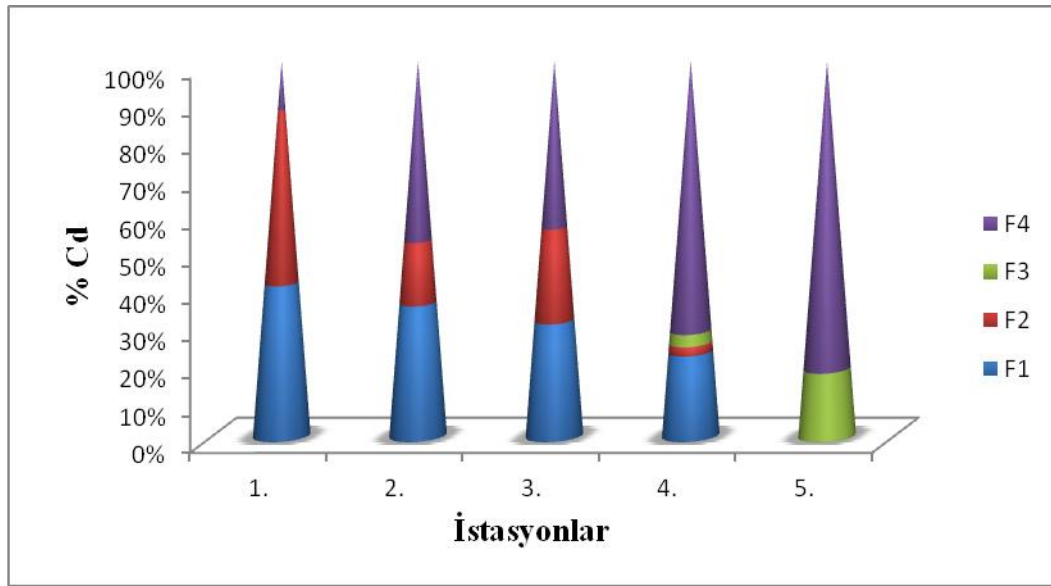
Şekil 5.1. Kasım ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

Ocak ayında elde edilen değerler, Kasım ayında elde edilen değerler ile büyük oranda benzerlik göstermekte ve kalıntı fraksiyon yüzdelerinin (% 77,21 – 100) oldukça yüksek olmasından dolayı bu aylar içerisinde Cd'nin genel olarak potansiyel risk oluşturmadığı ve insan kaynaklı belirgin bir Cd girdisinin olmadığı düşünülmektedir (Şekil 5.2.).



Şekil 5.2. Ocak ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

Nisan ayında ise 5 no'lu istasyon hariç diğer istasyonlarda değişebilir ve Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon yüzdelinde (% 22,44 – 40,86 ve % 16,66 – 46,22) belirgin artışlar olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.3.). Bu durumun Nisan ayında artan turizm aktivitelerine bağlı olarak nüfusun ve gölde tekne trafiğinin artmasıyla insan kaynaklı kirleticilerin göle verilmesinin sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir.

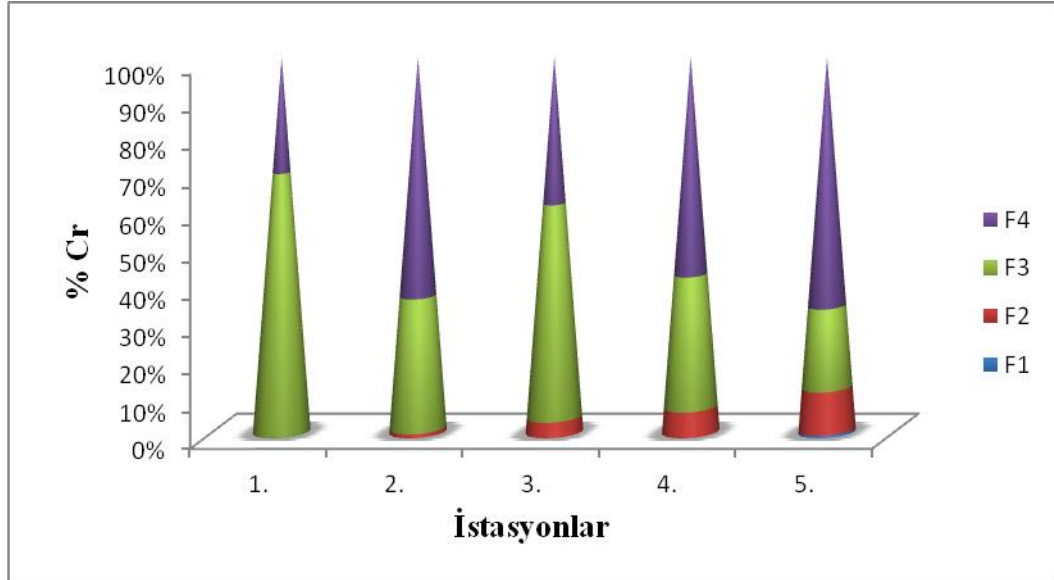


Şekil 5.3. Nisan ayında Cd fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

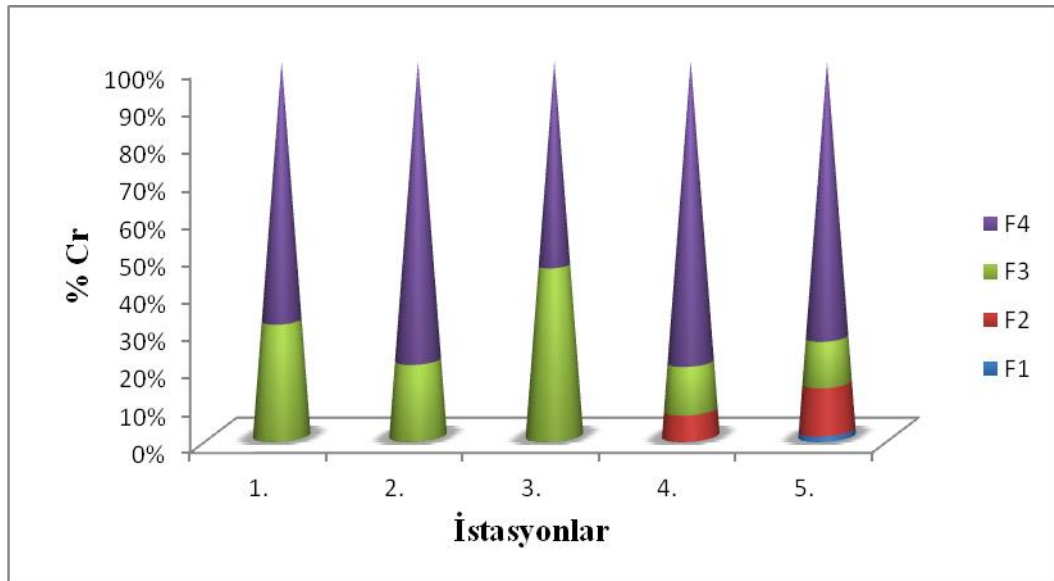
5.2.2. Krom (Cr)

Krom fraksiyonlarının miktarları incelendiğinde, kalıntı fraksiyonun yüzde konsantrasyonları Kasımda % 30,70 – 66,29, Ocakta % 54,43 – 80,72 ve Nisanda % 83,01 – 92,13 değerleri arasında, organik maddeye bağlı fraksiyonun Kasımda % 21,76 – 69,30, Ocakta % 12,18 – 45,57 ve Nisanda % 7,92 – 13,65 değerleri arasında değişkenlik gösterdiği, mobil fraksiyonları temsil eden değişebilir ve Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyonların toplam miktar içerisinde çok küçük bir kısmı oluşturduğu ve bu durumun ölçüm alınan üç ay boyunca önemli bir değişkenlik göstermediği tespit edilmiştir (Şekil 5.4. – 5.6.). Bu sonuçlar Cr'nin sedimentte genel olarak minerallerin kristal yapıları içerisinde tutulduğunu göstermektedir. Bundan dolayı Cr'nin mobilitesinin çok düşük olduğu ve herhangi bir potansiyel risk oluşturmadığı tespit edilmiştir. Krom fraksiyonlarına dair farklı bölgelerde yapılan

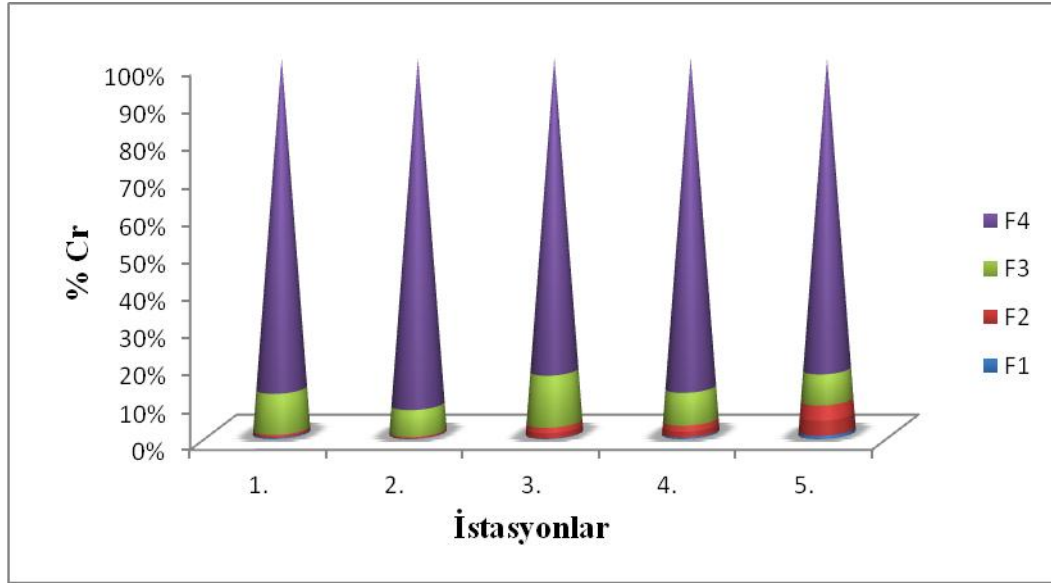
çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Morillo vd., 2002 ; Yuan vd., 2004 ; Jain vd., 2007 ; Seçkin vd., 2011).



Şekil 5.4. Kasım ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.5. Ocak ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

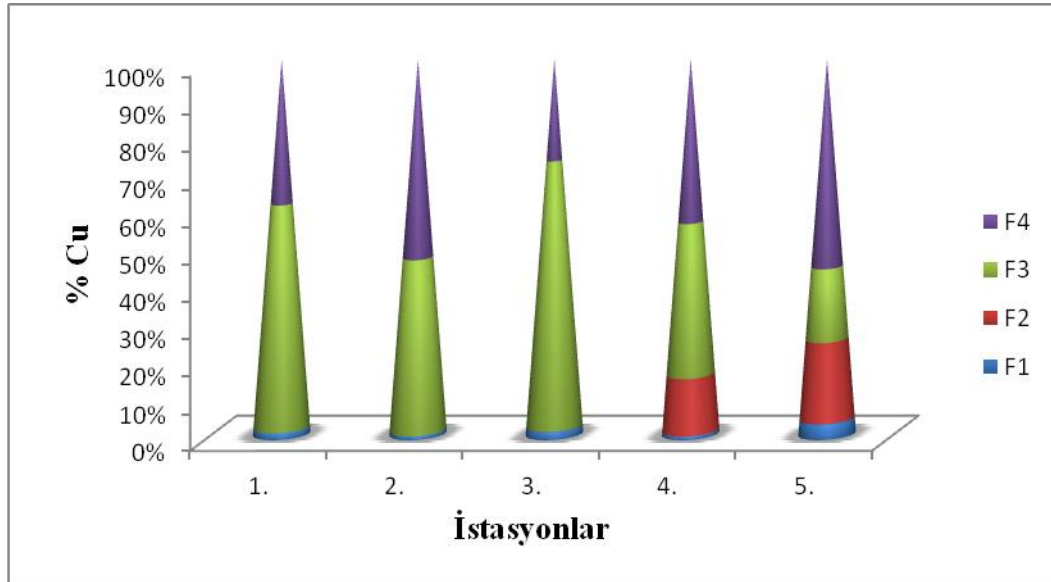


Şekil 5.6. Nisan ayında Cr fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

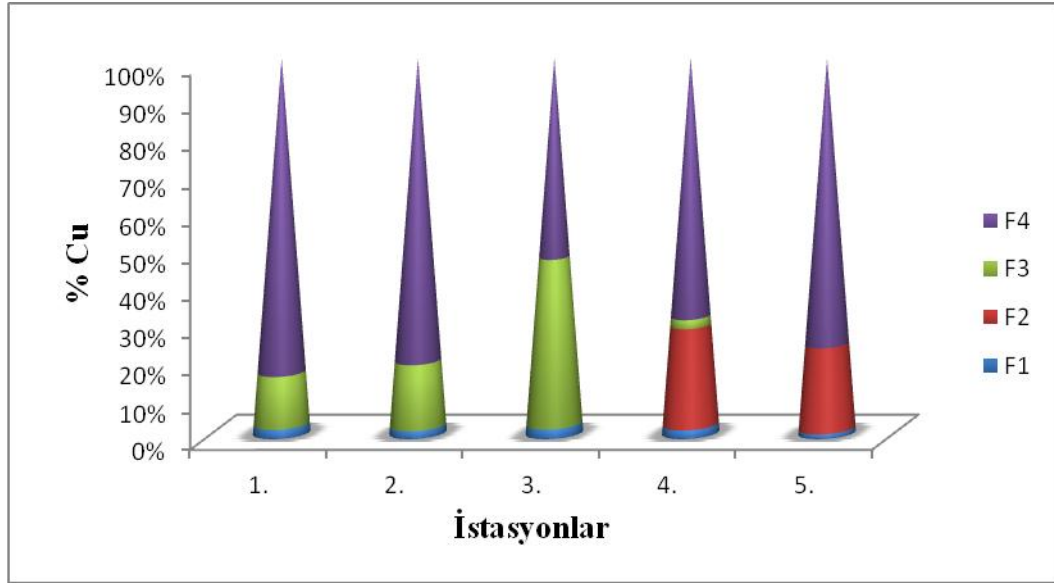
5.2.3. Bakır (Cu)

Kasım ayında değişebilir fraksiyonun yüzde konsantrasyonları % 0,92 – 4,12, Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyon yüzdesi 1 ve 2 no’lu istasyonlarda belirlenemedi ve diğer istasyonlarda % 0,08 – 21,31 arasında, organik maddeye bağlı fraksiyon yüzdesi % 19,35 – 70,93 arasında, kalıntı fraksiyon yüzdesinin ise % 26,91 – 55,22 arasında değiştiği görülmektedir. Ocak ayında; değişebilir fraksiyonun yüzde konsantrasyonları % 1,20 – 2,49 arasında, Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyonun yüzdesi 4 no’lu istasyonda % 26,54, 5 no’lu istasyonda % 22,61 olarak tespit edilmiş ve diğer istasyonlarda ise belirlenememiştir. Organik maddeye bağlı fraksiyon 5 no’lu istasyonda tespit edilememiştir. Ancak diğer istasyonlarda % 2,38 – 44,52 arasında değiştiği, kalıntı fraksiyon yüzdesinin ise % 52,99 – 83,71 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Nisan ayında değişebilir fraksiyonun yüzdesi % 0,08 – 2,11 arasında, Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyon yüzdesi 1 ve 2 no’lu istasyonlarda belirlenememiş ve diğer istasyonlarda % 3,71 – 18,44 arasında değiştiği belirlenmiştir. Organik maddeye bağlı fraksiyon yüzdesinin % 2,72 – 17,93 arasında, kalıntı fraksiyonun ise % 78,28 – 92,14 arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 5.7. – 5.9.). Elde edilen sonuçlara göre Kasım ayı haricinde Cu’nun kalıntı fraksiyondaki yüzde konsantrasyonlarının en yüksek olduğu ve ikinci en yüksek

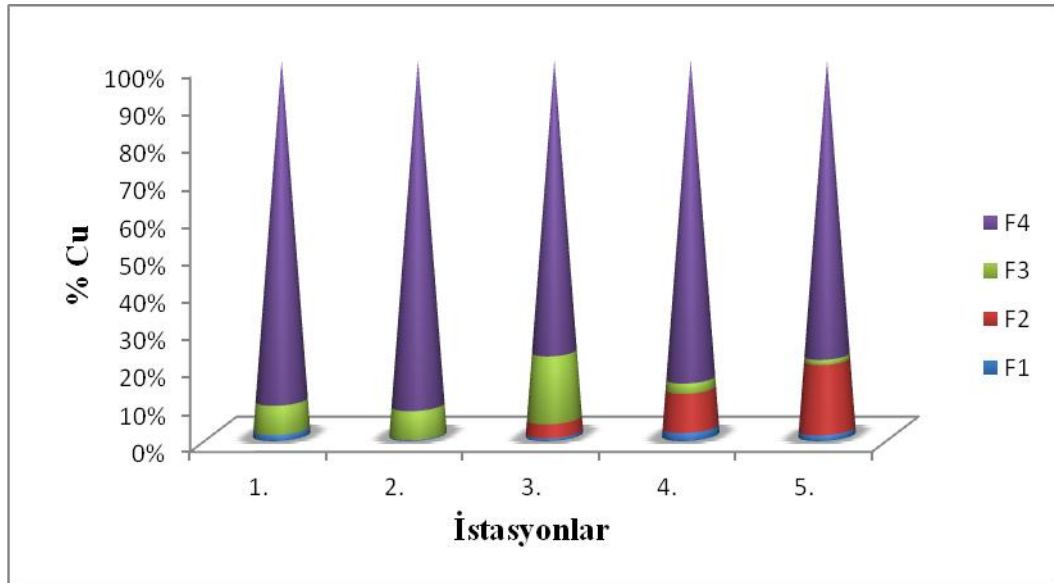
yüzdeye sahip fraksiyonun organik maddeye bağlı fraksiyon olduğu tespit edilmiştir. Kasım ayında organik maddeye bağlı fraksiyon yüzdesinin diğer aylara göre oldukça yüksek olduğu hatta 3 no'lu istasyonda % 70'e kadar yükseldiği bulunmuştur. Bu durum Kasım ayı içerisinde antropojenik kaynaklı organik kirleticilerin göle deşarj edildiğini ve organik maddelere afinitesi yüksek olan Cu'nun kompleksleşme tepkimeleriyle organik maddelere bağlandığını göstermektedir (Riano vd., 2011 ; Sundaray vd., 2011). Cu'nun değişebilir ve Fe-Mn oksihidroksitlere bağlı fraksiyondaki yüzdelerinin çok düşük olması mobilitesin, biyokullanılabilirliğinin ve potansiyel riskinin çok az olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.7. Kasım ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.8. Ocak ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



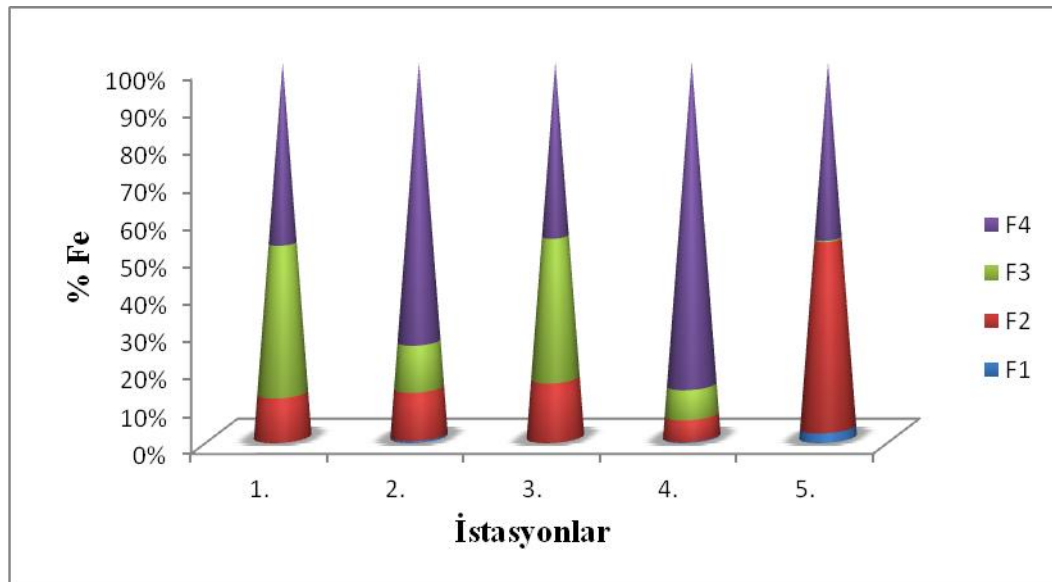
Şekil 5.9. Nisan ayında Cu fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

5.2.4. Demir (Fe)

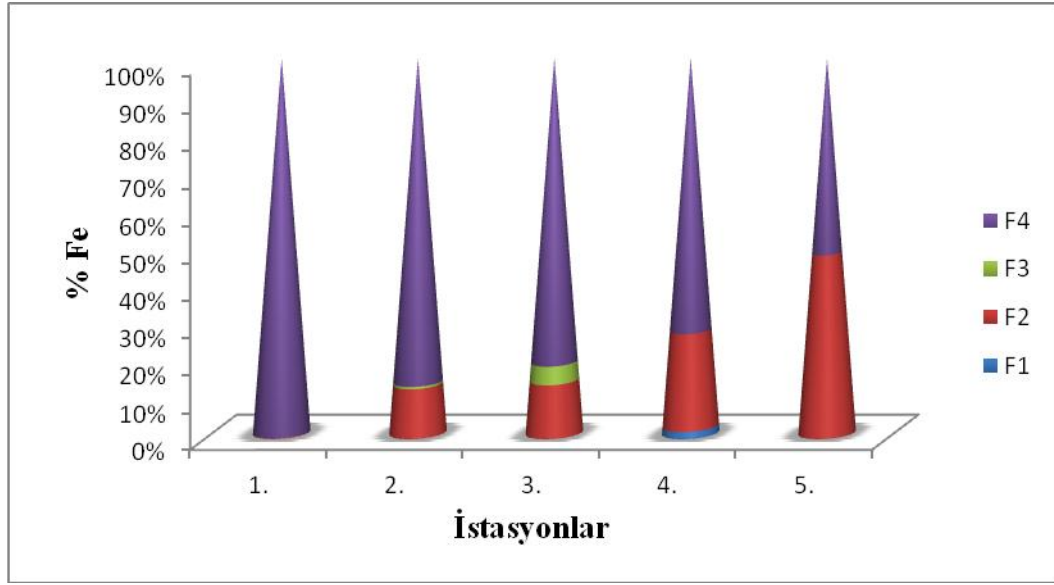
Kasım ayında Fe'nin değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyonu kanal girişi ve göl ortasında belirlenemedi ve diğer istasyonlarda % 0,25 – 2,54 arasında, indirgenebilir fraksiyonda % 5,68 – 15,64 arasında, oksitlenebilir fraksiyonda % 0,39 – 40,04 arasında, kalıntı fraksiyonda ise % 46,93 – 86,11 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.10.). Ocak ayında değişebilir fraksiyon yalnızca 4 no'lu

istasyonda % 34 olarak hesaplandı ve diğer istasyonlarda belirlenemedi. İndirgenebilir fraksiyon yüzdesi % 0,17 – 48,14 arasında, oksitlenebilir fraksiyon yüzdesi 4 ve 5 no'lu istasyonlarda belirlenemedi ve diğer istasyonlarda ise % 0,03 – 4,88 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Kalıntı fraksiyon yüzdesinin tüm istasyonlarda % 51,86 – 99,80 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.11.). Nisan ayında değişebilir fraksiyon yüzdesi 1 ve 2 no'lu istasyonlarda belirlenemedi, diğer noktalarda ise % 0,25 – 0,91 arasında, indirgenebilir fraksiyon yüzdesi % 3,32 – 23,11 arasında, oksitlenebilir fraksiyon yüzdesi % 0,03 – 5,07 arasında, kalıntı fraksiyon yüzdesi % 76,46 – 96,63 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.12.).

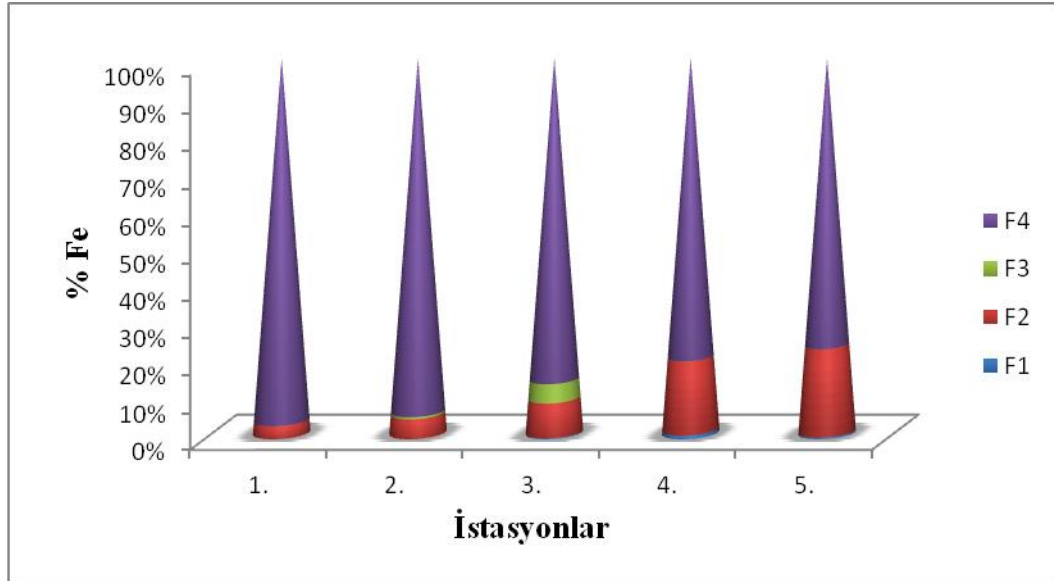
Bu değerlere göre kalıntı fraksiyonun en yüksek yüzdeye, indirgenebilir fraksiyonun ikinci en yüksek yüzdeye sahip olduğu bulunmuştur. Değişebilir ve oksitlenebilir fraksiyon yüzdelерinin ise çok düşük olduğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak Fe'nin önemli derecede potansiyel risk oluşturmadığı, ancak ikinci en yüksek fraksiyon yüzdesini oluşturan indirgenebilir fraksiyona bağlı metallerin salınım potansiyelinin olduğu göz ardı edilmemelidir. Fe'nin kalıntı fraksiyondaki miktarının fazla olmasının nedeni, Fe'nin doğada en çok bulunan elementlerden biri olması ve yağmur suları, erozyon gibi doğal süreçler sonucu sucul ortamlara taşınıp sedimentte biriktiği düşünülmektedir.



Şekil 5.10. Kasım ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.11. Ocak ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

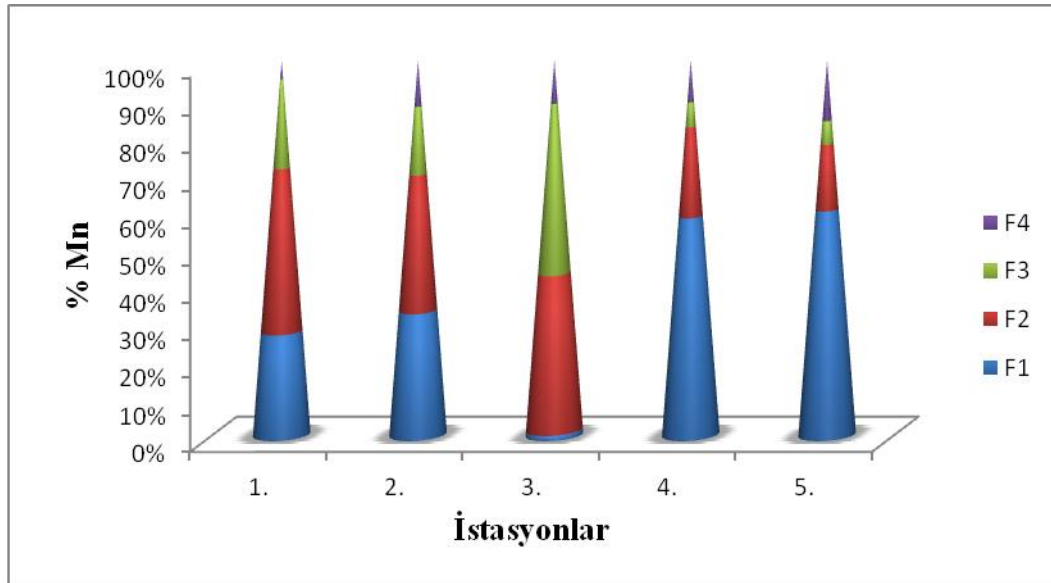


Şekil 5.12. Nisan ayında Fe fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

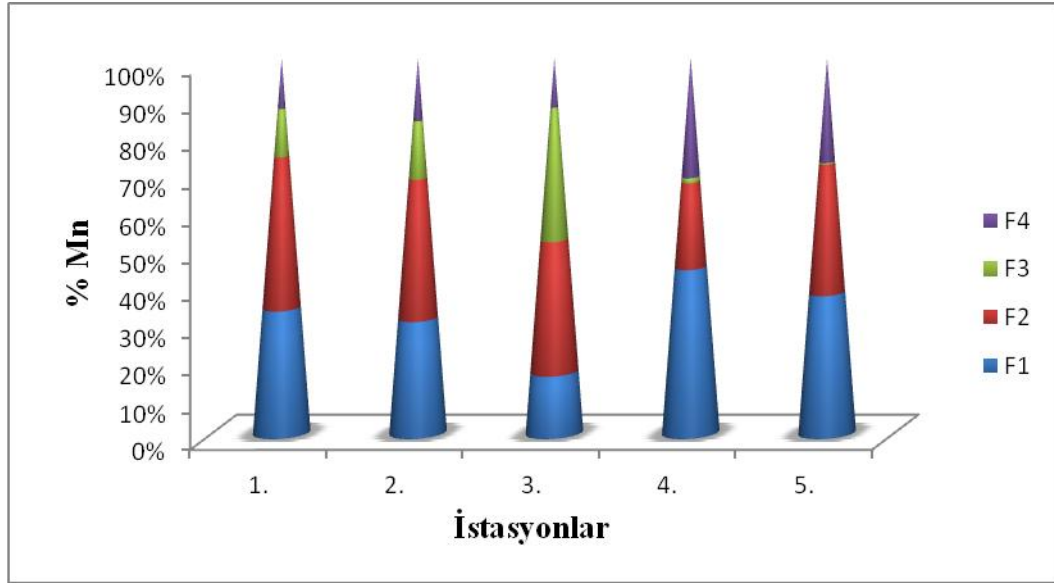
5.2.5. Mangan (Mn)

Kasım ayında Mn'nin değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyonu % 1,33 – 60,22 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki yüzdesi % 17,45 – 43,58 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesi % 6,26 – 45,25, kalıntı fraksiyondaki yüzdesi % 5,09 – 16,07 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.13.). Ocak ayında değişebilir fraksiyon yüzdesi % 16,36 – 44,29, indirgenebilir fraksiyon yüzdesi % 22,75 –

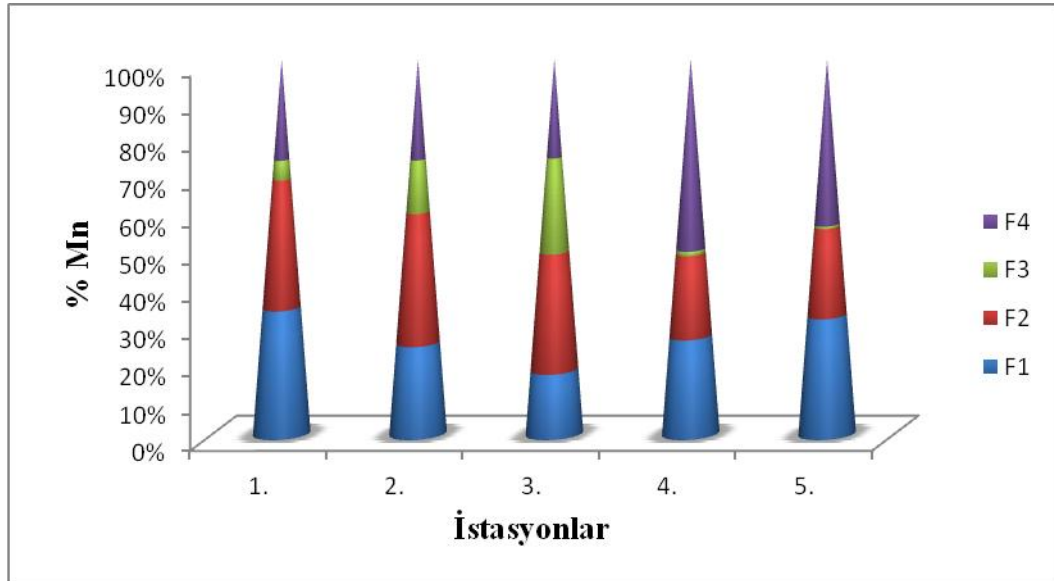
40,46, oksitlenebilir fraksiyon yüzdesi % 0,35 – 35,33 arasında, kalıntı fraksiyondaki yüzdesinin % 13,04 – 31,62 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.14.). Nisan ayında değişebilir fraksiyon yüzdesi % 17,11 – 33,72 arasında, indirgenebilir fraksiyon yüzdesi % 22,03 – 34,87 arasında, oksitlenebilir fraksiyon yüzdesi % 0,68 – 25,22 arasında, % 26,15 – 50,64 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.15.). Mn fraksiyonlarının yüzde dağılımları göz önüne alındığında mobilitesi yüksek olan değişebilir ve indirgenebilir fraksiyon yüzdelерinin oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı Mn'nin yüksek potansiyel risk oluşturduğu ve canlı organizmalar için biyokullanılabilir olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca mobil fraksiyon yüzdelерinin yüksek olması Mn kaynaklarının antropojenik kaynaklı olduğunu göstermektedir. Bölgede yoğun olarak yapılan tarım ve turizm aktiviteleriyle birlikte evsel atıklar bu kaynakların başında gelmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir (Seçkin vd., 2011 ; Sundaray vd., 2011).



Şekil 5.13. Kasım ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.14. Ocak ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

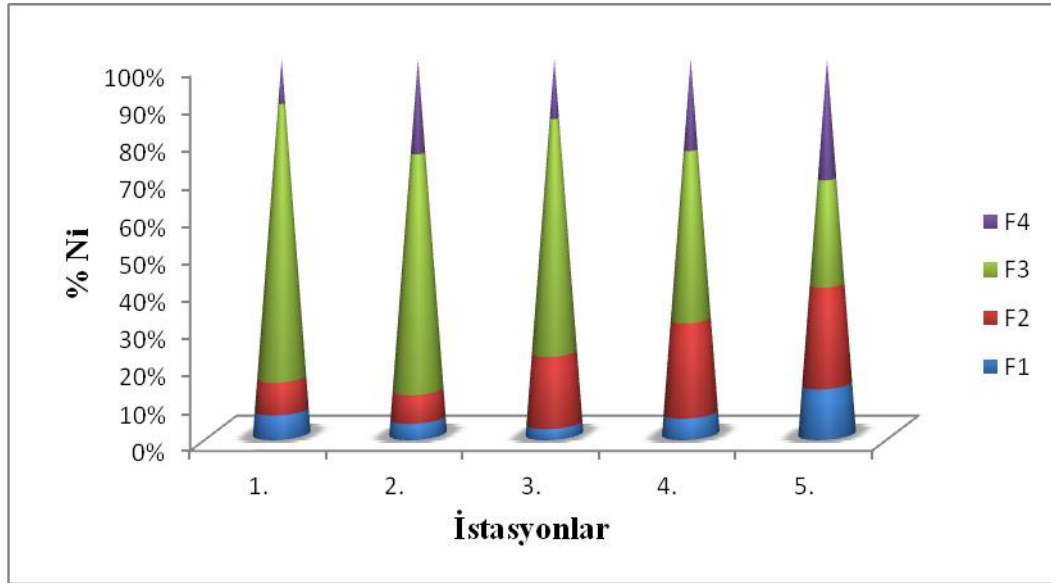


Şekil 5.15. Nisan ayında Mn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

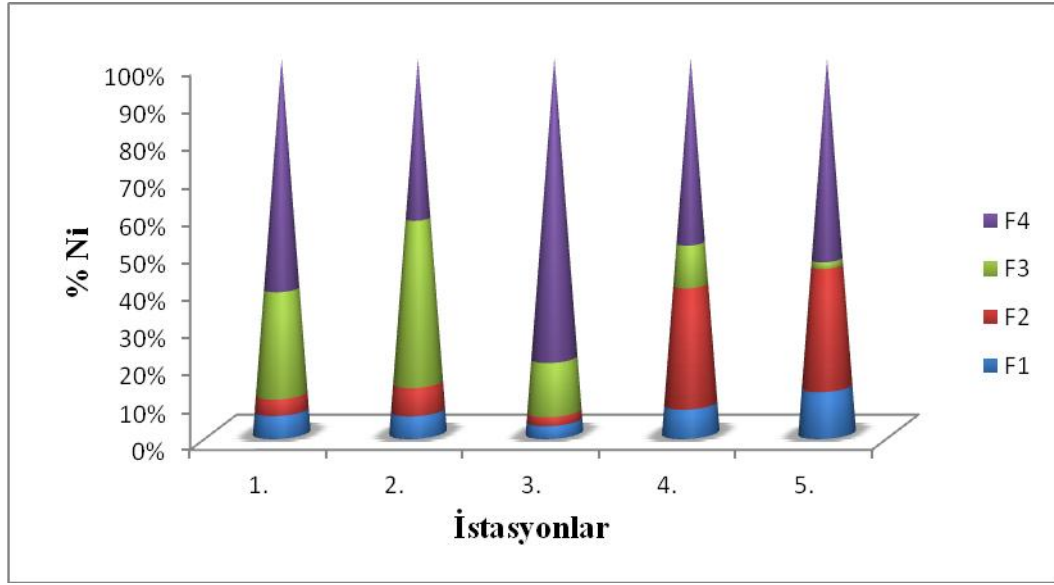
5.2.6. Nikel (Ni)

Kasım ayında Ni'nin değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyonu % 2,87 – 13,31 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki yüzdesi %7,51 – 26,70 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesi % 28,14 – 73,10 arasında, kalıntı fraksiyondaki yüzdesi % 11,85 – 31,85 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.16.). Ocak ayında değişebilir fraksiyondaki yüzdesi % 3,40 – 12,31 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki

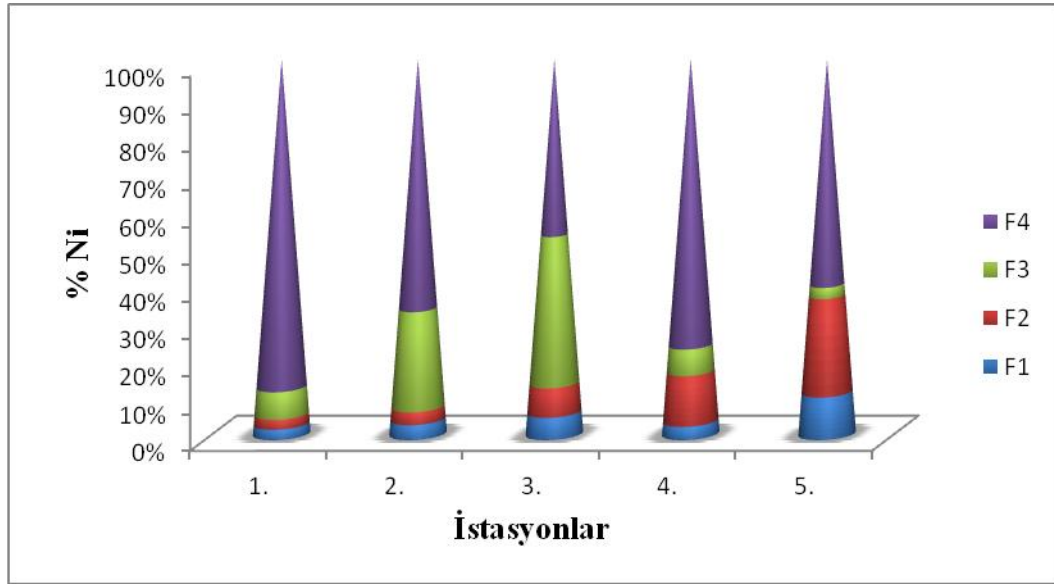
yüzdesinin % 2,35 – 32,30 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesinin % 1,76 – 43,90 arasında, kalıntı fraksiyondaki yüzdesinin % 41,71 – 80,20 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.17.). Nisan ayında değişebilir fraksiyondaki yüzdesi % 2,74 – 11,17 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki yüzdesi % 2,53 – 25,77 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesi % 2,98 – 39,69 arasında, kalıntı fraksiyondaki yüzdesinin % 46,76 – 87,46 değiştiği görülmektedir (Şekil 5.18.). Ni'nin farklı fraksiyonlardaki yüzde dağılımları göz önüne alındığında kalıntı fraksiyonun genel olarak en yüksek yüzdeye sahip olduğu ancak diğer mobil fraksiyonların toplamaları göz önüne alındığında kalıntı fraksiyondan daha büyük bir yüzdeyi oluşturdukları görülmektedir. Bu durum Ni'nin mobil olduğunu ve biyokullanılabilir olabileceğinden canlı organizmalar açısından potansiyel risk oluşturduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu sonuçlara bağlı olarak Ni kaynaklarının antropojenik olduğunu ve özellikle tarımsal aktivitelerde kullanılan organik gübrelerden ve evsel atıklardan kaynaklabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.16. Kasım ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.17. Ocak ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

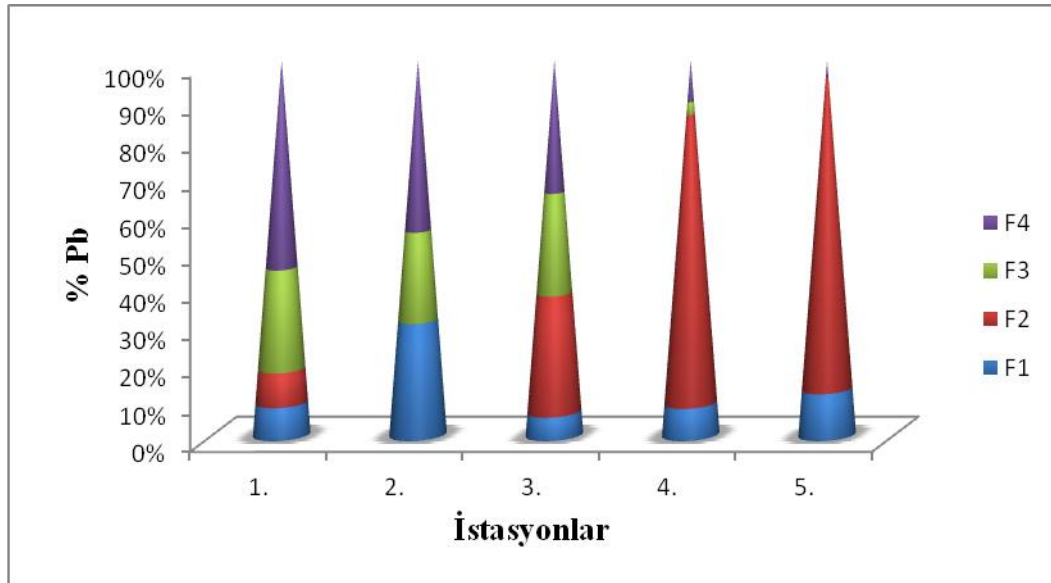


Şekil 5.18. Nisan ayında Ni fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

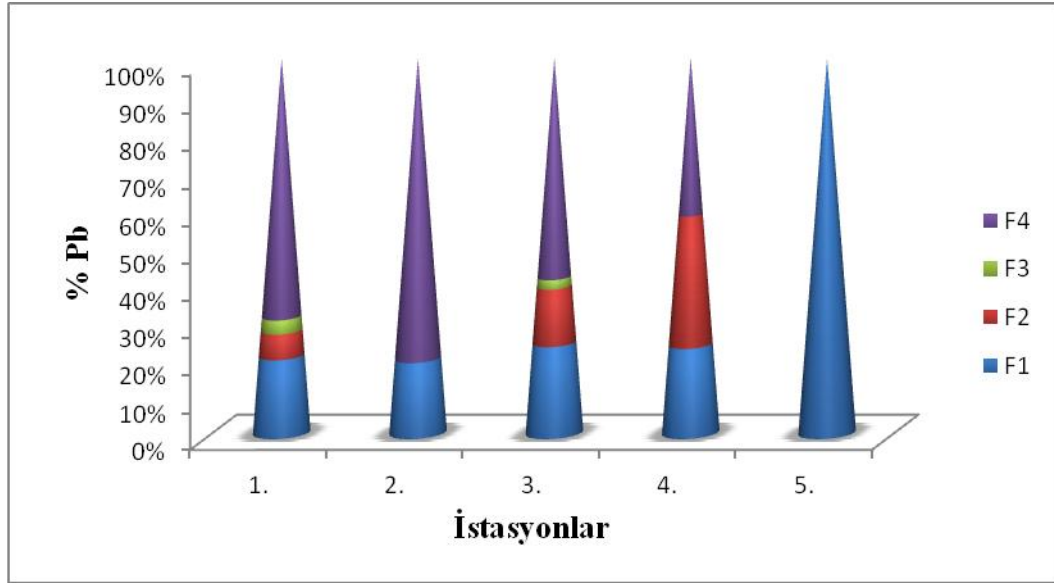
5.2.7. Kurşun (Pb)

Kasım ayında Pb'nin değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyonu % 6,15 – 12,26 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki yüzdesi 2 no'lu istasyonda belirlenemedi ancak diğer istasyonlarda % 9,10 – 83,19 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesi 5 no'lu istasyonda belirlenemedi ve diğer istasyonlarda % 3,30 – 26,99 arasında ve kalıntı fraksiyondaki yüzdesinin % 4,55 – 55,27 arasında değiştiği görülmektedir

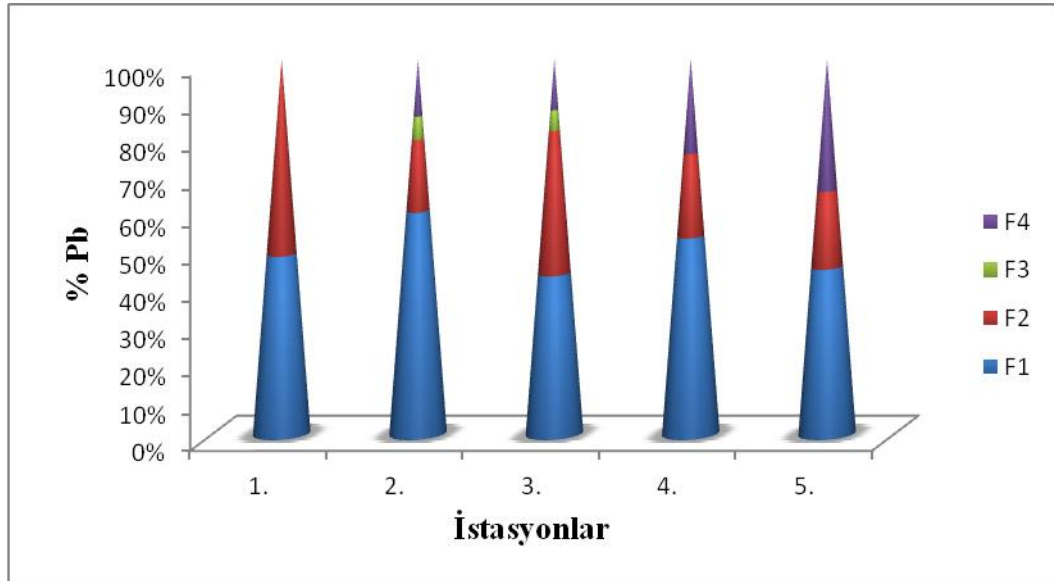
(Şekil 5.19.). Ocak ayında Pb'nin değişebilir fraksiyondaki yüzdesi % 19,92 – 100 arasında, indirgenabilir fraksiyon yüzdesi 2 ve 5 no'lu istasyonlarda belirlenemedi ve diğer noktalarda % 6,67 – 34,71 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesinin 1 no'lu istasyonda % 3,75 ve 3 no'lu istasyonda % 2,51 olarak bulundu ancak diğer istasyonlarda belirlenemedi (Şekil 5.21.). Nisan ayında değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyon % 42,94 – 59,59 arasında, indirgenebilir fraksiyondaki yüzdesinin % 19,12 – 38,11 arasında, oksitlenebilir fraksiyondaki yüzdesinin % 5,47 – 6,14 arasında ve kalıntı fraksiyon yüzdesinin % 13,48 – 34,91 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.21.). Fraksiyonların yüzde dağılımları incelendiğinde mobil fraksiyonların kalıntı fraksiyondan daha büyük bir yüzdeyi oluşturduğu tespit edilmiştir. Özellikle Nisan ayında Pb'nin değişebilir fraksiyondaki yüzdesinin en yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda Pb'nin mobilitesinin ve potansiyel riskinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu sonuca bağlı olarak Nisan döneminde göle antropojenik kaynaklı kirleticilerin yoğun şekilde deşarj edildiği düşünülmektedir.



Şekil 5.19. Kasım ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.20. Ocak ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



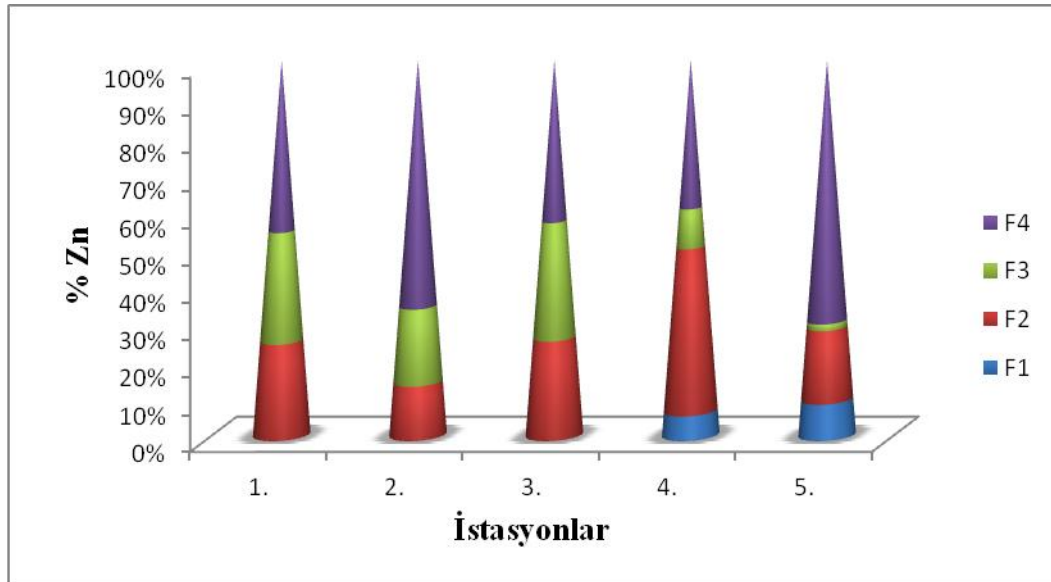
Şekil 5.21. Nisan ayında Pb fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

5.2.8. Çinko (Zn)

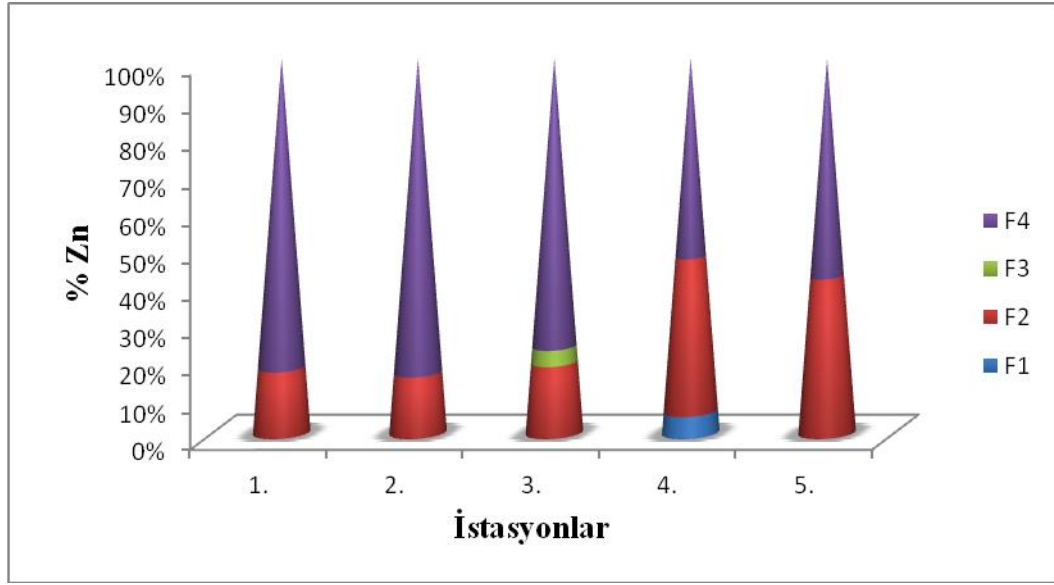
Kasım ayında Zn'nin değişebilir fraksiyondaki yüzde konsantrasyonu 4 no'lu istasyonda % 6,44 ve 5 no'lu istasyonda % 9,52 olarak hesaplandı ancak diğer istasyonlarda değişebilir fraksiyon konsantrasyonu belirlenememiştir. İndirgenebilir fraksiyon yüzdesinin % 14,23 – 43,85 arasında, oksitlenebilir fraksiyon yüzdesinin

% 1,78 – 31,13 arasında, kalıntı fraksiyondaki yüzdesinin ise % 39,24 – 69,43 arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.23.).

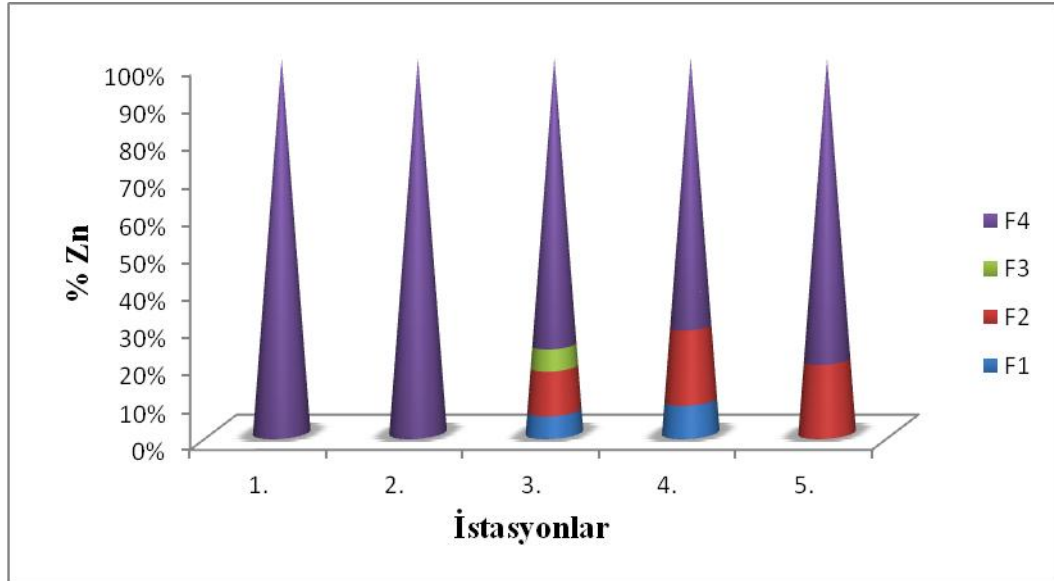
Ocak ayında 4 no'lu istasyon hariç diğer istasyonlarda değişebilir fraksiyon konsantrasyonu belirlenememiş, yalnızca 4 no'lu istasyonda % 5,78 olarak hesaplanmıştır. İndirgenebilir fraksiyon yüzdesi % 16,16 – 41,88 arasında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Oksitlenebilir fraksiyon konsantrasyonu yalnızca göl ortasında belirlendi ve % 4,24 olarak bulundu. Kalıntı fraksiyon yüzdesinin ise % 52,84 – 58,12 arasında değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 5.24.). Nisan ayında değişebilir fraksiyon yüzdesi yalnızca 3 ve 4 no'lu istasyonlarda sırasıyla % 5,95 ve % 8,74 olarak tespit edilmiştir. İndirgenebilir fraksiyon yüzdesi 1 ve 2 no'lu istasyonlarda tespit edilememiştir. Diğer istasyonlardaki yüzdelerin ise % 11,76 – 19,46 arasında dağılım gösterdiği bulunmuştur. Oksitlenebilir fraksiyondaki yüzde miktarı yalnızca 3 no'lu istasyonda % 0,81 olarak tespit edilmiştir. Kalıntı fraksiyondaki yüzde dağılım ise % 71,51 – 100 arasında tespit edilmiştir (Şekil 5.25.). Sonuç olarak Zn'nin başlıca kaynaklarının doğal olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.22. Kasım ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.23. Ocak ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı



Şekil 5.24. Nisan ayında Zn fraksiyonlarının istasyonlar arasındaki yüzde dağılımı

5.3. Risk Değerlendirme Kodu (Risk Assessment Code, RAC)

RAC, Tessier ardışık kimyasal ekstraksiyon prosedürü kullanıldığında iyon değişimi yapabilen fraksiyon ile karbonat bağlı fraksiyonun, BCR yöntemi kullanıldığında yalnızca değişebilir fraksiyonun (% F1) toplam miktarının, toplam metal konsantrasyonu içerisindeki yüzdesi esas alınarak metallerin risk değerlendirmesinde

kullanılan bir kriterdir. Değişebilir fraksiyonun yüzde konsantrasyonlarına göre risk dereceleri aşağıda Çizelge 5.1.' de verilmiştir (Muller, 1981).

Çizelge 5.1. RCA'ya göre sınıflandırılmış risk düzeyleri

Değişebilir fraksiyon miktarı (% F1)	Risk Derecesi
< 1	Risk yok
1-10	Düşük risk
11-30	Orta derecede risk
31-50	Yüksek derecede risk
>50	Aşırı derecede yüksek risk

Her metal için değişebilir fraksiyonun yüzde dağılımı esas alınarak risk değerlendirme kodları hesaplanıp, risk değerlendirmesi yapılmıştır. Buna göre Kasım ayında Cd'nin 1 no'lu istasyonda düşük risk (% 3,48), 2 no'lu istasyonda orta derecede risk (% 12,53) oluşturduğu, diğer istasyonlarda ise risk oluşturmadığı (% <1) belirlenmiştir. Cr'nin tüm istasyonlarda herhangi risk oluşturmadığı (% <1) belirlenmiştir. Cu metalinin genel olarak risk oluşturmadığı ya da düşük risk oluşturduğu (% 0,92 – 4,12) tespit edilmiştir. Fe'nin tüm istasyonlarda risk oluşturmadığı (% <1) belirlenmiştir. Mn'nin 3 no'lu istasyonda düşük risk (% 1,33), 4 ve 5 no'lu istasyonlarda aşırı derecede yüksek risk (% 58,31 ve % 60,22), 2 no'lu istasyonda yüksek derecede risk (% 33,24), 1 no'lu istasyonda orta derecede risk (% 27,69) oluşturduğu gözlenmiştir. Ni'nin 5 no'lu istasyonda orta derecede risk (% 13,31), diğer istasyonlarda ise düşük risk oluşturduğu (% 2,87 – 6,46) tespit edilmiştir. Pb'nin 2 no'lu istasyonda yüksek derecede risk (% 30,69), 5 no'lu istasyonda orta dercede risk (% 12,26) ve diğer istasyonlarda düşük risk (% 6,15 – 8,64) gösterdiği belirlenmiştir. Zn'nin ise 4 ve 5 no'lu istasyonlarda düşük risk (% 6,44 ve % 9,52), diğer istasyonlarda ise risk olmadığı (% <1) tespit edilmiştir. Ocak ayında Cd'nin genel olarak risk oluşturmadığı (% <1) yalnızca 1 no'lu istasyonda düşük risk oluşturduğu (% 3,96) bulunmuştur. Cr ve Fe 'nin herhangi bir

risk oluşturmadağı (% <1) belirlenmiştir. Cu'nun tüm istasyonlarda düşük risk oluşturduğı (% 1,20 – 2,49) tespit edilmiştir. Mn'nin göl ortasında orta derecede risk (% 16,36), diğer istasyonlarda ise yüksek derecede risk oluşturduğı (% 30,70 – 44,29) bulunmuştur. Ni'nin 5 no'lu istasyonda orta derecede risk (% 12,31), diğer istasyonlarda ise düşük risk oluşturduğı (% 3,40 – 7,71) belirlenmiştir. Pb'nin 5 no'lu istasyonlarda aşırı derecede yüksek risk (% 100) ve diğer istasyonlarda orta derecede risk oluşturduğı (% 19,92 – 24,13) belirlenmiştir. Zn'nin genel olarak risk oluşturmadağı (% <1) yalnızca 4 no'lu istasyonda düşük risk oluşturduğı (% 5,78) görülmüştür.

Nisan ayında Cd'nin 5 no'lu istasyonda risk oluşturmadağı (% <1), 1 ve 2 no'lu istasyonlarda yüksek derecede risk oluşturduğı (% 40,86 ve % 35,59), 3 ve 4 no'lu istasyonlarda orta derecede risk oluşturduğı (% 30,85 ve % 22,44) tespit edilmiştir. Cu'nun ise 2 ve 3 no'lu istasyonlarda risk oluşturmadağı (% 0,28 ve % 0,08), diğer istasyonlarda ise düşük risk oluşturduğı (% 1,56 – 2,11) belirlenmiştir. Cr ve Fe'nin herhangi bir risk oluşturmadağı (% <1) belirlenmiştir. Mn'nin 1 ve 5 no'lu istasyonlarda yüksek derecede risk (% 33,72 ve % 31,66), diğer istasyonlarda ise orta derecede risk oluşturduğı (% 17,11 – 26,15) tespit edilmiştir. Ni metalinin 5 no'lu istasyonda orta derecede risk (% 11,17), öteki çalışma noktalarında ise düşük risk gösterdiği (% 2,74 – 5,85) belirlenmiştir. Pb'nin Sultaniye Kaplıcaları ve Yuvarlakçay' da aşırı derecede yüksek risk (% 59,59 ve % 52,84), diğer noktalarda ise yüksek derecede risk oluşturduğı (% 42,94 – 48,07) tespit edilmiştir. Zn'nin ise göl ortası ve Yuvarlakçay'da düşük risk (% 5,95 ve % 8,74) ve diğer noktalarda herhangi bir risk oluşturmadağı (% <1) belirlenmiştir. Bu sonuçlar Pb ve Mn'nin potansiyel riski en yüksek olan ve besin zincirine kolaylıkla geçebilecek olan metaller olduğu, Fe ve Cr 'nin hiçbir risk oluşturmadağı, diğer metallerin risk derecelerinin ise istasyonlara ve zamana göre değişken olduğunu göstermektedir.

5.4. İstatistiki Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.4.1. Spearman's rho testi

Ağır metallerin değişebilir fraksiyondaki konsantrasyonlarının birbiriyle ve % CaCO₃ miktarı ile aralarında ilişkinin var olup olmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % CaCO₃ miktarının değişebilir fraksiyondaki metallerle arasında herhangi bir ilişkinin olmadığı görülmüştür ($p>0,05$). Cd ile Pb arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki ($r=0,93$), Cr'nin Mn ve Ni ile arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki ($r=0,82$), Pb ile negatif yönlü bir ilişki ($r= -0,86$) olduğu tespit edilmiştir. Cu'nun Fe ile pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki ($r=0,81$), Pb ile negatif yönlü bir ilişki ($r= -0,59$) olduğu ve Zn'nin diğer metallerle herhangi bir ilişkisinin olmadığı belirlenmiştir ($p>0,05$).

% Organik madde ve % organik C ile organik maddeye bağlı fraksiyondaki metal konsantrasyonları arasında yapılan test sonucu; % organik madde ve % organik C arasında pozitif yönlü bir ilişki ($r=0,75$), % organik madde ile Cu ($r=0,83$), Fe ($r=0,84$), Mn ($r=0,87$) ve Ni ($r=0,81$) arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Cr'nin; Cu ($r=0,80$), Fe ($r= 0,78$), Mn ($r=0,71$) ve Ni ($r=0,84$) ile arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Mn'nin Cu ile pozitif yönlü ilişki ve Zn'nin; Cu ($r=0,82$) ve Fe ($r=0,86$) ile arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki olduğu tespit edilmiştir.

Toplam Fe ve toplam Mn konsantrasyonları ile Fe-Mn oksihidroksitlerine bağlı metal konsantrasyonları arasında yapılan test sonucu; Cd'nin toplam Fe ile arasında negatif yönlü bir ilişki ($r= -0,75$), Cr'nin toplam Fe ($r=0,81$) ve toplam Mn ($r=0,72$) ile arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki, Fe'nin toplam Fe ile arasında pozitif yönlü ilişki ($r=0,76$), Mn'nin toplam Mn ile arasında pozitif yönlü kuvvetli bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ni'nin toplam Fe ile arasında pozitif yönlü bir ilişki ($r=0,74$), Pb'nin toplam Fe ($r= -0,58$) ve toplam Mn ($r= -0,64$) ile arasında negatif yönlü bir ilişkinin olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre birbiri arasında pozitif yönlü ilişki olan metallerin kaynaklarının benzer, aralarında negatif yönlü ilişki olan metallerin kaynaklarının ise farklı olabileceğini göstermektedir.

5.4.2. Kruskal-Wallis testi

Fizikokimyasal parametrelerin ölçülmesi sonucu elde edilen veriler arasında aylara ve istasyonlara göre istatistiksel olarak % 95 güven seviyesinde anlamlı bir farklılık olup olmadığını belirlemek için yapılan test sonucu; fizikokimyasal parametrelerin değerlerinin aylara göre anlamlı bir farklılık göstermediği tespit edilmiştir ($p>0,05$). p anlamlılık değerleri (Asymp. Sig.) Çizelge 5.2’de verilmiştir. $p<0,05$ olduğunda parametreler arasında anlamlı bir fark olduğu belirtilmektedir.

Çizelge 5.2. Fizikokimyasal parametreler için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}							
	pH	iletkenlik	ORP	CaCO ₃	organikC	organikm adde	KDK
Chi-Square	4,348	,980	1,220	2,064	2,540	4,460	,621
df	2	2	2	2	2	2	2
Asymp. Sig.	,114	,613	,543	,356	,281	,108	,733

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

İstasyonlar arasındaki farklılığın belirlenmesi için yapılan test sonucu ise; iletkenlik, redoks potansiyeli ve % CaCO₃ değerlerinin istasyonlara göre anlamlı bir farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Fizikokimyasal parametreler için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}							
	pH	iletkenlik	ORP	CaCO ₃	organikC	organikm adde	KDK
Chi-Square	7,038	11,167	10,933	10,360	8,933	7,767	9,542
df	4	4	4	4	4	4	4
Asymp. Sig.	,134	,025	,027	,035	,063	,101	,049

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları arasında yapılan test sonucu; değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre anlamlı bir farklılık göstermediği tespit edilmiştir ($p>0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. Değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F1Cd	F1Cr	F1Cu	F1Fe	F1Mn	F1Ni	F1Pb	F1Zn
Chi-Square	,607	5,571	3,633	1,444	7,967	8,633	,433	,533
df	3	4	4	3	4	4	4	2
Asy mp. Sig.	,895	,234	,458	,695	,093	,071	,980	,766

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Aylara göre yapılan test sonucu ise; Pb'nin aylara göre anlamlı bir farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Değişebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F1Cd	F1Cr	F1Cu	F1Fe	F1Mn	F1Ni	F1Pb	F1Zn
Chi-Square	4,500	3,857	2,540	,556	3,840	2,340	9,780	2,400
df	2	2	2	2	2	2	2	2
Asy mp. Sig.	,105	,145	,281	,757	,147	,310	,008	,301

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

İndirgenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları arasında yapılan test sonucu; Mn ve Pb'nin aylara göre anlamlı bir farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. İndirgenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F2Cd	F2Cr	F2Cu	F2Fe	F2Mn	F2Ni	F2Pb	F2Zn
Chi-Square	3,417	4,818	1,139	1,220	9,500	1,340	8,060	,695
df	2	2	2	2	2	2	2	2
Asy mp. Sig.	,181	,090	,566	,543	,009	,512	,018	,707

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

İstasyonlara göre yapılan test sonucu ise, istasyonlar arasında yalnızca Ni'nin anlamlı bir farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p<0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. İndirgenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}								
	F2Cd	F2Cr	F2Cu	F2Fe	F2Mn	F2Ni	F2Pb	F2Zn
Chi-Square	4,182	8,485	4,028	8,833	2,700	11,867	1,564	10,429
df	3	4	2	4	4	4	4	4
Asy mp. Sig.	,242	,075	,133	,065	,609	,018	,815	,034

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Oksitlenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları ile istasyonlara göre yapılan test sonucu; oksitlenebilir fraksiyona bağlı metal konsantrasyonlarının istasyonlara göre anlamlı bir farklılık göstermediği tespit edilmiştir ($p>0,05$). Test sonucuna ilişkin anlamlılık değerleri Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Oksitlenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}								
	F3Cd	F3Cr	F3Cu	F3Fe	F3Mn	F3Ni	F3Pb	F3Zn
Chi-Square	2,000	2,200	2,829	2,923	6,567	2,833	1,472	2,000
df	2	4	4	4	4	4	3	4
Asy mp. Sig.	,368	,699	,587	,571	,161	,586	,689	,736

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Aylara göre yapılan test sonucu ise, Cr, Fe, Cu, Ni ve Mn'nin oksitlenebilir fraksiyondaki konsantrasyonlarının aylara göre anlamlı farklılık gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.9.'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Oksitlenebilir fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F3Cd	F3Cr	F3Cu	F3Fe	F3Mn	F3Ni	F3Pb	F3Zn
Chi-Square	,000	11,180	8,751	7,051	6,140	9,360	5,125	2,829
df	1	2	2	2	2	2	2	2
Asy mp. Sig.	1,000	,004	,013	,029	,046	,009	,077	,243

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

Kalıntı fraksiyondaki metal konsantrasyonları arasında yapılan test sonucu, Fe, Pb ve Zn'nin aylara göre anlamlı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.10.'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Kalıntı fraksiyondaki metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F4Cd	F4Cr	F4Cu	F4Fe	F4Mn	F4Ni	F4Pb	F4Zn
Chi-Square	1,140	1,220	2,180	7,740	2,160	4,940	7,981	8,820
df	2	2	2	2	2	2	2	2
Asy mp. Sig.	,566	,543	,336	,021	,340	,085	,018	,012

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

İstasyonlara göre yapılan test sonucu ise, yalnızca Cr'nin istasyonlara göre anlamlı farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.11.'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Kalıntı fraksiyondaki metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics^{a,b}

	F4Cu	F4Fe	F4Mn	F4Ni	F4Pb	F4Zn	F4Cd	F4Cr
Chi-Square	8,233	4,800	9,467	6,100	,714	3,067	4,167	10,267
df	4	4	4	4	4	4	4	4
Asy mp. Sig.	,083	,308	,050	,192	,950	,547	,384	,036

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Toplam metal konsantrasyonları arasında yapılan istasyonlara göre yapılan test sonucu; yalnızca Ni'nin istasyonlara göre anlamlı farklılıklar gösterdiği tespit edilmiştir ($p<0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.12.'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Toplam metal konsantrasyonları için istasyonlara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}								
	ToplamCd	ToplamCr	ToplamCu	ToplamFe	ToplamMn	ToplamNi	ToplamPb	ToplamZn
Chi-Square	2,167	8,633	7,333	4,267	3,733	10,433	3,033	7,067
df	4	4	4	4	4	4	4	4
Asy mp. Sig.	,705	,071	,119	,371	,443	,034	,552	,132

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: istasyon

Aylara göre yapılan test sonucu ise, Cd, Fe, Mn ve Pb'nin aylara göre anlamlı farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir ($p<0,05$). p anlamlılık değerleri Çizelge 5.13.'te verilmiştir.

Çizelge 5.13. Toplam metal konsantrasyonları için aylara göre tespit edilen anlamlılık değerleri

Test Statistics ^{a,b}								
	ToplamCd	ToplamCr	ToplamCu	ToplamFe	ToplamMn	ToplamNi	ToplamPb	ToplamZn
Chi-Square	9,620	2,340	4,560	8,960	9,420	,740	10,500	5,780
df	2	2	2	2	2	2	2	2
Asy mp. Sig.	,008	,310	,102	,011	,009	,691	,005	,056

a. Kruskal Wallis Test

b. Grouping Variable: aylar

5.5. Sedimentin Yapı Analizlerinin Değerlendirilmesi

5.5.1. FTIR (Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi) analizi

FTIR spektrumları incelendiğinde genel olarak tüm örneklerde benzer pikler olduğu görülmektedir. Örneklerin hepsinde ortak olan ve $3370 - 3393 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen geniş piklerin $-\text{OH}$ grubuna (alkol veya fenol), $1466 - 699 \text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen

piklerin –CH (alkan, alken, alkin vs.) bağlarına ait olduğu düşünülmektedir. Bunun dışında 1, 2 ve 5 no’lu istasyonlardan alınan örneklerde $\approx 1630\text{ cm}^{-1}$ de belirlenen piklerin –NH (aminler) veya –NO₂ (nitro) gruplarını temsil ettiği düşünülmektedir. 5 no’lu istasyonda 3684 cm^{-1} tespit edilen pikin –NH bağına, 3 no’lu istasyonda tespit edilen 1787 cm^{-1} pikin ise –C=O gruplarına ait olduğu düşünülmektedir.

5.5.2. SEM (Taramalı elektron mikroskobu) analizi

SEM görüntüleri incelendiğinde tüm örneklerin birbirine benzer özellik gösterdiği ve özellikle ölü bitki atıklarının sediment yüzeylerinde biriktiği gözlenmektedir.

5.5.3. EDS (Enerji dağılım spektroskopisi) analizi

EDS analizlerinden elde edilen sonuçlara göre tüm sediment örneklerinde Fe, K, Ca, Mg, Al, O, Si elementlerinin ortak bileşenler olarak bulunduğu görülmektedir. Ancak Na, Cl ve S elementlerinin varlığı istasyonlar arasında farklılık göstermektedir. 1 ve 2 no’lu istasyonlarda, diğer istasyonlardan farklı olarak Na, Cl ve S elementlerinin var olduğu görülmektedir. Bu durumun Sultaniye Havzasında yoğun olarak bulunan sülfürlü sulardan kaynaklandığını ve bu istasyonlara tuzlu su girişinin olduğunu göstermektedir. 3 no’lu istasyonda, ortak bulunan elementlerle birlikte Cl ve S elementleri bulunmuştur. Ancak 1 ve 2 no’lu istasyonlardan farklı olarak Na elementi tespit edilememiştir. Bunun nedeninin ise Köyceğiz Havzasından gelen tatlı sularla bu noktada seyrelmenin gerçekleşmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 4 ve 5 no’lu istasyonlarda Na, Cl ve S elementleri tespit edilememiştir. Bu sonuca göre, Köyceğiz Gölü’nü besleyen Yuvarlakçay ve Namnam Çayı gibi tatlı su kaynaklarının tuzluluğu azalttığı ve daha oksik koşulların oluşmasını sağladıkları düşünülmektedir.

5.5.4. XRD (X-ışını kırınımı) analizi

XRD spektrumları incelendiğinde tüm noktalarda CaCO_3 (kalsit ve aragonit) ve SiO_2 (kuartz) minerallerinin ortak olarak bulunduğu belirlenmiştir. 4 ve 5 no'lu istasyonlarda yalnızca bu mineraller tespit edilirken, diğer noktalarda ise jips, sanidin, dolomit, merlinoit, bannisterit gibi farklı minerallerin de var olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, H., Martinez, S. (2011) *Salinity increases mobility of heavy metals in soils*, Chemosphere, 85: 1318-1324.
- Ağcasulu, Ö. (2007) *Sakarya Nehri Çeltikçe Çayı'nda yaşayan Capoeta tinca (Heckel, 1843)'nın dokularında ağır metal birikiminin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 43s.
- APHA, AWWA, WEF (2005) *Standart Methods for The Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, American Public Health Association, Washington, 4-103 – 4-169.
- Audry, S., Blanc, G., Schafer, J. (2006) *Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage*, Sci. Total Environ., 363: 216– 236.
- Bakırcıoğlu, D. (2009) *Toprakta makro ve mikro element tayini*, doktora tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 148s.
- Bayarı, C.S. ve Kurttaş, T. (2000) *Türkiye Gölleri Hidrobiyolojik, Hidrojeokimyasal, Jeokimyasal ve Çevresel İzotopik İncelenmesi Pilot Projesi ” Köyceğiz Gölü”*, TÜBİTAK Projesi, proje no 201; 195Y039, Ankara, 155s.
- Bech, J., Tume P., Longan, L., Reverter, F., Tempio, M. (2008) *Concentration of Cd, Cu, Pb, Zn, Al and Fe in soils of Manresa, NE Spain*, Environ. Monit. Assess., 145: 257-266.
- Buhan, E. (1998) *Köyceğiz Lagün Sistemindeki mevcut durumun ve kefal popülasyonlarının araştırılarak lagün işletmeciliğinin geliştirilmesi*, T.C. Tarım ve Köy İşleri Bakanlığı Su Ürünleri Araştırma Enstitüsü Bölge Müdürlüğü Bodrum, Seri B, Yayın no: 3.
- Çakmakçı, M. (2006) *Sulardaki Fe (II) konsantrasyonu ile filtre yük kayıpları arasındaki ilişkinin araştırılması*, doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 178s.

- Çalışkan, E. (2005) *Asi Nehri'nde su, sediment ve karabalık (Clarias gariepinu Burchell, 1822)' ta ağır metal birikiminin araştırılması*, yüksek lisans tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay, 75s.
- Dawes, C.J. (1998) *Marine botany*, second edition, University of South Florida Tapma, Florida, 478p.
- Dora, E.Ç. (2005) *İzmir Körfezi'nde bazı poliket türleri (Hediste diversicolor, Diopatra neapolitana) ile bunların yaşadığı sedimentte ağır metal düzeylerinin araştırılması*, doktora tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 190s.
- Dökmeci, H.A. (2005) *Gala Gölü ve gölü besleyen su kaynaklarında ağır metal kirliliğinin araştırılması*, yüksek lisans tezi, Trakya Üniversitesi, Edirne, 115s.
- Duffus, J. H. (2002) *Heavy metals a meaningless erm? (IUPAC Technical Report)*, Pure and Applied Chemistry, 74: 793-807.
- Kennish, N.J. (1997) *Practical handbook of eustuarine and marine pollution, heavy metals*, Chapter 6, Florida, 253-327.
- Eckenfelder, W.W. (2000) *Industrial water pollution control*, McGraw-Hill, Singapore.
- Egemen, Ö., Sunlu, U. (1999), *Su kalitesi*, III. Baskı, Ege Üniversitesi Basımevi, Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Bornova-İzmir, 148s.
- Favas, P.J.E., Prates, J., Gomes, M.E.P., Cala, V. (2011) *Selective chemical extraction of heavy metals in tailings and soils contaminated by mining activity: environmental implications*, J. Geochem. Explor., 111: 160-171.
- Feyte, S., Tessier. A., Gobeil, C., Cossa, D. (2010) *In situ adsorption of mercury, methylmercury and other elements by iron oxyhydroxides and organic matter in lake sediments*, Appl. Geochem., 25: 984-995.
- Florence, T.M. ve Batley, G.E. (1980) *Chemical speciation in waters*, CRC Critic. Rev. Anal. Chem., 9: 219-296.

- Florence, T.M. (1982) *The speciation of trace elements in waters*, Talanta, 29: 345-364.
- Förstner, G., Wittmann, T. (1981) *Metal pollution in the aquatic environment*, Berlin Heidelberg, Newyork Springer Verlag, 21: 271-318.
- Gao, X., Chen, C.T.A. (2012) *Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay*, Wat.Res., 46: 1901-1911.
- Gleysez, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002) *Fractionation studies of trace element in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures*, Trend In Anal. Chem., 21: 451-467.
- Gönenç, İ.E. (2002) *Köyceğiz Dalyan Lagünü ve Havzası'nın modellenmesi ve arazi planlaması*, İTÜ Araştırma Fonu Projesi, İstanbul.
- Gülşahin, A. (2007) *Köyceğiz Gölü Dalyan Kanallarında bulunan mavi yengeç (Callinectes sapidus Rathbun, 1896)'in bazı biyolojik özellikleri*, yüksek lisans tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 66s.
- Hayes, W.J. (1996) *Chemical relationships in waters and sediments of some urban streams, with particular reference to heavy metals and phosphorus*, Phd. Thesis. University of Technology, Sydney, 310s.
- Hendozko, E., Szefer P., Warzocha J. (2010) *Heavy metals in macoma balthica and extractable metals in sediments from the southern Baltic Sea*, Ecotoxicol. Environ. S., 73:152-163.
- Horowitz, A.J. (1991) *A primer on sediment-trace element chemistry*, 2.baskı, Lewis yayınevi, Michigan, 360s.
- Ikem, A. ve Adisa, S. (2011) *Runoff effect on eutrophic lake water quality and heavy metal distribution in recent littoral sediment*, Chemosphere, 82: 259-267.
- İsen, H. (2011) *Sakarya D-100 karayolu cadde tozlarında bazı ağır metallerin ardışık ekstraksiyon yöntemi (BCR) ile tayini*, yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 54s.

- Jain, C.K., Malik, D.S., Yadav, R. (2007) *Metal fractionation study on bed sediments of lake Naintal, Uttaranchal, India*, Environ. Monit. Assess., 130: 129-139.
- Kaya, S., Pirinçci, İ., Bilgili, A. (2002) *Veteriner hekimliğinde toksikoloji*, Medisan Yayınevi, Ankara, 925s.
- Kaya, F. (2009) *Krom-toksik etkileri-kromdan kaynaklan çevre kirliliği-arıtım yöntemleri*, yüksek lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 26s.
- Kelderman, P. ve Osman, A.A. (2007) *Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands)*, Wat. Res., 41: 4251 – 4261.
- Kennish, M. J. (1998) *Pollution in estuarine and marine environments*, Pollution Impacts on Marine Biotic Communities, Institu of Marine and Coastal Sciences, Rutgers University, New Jersey, 310s.
- Küçüksezgin, F. ve Aydın, Ş. (2012) *Distribution and chemical speciation of heavy metals in the surficial sediments of the Bakırcay and Gediz Rivers, Eastern Aegean*, Environ. Earth Sci., 65:789–803.
- Liu, H., Li, L., Yin, C., Shan, B. (2008) *Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments of Moshui Lake*, J. Environ. Sci., 20: 390-392.
- Lu, C. ve Cheng, J. (2011) *Speciation of heavy metals in the sediment from different eutrophic lakes of China*, Procedia, 18: 318-323.
- Lund-Hansen, C.C., Skyum, P. (1992) *Changes in hydrography and particulate matter during barotrophic forced inflow*, Oceanologica Acta, 15,14.
- Markert, B. (1993) *Plant as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment*, B. Markert (ed), VCH Weinheim, New York/ Basel/ Cambridge.
- Moore, J.W. and Ramammoorthy, S. (1984) *Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment*, Springer-Verlag, New York, 253p.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. (2002) *Partitioning of metals in sediments from the odiel river (Spain)*, Environ. Int. 28: 263-271.

- Morneau, J.P. (1997) *Trace metal analysis of marine zooplankton from Conception Bay, Newfoundland*, M.Sc. Thesis, University of Newfoundland, Canada, 58p.
- Muller G. (1981) *The heavy metal pollution of the sediments of Neckars and its tributary: a stocktaking*, Chem. Zeit, 105:157–164.
- Neff, J.M. (2002) *Bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water Batelle*, Coastal Resources and Environmental Management, Duxbury, Massachusetts, USA, 425s.
- Nemati, K., Bakar, A.K.N., Abas, M.R., Sobhanzadeh, E. (2011) *Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction procedure in different depths of sediments from Sungai Buloh, Selangor, Malaysia*, J. Hazard. Mater., 192: 402-410.
- Özgün, H. (2007) *Oksidasyon ve filtrasyon aşamalarında sularda mangan giderimini etkileyen bazı faktörlerin araştırılması*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 106s.
- Passos, E.A., Alves, J.C., Santos, I.S., Alves, J.P.H., Garcia, C.A.B., Costa A.C.S. (2010) *Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis*, Microchem. J., 96: 50-57.
- Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X., Qui, G. (2009) *The remediation of heavy metals contaminated sediment*, j.haz.mat., 161: 633-640.
- Rainbow, P.S. (1990) *Heavy metal levels in marine invertebrates. In: Heavy metals in the marine environment*, Boca Raton: CRC Pres., 67-69.
- Resmi Gazete, *Bakanlar Kurulu Kararları* 12.06.1988 tarih ve 88/13019 sayı, (1988).
- Riano, M.D.G., Alba, M.D., Marenco, M. J. C., Vargas, M.G., Kosore, C.M. (2011) *Assessment of the metal pollution, potential toxicity and speciation of sediment from Algeciras Bay (South of Spain) using chemometric tools*, J. Hazard. Mater., 190: 117-187.

- Sahuquillo, A., Riba, G.A., Rubio, R., Rauret, G. (2004) *Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain*, Sci. Total Environ., 321: 241-255.
- Seçkin, G., Davutluoğlu, O.I., Ersu, Ç.B., Yılmaz, T., Sarı, B. (2011) *Heavy metal content and distribution in surface sediments of the Seyhan River, Turkey*, J. Environ. Manage., 92: 2250-2259.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (1998) Atomik emisyon spektrometri, 230-252, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. (editörler), *Enstrümantal analiz ilkeleri*, 5.baskı, Saunders College Publishing, United States of America, 849s.
- Sundaray, S. K., Nayak, B.B., Lin, S., Bhatta, D. (2011) *Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments a case study: Mahanadi Basin, India*, J. Hazard. Mater., 186: 1837-1846.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979) *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace-metals*, Anal. Chem., 51: 844-851.
- Tumantozlu, H. (2010) *Karacaören II Baraj Gölü'ndeki su, sediment ve sazan (Cyprinus carpio L., 1758) örneklerinde bazı ağır metal birikiminin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 54s.
- Türedi, M. (2006) *Köyceğiz Gölü (Limnolojik Etüt)*, yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, 138s.
- Uzairu, A., Harrison, G.F.S., Balarabe, M.L., Nnaji, J.C. (2009) *Concentration levels of trace metals in fish and sediment from Kubanni River, Northern Nigeria*, Bull. Chem. Soc. Ethiop., 23: 9-17
- Yılmaz, H.A. (2010) *Gökova Körfezi deniz ve azmaklarının askıda katı madde ve sedimentinde ağır metal içeriğinin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, Muğla Üniversitesi, Muğla, 75s.
- Ying, L.R., Yang, H., Zhou, Z.G., Lu, J.J., Shao, X.H., Jin, F., (2007) *Fractionation of heavy metals in sediments from Dianchi Lake, China*, Pedosphere, 17: 265-272.

- Yuan, C.G., Shi, J.B., He, S., Liu, J.F., Liang, L.N., Jiang, G.B. (2004) *Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction*, Environ. Int., 30: 769-783.
- Zhang, W., Liu, X., Cheng, H., Zeng, E.Y., Hu, Y. (2012) *Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China*, Mar. Pol. Bul., 64: 712-720.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad: Feyyaz KESKİN

Uyruk: T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi: İskenderun/ 04.04.1988

Medeni Hali: Bekar

Telefon: 0 507 319 78 45

E-posta: keskinfeyyaz@gmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	2010
Önlisans	Anadolu Üniversitesi	2010
Yüksek Lisans	Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi	-

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		X	
Konuşma	X		
Anlama	X		
Okuma		X	

Yayınlar

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler (SCI & SSCI & ARTS AND HUMANITIES)

Ahmet Demirak, Hanife Aydın Yılmaz, Feyyaz Keskin, Yalçın Şahin, Oğuz Akpolat, Investigation of heavy metal content in the suspended particulate matter and sediments of inner Gokova Bay and creeks, Environmental Monitoring Assessment, DOI 10.1007/s10661-011-2484-x., (2011).

Ulusal Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Bildiriler

Feyyaz Keskin, Yalçın Şahin, Ahmet Demirak, Datça Aktur Ve Kurucabük Koylarında Nutrientlerin Lineer Alkil Benzen Sülfonat (LAS) İle İlişkisi, 16.Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 25-27 Ekim 2011, ANTALYA (Sözlü Sunum)

Yalçın Şahin, **Feyyaz Keskin**, Ahmet Demirak, Datça Aktur Ve Kurucabük Koylarında Askıda Katı Madde (AKM) Miktarının Tespiti Ve Kaynağının Belirlenmesi, 16.Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 25-27 Ekim 2011, ANTALYA (Sözlü Sunum)

Ahmet Demirak, Yalçın Şahin, **Feyyaz Keskin**, Datça Aktur Ve Kurucabük Koylarındaki Fizikokimyasal Parametrelerin Mevsimsel ve Mekansal Değişimleri 2010-2011, 16.Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 25-27 Ekim 2011, ANTALYA (Sözlü Sunum)

Ahmet Demirak, Yalçın Şahin, **Feyyaz Keskin**, Sulu Ortamda Amonyum İyonlarının Çam Kozalak Tozu Kullanılarak Biosorbsiyonla Uzaklaştırılması, FABA 2011 Sempozyumu, 07-09 Eylül 2011, SAMSUN (Sözlü Sunum)

İsmail Özel, Ahmet Demirak, **Feyyaz Keskin**, Yalçın Şahin, Fethiye Körfezi'nde Nutrientlerin Lineer Alkil Benzen Sülfonat (LAS) 'ın Biodegradasyonu, Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-02 Temmuz 2011, ERZURUM (Poster Sunumu)

Araştırma Projeleri

“Gökova Özel Çevre Koruma Bölgesi'nde Yer Alan Gökova İç Körfezi ve Sedir Adası İçin Tüm İlgililerin İşbirliği ile Bütünleşik Yönetim Eylem Planının Hazırlanması ve Uygulanması.” adlı SMAP III. Avrupa Birliği Projesi, (Araştırmacı), (Nisan 2008-Aralık 2009)

“Datça Aktur Tatil Sitesinde Kıyı Yönetim Sisteminin Oluşturulması” (Araştırmacı), (Ocak 2010-Mart 2011)

“Datça Aktur Tatil Sitesinde Kıyı Yönetim Sisteminin Oluşturulması” (Araştırmacı), (II.Etap, Nisan 2011-Nisan 2012)

“Köyceğiz Gölü Sedimentinde Ağır Metal Fraksiyonlarının İncelenmesi” Muğla Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyonu tarafından desteklenmiştir (2011/57), (Araştırmacı), (2011).