

# TURKISH JOURNAL OF AQUATIC SCIENCES

© Istanbul University Faculty of Aquatic Sciences

REWIEV/DERLEME

ISSN: 2149-9659

E-ISSN: 2528-9462

## YÜZEYSEL SULARDA AĞIR METALLERİN ETKİLERİ VE ÖTROFİKASYON İLE İLİŞKİSİ

Emine METİN DERELİ<sup>1,2</sup> ORCID ID: 0000-0001-5073-3833, Ali ERTÜRK<sup>3</sup> ORCID ID: 0000-0002-3532-2961,  
Mehmet ÇAKMAKÇI<sup>2</sup> ORCID ID: 0000-0003-4784-6006

<sup>1</sup>TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve Temiz Üretim Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye

<sup>2</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

<sup>3</sup>İstanbul Üniversitesi Su Bilimleri Fakültesi, Su Ürünleri Temel Bilimler Bölümü, İstanbul, Türkiye

### ARTICLE INFO

Received: 03.08.2017

Accepted: 09.10.2017

Published online: 28.10.2017

Metin Dereli et al. 32(4): 214-230 (2017)

doi: 10.18864/TJAS201720

**Corresponding author:** Emine METİN DERELİ,  
TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Çevre ve  
Temiz Üretim Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye

**E-mail:** [emine.metin@tubitak.gov.tr](mailto:emine.metin@tubitak.gov.tr)

### Anahtar Kelimeler:

Ağır metal,  
Ötrofikasyon,  
Biyoakümülyasyon,  
Sediman,  
Toksisite,  
Su Kimyası

### Keywords:

Heavy metal,  
Eutrophication,  
Bioaccumulation,  
Sediment,  
Toxicity,  
Water chemistry

### Öz

Ağır metaller sucul ekosistemlere doğal kaynakların yanı sıra artan antropojenik baskılar (kentsel ve endüstriyel baskılar, yayılı kaynaklı baskılar, jeotermal kaynaklı baskılar) ile ulaşmaktadır. Bu çalışmada, sucul canlılarda kanserojenik, birikimcilik ve toksik etki yapan ağır metallerin göllerde doğal bir süreç olan ötrofikasyon ile ilişkisi incelenmiştir. Ağır metallerin sucul ortamlardaki taşınım, çözünme, çökelme, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve biyoakümülyasyon mekanizmaları oldukça karmaşık süreçler olup, suyun fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Ötrofikasyon prosesi ise sucul ortamların birçok fizikokimyasal özelliğini etkilemektedir. Ağır metallerin sucul ortamlardaki davranışları ile ötrofikasyon prosesinin karşılıklı etkileşimi sucul ortamın fiziksel, kimyasal ve biyolojik kalitesi üzerinde önemli etkilere sebep olmaktadır. Buna göre, ağır metal kirliliğine bağlı olarak sucul canlılarda tür sayısının azaldığı, bazı türlerin ortamdaki kaybolduğu ya da ağır metallerle toleransı yüksek olan türlerin ortamdaki baskın olduğu görülebilmektedir. Özellikle sucul canlıların karaciğer, solungaç gibi dokularında birikmekte ve besin zincirine girişim yapabilmektedir. Ayrıca sedimanda depolanan metaller, sedimanda gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarından doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedirler.

### Abstract

#### THE EFFECT OF HEAVY METALS IN SURFACE WATER AND THEIR RELATIONSHIP WITH EUTROPHICATION

Heavy metals reach aquatic ecosystems from increasing anthropogenic pressures (urban and industrial pressure, diffuse sources, and geothermal-driven pressure) as well as natural sources. In this study, the relationship between heavy metals, which are carcinogenic, accumulating, and toxic to aquatic life, and eutrophication, which is a natural process that occurs in lakes, was investigated. The transport, dissolution, precipitation, complex formation, adsorption, and bioaccumulation mechanisms of heavy metals in aquatic environments are highly complex processes influenced by the physicochemical properties of the water. Eutrophication affects many physicochemical properties of the aquatic environment. The interactions between the behavior of heavy metals and eutrophication process have important effects on the physical, chemical and biological quality of water. Thus, the number of species decreases in aquatic ecosystems due to heavy metal pollution; some species disappear from the environment or species with high heavy metal tolerance become dominant in the environment. In particular, heavy metals accumulate in the liver and gill-like tissues of aquatic organisms and interfere with the food chain. In addition, the metals stored in sediments are directly or indirectly affected by oxidation/reduction reactions occurring in the sediments.

## GİRİŞ

Metaller ve ağır metallerin birçoğu (kalsiyum, sodyum, potasyum, demir, çinko, kobalt, bakır, nikel, mangan) canlıların yaşamı için gerekli karbon, azot ve fosfor kadar önemli nutrientler (iz element) arasındadır. Ancak, ağır metallerin sucul ortamda yüksek konsantrasyonlarda bulunması, canlılarda oluşturdukları birikicilik, toksisite, kanserojen etkileri nedeni ile en önemli kirleticiler arasında değerlendirilmelerine de sebep olmaktadır. Rüzgar, akarsu, atmosferik taşınım yoluyla ve kayaç-su etkileşim sürecine bağlı olarak sucul ortama doğal olarak giren ağır metallerin, özellikle 19. yüzyıl sonlarında başlayan sanayi devrimi ile birlikte sucul ortamlara taşınımı ve sucul ekosistemlerindeki konsantrasyonu hızlı bir artış göstermiştir. Bu durum özellikle göl sedimanlarında biriken ağır metal konsantrasyonlarının incelenmesi ve sediman yaşını belirlemek için kullanılan paleontolojik analizler ( $^{14}\text{C}$ ) ile bilimsel olarak ortaya koyulmuştur (Ra ve ark., 2011; Conaway ve ark., 2012). Thevenon ve ark. (2011), İsviçre'deki Lucerne ve Meidsee Gölleri'nden alınan sedimanlarda ağır metal birikimini tarih öncesi dönemlerden günümüze kadar incelemiştir. Bronz çağında bölgedeki madencilik faaliyetlerinin kurşun (Pb) ve civa (Hg) birikimini arttırdığını ancak insan kaynaklı birikimin doğal birikim ile karşılaştırıldığında çok büyük bir etkisinin olmadığını belirlemiştir. Antropojenik kaynaklı Pb ve Hg birikimi özellikle Roma İmparatorluğu (M.Ö. 300–M.S. 400), orta çağ dönemi (M.S. 1400), erken modern Avrupa (M.S. 1600) dönemlerinde artan madencilik faaliyetlerine bağlı olarak artmıştır. Ancak en önemli etkinin 1850'lerdeki sanayi devrimi ile gerçekleştiği ve 20. yüzyıl sanayi faaliyetlerinin göllere Pb ve Hg taşınımını doğal taşınımına kıyasla 10 kat arttırdığını belirlemiştir.

Barros de Oliveira ve ark. (2012), Brezilya'nın güneydoğusunda bulunan Lagoa Vermelha Gölü sedimanının dikey profilinde ağır metal birikimini incelemiştir. Sedimanda yapılan  $^{14}\text{C}$  analizinde alınan sediman örneğinin yaşı 2430 olarak belirlenmiş ve özellikle son 180 yılda ağır metal konsantrasyonlarının önemli derecede değiştiği belirlenmiştir. Özellikle kurşun (Pb), çinko (Zn), gümüş (Ag), civa (Hg) ve nikel (Ni) birikiminin son 50 yılda arttığı ve bunun sebebinin gölün uzak çevresindeki madencilik ve taşımacılık faaliyetleri sonucu atmosfere salınan metallerin taşınım ile göle ulaşması olduğu belirlenmiştir. Benzer sonuçlar, Almanya'da madencilik ve demir çelik sanayisinin baskısı altındaki SüBer See Gölü için de

rapor edilmiştir (Becker ve ark., 2001). Göl sedimanındaki ağır metal birikim profili incelendiğinde 1950 – 2000 yılları arasında Pb, Zn, Cu miktarının 7,5–15 kat arttığı belirlenmiştir. Çin'in kuzey bölgesinde bulunan Baiyangdian Gölü'nde yapılan bir çalışmada sedimanın yaşı  $^{210}\text{Pb}$  izotop tekniği kullanılarak belirlenmiş ve sedimandaki ağır metallerin 1859-2011 yılları arası değişimi incelenmiştir (Guo ve ark., 2015). Çalışmada, sedimandaki arsenik (As) konsantrasyonunun 1900-1910 ve 1960-1970 yılları arasında önemli derecede arttığı belirlenmiştir. Bunun sebebinin, bölgede açılan demir-çelik sanayi ve As içeren pestisitlerin kullanımını olduğu düşünülmektedir. Sedimandaki Cd, Pb ve Hg konsantrasyonlarının da sırasıyla 1970, 1990 ve 1958'den itibaren arttığı görülmüştür. Bu durum bölgede açılan makine endüstrisi, kömür ile çalışan termik santral ve kurşunlu benzinin kullanımı ile ilişkilendirilmiştir.

Yüzey ve yeraltısularındaki inorganik kirleticilerin en önemlilerinden olan ağır metallerin sucul ortamlardaki miktarları, taşınım ve birikim mekanizmaları birçok farklı parametreye bağlı olarak değişen karmaşık süreçlerdir. Doğal süreçler, evsel ve endüstriyel atıklarla sucul ortama giren ağır metaller, sedimanın bünyesine geçinceye kadar su içerisinde birçok fiziksel ve biyokimyasal döngüler içerisinde yer almaktadırlar. Zamanla metal içeriği bakımından doygun hale gelen sediman tabakası, bünyesinde bulundurduğu metalleri tekrar su kütlesine bırakma eğilimine geçer. Ayrıca sedimanda depolanan metaller, sedimanda gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarından doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedirler (Şener ve Şener, 2015).

Özellikle göllerde gerçekleşen ve doğal bir süreç olan ötrofikasyon, son yıllarda antropojenik baskılar nedeniyle oldukça hızlanmıştır. Ötrofikasyon süreci sucul ortamın birçok fizikokimyasal özelliğini etkilemektedir. Bu çalışmanın amacı, yüzeysel sularda ötrofikasyon ile ağır metal kirliliği arasındaki ilişkinin incelenmesidir. Bu amaçla, ağır metal kirliliğinin kaynakları, yüzeysel sulardaki etkileri güncel literatür bilgileri ışığında sunulmuştur. Ötrofikasyonun su kolonu, sediman ve sucul canlılardaki ağır metal değişim ve dönüşüm proseslerine etkileri irdelenmiştir.

## AĞIR METALLERİN KAYNAKLARI

Yüzeysel sularda ağır metallerin kaynakları; atmosferik taşınım, akarsularla olan karasal girdiler, yüzeysel akışa geçen yağmur ve kar suları ile taşınım, hidrotermal ve volkanik aktiviteler, kayaç-su

etkileşimine bağlı olarak gerçekleşen doğal ve jeokimyasal olaylar ve insan aktiviteleri sonucunda meydana gelen antropojenik girdiler olarak sayılabilir.

## Antropojenik

### Yüzeysel akış

Ağır metallerin yüzeysel sulara taşınmasında rol oynayan önemli proseslerden biri yüzeysel akıştır. Yapılan birçok bilimsel çalışmada ağır metallerin, karayollarından, kentsel alanlardan yayılı kirlenici kaynak olarak yüzeysel akış ile alıcı ortamlara ulaştığı tespit edilmiştir (Akdoğan ve ark., 2015; Uzun ve ark., 2014; Sisman ve ark., 2002). Bu çalışmalarda göl su kütlelerinde, su kolonunda ve sedimanda yapılan ölçüm ve izlemelerde genel olarak Cd, Pb, Ni, Zn, Hg ve Cu parametreleri incelenmiştir. Baekken (1994), karayollarından gelen kirlenicilerin olası etkilerinin ortaya çıkarılması için karayoluna yakın küçük bir göl ekosistemini incelemiştir. Çözünmüş oksijen ve elektriksel iletkenlik parametrelerini değerlendirirken, gölün etrafındaki karayollarının inşasından önce ve sonra ölçülen değerleri karşılaştırmıştır. Çözünmüş oksijen konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik görülmezken, elektriksel iletkenlik parametresinde önemli oranda artış olduğunu gözlemiştir. Karayollarının inşa edilmesinden sonra Cd ve Zn konsantrasyonlarının çift kabuklu yumuşakçalarda 2-3 kat arttığı belirlenmiştir. Levrek karaciğerinde tespit edilen Pb konsantrasyonunun sudaki konsantrasyondan yüksek olduğu belirlenmiştir. Bentik komünite içerisinde çeşitlilik ve bolluğun gölün karayollarına yakın olan kısımlarında azaldığı gözlemlenmiş olup, gölün karayollarından gelen yüzeysel akış içerisindeki kirlenicilerden olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir.

Byrne ve DeLeon (1987), Pontchartrain Gölü'nde sedimanda biriken ağır metallerin kaynaklarını incelemiştir. Gölün kuzey ve güney kesimlerinden alınan sediman örneklerinde bazı ağır metal (Ba, Cu, Ni, Pb ve Zn) analizleri yapılmıştır. Göl sedimanından alınan örneklerde gölün batısından doğusuna doğru ağır metal konsantrasyonunun arttığı ve bu durumun bu hat boyunca nüfusun ve kentleşmenin artmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ağır metallerin en önemli kaynaklarının kentsel bölgelerden gelen yüzeysel akış ve atıksu deşarjları olduğu belirlenmiştir.

Lindström ve Hakanson (2001), Stokholm'de bulunan 10 adet gölde ağır metalleri (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb ve Zn) suda ve sedimanda incelemiştir.

Çalışmada bir kütle dengesi modeli kullanarak kentsel alanlardan kaynaklı yüzeysel akış ile göle gelen yıllık ağır metal yükünü hesaplamışlardır. Yüzeysel akışla gelen ağır metal yüklerinin özellikle yağışın ilk saatlerinde çok yüksek olduğunu, ancak ağır metal konsantrasyonlarının göl içerisinde önemli oranda seyredildiğini belirlemiştir. Metal birikimindeki en önemli faktörlerin biyoakümülyasyon, çökeltme ve sedimandan salınım ve su pH'sına bağlı olarak değişmekte olduğunu tespit etmişlerdir. Sonuçta sedimanda en fazla Hg birikimi gözlemlenmiş olup, bunu Pb, Ni ve Cr'nin takip ettiği belirtilmiştir. Ayrıca metal birikimi ile sedimandaki azot ve fosfor birikimi arasında yüksek bir korelasyon olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin biyoakümülyasyon sonucu alg kütlelerine alınan metallerin algin çökmesi ile sedimana taşınması olduğunu belirlemiştir.

Tang ve ark. (2010), Doğu Çin'de bulunan Chao-hu Gölü çevresinde göl kıyısına yakın seçilen 10 noktada tarım faaliyetlerinden kaynaklanan ve yüzeysel akış ile göle ulaşan ağır metallerin sedimanda birikimini çalışmışlardır. Göl çevresindeki noktaların tamamı değerlendirildiğinde, bölgede tarımda kullanılan gübrelerde As, Cd, Hg, Ni, Pb ve Zn ağır metallerinin bulunduğunu ve bu metallerin göle taşınması ile özellikle Cd, Pb ve Zn konsantrasyonunun arttığını belirlemiştir. Bu üç metalin konsantrasyonları sedimanın alt tabakalarında 0,21, 8,05 ve 73,76 mg/kg, üst tabakalarında ise 0,33, 17,20 ve 100,22 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

### Evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları

Evsel ve endüstriyel atıksu deşarjları ile çöp sızıntı suları yüzeysel ve yeraltı sularındaki ağır metal kirliliğinin en önemli kaynaklarıdır (Bhuiyan ve ark., 2011). Özellikle metal kaplama endüstrisi (John ve ark., 2016; Lee ve ark., 2016), deri endüstrisi (Ozdemir ve ark., 2005), tekstil endüstrisi (Liang ve ark., 2013), boya üretimi sanayi (Gondala ve Hussain, 2007), demir çelik sanayi (Yuan ve ark., 2017), elektronik sanayi (Chen ve Huang, 2014) ve maden drenajları (Hu ve ark., 2014), Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Cu, krom (Cr), Zn, Pb, Mg, Ag, altın (Au), titanyum (Ti) gibi ağır metallerin en önemli kaynaklarıdır.

Evsel atıksulardaki ağır metallerin en önemli kaynağı özellikle meskun bölgelerde yağmur suyunun yüzeysel akışa geçerek kanalizasyon sistemine girmesidir (Gromaire-Mertz ve ark., 1999; Reddy ve ark., 2014). Bu durum, özellikle birleşik yağmur suyu ve kanalizasyon sistemlerinin olduğu bölge-

lerde evsel atıksu içerisindeki ağır metal konsantrasyonlarının artmasına neden olmaktadır. Ayrıca endüstriyel atıksu deşarjlarının yapıldığı kanalizasyon sistemleri de, endüstrinin faaliyet alanına göre farklı ağır metallerin evsel atıksuya karışmasına sebep olmaktadır. Evsel atıksuların arıtıldığı konvansiyonel atıksu arıtma tesislerinde ağır metallerin bir kısmı hiçbir değişikliğe uğramadan deşarj edilmekte, büyük kısmı ise mikroorganizma flokları üzerine adsorbe olarak, sistemden atılan arıtma çamurları ile birlikte uzaklaştırılmaktadır (Chiu ve ark., 2016). Bu durum arıtma çamurlarının tarımsal kullanımını ve evsel çöp ile birlikte depolanmasını sınırlandırmakta ve alternatif çamur bertaraf yöntemlerinin uygulanmasını gerekli kılmaktadır (Praspaliauskas ve Pedišius, 2017).

Vahşi ve düzenli katı atık depolama tesislerinde depolanan karışık katı atıklar birçok ağır metal barındıran malzemeler (piller, metal kutular, vb.) içermektedir. Depo sahasında depolanan atık kütlelerinin içerisinde sızan ve/veya özellikle açık sahaların üzerinden yüzeysel akışa geçen sular sızıntı suyu olarak adlandırılmakta ve yeraltı ve yüzeysel su kaynakları için önemli bir baskı unsuru haline gelmektedir. Depo sahası içerisinde organik atıkların oksijensiz ortamda biyolojik olarak ayrışması sonucu oluşan organik asitler ortamın pH'sını düşürmekte, ağır metallerin çözünerek sızıntı suyuna geçmesini kolaylaştırmakta ve hızlandırmaktadır. Organik asit oluşumu anaerobik biyolojik ayrışma süreçlerinin ilk aşaması olduğundan, ayrışmanın başlangıç fazında olan genç çöp sızıntı suları yaşlı sahalardan gelen sızıntı sularına göre çok daha yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içermektedir (Öztürk, 2015).

Diez ve ark. (2017), İsviçre'de içme suyu kaynağı olarak kullanılan Geneva Gölü'ne yapılan arıtılmış atıksu deşarjının ağır metal konsantrasyonlarına etkisini incelemişlerdir. Atıksu arıtma tesisi deşarj hattına yakın bir noktadan alınan sediman örneğinde özellikle Pb, Cd, Cu, Zn, Hg, Ni, Cr, Ag, bizmut (Bi) gibi ağır metallerin zenginleştiği ve nitrifikasyonsuz aktif çamur prosesi olarak çalıştırılan evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesisinin atıksudaki metalleri gidermede yetersiz kaldığı belirtilmiştir. 2001 yılında arıtma tesisi deşarj hattının farklı bir noktaya taşınması ve 1980'lerden itibaren evlerde kullanılan ağır metal içerikli malzemelerin azaltılması ile sedimandaki ağır metal konsantrasyonlarının arıtma tesisi yapılmadan önceki dönemlerde ölçülen konsantrasyonlara düştüğünü belirlemişlerdir.

## Jeotermal atıksu deşarjları

Yüzeysel sulara ağır metallerin önemli kaynaklarından biri jeotermal atıksu deşarjlarıdır. Özellikle turizm faaliyetlerinde kullanılan jeotermal sular ile B, As ve Ni gibi kirleticiler yüzeysel sulara taşınmaktadır. Ülkemizde yapılan birçok çalışmada, jeotermal kaynaklı atıksuların yüzeysel su kütlelerine deşarjları ile sulara özellikle B konsantrasyonunun arttığı gözlemlenmiştir. Baba ve ark. (2006), Türkiye'de jeotermal enerji potansiyeli ve kullanımını incelemişlerdir. Jeotermal kaynaklı suların karakterizasyonu ile ilgili yapılan değerlendirmede, bu suların özellikle As, B, Cd ve Pb içerdikleri belirlenmiştir. Bu atıksuların reenjeksiyonu ile yüzeysel su ve toprakların söz konusu kirleticiler ile kontamine olduğu belirtilmiştir.

Minareci ve Öztürk (2011), Manisa ilinde bulunan Sevişler Baraj Gölü, Demirköprü Baraj Gölü, Avşar Baraj Gölü ve Marmara Gölü'nde belirlenen dört istasyondan alınan su örneklerinde B elementinin konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Örneklemeler Haziran 2008–Mayıs 2009 tarihleri arasında mevsimlik periyotlar halinde yapılmış ve B konsantrasyonunun 0,008–3,066 mg/L arasında değiştiğini bulmuşlardır. Elde edilen ortalama değerler, “Çevre Mevzuatı”, “Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği” ve “Kıta İçi Su Kaynaklarının Sınıflarına Göre Kalite Kriterleri”yle karşılaştırılmıştır. B konsantrasyonları, Sevişler Baraj Gölü, Demirköprü Baraj Gölü ve Marmara Gölü'nde inorganik kirlilik sınırı değerlerinin altında, Avşar Baraj Gölü'nde ise, inorganik kirlilik sınırı değerlerinin üzerinde olduğunu tespit etmişlerdir. Avşar Baraj Gölü suyunu B parametresi açısından IV. sınıf (çok kirlenmiş su) olarak belirlemişlerdir. Çakır ve Minareci (2015), Işıklı Gölü ve Işıklı Çayı'ndaki kirliliği belirlemek amacıyla Temmuz 2012 – Haziran 2013 tarihleri arasında bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen bulgulara göre, B konsantrasyonunu Işıklı Gölü'nde 0,147-1,283 mg/L, Işıklı Çayı'nda 0,032-1,285 mg/L değerleri arasında tespit etmişlerdir.

Demirel (2002), Türkiye'de jeotermal enerjinin yüksek oranda kullanıldığı Büyük Menderes Havzası'nda bulunan Kızılder'e'de yıllık ortalama 6 milyon ton jeotermal kaynaklı atıksuyun Büyük Menderes Nehri'ne deşarj edildiğini belirtmiştir. Deşarj edilen atıksuda 24 mg/L B bulunduğu belirlenmiştir. Dogdu (2005), Akarçay Havzası'nda jeotermal kaynaklı atıksu deşarjının yüzeysel ve yeraltı sularına etkilerini incelemiştir. Geçmiş yıllara ait su kalitesi verileri mevcut kirliliğin bölgede ısınma amaçlı kullanılan jeotermal kaynaklı atıksulardan

kaynaklı olduğunu göstermiştir. Mevcut durumda akarsu debilerinin %6'sını jeotermal atıksuların oluşturduğu belirlenmiş olup, Eber Gölü'ne ulaşan bu atıksuların gölün su kalitesini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir.

### Atmosferik taşınım

Ağır metallerin yüzeysel sulara taşınımında en önemli proseslerden biri atmosferik taşınım olup, bu konu ile ilgili birçok bilimsel çalışma yapılmıştır (Karaca ve ark., 2006; Ünlü ve ark., 2008). Göl ekosistemlerine önemli bir antropojenik baskı unsuru olan atmosferik taşınım ile gelen ağır metallerin su kolonunda, sedimanda ve çeşitli sucul canlılardaki miktar ve/veya mertebeleri ve etkileri bu çalışmalar ile değerlendirilmiştir.

Wong ve ark. (1984), Kanada'nın Ontario şehrinde 10 adet gölde suda ve sedimanda Pb, Zn, Cu, Ni ve Cd birikimini incelemişlerdir. Çalışmada, özellikle atmosferik taşınım ile göllere ulaşan Pb'nin son 100 yılda sedimandaki birikiminin arttığı belirtilmiştir. İncelenen yumuşak karakterli göl sularında Pb birikim hızının 0,5-2,9 mm/yıl (62-190 g/m<sup>2</sup>.yıl) arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Buna karşılık Ni, Cu, Pb, Zn ve Cd birikim hızlarının sırasıyla; 0,6-8,4, 0,7-9,4, 3,7-43,5, 5,0-50,3 ve 0,007-0,74 g/m<sup>2</sup>.yıl olarak tespit etmişlerdir. Genel olarak Ni, Cu, Zn ve Cd'nin sediman yüzeyinde 2 kat arttığı gözlemlenirken, Pb 25 kat artış göstermiştir.

Grant ve ark. (2014), Kuzey Amerika'da tatlı su kaynağı olarak kullanılan göllerde kapsamlı bir izleme ve model çalışması ile Hg konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Bu kapsamda, Çin üzerinden atmosferik taşınım ile gelen Hg emisyonlarının da göllere olan baskılarını değerlendirmişlerdir. 2005 yılında gölde toplamda 6,5±0,5 ton Hg birikimi olduğunu tespit etmişlerdir. Toplam birikimin Superior Gölü, Michigan Gölü, Huron Gölü, Eria Gölü ve Ontario Gölleri için sırasıyla 1906±203, 1645±203, 1511±107,837±107 ve 506±63 kg/yıl olduğunu belirlemişlerdir. Yaz dönemlerinde (Haziran-Kasım) Hg'nin ıslak ve kuru birikiminin kış dönemine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada yerel emisyon kaynaklarının Çin'e göre çok daha yüksek bir baskı unsuru olduğu sonucuna varılmıştır.

Kozak ve ark. (1993), 1987-1989 yılları arasında Leczna Gölü ve çevresinde yürüttükleri çalışmada yıllık ortalama metal birikimini araştırmışlardır. Söz konusu çalışmada atmosfer, toprak ve yer kabuğundaki ağır metal konsantrasyonları kar-

şılaştırılmıştır. Buna göre 1989 yılında ortalama Zn, Mn, Pb, Cu, Cd, Cr, V ve Ni birikimi sırasıyla 46,4, 13,2, 13,7, 10,1, 15,6, 3,1, 2,4 ve 1,6 kg/km<sup>2</sup> yıl olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca ağır metal birikiminin kış dönemlerinde yaz dönemlerine oranla daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Wong ve ark. (2003), tarafından Çinde yapılan bir çalışmada Pearl Nehri deltasında 2001-2002 yılları arasında atmosferik taşınım ile kentsel, yarı kentsel ve kırsal bölgelerden (Hong Kong dahil olmak üzere) gelen emisyonları yaz ve kış dönemlerinde yapılan örneklemeler ile araştırmışlardır. İncelenen ağır metaller Cr, Cu, Pb ve Zn olup, bu metaller için belirlenen birikim miktarlarını sırasıyla 6,43±3,19, 18,6±7,88, 12,7±6,72 ve 104±36,4 mg/m<sup>2</sup>/yıl olarak belirlemişlerdir. Sonuçlar değerlendirildiğinde Cu, Cr ve Zn ağır metallerinin genel olarak yaz dönemlerinde kışa nazaran daha fazla biriktiğini tespit etmişlerdir. Elde edilen değerlerin kış dönemlerinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Bu durumun, yarı tropikal bölgelerde toprağın yağışlı dönemlerde aşırı yıkanmasının doğal bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Buna karşın Pb birikiminin ise antropojenik kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Wagenet ve ark. (1979), termik santrallerde kullanılan kömür kaynaklı ağır metal (Zn, Cd, Cr, Pb ve Hg) emisyonlarının değişim ve dönüşümünü ağır metal taşınım modeli kullanarak tahmin etmeye çalışmışlardır. Kullanılan model atmosferik dispersiyon, çökeltme, toprak kimyası ve toprak erozyonu proseslerini içermektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nin güneybatısında bulunan yarı kurak bir bölgeden alınan veriler ile geliştirilen model iklimsel ve topografik kısıtlamalar dışında, bölgeye özgü değildir. Çalışılan bölgede model sonuçları değerlendirildiğinde Cd, Cr, Pb seviyelerinde bir artış olmayacağı, buna karşın Zn ve Hg konsantrasyonlarının alıcı gölde doğal değerleri aşacağı tahmin edilmiştir.

Moiseenko ve ark. (1995), Rusya Kola Peninsula'da demir çelik ve metal endüstrilerinden kaynaklı emisyonların atmosferik taşınım ile sucul ekosistemlerde birikimini araştırmışlardır. Göldeki Ni, Cu ve Al emisyonlarının endüstrilere yakın bölgelerde arttığını belirlemişlerdir. Özellikle bölgedeki asit yağmurlarının da etkisi ile gölün asidifiye olduğu ve su kolonundaki toksik metal türlerinin (Al, Ni ve Cu) arttığını tespit etmişlerdir. Buna ek olarak yapılan patolojilerde ağır metal birikiminin en çok balık organlarında olduğu ve balık organlarında işlev bozukluklarına ve ölümlere neden olduğunu belirlemişlerdir.

Larsen (1983), 17 ay süresince Danimarka'daki Hampen, Meldgaard, Sortesø ve Gødstrup Göllelerinde ağır metallerin (Zn, Cu, Pb ve Cd) atmosferik birikim hızını izlemiştir. Ortalama yıllık birikim hızını Cu için 1,81–2,77 mg/m<sup>2</sup>, Pb için 4,09–8,73 mg/m<sup>2</sup> ve Cd için 0,21–0,37 mg/m<sup>2</sup> olarak bulmuştur. Zn için ortalama birikim hızı diğer metallere göre daha yüksek olup, 15 mg/m<sup>2</sup>/yıl olarak bulunmuştur. Oligotrofik bir göl olan Hampen Gölü sedimanında 2. Dünya Savaşı sonrası Pb konsantrasyonunun atmosferik birikim nedeni ile 180 kat arttığı tespit edilmiştir. Sedimanda Pb konsantrasyonunun benzin tüketimine bağlı olarak önemli oranlarda değişim gösterdiği belirlenmiştir. Sonuç olarak Danimarka'daki oligotrofik göllerde ağır metal konsantrasyonlarının özellikle atmosferik taşınım prosesi ile arttığı gözlemlenmiştir.

Gjessing ve ark. (1984), Oslo'da karayollarına yakın küçük bir gölün su kalitesini incelemiştir. Çalışmada göl çevresinden kaynaklanan kirleticilerin (atmosferik taşınım ve yüzeysel akış) göl su kalitesine olan etkileri araştırılmıştır. Çalışma kapsamında Pb, Cd, Zn ve PAH parametreleri incelenmiş ve sonuç olarak nehirler ile gelen sudaki mikrokirleticilerin mertebeye orta seviyede olduğu, ancak atmosferik taşınım ile birçok kirleticinin yüksek mertebelerde göle ulaştığı belirlenmiştir.

### Maden Sahaları

Maden sahalarından pH'sı çok düşük fakat ağır metal içeriği oldukça yüksek drenaj suları oluşur. Yeraltı su seviyesinin altında yapılan kazı çalışmalarında metal-sülfür bileşikleri (FeS<sub>2</sub>, CuS, Cu<sub>2</sub>S, NiS, PbS, ZnS, FeAsS v.b.) içeren kayalar oksijen, yeraltı suyu ve mikroorganizmaların oksidasyon-redüksiyon etkilerine açık hale gelir. Maden içerisine sızan yeraltı suyu bu kayalar ile etkileşime geçerek asiditesi ve metal içeriği çok yüksek bir su oluşturur. Aktif madenlerde yer altı suyu sürekli olarak dışarı pompalandığından ve maden içerisinde birikmesine izin verilmediğinden bu durum sınırlı olarak gerçekleşir. Dışarıya pompalanan yeraltı suyu lagünlerde biriktirilir ya da doğrudan yüzeysel sulara verilir. Ancak maden sahası terk edildiğinde pompalama işlemi de durdurulduğundan, yer altı suyu ocağın içerisine dolar ve asiditesi yüksek maden drenaj sularını (asit kaya drenajı) oluşturur. Bu suların yüzeysel sulara ulaşması durumunda yüzeysel suların pH ve alkalitesi düşer ve ağır metal konsantrasyonları artar (Simate ve Ndlovu, 2014).

Shipp ve Zierenberg (2008), civa madeni drenaj sularının ulaştığı Clear Gölü'nden alınan sediman numunelerinin por suyunda yüksek sülfat

(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (≥197 mmol/L), Al (≥52 mmol/L), Fe (≥28 mmol/L) konsantrasyonları ve düşük pH (<4) ölçmüşlerdir. Özellikle gölün maden sahasına yakın bölgelerinden alınan sediman numunelerinde SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonunun arttığı belirlenmiştir. Bu durumun SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> indirgeyen anaerobik bakterilerin ve demir bakterilerinin faaliyetlerini artırarak metil-Hg oluşumunu ve Hg'nin biyobirikimini arttıracığı belirtilmiştir. Sarmiento ve ark. (2009), İspanya'da asidik maden drenaj suları ile kirlenen iki baraj gölünde ağır metal ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonlarını incelemiştir. Valdelamusa, Aguas Teñidas ve Cueva de la Mora maden sahalarından oluşan drenaj sularında 2,6–3,5 pH, 13–106 mg/L Al, 2–13 mg/L Cu, 12–338 mg/L Fe, 3–307 mg/L Zn, 448–3158 mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> konsantrasyonları ölçülmüştür. Tharsis ve El Carpio maden sahalarından oluşan drenaj sularında ise pH ~ 2,6 ve ~1 g/L Al, 2 g/L Fe, 412 mg/L Zn, 167 mg/L Cu, 3,6 mg/L As, 0,9 mg/L Pb, 6,4 mg/L Ni olarak ölçülmüştür. Her iki rezervuar gölünde yazın tabakalaşma olduğu ve anoksik koşullardaki hipolimnion tabakalarında ağır metal konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiştir. Göllerden alınan örneklerde sedimanın gözeneklerinde bulunan suda Fe, Al, Zn, Pb ve As konsantrasyonları sırasıyla 25 mg/L, 4 mg/L, 1,3 mg/L, 170 µg/L ve 11 µg/L olarak ölçülmüştür. Martin ve ark. (2001), maden drenaj sularının ulaştığı Lago Junin Gölü'nde ağır metallerin özellikle sedimanda zenginleştiğini belirlemiştir. Özellikle sedimanın üst bölgelerindeki anoksik koşulların da etkisi ile metallerin (Fe, Zn, Cu ve Pb) çözünürlüğünün arttığı ancak sedimanın daha alt kısımlarındaki oksijensiz bölgelerde çözünürlüğü düşük metal-sülfür çökeleklerinin oluşması nedeniyle metal konsantrasyonunun önemli oranda azaldığı görülmüştür. Sedimanda biriken metal sülfür çökeleklerinin aynı zamanda ağır metaller için önemli bir kaynak olduğu belirtilmiştir. Sedimandaki pH, oksidasyon-redüksiyon potansiyeli, organik madde ve elektron alıcılara göre metallerin mobilize olarak su kolonuna geçtiği belirlenmiştir. Moncur ve ark. (2015), Kanada'da 70 yıldır terkedilmiş olan bir maden sahasından yüzeysel akış ve yeraltı suyu ile Camp Gölü'ne ulaşan ve yüksek konsantrasyonlarda sülfat ve ağır metal içeren suların etkisini incelemiştir. Asidik maden sularının göle ulaşmasında özellikle kurak mevsimlerde yeraltı suyu etkileşimi, yağışlı mevsimlerde ise yüzeysel akış etkili olmaktadır. Ayrıca, kışın gölün üst tabakası donduğunda gölün boşaldığı noktadaki ağır metal ve sülfat konsantrasyonlarının düştüğü, ancak buz kütlesi eridiğinde konsantrasyonların arttığı belirlenmiştir. Bu durumun, göl

içerisindeki karışım, oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının ve bu dönemde göle yüzeysel akış ile taşınan metal ve sülfat yüklerinin artması ile ilişkili olduğu belirtilmiştir.

Austin ve Deniseger (1985), Vancouver adasında 1966 yılından itibaren kurşun-çinko-bakır madeni kaynağından ağır metal girişi olan dar, uzun ve oligotrofik karakterdeki bir gölde ağır metallerin etkilerini araştırmışlardır. Besin elementlerinin seviyeleri sabit iken Zn, Cu ve Cd ağır metal konsantrasyonlarının arttığı ve çıkış suyu kalitesinin de Kanada İçme Suyu standartlarının üzerine çıktığını tespit etmişlerdir. Perifiton komünitesi içerisinde *Navicula cryptocephala* türünün Buttle ve Upper Campell göllerinde baskın olduğu, *Achnanthes microcephala*, *Synedra acus* ve *Synedra filiformis* diğer az bulunan türler olduğunu belirlemiştir. Maden sahasının yakınındaki bölgelerde tür çeşitliliğinin düştüğü, ancak madenden uzaklaştıkça arttığı belirtilmiştir. Bununla birlikte yalnızca maden kaynağı yakınında bulunan türlerde azalma olmadığını, ağır metallere hassas olan diatom türlerinin azaldığını ya da tamamen yok olduğunu tespit etmişlerdir.

Austin ve Munteanu (1984), bozulmamış büyük bir park gölünü 14 yıl boyunca maden kaynaklı ağır metal girdisi öncesinde ve sonrasında izlemiş ve fitoplankton ve zooplankton toplulukları üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Ağır metal konsantrasyonlarının arttığını ve gölde esas olarak arkaplan seviyelerinin üstünde değerlere ulaştığını belirlemişlerdir. Çeşitli diatomlar ve desmid türleri de dahil olmak üzere ağır metal tolere edemeyen organizmalar ya kaybolmuş ya da çok nadir görülmüştür. *Navicula cryptocephala*, *Synedra acus*, *S. ulna*, *Cyclotella bodanica*, *C. glomerata* ve özellikle birkaç diatom türü olmak üzere diğer daha toleranslı formların önemli miktarda arttığını bulmuşlardır. Bu değişikliklere tür çeşitliliği ve tür sayılarında bir düşüş eşlik etmiştir.

## Doğal Kaynaklar

### Jeolojik yapı

Metaller, yer kabuğunun çeşitli katmanlarında ve litolojik birimlerinde doğal olarak bulunurlar. Buldukları kayaç ve toprakların özelliğine göre su ile etkileşime geçerek doğal süreçler (çözünme-çökme, adsorpsiyon, sürüklenme vb.) ile sucul ortamlara taşınırlar. Jeolojik yapıya bağlı olarak sucul ortamlara ulaşabilen metallerin başlıcaları Cu, Ni, Fe, Pb, Hg, Co, As, Fe, Mn olarak sıralanabilir. Söz konusu doğal kökenli ağır metaller, kırıntılı

alüminosilikatlar ve oksit mineraller, ikincil kil mineraller, ikincil Fe-Mn oksihidroksitler, metal sülfidler ve karbonatlar halinde, adsorpsiyon ve kimyasal bağlarla organik maddelerde birikirler (Güven ve Öztürk, 2005). Cu, yer kabuğunda magmatik kayaçlarda, şeyllerde ve mafik kayalarda sırasıyla 55, 45 ve 100 ppm seviyelerinde bulunur. Yer kabuğunda ortalama 12,5 ppm olarak bulunan Pb, şeyllerde ortalama 20 ppm olarak bulunur. Tortul kayalarda kurşunun en önemli kaynağı magmatik ve metamorfik kayaçlardaki potasyum feldispat ve mikaların bozunmasıdır (Şahinci, 1991). Zn, magmatik kayalarda ortalama 70 ppm olarak bulunur. Granitler 30-70 ppm, üst kıtasal kabuk 60 ppm, şeyller 95 ppm, kumtaşları 16 ppm, kireçtaşları ise 20 ppm Zn içermektedir. Ultrabazik ve bazik kayalarda ortalama 150 ppm, felsik kayaçlarda ise 0,5 ppm bulunmaktadır. Ni'nin yer kabuğu ortalaması 75 ppm olup, kumtaşları 2 ppm, karbonatlı kayaçlar ise 20 ppm civarında Ni içermektedirler (Şahinci, 1991). Co yer kabuğunda ve magmatik kayalarda ortalama 25 ppm olarak bulunur. Mafik kayalar, şeyller, kumtaşları ve kireçtaşlarında sırasıyla 50 ppm, 20 ppm, <1 ppm ve <1 ppm olarak bulunur. Yer kabuğunda 950 ppm, şeyllerde 850 ppm, kumtaşlarında 50 ppm, kireçtaşlarında ise 1100 ppm civarında Mn bulunmaktadır (Şahinci, 1991). Fe yer kabuğunda oldukça yüksek miktarlarda (%5) bulunan elementlerden biri olup, şeyllerde %4,7, kumtaşlarında ise %0,9 gibi çok daha az miktarlarda bulunmaktadır (Şahinci, 1991). Metal ile ametal arasında bir özelliğe sahip olan As elementi, magmatik kayaçlarda ve diyabazlarda 1,5 -2 ppm civarında bulunurken, fosfatlı kayalarda 21 ppm olarak bulunmaktadır. Yer kabuğunda 1,8 ppm, şeyllerde ise 13 ppm As bulunduğu belirlenmiştir (Mason ve Moore, 1982).

### Volkanlar

Volkanik patlamalar, metallerin yeryüzüne taşınımında önemli rol oynamaktadır. Patlama sırasında Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Co, As, Se, Ti ve V gibi metaller metal klorür bileşikleri olarak atmosfere yayılmakta, uzun mesafeler boyunca taşınabilmekte ve çökelen toz partikülleri, yağmur ve kar ile yeryüzüne inmektedirler (Ragnarsdottir ve ark., 1994). İzlandadaki Hekla Yanardağı'nın 1991'deki patlaması sırasında bölgeden alınan kar, volkanik toz ve kayaç örneklerinin, yüksek miktarda ağır metal (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Co, As, Se, Ti ve V) içerdiği ve yüzeysel sular ve canlılar için önemli bir baskı unsuru olduğu belirlenmiştir (Ragnarsdottir ve ark., 1994). 1977 yılında Havayideki volkanik patlamalar sırasında atmosferik Hg konsantras-

yonunun  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  arkaplan konsantrasyonundan  $50\text{-}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  seviyelerine ulaştığı belirlenmiştir (Siegel ve Siegel, 1978). Cimino ve Ziino (1983), Sicilya'daki Etna Yanardağı'nın çevresine yaydığı ağır metal kirliliğini incelemişlerdir. Yanardağdan 100 km uzakta kırsal bir bölgeden toplanan volkanik küllerin yüksek konsantrasyonda As, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr ve Zn içerdiğini belirlemişlerdir. Küller ile yapılan metal sızma testlerinde birçok metalin katı fazda kaldığı ancak özellikle As, Sr ve Zn'nin %1-%20 oranında sıvı faza geçtiği belirlenmiştir. Bu bakımdan, bölgedeki içme suyu kaynaklarının yanardağın baskısı altında olmadığı belirlenmiştir. 2014 yılında İzlanda'daki Holuhraun Volkanı'nın toprak ve içmesuyu kaynakları üzerindeki etkilerini belirlemek için yapılan bir çalışmada, alınan toprak numunelerindeki ağır metal konsantrasyonlarının arkaplan konsantrasyonlarına yakın olduğu belirlenmiştir. Ancak, özellikle içme suyu kaynağı olarak kullanılan yüzeysel su kaynaklarında (Vatnajökull buzulu ve Lagarfljót buzul nehri) oldukça yüksek ağır metal (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) kirliliği tespit edilmiştir (Jónsdóttir ve Smaradottir, 2015).

### Ağır Metallerin Sucul Ortamda Değişim ve Dönüşümleri

#### Taşınım, çözünme, çökme, kompleks oluşumu ve adsorpsiyon

Metaller sucul ortamda çözünme-çökme, sorpsiyon-desorpsiyon gibi birçok değişim ve dönüşüm uğrarlar. Bu reaksiyonları etkileyen en önemli parametreler sucul ortamın redox potansiyeli ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi elektron alıcıların varlığı) ve pH'sıdır. Metaller çökme ve sorpsiyon prosesleri ile sedimanda birikir, çözünme ve desorpsiyon prosesleri ile su kolonuna geri dönerler. Çözünmüş metaller suyun doğal hareketleri ile başka bölgelere taşınabilir ve biyolojik reaksiyonlara katılabilir. Metaller su ortamında genel olarak, elementel veya bileşik formdaki kolloidler veya partiküller halinde, çözünmüş katyonlar ya da bileşikler (kompleksler) halinde ve toprak ya da sediman yüzeyine adsorbe olmuş durumda bulunurlar (Weiner, 2008).

Metaller ve sudaki metal bileşiklerinin çözünürlüğü temelde ortamın pH ve oksidasyon redüksiyon potansiyeline (ORP) bağlı olup, kesin kuralları takip etmemektedir. Genellikle düşük pH'da metallerin çözünürlüğü artmakta, yüksek pH'larda ise azalmakta olup, belirli bir pH değerinden sonra oluşan komplekslere bağlı olarak çözünürlük yine artış eğilimine girmektedir. Benzer bir du-

rum ORP içinde geçerli olup, genel olarak düşük ORP'lerde metallerin çözünürlüğü yüksek iken, yüksek ORP'lerde çözünürlük azalmaktadır. Ancak bu durum suda metallerle reaksiyona girebilen diğer türlerin varlığına göre değişkenlik gösterebilir. Bu bakımdan metallerin sudaki çözünürlüğü değerlendirilirken diğer türlerle ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ve  $\text{OH}^-$  gibi) oluşturdukları bileşikler ve kompleksler (hidroksi kompleksler, metal-organik asit kompleksleri gibi) dikkate alınmalıdır (Weiner, 2008). Suda güçlü kompleks yapıcı maddelerin olmaması durumunda bile ligand özellik gösteren  $\text{OH}^-$  iyonlarının varlığı özellikle yüksek pH'larda kompleks türlerin oluşumuna ve çözünürlüğün artmasına neden olmaktadır (Tünay, 1996).

Sudaki ORP değişimleri Cr, Cu, Fe, Mn, Hg, Mo gibi metallerin oksidasyon derecesini değiştirerek çözünürlüklerine etki etmektedir. Anaerobik şartlarda (düşük ORP) suda çözünür halde bulunan  $\text{Fe}^{2+}$ , oksijenli şartlarda (yüksek ORP) yükseltgenerek suda çözünürlüğü daha düşük olan  $\text{Fe}^{3+}$  yükseltgenmektedir. Buna karşın, Al, Ba, Cd, Pb, Ni ve Zn gibi metallerin çözünürlüğü ORP değişimine daha az hassastır. Ancak, düşük ORP şartlarında suda  $\text{SO}_4^{2-}$  ve organik madde bulunması halinde anaerobik mikroorganizmalar  $\text{SO}_4^{2-}$ 'ü elektron alıcı olarak kullanarak sülfid üretirler (Kikot ve ark., 2010). Bu durumda sülfid Al, Ba, Cd, Pb, Ni, ve Zn ile çözünürlüğü çok düşük bileşikler oluşturarak, bu metallerin çökmesine neden olmaktadır. Yani ORP direkt ya da indirekt olarak metallerin çözünürlüğünü etkileyebilmektedir (Weiner, 2008).

Göl sularındaki değişimleri en çok incelenen ağır metaller Fe ve Mn'dir. Zaw ve Chiswell (1999), Avustralya'daki Hinze Baraj Gölü'nde çözünmüş ve partiküler Fe ve Mn türlerinin mevsimsel değişimini farklı derinliklerden alınan numuneler ile izlemiştir. Özellikle önemli derecede tabaklaşmanın gözlemlendiği yaz mevsiminde yüksek oksijen konsantrasyonlarının ölçüldüğü epilimniyon tabakasında çözünmüş Fe ve Mn konsantrasyonlarının oldukça düşük olduğunu belirlemişlerdir. Buna karşın çözünmüş oksijenin  $1 \text{ mg}/\text{L}$ 'ye düştüğü hipolimniyon tabakasında çözünmüş Fe ve Mn konsantrasyonlarının oldukça yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir. Samecka-Cymerman ve Kempers (2001), Polonya'da açık kazı yöntemiyle yapılan madencilik faaliyetleri sonucu oluşan göllerde, ağır metal konsantrasyonlarını incelemişlerdir. Farklı pH'lardaki göllerden alınan su numunelerinde yapılan analizlerde en yüksek ağır metal konsantrasyonları beklenildiği üzere düşük pH'lı göllerde gözlenmiştir.



## Biyokümülyasyon

### Fitoplankton, zooplankton

Ağır metaller sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Fitoplankton, zooplankton ve makrofit gibi sucul canlıların hücrelerinde birikmekte ve toksik özellik göstermektedirler. Buna bağlı olarak sucul ekosistemde bu canlılarla birlikte diğer birçok canlıda beslenimleri dolayısıyla ağır metalleri biyokütlerine almaktadırlar. Yapılan bilimsel çalışmalarda ağır metallerin genel olarak suda, sedimanda ve sucul canlılarda miktar ve etkileri detaylı olarak değerlendirilmiştir (Austin ve Munteanu, 1984; Oberholster ve ark., 2010; Radwan ve ark., 1990).

Altındag ve Yigit (2005), içme, sulama ve turizm amaçlı kullanılan Beyşehir Gölü'nde ağır metallerin (Cd, Pb, Hg ve Cr) suda, sedimanda, plankton ve balık örneklerindeki birikimini incelemişlerdir. Gölden alınan su örneklerinde ağır metal konsantrasyonlarını sırasıyla Cd>Pb>Cr>Hg olarak tespit etmişlerdir. Buna karşın sedimandan ve plankton biyokütlesinden alınan örneklerde en yüksek birikimin Pb ve sonrasında Cd olduğunu belirlemişlerdir. Çalışmada incelenen ağır metallerin en fazla plankton biyokütlesinde sonrasında ise sediman ve balık dokusunda biriktiği belirlenmiştir. Ayrıca sudaki Cd ve Pb konsantrasyonlarının içme suyu standartlarının üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 2012).

Tao ve ark. (2012), Taihu Gölü'nde farklı trofik seviyelerdeki su organizmalarından örneklemeler yaparak ağır metal birikimini incelemişlerdir. Çalışmada, fitoplankton, zooplankton, iki farklı zoobentos ve sekiz balık türünde, ayrıca su sütununda ve sedimanda bazı ağır metallerin (Cu, Zn, Cr, Ni, Cd, Pb) konsantrasyonlarını belirlemişlerdir. Sonuçlara göre, tüm organizmalarda Cu ve Zn'nin diğer metallere göre daha çok birikim yaptığını tespit etmişlerdir. Cd'nin tüm türlerde en düşük seviyede biriktiğini ve fitoplanktondaki ağır metal konsantrasyonlarının zooplanktondakinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Konumsal olarak değerlendirildiğinde, organizmalardaki metal konsantrasyonlarının kuzey ve batı Taihu Gölü'nde daha yüksek, güney ve doğu kısmında daha düşük olduğu ve bu durumun, antropojenik faaliyetlerden büyük oranda etkilenen nehir girdileri ile ilişkili olduğu belirtilmiştir. Besin zincirindeki tüm sucul organizmalar için biyo-konsantrasyon faktörü (BCF), genellikle planktonlarda en yüksek, zoobentos ve balıkta en düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Vardanyan ve Ignole (2006), iki farklı bölgeden (36'sı Sevan Gölü (Ermenistan), 9'u Carambolim Gölü (Hindistan)) toplanan 8 aileye ait 45 makrofitte 14 adet ağır metalin (Ca, Fe, Al, Cr, Cu, Ba, Ti, Co, Mn, Zn, Mg, Pb, Co ve Ni) birikimini araştırmışlardır. İki farklı noktadan gelen temsili makrofitlerin, farklı metallerin birikiminde benzerlikler gösterdiğini belirlemişlerdir. İnceleme sonucunda, makrofit kök yapısında en yüksek Ca, Fe, Al, Cr, Cu, Ba, Ti, Co ve Pb bulunurken, saplarda Mn, Zn ve Mg ve yapraklarda Ca'nın birikim gösterdiğini tespit etmişlerdir. Örneklerde Cu'nun, köklerde  $50 \pm 47,15$  mikrogram/g kuru madde (KM) ve çiçeklerde  $9,52 \pm 3,97$  mikrogram/g (KM) birikim gösterdiğini belirlemişlerdir. Sevan Gölü'ndeki makrofit örneklerinde ağır metal birikiminin Carambolim Gölü'nden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ağır metallerin birikim sıralaması, Ca>Mg>Fe>Al>Mn>Ba>Zn>Ti>Cu>Cr>Co>Ni>Pb>Cd olarak belirtilmiştir. Bu çalışma ile makrofitlerin, su ortamındaki farklı metallerin uzaklaştırılmasında önemli rol oynadığı ortaya konmuştur. Her iki göl sistemindeki tüm makrofitlerde Ca, Fe ve Mn gibi temel metallere kıyasla Cr, Cd, Pb ve Ni gibi oldukça toksik metallerin birikiminin düşük olduğu belirtilmiştir.

Deniseger (1990), Cu, Zn ve Pb madenciliği faaliyetleri kaynaklı ağır metal girişinin olduğu Buttle Gölü'nde fitoplankton, perifiton ve zooplanktonda ağır metallerin etkilerini araştırmıştır. Göl suyunda metal konsantrasyonlarındaki artış ile fitoplankton, perifiton ve zooplankton için hem tür çeşitliliği hem de popülasyonda azalma görülmüştür. Çalışmada, göl suyundaki metal konsantrasyonlarının 1980-1981 yıllarında en yüksek seviyelere ulaştığı belirtilmiştir. Maden sahasında gerçekleştirilen iyileştirilme ve atıksu toplama sistemleri ile göldeki ağır metal konsantrasyonlarının düştüğü belirtilmiştir. Ancak, metal konsantrasyonlarındaki azalma Buttle Gölü biyotasının eski haline dönüşmesini sağlayamamıştır. Metal konsantrasyonlarının azalmasıyla, fitoplankton yoğunluğunun 1983 yılından başlayarak 1985 yılına kadar değişmeye başladığını, *Rhizosolenia eriensis*'in monokültüründen oluşan sürekli bir fitoplankton bolluğunun olduğunu tespit etmiştir. Ancak, zooplankton miktarının oldukça düşük olduğunu belirlemiştir. Bununla birlikte, *R. eriensis* seviyeleri 1985'teki artış oranları ile zooplankton ve fitoplankton çeşitliliği ve tür sayısı, daha önce baskın olan türlerin yeniden ortaya çıkmasıyla gelişmeye devam ettiğini tespit etmiştir.

## Balık

Ağır metallerin balıklarda birikimi ve toksik etkileri ile ilgili birçok bilimsel çalışma yapılmıştır (Kayhan ve ark., 2009; Karayakar ve ark., 2017; Göksu ve ark., 2003; Çelik, 2006). Amundsen ve ark. (1997), Norveç ve Rusya sınırları arasında yer alan 3 adet gölde alabalık, tatlısu levreği, turna balığı, kahverengi alabalık, morina balığı ve gümüş balığında Cd, Cu, Cr, Hg, Ni ve Zn'nin birikimini incelemişlerdir. Cd ve Ni'nin balık dokularında biriktiği, diğer ağır metallerin ise üç gölden alınan balık örneklerinde aynı seviyelerde olduğunu belirlemişlerdir. Ağır metallerin en fazla balık karaciğer veya solungaçlarında biriktiğini, balık kaslarında ise daha düşük miktarda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Altındag ve Yigit (2005), Beyşehir Gölü'nde yaptıkları çalışmada, tatlı su kefali, sazan ve kiliz balığı kas ve solungaçlarında birikim yapan ağır metalleri sırasıyla Cd>Pb>Cr>Hg olarak tespit etmişlerdir. Levrek balığında ise Pb'nin Cd'ye göre daha fazla biriktiğini belirlemişlerdir. Tao ve ark. (2012), metal konsantrasyonlarının avcı balıklarda, (*Coilia ectenes* ve *Erythroculter ilishaeformis* gibi), otçul balıklardan daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Chandra Sekhar ve ark. (2004), Hindistan'da en büyük tatlı su kaynağı olan Kolleru Gölü'nde yaşayan üç farklı balık türü üzerinde ve sedimanda yapılan analiz çalışmaları ile ağır metal (Zn, Cu, Cd, Pb, Cr, Ni ve Co) birikimini araştırmışlardır. Ağır metal konsantrasyonlarının arkaplan seviyelerinden yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Buna göre Zn, Cd ve Cu metallerinin sedimandan kolay mobilize olmaları (çözünmüş faza geçmeleri) sebebiyle balıklarda daha yüksek miktarda biriktiğini, buna karşın Ni ve Co'nun ise sedimandan ayrışma hızının düşük olması nedeniyle birikiminin düşük olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak ağır metaller ile kontamine olan gölden balık tüketiminin yapılmamasını önermişlerdir.

Chi ve Guang-wei (2007)'de Çin'de bulunan, büyük, sıg ve ötrofik bir göl olan Taihu Gölü'nde *Cyprinus carpio Linnaeus*, *Carassius auratus Linnaeus*, *Hypophthalmichthys molitrix* ve *Aristichthys nobilis* isimli balık türlerinde ağır metal (Cr, Zn, Cu, Cd, Pb) birikimini araştırmışlardır. Buna göre Cr, Cu, Pb, Cd birikiminin 4 balık türünde Çin Gıda Sağlığı Kriterlerine (1994) göre düşük oranlarda olduğunu, Zn birikiminin yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Cd'nin en yüksek oranda balık karaciğerinde, Pb'nin konsantrasyonunun ise tüm organlarda yaklaşık aynı olduğunu belirlemişlerdir. Buna ek olarak,

Cr'nin özellikle deri ve eşey bezlerinde biriktiğini gözlemlemişlerdir. Cu'nun ise karaciğerde en yüksek oranda bulunduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak, toplam ağır metal birikiminin en yüksek oranda karaciğerde en düşük oranda ise kaslarda olduğunu tespit etmişlerdir. Gölden elde edilen su ürünlerindeki ağır metal içerikleri Çin Gıda Sağlığı Kriterlerine genel olarak uygun olmasına karşın, uzun süreli tüketimlerde özellikle Zn birikimine dikkat edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

## Kabuklular

Licata ve ark. (2004), Faro Gölü'nde (Sicilya, İtalya) belirledikleri beş istasyonda (kuzey, güney, doğu, batı ve orta) *Mytilus galloprovincialis* midye türünden üç yüz örnek alarak, klorlu organik bileşikler ve ağır metal (Cu, Se, Zn, As, Cd, Hg ve Pb) birikimini araştırmışlardır. Tüm örneklerde Zn birikiminin (11,0-18,5 mikrogram/g yaş ağırlık), Cu (188,3-396,0 ng/g yaş ağırlık) ve Se (93,5-288,9 ng/g yaş ağırlık) göre daha yüksek olduğu tespit etmişlerdir. Ayrıca, Cd (41,9-63,8 ng/g yaş ağırlık), Pb (64,8-93,0 ng/g yaş ağırlık) ve Hg (5,7-13,1 ng/g yaş ağırlık) arasında bulunmuştur. As seviyeleri, tüm midye numuneleri için tespit sınırlarının altında bulunmuştur.

Hoogenboom ve ark. (2015), Avrupada istilacı türler sınıfında olan Çin yengeci üzerinde ağır metal birikimini araştırmışlardır. Ağır metal kontaminasyonu tespit edilen alanlarda Cd ve Pb konsantrasyonlarının yengeçlerde yüksek olduğunu, Hg ve As birikiminde önemli bir fark olmadığını bulmuşlardır. Arockia ve ark. (2014), Bengal Denizi kıyısında bir lagün gölü olan Pulikat Gölü'nde yengeç (*Scylla serrata*) solungaçlarında, kaslarında ve pankreasında ağır metal (Fe, Mn, Zn, Cu, Cd, Pb) birikimi kaynaklı yapısal doku deformasyonlarını araştırmışlardır. Elde edilen veriler Bengal Denizi kıyısındaki Kovalam sahilinde yaşayan yengeçlerde bulunan değerler ile karşılaştırılmıştır. En yüksek ağır metal birikiminin Pulicat Gölü'ndeki yengeç pankreasında ve solungaçlarında olduğu, buna karşın Kovalam kıyısındaki yengeçlerde birikimin düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Yapısal doku deformasyonlarının ağır metal toksisitesinden kaynaklandığını ve deformasyon derecesinin metal konsantrasyonu ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir.

## Ağır Metallerin Göl Ekosistemlerinde Ötrofikasyon ile İlişkisi

Ötrofikasyon, Türkiye'de son 30 yılda iç sularda önemli bir sorun olmaya başlamıştır (Şengörür ve Demirel, 2002). Sucul ekosistemlere ulaşan besin

elementi yüklerinin artması sonucunda, alglerin aşırı büyümesi ile oluşan ötrofikasyon kapalı sucul ekosistemlerde (göl, baraj gölü v.b) su kalitesinin olumsuz yönde değişmesine neden olmaktadır. Birincil üretimin aşırı arttığı durumlarda gün içinde önemli su kalitesi salınımları (örneğin çözünmüş oksijen ve pH değişimleri) meydana gelebilmektedir. Derin göl ve baraj göllerinde ışığın ulaşmadığı bölgelerde, üst tabakadaki aşırı birincil üretimle üretilen organik maddenin biyokütle ölümleri nedeniyle dibe çökmesi sonucunda, sedimanda organik madde konsantrasyonu artmakta ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalarak indirgeyici koşullar oluşmaktadır. Bu değişimlerin ötrofikasyona neden olan başlıca besin elementlerinden azot ve fosforun biyojeokimyasal döngülerini etkilediği bilinmektedir. Bununla birlikte bazıları hem kirletici hem de birincil üretimde az miktarda olsa da besin elementi (iz element) olarak kullanılan ağır metaller de, ötrofikasyonun aşırı ilerlemesi sonucu oluşan koşullardan etkilenebilmektedir. Diğer taraftan, bazı ağır metallerin hem ana besin elementlerinden biri olan fosfor ile tepkimeleri hem de ekosistemde birikme ve zehirlilik özellikleri de birincil üretime bağlı olarak değişebilmekte ve aynı zamanda da birincil üretimi etkileyebilmektedir.

Ağır metallerin ötrofik bir göldeki çevirimleri, gerçekleşen biyolojik reaksiyonlar ile çok yakından ilişkilidir (Rahman ve Hasegawa, 2012; Razavi ve ark., 2014; Webster ve ark., 2011). Birincil üretici olan alglerin çoğalması ve çökmesi sırasında ağır metaller gerek biyoakümülyasyon gerekse adsorpsiyon prosesleri ile su ortamından giderilirler. Ötrofik göllerdeki yüksek sediman oluşum hızına bağlı olarak çökelen ağır metaller sedimanda birikir. Bu nedenle genellikle su kolonundaki konsantrasyonları oldukça düşüktür. Birincil üretimdeki mevsimsel değişimler ve termal tabakalaşma ötrofik göllerde suyun pH ve ORP gibi fizikokimyasal özelliklerini önemli derecede değiştirir. Bu değişimler ağır metallerin partiküler maddeye (alg, inorganik sediman) adsorpsiyonunu ve kompleks oluşumunu etkiler (Sigg ve ark., 1995). Yu ve Wang (2004), çözünmüş fosfor konsantrasyonunun artması ile alglerin (*Scenedesmus obliquus*) hücre içine depoladığı Cd ve Zn konsantrasyonlarının arttığını belirlemişlerdir. Yuan ve ark. (2015), alglerin biyoakümülyasyon ve biyosorpsiyon prosesleri ile Pb, Cd, Ni ve Zn bakımından zenginleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, ötrofikasyon özellikle sediman-su kolonu ara kesitinde çevresel şartların (pH ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeli) değişmesine neden olacağından ağır metallerin sedimandan

tekrar su kolonuna geçmesine yol açabilmektedir. Lin ve ark. (2016), güneybatı Çin'de ötrofik bir göl olan Erhai Gölü'nde sedimanda biriken ağır metal konsantrasyonlarını incelemiş ve alg patlamalarının ağır metal kaynaklı ekolojik riskleri arttırdığını belirlemişlerdir.

Ötrofikasyon ağır metallerin sudaki çevrimlerini önemli derecede etkilemektedir. Alg çoğalması sırasında suya salınan organik maddeler metaller ile kompleks oluşturarak metallerin çözünürlüğünü etkiler. Sigg ve ark. (1995), ötrofik bir göl olan Greifen Gölü'nde Zn ve Cu'nun tür dağılımını, ligand ve çökelen partiküller ile etkileşimini incelemişlerdir. Çalışmada Cu'nun alg çoğalması sırasında suya salınan organik maddeler ile güçlü kompleksler oluşturduğu, ancak Zn'nin suda zayıf kompleksler ve serbest iyonlar halinde bulunduğunu belirlemişlerdir. Özellikle yaz döneminde artan birincil üretimle Zn'nin epilimniyon tabakasından tamamen giderildiğini gözlemlemişlerdir. Bu durumun Zn'nin çökelen alg biyokütlesine adsorpsiyonu ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Buna karşın yaz döneminde Cu'nun çökme ile gideriminin Zn'ye göre çok daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Zn ve Cu'nun aynı zamanda mangan oksitler ile birlikte çökebildiğini tespit etmişlerdir. Yaz döneminde çökelen partiküler madde Zn:Cu oranının oldukça düşük olduğunu, bu durumun Cu'nun alg tarafından suya salınan organik maddeler ile Zn'ye göre çok daha güçlü kompleksler yapmasından kaynaklandığını ortaya koymuşlardır. Benzer sonuçlar Windermere Gölü'nde de rapor edilmiş olup, diatom patlaması sırasında Zn giderimi Cu'ya göre çok daha yüksek olmuştur (Reynolds ve Hamilton-Taylor, 1992).

İngiltere'de Bala Gölü'nde yapılan bir çalışmada mavi-yeşil alg patlamaları ile sedimandaki fosfor ve ağır metal birikimi arasında pozitif korelasyon olduğu görülmüştür (Rowan ve ark., 2012). Shuchun ve Bin (2010) tarım, endüstri ve şehirleşme baskısı altındaki Taihu Gölü'nden alınan sediman numunelerinin ilk 5 cm'lik kısmında ağır metaller (Cu, Pb, Zn, Cr ve Ni), toplam organik karbon, toplam azot, toplam fosfor ve organik fosfor arasında pozitif korelasyon olduğunu belirlemişlerdir. Bu durum ağır metallerin biyoakümülyasyon ve adsorpsiyon prosesleri ile çökelen alg biyokütlesi ile birlikte sedimanda biriktiğini göstermektedir.

Fe ve Mn oksit floklarına diğer ağır metallerin adsorpsiyonu metallerin su ortamından gideriminde önemli bir procestir. Shuchun ve Bin (2010), sedimandaki Mn ve Zn arasında pozitif korelasyon ol-

duğunu bildirmiştir. Lu ve Cheng (2011) üç farklı ötrofik gölün sedimanlarında Cu ve Zn'nin fraksiyonlarını incelemiştir. Cu'nun %45-%75 oranında mineral halde, %15-%30 oranında organik maddeye bağlı olarak bulunduğunu belirlemiştir. Zn'nin de benzer şekilde %55-75 oranında mineral, %5-15 oranında organik maddeye bağlı, %20-30 oranında Fe-Mn floklarına bağlı olarak bulunduğunu gözlemiştir. Zn'nin Fe-Mn oksitlere oldukça güçlü bir şekilde adsorbe olarak çökelme belirlenmiştir.

Ötrofikasyonun su kolonundaki ağır metal konsantrasyonlarına etkisini gösteren en güncel ve detaylı çalışmalardan biri Pokrovsky ve Shirokova (2013) tarafından Svyatoye Gölü'nde yapılmıştır. Siyanobakteri patlamasının görüldüğü gölde iki gün boyunca üçer saat ara ile su yüzeyinin 0,5 m altından alınan numunelerde pH, çözülmüş oksijen konsantrasyonu, temel elementler (Na, Mg, Cl, SO<sub>4</sub>, K, Ca), organik ve inorganik karbon, ağır metaller ve iz elementler ölçülmüştür. Çalışmada, göl suyunun pH'sı ve çözülmüş oksijen konsantrasyonu gece-gündüz çevrimleri sırasında sırasıyla 7,4-8,5 ve 7-12 mg/L aralığında salınım yaptığı gözlenmiştir. Ti, Ni, Cu, Sr, Mo, Cr ve Pb gibi ağır metallerin konsantrasyonlarının birincil üretimden fazla etkilenmediği ve sudaki konsantrasyonlarının gün içerisinde sabit kaldığı belirlenmiştir. Ancak, Mn konsantrasyonunun fotosentezin gerçekleştiği gündüz saatlerinde 4 kat azaldığı, gece saatlerinde ise arttığı belirlenmiştir. Bu durum gündüz saatlerinde fotosentezin etkisi ile pH'nın 1 birim artması ve Mn'nin siyanobakteri hücrelerine adsorpsiyonu ile açıklanmıştır. Benzer bir durum Fe ve B için de gözlemlenmiştir. Geceleri Al ve Fe'nin yüksek molekül ağırlıklı alloktan organik maddelerle kompleksler oluşturarak koloidal halde bulunduğu, gündüzleri ise özellikle Al'nin alg çoğalması sırasında suya salınan düşük molekül ağırlıklı organik maddelerle kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Si, Na, K, Li, B, Mg, Ca ve Ba %85-90 oranında çözülmüş formda olup, gün içerisinde konsantrasyonları değişmemektedir. Zn konsantrasyonunun önemli salınımlar yaptığı belirlenmiş, ancak fotosentez kaynaklı pH ve O<sub>2</sub> değişimleri ile bir korelasyon kurulması mümkün olmamıştır. Sonuç olarak, incelenen 40 element arasından fitoplankton aktivitesine bağlı pH ve O<sub>2</sub> salınımlarından en çok etkilenen elementlerin Mn, Fe, Ba ve Zn olduğu ve bu elementlerin konsantrasyonlarının gün içerisinde sinüs fonsiyonuna benzer salınımlar yaptığı belirlenmiştir. İzlenen üç ve dört değerlikli kationların kolloidler ile güçlü kompleksler oluşturduğu ve suyun fizikokimyasal özelliklerinden fazla etkilenmediği gözlenmiştir.

Pawlik-Skowronska (2003), ağır metallerin biyoakümülyasyonunda mikroorganizma türü, pH ve ortofosfat konsantrasyonunun önemli olduğunu belirlemiştir. Özellikle yüksek Zn ve Pb konsantrasyonunun bulunduğu ortamlarda yaşamaya uyum sağlamış türlerin daha fazla ağır metali hücrelerinde biriktirebildiği bildirilmiştir. Ayrıca pH ve ortofosfat konsantrasyonu azaldığında Zn ve Pb biyoakümülyasyonunun arttığı gözlenmiştir. Diğer taraftan, yüksek Zn konsantrasyonunda yaşamaya uyum sağlamamış alg türleri üzerinde toksik etkisi olduğu, bu türlerin çoğalma hızlarının yavaşladığı ve klorofil içeriklerinin düştüğü belirtilmiştir.

## SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Antropojenik kaynaklı baskılar ağır metallerin sucul ortamlara ulaşımını arttırmıştır. Ağır metaller sucul ortamlardaki birikicilik, toksisite, kanserojen etkileri nedeniyle önemli kirleticiler olup, bu çalışma kapsamında detaylı olarak incelenmiştir. Ağır metal kirliliğine bağlı olarak sucul canlılarda tür sayısının azaldığı, bazı türlerin ortamdaki kaybolduğu ya da ağır metallerle toleransı yüksek olan türlerin ortamda baskın olduğu görülebilmektedir. Özellikle sucul canlıların karaciğer ve solungaç gibi dokularında birikmekte ve besin zincirine girişim yapmaktadırlar. Ağır metallerin sucul ortamlardaki taşınım, çözünme, çökme, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve biyoakümülyasyon mekanizmaları oldukça karmaşık süreçler olup, suyun fizikokimyasal özelliklerinden etkilenmektedir. Ayrıca sedimanda depolanan metaller, sedimanda gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarından doğrudan veya dolaylı olarak etkilenmektedirler.

Doğal bir süreç olan ötrofikasyon prosesi sucul ortamların birçok fizikokimyasal özelliğini etkilemektedir. Buna göre özellikle göl ekosistemlerinde ötrofikasyon ile ağır metal kirliliği arasındaki ilişkinin su kolonu, sedimanda gerçekleşen taşınım, çözünme, çökme, kompleks oluşumu, adsorpsiyon ve biyoakümülyasyon proselerinin etkileri göz önünde bulundurularak incelenmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Göl ekosistemlerinde ağır metal konsantrasyon değişimlerinin ötrofikasyon ile ilişkili olduğu farklı çalışmalar ile ortaya konmuştur.

Ağır metallerin ötrofikasyon ile ilişkisinin belirlenmesi matematiksel modelleme çalışmaları ile desteklenmelidir. Bu konu ile ilgili literatürde çok az sayıda kaynak bulunmaktadır. Laboratuvar ve izleme çalışmalarının uzun ve zahmetli süreçler olduğu göz önünde bulundurulduğunda, göl

ekosistemlerine ağır metallerin taşınım, değişim ve dönüşümlerinin fizikokimyasal ve biyokimyasal prensiplere dayanılarak matematiksel olarak tahmin edilebilmesi için yapılacak matematiksel modellere ihtiyaç duyulmaktadır.

## KAYNAKLAR

- Akdoğan Z., Küçükdoğan A., Güven B. (2015). Yayıllı kirleticilerin havzalardaki taşınım süreçleri: Antibiyotikler, ağır metaller ve besi maddeleri üzerine modelleme yaklaşımları. *Marmara Fen Bilimleri Dergisi*, 1, 21-31.
- Altındag, A., Yigit, S. (2005). Assessment of heavy metal concentrations in the food web of lake Beyşehir, Turkey. *Chemosphere*, 60(4), 552-556.
- Amundsen, P.A., Staldivik, F.J., Lukin, A.A., Kasulin, N.A., Popova, O.A., Reshetnikov, Y.S. (1997). Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *Science of the Total Environment*, 201(3), 211-224.
- Arockia V.L., Muruganandam, A., Revathi, P., Baskar, B., Jayapriyan, K., Baburajendran, R., Munuswamy, N. (2014). The application of histo-cytopathological biomarkers in the mud crab *Scylla serrata* (Forsk.) to assess heavy metal toxicity in Pulicat Lake, Chennai. *Marine Pollution Bulletin*, 81(1), 85-93.
- Austin, A., Deniseger, J. (1985). Periphyton community changes along a heavy metals gradient in a long narrow lake. *Environmental and Experimental Botany*, 25(1) 41-52.
- Austin, A., Munteanu, N. (1984). Evaluation of changes in a large oligotrophic wilderness park lake exposed to mine tailing effluent for 14 years: The phytoplankton. *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*, 33(1) 39-62.
- Baba A., Ármannsson H. (2006). Environmental impact of the utilization of a geothermal area in Turkey. *Energy Sour*, 1, 267-278.
- Baekken, T. (1994). Effects of highway pollutants on a small Norwegian lake. *Science of The Total Environment*, 146-147, 131-139.
- Barros de Oliveira, S.M., Ruiz Pessenda, L.C., Teixeira Favaro, D.I., Babinski, M. (2012). A 2400-year record of trace metal loading in lake sediments of Lagoa Vermelha, Southeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 33(1), 1-7.
- Becker, A., Klöck, W., Friese, K., Schreck, P., Treutler, H.-C., Spettel, B., Duff, M.C. (2001). Lake Süßer See as a natural sink for heavy metals from copper mining. *Journal of Geochemical Exploration*, 74(1-3), 205-217.
- Bhuiyan, M.A.H., Suruvi, N.I., Dampare, S.B., Islam, M.A., Quraishi, S.B., Ganyaglo, S., Suzuki, S. (2011). Investigation of the possible sources of heavy metal contamination in lagoon and canal water in the tannery industrial area in Dhaka, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1), 633-649.
- Byrne, C.J., DeLeon, I.R., (1987). Contributions of heavy metals from municipal runoff to the sediments of Lake Pontchartrain, Louisiana. *Chemosphere*, 16(10-12), 2579-2583.
- Chandra Sekhar, K., Chary, N.S., Kamala, C.T., Suman Raj, D.S., Sreenivasa Rao, A. (2004). Fractionation studies and bioaccumulation of sediment-bound heavy metals in Kolleru lake by edible fish. *Environment International*, 29(7), 1001-1008.
- Chen, S.Y., Huang, Q.Y. (2014). Heavy metals recovery from printed circuit board industry wastewater sludge by thermophilic bioleaching process. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89(1), 158-164.
- CHI, Q., ZHU, G., Alan, L. (2007). Bioaccumulation of heavy metals in fishes from Taihu Lake, China. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 12, 1500-1504.
- Chiu, J.M.Y., Degger, N., Leung, J.Y.S., Po, B.H.K., Zheng, G.J., Richardson, B.J., Lau, T.C., Wu, R.S.S. (2016). A novel approach for estimating the removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals and heavy metals in wastewater treatment processes. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1-2), 53-57.
- Cimino, G., Ziino, M., (1983). Heavy metal pollution, Part VII. Emissions from Mount Etna Volcano. *Geophysical Research Letters*, 75(1), 31-34.
- Conaway, C.H., Swarzenski, P.W., Cohen, A.S. (2012). Recent paleorecords document rising mercury contamination in Lake Tanganyika. *Applied Geochemistry*, 27, 352-359.

- Çakır M., Minareci O. (2015). Işıklı Gölü ve Işıklı Çayı'nda (Çivril-Denizli) deterjan, fosfat ve bor kirliliğinin araştırılması. İstanbul Üniversitesi *Su Ürünleri Dergisi*, 30(1), 23-34.
- Çelik E. Ş. (2006). Balıkların kan parametreleri üzerine ağır metallerin etkisi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 23(1), 49-55.
- Demirel Z, Yildirim N., (2002). Boron pollution due to geothermal wastewater discharge into the Buyuk Menderes River, Turkey. *International Journal Environment Pollution*, 18, 602-608.
- Deniseger, J., Erickson, L.J., Austin, A., Roch, M., Clark, M.J.R. (1990). The effects of decreasing heavy metal concentrations on the biota of Buttle Lake, Vancouver Island, British Columbia. *Water Research*, 24(4), 403-416.
- Diez, E.G., Corella, J.P., Adatte, T., Thevenon, F., Loizeau, J. (2017). High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland, *Applied Geochemistry*, 78, 1-11.
- Dogdu M.S., Bayari C.S. (2005). Environmental impact of geothermal fluids on surface water, groundwater and streambed sediments in the Akarcay Basin, Turkey. *Environmental Geology*, 47, 325-340.
- Karaca F., Alagha O., Elçi E. (2006). Büyükçekmece gölü havzasında havanın PM 2.5 ve PM 2.5-10 gruplarında krom derişimleri. *Ekoloji*, 15(61) 16-21.
- Gjessing, E., Lygren, E., Berglind, L., Gulbrandsen, T. Skanne, R. (1984). Effect of highway runoff on lake water quality, *Science of The Total Environment*, 33(1-4), 245-257.
- Gondala, M.A., Hussain, T., (2007). Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*, 71(1), 73-80.
- Göksu M.Z.L., Çevik F., Fındık Ö., Sarıhan E. (2003). Seyhan Baraj Gölü'ndeki aynalı sazan (*Cyprinus carpio* L., 1758) ve sudak (*Stizostedion lucioperca* L., 1758)'larda Fe, Zn, Cd düzeylerinin belirlenmesi. *Ege Üniversitesi Su Ürünleri Dergisi*, 20(1-2) 69-74.
- Grant, S.L., Kim, M., Lin, P., Crist, K.C., Ghosh, S., Kotamarthi, V.R. (2014). A simulation study of atmospheric mercury and its deposition in the Great Lakes. *Atmospheric Environment*, 94, 164-172.
- Gromaire-Mertz, M.C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G. (1999). Characterisation of urban runoff pollution in Paris. *Water Science and Technology*, 39(2), 1-8.
- Guo, W., Huo, S., Ding, W. (2015). Historical record of human impact in a lake of northern China: Magnetic susceptibility, nutrients, heavy metals and OCPs, *Ecological Indicators*, 57, 74-81.
- Güven, K.C., Öztürk, B. (2005). Deniz kirliliği. Tüda Yayınları, No: 21, İstanbul.
- Hoogenboom, R.L., Kotterman, M.J., Hoek-van Nieuwenhuizen, M., van der Lee, M.K., Mennes, W.C., Jeurissen, S.M., van Leeuwen, S.P. (2015). Dioxins, PCBs and heavy metals in Chinese mitten crabs from Dutch rivers and lakes. *Chemosphere*, 123, 1-8.
- Hu, X., Jiang, Y., Shu, Y., Hu, X., Liu, L., Luo, F. (2014). Effects of mining wastewater discharges on heavy metal pollution and soil enzyme activity of the paddy fields. *Journal of Geochemical Exploration*, 147, Part B, 139-150.
- John, M., Heuss-Aßbichler, S., Ullrich, A., Rettenwander, D. (2016). Purification of heavy metal loaded wastewater from electroplating industry under synthesis of delafossite (ABO<sub>2</sub>) by "Lt-delafossite process". *Water Research*, 100, 98-104.
- Jónsdóttir, V., Smaradotti, B. (2015). Pollution in water and soil from the eruption in Holuhraun, Iceland: Metal concentration analysis. Chalmers University of Technology, Master Thesis, Gothenburg, Sweden.
- Karayakar, F., Bavbek, O., Cıık, B. (2017). Mersin Körfezi'nde avlanan balık türlerindeki ağır metal düzeyleri. *Journal of Aquaculture Engineering and Fisheries Research*, 3(3), 141-150.
- Kayhan F.E., Muşlu M.N., Koç N.D. (2009). Bazı ağır metallerin sucul organizmalar üzerinde yarattığı stres ve biyolojik yanıtlar. *Journal of Fisheries Sciences*, 3(2) 153-162.
- Kikot, P., Viera, M., Mignone, C., Donati, E. (2010). Study of the effect of pH and dissolved heavy

- metals on the growth of sulfate-reducing bacteria by a fractional factorial design. *Hydrometallurgy*, 104(3-4), 494-500.
- Kozak Z., Niecko J., Kozak D. (1993). Precipitation of heavy metals in the Leczna-Wlodawa Lake Region. *The Science of Total Environment*, 133(1993), 183-192.
- Larsen, V.J. (1983). The significance of atmospheric deposition of heavy metals in four Danish lakes. *Science of The Total Environment*, 30, 111-127.
- Lee, C., Song, M.K., Ryu, J., Park, C., Choi, J., Lee, S. (2016). Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent. *Chemosphere*, 153, 1-9.
- Liang, X., Ning, X., Chen, G., Lin, M., Liu, J., Wang, Y. (2013). Concentrations and speciation of heavy metals in sludge from nine textile dyeing plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, 128-134.
- Licata, P., Trombetta, D., Cristani, M., Martino, D., Naccari, F. (2004). Organochlorine compounds and heavy metals in the soft tissue of the mussel *Mytilus galloprovincialis* collected from Lake Faro, Sicily, Italy. *Environment International*, 30(6), 805-810.
- Lin, Q., Liu, E., Zhang, E., Li, K., Shen, J. (2016). Spatial distribution, contamination and ecological risk assessment of heavy metals in surface sediments of Erhai Lake, a large eutrophic plateau lake in southwest China. *Catena*, 145, 193-203.
- Lindström, M., Håkanson, L. (2001). A model to calculate heavy metal load to lakes dominated by urban runoff and diffuse inflow. *Ecological Modelling*, 137(1), 1-21.
- Lu C., Cheng J. (2011). Speciation of heavy metals in the sediments from different eutrophic lakes of China. *Elsevier Science*, 33, 71-79.
- Martin, A.J., McNee, J.J., Pedersen, T.F. (2001). The reactivity of sediments impacted by metal-mining in Lago Junin, Peru. *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 175-187.
- Mason, B., Moore, C.B. (1982). Principles of geochemistry, fourth edition, John Wiley and Sons, New York, ABD.
- Minareci O., Öztürk M. (2011). Manisa ili baraj göllerinde bor kirliliğinin araştırılması, X. Ulusal Ekoloji ve Çevre Kongresi, 04-07 Ekim 2011, Çanakkale.
- Moiseenko, T.I., Kudryavtseva, L.P., Rodyushkin, I.V., Dauvalter, V.A., Lukin, A.A., Kashulin, N.A. (1995). Airborne contamination by heavy metals and aluminum in the freshwater ecosystems of the Kola Subarctic region (Russia). *Science of The Total Environment*, 160-161, 715-727.
- Moncur M. C., Ptacek C. J., Blowes. D. W. (2015). The Occurrence and implications of efflorescent sulfate minerals at the former sherritt-gordon zn-cu mine, sherridon, manitoba, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 53, 961-977.
- Oberholster, P.J., Myburgh, J.G., Ashton, P.J., Botha, A.M., (2010). Responses of phytoplankton upon exposure to a mixture of acid mine drainage and high levels of nutrient pollution in Lake Loskop, South Africa. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(3), 326-335.
- Ozdemir, C., Karatas, M., Dursun, S., Argun, M.E., Dogan, S. (2005). Effect of  $MnSO_4$  on the Chromium Removal from the Leather Industry Wastewater. *Environmental Technology*, 26(4), 397-400.
- Öztürk, İ. (2015) Katı atık yönetimi ve AB uyumlu uygulamaları. İSTAÇ Teknik Kitaplar Serisi #2, İstanbul, Türkiye.
- Pawlik-Skowrońska, B. (2003). Resistance, accumulation and allocation of zinc in two ecotypes of the green alga *Stigeoclonium tenue* Kütz coming from habitats of different heavy metal concentrations. *Aquatic Botany*, 75(3), 189-198.
- Pokrovsky, O.S., Shirokova, L.S. (2013). Diurnal variations of dissolved and colloidal organic carbon and trace metals in a boreal lake during summer bloom. *Water Research*, 47(2), 922-932.
- Praspaliauskas, M., Pedišius, N., (2017). A review of sludge characteristics in Lithuania's wastewater treatment plants and perspectives of its usage in thermal processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 899-907.
- Ra, K., Bang, J.H., Lee, J.M., Kim, K.T., Kim, E.S. (2011). The extent and historical trend of me-

- tal pollution recorded in core sediments from the artificial Lake Shihwa, Korea, *Marine Pollution Bulletin*, 62, 1814-1821.
- Radwan, S., Kowalik, W., Kowalczyk, C. (1990). Occurrence of heavy metals in water, phytoplankton and zooplankton of a mesotrophic lake in eastern Poland. *Science of The Total Environment*, 96(1-2), 115-120.
- Ragnarsdottir, K.V., Gislason, S. (1994). Heavy metal pollution from volcanic gases. In: American Geophysical Union Fall Meeting, San Francisco. *American Geophysical Union Transactions (EOS)*, 75(44), 717-717.
- Rahman, M.A., Hasegawa, H. (2012). Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation. *Applied Geochemistry*, 27, 304-314.
- Razavi, N.R., Arts, M.T., Qu, M., Jin, B., Ren, W., Wang, Y., Campbell, L.M. (2014). Effect of eutrophication on mercury, selenium, and essential fatty acids in Bighead Carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) from reservoirs of eastern China. *Science of the Total Environment*, 499, 36-46.
- Reddy, K.R., Xie, T., Dastgheibi, S. (2014). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 282-292.
- Reynolds, G.L., Hamilton-Taylor, J. (1992). The role of planktonic algae in the cycling of Zn and Cu in a productive soft-water lake. *Limnology and Oceanography*, 37(8), 1759-1769.
- Rowan, J.S., Black, S., Franks, S.W. (2012). Sediment fingerprinting as an environmental forensics tool explaining cyanobacteria blooms in lakes. *Applied Geography*, 32(2), 832-843.
- Samecka-Cymerman A., Kempers, A.J. (2001). Concentrations of heavy metals and plant nutrients in water, sediments and aquatic macrophytes of anthropogenic lakes (former open cut brown coal mines) differing in stage of acidification. *Science of Total Environment*, 281(1-3), 87-98.
- Sarmiento, A.M., Olías, M., Nieto, J.M., Cánovas, C.R., Delgado, J. (2009). Natural attenuation processes in two water reservoirs receiving acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 407, 2051-2062.
- Shipp, W.G., Zierenberg, R.A. (2008). Pathways of acid mine drainage to Clear Lake: implications for mercury cycling, *Ecological Application*, 18(8), A29-54.
- Shuchun, Y., Bin, X. (2010). Nutrients and heavy metals in multi-cores from Zhushan Bay at Taihu Lake, the largest shallow lake in the Yangtze Delta, China. *Quaternary International*, 226(1-2), 23-28.
- Siegel B., Siegel S. (1978). Mercury emission in Hawaii: Aerometric study of the Kalalua eruption of 1977. *Environment Science Technology*, 12, 1036-1039.
- Sigg, L., Kuhn, A., Xue, H., Kiefer, E., Kistler, D. (1995). Cycles of Trace Elements (Copper and Zinc) in a Eutrophic Lake. *Advances in Chemistry*, 244, 177-194.
- Simate, G.S., Ndlovu, S. (2014). Acid mine drainage: Challenges and opportunities, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3) 1785-1803.
- Sisman, I., Imamoglu, M., Aydin A.O., (2002). Determination of heavy metals in roadside soil from Sapanca area highway, Turkey. *International Journal of Environmental and Pollution*, 17, 306-311.
- Şahinci, A.(1991). Doğal suların jeokimyası. Reform Matbaası, İzmir.
- Şener, Ş., Şener, E. (2015). Kovada Gölü (Isparta) dip sedimanlarında ağır metal dağılımı ve kirliliğinin değerlendirilmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 19(2), 86-96.
- Şengörür, B., Demirel, A. (2002). Akgöl'de (Gökent-Sakarya) ötrofikasyon ve su kalite sınıfının belirlenmesi. *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(3), 1-8.
- Tang, W., Shan, B., Zhang, H., Mao, Z. (2010). Heavy metal sources and associated risk in response to agricultural intensification in the estuarine sediments of Chaohu Lake Valley, East China. *Journal of Hazardous Materials*, 176(1-3), 945-951.
- Tao, Y., Yuan, Z., Xiaona, H., Wei, M. (2012). Distribution and bioaccumulation of heavy metals in aquatic organisms of different trophic levels and potential health risk assessment from Taihu lake, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 81, 55-64.



- Thevenon, F., Guédron, S., Chiaradia, M., Loizeau, J.L., Poté, J. (2011). (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. *Quaternary Science Reviews*, 30(1-2), 224-233.
- Uzun A., Keleş R., Bal İ. (2014). Sapanca gölü içme suyu havzasında otayol ve demiryolundan kaynaklanan kirliliğin yağmur suyu sulak alan metoduyla giderilmesi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 2(1), 9-15.
- Ünlü, A., Çoban F., Tunç, M.S. (2008). Hazar Gölü Su Kalitesinin Fiziksel ve İnorganik kimyasal Parametreler Açısından İncelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23(1), 119-127.
- Vardanyan, L.G., Ingole, B.S. (2006). Studies on heavy metal accumulation in aquatic macrophytes from Sevan (Armenia) and Carambolim (India) lake systems. *Environment International*, 32(2), 208-218.
- Vasanthi A. L., Muruganandam A., Revathi P., Baskar B., Jayapriyan K., Baburajendran R., Munuswamy N. (2014). The application of histo-cytopathological biomarkers in the mud crab *Scylla serrata* (Forsk.) to assess heavy metal toxicity in Pulicat Lake, Chennai. *Marine Pollution*, 15, 81(1), 85-93.
- Tünay O., Kabdaşlı N.I. (1996). Physical Chemistry, İstanbul Technical University, Printing Office of Civil Engineering Faculty, ISBN 975-561-087-1. (in Turkish).
- Wagenet, R.J., Grenney, W.J., Wooldridge, G.L., Jurinak, J.J. (1979). An atmospheric-terrestrial heavy metal transport model. I. model theory, *Ecological Modelling*, 6(3), 253-272.
- Webster, R.E., Dean, A.P. (2011). Pittman, J.K., Cadmium exposure and phosphorus limitation increases metal content in the freshwater alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Environmental Science Technology*, 45, 7489-7496.
- Weiner E.R. (2008). Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide, Second Edition, Chapter 4. Behavior of Metal Species in the Natural Environment, CRC Press, ISBN: 978-0-8493-9066-1.
- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z. (2003). Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment*, 37(6), 767-776.
- Wong, K.T.H. (1984). Atmospheric input of heavy metals chronicled in lake sediments of the Algonquin Provincial Park, Ontario, Canada, *Chemical Geology*, 44, 187-201.
- Yu, R., Wang, W. (2004). Biokinetics of cadmium, selenium, and zinc in freshwater alga *Scenedesmus obliquus* under different phosphorus and nitrogen conditions and metal transfer to *Daphnia magna*. *Environmental Pollution*, 129, 443-456.
- Yuan, H., Liu, E., Shen, J. (2015). The accumulation and potential ecological risk of heavy metals in microalgae from a eutrophic lake (Taihu Lake, China). *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 17123-17134.
- Yuan, Y., Xiang, M., Liu, C., Theng, B.K.G. (2017). Geochemical characteristics of heavy metal contamination induced by a sudden wastewater discharge from a smelter. *Journal of Geochemical Exploration*, 176, 33-41.
- Zaw, M., Chiswell, B. (1999). Iron and manganese dynamics in lake water. *Water Research*, 33(8), 1900-1910.