

T.C.
AKSARAY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TOPRAK YIKAMA YÖNTEMİYLE Cd VE Pb İLE KİRLENMİŞ TARIMSAL TOPRAKLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MERVE ESEN

DANIŞMAN
Doç. Dr. MELAYİB BİLGİN

AKSARAY, 2019

Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 142301410 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi, **Merve ESEN** tarafından hazırlanan "**TOPRAK YIKAMA YÖNTEMİYLE Cd VE Pb İLE KİRLENMİŞ TARIMSAL TOPRAKLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Melayib BİLGİN
Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Murat DİLMEÇ
Necmettin Erbakan Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Şevket TULUN
Aksaray Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 24/05/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Mehmet Ali HINIS
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

DOĞRULUK BEYANI

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, akademik kurallara ve bilimsel etik, ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yol ve yardıma başvurmaksızın yazdığımı, yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu, çalışmamda kullandığım verilerin orijinalliğini ve her türlü intihalden uzak olduğunu beyan ederim.

Enstitü tarafından belli bir zamana bağlı olmaksızın, tezimle ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara katlanacağımı bildiririm.

Merve ESEN



TEŞEKKÜR

Araştırmalarımın her aşamasında mesleki bilgi ve tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendiren ve çalışmam sırasında her türlü desteği sunan, danışman hocam Sayın Doç. Dr. Melayib BİLGİN'e; ilgi ve desteklerini hep yanımda hissettiğim, bilgilerini ve fikirlerini benimle paylaşan ve bana her türlü sıkıntımda yardımcı olan değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Şevket TULUN, Sayın Dr. Öğr. Üyesi İsmail ŞİMŞEK ve Sayın Öğr. Gör. Tolga BAHADIR'a saygılarımı sunar teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca hep beni destekleyen, maddi ve manevi her konuda yanımda olan canım aileme en içten sevgi ve saygılarımı sunarım.

Merve ESEN
AKSARAY, 2019

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ÖZET iv
ABSTRACT v
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
ÇİZELGELER DİZİNİ ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
Toprak Kirliliğinin Önemi 2
Toprak Kirliliğinin Sebepleri 4
Toprak Kirliliği 5
Makro kirleticiler 6
Mikro kirleticiler 7
Toprak Kirliliğinin Kaynakları 7
Tarımsal kaynaklı kirleticiler 8
Kentsel kaynaklı kirleticiler 8
Kirlilik Mekanizmaları 9
Toprak Kirliliğinin Kontrolü 10
Kontrol ve kontrol planları 10
Toprak Kirliliği Kontrol Yöntemleri 11
Biyolojik arıtma yöntemleri 11
Fiziksel/kimyasal arıtma yöntemleri 12
Termal yöntemler 12
Kirlenmiş Ortama Göre Uygulanabilecek Teknolojiler 14
Toprak kirliliğinin temizlenmesi 14
Biyolojik prosesler 15
Kompostlama 15
Toprak biyoyığınları 16
Arazide ıslah 17
Siluri faz biyoreaktör 18
Biyoventilasyon 19
Fitoremediasyon 20
Geliştirilmiş biyoremediasyon 21
Fiziksel/Kimyasal Prosesler 22
Kimyasal ekstraksiyon 22
Halojensizleştirme 23
Kimyasal indirgenme/yükseltgenme 24
Toprak yıkama 25
Solidifikasyon/Stabilizasyon 28
Toprak gazı ekstraksiyonu 31
Kimyasal oksidasyon 32
Elektrokinetik ayırma 33
Hafriyat ve saha dışına taşıma 34
Yüzey kapatma 34
Çatlaklama 36
Termal prosesler 37
Yakma 37
Isıl arıtım 38
Isıl desorpsiyon 39

Piroliz 40
Açık yakma/Açık patlatma 41
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 42
3. MATERYAL VE YÖNTEM 44
4. ARAŞTIRMA BULGULARI 46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 72
KAYNAKLAR 73
ÖZGEÇMİŞ 77

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOPRAK YIKAMA YÖNTEMİYLE Cd VE Pb İLE KİRLENMİŞ TARIMSAL TOPRAKLARIN İYİLEŞTİRİLMESİ

Merve ESEN

Aksaray Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Melayib BİLGİN

ÖZET

Bu çalışmada, ağır metaller ile kirlenmiş tarımsal toprakların iyileştirilmesine yönelik toprak yıkama yöntemi uygulaması incelendi. Toprak örnekleri Konya'nın Akşehir ilçesinde tarım arazilerinden alınmış olup buğday ve fasulye toprak örnekleri sanayi civarı yol kenarına yakın yerlerden alındı. Öncelikle farklı konsantrasyonlarda 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M olacak şekilde yıkama çözeltileri (EDTA ve HCl) hazırlandı. Üç farklı toprak örneklerinden (domates toprağı, buğday toprağı ve fasulye toprağı) 2'şer gram tartılarak katı/sıvı oranları 1/10 ve 1/20 olacak şekilde yıkama çözeltilerinden 20ml ve 40 ml üzerlerine eklendi. Hazırlanan örnekler inkübatörde 2 saat süresince hem 100 rpm hem de 200 rpm hızda karıştırıldı. Bu karıştırma işlemi esnasında 15, 30, 60 ve 120. dakikalarda numunelerden örnek alındı. Daha sonra bu alınan örnekler içeriğinde bulunan ağır metal muhtevasını belirlemek için ICP-MS cihazında ağır metal (Pb ve Cd) miktarları ölçüldü. Yapılan işlemler sonunda üç ayrı toprak numunelerinde, yıkama çözeltilerine ve molarite farklarına göre, katı/sıvı oranlarına göre zamanla ağır metal konsantrasyonları ve elde edilen verim değişimleri gözlemlendi. Bu veriler sonunda Pb ağır metali için; domates yetiştirilen toprakta 0,1M EDTA yıkama çözeltisinde % 48,42, buğday yetiştirilen toprakta 0,05 M EDTA yıkama çözeltisinde % 83,19 ve fasulye yetiştirilen toprakta da 0,1 M EDTA yıkama çözeltisinde % 68,43 verim elde edildi. Cd ağır metali için ise; domates toprağında 0,01M EDTA yıkama çözeltisinde % 84,95, buğday toprağında 0,1 M HCl yıkama çözeltisinde % 76,09 ve fasulye toprağında da 0,05 M EDTA yıkama çözeltisinde %83,85 verim elde edildi. Elde edilen diğer tüm bu verilere göre yapılan toprak yıkama işlemleri sonunda en iyi verim elde edilen yıkama çözeltisi 0,05 M EDTA ve ayrıca karıştırma hız farkına göre de en iyi sonuç alınan 200 rpm karıştırma hızı olarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal giderimi, Tarımsal topraklar, Toprak yıkama, Toprak kirliliği

Mayıs, 2019; 77 sayfa

M.Sc. THESIS

IMPROVING AGRICULTURAL GROUNDS by Cd AND Pb with SOIL WASHING METHOD

Merve ESEN

Aksaray University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Doç. Dr. Melayib BİLGİN

ABSTRACT

In this study, the application of soil washing method to improve agricultural soils contaminated with heavy metals was examined. Soil samples were taken from agricultural lands in Aksehir district of Konya and wheat and bean soil samples were taken from the vicinity of the road near industry. First, washing solutions (EDTA and HCl) were prepared in different concentrations of 0.1 M, 0.05 M and 0.01 M. 2 grams of three different soil samples (tomato soil, wheat soil and bean soil) were weighed and added in 20 ml and 40 ml of wash solutions in solid / liquid ratios of 1/10 and 1/20. The prepared samples were mixed in the incubator for 2 hours at both 100 rpm and 200 rpm. During this mixing process, samples were taken at 15, 30, 60 and 120 minutes. The amounts of heavy metal (Pb and Cd) were then measured in the ICP-MS apparatus to determine the content of heavy metals contained in these taken samples. At the end of the structured, three different soil slices, washing solutions and molarity differences, solid / liquid ratios and heavy metal treatments were observed over time. At the end of this data, for Pb heavy metal; 48.42 % in 0.1 M EDTA washing solution in tomato grown soil, in wheat grown soil 0.05 M EDTA washing solution 83,19 % and 68.43 % yield was obtained in 0.1 M EDTA washing solution in bean grown soil. Cd is for heavy metal; 84.95 % in 0,01 M EDTA washing solution in tomato soil, 76,09% in 0.1 M HCl washing solution in wheat soil and bean soil was obtained in 0.05 M EDTA washing solution 83.85 % yield. According to all these data, the best washing solution was determined as 0.05 M EDTA and the best mixing speed was 200 rpm according to the mixing speed difference.

Keywords: Heavy metal removal, Agricultural land, Soil washing, Soil pollution

May, 2019; 77 pages

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Topraklardaki kimyasal kirleticilerin ana tipleri 6
Şekil 1.2. Kirlilik kaynakları 8
Şekil 1.3. Toprak-kirletici ilişkilerini gösteren yöntemlerin şematik görünümü 9
Şekil 1.4. Kompost işletmesi örneği 15
Şekil 1.5. Toprak biyoyığınları prosesi örneği 16
Şekil 1.6. Arazide ıslah yöntemi kesit gösterimi 17
Şekil 1.7. Arazide ıslah yöntemi işletme örneği 17
Şekil 1.8. Lagün tipi siluri faz biyolojik arıtım örneği 18
Şekil 1.9. Tam karıştırmalı tank reaktör tipi siluri faz biyolojik arıtım örneği 19
Şekil 1.10. Biyoventilasyon proses şeması 20
Şekil 1.11. Fitoremediasyon mekanizmaları 20
Şekil 1.12. Biyoremediasyon çalışma prensibi 22
Şekil 1.13. Yakıtlarla kirlenmiş topraklar için örnek temizleme süreci 22
Şekil 1.14. Kimyasal ekstraksiyon prosesi akım şeması 23
Şekil 1.15. Halojensizleştirme prosesi şematik gösterim 24
Şekil 1.16. Kimyasal indirgenme/yükseltgenme prosesi şematik gösterim 25
Şekil 1.17. Yerinde toprak yıkama şematik gösterim 27
Şekil 1.18. Yerinden alınarak toprak yıkama şematik gösterim 28
Şekil 1.19. Yerinden alınarak solidifikasyon prosesi akış şeması 29
Şekil 1.20. Auger Metodu ile solidifikasyon/stabilizasyon uygulanması 30
Şekil 1.21. Yerinde vitrifikasyon prosesi bileşenleri 30
Şekil 1.22. Toprak gazı ekstraksiyonu örnek gösterim 31
Şekil 1.23. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile yeraltı suyu temizleme gösterimi 32
Şekil 1.24. Elektrokinetik ayırma işlemi çalışma prensibi 33
Şekil 1.25. Yüzey kaplama işlemi örnek gösterimi 35
Şekil 1.26. Yüzey kaplamanın su toplama ile geliştirilmesi 36
Şekil 1.27. Örnek çatlaklama uygulaması gösterimi 37
Şekil 1.28. Yakma prosesi örnek işletme şeması 37
Şekil 1.29. Toprakta ısıl işlem uygulaması örnek gösterim 38
Şekil 1.30. Toprakta elektrik dirençli ısıl işlem uygulaması 39
Şekil 1.31. Piroliz prosesi akım şeması 41
Şekil 4.1. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 47
Şekil 4.2. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 47
Şekil 4.3. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 48
Şekil 4.4. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 48
Şekil 4.5. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 49
Şekil 4.6. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 49
Şekil 4.7. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 50
Şekil 4.8. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 50

Şekil 4.9. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 51
Şekil 4.10. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 51
Şekil 4.11. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 52
Şekil 4.12. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 52
Şekil 4.13. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 53
Şekil 4.14. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 53
Şekil 4.15. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 54
Şekil 4.16. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 54
Şekil 4.17. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 55
Şekil 4.18. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 55
Şekil 4.19. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 56
Şekil 4.20. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 56
Şekil 4.21. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 57
Şekil 4.22. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 57
Şekil 4.23. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 58
Şekil 4.24. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 58
Şekil 4.25. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 59
Şekil 4.26. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 60
Şekil 4.27. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 60
Şekil 4.28. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 61
Şekil 4.29. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 61
Şekil 4.30. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 62
Şekil 4.31. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 62
Şekil 4.32. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 63
Şekil 4.33. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 63

Şekil 4.34. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 64
Şekil 4.35. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 64
Şekil 4.36. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 65
Şekil 4.37. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 65
Şekil 4.38. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 66
Şekil 4.39. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 66
Şekil 4.40. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 67
Şekil 4.41. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 67
Şekil 4.42. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 68
Şekil 4.43. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 68
Şekil 4.44. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 69
Şekil 4.45. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 69
Şekil 4.46. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 70
Şekil 4.47. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 70
Şekil 4.48. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi 71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Teknoloji gruplarının uygulanmasında avantajlar ve kısıtlamalar..... 13
Çizelge 1.2. Toprak iyileştirmesinde yaygın olarak kullanılan teknolojiler..... 14
Çizelge 1.3. Farklı yıkama sıvılarının etkilediği kirleticiler..... 28
Çizelge 4.1. Toprak örneklerinin pH sonuçları..... 46
Çizelge 4.2. Toprak örneklerinin içeriğindeki Pb ve Cd ağır metal miktarları..... 46

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

APEG	Alkali polietilen glikol
BCD	Baz-Katalize bozunma
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
HCl	Hidroklorik asit
HNO_3	Nitrik asit
ICP-MS	İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi
SVE	Toprak gazı ekstraksiyonu
SVOC	Yarı uçucu organik madde
VOC	Uçucu organik madde
cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
kg	Kilogram
M	Molarite
mg	Miligram
ml	Mililitre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
^oC	Santigrat

1. GİRİŞ

Son birkaç yüzyıldan itibaren günümüze kadar modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte hızla artan dünya nüfusunun oluşturduğu etkiyle doğal kaynaklar, ekosistemler büyük ölçüde tahrip edilmiş, kirletilmiş ve bunların sonucunda toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak günümüzde karşımıza çıkmaktadır.

Nüfusun hızla artması, endüstrileşmenin ilerlemesi ve modern tarıma geçilmesi öncesinde kullanılan güç ve enerji kaynaklarının yetersiz olması sebebiyle diğer çevre faktörlerinde olduğu gibi topraklarda da herhangi bir kirlenme o dönemlerde söz konusu değildi fakat bu etkenlerin hızla gelişmesine paralel olarak toprak kirliliği de artmaya başlamıştır.

Toprak kirlenmesini önemsemek ve gerekli önlemleri almak gerekir. Çünkü bir toprağın kirlenmesi yaşayan tüm canlı organizmaları etkilemekte ve besin zincirinin son halkası olan bizleri yani insanoğlunu da ciddi anlamda tehdit etmektedir. Günümüzde böyle önemli bir konu üzerinde bir yandan toplumun bilinçlendirilmesi ve hukuki düzenlemeler ile birlikte bilimsel çalışmaların yapılması daha çok önem taşımaktadır [1].

Son yıllarda dünya nüfusundaki hızlı artış ve bundan dolayı gerekli enerji ve besin yetersizliği, düzensiz kentleşme, tarım ilaçlarının ve kimyasal gübrelerin bilinçsiz kullanımı ve buna benzer faaliyetler çevre kirliliği sorununu gitgide arttırmakta ve gün geçtikçe birçok zararlı atığın oluşumuna yol açmaktadır. Özellikle tarımda kullanılan kimyasal gübrelerde; civa, kurşun ve diğer ağır metaller bulunmakta ve yağmur suları ile toprağın altına geçerek yeraltı sularının kirlenmesine neden olmaktadır. Bu tür katı ve sıvı atıklar bilinen klasik arıtım prosesleri ile yeterli miktarda arıtılamamakta, etkili bir arıtım yapılabilmesi ise ilgili endüstri kuruluşlarına oldukça pahalıya mal olmaktadır. Bu nedenle, günümüzde birçok endüstriyel kuruluşun önemli bir sorunu olan atıkların arıtımında; ekonomik yönden ucuz yani en az maliyetle, pratik ve uygulamalarda kolaylık sağlayacak arıtım süreçlerine yönelik araştırmalar yapılmaktadır [2].

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozulmaya uğramaz ve yok edilemezler. Vücudumuza az bir miktara kadar yediğimiz gıdalardan, içme suyundan ve hava yolu ile girerler. Eser elementler gibi bazı ağır metaller (Örneğin; bakır, selenyum, çinko vb.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmek için elzemdirler fakat yüksek derişimlerde ağır metal zehirlenmesi ortaya çıkmaktadır.

Ağır metaller; su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağa ve toprağın bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesiyle ve bu çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Aynı zamanda ağır metaller yalnızca sulu yaşama ve bitkiler üzerindeki toksik etkileri ile değil toprakta birikme potansiyeli ve insan besinlerine geçebilmesiyle de insan sağlığına zarar verme açısından önem arz etmektedir [3,4]. Ağır metallerin bazıları canlı dokularında eser element olarak adlandırılmakta ve kültür bitkileri tarafından az miktarda da olsa besin amacı ile adsorbe edilmektedirler. İnsan ve hayvan dokularında da bu elementlerin eser miktarları ihtiyaçtır, gereklidir. Ancak gerek biyolojik birikim süreci ve gerekse canlıların bu elementlerin yoğun olarak bulundukları ortamlarda doğrudan olumsuz etkileri altında kalmaları önemli bir çevre ve sağlık sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Üstelik bu etkinin doğal ortamlarda kalıcı olabilme ihtimali göz önünde bulundurulduğunda sorunun boyutları daha anlaşılır bir şekilde görülür. Bu tür ağır metaller; insan, bitki ve hayvan sağlığını önemli ölçüde tehdit etmektedirler [44].

Toprak Kirliliğinin Önemi

Toprak, ana materyal adını verdiğimiz kayaçların, organik atıkların uzun bir süre zarfında birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay ve etkenlerle parçalanıp ayrışması sonucu ortaya çıkan ve dinamikleri devam eden doğal bir varlıktır. Toprak; insan, bitki ve hayvanın üzerinde durduğu, canlıların yaşamlarını devam ettirebilecekleri tek yerdir.

Toprak alanları günümüzde bir yandan kentleşme ve altyapı sistemlerinin yapılma alanlarına kullanılarak daralırken diğer yandan da kirlilik gibi çok ciddi bir çevre sorunu tehdidi altındadır. Toprak kirliliğini incelerken göz önünde bulundurulması gereken; toprakların alan olarak arttırılamadığını, toprakların ikamesinin mümkün olmayan kaynaklar olduğunu ve kirlenmiş bir toprağın pratik olarak temizlenmesinin mümkün olmadığını ve mecburen bu alanların terk edilmekten başka bir şey

yapılamayacağı unutulmamalıdır. Su ve hava kirliliğinde ise kirliliğin ortadan kaldırılması toprak kirliliğine göre çok daha kolay ve mümkündür.

Zirai alanda tarımsal üretimin miktar ve kalitesini arttırmak amacıyla gübreler, pestisidler, atık çamur uygulamaları, kirli suların tarımsal sulamada kullanılması vb. yapılan işlemlerden dolayı topraklar kirlenmektedir. Bundan dolayı toprakların verimli ve sorunsuz kullanılabilme olanakları azalmakta ve her geçen gün sorun artarak devam etmektedir.

Toprak kirliliğine neden olan doğal ve insan faaliyetlerine bağlı olarak topraklara karışan kirleticiler genel olarak; organik (pestisidler, hormonlar) bileşikler, inorganik (ağır metaller vb.) bileşikler ve radyoaktif atıklar şeklinde gruplandırılabilir. Toprak kirliliğinin çevre sağlığı açısından en önemli etkisi; topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek bu bitkilerin ya doğrudan ya da bu bitkilerle beslenen hayvan veya insanların besin olarak tüketmeleri sonucu canlı bünyesine geçmesidir.

Su kirliliği açısından da toprak kirliliği büyük önem arz etmektedir. Topraktaki kirleticiler zamanla sızarak yer altı sularına, yüzey akışları ve erozyonla da yüzey su kaynaklarına taşınarak önemli ve ciddi sorunlara, kirlenmelere neden olmaktadır.

Toprak bünyesi, yüksek tamponlama gücüne sahip bir sistemdir. Yani toprağa giren bir kirletici koloidal yüzeyler adını verdiğimiz kuvvetler tarafından çok sıkı bir şekilde tutulmaktadır ve böylece zararlı maddenin etkisi ve sistemin tepkisi çok uzun bir zaman dilimi içinde ortaya çıkmakta, hatta bazen herhangi bir etki görülmemektedir. Yalnız topraktaki bu tutulma sonsuza kadar sürmediği gibi topraktan toprağa da değişmektedir ve bundan dolayı toprak kirliliği sorunu, su ve hava kirliliği gibi diğer çevre sorunlarına göre daha az araştırılmaya sebep olmuş olabilir.

Toprak kirliliğinin tespitinde ve değerlendirilmesinde oldukça çok fazla parametre ve/veya faktörün göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çünkü toprakta; fiziksel, kimyasal, biyokimyasal ve biyolojik olayların karmaşıklığı içerisinde doğal bir denge mevcuttur. Tüm bunlar sınırlı kaynaklar olması nedeniyle toprakların insanların geleceği açısından büyük önem taşıdığını, toprak kirliliğinin özellikle insan ve çevre sağlığı açısından son derece önemli bir çevre sorunu olduğunu göstermektedir [1].

Toprak Kirliliğinin Sebepleri

Toprak kirliliğinin başlıca sebepleri; kazalar, bilerek atılan tehlikeli maddeler ve çıkan atıklar, yağış ve rüzgâr yolu ile atmosferden toprağa gelen kirleticiler olarak sıralanabilir. Toprak kirlenmesi doğal yolla veya insan kaynaklı olarak da ayrılabilir ancak kirletici kaynaklarının en önemli faktörü insan faaliyetleri sonucu meydana gelen kirliliktir. İnsan faaliyetleri sonucu meydana gelen kirlilik evsel, endüstriyel ve tarımsal nitelikli olarak üç kategoriye ayrılabilir.

Evsel nitelikli atıklar katı veya sıvı halde olabilir. Katı atıklarda düzenli depolama veya bertaraf etme yeni yeni kullanılsa da genelde gelişi güzel atılmaktadır. Katı atıkların gelişi güzel atılmasında çöplüklerden yağmur suları ile sızan veya taşınan kirli sular yeraltı ve yüzeysel suların kalitesini etkilemekte ve kirlilik oluşturabilmektedir. Sıvı evsel atıklar büyük bir çoğunlukla arıtılmadan alıcı su ortamlarına veya fosseptik çukurlarına deşarj edilmekte ve bu da kirlilik oluşturabilmektedir.

Endüstriyel katı ve sıvı atıklar rastgele atıldıklarında veya gelişi güzel depolandıklarında ciddi toprak kirliliğine sebep olmaktadırlar. Ülkemizde genel olarak baktığımızda tehlikeli ve toksik endüstri atıklarının güvenli bir şekilde arıtımı ve bertarafı ile ilgili gerekli eğitim, ne endüstride ne de resmi kuruluşlarda çalışanlara verilmemekte ve önemsenmemektedir.

Atmosfere emisyon ile yayılan kirleticiler (kurşun ve civa gibi ağır metaller, polinükleararomatic hidrokarbonlar (PAH) vs.) yağmur yolu ile tekrar toprağa veya yüzeysel sulara dönmektedir. Örneğin, bazı Kuzey Amerika göllerinde tutulan balıklarda yüksek konsantrasyonda civa bulunmuştur [5]. Bu kirlenmenin en temel kaynağı ise atmosferdeki kirlilik olarak belirlenmiştir. Evsel katı atık yakma tesislerinin ve kömür yakan enerji santrallerinin önemli civa emisyon kaynağı olduğu saptanmıştır. Atmosfere salınan yakma gazları sonucu oluşan asit yağmuru ise toprağın pH'sını olumsuz etkileyebilir ve toprakta bulunan kirletici maddelerin hareketliliğini ve taşınmasını kolaylaştırabilir. Tarımsal faaliyetler de önemli kirletici kaynaklarıdır [6]. Tarım alanlarında verimi arttırmak için kullanılan gübreler ve zirai ilaçlar bilinçsizce, gerektiğinden çok daha fazla miktarda ve yanlış kullanıldığında toprak kalitesini ve dolayısıyla yeraltı ve/veya yüzeysel suların kalitesini etkileyebilirler.

Kirliliğin olduğu zeminlerin üzerinden akan yağmur suları kirletici maddeleri de beraberinde taşıyıp yüzeysel suların kirlenmesine yol açmaktadır. Kirlenmiş zeminlerden yağmur sularının etkisi ile bir şekilde toprağın aşağısına sızan, taşınan kirletici maddeler içme suyu kaynağı olan, yeraltı sularının da kirlenmesine yol açmaktadır [7]. Ayrıca kirlenen yeraltı suyunun deşarj noktası yüzeysel bir su ise, yüzeysel suyun kalitesi de kötü yönde etkilenebilir.

Toprak kirlenmesinin en önemli etkileri aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Kirletici madde içeren tozların ve uçucu organik maddelerin solunum yolu ile vücuda girmesi,
- Kirlenmiş toprakların ağız yolu ile vücuda girmesi,
- Yüzeysel suların yağmur sularıyla kirlenmesi,
- Yeraltı sularının sızma/taşınma sonucu kirlenmesi,
- Bitkilerde kirletici maddelerin, ağır metallerin birikimi,
- Uçucu organik bileşiklerin buharlaşma sonucu atmosferi kirletmesi.

Toprak Kirliliği

Toprak, kayaçların, organik atıkların uzun bir zaman içinde birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olay ve etkenlerle parçalanıp ayrışması sonucu ortaya çıkan ve dinamikleri devam eden doğal bir varlıktır [8,9].

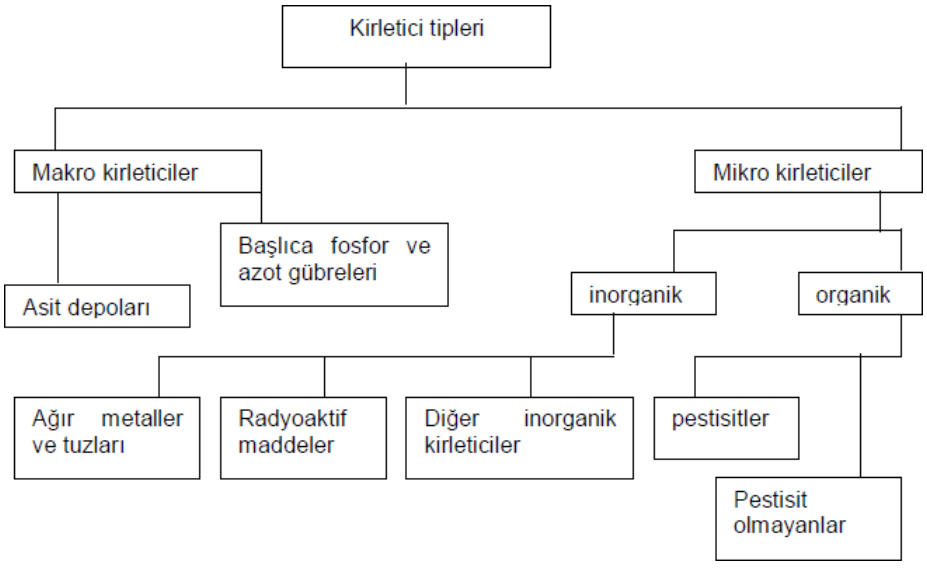
Toprak Kirliliği:

- Toprağın insan etkinlikleri sonucu oluşan çeşitli bileşiklere bulaştırılması, toprakta yaşayan canlılar ile yetişen ve yetiştirilen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkide bulunacak ve zarar verecek düzeyde anormal fonksiyonda bulunmasını, toprağa eklenen kimyasalların toprağın özümleme kapasitesinin üzerine çıkması, toprağın veriminin azalmasıdır [10].
- İnsanoğlunun sürdürdüğü çeşitli ilişkiler sonucunda toprağın fiziksel, kimyasal ve jeolojik yapısındaki doğal kullanılma amaçlarına aykırı olan değişme, yıpranma, verim kapasitesinin düşmesi ve tükenmelerin oluşması olarak tanımlanabilir [11].
- Toprakta aşırı gübre ve pestisit kullanımı, katı ve sıvı atıkların deşarjı, atıksuların tarım arazilerinde sulamada kullanılması, atık çamur uygulaması, atmosferik çökelmeler gibi işlemler sonucu ortaya çıkan bir çevre sorunudur [8].

Toprak kirliliği, hava ve su kirliliği sorunlarının büyük bir bölümünde görüldüğü gibi doğanın yanlış ve kötü kullanılması sonucu ortaya çıkmakta ve doğal dengenin bozulması ile birlikte giderek artmaktadır.

Toprak kirliliği, kentleşme ve sanayileşme sonucu ortaya çıkan katı, sıvı ve gaz atıkların karışmasıyla da oluşmakta, tarım alanlarının kentsel ve sanayi kullanımlarına açılması verimli toprakların da kaybına sebep olmakta ve aynı zamanda verimli tarım topraklarından yapı malzemelerinin üretimi de söz konusu kayıpları arttırmaktadır [11,12].

Topraklardaki kirleticilerin ana kaynakları ve atıkların bırakıldığı sahayı içine alan kirliliğin temel nedeni insan faaliyetleri ile toprağa bırakılan kirleticilerdir ve bu kirletici çeşitleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Kirlilik süreçleri lağım sularıyla sulama ve dolgu alanları gibi kasıtlı yapılan ya da sızıntı ve döküntüler gibi istenmeden yapılan oluşumlardır. Toprak kirleticileri genellikle iki ana grupta sınıflandırılır. Bunlar; büyük miktarda toprağa bırakılan ya da normal olarak mevcut bulunan makro kirleticiler ve küçük ya da iz miktarda bulunan ya da genellikle mevcut olan mikro kirleticilerdir [13].



Şekil 1.1. Topraklardaki kimyasal kirleticilerin ana tipleri [14].

Makro kirleticiler

Makro kirleticiler genellikle hem gübre tuzları ve iyonlarıyla hem de asit yağmurlarıyla toprağa karışırlar. Normal geçmiş değerlerinden ayrılmak için toprak

kompozisyonuna neden olan, daha önce bahsedildiği gibi makro bitki besin elementleri bileşiklerine dayanan gübreler (örneğin N, P ve K) bu gruba dâhildir. Topraktaki gübrelerin hareketi birçok faktöre bağlıdır. Genellikle belli bir topraktaki gübrelerin tüm alternatif geçiş yollarını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz;

1. Bitki ve hayvan hareketleri,
2. Topraktaki adsorbsiyon ve değişim,
3. Drenaj ile çözünebilir formdaki kayıp ve filtrelenme,
4. Buharlaşma ve atmosfer zararı,
5. Erozyon ve akıntı ile katı formdaki yüzeysel kayıp.

Genellikle bitkiler bütün besleyici bileşiklerini yeniden elde edemezler. Geri alma düzeyi temel olarak hem toprak ve bitki karakteristiklerine hem de gübre çeşitlerine bağlıdır. Bununla beraber azotlu gübrelerin tüm dünyada yoğun olarak kullanılmasından dolayı en önemli çevresel problemlerden biri olarak dikkate alınması gerektiğini belirtmemiz gerekir. Yeraltı sularının kirlenmesinde de önemli bir rol oynayan bu durum kıtasal ve kıyısal ötrofikasyonu arttırmaktadır. Fosfatlı gübrelerde ayrıca ciddi çevresel problemler meydana getirebilmektedirler [45,15].

Mikro kirleticiler

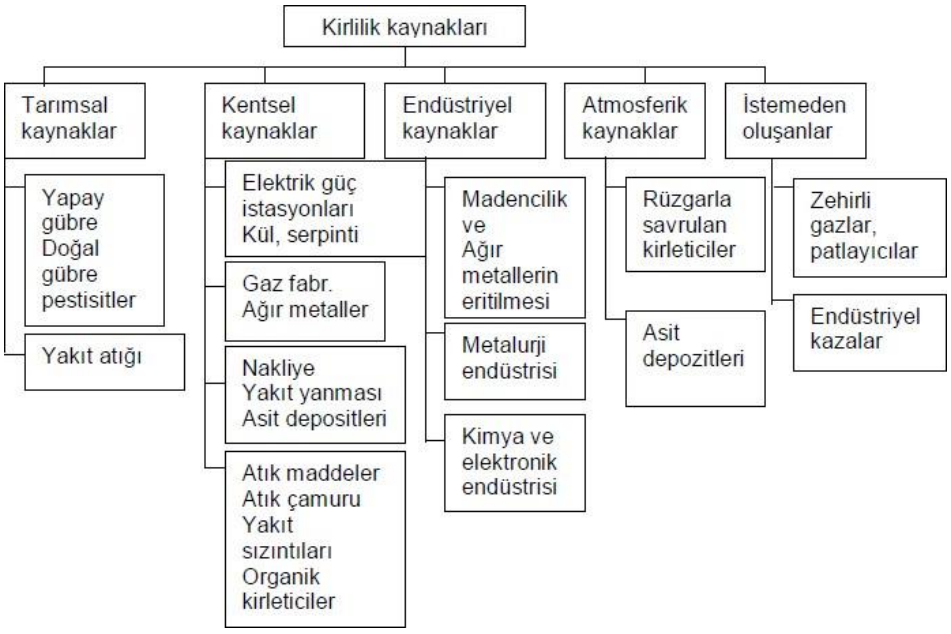
Mikro kirleticiler değerleri normal olarak önceki değerlere nazaran daha yüksek ise topraklarda ağır metallerin toplu olarak bulunduğu anlaşılır. Ağır metaller genellikle 6g/cm^3 den daha büyük bir atomik yoğunluk ile metaller ve metalloidler olarak uygulanır. Bu elementlerin çoğu bitki ve hayvan beslenmesi için gereklidir. Topraklardaki ağır metallerin fazlalığı çevresel problemlere neden olduğu gibi, bu ağır metallerin eksikliği de toprak-bitki-hayvan sisteminde ciddi dengesizliklere sebep olabilir [1,45].

Toprak Kirliliğinin Kaynakları

Toprak kirliliği birçok faktöre bağlı olarak ortaya çıkabilir. Bunlar Şekil 1.2'de görüldüğü gibi özetlenmiştir.

Tarımsal kaynaklı kirleticiler

Toprakta tarımsal kaynaklı kirleticiler; kimyasal gübreler, diğer gübre çeşitleri ve pestisitlerdir. Bu kirleticilere ek olarak tarım makinelerinde yakıt olarak kullanılan ve istemeden topraklara dökülen hidrokarbonları da ekleyebiliriz. Önceden de değinildiği üzere kimyasal gübreler ve gübrelemeden kaynaklanan ana kirletici etki, ağır metallerin ve bileşiklerinin topraklara katılmasıyla gerçekleşmektedir. Örneğin; kümes hayvanlarına ait gübre materyalleri kullanıldığında Zn, As ve Cu ile toprak kirlenmesi meydana gelirken, bazı fosfatlı gübreler kullanıldığında da As, Cd, Mn, U, V ve Zn topraklara katılmaktadır. Pestisit olarak kullanılan organik bileşikler toprak ekolojisi üzerine çok daha fazla zararlı etkiye sebep olmaktadır [16]. Pestisitler, toprakta yaşayan zararlı organizmalara ya da bitkilere uygulandığında toprak katmanlarına aşağı doğru hareket edebilirler. Bunun sonucunda da zararlı bileşikler toprak suyuna veya toprağın gaz haline geçerler. Ayrıca pestisitler, hayvan ve bitkilerde hücre yapılarına yerleşerek besin zincirlerine katılırlar [1,45].



Şekil 1.2. Kirlilik kaynakları [14].

Kentsel kaynaklı kirleticiler

Toprakta kentsel kaynaklı materyaller ile oluşan toprak kirliliği kentleşmeyle ilerleyen eski bir problemdir. Geçmişten günümüze biz insanların gerek kendi faaliyetlerimiz sonucu gerekse diğer faaliyetler sonucunda topraklarda kirlenmelere yol açmışızdır.

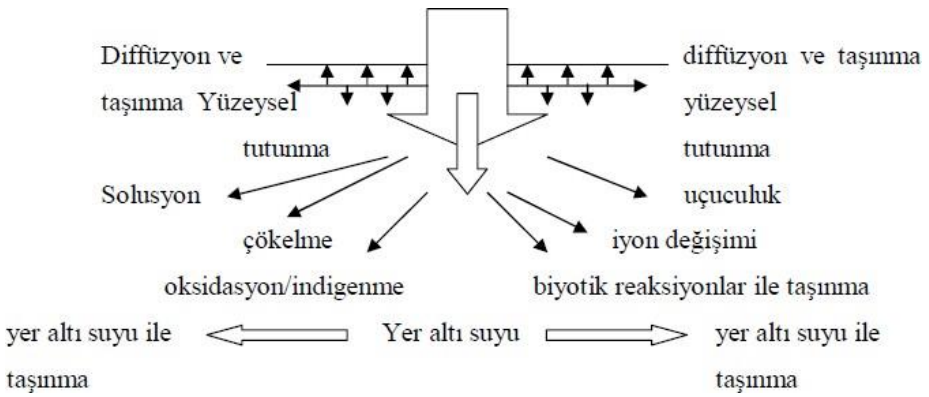
Endüstri çağının başlangıcından önce toprakta meydana gelen kirlenmeler kontrol edilebilir düzeyde iken, günümüzde bu artık çok daha zorlaşmıştır. Bridges'e göre, inşaat materyallerinin (beton, jips, asbest vb.) önemli miktarları eninde sonunda toprak suyuna karışmakta ve toprak sularının kimyasında değişikliğe sebep olabilmektedir. Bununla birlikte kentsel kirliliğin ana kaynakları, enerji üretim emisyonları, taşıma araçlarından kaynaklanan kirlilik ve atık kullanımıdır [45,17].

Kirlilik Mekanizmaları

Topraktaki kirleticilerin davranış ve etkileşimi toprak ortamındaki katı, sıvı ve gaz fazında meydana gelen çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin tümünü kapsar. Kirlilik mekanizmaları genellikle üç ana grupta toplanırlar. Bunlar;

a. Toprak içerisinde ve üzerinde tutunma,
b. İnfiltrasyon, diffüzyon ve toprak solüsyonlarıyla taşınma,
c. Toprak içerisinde kimyasal değişimlerin başlaması, transformasyonu ve değişimdir.

Toprakta taşınan ve yayılan kirleticiler, ilk iki grup esas olarak fiziksel süreçleri içerirken, üçüncü grup sadece kimyasal ve biyolojik süreçleri kapsar. Süreçlere dair bu üç grubun şematik olarak gösterimi Şekil 1.3'te verilmiştir.



Şekil 1.3. Toprak-kirletici ilişkilerini gösteren yöntemlerin şematik görünümü [14].

Toprak ve kirletici etkileşimlerinin fiziksel süreçleri taşınma ve tutunmayı içeren süreçlerdir. Kimyasal süreçler geniş olarak kirleticilerin tipine ve kimyasal doğalarına bağlı iken esas olarak ortamın fiziksel parametreleri üzerine bağlıdırlar.

Toprak içinde tutulan kirleticiler, toprak çözeltisine geçebilir, suya karışmayan akışkanlar olarak yerleşebilir ya da gaz fazına taşınmış olabilirler. Serbest kalma oranı ve formu çevresel koşullar kadar, hem kirleticilerin hem de ortamın özellikleri tarafından kontrol edilir. Adsorbe olmayan kirleticiler çözünme-buharlaşma yoluyla topraktan ayrılabilirler. Birçok araştırmada, tutulan moleküllerin daha çok ya da daha az önemli bir fraksiyonunun serbest kalamadığını ya da yavaş bir şekilde serbest kaldığını göstermiştir. Molekülün serbest kalma oranı ve miktarı değişkenlik gösterebilir. Bu durum ortam ve kirletici sisteminin doğasına, uygulanan deneysel yönteme ve çalışılan koşullara bağlıdır [1].

Toprak Kirliliğinin Kontrolü

Toprak kirliliği kontrolü, belirli bir toprak alanında bulunan kirlilik miktarının düzenli olarak gözlemlenmesi ve nitelendirilmesidir. Toprakta bulunan kirleticilerin yoğunluğundaki zamana göre değişimler de dikkate alınmalıdır. Kirlilik kontrolü aşağıdaki bilgileri içermelidir [14].

a. Kirleticilerin doğasını, miktarlarını, kaynaklarını ve yayılımını,
b. Kirleticilerin etkisini,
c. Yoğunluk modellerini, pedolojik değişiklikleri ve nedenlerini,
d. Islah imkanı ve yapılabilirliği.

1.6.1 Kontrol ve kontrol planları

Herhangi bir kontrol planı hazırlamadan önce, incelenecek olan alan hakkında tam ve doğru bilgiler dikkatli bir şekilde toplanmış ve analiz edilmiş olmalıdır. Böylelikle fazla iş yükü ve finansal masraflar azalırken, kontrol tekniklerinin yerleşmesi için uygun bir seçime olanak sağlar. Elde edilen bilgiler incelenecek alan için, o alanın jeolojik, pedolojik, hidrojeolojik ve tarihsel gelişimini içermelidir. Birleştirilmiş bir kontrol planı genel olarak aşağıda sıralandığı gibi başlıca kısımları içerir;

a. Saha karakterizasyonu,
b. Veri elde etme,
c. Veri nitelik kontrolü,
d. Yorumlama,
e. Rapor hazırlama.

1.7 Toprak Kirliliği Kontrol Yöntemleri

Toprak kirliliği kontrol yöntemlerinde kirlenmiş topraklar için dört olası yöntem seçeneği vardır. Bunlar;

1. Kirleticiyi olduğu gibi bırakmak ve o bölgenin kullanımını yasaklamak,
2. Kirleticiyi bölge içinde immobilize etmek ve bölgeyi sürekli izleyerek diğer bölgelere geçişi engellenerek kontrol altında tutmak,
3. Kirlenmiş toprağı uzaklaştırarak özel bir bertaraf sahasında, bölgesinde depolamak,
4. Toprağı bölge içinde (in-situ) veya bölge dışında temizlemek (ex-situ).

Topraktaki kirleticilerin bir şekilde uzaklaştırılması, özellikle o bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğü zaman ekonomik bir alternatif olabilmektedir. Toprağın temizlenmesi için fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içeren birçok uygulanan metod mevcuttur. En uygun toprak arıtım metodunun seçimi, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi birçok faktöre bağlıdır. Toprağın temizlenme işlemi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmaksızın doğrudan bölgede uygulanan (in-situ) teknolojiler üzerinde yapılan araştırmalar arttırılmıştır [46].

Kirlenmiş sahaların temizlenmesi, biyolojik, kimyasal, fiziksel veya termal işlemlerle gerçekleştirilir.

Biyolojik arıtma yöntemleri

Toprak veya yeraltı suyundaki kirleticiler, mikrobiyal metabolizma aktiviteleri sonucunda karbon dioksit, su, yağ asitleri ve biyokütle gibi zararsız bileşenlere dönüştürülür. Metabolik aktivite ile aerobik ve anaerobik ortamlarda kirleticiler tam olarak mineralize olabilir (karbon dioksit, su gibi ürünlere dönüşme) veya kısmi bozunmaya (kirleticiden daha farklı, daha küçük bileşiklere dönüşme) uğrayabilir. Biyolojik prosesler genellikle düşük maliyetlidir. Kirleticiler yok edilebilir ve çoğunlukla çok az kalıntı meydana gelir veya hiç kalıntı oluşmaz. Ancak, prosesin zaman gereksinimi yüksektir ve kirleticilerin tamamen yok olup olmadığının

belirlenmesi zor olabilir. Sahanın koşullarına göre mikroorganizmalar yüksek kirletici düzeylerine veya toksik maddelere karşı hassas olabilir [47].

Fiziksel/kimyasal arıtma yöntemleri

Kirleticilerin ya da kirlenmiş ortamın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerini, kirliliği yok etmek (örneğin kimyasal olarak dönüştürmek), ayırmak veya hapsetmek için kullanır. Fiziksel prosesler, ortamdaki kirleticilerin faz değişimini başlatır. Kirleticilerin veya kirlenmiş ortamın fiziksel özellikleri kullanılarak fiziksel mekanizmalar ile kirleticilerin bir fazdan diğerine (örneğin sudan gaz haline) değiştirmesi sağlanır. Kirleticilerin kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmez.

Sahanın temizlenmesinde birden fazla yöntem kullanılabileceği gibi, hapsetme teknolojileri de seçilebilir. Hapsetme kategorisindeki temizleme sistemi bileşenleri aktif ve pasif olarak ikiye ayrılır:

1. Aktif sistemlerin işletilmesi için sürekli enerji ve iş gününe ihtiyaç vardır (örneğin kuyulardan yeraltı suyu pompalama),
2. Pasif sistemler ise bakım işlemi hariç pek fazla ilgi gerektirmezler (örneğin yüzey örtme/kapatma).

Kimyasal prosesler, kimyasal tepkimeler ile kirleticilerin kimyasal yapısı (ve doğadaki davranışı) daha az toksik veya ortamdan daha kolay ayrılan bileşikler oluşturmak üzere değiştirilir. Kimyasal prosesler, biyolojik temizleme işlemlerine kıyasla tipik olarak maliyet etkin sistemlerdir ve kısa sürede uygulanabilirler. Kullanılan ekipmanlar hâlihazırda piyasada bulunabilir ve genellikle mühendislik faktörü veya enerji ihtiyacı bakımından hassas sistemler değildir. Bazı yerinde fiziksel/kimyasal temizleme teknolojileri toprak yapısına/parametrelerine hassas olabilir. Örneğin, topraktaki kil veya hümik madde içeriği yatay ve dikey hidrolik parametreleri değiştirir ve fiziksel/kimyasal süreç performansında değişkenliklere neden olabilir [47].

Termal yöntemler

Kirleticilerin uçuculuğunu arttırmak, kirleticileri yakmak, parçalamak, yok etmek veya eritmek için ısıl işlemler kullanılır. Termal prosesler hızlı temizleme seçeneği sunar ancak, tipik olarak en maliyetli temizleme teknolojileri grubudur. Bu maliyet

farkı, yerinden alınarak gerçekleştirilen ısıl işlemler için, yerinde ısıl işleme göre daha azdır. Maliyetler enerji ve ekipman maliyetlerine bağlı olarak değişir ve toplam maliyet üzerinde hem ana yatırım maliyeti hem de işletme/bakım maliyetleri ağırlıklı etkiye sahiptir. Toprağın ısıl yöntemlerle temizlenmesi kısa-orta sure (aylar–yıl) arasında değişebilir. Tüm temizleme yöntemleri için geçerli olduğu üzere, bir kirlenmiş sahanın temizleme işleminin tamamlanma süresi sahadan sahaya değişen, mevcut kirleticilerin türü ve miktarı, kirlenmiş alanın büyüklüğü ve derinliği ve mevcut toprak tipi ve şartlarına bağlı olarak değişiklik gösterir [18]. Teknoloji gruplarının uygulanmasında avantaj ve kısıtlamalarla ilgili bilgiler Çizelge 1.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Teknoloji gruplarının uygulanmasında avantajlar ve kısıtlamalar.

	Avantaj	**Kısıtlamalar**
Biyolojik Prosesler	•Çok çeşitli organik kirleticileri temizleyebilir. • Tüm ortamlara uygulanabilir. • Çok az kalıntı oluşturur/hiç oluşturmaz. • Sistem tasarımında esneklik payı vardır. • Göreceli olarak uygun maliyetlidir.	• Genellikle inorganik kirleticilere uygulanamaz. •Temizleme veya iyileştirme yavaş gerçekleşir. • Kapsamlı saha karakterizasyonu gerektirir. •Performansı saha koşullarıyla sınırlıdır.
Fiziksel Prosesler	• Hızlı temizleme sağlar. • Çok çeşitli kirleticilere ve ortamlara uygulanabilir. • Daha az saha karakterizasyonu gerektirir. • Göreceli olarak düşük maliyetlidir.	• Çoğunlukla kirleticileri arıtmaz, bir ortamdan diğerine taşır. • Süreç sonrasında kullanılan materyaller arıtma gerektirir. • Performansı saha karakteristiği ile sınırlıdır.
Kimyasal Prosesler	• Hızlı temizleme sağlar. • Çok çeşitli kirleticileri temizleyebilir. • Tüm ortamlara uygulanabilir	• Kapsamlı saha karakterizasyonu gerektirir. • Performansı saha karakteristiği ile sınırlıdır. • Süreç sonrasında kullanılan materyaller arıtma gerektirir.
Termal Prosesler	• Hızlı temizleme sağlar. • Organik kirleticilere uygulanabilir. • Toprak ortamına uygulanabilir. • Kirlenmiş ortam hacminde büyük azalma sağlar.	• İnorganik kirleticilere uygulanamaz • Sıvı ve gaz ortamda uygulanamaz. • Proses kalıntıları oluşturur. • Verimliliği kirleticiye bağlıdır. • Göreceli olarak yüksek maliyetlidir.

Temizleme işlemi, kirleticiye doğrudan "Yerinde" müdahale ederek veya kirletici "Yerinden alınarak" gerçekleştirilebilir. Yerinden alınarak temizleme kirlenmiş saha üzerinde olabileceği gibi, sahanın dışında bir tesise taşınarak da gerçekleştirilebilir.

Temizleme işleminde ayrıca kazı, hafriyat, pompalama, bariyer kurulumu gibi diğer yöntemler de söz konusu olabilir. Teknolojiler; kirlenmiş ortama göre ve kirleticiye göre iki sınıfa ayrılmış ve bunlar aşağıda özetlenmiştir [47].

Kirlenmiş Ortama Göre Uygulanabilecek Teknolojiler

Toprak kirliliğinin temizlenmesi

Toprak ortamının fiziksel ve kimyasal yapısı son derece değişkendir. Bu değişkenlik genellikle dikey eksende, yatay eksende olduğundan daha fazladır. Bir saha özelinde toprak yapısının değişkenliğinin fazla olması, kirleticilerin dağılımında farklılıklar yaparak toprakta taşınımlarının ve temizlemenin zorlaşmasına neden olabilmektedir. Bu nedenle, teknoloji seçiminde sahada gerçekleştirilen etüt çalışmalarının yanı sıra teknoloji seçimine yönelik olarak sahanın karakterizasyonu büyük önem taşımaktadır. Her sahanın kendine has koşulları olduğu unutulmamalıdır. Bu nedenle, varsa saha ile ilgili daha önce gerçekleştirilmiş çalışmalara ulaşılması önemlidir. Sahanın toprak yapısına ilişkin önceden gerçekleştirilmiş çalışmaların raporları (çalışmanın tarihi ve uygulama alanının saha ile tutarlı olması koşulu ile), mevcut ise, sahada toprağın değişkenliğini incelemek için alınması gereken numune sayısı azalır ve böylelikle inceleme maliyetleri düşer. Çizelge 1.2'de toprak iyileştirmesinde yayın olarak kullanılan teknolojiler gösterilmiştir [47].

Çizelge 1.2. Toprak iyileştirmesinde yaygın olarak kullanılan teknolojiler.

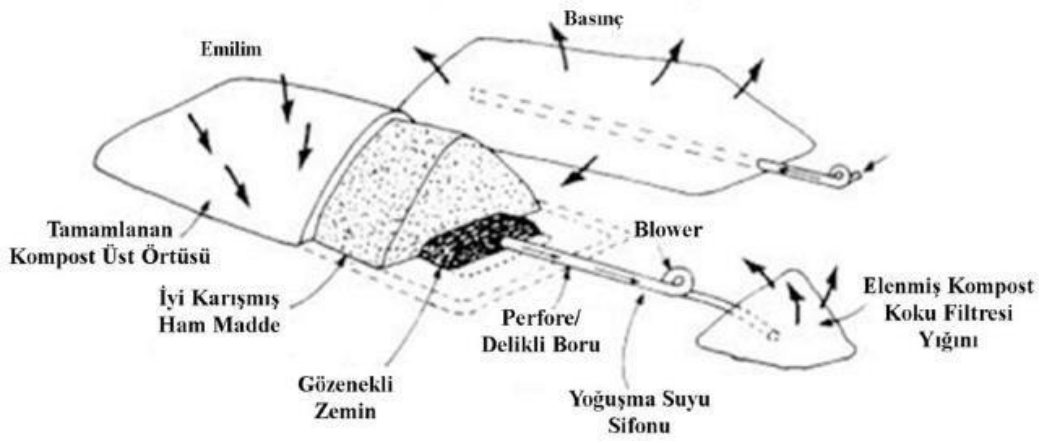
Toprak					
Yerinden Alınarak			Yerinde		
Termal	**Fiziksel/ Kimyasal**	**Biyolojik**	**Termal**	**Fiziksel/ Kimyasal**	**Biyolojik**
• Yakma • Açık Patlatma • Piroliz • Isıl Desorp.	• Kimyasal Ekstraksiyon • Kimyasal İndir./ Yükselt. • Halojensizleştirme • Ayırma • Toprak Yıkama • Yüzey Kapatma • Solid./Stab. • Hafriyat, saha dışına taşıma	• Toprak Biyoyığınları • Kompost • Arazide Islah • Siluri Faz Biyo. Arıtma	• Isıl Arıtım	• Kimyasal Oksidasyon • Elektrokinetik Ayırma • Çatlaklama • Toprak Yıkama • Toprak Gazı Ekstraksiyonu • Solidifikasyon/ Stabilizasyon	• Biyoventilasyon • Fitoremediasyon • Geliştirilmiş Biyoremediasyon

Biyolojik prosesler

Kompostlama

Kompostlama, organik kirleticilerin aerobik ve anaerobik koşullar altında mikroorganizmalar tarafından zararsız ve stabil yan ürünlere çevrildiği kontrollü bir biyolojik süreçtir.

Kompostlama işleminde kirlenmiş toprak kazılarak yerinden çıkartılır, organik katkı maddeleri ve hacim arttırıcı malzemelerle (örneğin odun parçacıkları, saman, gübre ve bitki atıkları, patates, vb.) karıştırılarak prosese hazır hale getirilir. Daha sonra proses tiplerine göre, uygun alanlarda, zemin geçirimsizliği ve emisyon kontrolü sağlanıp serilerek biyolojik bozunma sağlanması için karıştırılır, nem oranı ayarlanır. Organik malzemelerin bozunması sırasında mikroorganizmaların ürettiği ısının sonucu olarak sistemin sıcaklığı yükselir. Çoğu durumda sahaya özgü mikroorganizmaların kullanımı ile gerçekleştirilebilen bir prosestir. Kompostlama işleminin maksimum bozunma verimi, oksijen devamlılığının sağlanması (günlük olarak karıştırma ve havalandırma), gerektiği kadar sulama ve nem içeriğinin yakından izlenmesi ile sağlanır. Proses bileşenleri ve genel görünümü Şekil 1.4'te gösterilmektedir.



Şekil 1.4. Kompost işletmesi örneği.

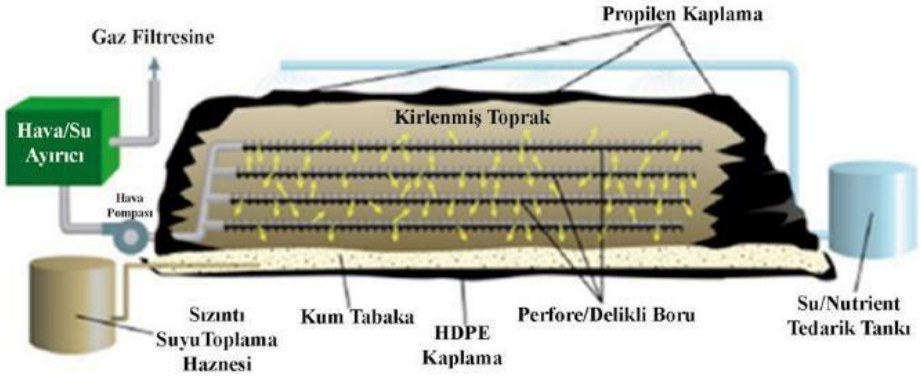
Kompostlama işlemi için havalandırmalı statik yığın kompostlama (kompostlar yığın hale getirilir ve fan veya vakum pompaları ile havalandırılır), mekanik biçimde çalkalanmış konteyner içi kompostlama (kompost, karıştırma ve havalandırma işleminin gerçekleştirileceği bir reaktöre yerleştirilir) ve sıralı yığınlama (windrow)

kompostlama (kompost uzun yığınlar olacak şekilde yerleştirilir ve taşınabilir bir ekipmanla periyodik olarak karıştırılır) alternatifleri bulunmaktadır [48].

Toprak biyoyığınları

Biyoyığın prosesi, topraktaki petrol ürünleri kaynaklı kirleticilerin derişimini biyobozunma yardımı ile azaltmak için kullanılır. Kazılarak yerinden alınan kirlenmiş toprak, katkı maddeleri ile karıştırılır ve zemin üzerinde, korunaklı, sızıntı suyu toplama sistemi ve havalandırma yapısı olan etrafı çevrili bir alana yerleştirilir. Kirlenmiş toprak, yığınlar halinde depolanır ve fan ya da vakum pompa ile havalandırılır. Proses esnasında nem, sıcaklık, nütrient ve pH kontrol altında tutulur. Bu şartlarda biyobozunma sağlanmış olur. Arıtma alanı genellikle kirleticilerin temiz toprağa sızıntı suyu ile karışmasını önlemek için geçirimsiz bir tabaka ile kaplanır veya kapatılır. Toplanan sızıntı sularının sisteme geri döndürülmeden önce biyoreaktörlerde arıtılması gerekebilir.

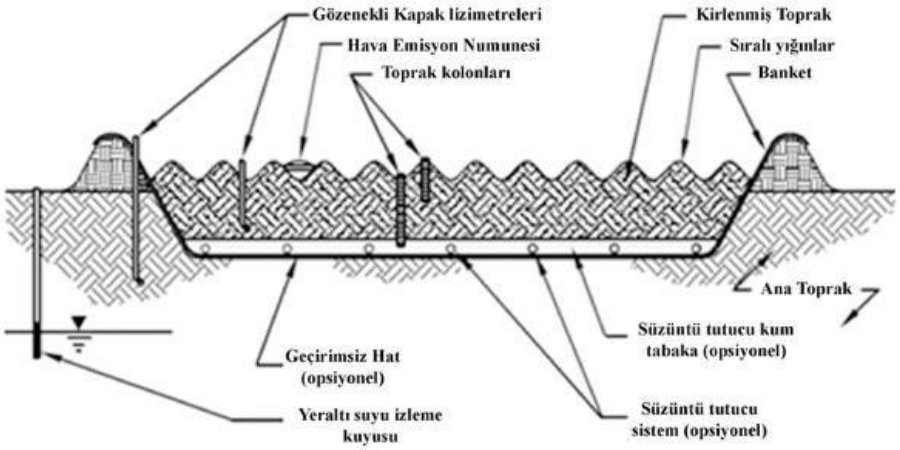
Tedarikçiler biyobozunmayı gerçekleştirmek/hızlandırmak için patentli besiler ve ek formülasyonlar/yöntemleri sisteme dahil edebilir. Bu formülasyonlar, genellikle sahaya özel şartlar için değiştirilebilmektedir. Toprak yığınları toprağın altından hava geçişini temin edecek bir hava dağıtım sistemi vasıtasıyla, vakum veya pozitif basınç kullanılarak havalandırılır. Havalandırma veriminin sağlanması acısından toprak yığınlarının maksimum yüksekliğinin 2-3 metre olması tavsiye edilmektedir. Toprak yığınları, yüzey suyu akışlarını, buharlaşmayı ve uçucu bileşiklerin kaçmasını önlemek üzere ve güneş enerjisinden alınan ısı enerjisinin korunması amacıyla plastik örtü ile kapatılabilir. Sistemin temel bileşenlerini gösteren örnek bir biyoyığın hücresi Şekil 1.5'te verilmiştir [47].



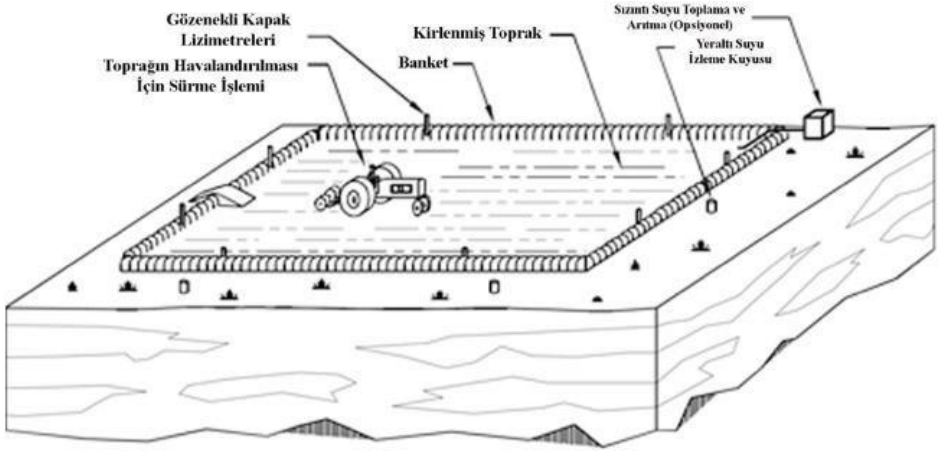
Şekil 1.5. Toprak biyoyığınları prosesi örneği.

Arazide ıslah

Kirlenmiş toprak hafriyat sonrasında yalıtımlı zemin yatağına konulur ve atığı havalandırmak için periyodik olarak tersyüz edilir veya sürülür. Kirletici, toprak, iklim koşulları ve biyolojik aktivite, kirletici bileşenleri parçalamak, değiştirmek ve immobilize etmek için birlikte dinamik bir sistem olarak davranır. Kirlenmiş ortam genellikle 50 cm kalınlığındaki katmanlar halinde arıtılır. Arıtımda arzu edilen seviyeler elde edildiğinde katman kaldırılır ve yenisi kurulur. Temizlenmiş toprağın tamamı değil de üst kısmı alınıp yerine yeni kirlenmiş toprak eklenip karıştırılması, yeni toprağa aktif bozundurucu mikrobiyal kültürü aşılamak ve arıtma süresini kısaltmak için etkili olabilir. Sistem altyapısı Şekil 1.6'da ve Şekil 1.7'de gösterilmiştir [47].



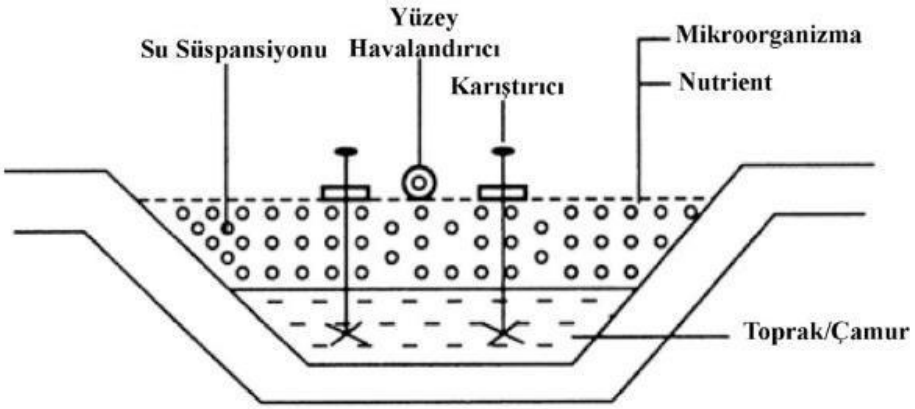
Şekil 1.6. Arazide ıslah yöntemi kesit gösterimi.



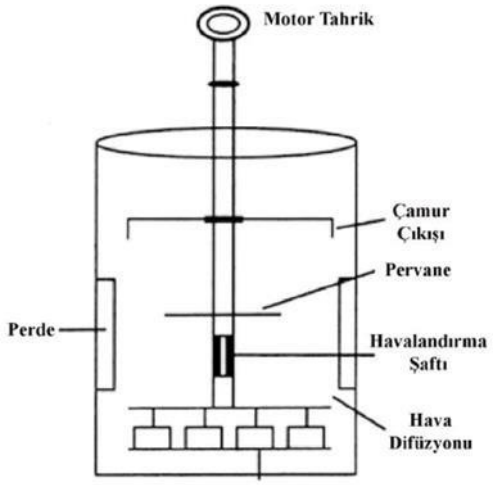
Şekil 1.7. Arazide ıslah yöntemi işletme örneği.

Siluri faz biyoreaktör

Siluri faz biyolojik arıtma, kirlenmiş toprağın biyoreaktörlerde kontrollü arıtımını içeren bir prosestir. Yerinden kazılarak alınan kirlenmiş toprak ilk olarak fiziksel ön işlemden geçirilerek taş ve çakıllar ayıklanır. Ortamda bulunan kirleticilerin biyobozunma hızı ve toprağın fiziksel yapısına bağlı olarak belirlenen kirletici madde derişimine ulaşıncaya kadar suyla ve katkı maddeleriyle karıştırılarak sulu bir çamur (bulamaç) elde edilir. Tipik olarak bulamaç ağırlıkça % 10 ile % 30 arasında katı madde içerir. Gerekli olması halinde pH'sı kontrol etmek için asit veya baz eklenebilir. Ayrıca uygun popülasyon olmaması durumunda mikroorganizma da eklenebilir. Bu çamur, katıların askıda tutulması ve mikroorganizmaların toprak kirleticileriyle temas halinde kalması için sürekli besi maddeleri ve oksijenle birlikte karıştırılır. Prosesin tamamlanmasından sonra, çamur susuzlaştırılır ve temizlenen toprak bertaraf edilir. Susuzlaştırma işlemi için çöktürme tankları, basınçlı filtreler, vakum filtreler, kum kurutucu yatakları ya da santrifüj kullanılabilir. Bazı proseslerde toprak, kirleticileri yoğunlaştırmak için ön yıkamaya tabi tutulur. Bu işlemden sonra temiz kısım (ince daneli kumlu bölüm) tahliye edilir ve geriye sadece kirli ince parçalar ve biyolojik olarak arıtılması gereken yıkama suyu kalır. Şekil 1.8'de Lagün tipi bulamaç fazında biyolojik arıtım reaktörü gösterilmektedir. Şekil 1.9'da ise tam karıştırmalı tank tipi reaktör örneği görülebilir [47].



Şekil 1.8. Lagün tipi siluri faz biyolojik arıtım örneği.

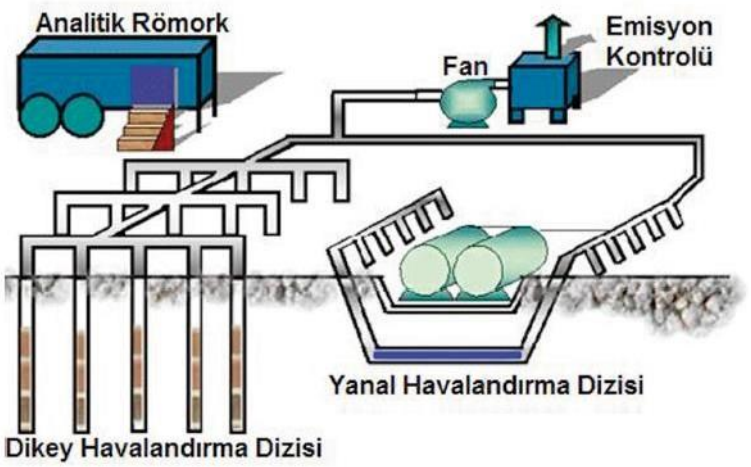


Şekil 1.9. Tam karıştırmalı tank reaktör tipi siluri faz biyolojik arıtım örneği.

Biyoventilasyon

Biyoventilasyon, toprak ortamında hâlihazırda mevcut olan mikroorganizmalara oksijen desteği sağlayarak, aerobik olarak bozunabilen bileşiklerin, toprakta doğal yollardan biyolojik olarak parçalanmasını hızlandıran bir teknolojidir.

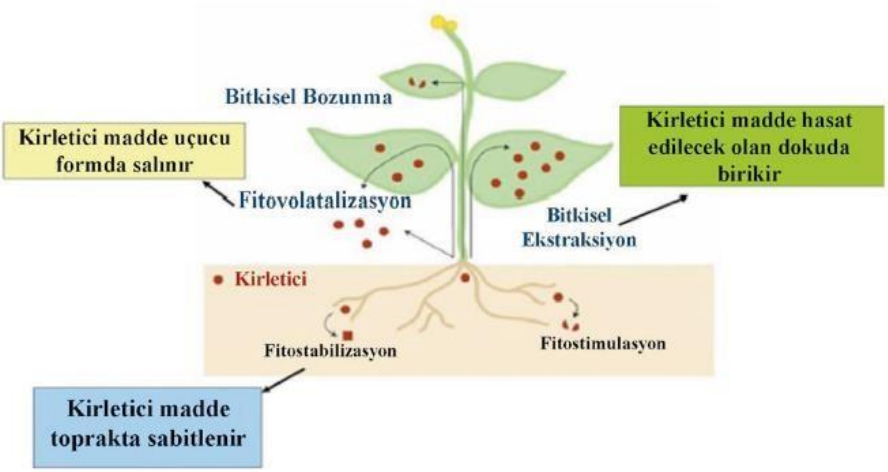
Biyoventilasyon teknolojisi, kirlenmiş doygun olmayan bölgenin havalandırılmasıyla toprağın oksijen konsantrasyonun yükseltilmesini ve böylece biyobozunurluğun arttırılmasını sağlar. SVE teknolojisinden farkı, mikroorganizmaların aktivitesini destekleyecek kadar düşük düzeyde havalandırma debisi ile işlem yapılmasıdır. Çoğunlukla toprakta kalıntı olarak bulunan kirliliğe doğrudan hava enjeksiyonu ile oksijen sağlanır. Bu işlem sırasında toprakta adsorplanmış olarak bulunan yakıt kalıntılarının bozunmasının yanı sıra, gaz fazındaki uçucu bileşikler de topraktan yukarı doğru hareket etmeleri sırasında toprak biyolojik olarak aktifleştiği için bozunurlar. Biyoventilasyon teknolojisinin örnek bir işletmedeki bileşenleri Şekil 1.10'da gösterilmiştir [47].



Şekil 1.10. Biyoventilasyon proses şeması.

Fitoremediasyon

Fitoremediasyon toprakta ve yeraltı suyunda bulunan kirleticileri ayırmak, taşımak/yer değiştirmek, stabilize etmek ve yok etmek için kullanılan bir yöntemdir. Kendi içerisinde çeşitli mekanizmalar kullanarak kirliliği giderir. Toprakta ve yeraltı suyundaki kirliliğin giderim mekanizmaları; geliştirilmiş rizosfer biyoparçalanma ve fitodegradasyondur. Hidrolik kontrol, toprakta fitoekstraksiyon, fitoakümülasyon ve fitostabilizasyon mekanizmaları da aktif rol oynar. Bazı bitkiler metalleri köklerinde biriktirebilir [19]. Kökler doygunluğa ulaştıkça kesilir. Şekil 1.11'de fitoremediasyon giderim mekanizmalarının bir bitki ile ilişkisi gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Fitoremediasyon mekanizmaları.

Geliştirilmiş biyoremediasyon

Geliştirilmiş biyoremediasyon, ortama eklenen mikroorganizmaların toprak ve/veya yeraltı suyundaki organik kirleticileri uygun koşullar altında besin ve enerji kaynağı olarak tüketmesi ile yerinde bozunmasının sağlanmasıdır.

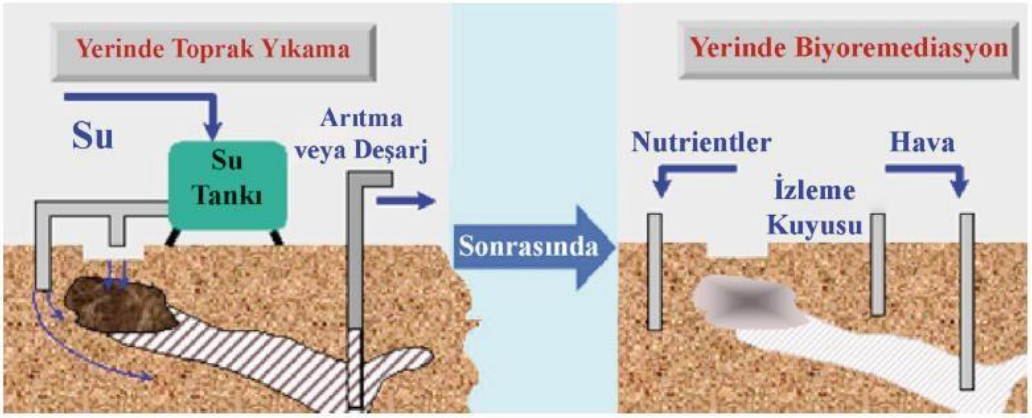
Toprak veya yeraltı suyuna oksijen, nütrient, nem sağlanarak sıcaklık ve pH kontrolü ile uygun koşulların oluşturulması mümkün olmaktadır. Biyoremediasyonda, mikroorganizmaların doğal bozunma süreçlerinin hızlandırılması amacıyla nütrient, elektron tutucu veya bozunmayı gerçekleştirdiği bilinen mikroorganizma eklemesi yapılmaktadır. Aerobik koşullarda mikroorganizmalar organik kirleticileri karbon dioksit, su, etilen gibi düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonlara dönüştürür. Anaerobik koşullarda ise organikler metan, biraz karbon dioksit ve çok az hidrojen gazına dönüştürülmektedir.

Soğuk iklim koşullarında da başarılı biyoremediasyon örnekleri olmakla birlikte giderim düşük sıcaklıklarda yavaşlamaktadır. Isı battaniyeleri bu durumlarda kullanılabilmektedir. Yeraltı suyuna oksijen sağlanması, yeraltı suyu tabakası altına hava enjeksiyonu veya kirlenmiş yeraltı suyu bölgesinde hidrojen peroksit sirküle edilmesiyle gerçekleştirilebilir. Anaerobik koşullarda, biyoremediasyon hızının ve veriminin arttırılabilmesi amacıyla sıvılaştırılmış nitrat da sirküle edilebilir ancak henüz bu uygulama pilot ölçekte gösterilmiştir. Katı fazda oksijen takviyesi amacıyla da peroksit ürünleri eklenebilir. Mikroorganizma aktivitesini hızlandırmak ve uygun koşulları sağlamak amacıyla melas, bitkisel yağ gibi eklemeler de yapılabilmektedir.

Bazen de kirlenmiş saha koşulları (toprak kirliliği durumunda jeolojik yapının geçirimsiz olması nedeniyle eklentilerin homojen dağıtılamaması veya sahanın soğuk iklimde bir bölgede yer alması dolayısıyla mikrobiyal aktivitenin çok yavaş olması) nedeniyle hafriyat yapılarak da biyoremediasyon gerçekleştirilebilir. Şekil 1.12'de mikroorganizmaların yeraltındaki kirleticileri doğal olarak giderme mekanizması basitçe özetlenmiştir [20]. Ayrıca Şekil 1.13'te yakıtlarla kirlenmiş topraklar için örnek temizleme süreci gösterilmiştir [47].



Şekil 1.12. Biyoremediasyon çalışma prensibi.

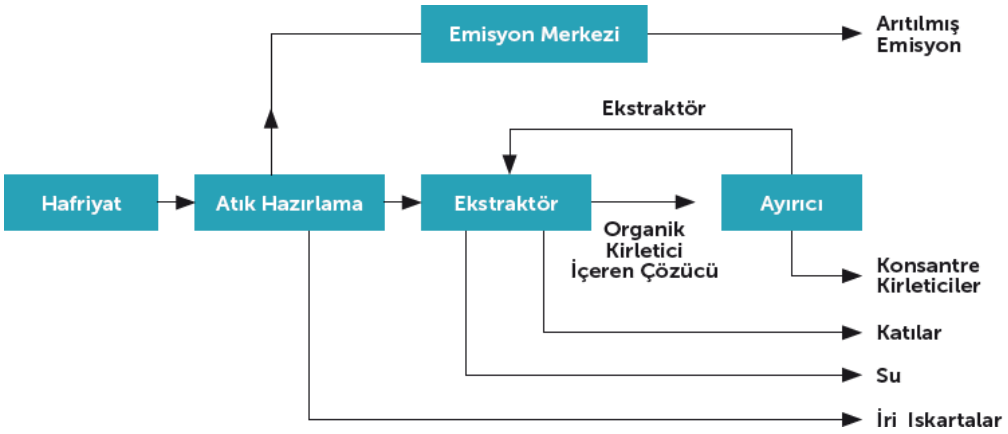


Şekil 1.13. Yakıtlarla kirlenmiş topraklar için örnek temizleme süreci.

Fiziksel/Kimyasal Prosesler

Kimyasal ekstraksiyon

Kimyasal ekstraksiyon teknolojisi, kirlenmiş toprağın yerinden alınarak, bir reaktörde çözücü madde ile karıştırılması sonucunda kirleticilerin çözeltiye geçmesi esasına dayanır. Bu yöntem ile kirleticiler topraktan ayrılıp, sıvı fazda yoğunlaştırılır ve nihai olarak bertaraf edilmesi gereken tehlikeli atık hacminde büyük oranda azalma sağlanmış olur. Bu yöntemin, yerinden alınarak toprak yıkama teknolojisinden farkı, ekstraksiyon işlemi için kimyasal maddeler (çözücü) kullanılmasıdır. Proses akış şeması Şekil 1.14'te gösterilmiştir.



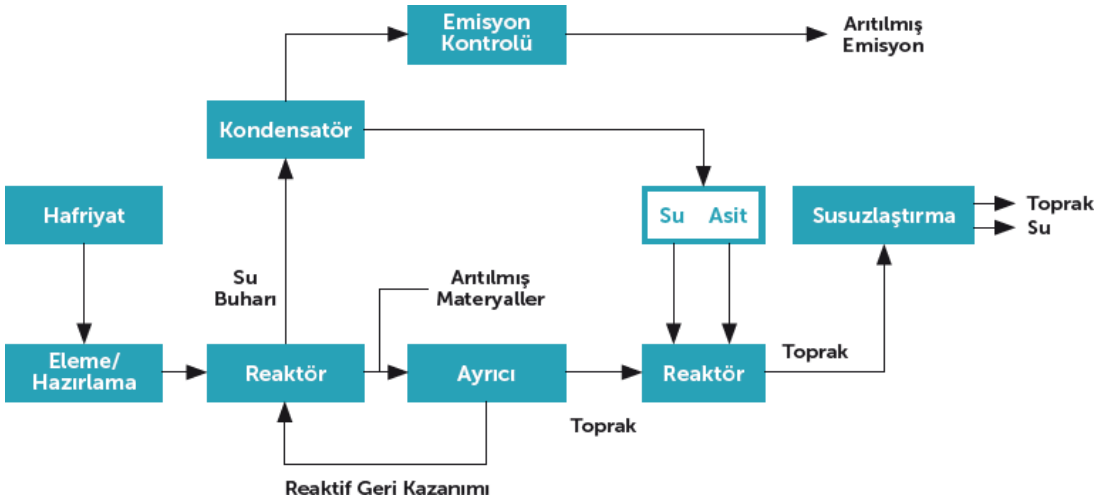
Şekil 1.14. Kimyasal ekstraksiyon prosesi akım şeması.

Proses öncesinde toprak, kaba bileşenleri ayırmak üzere elekten geçirilir. Kirlilik yoğunluğunun ince bileşenlerde olduğu varsayılarak, ekstraksiyon ince bileşen üzerine uygulanır. Proses esnasında toprak-ekstrakt karışımı karıştırma tankından düzenli olarak uzaklaştırılır ve hidrosiklon (yıkama) yardımı ile ayrılır. Yıkama sonrasında katı faz yani toprak susuzlaştırılır, ekstraksiyonda asit kullanılmışsa kalan asitleri nötralize etmek için kireçtaşı ve gübre ile karıştırılır. Kalan sıvı faz ise piyasada hazır bulunan topaklaştırma ve çöktürme kimyasalları (NaOH, kireçtaşı vb.) ile karıştırılır ve temizlenen kısım geri kazanılır. Ekstrakt çözeltisi olarak organik bir solvent kullanılması, organik bağ ile tutunmuş olan metallerin gideriminde etkili olacaktır. Bu yöntem genellikle diğer organik kirlilik giderim işlemleri (örneğin yakma, solidifikasyon/stabilizasyon veya toprak yıkama) ile birlikte kullanılır [47].

Halojensizleştirme

Halojen içeren organiklerle kirlenmiş toprağa reaktif maddeler eklenerek gerçekleştirilen bir prosestir. Tepkime sonucunda halojen molekülleri bileşikten ayrılır, kirleticiler bozunur ve kısmi olarak buharlaşabilir. Halojensizleştirme işlemi öncesinde kirlenmiş toprak yerinden alınarak ön işlemden (eleme, kırma ve öğütme) geçirilir. Ön işlem sonrasında seçilen reaktif madde toprağa karıştırılır. Reaktif madde olarak, alkali polietilen glikol (APEG) türevleri veya baz-katalize bozunma (BCD) teknolojisinde sodyum bikarbonat kullanılır. APEG teknolojisinde karışım reaktörde ısıtılır, oluşan tepkime, polietilen glikol moleküllerinin halojen molekülleri ile yer değiştirmesini sağlar böylelikle bileşik tehlikesiz/daha az toksik hale gelir. Proses sonucunda, glikol eter ve/veya hidroksil bileşikleri ve alkali metal tuzları gibi suda

çözünen yan ürünler oluşur. Şekil 1.15'te halojensizleştirme prosesi şematik gösterimi verilmiştir.

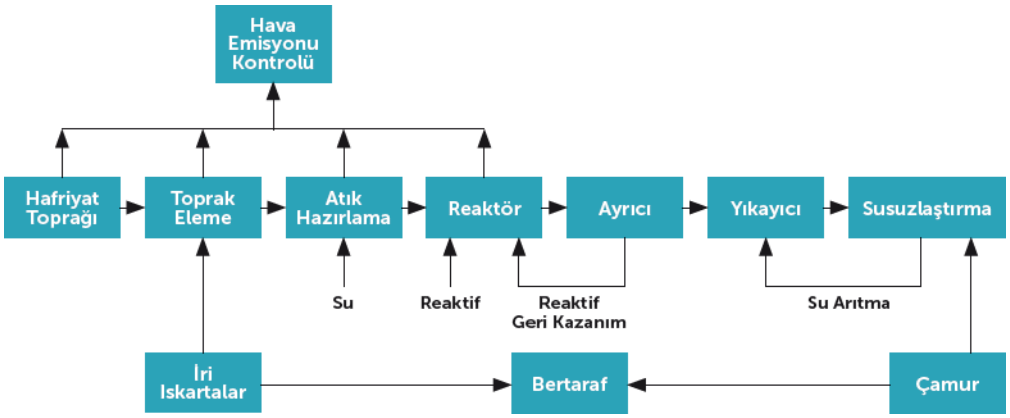


Şekil 1.15. Halojensizleştirme prosesi şematik gösterim.

Proses sonucunca açığa çıkan atıksu kimyasal oksidasyon, biyobozunma, karbon adsorplanması veya çöktürme ile arıtılabilir. BCD teknolojisinde ise karışım reaktörde 330°C üstüne ısıtılır ve halojenli kimyasalların kısmi olarak bozunması ve buharlaşması sağlanır. Gaz fazına dönüşen kirleticiler tutularak ayrı olarak arıtılır. APEG ve BCD tipi halojensizleştirme prosesleri, kendi başına uygulanabilir teknolojilerdir ancak, diğer teknolojilerle birlikte de kullanılabilirler [47].

Kimyasal indirgenme/yükseltgenme

İndirgenme/yükseltgenme tepkimeleri tehlikeli kirleticileri tehlikesiz veya daha etkisiz (kararlı, az hareketli ve/veya inert) bileşiklere dönüştürür. Tepkimeler sırasında bileşikler arasında elektron alışverişi gerçekleşir. Yaygın olarak kullanılan oksitleyici maddeler; ozon, hidrojen peroksit, hipoklorit, klor, klor dioksittir. Şekil 1.16'da proses akış şeması gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Kimyasal indirgenme/yükseltgenme prosesi şematik gösterim.

Toprak yıkama

Toprak yıkama işlemi toprak ortamındaki kirleticilerinin yıkama çözeltisine transfer edilmesini sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem kirlenmiş sahanın özellikleri, kirlilik boyutu, derinliği, miktarı ve benzeri şartlara göre yerinden alınarak veya yerinde gerçekleştirilebilir.

Toprak yıkama, topraktaki kirleticilerin toprak matriksinden yıkama çözeltisi ile çözünür hale getirilip uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Yıkama olayı bir kimyasal ekstraksiyon ve desorpsiyon işlemidir.

Kimyasal ekstraksiyon işlemi metalleri reaktif içeren özütleyicilerle topraktan sulu çözeltiye transfer etmekte kullanılır [21]. Burada amaç metal kirleticileri çözerek veya metal bileşiklerini daha çözünebilir şekle dönüştürerek ortamdan uzaklaştırmaktır. En çok kullanılan ekstraksiyon çözeltileri; asitler, tuz veya yüksek derişimde klorür çözeltileri, şelatlayıcı reaktifler, sürfaktanlar ve indirgeyici veya oksitleyici reaktiflerdir.

Asitler genellikle iyon değiştirmede veya toprağı çözüp, metal bileşiklerinden metalleri ayırmada güvenlidir. Düşük pH değerinde yüksek derişimde klorürlü tuz çözeltilerinin kullanımı ile metal-kloro kompleksleri oluşturularak topraktan metaller ekstrakte edilir. Şelatlayıcı reaktifler kompleksleşme ile metalleri çözer. Sürfaktanlar ise metalleri toprak yüzeyinden desorbe ederler [22-26].

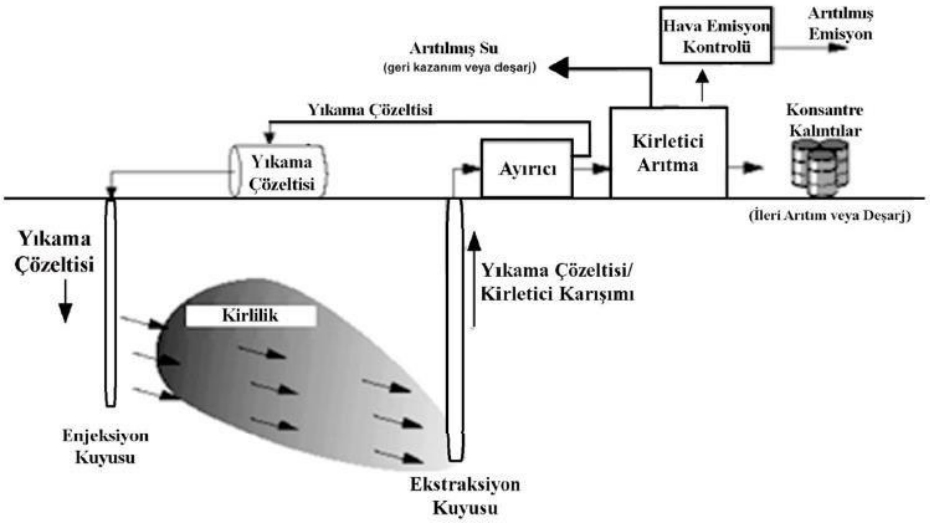
Kimyasal proseslerin uygulanabilirliğini ve etkinliğini sınırlayan faktörler yüksek kil/silt içeriği, yüksek hümik madde içeriği, yüksek Fe ve Ca içeriği, yüksek kireç

($CaCO_3$) miktarı veya yüksek tamponlama kapasitesi, hem katyonik hem de anyonik ağır metallerin birlikte kontaminasyonu, toprak farklılığı ve arta kalan toprak fraksiyonundaki metaller şeklinde sıralanabilir [27,49].

Arazi içinde toprak yıkama tekniğinde, kirleticilerin giderilmesi için, kirlenmiş toprağın yıkama çözeltileriyle yıkanarak, kirliliklerin toprak suyuna geçmesi sağlanmaktadır.

Yıkama işlemi, yıkama çözeltisinin enjeksiyon kuyularıyla toprak içerisine verilmesiyle veya toprak yüzeyine spreylenmesiyle yapılabilmektedir. Yıkama sonucunda kirleticiler çözünerek toprak suyuna alınmaktadır. Daha sonra kirlenmiş toprak suyu yeraltı suyu akış yönüne yerleştirilen kuyular sayesinde dışarı taşınmaktadır. Dışarı alınan su, kirlenmiş su, uygun arıtım teknikleriyle arıtılması gerekmektedir [49].

Bir başka deyişle yerinde toprak yıkama işlemi, kirlenmiş topraktaki kirleticilerin su ile veya diğer sulu çözeltilerle enjeksiyon veya süzülme ile temasını içermektedir. Yıkama sıvılarının toprağın hemen altındaki akiferden alınması ve geri dönüştürülmesi gerekir. Yıkama işlemi doğrudan kirlilik kaynağına uygulanabileceği gibi, kirletici kaynağından yayılan kirlilik bulutuna da uygulanabilir. Kirletici bulutuna uygulanan yıkama işleminde çözücü karışımı kirlenmiş alanın yukarısına enjekte edilir. Kirletici maddeler çözücüde tutulur ve kirleticileri taşıyan yıkama çözeltileri kirlilik kaynağının aşağısından çekilir ve yerüstünde arıtılır. Şekil 1.17'de yerinde toprak yıkama şematik gösterimi verilmiştir [47].



Şekil 1.17. Yerinde toprak yıkama şematik gösterim.

Arazi dışında toprak yıkama işleminde ise; toprak bileşenleri üzerinde tutunmuş bulunan kirleticilerin giderilmesini kapsamaktadır. Çoğunlukla, etkili bir kirletici-toprak ve toprak-su ayrımı için 2 mm'den küçük toprak partiküllerinde, bazı organik ve inorganik kirleticilerin giderimi için kullanılmaktadır. Kirlenmiş toprak, araziden uzaklaştırılarak yüzey aktif maddelerle, şelat oluşturucu kimyasallarla veya pH'sı ayarlanmış su gibi yıkama çözeltileriyle yıkanmaktadır [49].

Arazi dışında uygulanmakta olan toprak yıkama işlemi için özel tasarlanmış ünitelerden yararlanılır. Giderim yöntemlerin çoğuna eşlik eden toprak yıkama sistemleri, ağır metal, radyoaktif çekirdek ve organik kirleticilerin geniş çeşitliliği ile kirli toprak uygulamaları için geniş ortamlar sağlar [22].

Toprak yıkama işleminde birinci basamak, kazılmış toprağın hazırlanmasıdır. Bir sonraki basamak toprak yıkama işlemidir. Tipik olarak toprak yıkama işlemi; karıştırma, yıkama, durulama ve madde ayırımı basamaklarını içerir [28].

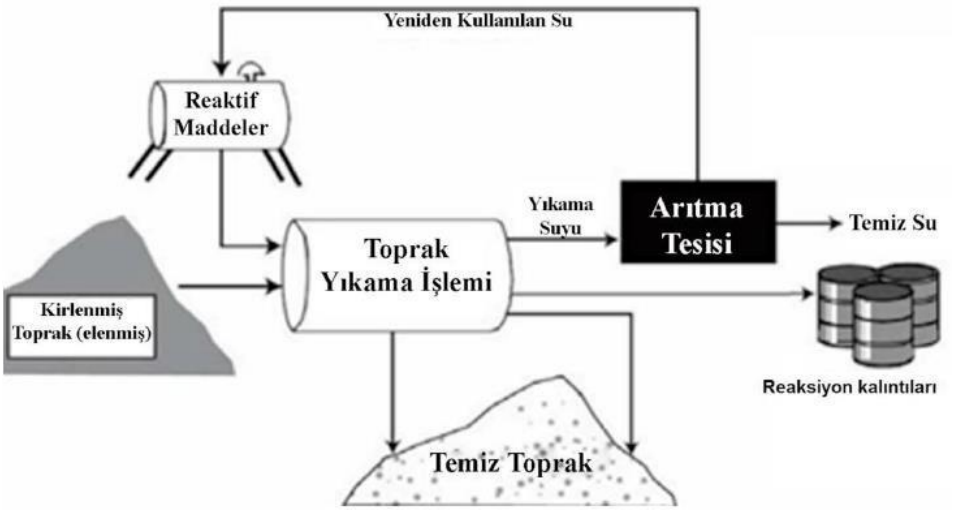
Karıştırma esnasında yıkama sıvısı (su, yüzey aktif madde gibi) ölçülen oranda toprağa verilir. Karıştırma işlemi ile kirleticilerin yıkama solüsyonlarında erimesi veya solüsyona karışması sağlanır. Uygun temas süresi sonunda işlenen toprak, yıkama suyundan ayrılır. Son basamakta kalan küçük taneli toprak (kum, kil) ve kirli su karışımı işlenir [22].

Çeşitli kirleticilerin yıkanması için tercih edilen farklı özelliklerdeki çözeltilerin hedeflediği temel kirleticiler Çizelge 1.3'te gösterilmektedir [48].

Çizelge 1.3. Farklı yıkama sıvılarının etkilediği kirleticiler.

Yıkama Sıvısı Niteliği	Hedef Kirletici
Su	Suda çözünebilir kirleticiler
Asit Çözeltisi (Nitrik-Hidroklorik asit)	Bazı metaller ve organik kirleticiler
Baz Çözeltisi (NaOH)	Fenoller ve bazı metaller
Yüzey Aktif Madde (Deterjan, emülsifiye)	Yağlı kirleticiler, yakıtlar
Organik Solvent (etanol)	Suda çözünmeyen organik kirleticiler

Asit çözeltileri özellikle atık pil geri kazanımı ve metal kaplama tesislerinden kaynaklanan metal ve organik kirliliğinde, ayrıca krom kaplama endüstrisinden kaynaklı çinko kirliliğinin yıkanmasında tercih edilen çözeltilerdir. Yerinden alınarak toprak yıkama tekniği Şekil 1.18'de gösterilmektedir.

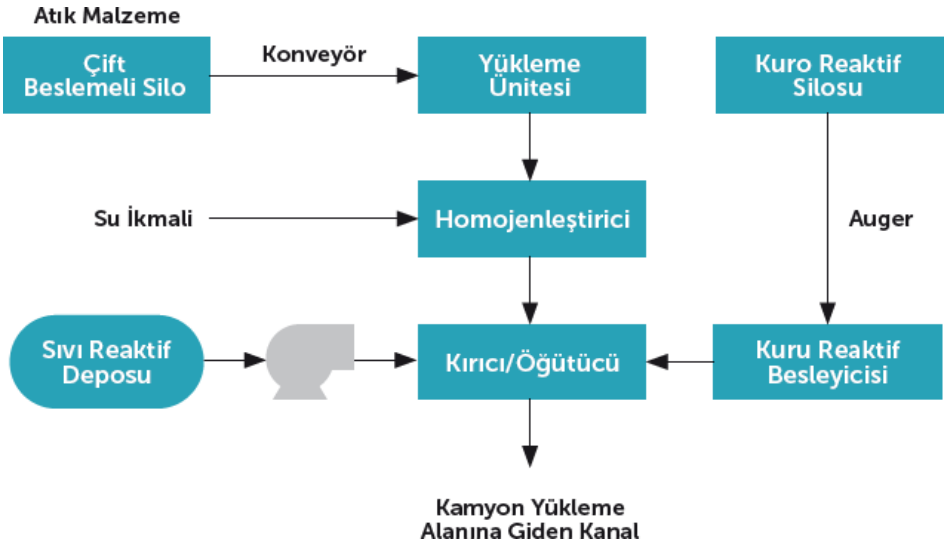


Şekil 1.18. Yerinden alınarak toprak yıkama şematik gösterim.

Solidifikasyon/Stabilizasyon

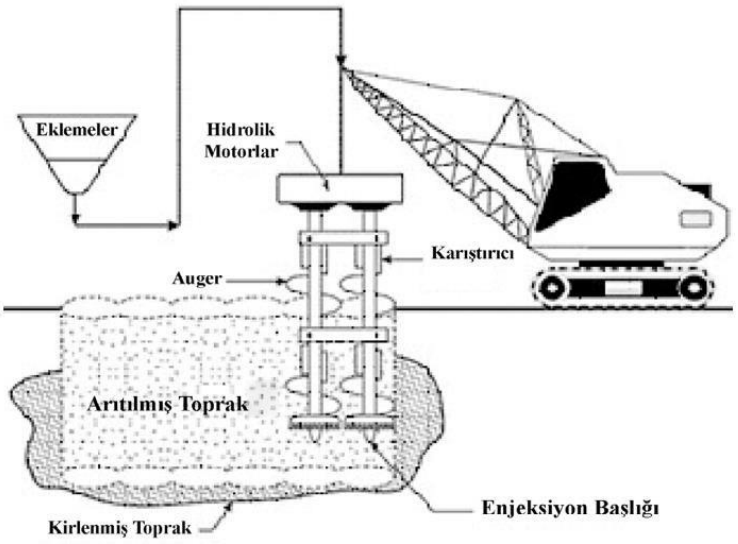
Diğer temizleme teknolojilerinden ayrı olarak S/S kirleticileri yok etmek/ayırmak yerine kirliliğin hareket kabiliyetini sınırlandıran bir tekniktir. Stabilizasyon, kirlenmiş topraktan kirleticilerin çevreye sızma ihtimalini en aza indirmek için kimyasal tepkimeler yardımıyla kirlenmiş toprağı kararlı hale getirir. Solidifikasyonda ise kirlenmiş toprak bağlayıcı ajanlarla karıştırılıp kirletici ile toprak birbirine bağlanır.

Yerinde veya yerinden alınarak gerçekleştirilen S/S uygulamalarında sıklıkla kullanılan bağlayıcı ajanlar çimento, asfalt, uçucu kül ve kildir. Bağlanmanın oluşması için çoğu durumda su eklenmesi de gereklidir. Daha sonra karışımlar kurutulur ve katı blok oluşturmak üzere sertleşmeye bırakılır. Atığın yeterince sığ derinlikte olduğu durumlarda kirlenmiş toprak yerinden alınarak saha üzerinde stabilizasyon eklentileri ile karıştırılabilir. Yerinden alınan toprak iş makinaları ile kum mikserine yüklenir, burada malzemeler karıştırılır ve ufalanır. Yüzey üzerinde karıştırılarak katılaştırılan veya stabilize edilen atıklar hafriyatın doldurulmasında kullanılabilir veya bir düzenli depolama tesisinde bertaraf edilebilir [29]. Yerinden alınarak solidifikasyon prosesi akış şeması Şekil 1.19'da gösterilmiştir.



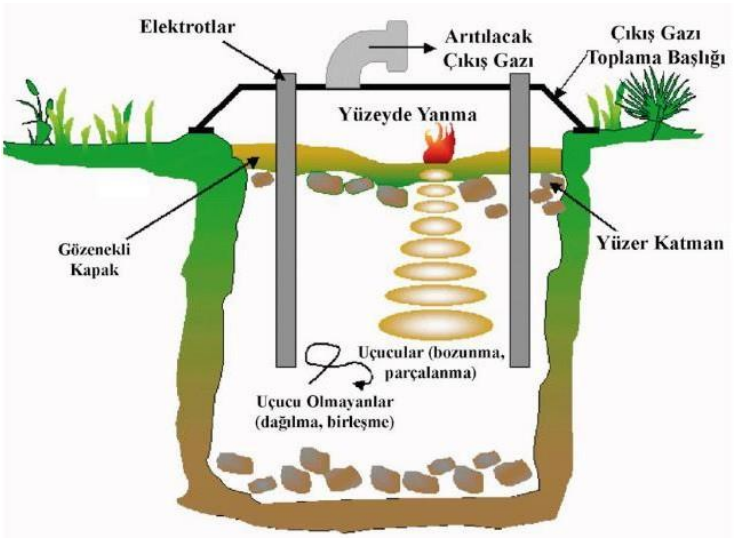
Şekil 1.19. Yerinden alınarak solidifikasyon prosesi akış şeması.

Bir diğer durum da stabilize edici maddeler kirleticilere toprağın içerisindeyken karıştırılabilir. Bu yöntem büyük karıştırıcılar (Auger sistemler) ve sondaj kuyuları ile mümkün olur. Bu işlem için gerekli olan kuyu sayısı, auger boyutlarına ve kirlenmiş alanın büyüklüğüne bağlıdır. Yerinde karıştırılan atıklar genellikle bir yüzey örtüsü ile kapatılarak temizlenen kirlenmiş ortamın su ile teması engellenir. Şekil 1.20'de Auger metodu ile solidifikasyon/stabilizasyon uygulanması gösterilmiştir.



Şekil 1.20. Auger Metodu ile solidifikasyon/stabilizasyon uygulanması.

Solidifikasyon/Stabilizasyon teknolojisinin farklı bir çeşidi olan vitrifikasyon tekniğinde toprağın ergitilmesi için elektrik akımıyla çok yüksek ısılara (1600°C-2000°C) ulaşılır. Bu sayede pek çok inorganik madde hareketsizleştirilir ve organik kirleticiler piroliz yoluyla yok edilir. Organik piroliz ürünleri ve su buharı kirleticileri, çıkış gazı arıtma ünitesine yönlendirilir. Vitrifikasyon ürünü kimyasal olarak stabil, sızıntıya karşı dirençli, obsidiyen veya bazalt kayası benzeri cam ve kristal yapıda bir maddedir. Vitrifikasyon için cam oluşmasında gerekli olan minimum toprak alkali içeriği (sodyum ve potasyum oksitleri) kütlece % 1,4 olmalıdır [48]. Şekil 1.21'de yerinde vitrifikasyon prosesi gösterilmiştir.



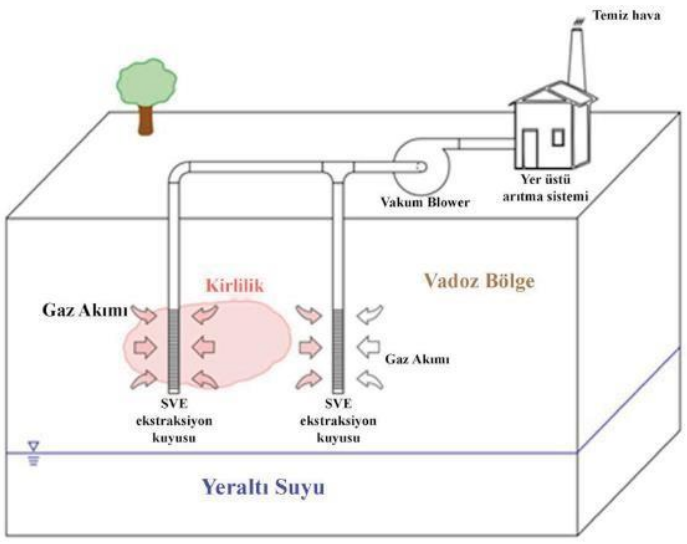
Şekil 1.21. Yerinde vitrifikasyon prosesi bileşenleri.

Vitrifikasyon, ısıya dayalı bir proses olduğu için proses esnasında dioksin oluşumuna neden olabilir. Günümüzde yerinden alınarak yapılan vitrifikasyon uygulamasının tam ölçekli performansına dair yeterli veri bulunmamaktadır [30]. Yerinde vitrifikasyon prosesinin ise geniş aralıktaki pestisit, herbisit, dioksin, PCB, arsenik, Hg ve Pb içeren toprakların ve atıkların temizlenmesinde tam ölçekli olarak başarısı kanıtlanmıştır. Vitrifiye ürün içerisinde organik madde kalıntısı bulunmaz, organikler tamamen yok edilmektedir. Proses esnasında uçucu hale gecen organik maddelerin emisyonlarının sahada izlenmesi ve arıtılması gerekmektedir [31].

Toprak gazı ekstraksiyonu

Toprak gazı ekstraksiyonu (SVE) toprağa vakum uygulanarak kontrollü hava akımı sağlanması prensibine dayanır. Böylelikle uçucu ve yarı uçucu kirleticilerin topraktan ayrılarak gaz fazında serbest kalması sağlanır.

SVE yöntemi toprağa, su tablasının üzerine, yüzeyin yaklaşık 1metre altına bir veya daha fazla ekstraksiyon bacasının açılmasını içeren bir yöntemdir. Dikey ekstraksiyon bacaları, tipik olarak 1,5 metre derinlikte veya daha derin uygulamalarda kullanılabilir ve 91 metre derinliğe kadar başarıyla uygulanabilir. Yatay ekstraksiyon bacaları ise kirlenmiş bölgenin dağılım geometrisine bağlı olarak, sondaj makineleri yardımı ile kullanılabilir. Ekstraksiyon bacalarına blower veya vakum pompası gibi ekipmanlar bağlanarak vakum emişi sağlanır. Şekil 1.22'de verilen basit örnekte SVE için kullanılan ekstraksiyon bacalarının vakum emişli sisteme bağlantısı gösterilmektedir.

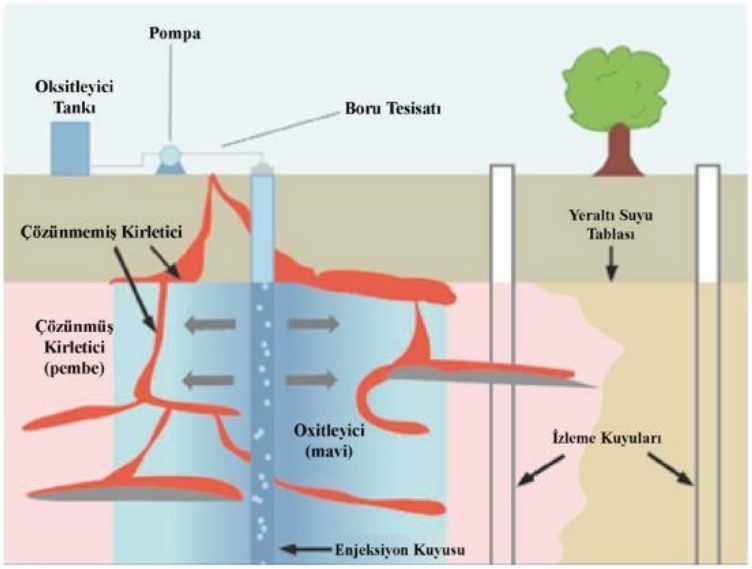


Şekil 1.22. Toprak gazı ekstraksiyonu örnek gösterim.

Vakum emişi sayesinde hava ve buharın topraktan geçişi sağlanır ve bacadan yüzeye arıtım için çıkartılır. Genellikle ekstrakte edilen kirletici buharının (çıkış gazı) arıtılması gereklidir. Arıtma için çoğunlukla aktif karbon sistemleri tercih edilir. Aktif karbon dışında biyofiltrasyon ve ısıl desorpsiyon da tercih edilen sistemlerdir [47].

Kimyasal oksidasyon

Yerinde kimyasal oksidasyon, kaynakta ve kirletici bulutunda kütle azaltılmasında kullanılan bir tekniktir. Şekil 1.23'te yeraltı suyunun temizlenmesinde kimyasal oksidasyon işlemi süreci özetlenmektedir.



Şekil 1.23. Kimyasal oksidasyon yöntemi ile yeraltı suyu temizleme gösterimi.

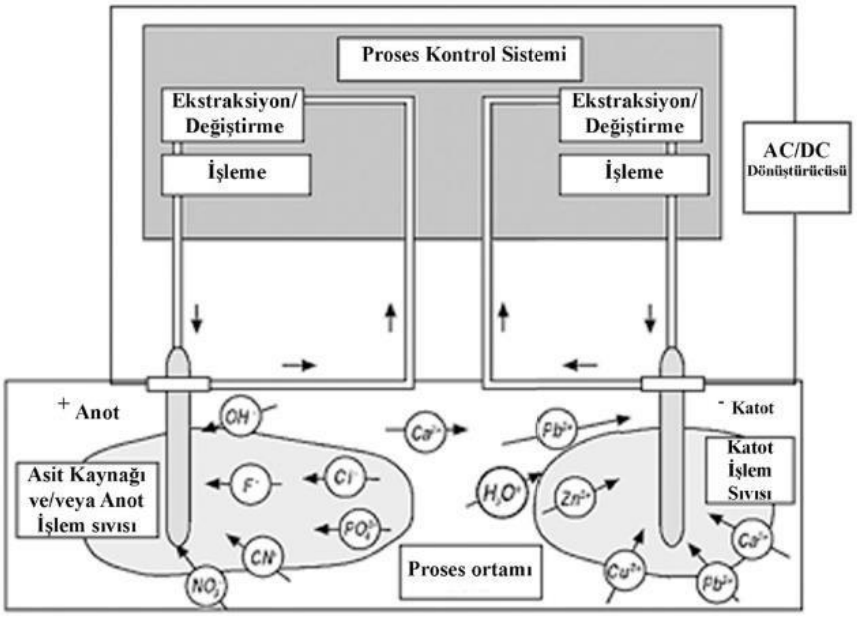
Toprak ve yeraltı suyunu yerinde temizlemek için oksitleyici maddeler yeraltına kuyular yoluyla pompalanarak enjekte edilir. Oksitleyici, kuyulara pompalandığında civarındaki toprağa ve yeraltı suyuna yayılarak kirleticileri yok eden ve zararsız yan ürünler oluşturan kimyasal tepkimeler meydana gelir, tehlikeli kimyasallar tehlikesiz veya daha stabil, az hareketli, ve/veya inert, daha az toksik bileşenlere dönüştürülür.

Bu sistemin avantajı pek çok kirletici türünün gideriminde hızlı reaksiyon gerçekleştirmesidir. Sistemin başarısında kritik konu oksitleyici maddenin niteliği ve sahaya iletim sistemidir. En çok kullanılan oksitleyici maddeler ozon, hidrojen peroksit, permanganat, hipoklorit, klor ve klordioksittir. Kuyular kaynak alanında mümkün olduğunca çok çözünmüş ve çözünmemiş kirliliğe erişebilmek için farklı derinliklere yerleştirilir. Kimyasal oksidasyon yönteminin uygulanmasından sonra,

kalan düşük miktardaki kirleticilerin gideriminde, pompalama arıtma veya izlemeli doğal giderim gibi diğer temizleme yöntemleri gerçekleştirilebilir [48].

Elektrokinetik ayırma

Elektrokinetik temizleme yöntemi düşük yoğunluktaki doğru akımın seramik anot ve katot elektrotlar ile topraktan geçirilmesi ile kirleticilerin topraktan ayrılması prensibine dayanır. Bu yöntem yüklü parçacıkları harekete geçirir; pozitif yüklü bileşenler (metal iyonları, amonyum iyonları ve pozitif yüklü organik bileşikler) katota doğru hareket eder, negatif yüklü bileşenler (klor, siyanür, flor, nitrat gibi anyonlar ve negatif yüklü organik bileşikler) ise anota doğru hareket eder. Akım sayesinde anot önünde asit tabakası, katot önünde ise baz tabakası oluşmuş olur. Bu şekilde bir asidik durum yaratılması toprakta soğurulmuş olan metallerin de hareketlenmesine ve katot etrafında toplanmasına yardımcı olur. Elektrokinetik ayırma işlemi çalışma prensibi aşağıda Şekil 1.24'te gösterilmiştir.



Şekil 1.24. Elektrokinetik ayırma işlemi çalışma prensibi.

Elektrokinetik temizleme için iki farklı yöntem söz konusudur: "İyileştirilmiş giderme" ve "Giderme olmaksızın arıtma". İyileştirilmiş giderme, kirleticilerin polarize olan elektrotlara elektrokinetik olarak taşınmasıyla meydana gelir, kirleticileri sonraki aşamada ortamdan uzaklaştırmak üzere konsantre eder. Bu teknik metallerle kirlenmiş topraklarda sıklıkla uygulanmaktadır. Giderme olmaksızın arıtma yöntemi

ise kirleticilerin elektrotlar arasındaki arıtma alanlarından elektro ozmotik taşınımı ile sağlanır. Elektrotların polaritesi periyodik olarak değiştirilerek kirleticilerin arıtma alanında ileri ve geri hareketi sağlanır. Bu şekilde konsantre edilen kirleticiler takip eden bir proses ile ortamdan uzaklaştırılmalıdır [47].

Hafriyat ve saha dışına taşıma

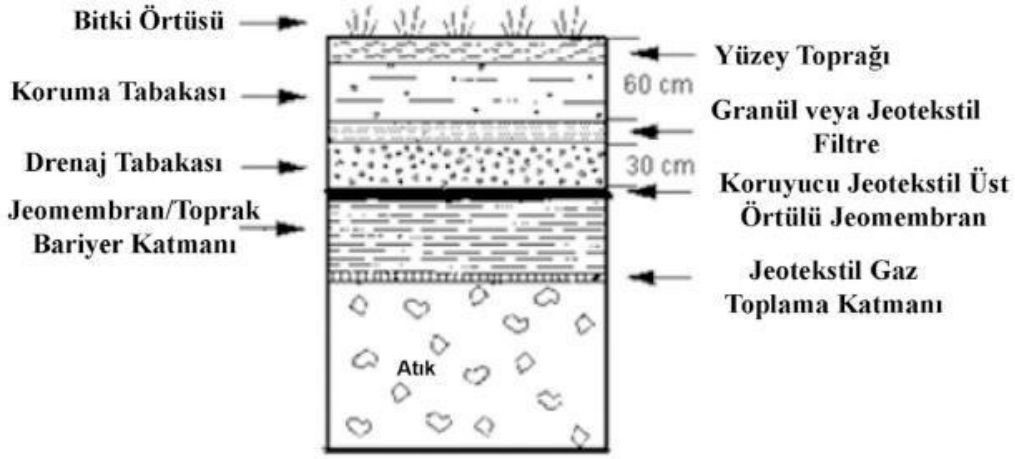
Kirletilmiş ortamın yerinden alınarak temizlenmek üzere taşınması işlemidir. Hafriyat ve saha dışında bertaraf özel bir kirletici ayırt etmeksizin tüm kirletici tiplerinde tercih edebilir bir yöntemdir. Bu yöntemin seçilmesinden önce toprak karakterizasyonu ve bertarafa yönelik atık analizlerinin yapılması gerekmektedir. Tek başına kirlenmiş toprağın temizlenmesinde kullanılamaz. Yerinden alınan toprağın uygun bir şekilde bertarafı gerekmektedir [47].

Yüzey kapatma

Kirletici kaynağının kontrol edilmesinde kullanılan bir teknolojidir. Bu teknolojinin kullanılması; kirlenmiş alanın yüzeyindeki maruziyeti en aza indirir, kontamine süzüntü suyu oluşturmak üzere suyun dikey şekilde atıktan süzülerek geçmesini önler, temizleme işlemi sürerken atığı kontrol altında tutar, altta yer alan atıktan kaynaklanan gaz emisyonlarını kontrol altına alır, bitkilendirme için ve başka amaçlar için kullanılabilecek yüzeyin oluşturulmasını destekler. Temizleme sahasında insanlar ve ekoloji üzerine olan riskleri etkin bir biçimde yok eder [32].

Yüzey kapatma tekniklerinin tasarımı, sahaya özel olarak gerçekleştirilir ve sistemin amacına göre şekillenir. Bu sistemler, bitkilendirilmiş toprak katmanından oluşan tek katmanlı yapılardan, toprak katmanları ve jeosentetiklerden oluşan çok katmanlı yapılara kadar farklılaşabilmektedir. Genellikle kuru iklimlerde basit tasarımlar, nemli iklimlerde daha karmaşık tasarımlar tercih edilir. Yüzey kapatma işleminde kullanılacak olan malzemeler düşük ve yüksek geçirgenlik özelliklerine sahip jeosentetik ürünlerdir. Düşük geçirgenlik özelliğine sahip malzemeler suyu yönlendirerek, atığın içerisine girişini engellemektedir. Yüksek geçirgenlikli malzemeler ise kaplama içerisine süzülen suyun dışarı atılmasını sağlar. Diğer malzemeler eğim stabilitesini sağlamak için kullanılabilir. Yüzey kapatmanın en kritik bileşenleri, bariyer drenaj katmanlarıdır. Bariyer katmanı, düşük geçirgenlikte toprak

(kil) ve/veya jeosentetik kilden olabilir. Bariyer katmanının üzerine esnek jeomembran yerleştirilir. Şekil 1.25'te yüzey kaplama işlemine örnek verilmiştir.



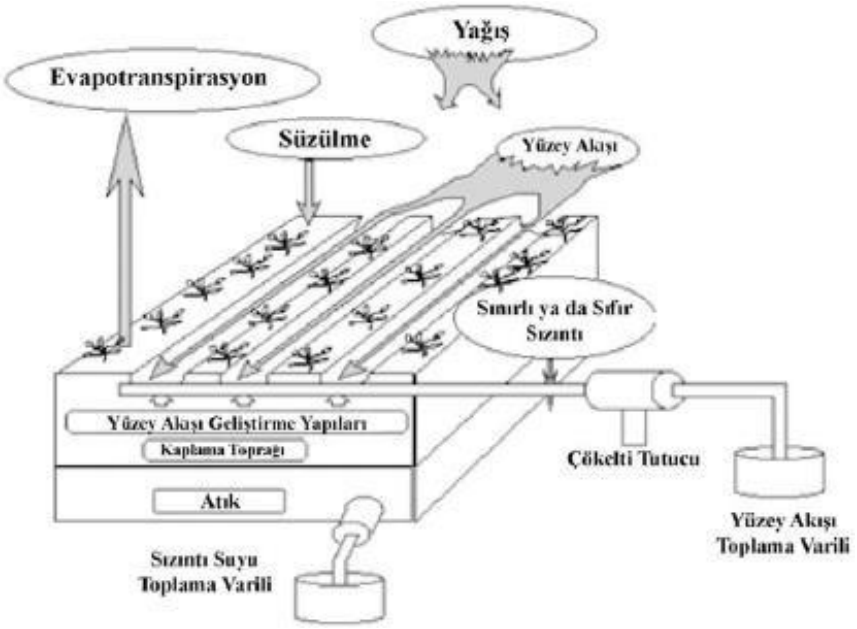
Şekil 1.25. Yüzey kaplama işlemi örnek gösterimi.

Bariyer maddesi olarak kullanılan topraklar genellikle hidrolik iletkenliği $1x10^{-6}$ cm/s oluncaya kadar sıkıştırılmış kil yapıdadır. Kompozit bariyer ise toprak ve jeomembran örtünün ikisinin de avantajlarından faydalanmak için kullanılır. Jeomembran geçirimsizdir ancak delinme veya yırtılma kaynaklı sızıntı yaptığında, toprak bileşeni aşağıdaki atığa büyük miktarda sızıntı olmasını engeller. Çürüyebilen atıkların olduğu birimlerde metan, karbondioksit, sera gazlarının kontrolü tesis tasarımının ve işletmesinin bir parçası olmalıdır.

Bu teknolojinin farklı tasarımları da uygulanabilir ancak yukarıda açıklanan temel özellikleri karşılamalıdır. Yüzey kapatma işleminde performansın iyileştirilmesi için geliştirme alternatifleri bulunmaktadır. Yüzey kapatmanın üzerine düşen yağış, yüzeyden akış, toprakta birikme, evapotranspirasyon ve süzülme ile dengelenir. Süzüntü oranını düşürmek için yüzey suyu ve/veya evapotranspirasyon kontrolü gerçekleştirmek amacıyla su toplama ve bitki örtüsü yöntemleri yaygınlıkla kullanılır.

Bitki Örtüsü: Bitki örtüsü tekniği ise toprağın nemini bitkiler yoluyla (bünyeye katılım ve evapotranspirasyon) azaltır. Bitki örtüsü ayrıca toprak erozyonunu önler. Doğal malzemelerle uyum içerisinde olduğu için daha stabil bir yapıdadır, uzun ömürlü bir tekniktir.

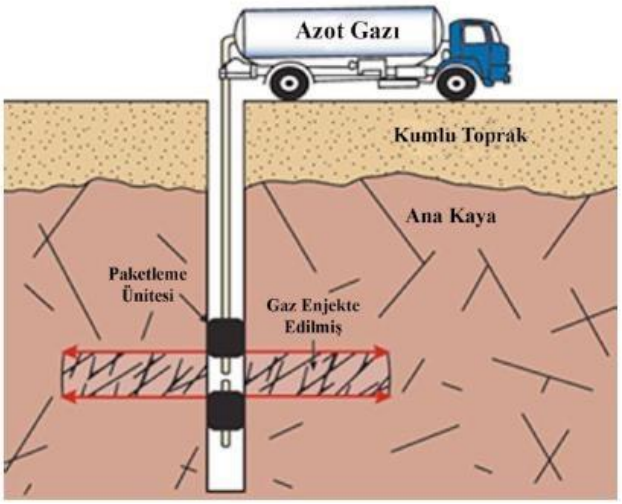
Su Toplama: Su toplama tekniği kaplama altındaki alanın su dengesini yönetmek için yüzey suyu akıntısını toplama prensibine dayanır. Bu geliştirme tekniği kaplama yüzeyini eğime paralel olarak yerleştirilen metal yağmur tutucu oluklarla örtülmesini içermektedir. Oluk alanı arttıkça yüzey suyu miktarı da artacaktır. Fakat % 40'ın üzerindeki alan artışının yüzey suyu toplanmasına etkisi azdır [48]. Şekil 1.26'da yüzey kaplamanın su toplama ile geliştirilmesi ile ilgili şema gösterilmiştir.



Şekil 1.26. Yüzey kaplamanın su toplama ile geliştirilmesi.

Çatlaklama

Çatlaklama işlemi yeraltı suyu iyileştirme yöntemlerinin iyi çalışabilmesi için ana kayada veya kil gibi sıkışmış toprak yapısında açıklık yaratan veya açıklıkları genişleten bir tekniktir. Açılan çatlaklar toprak ve yeraltı suyundaki kirleticilerin yerinde temizlenebilmesi için veya arıtılmak üzere yüzeye çıkartılması için taşınım yolu vazifesi görür. Çatlaklama sayesinde, erişilmesi zor ve maliyetli olan derin kirliliğe erişilmesi sağlanır. Doğru kullanıldığında, temizleme yöntemlerinin daha verimli ve hızlı olmasını sağlayan bir tekniktir [33]. Şekil 1.27'de örnek çatlaklama uygulaması gösterilmiştir.

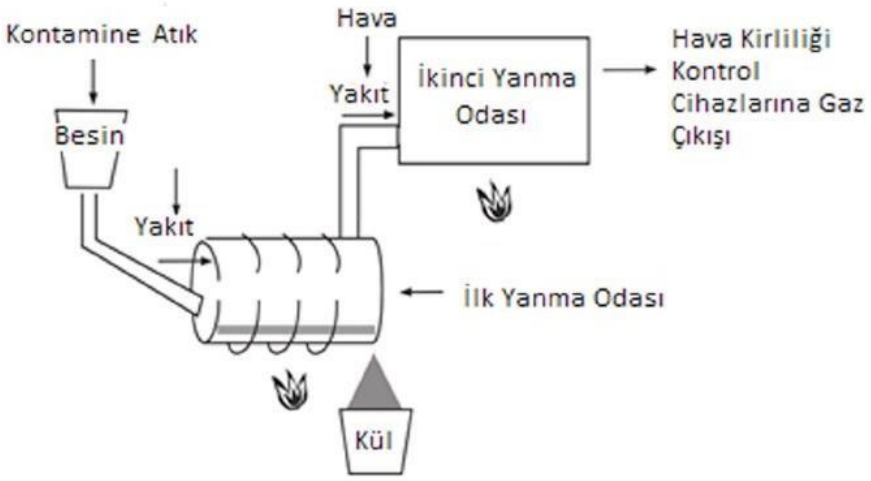


Şekil 1.27. Örnek çatlaklama uygulaması gösterimi.

Termal prosesler

Yakma

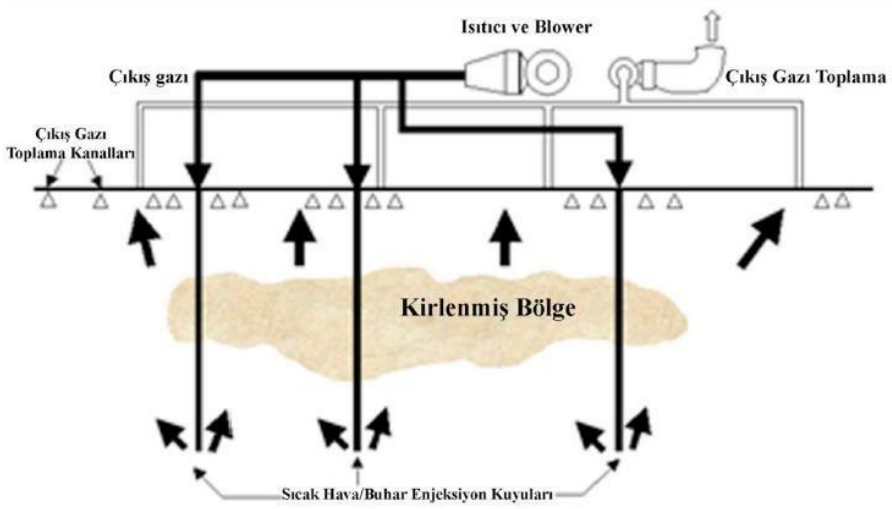
Yüksek sıcaklıklarda, tehlikeli maddeleri yakarak parçalama işlemi yakma yoluyla bertaraf olarak adlandırılmaktadır. Yüksek ısılar (870 °C-1200 °C) zararlı atıkların içindeki halojenli ve ısıya dayanıklı organikleri parçalamak ve yakmak için kullanılır. Yanmayı başlatmak ve sürdürmek için ek yakıt kullanımı yaygındır. Farklı atık yakma tasarımları, döner fırın, sıvı enjeksiyon, akışkan yatak, ve kızıl ötesidir. Günümüzde bu yöntemlerin hepsi tam ölçekte başarılı olarak kullanılabilmektedir. Şekil 1.28'de yakma prosesine örnek verilmiştir [47].



Şekil 1.28. Yakma prosesi örnek işletme şeması.

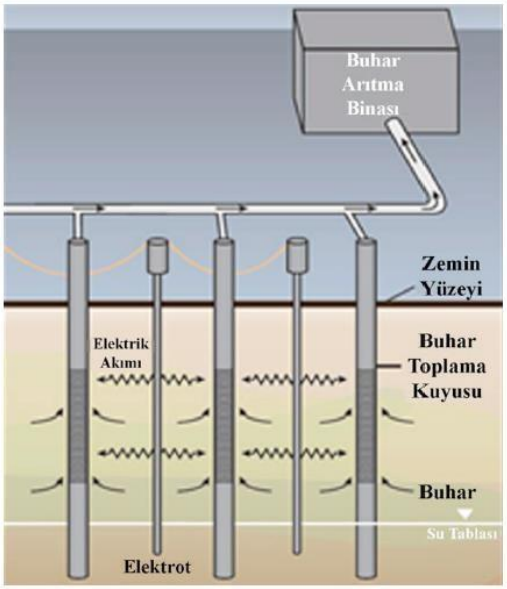
Isıl arıtım

Toprakta ısıl arıtma teknolojisinin uygulanması ile SVE yönteminin etkinleştirilmesi hedeflenmektedir. Isıl işlem, yarı uçucu organik maddeleri (SVOC) daha uçucu hale getirerek ekstraksiyonunu kolaylaştırmak için kullanılır. Isıtma işlemi için elektrik direnci, elektromanyetik, fiber optik, radyo frekans gibi farklı yöntemler kullanılabilir. Prensip olarak standart SVE prosesine benzerlik göstermekle birlikte, ısıya dayanıklı ekstraksiyon kuyularının kurulması bakımından SVE yönteminden farklıdır. Yüksek nem içeriği, SVE'yi sınırlandıran bir parametre olmasına rağmen ısıl desorpsiyon ile bu problem aşılabilir. Özellikle radyo frekanslı ısıtma ve elektrik direnç tipi ısıtma kullanılarak yüksek nem içerikli topraklardaki nemin buharlaştırılması sağlanarak temizleme gerçekleştirilebilir. Sıcak hava enjeksiyonlu ısıl desorpsiyonda sıcak hava veya buhar kirlenmiş bölge altına enjekte edilerek, kirli toprak ısıtılır. Bazı VOC ve SVOC'ler ısıyla kirlenmiş bölgeden sıyrılır ve yüzeye çıkartılır. Şekil 1.29'da ve Şekil 1.30'da ısıl işlem uygulama çeşitlerine örnek gösterilmiştir.



Şekil 1.29. Toprakta ısıl işlem uygulaması örnek gösterim.

Elektrik dirençli ısıl desorpsiyonda kil ve ince taneli topraklar gibi daha az geçirgen bölgeleri ısıtmak için elektrik akımı kullanılır. Böylece iletken bölgeler içinde sıkı su ve kirletici maddeler buharlaşır ve vakum ekstraksiyonu için hazır olur. Elektrot yöntemi ile ısıtma sıcak toprağı kurutarak kırılmasına sebep olur. Bu kırılmalar toprağı daha geçirgen hale getirerek kirletici maddelerin ekstrakte edilmesini kolaylaştırır.



Şekil 1.30. Toprakta elektrik dirençli ısıl işlem uygulaması.

Radyo frekanslı/elektromanyetik ısıtma, elektromanyetik enerji ile toprak 300 °C üzerinde ısılara yükseltilir. Bu sayede; kirletici maddenin buhar basıncı ve difüzivitesi ısıtma ile artmıştır, toprak geçirgenliği kurutma ile artar, su buharından sıyrılarak meydana gelen yerinde buharın oluşturduğu kirletici madde hareketlenmesinde bir artış olur ve hareketlilik artar, viskoziteyi azalır [48].

Isıl desorpsiyon

Isıl desorpsiyon yöntemi kirlenmiş toprağın yerinden kazılarak alınıp organik kirleticilerin topraktan ısıtılarak ayırılmasını sağlar. Desorpsiyon ünitesi sahada çalıştırılmak üzere temizlenecek alanda kurulmuş olabilir veya temizlenecek malzeme taşınarak saha dışındaki bir ısıl desorpsiyon tesisine götürülebilir. Desorber ünitesinde ısı yardımıyla gerçekleşen buharlaşma, kirleticileri gaz fazına geçirir ve böylelikle kirletici maddeler topraktan ayrılmış olur. Bir taşıyıcı gaz veya vakum sistemi ile su buharı ve uçucu organikler gaz arıtma sistemine taşınır. Bu sistemlerde tasarlanan yatak sıcaklığı ve bu sıcaklıkta kalma süreleri seçilmiş kirleticileri buharlaştırır ama oksitlemez. Tüm ısıl desorpsiyon sistemleri çıkış gazının arıtılmasını gerektirmektedir. Partikül maddeler konvansiyonel partikül giderim yöntemleri (ıslak yıkayıcılar veya torbalı filtreler) ile uzaklaştırılır. Kirleticiler desorbe edildikten sonra yoğuşturularak ayrılır ve karbon soğurması ile ya da ikinci yakma odası veya katalitik oksitleyici ile parçalanır. Bu ünitelerin pek çoğu taşınabilirdir [34].

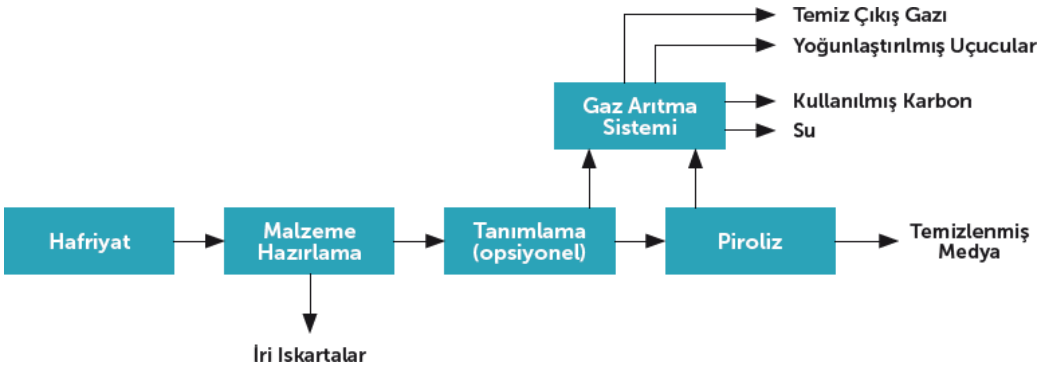
Yaygın olarak kullanılan iki termal desorpsiyon tasarımı döner kurutucu ve termal burgudur. Temizleme öncesinde toprağı arıtıma hazırlamak için, büyük kaya parçaları ve diğer büyük kalıntılar kırılmalı veya ayrılmalıdır. Küçük parça boyutu ısının daha kolay bir şekilde ve eşit olarak katı malzemenin içerisindeki kirleticileri ayırmasını sağlar. Eğer malzeme çok nemli ise, arıtma verimini iyileştirmek için suyun uzaklaştırılması gerekebilir. Sistemden uzaklaştırılan suyun arıtılması gerekli olabilir.

Desorberin çalışma sıcaklığına dayalı olarak termal desorpsiyon süreçleri iki gruba ayrılabilir; yüksek sıcaklık termal desorpsiyon (HTTD) ve düşük sıcaklık termal (LTTD) desorpsiyon. Düşük ısılı desorpsiyon yönteminde katı maddeler VOC giderimi için 93 °C-315 °C'ye kadar ısıtılır. Yarı-uçucu organik bileşiklerin ortamda bulunması halinde yüksek ısılı desorpsiyon yöntemi tercih edilmelidir, bu durumda 315 °C–537 °C'lere kadar ısıtma yapılabilir. Kirletici içeren çıkış buharı gaz toplama ekipmanları ile tutulur. Çıkış gazı arıtılır. Geriye kalan organik buhar ise genellikle ısıl oksitleyici kullanarak, karbondioksit ve su buharına dönüşünceye kadar yüksek sıcaklıklara dek ısıtılır. Bazı sahalarda organik buharların çok fazla olması durumunda, buhar yoğuşturulup sıvı hale getirilebilir. Sıvılaştırılmış kimyasallar geri kazanılabilir veya yakma yöntemiyle bertaraf edilebilir. Kirletici konsantrasyonun düşük olduğu ve toz emisyonlarının sorun teşkil etmediği durumlarda buhar, arıtılmadan atmosfere salınabilir. İlgili yönetmelikler çerçevesinde buna karar verilebilir. Temizlenen toprak sahadaki hafriyatın doldurulması için kullanılabilir. Temizlenmiş toprakta uçucular dışında uçucu olmayan kirleticiler de varsa uygun bir düzenli depolama alanında bertaraf edilebilir [48].

Piroliz

Piroliz, oksijen yokluğunda ısı ile organik maddelerde indüklenen kimyasal ayrışma olarak tanımlanır. Piroliz işleminde organik maddeler oksijen bulunmayan ortamda ısıyla kimyasal bozunmaya uğrar, gaz, kok ve kül haline dönüşür. Piroliz zararlı organik malzemeleri gaz halinde bileşenler, küçük miktarlarda sıvı ve sabit karbon ve kül ihtiva eden katı artık madde haline dönüştürür. Pratik uygulamada tamamıyla oksijensiz bir atmosfer oluşturulamadığından, yakmada ihtiyaç olandan göreceli daha az oksijen ile pirolitik sistemler çalıştırılır. Organik maddelerin pirolizi karbon monoksit, hidrojen, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanabilir gazlar oluşturur. Eğer çıkış gazları soğutulursa, sıvılar yoğunlaşarak bir yağ/katran kalıntısı ve kirlenmiş su

oluşturur. Piroliz, tipik olarak belli basınç altında ve 430 °C üzerinde sıcaklıklarda gerçekleşir. Kirlenmiş toprakların pirolizinde döner fırın, döner tabanlı fırın ya da akışkan yataklı fırın gibi geleneksel ısıl işlem yöntemleri kullanılır. Şekil 1.31'de piroliz prosesi akım şeması gösterilmiştir [47].



Şekil 1.31. Piroliz prosesi akım şeması.

Açık yakma/Açık patlatma

Açıkta yakma uygulamalarında patlayıcı maddeler veya mühimmatlar dışarıdan tutuşturma kaynağıyla yakıp kendiliğinden kontrol altında yanmaya bırakılır. Bu durumda dışardan bir yakıt eklenerek yanma desteklenebilir. Açık patlatma uygulamalarına ise patlatılabilecek nitelikteki patlayıcı ve mühimmat malzemeler dışarıdan patlatmayla yok edilir. Patlatma prosesinde patlatma kutusu zeminden düşük kotta yerleştirilebilir, hatta üzeri toprakla örtülerek emisyon minimizasyonu hedeflenebilir [47].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ağır metal iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama suyu olarak EDTA çözeltilerinin kullanılması literatürde daha çok çalışılmasına neden olmuştur [35-37].

Reed ve diğerleri, yapay olarak kirletilmiş kumlu tınlı bir topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 0,1 N HCl; 0,01 M EDTA ve 1,0 M $CaCl_2$ çözeltilerini kullanmışlardır. Başlangıç Pb(II) iyonları derişimi 500-600 mg/kg olan topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinliği 0,1 N HCl ve 1,0 M $CaCl_2$ için sırayla % 85 ve % 78 iken 0,01 M EDTA için % 100 olarak belirlenmiştir [38].

Kedziorek ve Bourg, asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceği düşüncesiyle, toprak yıkama çözeltisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA'nın kirli bir topraktaki Cd ve Pb iyonlarının mobilitesi ve ekstrakte olabilirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metal iyonlarının ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA derişiminin 0,01-0,001 M arasında olduğu belirlenmiştir [39].

Wuana ve diğerleri, toprakta karışık halde bulunan Ni, Cu, Zn, Pb, Cd'nin giderimi için ayrı ayrı 0,05 M şelatlayıcı organik asit (EDTA), sitrik asit ve tartarik asit kullanmıştır. Buna göre; en düşük % 60'lık giderim verimiyle EDTA tüm metaller için en etkili çözücü olurken bunu sırasıyla, ortalama % 40 giderim verimiyle sitrik asit ardından % 20 giderim verimiyle tartarik asit takip etmiştir [40].

Peters ve Shem, % 70 silt ve kil içeren bir topraktan Pb'yi uzaklaştırmak amacıyla pH 4,9-11,3 aralığında EDTA kullanarak Pb ağır metalin % 54-64'ünün uzaklaştırıldığını bildirmişlerdir [41].

Andrade ve diğerleri, ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde EDTA kullanımının optimize edilmesi için yaptıkları çalışmada üç ayrı deney düzeneği kurmuşlardır. Araştırmacılar Na_2EDTA ile kıyaslandığında $(NH_4)_2EDTA$ ile kumlu topraklardan % 60 oranla daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakte etmişlerdir. $(NH_4)_2EDTA$ ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile art arda yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan son yıkamanın toplam Cd,

Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir. Yıkama solüsyonu ve deiyonize suyu 2:5 toprak:sıvı oranında karıştırmışlardır. Eşit miktarlarda EDTA kullanılan 1:5 toprak:sıvı oranları için hedeflenen Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonunun arttığını belirlemişlerdir [42].

Cline ve Reed, sekiz farklı toprağı 10, 100 ve 1000 mg Pb ile yapay olarak kirletmişler ve 5 farklı yıkama çözeltisinin (su, HCl, EDTA, asetik asit ve $CaCl_2$) 15 ve 30 dakika, 1, 4, 8 saat ve 1 ve 7 gün süreyle Pb'yi uzaklaştırma etkinliğini araştırmışlardır. Çeşme suyunun Pb'yi uzaklaştırma etkinliği % 3'ten daha az belirlenirken EDTA, HCl, asetik asit ve $CaCl_2$ sırayla % 92, % 89, % 45 ve % 36 olarak belirlenmiştir [43].

Peters ve diğerleri, ağır metal ile kirlenmiş topraklardan ağır metallerin yıkanma potansiyelini belirlemek amacıyla şelat ekstraksiyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Kesikli test çalışmalarında elde edilen sonuçlar sitrik asitle karşılaştırıldığında EDTA'nın Cd, Cu, Pb ve Zn'yi uzaklaştırmada daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kirlenmiş toprakların ex-situ temizlenmesinde şelat ekstraksiyonunu önermişlerdir. Ağır metaller pH>7 ile kıyaslandığında pH 5-6'da daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Kolon denemelerinde ise ağır metallerin çözünmesinde en az etkili olan yıkama çözeltisi deiyonize su (% 3,7) iken 0,05 M EDTA'nın Pb'yi uzaklaştırma etkinliğini % 50,6 olarak bildirilmiştir [37].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada üç farklı toprak örneği kullanıldı. Örnekler Konya'nın Akşehir ilçesinde tarım arazilerinden alınmış olup buğday ve fasulye toprak örnekleri sanayi civarı yol kenarına yakın yerlerden alındı. Laboratuvara getirilen toprak örnekleri etüvde kurutularak 1,4 mm'lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirildi. Hazırlanan toprakların pH'sını belirlemek amacıyla örnekler 1:1 (toprak:su) oranında hazırlanıp pH metre ile ölçümleri yapıldı.

Numunelerin içeriğindeki ağır metal muhtevasını öğrenmek için analize hazır hale getirilen toprakların her birinden ikişer olmak üzere 0,5 g tartıldı. Tartılan toprakları mikrodalga fırınında yakmak için tüplere konuldu. Tüplerdeki toprakların üzerine 9 ml HCl (% 37) ve 3 ml HNO_3 (% 65) çözeltileri eklendi ve tüplerin ağzı sıkıca kapatıldıktan sonra 200 ºC'de 25 dakika yakma işlemi yapıldı. Yapılan bu işlemin ardından tüplerdeki toprak örnekleri deney tüplerine alındı. Sonrasında ICP-MS cihazında ağır metal (Pb ve Cd) içeriğini ölçmek için her bir örnekte 10 kat seyreltme işlemi yapılarak cihazda ölçme işlemine geçildi sonrasında toprak yıkama işlemi yapıldı.

Toprak örneklerinin yıkama işlemi için EDTA ve HCl çözeltileri kullanıldı ve üç ayrı molaritede yıkama işlemi yapıldı. EDTA ve HCl yıkama çözeltileri 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M olacak şekilde hazırlandı. Yıkama çözeltilerinin EDTA ve HCl seçilmesinin sebebi birçok araştırmada kullanılması, maliyeti düşük olması ve iyi verimler elde edilmesinden dolayı bu çalışmada kullanıldı ve ayrıca farklı molaritelerde denenerek elde edilebilecek en iyi verim kıyaslaması yapıldı. Ayrıca katı/sıvı oranına göre de 1/10 ve 1/20 olacak şekilde toprak örnekleri ve yıkama çözeltileri ayarlandı. Katı/sıvı oran farklılığı açısından da yapılan bu toprak yıkama işleminde elde edilecek verimleri gözlemlemek için 1/10 ve 1/20 oranları seçildi.

İlk olarak her bir toprak örneğinden (domates tarlası, buğday tarlası ve fasulye tarlasından alınan örnekler) 2'şer gram tartıldı ve 0,1 M EDTA yıkama çözeltisinden katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde 20 ml tartılan toprakların üzerine eklendi. Daha sonra hazırlanan örnekler inkübatörde 100 rpm hızda karıştırma işlemine alındı. Topraklardan yıkama esnasında 15, 30, 60 ve 120. dakikada örnekler alındı. Bu alınan örneklerde ağır metal içeriği saptanması için ICP-MS cihazında ölçümü yapıldı. Cihaz

ölçümü yapılmadan önce her bir toprak yıkama sonunda alınan örnekler 10 kat seyreltildi ve ağır metal ölçme işlemi yapıldı. Bu işlemlerin aynısı 200 rpm hızda da yapıldı ve yıkama sonunda ağır metal ölçümü işlemine geçildi.

Yapılan bu işlemlerin hepsi katı/sıvı oranına (1/10 ve 1/20), karıştırma hızına (100 rpm ve 200 rpm), yıkama çözeltilerine (EDTA ve HCl) ve 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M olarak hazırlanan yıkama çözeltileri için de aynı şekilde tekrarlandı ve gerekli ölçümler yapıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Alınan toprak örneklerinde pH ölçümü üç tekrarlı yapılıp ortalaması alınarak elde edilen pH sonuçları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Toprak örneklerinin pH sonuçları.

Toprak Örnekleri	**Domates**	**Buğday**	**Fasulye**
pH Değeri	7,33	7,32	7,69

Toprak numunelerinin içeriğinde bulunan Pb ve Cd ağır metallerinin ICP-MS cihazıyla ölçümünden elde edilen başlangıç değerlerinin sonuçları Çizelge 4.2'de gösterilmiştir. Alınan sonuçlar mg/kg cininden yazılmıştır.

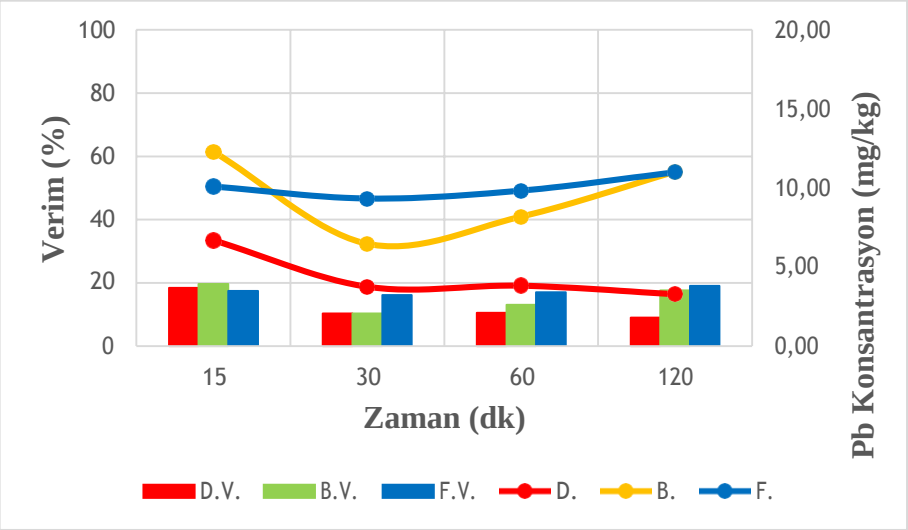
Çizelge 4.2. Toprak örneklerinin içeriğindeki Pb ve Cd ağır metal miktarları.

	Başlangıç Değerleri	
	Pb (mg/kg)	**Cd (mg/kg)**
Domates Toprağı	36,324	29,184
Buğday Toprağı	62,572	33,396
Fasulye Toprağı	57,728	28,608

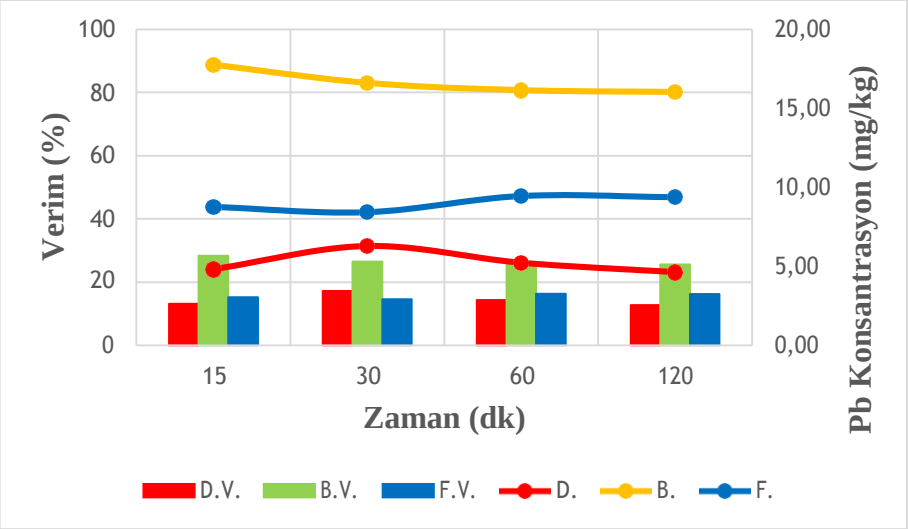
Ağır metal içeren topraklarda yıkama işleminde kullanılan EDTA ve HCl çözeltilerinin farklı molaritelerde, karıştırma hızı farklı olma durumlarında ve katı/sıvı oranlarının 1/10 ve 1/20 olma durumunda ağır metal giderim verimleri ve ayrıca konsantrasyonlarının zamanla değişimleri aşağıda grafiklerde gösterilmiştir.

Grafiklerde verilen kısaltmalarda; D.V olarak gösterilen değer domates verimi, B.V olarak gösterilen değer buğday verimi ve F.V olarak gösterilen değer fasulye verimini belirtmektedir. Aynı şekilde D olarak gösterilen değer domates toprağını, B olarak gösterilen değer buğday toprağını ve F olarak gösterilen değer fasulye toprağını belirtmektedir.

İlk olarak toprak yıkama işleminde her bir toprak örneği (D: Domates, B: Buğday ve F: Fasulye) için 0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.1'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

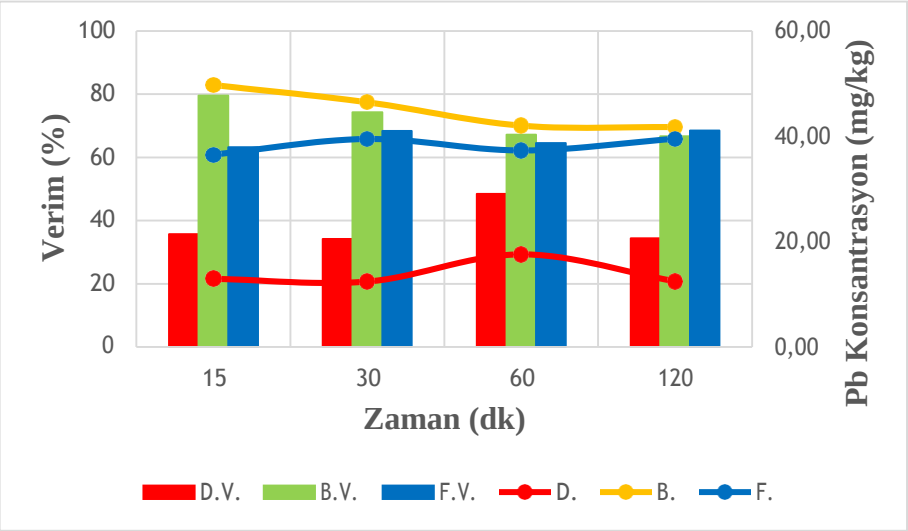


Şekil 4.2. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

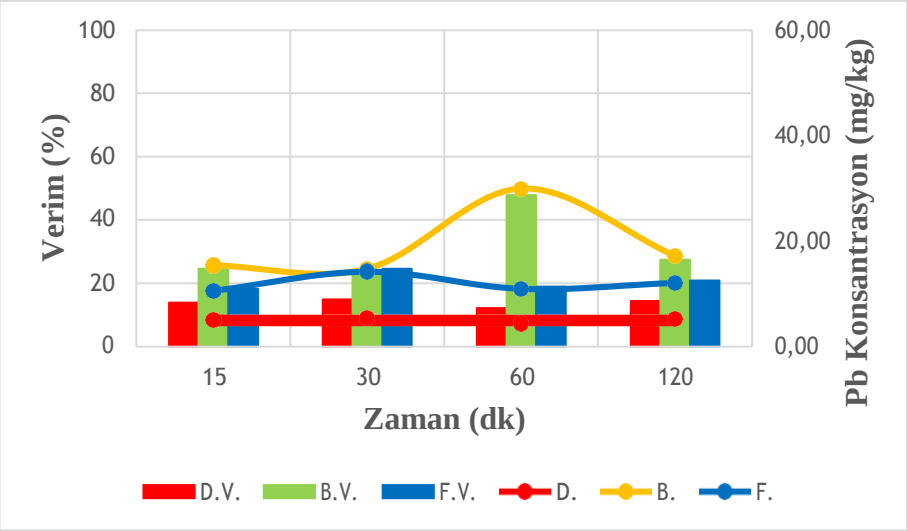
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 18,43, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %28,37 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 19,04 elde edilmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.3'te ve Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.3. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.



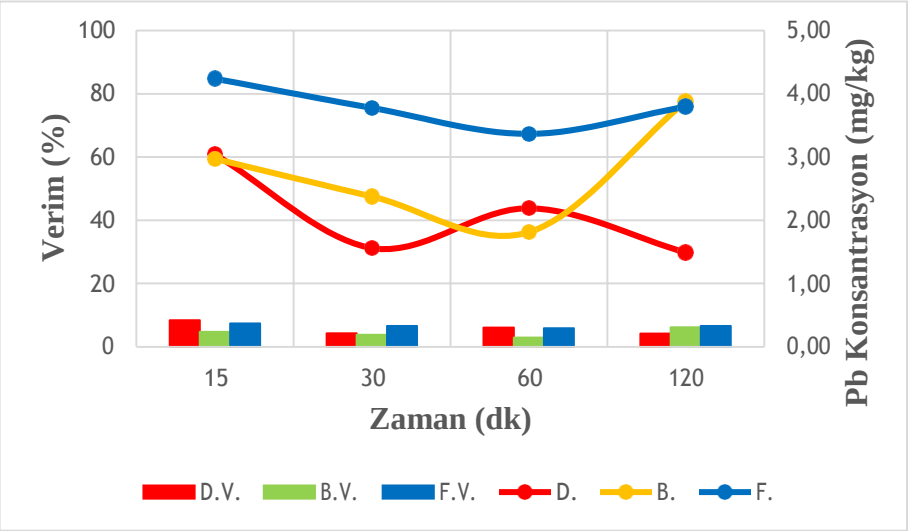
Şekil 4.4. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

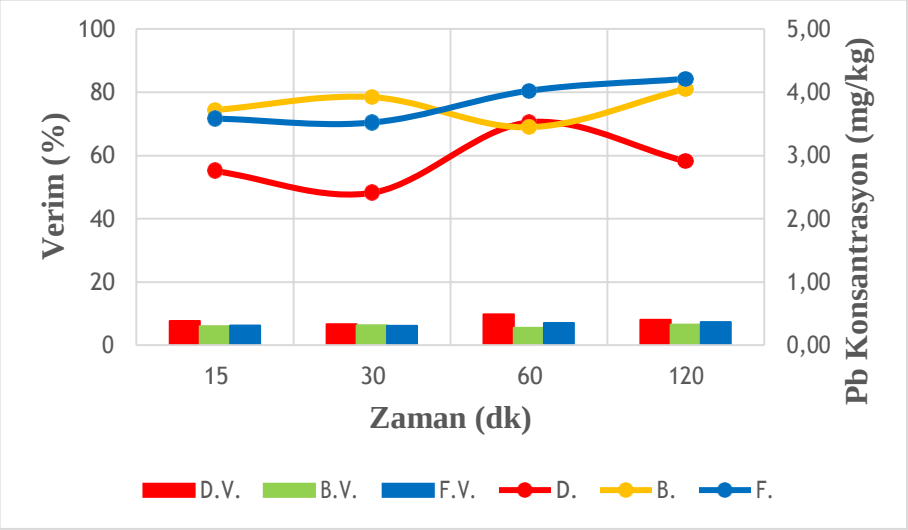
Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 48,42, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 79,51 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 68,43

elde edilmiştir. Bir önceki yapılan yıkama işleminden farkı karıştırma hızı olduğu için burada elde edilen verim artışının sebebi karıştırma hız farkı olduğu gözlemlenmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.5'te ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

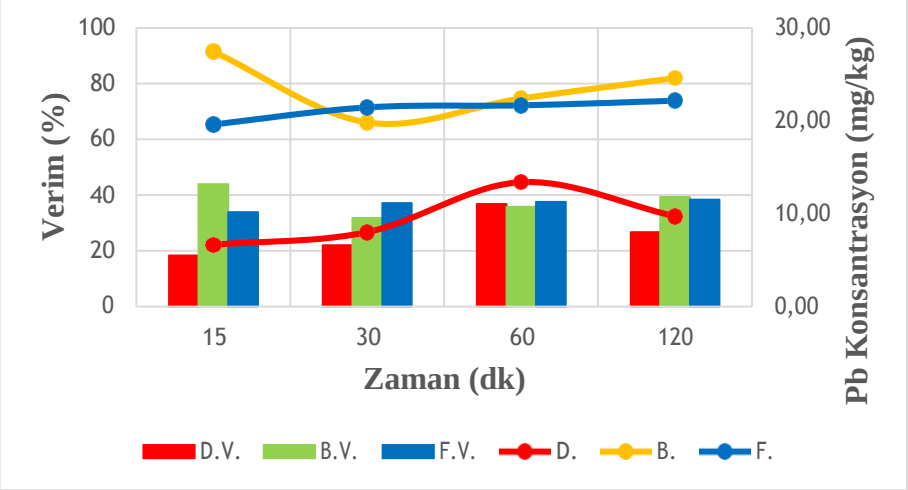


Şekil 4.6. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

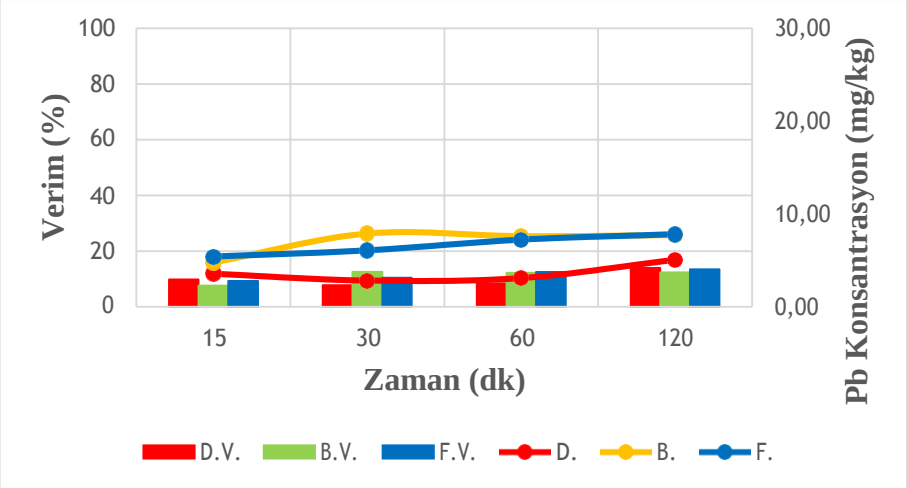
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 9,71, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %6,47 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 7,35 elde edilmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.7'de ve Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

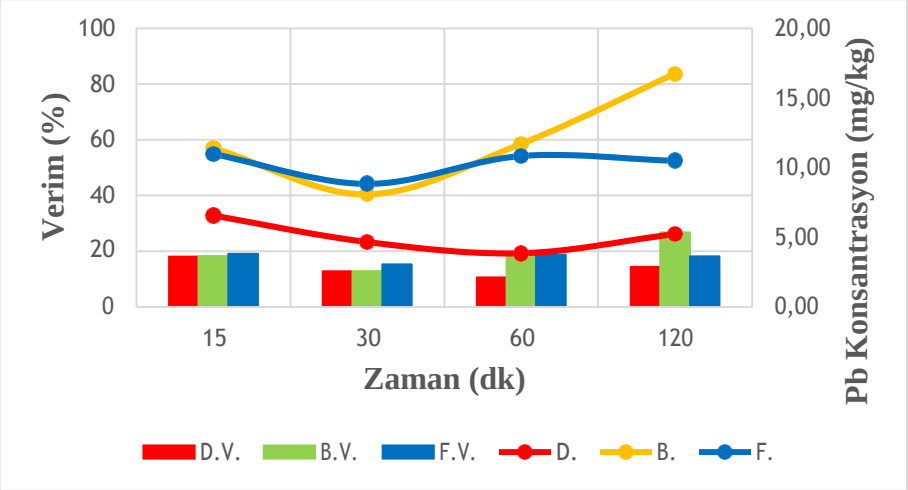


Şekil 4.8. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

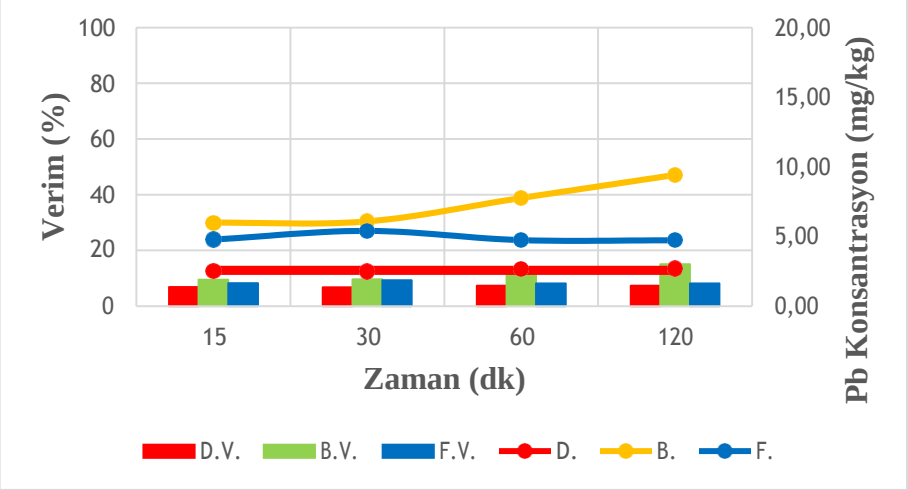
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 36,85, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 43,88 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 38,41 elde edilmiştir. Yine aynı şekilde bir önceki toprak yıkama işleminden farkı karıştırma hızı olduğu için burada da karıştırma hızının elde edilen verim üzerindeki farkı gözlemlendi.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.9'da ve Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.9. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

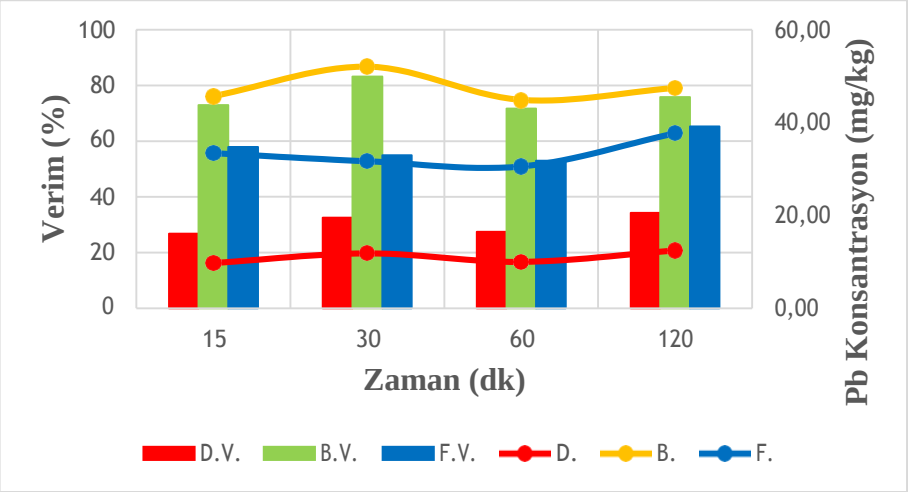


Şekil 4.10. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

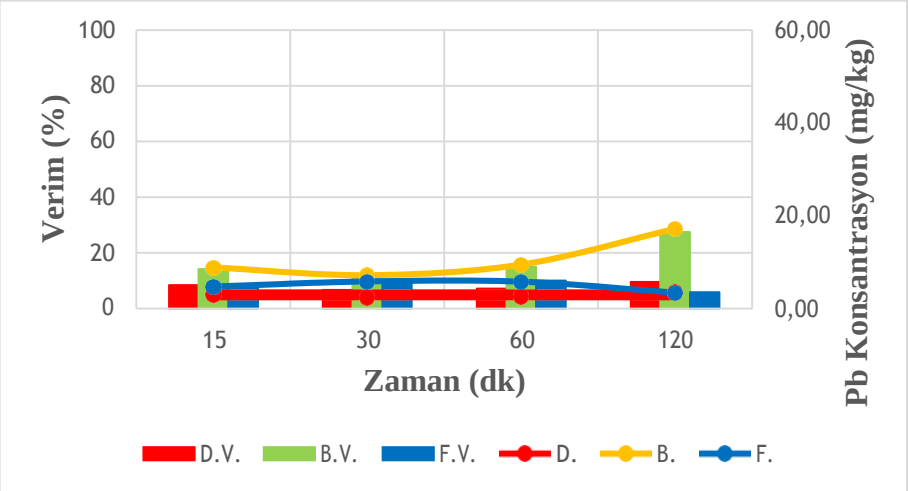
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 18,06, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 26,75 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 19,03 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.11'de ve Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.11. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

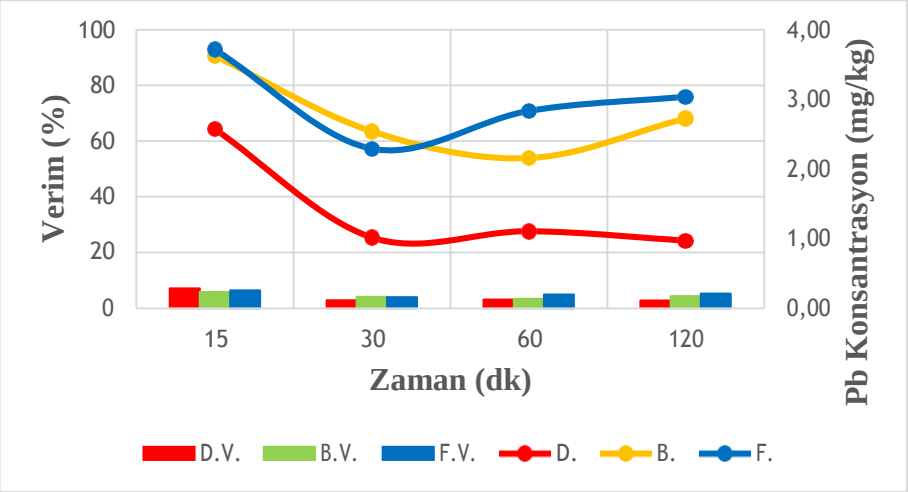


Şekil 4.12. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

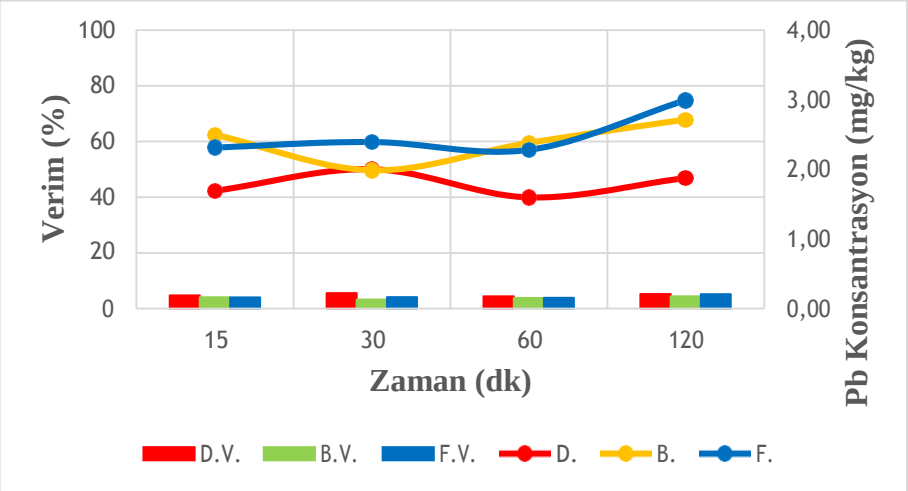
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 34,23, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 30. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 83,19 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 65,31 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.13'te ve Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.13. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

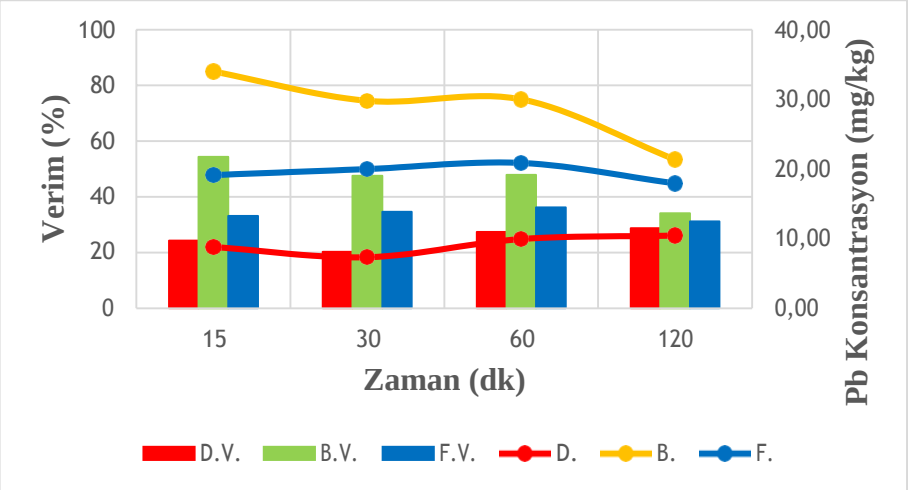


Şekil 4.14. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

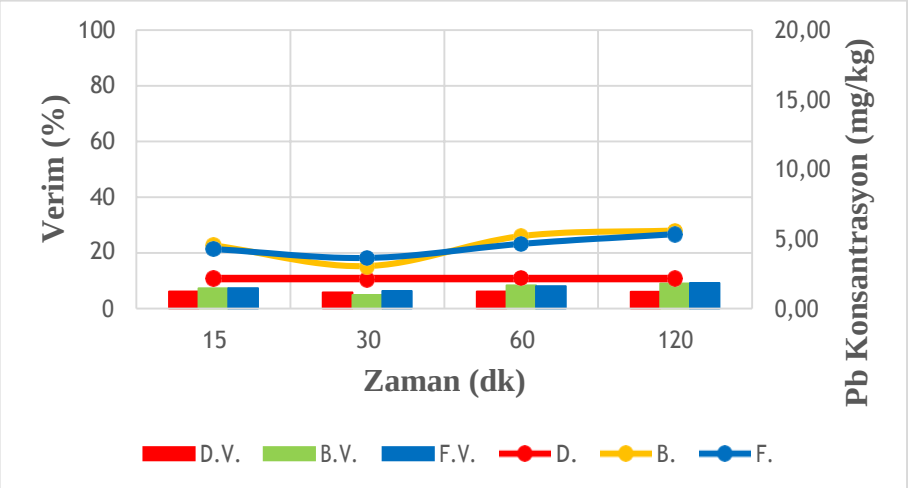
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 7,08, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 5,79 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 6,44 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.15'te ve Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

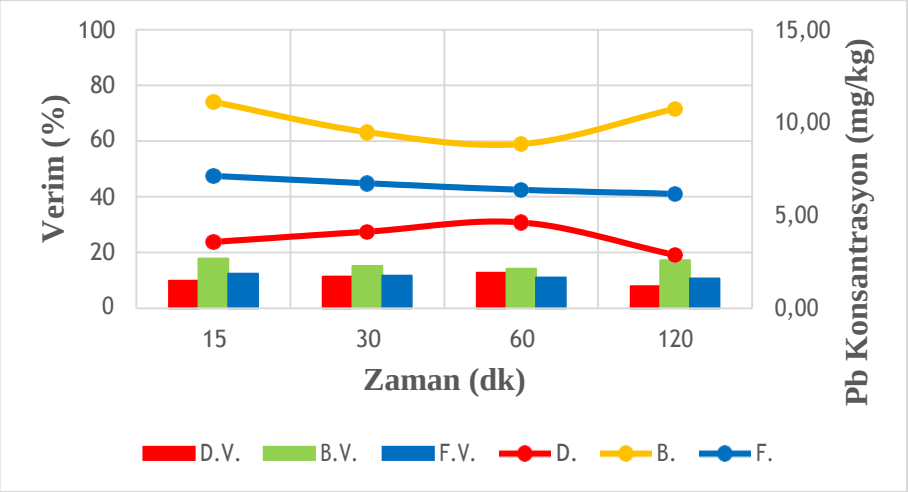


Şekil 4.16. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

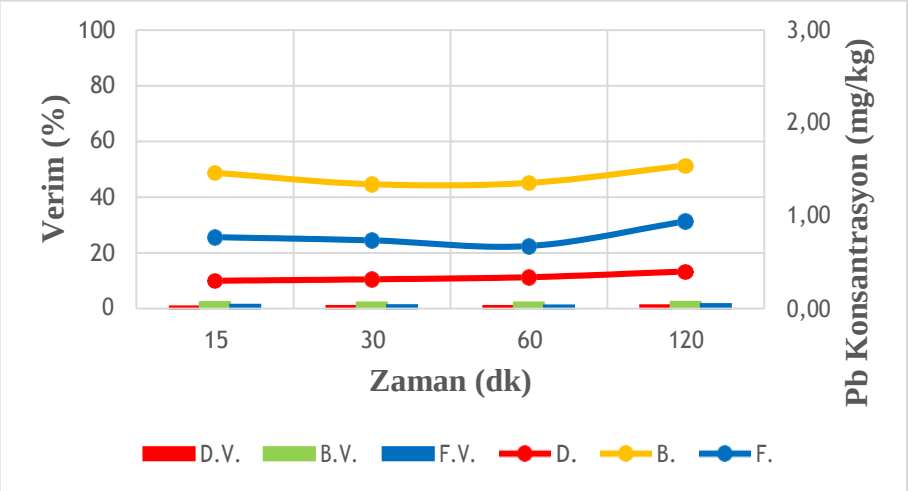
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 28,68, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 54,35 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 36,12 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.17'de ve Şekil 4.18'de verilmiştir.



Şekil 4.17. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

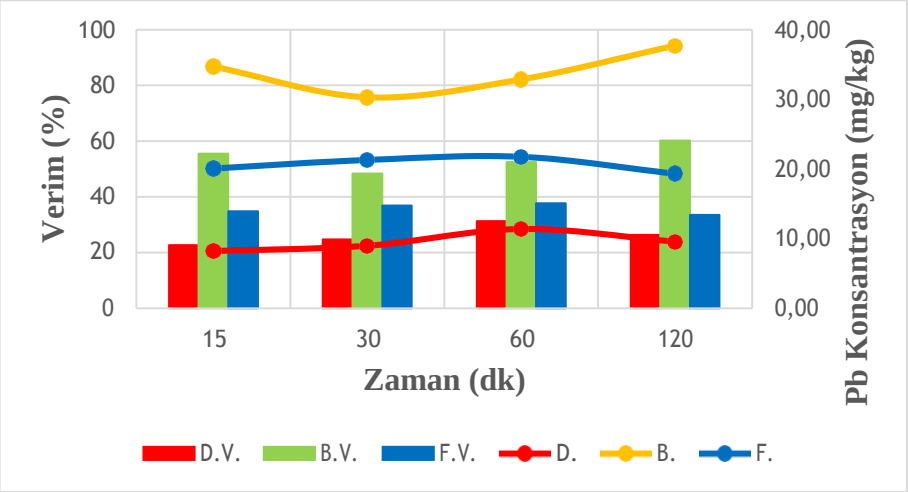


Şekil 4.18. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

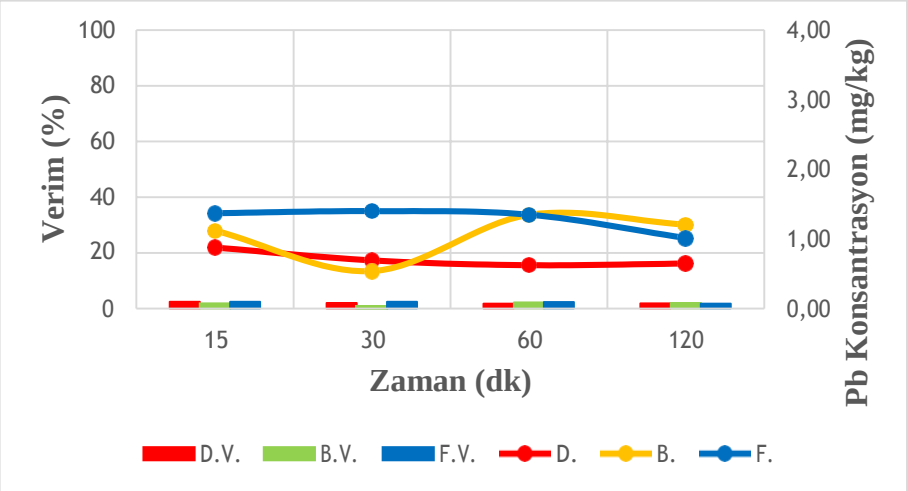
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 12,72, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 17,15 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 12,33 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.19'da ve Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.19. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

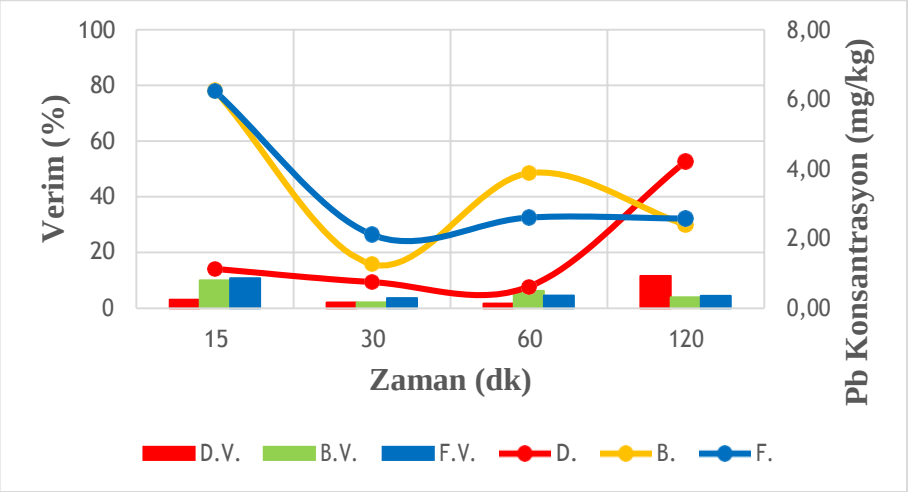


Şekil 4.20. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

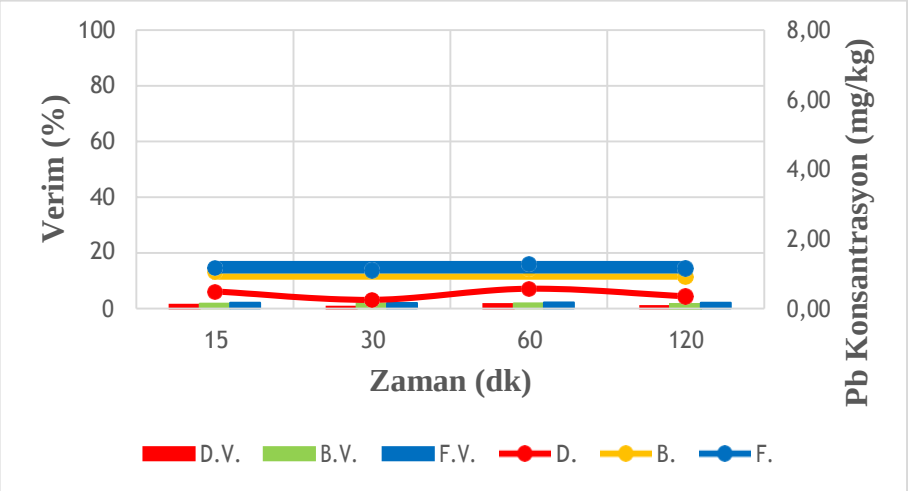
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 31,27, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 60,26 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 37,65 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.21'de ve Şekil 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.21. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

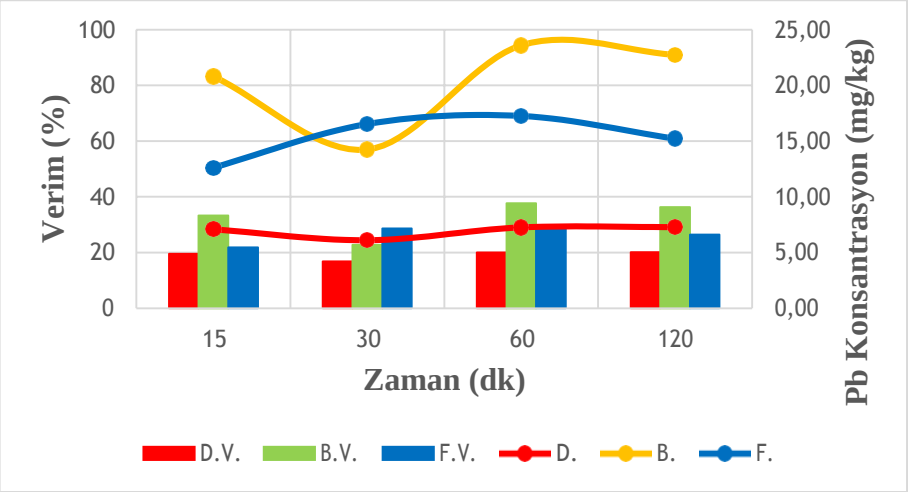


Şekil 4.22. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

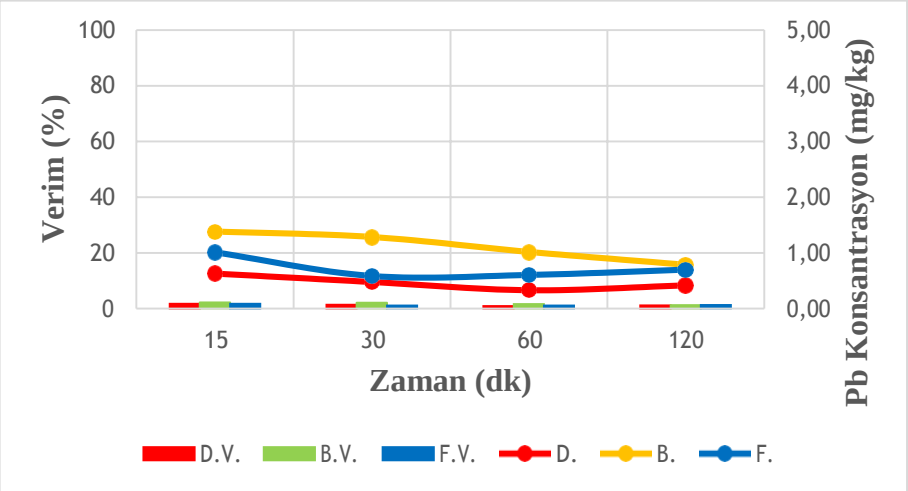
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 11,60, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 9,99 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 10,81 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Pb ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.23'te ve Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.23. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.



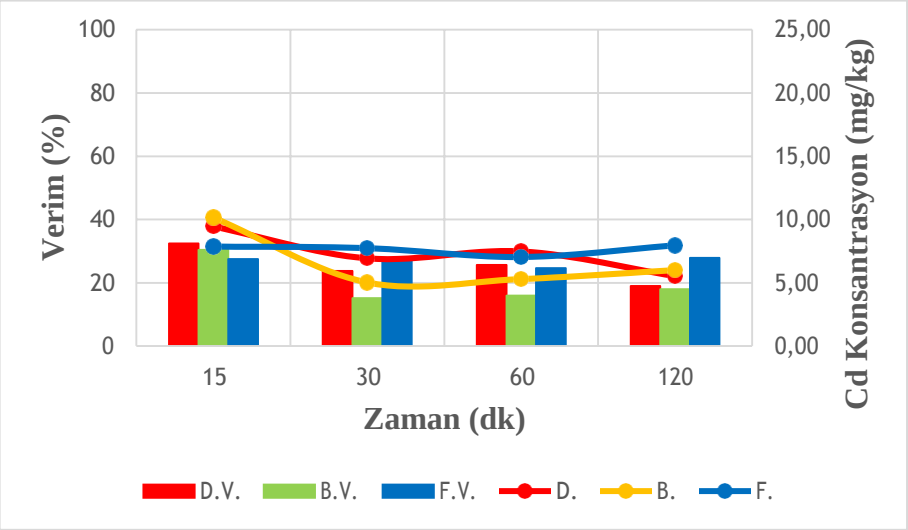
Şekil 4.24. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Pb ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Pb ağır metali için;

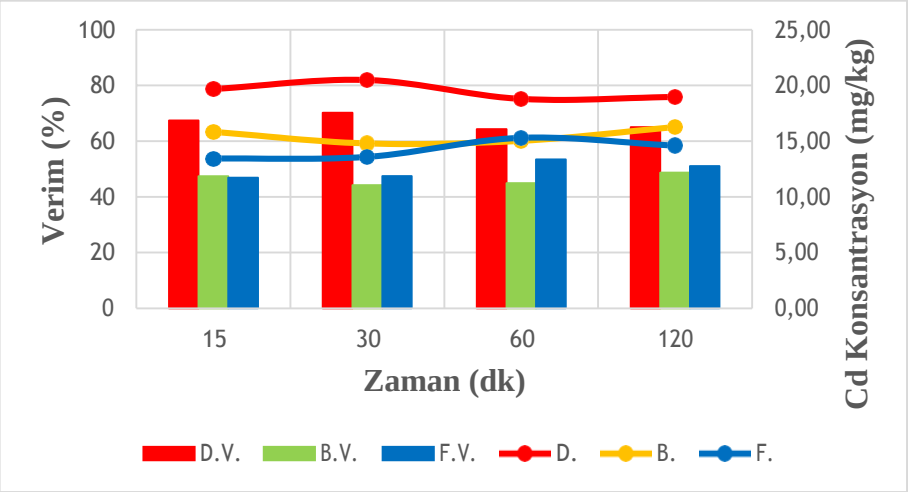
Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 20,06, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 37,71 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 29,90 elde edilmiştir.

Her bir toprak örneği ve yıkama çözeltileri için yapılan çalışmaların Pb ağır metali üzerindeki verim ve konsantrasyon değerlerinin zamanla değişim grafikleri verildikten sonra burada da Cd ağır metali için yapılan çalışmalar sonucu oluşturulan grafikler aşağıda gösterilmektedir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.25'te ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

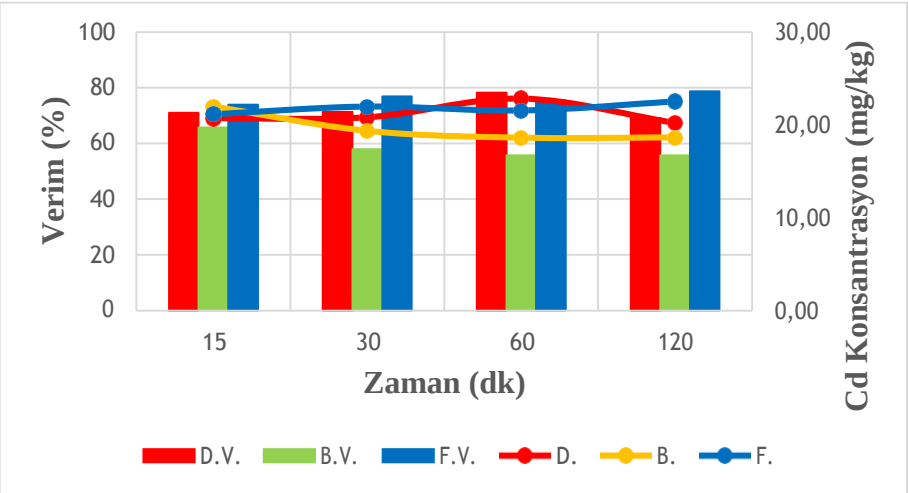


Şekil 4.26. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

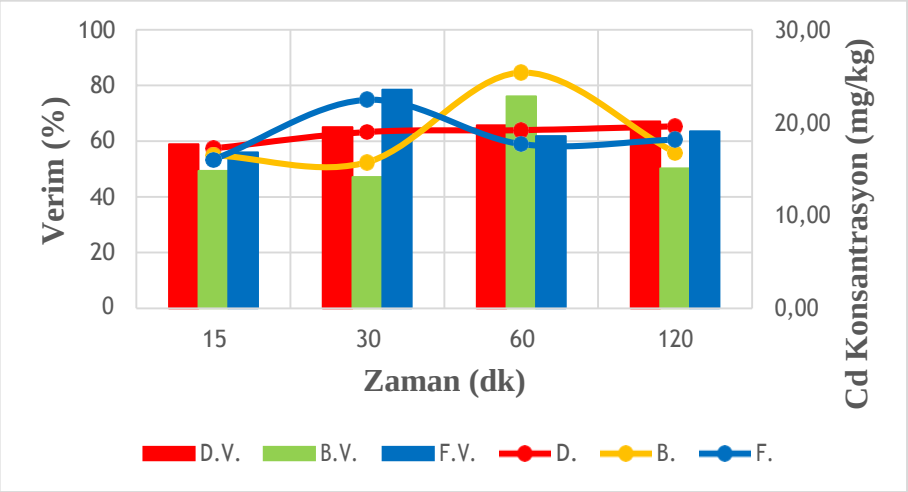
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 30. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 70,27, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %48,79 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 53,51 elde edilmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.27'de ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

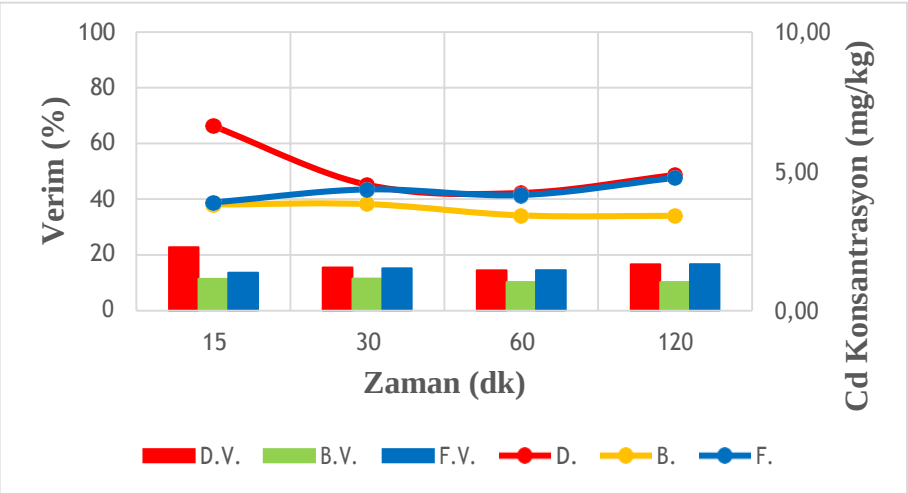


Şekil 4.28. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

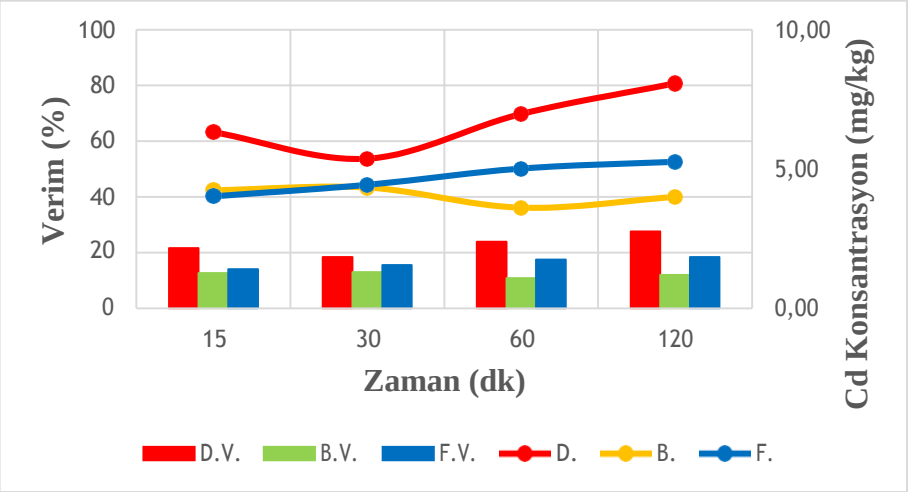
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 78,34, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 60. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %76,08 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 78,76 elde edilmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.29'da ve Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.29. 0,1 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

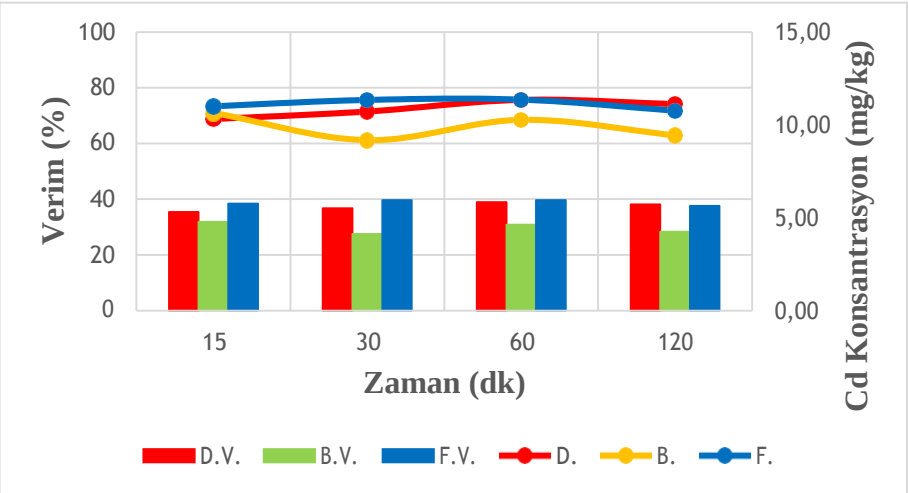


Şekil 4.30. 0,1 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

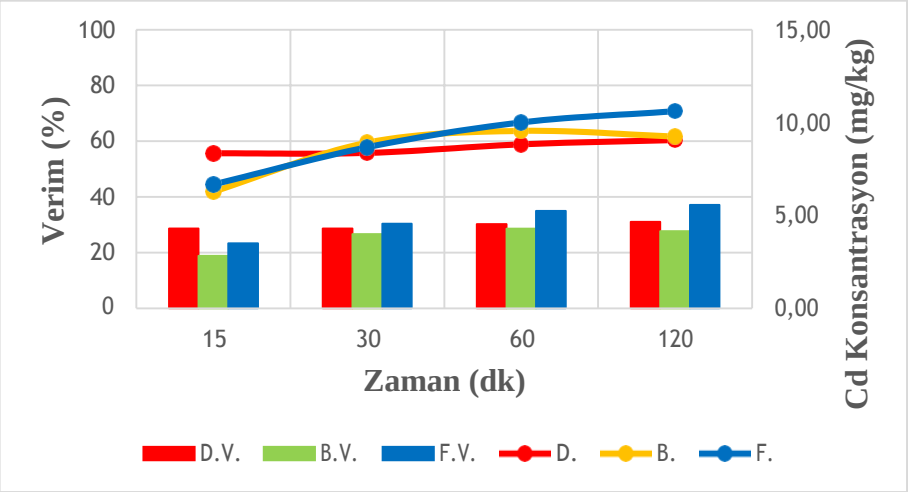
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 27,68, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 30. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %13,01 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 18,38 elde edilmiştir.

0,1 M EDTA ve 0,1 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.31'de ve Şekil 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.31. 0,1 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

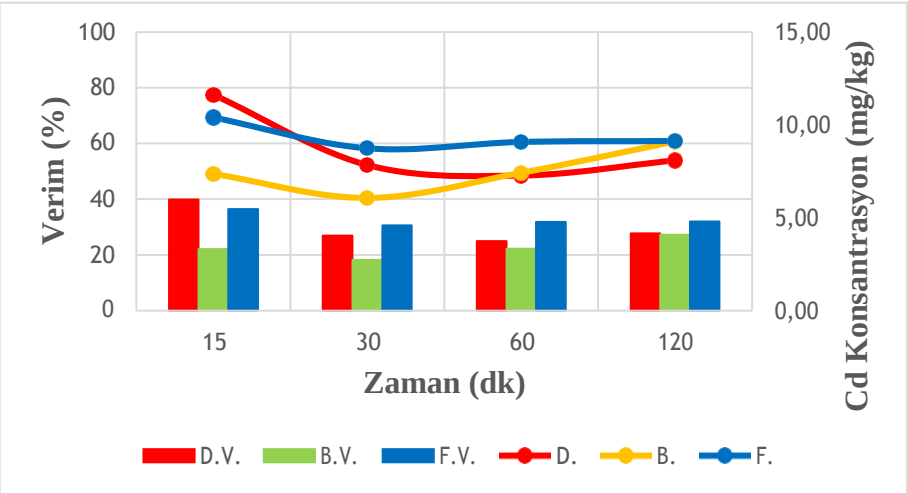


Şekil 4.32. 0,1 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

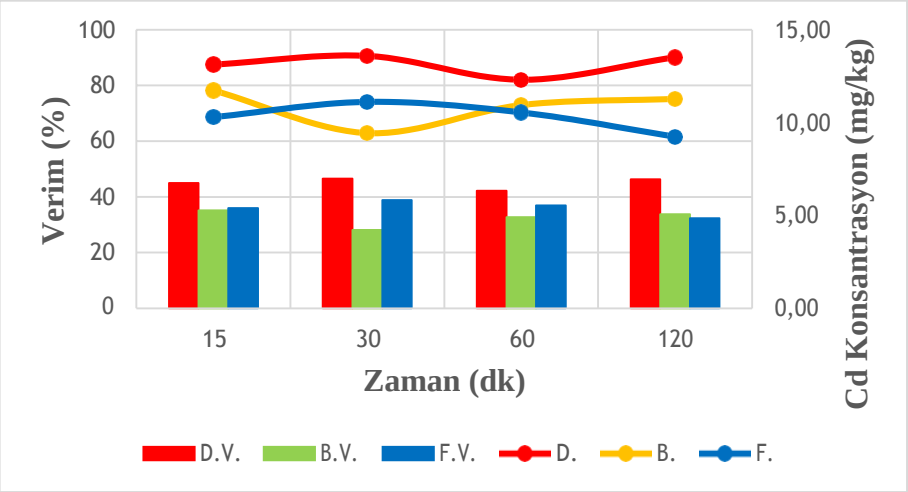
0,1 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 38,93, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 31,87 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 39,69 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.33'te ve Şekil 4.34'te verilmiştir.



Şekil 4.33. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

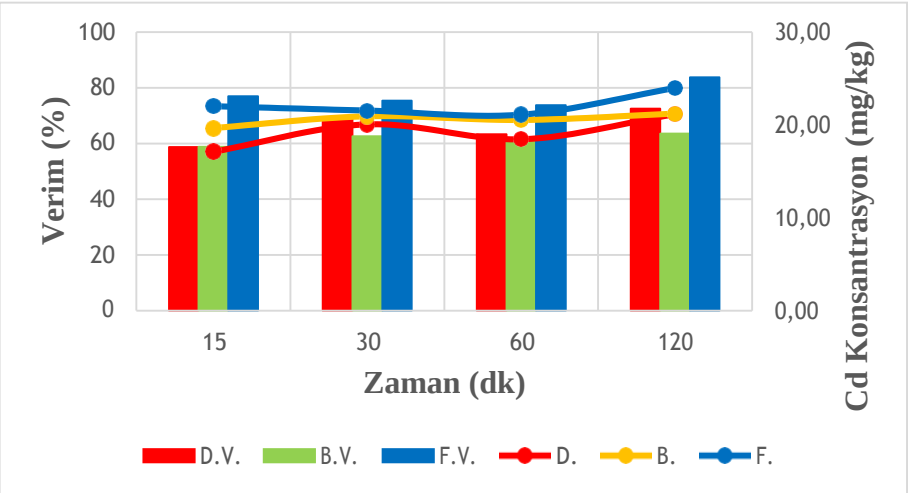


Şekil 4.34. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

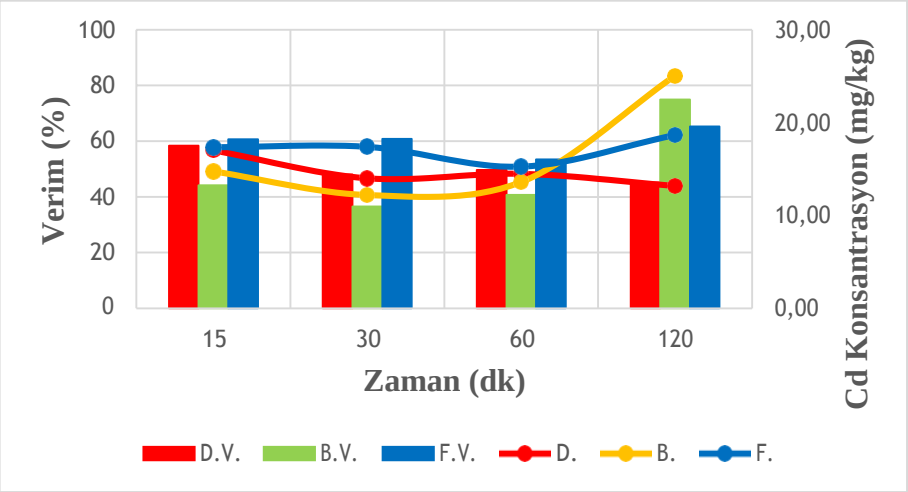
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 30. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 46,59, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %35,17 ve fasulye toprağında ise 30. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 38,88 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.35'te ve Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.35. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

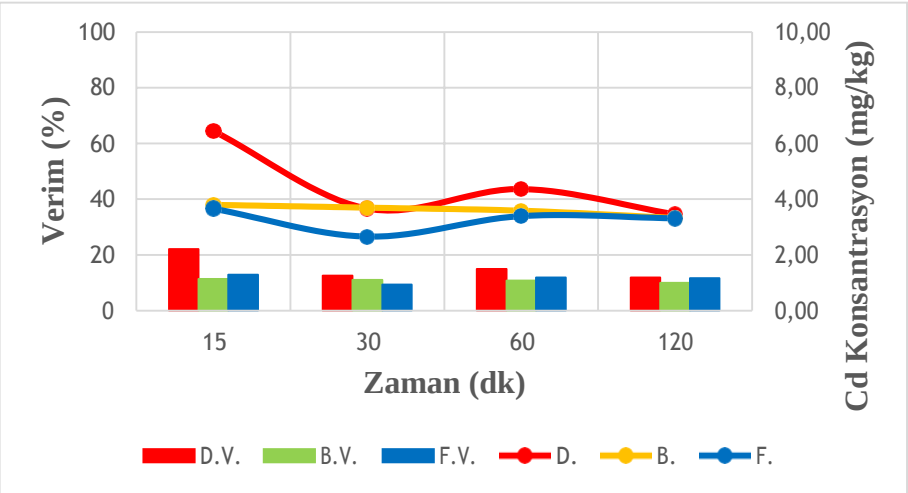


Şekil 4.36. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

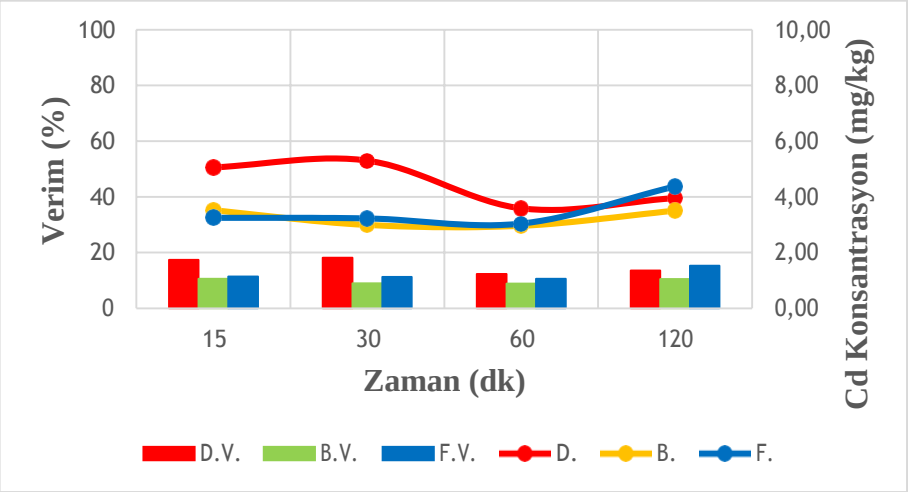
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 72,50, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde %75,03 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 83,85 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.37'de ve Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37. 0,05 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

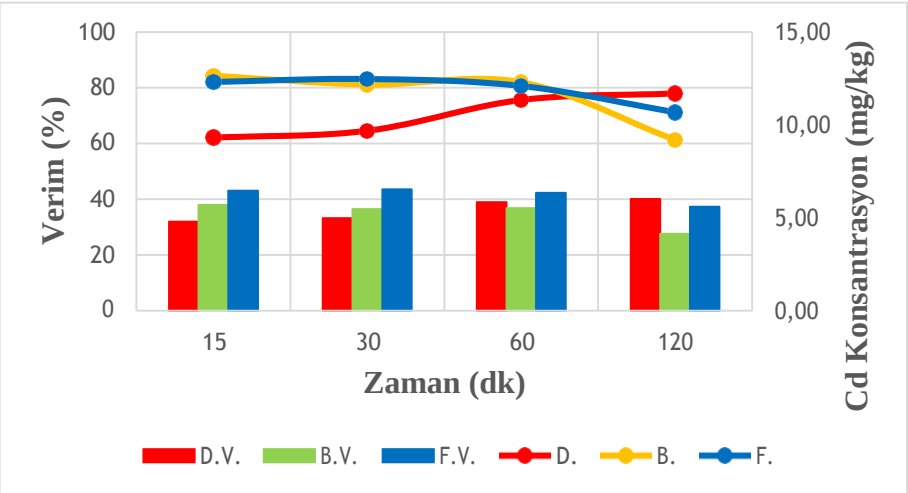


Şekil 4.38. 0,05 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

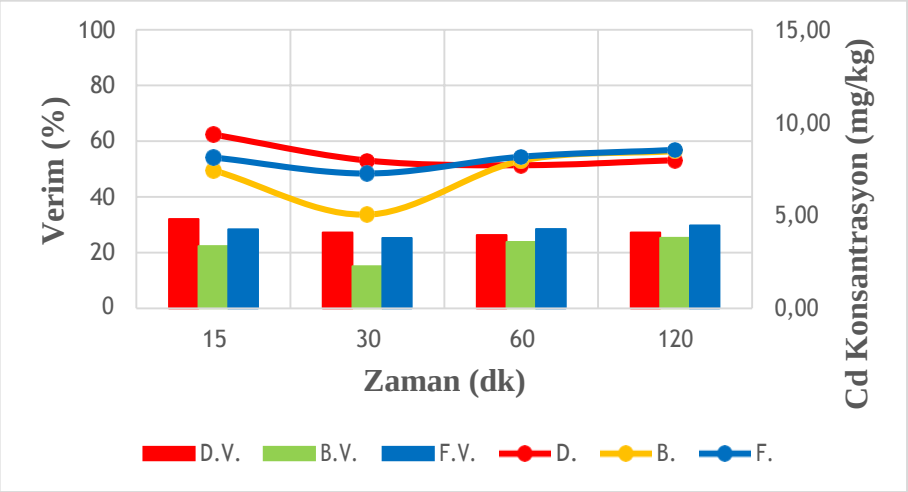
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 22,12, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 11,38 ve fasulye toprağında ise 120. dakikada HCl yıkama çözeltisinde % 15,29 elde edilmiştir.

0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.39'da ve Şekil 4.40'ta verilmiştir.



Şekil 4.39. 0,05 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

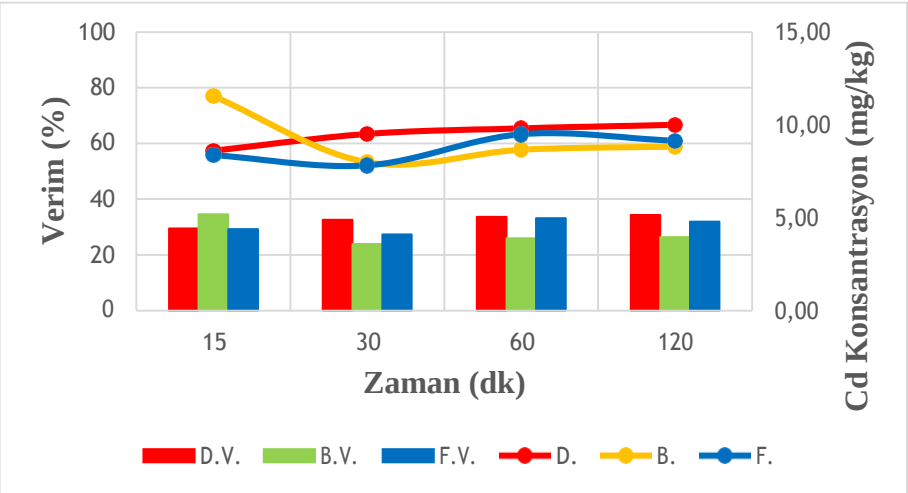


Şekil 4.40. 0,05 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

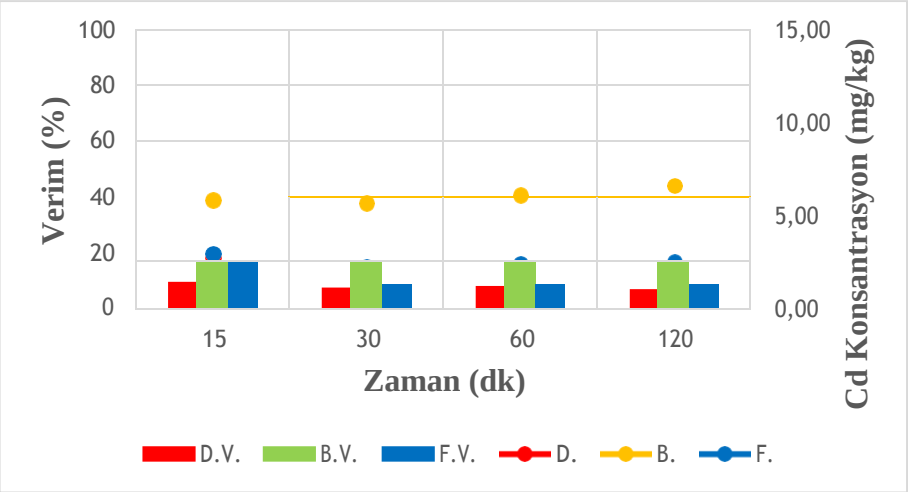
0,05 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 40,11, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 37,87 ve fasulye toprağında ise 30. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 43,62 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.41'de ve Şekil 4.42'de verilmiştir.



Şekil 4.41. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

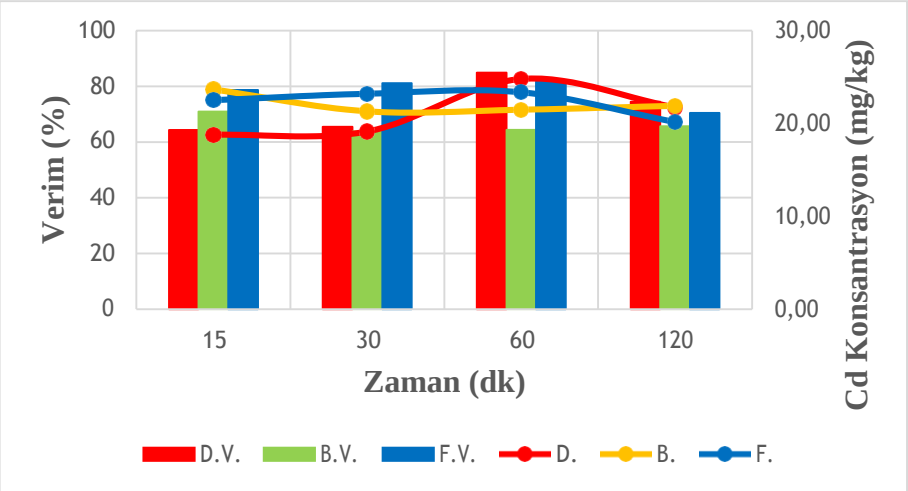


Şekil 4.42. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

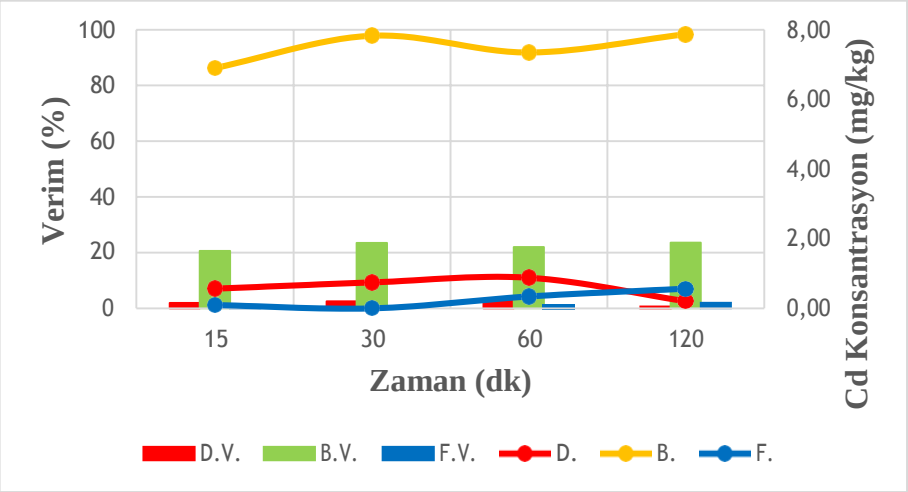
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 34,32, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 34,63 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 33,19 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/10 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.43'te ve Şekil 4.44'te verilmiştir.



Şekil 4.43. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

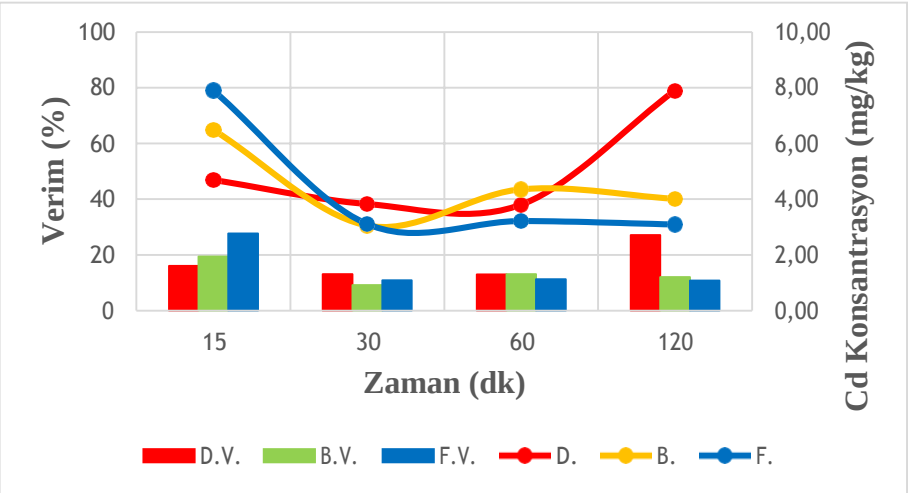


Şekil 4.44. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

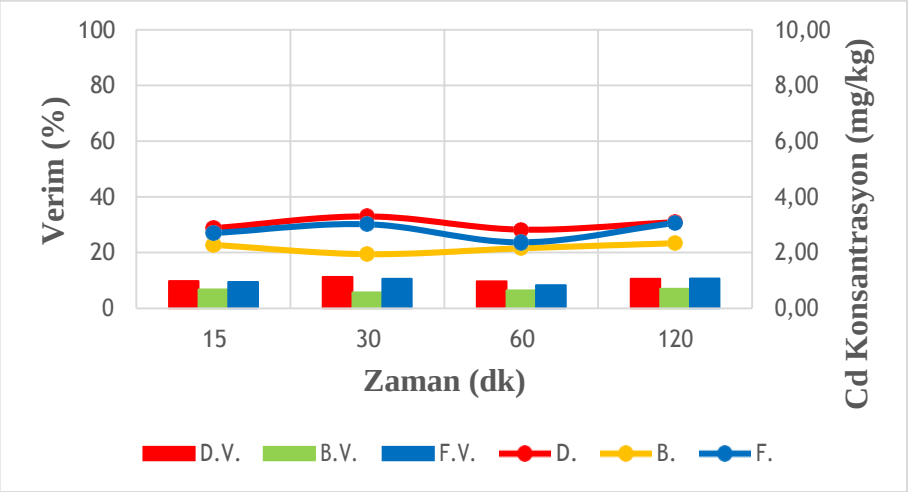
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/10 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 84,95, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 70,88 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 81,68 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 100 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.45'te ve Şekil 4.46'da verilmiştir.



Şekil 4.45. 0,01 M EDTA için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

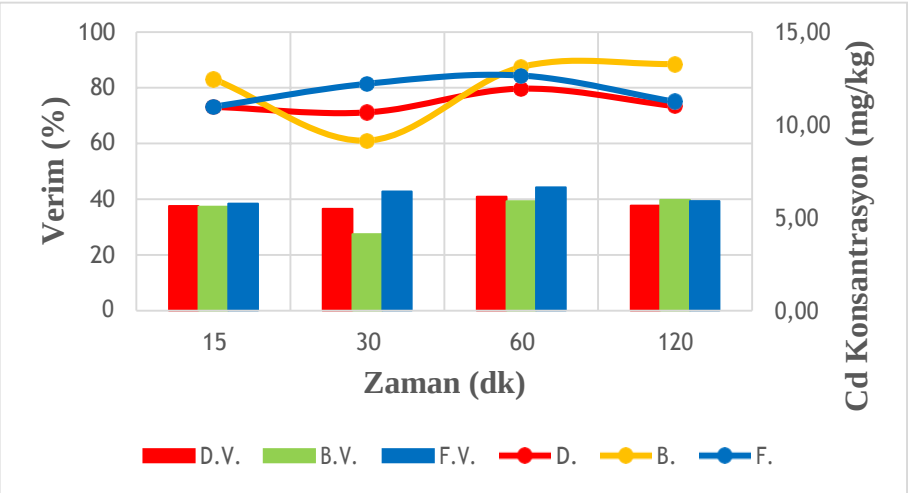


Şekil 4.46. 0,01 M HCl için 100 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

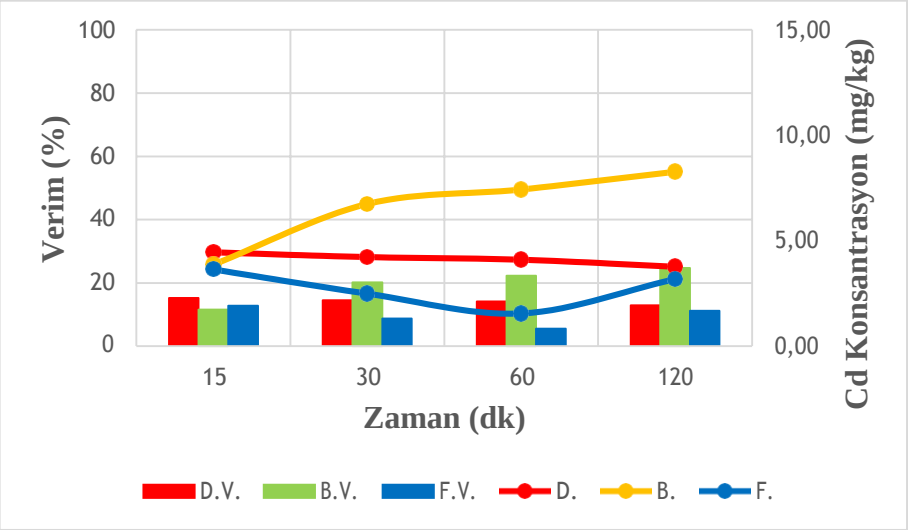
0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 100 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 27,07, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 19,45 ve fasulye toprağında ise 15. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 27,65 elde edilmiştir.

0,01 M EDTA ve 0,01 M HCl yıkama çözeltisinin 200 rpm hızda ve katı/sıvı oranının 1/20 olma durumunda, Cd ağır metal giderim verimi ve konsantrasyonun zamanla değişim grafiği Şekil 4.47'de ve Şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.47. 0,01 M EDTA için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.



Şekil 4.48. 0,01 M HCl için 200 rpm'de zamanla Cd ağır metali verim ve konsantrasyon değişimi.

0,01 M EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinde, 200 rpm hızda ve 1/20 katı/sıvı oranında yapılan yıkama işlemi sonunda Cd ağır metali için;

Domates toprağında en iyi verim 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 40,95, buğday toprağında elde edilen en iyi verim 120. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 39,76 ve fasulye toprağında ise 60. dakikada EDTA yıkama çözeltisinde % 44,25 elde edilmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Pb ve Cd ağır metali ile kirlenmiş domates, buğday ve fasulye yetiştirilen tarımsal toprak örneklerinde EDTA ve HCl yıkama çözeltilerinin 0,1 M, 0,05 M ve 0,01 M olmak üzere üç farklı molaritede toprak yıkama işlemi yapıldı. Ayrıca katı/sıvı oranlarının ve karıştırma hızlarının farklı olma durumlarının zamanla değişimi gözlemlendi.

Yapılan deneyler sonucunda üç ayrı tarım arazisinden alınan örneklerin EDTA ve HCl çözeltileri aracılığı ile yapılan toprak yıkama yönteminden sonra elde edilen en iyi verimler Pb ağır metali için; domates toprağında 0,1 M EDTA 200 rpm 1/10 serisinde 60. dakikada % 48,42 verim elde edildi. Buğday toprağında; 0,05 M EDTA 200 rpm 1/10 serisinde 30. dakikada % 83,19 ve fasulye toprağında; 0,1 M EDTA 200 rpm 1/10 serisinde 120. dakikada % 68,43 verim elde edilmiştir.

Cd ağır metali için ise; domates toprağında; 0,01 M EDTA 200 rpm 1/10 serisinde 60. dakikada % 84,95 verim elde edildi. Buğday toprağında; 0,1 M HCl 200 rpm 1/10 serisinde 60. dakikada % 76,09 ve fasulye toprağında ise 0,05 M EDTA 200 rpm 1/10 serisinde 120. dakikada % 83,85 verim elde edilmiştir.

Sonuç olarak yapılan tüm bu işlemler sonunda Pb ağır metali için; buğday yetiştirilen toprakta 0,05 M EDTA yıkama çözeltisinde % 83,19 verim elde edilmiştir. Cd ağır metali için; domates yetiştirilen toprakta 0,01 M EDTA yıkama çözeltisinde % 84,95 verim elde edilmiştir. Ayrıca Cd ağır metali için; fasulye yetiştirilen toprakta da 0,05M EDTA yıkama çözeltisinde % 83,85 verim elde edilmiştir. Buna göre yapılan toprak yıkama işlemleri sonunda en iyi verim elde edilen yıkama çözeltisi 0,05 M EDTA çözeltisi olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca elde edilen verim değişimlerinde göze çarpan en önemli faktör karıştırma hızı farkı olmuştur. 100 rpm hızda elde edilen giderim verimi ile 200 rpm hızda yapılan yıkama işlemi sonucunda elde edilen giderim verimi farkı gözle görülür derecede farklılık göstermiştir. Kısacası 200 rpm hızda yapılan yıkama işlemi sonucunda elde edilen giderim oranı çok daha fazla olmuş ve yapılan bu çalışmada istenilen düzeyde verim elde edilmesine katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Türkoğlu, B., 2006. Toprak kirlenmesi ve kirlenmiş toprakların ıslahı, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

2. Akikol, İ., 2005. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

3. Yeniyol, M. ve Öztunalı, Ö., 1985. Sepiyolitin mineralojisi ve oluşumu, II. Ulusal Kil Sempozyumu, Hacettepe Üniversitesi, 171–186, Ankara.

4. Sarıkaya, Y., 1991. Killerin fizikokimyasal incelenmesi, Mahmut Sayın Kil Mineralleri Sempozyumu, Çukurova Üniversitesi, 178–188, Adana.

5. Magner, M., 1996. Power Plant Rules Sought Due to Mercury in Fish. The Sunday Star Ledger. February 25, 44.

6. Talero, G. ve Masters, S., 1996. The Key to Confined Spaces, Operations Forum, February, 7-11.

7. Freeze, R.A. ve Cherry, J.A., 1997. Groundwater Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A.

8. Demir, B., 2007. Kahramanmaraş ilinden toplanan toprak örneklerinden organik solvent tolere edebilen mikroorganizmaların izolasyonu ve tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

9. Başcı, N., 2009. Cr(VI) İyonunun süs bitkileri kullanılarak topraktan gideriminin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

10. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği (TKKY), 2005. Çevre ve Orman Bakanlığı, 31.05.2005 Tarih ve 25831 Sayılı Resmi Gazete.

11. Yıldız, D. ve Özbay, Ö., 2009. Su ve Toprak, 2. Basım, USİAD (Ulusal Sanayici ve İşadamları Derneği), Dünya Yayıncılık A.Ş., İstanbul.

12. Özbek, Z., 2010. Topraktaki ağır metaller için sınır değerlerin uygulanabilirliğinin araştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü.

13. Tarradellas, J., Bitten, G. ve Rossel, D., 1997. Soil Ecotuxicology, Lewis publishers.

14. Mirsal, I.A., 2004. Soil pollution, Origin, Monitoring and Remediation, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin.

15. Liu, D. ve Chawla, V.K., 1986. Ploychorihated Biphenols (PCB) in savage sludges, In Trace Substances in Environmental Health, Hemphill D.D. (e.d.). Columbia, Mo, University of Missouri Press, 247-250.

16. Taradellas, Josef ve Gabriel Brecon, 1997. Chemical pollutants in soils, In Taradellas, J., Bitton, G. ve Rossel, D. (Eds.), Soil Ecotoxicology.

17. Bridges, E. M., 1991. Waste Materials in urban soils, In P. Bullock ve P.J. Gregory (ads.) soils in the urban environment, Blackwell, Oxford, 28-46.

18. UNIDO, 2014. Survey of Soil Remediation Technology.

19. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Phytoremediation, EPA 542-F-12-016.

20. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Bioremediation, EPA 542-F-12-003.

21. Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes II, 228-242, CRC Press.

22. USEPA, 1991. Engineering bulletin, Soil washing treatment, EPA/540/2-90/017, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C.

23. Wood, A. L., Bouchard, D. C., Brusseau, M. L. ve Rao, S. C., 1990. Cosolvent effect on sorption and mobility of organic contaminants in soils, Chemosphere, 21, 4, 5, 575-587.

24. Chu, W., ve Chan, K. H., 2003. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics, Sci. Total Environ., 307, 1-3, 83-92.

25. Gao, Y., He, J., Ling, W., Hu, H. ve Liu, F., 2003. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils, Environment International, 29, 5, 613-618.

26. Zvinowanda, C.M., Okonkwo, J.O., Shabalala, P.N. ve Agyei N.M., 2009. A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments International. Journal of Environment Science Technology, 6, 3, 425-434.

27. Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. ve McGrath, S. P., 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, Environmental Pollution, 113, 111-120.

28. Doğan, B.S., 2012. İki farklı yıkama çözeltisi (EDTA ve HCl) ile ağır metal giderimi sonucu toprak yapısındaki değişimlerin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

29. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Solidification Stabilisation, EPA 542-F-12-019.

30. Loretta Li, Remediation Treatment Technologies, reference guide for developing countries facing persistent organic pollutants, University of British Columbia.

31. UNEP Secretariat of the Basel Convention, 2002. Destruction and decontamination technologies for PCBs and other POPs wastes under the basel convention, ISSN, 1020-8364.

32. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Capping, EPA 542-F-12-004.

33. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Fracturing for Site Cleanup, EPA 542-F-12-008.

34. USEPA, 2012. A Citizen's Guide to Thermal Desorption, EPA 542-F-12-020.

35. Hong, J. ve Pintaura, P.N., 1996. Selective removal of heavy metals from contaminated kaolin by chelators, Water, Air, and Soil Pollution, 87, 73-91.

36. Steele, M.C. ve J. Pichtel, 1998. Ex-situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants, Journal of Environmental Engineering, 124, 639-645.

37. Peters, R. W., 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, Journal of Hazardous Materials, 66, 151-210.

38. Reed, B.E., Carriere, P.C. ve Moore, R., 1996. Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and $CaCl_2$, Journal of Environmental Engineering, 122, 1, 48-50.

39. Kedziorek, M.A.M. ve Bourg, A.C.M., 2000. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, Journal of Contaminant Hydrology, 40, 381-392.

40. Wuana, R. A., Okieimen, F. E. ve Imborvungu, J. A., 2010. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids‖ International. Journal of Environment Science Technology, 7, 3, 485-496.

41. Peters, R.W. ve Shem, L., 1992. Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil, environmental remediation. Removing organic and metal ıon pollutants, ACS Sympos. Series No. 509, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 70–84.

42. Andrade, M.D., Prasher, S.O. ve Hendershot, W.H., 2007. Optimizing the molarity of a EDTA washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils, Environmental Pollution, 147, 781-790.

43. Cline, S.R. ve Reed, B.R., 1995. Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques, J. Environment Eng. Cultured Fungi and Key to Species, CRC Press, 121, 10, 700-705.

44. URL-1 <https://docplayer.biz.tr/4191326-Dogal-bentonitin-karakterizasyonu-ve-kursun-ii-iyonlarini-adsorpsiyon-yetenegi.html>, Erişim Tarihi: 29.11.2018.

45. URL-2 <https://umutyucel.wordpress.com/>, Erişim Tarihi: 27.11.2018.

46. URL-3 <http://researchgate.net/publication/307840987_Metallerle_Kirlenmiş_Toprakların_Temizlenmesinde_Uygulanan_Teknolojiler>, Erişim Tarihi: 25.11.2018.

47. URL-4 <http://webdosya.csb.gov.tr/db/cygm/icerikler/k-rlenm-s-saha-tem-zleme-iy-lest-rme-20180201151418.pdf>, Erişim Tarihi: 26.11.2018.

48. URL-5 <https://frtr.gov/matrix2/top_page.html> Erişim Tarihi: 23.02.2016.

49. URL-6 <http://apbs.mersin.edu.tr/files/nkoleli/Supervised_Doctorate_Theses_001.pdf>, Erişim Tarihi: 09.06.2019.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı **:** Merve ESEN

Adres **:** Kileci Mahallesi Mustafa Şarlak Caddesi 2.Blok Apartmanı Bina No:44 Daire No:1 Akşehir/KONYA

E-posta adresi **:** mmrv_sn@hotmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ (Kurum ve Yıl)

Lisans **:** Aksaray Üniversitesi, 2009-2014

Yüksek Lisans **:** Aksaray Üniversitesi, 2014-2019