

ULUABAT GÖLÜ'NDE İZ METALLERİN ASKIDA KATI MADDE İLE SU ARASINDAKİ DAĞILIMININ ARAŞTIRILMASI

Aslıhan KATİP, Feza KARAER*, Saadet İLERİ, Sonay SARMAŞIK

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Görükle Kampüsü, 16059, BURSA,
TÜRKİYE

aballi@uludag.edu.tr, karaer@uludag.edu.tr, sileri@uludag.edu.tr, ssonays@uludag.edu.tr

(Geliş/Received: 05.02.2013; Kabul/Accepted: 24.10.2013)

ÖZET

Uluabat Gölü'nde suda partikül halinde ve çözünmüş halde bulunan iz metal (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) konsantrasyonları 2008-2009 yılı boyunca incelenmiştir. İz metallerin askıda katı madde (AKM) de partikül halinde bulunan konsantrasyonlarının çözünmüş halde bulunan konsantrasyonlarına oranları bulunarak, bu oranların logaritma değerlerinin büyüklük sıralaması $Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cr > Zn > Cd > As > B$ olarak belirlenmiştir. Partikül halindeki metallerin çözünmüş metallere olan oranlarının logaritma değerlerinin yıllık ortalamaları $1,5 \text{ L. kg}^{-1}$ ile $4,2 \text{ L. kg}^{-1}$ arasında değişmiştir. Bu değerler ile literatürden elde edilen sorpsiyon dağılım katsayısı değerleri karşılaştırılmıştır. Aylara ve istasyonlara göre yapılan değerlendirmede As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, B ve Pb'nin yıl boyunca ve tüm istasyonlarda askıda katı maddeden (partikül halinden) suda çözünmüş hale geçebilme ihtimalinin yüksek olduğu, Fe ve Mn'nin ise genel olarak denge durumunda oldukları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: İz metaller, dağılım katsayısı, askıda katı madde, su kirliliği, Uluabat Gölü

INVESTIGATION OF TRACE METALS PARTITIONING BETWEEN SUSPENDED SOLIDS AND WATER IN LAKE ULUABAT

ABSTRACT

Trace metal (As, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) concentrations in particulate and the dissolved forms in water were examined at 8 stations in Lake Uluabat between May 2008 and May 2009. Concentration ratios between the particulate metals and the dissolved metals in the water were determined. Logarithms of the ratios were calculated and varied between 1.5 L.kg^{-1} and 4.2 L.kg^{-1} . Their order of magnitude was as $Mn > Fe > Ni > Cu > Pb > Cr > Zn > Cd > As > B$. Logarithms of the ratios were compared with sorption distribution coefficient values in literature about the metals. When the variations in logarithms of the ratios calculated according to months and stations were examined, it was determined that desorption of As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, B and Pb from suspended solids to water occurred in all stations throughout the year but Fe and Mn were in equilibrium.

Keywords: Trace metals, distribution coefficient, suspended solids, water pollution, Lake Uluabat

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sudaki ve sedimentteki iz metallerin toksik seviyelerdeki konsantrasyonları sucul canlılar ve insanlar için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır [1]. İz metallerin çoğu biyojeokimyasal döngülerle doğal olarak meydana gelmesiyle birlikte [2], endüstriyel ve evsel deşarjlar, kentsel yağmur suları, çöp depolama

alanlarında meydana gelen sızıntı suları, tarımsal gübre ve zirai ilaçlar, atmosferik emisyonlar ve denizcilik aktiviteleri gibi antropojenik kaynaklarla da sulara karışmaktadır [3]. Ekosistem içerisinde, iz metaller sudaki veya katı maddelerin üzerindeki ligandlarla reaksiyona girmektedirler. Metallerin bu reaksiyonları katı matrikse bağlıdır. Bu nedenle sorpsiyon reaksiyonları olarak tanımlanmaktadır

** Bu çalışma birinci yazarın 26.05.2010 tarihinde Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından kabul edilen doktora tezinin bir parçasıdır.

[4]. Metal dağılım katsayısı (K_d : sorpsiyon dağılım katsayısı) denge durumunda katı fazda adsorbe olmuş metal konsantrasyonunun (mg.kg^{-1}) çözülmüş metal konsantrasyonuna (mg.L^{-1}) oranıdır (1).

$$K_d = \frac{\text{Adsorbe olmuş metal konsantrasyonu (mg. kg}^{-1})}{\text{Çözülmüş metal konsantrasyonu (mg. L}^{-1})} \dots (1)$$

Adsorpsiyon, katı yüzeyi ile suda çözülmüş maddelerin teması ile gerçekleşmektedir. Katı yüzeyinde bulunan bir atom veya molekül dengelenmemiş kuvvetlerin etkisi altında bulunmaktadır. Adsorpsiyon ile dengelenmemiş yüzey kuvvetleri çözülmüş moleküller tarafından dengelenmektedir. Yani katı maddenin yüzey gerilimi çözülmüş moleküllerin adsorpsiyonu ile küçültülmüş olmaktadır. Bu olay sistemin yüzey enerjisini azaltmaktadır. Yüzey enerjisini azaltma kendiliğinden gerçekleşen bir olaydır. Adsorpsiyon olayı ile sistemin serbest enerjisinde bir azalma olmaktadır dolayısıyla adsorpsiyon kendiliğinden olan bir olaydır [5]. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözülmüş (metaller için suda çözülmüş) kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Literatürde belirlenen K_d dağılım katsayısı değerleri denge halinde belirlenmiş olduğu için, bir maddenin katıdaki konsantrasyonunun çözülmüş haldeki konsantrasyonuna oranı K_d değerinden büyükse, maddenin denge halinde olmadığı ve katıda biriktiği, K_d değerinden küçükse, maddenin çözülmüş hale geçtiği anlaşılmaktadır. Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu "Lendelius" kuralıdır [6]. Çözülmüş metal konsantrasyonlarındaki azalma yüzey sularında ve toprakta iz metallerin taşınımı sırasında metallerin katı matrikse bağlanması sonucunda gerçekleşmektedir. Bu durum metal taşınımını etkilemektedir. K_d (dağılım katsayısı), belirli pH ve konsantrasyon aralığında matematiksel doğrulama için kullanılmaktadır [7]. Topraktaki her metal için belirlenen K_d değeri toprağın jeokimyasal özelliklerine bağlıdır [8]. Benzer olarak, yüzeysel su sistemlerinde her bir metal için belirlenen K_d değeri suyun kimyasal özelliklerine, sediment ve askıda katı maddenin doğal yapısına bağlıdır [9]. K_d değerinin büyüklüğünün belirlenmesinde, ortamın pH'sı, toprakta ya da suda bulunan adsorbe eden maddelerin konsantrasyonu gibi bazı jeokimyasal parametreler etkilidir [10]. Özellikle mevsimsel farklılıklarla birlikte sıcaklık, yağış, rüzgar şiddeti ve yönü gibi meteorolojik parametreler, noktasal kirletici kaynakların debi değerleri ve kirletici konsantrasyonları değişebilmektedir [11]. İz metaller daha çok biyolojik materyallerin oluşturduğu çökelen katılarla sedimentte birikmektedirler. Ayrıca mevsimsel değişimlerle birlikte biyolojik aktiviteler

değişmektedir. Bu nedenle de sedimentin ve askıda katı maddelerin bileşimi, morfolojisi ve partiküllerin büyüklük dağılımları da değişmektedir. Bu nedenle mevsimsel değişimlerle birlikte göllerin su kalitesi ve dolayısıyla da iz metallerin konsantrasyonları da değişmektedir [12].

USEPA (Birleşik Devletler Çevre Koruma Ajansı) yüzeysel sulardaki iz metallerin dağılım katsayıları için bir kaç taşınım prosesi ele almıştır. Bunlar; (1) Havzada meydana gelen yüzeysel akış suyunda toprak ve su arasındaki, (2) Akarsu, nehir ve göllerde su ve askıda katı madde arasında, (3) Nehir ve göllerde sedimentle su arasında, (4) Akarsu, nehir ve göllerde çözülmüş inorganik maddeler ile çözülmüş organik karbon arasında [13].

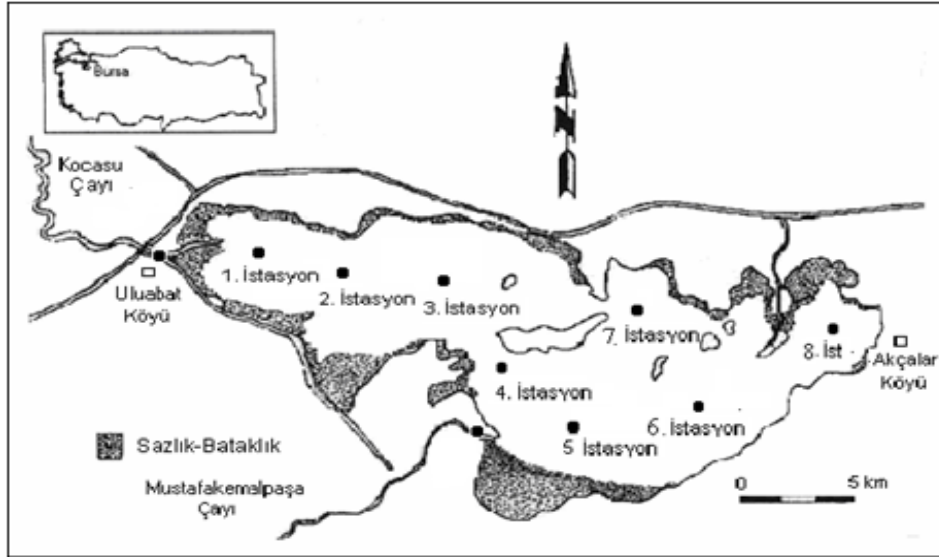
Yüzeysel sulara dipte bulunan sediment tabakası ve suda bulunan askıda katı maddeler antropojenik iz metallerin suda çözülmüş hale geçişinde en önemli içsel kaynaklardır [14]. Bu çalışmada, Uluabat Gölü'nde belirlenmiş olan çözülmüş haldeki ve askıda katı maddeye tutunmuş halde bulunan iz metaller arasındaki oranlar incelenerek ve literatürdeki Log K_d değerlerinin maksimum, minimum ve medyan değerleri ile karşılaştırılarak, iz metallerin askıda katı madde ile su arasındaki hareketleri tahmin edilmiştir. Böylelikle suda askıda katı maddeye tutunmuş halde bulunan iz metallerin suda çözülmüş hale geçerek toksik hale gelme ve canlılarda biyolojik birikim yapabilme ihtimalleri belirlenmiş olacaktır. Ayrıca daha sonraki yıllarda yapılacak olan su kalitesi modelleme çalışmalarına alt yapı oluşturacaktır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Çalışma Alanı ve Örnek Alma (Study Area and Sampling)

Uluabat Gölü, Türkiye'nin kuzey batısında bulunan Marmara Bölgesi'nde, 40° 10' kuzey ve 28° 35' doğu koordinatları arasında yer almaktadır. Susurluk Havzası'nın önemli bir parçası olan doğu-batı yönündeki uzunluğu 24 km, kuzey-güney yönündeki genişliği 12 km'dir. Deniz seviyesinden olan yüksekliği 9 m'dir. Gölün ortalama derinliği 3 m'dir. Kurak aylarda 1,52 m, yağışlı aylarda, 4,04 m olmaktadır. Gölün yüzey alanı, maksimum su seviyesinde 161 km², minimum su seviyesinde 138 km² olarak belirlenmiştir [15].

Uluabat Gölü, 1971 yılında İran'ın Ramsar kentinde kabul edilen "Özellikle Su Kuşları Yaşama Ortamı Olarak Uluslararası Öneme Sahip Sulak alanlar Hakkında Sözleşme"sine veya kısaca RAMSAR Sözleşmesine tabidir ve GNF (Global Nature Fund)



Şekil 1. Uluabat Gölü ve numune alma noktaları (Lake Uluabat and sampling points)

tarafından yürütülen Living Lakes (Yaşayan Göller) ağının bir üyesidir. Nüfus ve sanayi yoğunlaşmasının odaklandığı Marmara Bölgesi'nde yer alan Uluabat Gölü Havzası'nda çok sayıda yerleşim yeri, fabrika, iş yeri, tarım arazisi ve maden ocakları bulunmaktadır. Bu durum, gölün su kalitesinin azalmasına yol açmaktadır ve trofik seviyesini etkilemektedir [16, 17]. Bunların haricinde, son yıllarda yapılan çalışmalarda göl suyunda ve sedimentinde ağır metal kirliliğine rastlanmış olup [12, 18, 19] bunun başlıca nedeninin endüstriyel atıksulardan kaynaklanan noktasal deşarjların olduğu düşünülmektedir. Uluabat Gölü'nün su kalitesini belirlemek için alınan su numuneleri, kirlenici kaynaklara olan uzaklıklar, farklı derinlikler ve hidrodinamik özellikler göz önüne alınarak, göl içinde seçilen 8 ölçüm istasyonundan, Mayıs 2008 ile Mayıs 2009 tarihleri arasında bir yıl boyunca aylık olarak alınmıştır [20, 21]. Şekil 1'de Uluabat Gölü ve numune alma noktaları gösterilmiştir. Örnekler tüm istasyonlarda su kolonu boyunca iki ayrı derinlikten alınmıştır. Örnek alınan derinlikler su yüzeyinin 0,5 m altı ve dipte sediment tabakasının hemen üstüdür. Dipteki örneklerin alınması sırasında Hydro-Bios marka standart su örnekleme cihazı kullanılmıştır. Alınan örnekler daha önceden HNO₃ ve deiyonize su ile temizlenmiş olan koyu renkli polietilen (PE) şişelere konularak laboratuara taşınmıştır [3, 22].

2.2. Laboratuvar Analizleri (Laboratory Analysis)

Suda çözülmüş ve partikül halinde bulunan ağır metallerin belirlenebilmesi için örnekler önceden ağırlığı tartılmış 0,45 µm gözenek çapındaki Milipore filtre kağıdından süzülmüştür. Filtre edilmiş su örneği sırasıyla deterjan, su, nitrik asit, Mili-Q su ile temizlenmiş cam şişelerde % 2 (v/v) konsantrite nitrik asit ile asitlendirilerek 4 °C'de buz dolabında korunmuştur [3]. Askıda katı maddeyi içeren filtre kağıtları havada kurutulduktan sonra tekrar tartılarak

4/1 v/v HNO₃/HCl karışımı ile mikrodalgada cihazı kullanılarak parçalanıp, soğuduktan sonra Mili-Q su kullanılarak 30 mL'ye seyreltilmiştir. Parçalama işlemleri, numuneler HP500 teflon kaplara konularak, CEM marka, Mars 5 model mikrodalgada aletinde yapılmıştır. Mikrodalgada parçalama işlemleri üç aşamalı olarak programlanmıştır. Cihaz, 1. aşamada, 1 dakika 5 psi (1 psi=6.89 kPa), 2. aşamada 5 dakika 25 psi ve 3. aşamada 60 dakika 120 psi'de çalıştırılmıştır [22]. Örneklerin okumaları VARIAN marka ICP-OES cihazının VISTAMPX modeli ile 3 tekrarlı olarak yapılmıştır. Okumalar sırasında, elementlerin birbirlerine girişim yapmasını engellemek amacıyla, standartlar hazırlanırken üç farklı grup oluşturulmuştur [23]. Oluşturulan gruplama şöyledir: 1. Grup; Fe, Zn, Cr, Mn, Ni, Cu., 2. Grup; B, Cd, Pb. 3. Grup; As. 3. Grup elementi olan As, hidrür sistemi kullanılarak analiz edilmiştir. Standartların hazırlanmasında, 1000 µg.mL⁻¹'lik (% 5 HNO₃) standart stok çözeltisi kullanılmıştır. Ağır metal konsantrasyonlarının suda çözülmüş halde, partikül halinde konsantrasyon değerlerinin çok farklı büyüklüklerde olması sebebiyle düşük, orta ve yüksek olmak üzere ppb ve ppm seviyesinde, üç farklı standart seri hazırlanmıştır. Cihazının kalibrasyonu 500 mg.L⁻¹'lik Merck Mn çözeltisinden hazırlanan 5 mg.L⁻¹'lik çözelti kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon esnasında, olabilecek genişlemeleri engellemek amacıyla, ortam sıcaklığının 25 °C olmasına dikkat edilmiştir [23].

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Uluabat Gölü'nde çözülmüş halde bulunan metal konsantrasyonları sırasıyla, 0,0653 ile 15,7298 mg.L⁻¹ (Fe), 0 ile 0,1732 mg.L⁻¹ (Mn), 0,0011 ile 1,3471 mg.L⁻¹ (Zn), 0 ile 0,3508 mg.L⁻¹ (Ni), 0,0016 ile 1,9597 mg.L⁻¹ (Cr), 0 ile 0,3846 mg.L⁻¹ (Cd), 0 ile 0,116 mg.L⁻¹ (Cu), 0,0012 ile 0,0933 mg.L⁻¹ (As),

0,2253 ile 5,5038 mg.L⁻¹ (B)ve 0 ile 0,5028 mg.L⁻¹ (Pb) arasında değişmiştir.

Uluabat Gölü'nde partikül halinde bulunan metallerin yıllık ortalaması alınarak belirlenen molar oranları B:Fe:Mn:Zn:Ni:Cr:Cu:As:Cd:Pb, 37002:365145:9266:4110:3175:2606:845:127:103:367 olarak belirlenmiştir. Konsantrasyonlara göre büyüklük sıralaması da Fe>Mn>B>Zn>Ni>Cr>Pb>Cu>Cd>As dir. Uluabat Gölü'nde belirlenen partikül halindeki ve çözülmüş halde bulunan metal konsantrasyonları Tablo 1'de gösterilmiştir. Örnekler yüzeysel ve dipten olmak üzere su kolonu boyunca alınmıştır. Bu nedenle konsantrasyonlar bu iki değer ortalaması alınarak bulunmuştur. Oldukça sığ olan Uluabat Gölü'nde rüzgarın oldukça etkili olduğu ve bu nedenle askıda katı madde konsantrasyonlarının su

kolonunun dip kısımlarında artış gösterdiği bilinmektedir [11]. Uluabat Gölü'nde yapılan diğer çalışmalarda [18] su kolonunun sadece yüzey kısmından örnekler alınarak iz metaller incelenmiştir. Bu nedenle bu çalışmadaki konsantrasyonların standart sapma değerlerinin diğer çalışmalara göre yüksek olduğu görülmüştür.

Belirlenen konsantrasyonlar kullanılarak iz metallerin partikül halindeki miktarlarının çözülmüş haldeki miktarlarına oranları belirlenmiştir. Bulunan oranların logaritmaları hesaplanarak literatürdeki Log K_d değerlerinin minimum, maksimum ve medyan değerleri [13, 24, 25, 26, 27] ile karşılaştırılmıştır. Literatürden alınan ve karşılaştırmalarda kullanılan Log K_d (L. kg⁻¹) değerleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 1 Uluabat Gölü'nde belirlenen partikül halindeki ve çözülmüş halde bulunan metal konsantrasyonları (Particulate and dissolved trace metal concentrations in Lake Uluabat)

Element	Ortalama ± Standart Sapma (partikül halinde, mg. kg ⁻¹)	Ortalama ± Standart Sapma (çözülmüş halde, mg. L ⁻¹)
Fe	2039,2269 ± 2949,51	0,5344 ± 1,3989
Mn	50,9093 ± 66,6561	0,0116 ± 0,02
Cu	5,3701 ± 5,2744	0,0115 ± 0,0142
Zn	26,8742 ± 27,4318	0,1955 ± 0,2384
Cr	13,4087 ± 20,2079	0,0992 ± 0,2347
Pb	7,61223 ± 9,4288	0,0355 ± 0,0567
Cd	1,1667 ± 0,5874	0,0116 ± 0,0427
Ni	18,6455 ± 26,0972	0,0304 ± 0,0448
B	40,00358 ± 42,4686	2,1668 ± 0,9964
As	0,9551 ± 1,1347	0,023 ± 0,0179

Tablo 2. Literatürden alınan ve karşılaştırmalarda kullanılan Log K_d (L. kg⁻¹) değerleri (Log K_d (L. kg⁻¹) values used in the comparisons and literature)

Element	Kaynak	Askıda Katı Madde /Su	
		Aralık	Medyan
As	[13]	2 - 6	4
Cr	[13]	3,9 - 6	5,1
Cd	[13]	2,8 - 6,3	4,7
Cu	[13]	3,1 - 6,1	4,7
Ni	[13]	3,5 - 5,7	4,6
Fe	[24,27]	3,66 - 4,12	4
Mn	[24,25]	3,3 - 6,9	-
Zn	[13]	3,5 - 6,9	5,1
B	[26]	4 - 4,69	-
Pb	[13]	3,4 - 6,5	5,6

İz metallerin partikül halinde bulunan konsantrasyonlarının suda çözünmüş halde bulunan konsantrasyonlarına oranlarının aylara göre değişimleri incelendiğinde, arsenik ve bakırın literatürde verilen $\log K_d$ değerlerinin maksimum ve medyan seviyelerinden düşük, minimum değerlerine yakın oldukları, arseniğin Temmuz, Ağustos, Eylül ve Ekim Ayları'ndaki, bakırın Temmuz, Ekim, Kasım ve Şubat Ayları'ndaki oranlarının diğer aylara göre daha düşük oldukları ve bu aylarda suya geçmiş olma olasılıklarının daha fazla olduğu görülmüştür. Arseniğin $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin en yüksek kışın, en düşük sonbaharda olmak üzere 0,95 ile 2,7 arasında değiştiği, bakırın $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin en yüksek sonbahar, en düşük kış aylarında olmak üzere 1,48 ile 3,75 arasında değiştiği görülmüştür.

Krom, kadmiyum, nikel, çinko, bor ve kurşun elementlerinin $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerine bakıldığında, elementlerin $\log K_d$ değerlerinin literatürdeki maksimum, medyan ve minimum değerlerinden düşük oldukları, kadmiyumun Temmuz ve Nisan, nikelin Ağustos ve Eylül, çinkonun Mayıs ve kurşunun Haziran, Ağustos ve Mayıs Ayları'nda minimum $\log K_d$ değerlerine yakın oldukları, bu aylar dışında suya geçmiş olma ihtimallerinin yüksek olduğu görülmüştür. Bor oranlarının literatürdeki maksimum ve minimum değerlerin çok altında olması suda çözünmüş halde bulunan borun önemli bir kısmının askıda katı maddeden kaynaklandığını göstermiştir. Nikel ve kurşunun $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin en yüksek yaz, en düşük kışın görüldüğü, nikelin 1,106 ile 3,998 arasında, kurşunun 0 ile 4,098 arasında değiştiği belirlenmiştir. Çinko ve borun $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin en yüksek ilkbahar, en düşük yaz mevsiminde olduğu, çinkonun 0,309 ile 3,942 arasında, borun 0 ile 2,689 arasında değiştiği belirlenmiştir. Kromun $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin en yüksek yaz, en düşük ilkbaharda olmak üzere 0,422 ile 3,567 arasında değiştiği görülmüştür. Kadmiyumun en yüksek ve en düşük $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerleri sırasıyla ilkbahar ve sonbaharda olmak üzere 0 ile 3,535 arasında değişmiştir.

Demirin yaz aylarında, Eylül ve Ekim Ayları'nda dengede olduğu ancak diğer aylarda demir oranlarının düştüğü görülmüştür. Demirin ilkbahar, kış mevsimlerinde ve Kasım Ayı'nda askıda katı maddeden suya geçmiş olabileceği görülmüştür. Demirin en yüksek ve en düşük $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerleri sırasıyla yaz ve ilkbaharda olmak üzere 0 ile 4,762 arasında değişmiştir. Mangan oranlarının aylara göre değişimlerine bakıldığında literatürdeki $\log K_d$ değerlerinin maksimum ve minimum seviyelerinin arasında olduğu, Ekim, Kasım, Ocak, Şubat ve Mart Ayları'nda minimum seviyeye yaklaştığı görülmüştür. Bu aylarda manganın suya geçmiş olabileceği belirlenmiştir. Manganın $\log (C_{akm}/C_{su})$ değerlerinin

en yüksek sonbaharda, en düşük kışın olmak üzere 2,482 ile 5,462 arasında değiştiği görülmüştür.

Demir dışında, partikül halinde bulunan elementlerin konsantrasyonlarının çözünmüş halde bulunan konsantrasyonlara oranlarının aylık değişimleri incelendiğinde, tüm aylarda literatürde verilmiş $\log K_d$ medyan değerlerinin ve bazı aylarda minimum değerlerin de altında kaldıkları görülmüştür. Bu nedenle, iz metallerin askıda katı maddeden suya geçebilme olasılıklarının yüksek olduğu belirlenmiştir.

Çözünmüş ve partikül halindeki iz metal konsantrasyonlarının mevsimsel değişimleri incelendiğinde, genel olarak konsantrasyonların yaz ve sonbahar başında yüksek, sonbahar ortasından başlayarak, kış ve ilkbahar sonuna kadar daha düşük olduğu belirlenmiştir. Mevsimsel değişimlere bağlı olarak, rüzgar hızı ve yağış yüksekliği gibi meteorolojik koşullar, askıda katı madde, iletkenlik, tuzluluk, pH, sıcaklık, organik madde konsantrasyonu, metallerin türleri gibi faktörler sudaki ve sedimentteki iz metal konsantrasyonlarını etkilemektedir [12]. Uluabat Gölü'nde yaz aylarında ve sonbahar başında yağış yüksekliğinin azalması ve buharlaşmanın artması ile birlikte su seviyesinin azalması, konsantrasyonların artmasına neden olmaktadır [11,12]. Uluabat Gölü'nde sıcaklığın, tuzluluğun ve elektriksel iletkenliğin aylara göre değişimi önemli bulunmuştur [11]. Metallerin adsorbsiyon kapasitesi suda bulunan diğer metal ve katyonlar arasındaki rekabetten dolayı azalmaktadır. İletkenlik ve tuzluluk parametreleri de suda bulunan diğer katyon ve anyonların bir göstergesidir [28]. Yaz aylarında ve sonbahar başında sıcaklık, tuzluluk ve elektriksel iletkenliğin artmasının metallerin askıda katı maddelere ve sedimente olan adsorbsiyonunu azalttığı ve suda çözünmüş hale geçmelerine neden olabileceği düşünülmektedir. Sonbahar ortasından itibaren kış ve ilkbaharda ise yağışların artması ile beraber havzadaki yüzeysel akışlarla askıda katı maddeler, çözünmüş ve partikül halindeki iz metaller yüzeysel akışlarla göle girmektedir [15, 29]. Askıda katı maddelerin organik madde miktarının inorganik maddelere göre daha az olmasından [30, 31] dolayı, elementlerin çoğunun yağışlı dönemlerde askıda katı maddeden suya geçebilme ihtimallerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca yağışlı dönemde göle giren noktasal kirlilik yüklerinde (akarsular ve sulama kanalları) bir artış görülmektedir [12, 15]. Uluabat Gölü Havzası'nda ilkbahar ve yaz ayarında tarımsal aktivitelerin arttığı, bu nedenle gübre ve pestisitlerin yapısında bulunan metallerin tarımsal sulamalardan dönen sularla göle girdiği düşünülmektedir [32].

Doğal sularda partikül halinde bulunan iz metaller üç çeşittir. Bunlar, organik maddelerle (alg hücreleri,

bakteri hücreleri, detritus) ilişkili metaller, mineral fazlar (karbonatlar, sülfürler, silikatlar) ve Fe-Mn oksitlere adsorbe olmuş metallerdir [19]. Uluabat Gölü sedimentinde mobil (F1), kolay serbest hale geçebilir (F2), mangan oksitlere bağlı (F3), organik maddeye bağlı (F4), kalıntı halinde ve demir oksitlere bağlı metal fraksiyonları incelenmiştir. Genel olarak, metallerin en baskın fraksiyonunun kalıntı ve demir oksitlere bağlı olduğu, en düşük fraksiyonunun daha çok karbonatlara bağlı olan mobil ve kolay serbest hale geçebilir fraksiyonlar olduğu belirlenmiştir. Buna göre metallerin sedimentten suya geçişinin daha düşük risk seviyesinde olduğu belirlenmiştir [19]. Ancak, Uluabat Gölü'nün çok sığ bir göl olduğu ve bu nedenle de sedimentin tekrar askıdaki hale geçişinde rüzgarın tüm yıl boyunca çok etkili olduğu bilinmektedir [12, 15]. Rüzgarın etkisi ile sedimentin tekrar askıdaki hale geçişi, metallerin akısını arttırarak çözünmüş hale geçişini sağlamaktadır [33]. Bunların haricinde, partikül boyutunun küçük olması, yüzey alanını arttıracığından adsorbsiyon olayını arttırmaktadır. Uluabat Gölü sedimentinin % 57,04 oranında killi yapıda olduğu ve bu nedenle de metallerin sedimente tutunmasında bu yapının etkili olduğu ancak mevsimsel olarak çok fazla değişim göstermediği belirlenmiştir [7, 12]. Şekil 2'de incelenen iz metallerin Log (C_{akm}/C_{su}) değerlerinin aylara göre değişimleri gösterilmiştir.

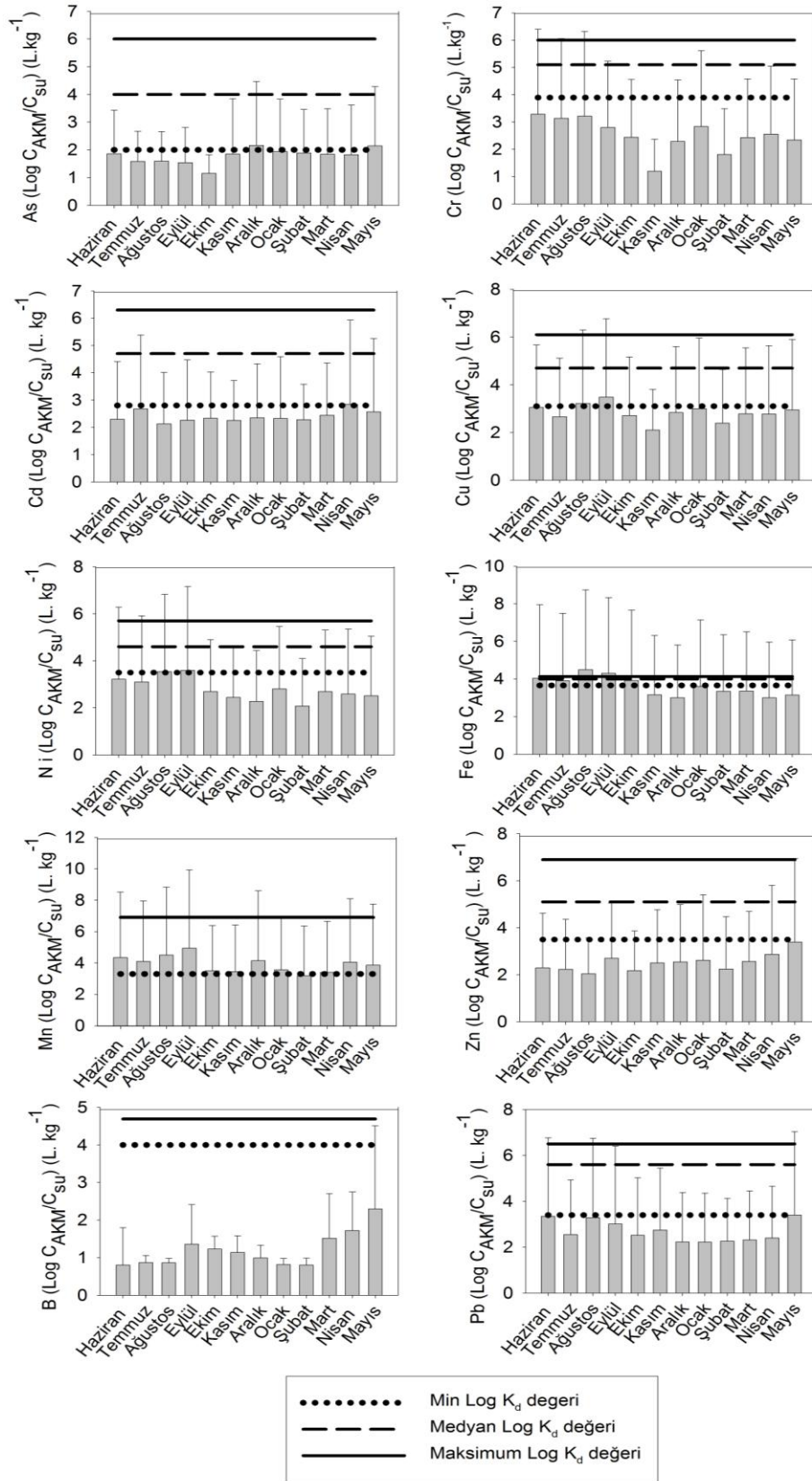
İz metallerin Log (C_{akm}/C_{su}) değerinin mevsimsel ve yıllık ortalamaları literatürdeki Log K_d değerlerinin medyan seviyelerine göre değerlendirildiğinde, demir

hariç tüm elementlerin her mevsimde suda çözünmüş hale geçmiş olabilecekleri belirlenmiştir. Demir oranlarının yaz mevsiminde yüksek, ilkbaharda düşük, sonbahar ve kışta dengede olduğu belirlenmiştir. Buna göre demirin ilkbaharda suda çözünmüş hale geçmiş olabileceği belirlenmiştir. Log (C_{akm}/C_{su}) değerinin yıllık ortalamaları değerlendirildiğinde, büyüklük sıralaması $Mn>Fe>Ni>Cu>Pb>Cr>Zn>Cd>As>B$ şeklindedir. Yıllık ortalamalara göre de demir dışındaki tüm elementlerin partikül halinden suda çözünmüş hale geçmiş olabilecekleri belirlenmiştir. Tablo 3'te incelenen metallerin Log (C_{akm}/C_{su}) değerlerinin mevsimsel ve yıllık ortalamaları gösterilmiştir.

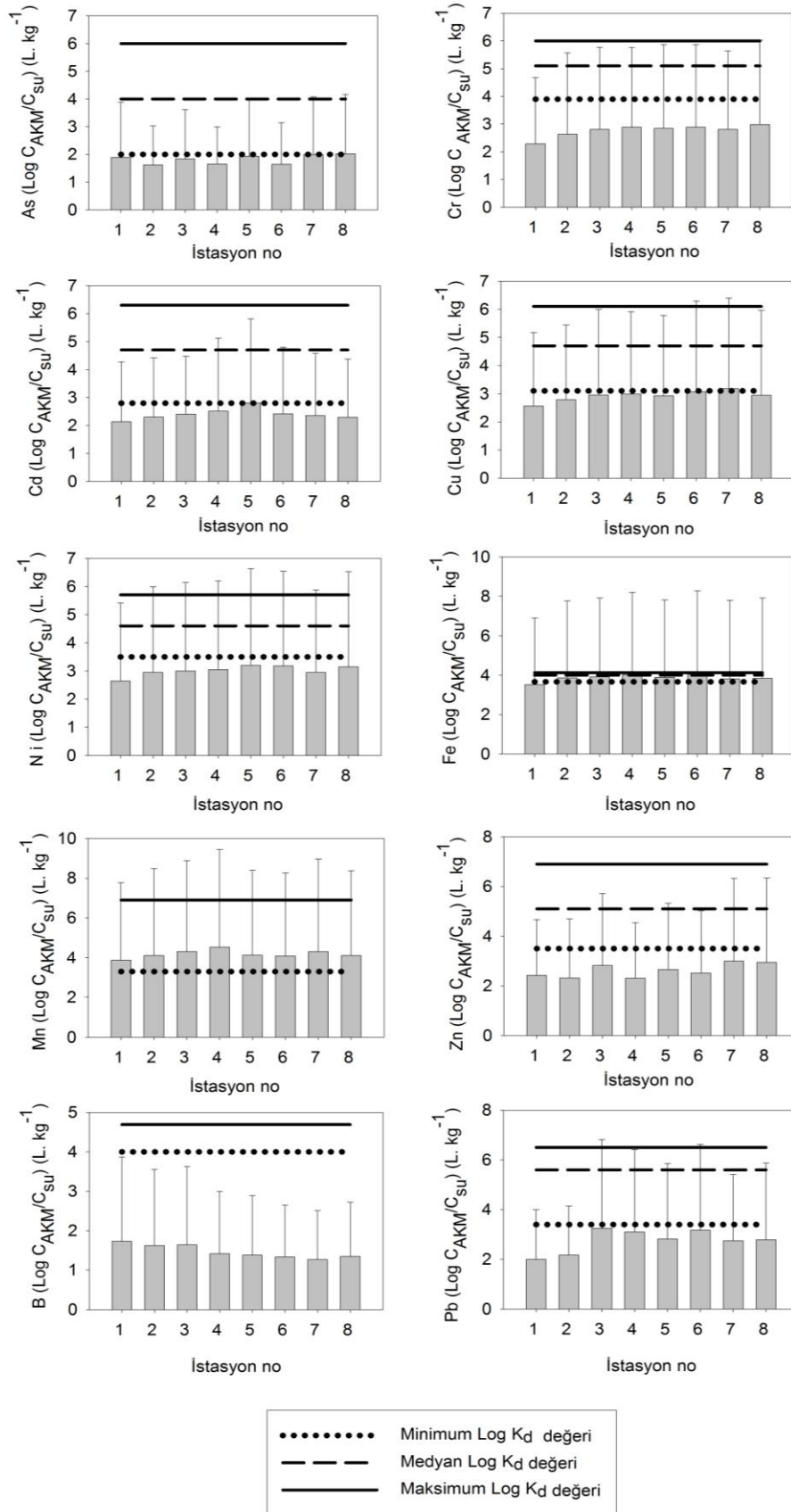
İncelenen iz metallerin partikül halindeki konsantrasyonlarının çözünmüş halde bulunan konsantrasyonlarına oranlarının istasyonlara göre değişimleri literatürdeki Log K_d değerleri ile karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 3). Buna göre incelenen elementlerin literatürdeki Log K_d değerlerinin maksimum ve medyan seviyelerinin altında olduğu ancak demirin tüm istasyonlarda denge durumunda olduğu belirlenmiştir. Literatürdeki minimum değerler ile karşılaştırıldığında Cr, Ni, Zn ve B oranlarının tüm istasyonlarda daha düşük olduğu görülmüştür. As'nin 2., 4. ve 6. istasyonlarda, Pb'nin 3., 4. ve 6. istasyonlarda, Cu'nun 1. ve 2. istasyonlarda daha düşük, diğer istasyonlarda minimum değerlere yakın olduğu görülmüştür.

Tablo 3. İncelenen iz metallerin Log (C_{akm}/C_{su}) değerlerinin mevsimsel ve yıllık ortalamaları (Seasonal and annual mean of Log (C_{pm}/C_{water}) values of trace metals)

Element	İlkbahar		Yaz		Sonbahar		Kış		Yıllık Ort	
	Ort	std	Ort	std	Ort	std	Ort	std	Ort	std
As	1,962	1,969	1,698	1,445	1,603	1,782	2,014	2,098	1,853	1,943
Cr	2,451	2,339	3,219	3,048	2,488	2,486	2,499	2,648	2,806	2,932
Cd	2,653	2,877	2,427	2,515	2,286	1,987	2,320	2,059	2,447	2,627
Cu	2,839	2,863	3,032	2,940	3,086	3,228	2,808	2,834	2,958	3,035
Ni	2,601	2,647	3,326	3,212	3,195	3,422	2,497	2,549	3,041	3,239
Fe	3,190	3,073	4,225	4,179	3,997	4,012	3,380	3,377	3,885	4,042
Mn	3,847	3,922	4,346	4,227	4,488	4,835	3,808	4,218	4,220	4,572
Zn	3,079	3,352	2,199	2,163	2,512	2,341	2,495	2,600	2,698	3,081
B	1,973	2,071	0,843	0,752	1,250	0,879	0,880	0,371	1,500	1,836
Pb	2,995	3,418	3,179	3,360	2,806	3,156	2,234	2,070	2,918	3,282



Şekil 2. İz metallerin Log (C_{akm}/C_{su}) değerlerinin aylara göre değişimleri
(Monthly variations in Log (C_{pm}/C_{water}) values of trace metals)



Şekil 3. İz metallerin $\text{Log}(C_{\text{akm}}/C_{\text{su}})$ değerlerinin istasyonlara göre değişimleri
(Variations in $\text{Log}(C_{\text{pm}}/C_{\text{water}})$ values of trace metals according to sampling stations)

Cd'nin 5. istasyonda minimum değerlere yakın, diğer istasyonlarda daha düşük seviyede olduğu, Mn'nin tüm istasyonlarda minimum değerlerin üstünde olduğu görülmüştür. Buna göre demir dışındaki tüm elementlerin istasyonların çoğunda partikül halinden (askıda katı maddeden) çözülmüş hale geçme ihtimallerinin yüksek olduğu belirlenmiştir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Yapılan çalışma neticesinde Uluabat Gölü'nde As, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, B ve Pb'nin yıl boyunca ve tüm istasyonlarda askıda katı maddeden (partikül halinden) suda çözülmüş hale geçebilme ihtimalinin yüksek olduğu, Fe ve Mn'nin ise genel olarak denge durumunda oldukları belirlenmiştir. Metallerin çözülmüş hale geçmesinin suda bulunan diğer canlılar ve insanlar bakımından tehdit oluşturacağı ve partikül halinden çözülmüş hale geçişlerinde su ve sediment kalitesi parametrelerinin yanı sıra meteorolojik parametrelerin de etkili olduğu düşünülmektedir. Uluabat Gölü'nde iz metal kirliliğini azaltmak için noktasal ve yayılı kirlenici kaynaklarının azaltılması gerekmektedir. Özellikle de endüstriyel kirlilik deşarjlarının önlenmesi ve tarımsal aktivitelerde aşırı pestisit kullanımının önüne geçilmesi gerekmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Türkiye bilimsel ve teknolojik araştırma kurumu'nun (tübitak) araştırma destek programları başkanlığı'nın çevre, atmosfer, yer ve deniz bilimleri araştırma destek grubu (çaydag) (proje no: 107y278) tarafından ve uludağ üniversitesi bilimsel araştırma fonu (proje no: m-2007/27) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Singh, A., Srivastava P.C. ve Srivastava P., "Relationships of heavy metals in natural lake waters with physico-chemical characteristics of waters and different chemical fractions of metals in sediments", **Water Air Soil Pollution**, Cilt 188, 181-193, 2008.
2. Garrett, R.G., "Natural sources of Metals in the Environment", **Human and Ecological Risk Assessment**, Cilt 6, No 6, 954-963, 2000.
3. An, Y. ve Kampbell, D. H., "Total, Dissolved, and Bioavailable Metals at Lake Texoma Marinas", **Environmental Pollution**, Cilt 122, 253-259, 2003.
4. Dube, A., Zbytniewski, R., Kowalkowski, T., Cukrowska, E. ve Buszewski, B., "Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil", **Polish Journal of Environmental Studies**, Cilt 10, No 1, 1-10. 2001.
5. Savcı, S., **Veteriner ve Beşeri Amaçlı Kullanılan Bazı Farmasötiklerin Canlı Aktif Çamur Tarafından Adsorpsiyonunun İncelenmesi**, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
6. Weber, W.J., **Physicochemical Processes for Water Quality Control**, Wiley-Interscience, New York, A. B. D. 1972.
7. Stumm, W. ve Morgan, J. **Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water**, Wiley, New York. 1996.
8. Anonymous, **Understanding variation in partition coefficient, kd, values**. EPA 402-R-99-004B, 1999.
9. Gee, A. K. ve Bruland, K. W. "Tracing Ni, Cu, and Zn kinetics and equilibrium partitioning between dissolved and particulate phases in South San Francisco Bay, California, using stable isotopes and high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry", **Geochim. Cosmochim.** Cilt 66, No 17, 3063-3083, 2002.
10. Davide, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R. ve Dominik, J., "Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions", **Water Research**, Cilt 37, 2847-2864, 2003.
11. Karaer, F., Katip, A., İleri, S., Sarmaşık, S., Aksoy, E. ve Öztürk, C., "The Spatial and Temporal Changes in Water Quality Parameters of a Shallow Lake", **Environmental Engineering and Management Journal**, (In press).
12. Katip, A., Karaer, F., İleri, S., Sarmaşık, S., Aydoğan, N., Zenginay, S., "Analysis and assessment of trace elements pollution in sediments of Lake Uluabat, Turkey" **Journal of Environmental Biology**, Cilt 33, 961-968, 2012.
13. Anonymous, **Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste**. EPA/600/R-05/074, 2005.
14. Duyusen, G. ve Görkem, A., "Heavy metals partitioning in the sediments of Izmir Inner Bay", **Journal of Environmental Sciences**, Cilt 20, 413-418, 2008.
15. Katip, A., **Uluabat Gölü Su Kalitesinin İzlenmesi**, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
16. Akdeniz, S., Karaer, F., Katip, A. ve Aksoy, E., "A GIS-Based Method for Shallow lake Eutrophication Assessment", **J. Biol. Environ. Sci.** Cilt 5, No 15, 195-202, 2011.
17. Katip, A., Karaer, F., "Assessment of Water Quality of Uluabat Lake in Accordance with Turkish Legislation and International Criteria", **Uludağ University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture**, Cilt 16, No 2, 25-34, 2011.

18. Elmacı, A., Teksoy, A., Topaç, F. O., Özengin, N., Kurtoğlu, S., Başkaya, H. S., "Assessment of heavy metals in Lake Uluabat, Turkey", **African Journal of Biotechnology**, Cilt 6, No 19, 2236-2244, 2007.
19. Katip, A., Karaer, F., Başkaya, H. S., İleri, S., Sarmaşık, S. "Fraction distribution and risk assessment of heavy metals and trace elements in sediments of Lake Uluabat", **Environ Monit Assess**, Cilt 184, 5399-5413, 2011.
20. Anonim, **Ağır Metal ve İz Element Kirliliğinin Sığ Göllerde Modellenmesi ve Ekolojik Etkisi**, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: M-2007/27, 2007-2010, 2010.
21. Anonim, **Uluabat Gölü Su Kalitesinin Modellenmesinde Ağır Metal ve Bazı İz Elementlerin Değerlendirilmesi**, TÜBİTAK-ÇAYDAG, Proje No: 107Y278, 2008-2012, 2012.
22. Nguyen, H. L., Leermakers, M., Osán, J., Török, S. ve Baeyens, W., "Heavy metals in Lake Balaton: Water Column, Suspended Matter, Sediment and Biota", **Science of the Total Environment**, Cilt 340, 213-230, 2005.
23. Anonymous, **Terra/ Varian and Cem Brand ICP-MS/ICP-OES/AAS Microwave Digestion Seminar Notes**, 2007.
24. Abdallah, M. A. M., "Trace Metal Behavior in Mediterranean-Climate Coastal Bay: El-mex Bay, Egypt and its Coastal Environment", **Global Journal of Environmental Research**, Cilt 2, No 1, 23-29, 2008.
25. Ciffroy, P., Durrieu, G. ve Garnier, J. M., "Robabilistic Distribution Coefficients (Kds) in Freshwater For Radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr And Th – Implications for Uncertainty Analysis of Models Simulating The Transport of Radionuclides in Rivers" **Journal of Environmental Radioactivity**, Cilt 100,785-794, 2009.
26. Chetelat, B., Gaillardet, J., "Boron Isotopes in the Seine River, France: A Probe of Anthropogenic Contamination", **Environ. Sci. Technol.** Cilt 39, No 8, 2486-2493. 2005.
27. Kojima, S., Saito, T., Takada, J., Furukawa, M., Oda, H., Nakamura, T. ve Yokota, K., "Neutron Activation Analysis Of Trace Elements At Sediment- Water Interface in The Biwa Lake, Japan", **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Cilt 255, No 1, 119-123, 2003.
28. Peng, J., Song, Y., Yuan, P., Cui, X. ve Qiu, G., "The remediation of heavy metals contaminated sediment", **Journal of Hazardous Materials**, Cilt 161, 633-640, 2009.
29. Kazancı, N., Leroy, S., Öncel, S., İleri, Ö., Toprak, Ö., Costa, P., Sayılı, S., Turgut, C., Kibar, M., "Wind control on the accumulation of heavy metals in sediment of Lake Ulubat, Anatolia, Turkey", **Journal of Paleolimnology**, Cilt 43, 89-110, 2010.
30. Anonymous, **Determination of Organic and Inorganic Percentages and Mass of Suspended Material at Four Sites in the Illinois River in Northwestern Arkansas and Northeastern Oklahoma, 2005-07**. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2008.
31. Erüz, C., Köse, E., Güneroğlu, A., Başar, E., Sivri, N., Feyzioğlu, M., Toraman, Ç. "Doğu karadeniz akarsularında askıda katı madde (AKM) dinamiği", **Ulusal Su Günleri**, Trabzon, 28-30 Eylül 2005.
32. Katip, A., Karaer, F., "Research on the Non-Point Pollution Loads in the Lake Uluabat Basin", **Journal of Environmental Protection**, Cilt 4, 29-37, 2013.
33. Roberts, D.A., "Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments", **Environment International**, Cilt 40, 230-243, 2012.