

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL KÖKENLİ MADDENİN TOPRAK TEMİZLENMESİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Okan KARATAŞ**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**AĞUSTOS 2017**



**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİTKİSEL KÖKENLİ MADDENİN TOPRAK TEMİZLENMESİNDE  
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Okan KARATAŞ  
162082117**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN**

**AĞUSTOS 2017**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 162082117 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Okan KARATAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BİTKİSEL KÖKENLİ MADDENİN TOPRAK TEMİZLENMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**     **Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN**     .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**     **Doç. Dr. Orhan Taner CAN**     .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Sıddık CİNDORUK**     .....  
Uludağ Üniversitesi

**Savunma Tarihi :**    21 Ağustos 2017

**FBE Müdürü :**     **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**     .....  
Bursa Teknik Üniversitesi     ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Okan KARATAŞ

İmzası :

X X X X X X



*Değerli Aileme,*

## **ÖNSÖZ**

Tez çalışmam esnasında, değerli zamanını ayırarak çalışmamı yönlendiren ve tecrübelerini esirgemeyen tez danışmanım Doç. Dr. Mehmet İŞLEYEN'e, yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Arş. Gör. Hatice Kübra AKDOĞAN'a ve desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ağustos 2017

Okan KARATAŞ



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
KISALTMALAR .....	viii
SEMBOLLER .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
<b>1. GİRİŞ...</b>	<b>14</b>
<b>2. TOPRAK KİRLİLİĞİ.....</b>	<b>16</b>
2.1 Toprak Kirliliği Tanımı .....	16
2.2 Toprak Kirleticileri ve Kaynakları .....	17
2.2.1 Organik kirleticiler .....	17
2.2.1.1 Pestisitler .....	18
2.2.1.2 Pestisitlerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması.....	21
2.2.2 İnorganik kirleticiler .....	23
2.2.2.1 Ağır metaller .....	23
2.3 Toprak Kirliliği Kontrol Teknikleri .....	26
2.3.1 İzolasyon/immobilizasyon teknikleri .....	26
2.3.2 Mekanik teknikler .....	28
2.3.3 Metalurjik teknikler.....	28
2.3.4 Elektrokinetik teknikler.....	28
2.3.5 Biyolojik-kimyasal teknikler.....	29
2.3.6 Fitoremediasyon teknikleri .....	30
2.3.7 Toprağı su/sıvı ile yerinde temizleme teknikleri.....	31
2.3.8 Toprak yıkama teknikleri .....	31
<b>3. MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>34</b>
3.1 Toprağın Nem İçeriğinin Belirlenmesi .....	35
3.2 Toprak Numunelerinin Alınması ve Saklanması .....	35
3.3 Bitkisel Kökenli Maddenin Elde Edilmesi ve Saklanması.....	35
3.4 Toprak ve Madde Eklenmesinin Sıvı Fazın pH'ına Etkisi .....	36
3.4.1 Eklenen toprak miktarının sıvı fazın pH'ına etkisi .....	36
3.4.2 Maddenin sıvı fazın pH'ına etkisi .....	37
3.5 Sıvı Fazdaki ve Topraktaki DDE İçeriğinin Ölçülmesi .....	37
3.6 Optimum Madde Miktarının Belirlenmesi .....	39
3.7 Kinetik Deneyleri .....	40
3.7.1 Uzun süreli kinetik deneyleri .....	41
3.7.2 Kısa süreli kinetik deneyleri .....	41
3.7.3 Yüksek hacimli kinetik deneyleri .....	42
3.8 Leachate Deneyleri.....	43
3.8.1 Uzun süreli leachate deneyleri .....	43



3.8.2 Kısa süreli leachate deneyleri .....	45
3.9 GC Analizleri .....	45
3.10 Numunelerdeki Ağır Metal İçeriği .....	46
3.11 ICP/MS Analizi .....	48
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>50</b>
4.1 Toprağın Nem İçeriği .....	50
4.2 Topraktaki <i>p,p'</i> -DDE Miktarı .....	50
4.3 pH Deneyleri .....	51
4.4 Batch Deneyleri .....	55
4.5 Toz veya Kabuk BKM'nin <i>p,p'</i> DDE ile Kirenmiş Topraklarda Kullanımı....	58
4.6 Maddenin Toprak Üzerindeki Giderim Kinetiğinin İncelenmesi .....	60
4.6.1 Uzun süreli kinetik deneyleri .....	60
4.6.2 Kısa süreli kinetik deneyleri .....	62
4.6.3 Yüksek hacimli kinetik deneyleri .....	63
4.7 Leachate Deneyleri .....	64
4.8 Ağır Metal İçerikleri ve BKM'nin Etkisi .....	65
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>72</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>80</b>

## KISALTMALAR

<b>As</b>	:Arsenik
<b>BHC</b>	:Benzen Hekza Klorür
<b>Ca</b>	:Kalsiyum
<b>Cd</b>	:Kadmiyum
<b>cm</b>	:Santimetre
<b>Co</b>	:Kobalt
<b>Cr</b>	:Krom
<b>Cu</b>	:Bakır
<b>DDT</b>	:Dichloro-diphenyl-trichloroethane
<b>DDE</b>	:Dichloro-diphenyl-dichloroethylene
<b>DDD</b>	:Dichloro-diphenyl-dichloroethane
<b>EDTA</b>	:Etilendiamin tetraasetik asit
<b>EPA</b>	:Environmental Protection Agency(USA)
<b>Fe</b>	:Demir
<b>GC-ECD</b>	:Gas Chromotography- Electron Capture Dedector
<b>Hg</b>	:Civa
<b>ICP-MS</b>	:Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer
<b>kg</b>	:Kilogram
<b>KOK:</b>	:Kalıcı Organik Kirletici
<b>L</b>	:Litre
<b>mg</b>	:Miligram
<b>mL</b>	:Mililitre
<b>mM</b>	:Milimolar
<b>Mn</b>	:Mangan
<b>Ni</b>	:Nikel
<b>Pb</b>	:Kurşun
<b>PCB</b>	:Poli Klorlu Bifeniller
<b>PBT</b>	:Dayanıklı biyobirikim ve toksik kimyasallar
<b>PCN</b>	:Poli Klorlu Naftalinler
<b>ppb</b>	:Milyarda bir parça
<b>ppm</b>	:Milyonda bir parça
<b>Rb</b>	:Rubidyum
<b>Sb</b>	:Antimon
<b>Se</b>	:Selenyum
<b>Sn</b>	:Kalay
<b>WHO</b>	:World Health Organization
<b>Zn</b>	:Çinko

## SEMBOLLER

<b><math>\mu\text{L}</math></b>	: Mikrolitre
<b><math>\alpha\text{-BHC}</math></b>	: Benzen Hekza Klorür
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b><math>\text{HNO}_3</math></b>	: Nitrik Asit
<b>MeOH</b>	: Metanol
<b><math>\text{Na}_2\text{EDTA}</math></b>	: Etilen Diamin Tetra Asetik Asitin Sodyum Tuzu
<b><math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math></b>	: Sodyum sülfat
<b>ng/g</b>	: Nanogram/gram

## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Endüstrilerden kaynaklanan metal türleri .....	24
Çizelge 3.1 : pH ölçümleri için numune tartımları .....	36
Çizelge 3.2 : Maddenin pH ölçümleri için ağırlıklar .....	37
Çizelge 3.3 : Toz-kabuk maddelerin ve toprakların tartımları .....	39
Çizelge 3.4 : Ekstraksiyon günleri ve toprak-madde miktarları .....	41
Çizelge 3.5 : Kısa süreli kinetik deneyleri madde miktarları .....	42
Çizelge 3.6 : Uzun süreli leachate deneyleri madde miktarları .....	44
Çizelge 3.7 : Kısa süreli leachate deneyleri madde miktarları .....	45
Çizelge 3.8 : Ağır metal tayini için tartılan ağırlıklar .....	47
Çizelge 4.1 : Toprağın nem içeriğinin belirlenmesi .....	50
Çizelge 4.2 : BKM'nin pH ölçüm sonuçları .....	53
Çizelge 4.3 : Maddenin toprak pH'ına etkisi .....	54
Çizelge 4.4 : Farklı miktarlardaki toprak numunelerinin DDE içerikleri .....	57

## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1 : Yapılan deneylerin akış şeması .....	34
Şekil 3.2 : Eklenen toprak miktarının sıvı fazın pH'ına etkisi .....	37
Şekil 3.3 : Kontrol numunelerin hekzan yakılması işlemi .....	38
Şekil 3.4 : Ekstraksiyon düzenekleri .....	40
Şekil 3.5 : Yüksek hacimli kinetik deney düzenekleri .....	43
Şekil 3.6 : Leachate düzeneği .....	44
Şekil 3.7 : GC (Agilent 7890A)/ECD Cihazı .....	46
Şekil 3.8 : Isıtıcı tabla üzerinde yakılan toprak numuneleri .....	48
Şekil 3.9 : ICP(7700)-MS cihazı .....	49
Şekil 4.1 : Toprak miktarlarına karşılık DDE konsantrasyonları .....	56
Şekil 4.2 : IS ve p,p'DDE kromotogram pikleri .....	57
Şekil 4.3 : GC/ECD için DDE standartları kalibrasyon eğrisi .....	57
Şekil 4.4 : Kabuk ve toz madde kullanımı ile bir yıkama sonucunda sıvı faza geçen %DDE .....	60
Şekil 4.5 : Etkileşim süresinin sıvı faza geçen %DDE üzerine etkisi .....	62
Şekil 4.6 : Kısa süreli kinetik deneyleri sonucu sıvı faza geçen %DDE .....	63
Şekil 4.7 : Yüksek hacimli kinetik deneyleri sıvı faza geçen %DDE miktarı .....	64
Şekil 4.8 : Leachate deneyleri karşılık sıvı faza geçen% DDE .....	65
Şekil 4.9 : Kısa süreli yapılan leachate deneyleri sonucu madde miktarının etkisi .....	65
Şekil 4.10 : Toz BKM'nin sıvı faza geçen ağır metaller üzerine etkisi .....	67
Şekil 4.11 : Kabuk BKM'nin sıvı faza geçen ağır metaller üzerine etkisi .....	68

# BİTKİSEL KÖKENLİ MADDENİN TOPRAK TEMİZLENMESİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

## ÖZET

Kalıcı organik kirleticiler, toprağın yapısında çok uzun ömürlü ve besin zinciri boyunca biyoakümülyasyon potansiyeli olan kirleticiler olarak tanımlanmışlardır. DDT (2,2-bis(klorofenil)-1,1,1-trikloroetan) 1960-1970'li yıllarda küresel çapta en çok kullanılan böcek öldürücülerden biridir ve 1985'te yasaklanıncaya kadar Türkiye'de yaygın bir şekilde uygulanmıştır. *p,p'*-DDT, toprakta abiyotik ve biyotik olarak 2,2 bis(klorofenil)-1,1- dikloroetane (*p,p'*-DDD) ve 2,2- bis(klorofenil)-1,1-dikloroetilen (*p,p'*-DDE)'e parçalanabilmektedir.

*p,p'*-DDT ve dönüşüm ürünleri kalıcı organik kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır ve toprak ile sedimente kuvvetle bağlanmaktadır. DDT ve chlordane aşırı derecede hidrofobik organoklorlu bileşikler olup ( $\log Kow > 5$ ) zaman içerisinde toprağın yapısında hızlıca bağlanmaktadır ve biyolojik olarak kullanımı azalmaktadır.

Fitoremediasyon dışında ki yerinde arıtım teknolojileri, zor ve yeterince verimli değildirlerdir. Ancak kirli topraklarda organik değişiklikler yapabilmek için ucuz, tercih edilen ve yüksek derecede etkili yeni bir remediasyon teknolojisine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bitkisel bazlı maddenin topraktaki *p,p'*-DDE'nin desorpsiyonunu değerlendirmek için bir dizi batch ve leachate deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözünme deneylerinde 8 gram *p,p'*-DDE ile kirlenmiş toprağın olduğu tüplere 0,8 gram BKM ve 150 mililitre safsu eklenmiştir. Kapakları kapalı bir şekilde 6 gün boyunca karıştırıcı tabla üzerinde karışan numunelere sıvı sıvı ekstraksiyon yapılmış ve sıvı fazlardaki *p,p'*-DDE miktarları GC/ECD ile ölçülmüştür. Sıvı fazdaki ortalama *p,p'*-DDE konsantrasyonu, kontrol deneylerine kıyasla BKM eklentisi ile 38 kat artmıştır. BKM içeren solüsyon ile yıkanan toprak numunelerinde %46'lık bir *p,p'*-DDE giderimi gözlemlenmiştir. Leachate deneyleri ise 500 ml'lik ayırma hunilerinde yakılmış cam boncuklar, kum ve 8 gram toprak ile yapılmıştır. 150 ml saf suyun bu faz içerisinde geçişi sağlanmıştır. Sonuçlara göre 0,8 gram BKM eklenen numuneler ile %14 *p,p'*-DDE giderim verimleri gözlemlenmiştir. BKM ile *p,p'*-DDE giderimine ilişkin daha fazla araştırmanın yapılması gerekmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Toprak Kirliliği, DDE, DDT, Remediasyon, Bitkisel Kökenli Madde

# THE INVESTIGATION OF UTILIZABILITY IN SOIL CLEANING OF THE PLANT ORIGIN MATERIAL

## SUMMARY

Persistent Organic Pollutants are described by extremely long-lives in the soil matrix and a potential for bioaccumulation through the food chain. DDT (2,2-bis(chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane) was one of the most extensively used organochlorine pesticides globally during the 1960-1970s and was widely applied in Turkey until being banned in 1985. In soil, p,p'-DDT can be biotically and abiotically converted to 2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethane (p,p'-DDD) and 2,2-bis(chlorophenyl)-1,1-dichloroethylene (p,p'-DDE) residues.

Both p,p'-DDT and its metabolites are classified as persistent organic pollutants (POPs) and bind strongly to soil and sediment organic matter. DDT and Chlordane are highly hydrophobic organochlorine compounds ( $\log K_{ow} > 5$ ) become sequestered as the age in the soil matrix and their bioavailability will decline sharply over time.

Except phytoremediation many in situ remediation technologies are both difficult and ineffective. Therefore, a new remediation technology which is inexpensive, socially desirable, and highly effective is needed to apply with organic amendments to remediate contaminated soils.

A series of batch and leachate experiments were conducted to evaluate the effect of plant based material (PBM) on dissolution and enhanced uptake of p,p'-DDE in soil.

In dissolution experiments, hundred fifty milliliters of the solutions containing either 0.8 gram of (PBM) or deionized distilled (DDI) water were added to the tubes having 8 gram of p,p'-DDE contaminated soil. The tubes were sealed and put on a rotary shaker for 6 days. p,p'-DDE concentration in liquid-liquid extracted samples were measured with GC/ $\mu$ -ECD. An average p,p'-DDE concentration in liquid phase were sharply increased by addition of PBM which is 38 times more than that of control samples. A- 46 % of p,p'-DDE removal was obtained from the soil samples washed with solution containing PBM. Leachate experiments were conducted with baked glass beads and sand covered by a 8 grams of p,p'-DDE contaminated soil in 500 ml separation funnel. A 150 ml of DDI water was drained through the media. Based upon the results, p,p'-DDE removal efficiency was approximately 14% for the set amended with 0,8 gram of PBM. Further investigation needs to be performed on PBM related dissolution and uptake of p,p'-DDE in soil.

**Keywords:** Soil Pollution, DDE, DDT, Remediation, Plant Based Material

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel çalışmalar beraberinde çevresel sorunları da getirmektedir. Yüzyıllardır insanoğlunun enerji, beslenme, taşıma gibi ihtiyaçlarını karşılamak için yaptığı çalışmalar ve uygulamalar doğada dolaylı veya doğrudan farklı sorunlara yol açmaktadır. Yıllar içerisinde gelişen teknoloji ve sanayileşme ise çevrede oluşan sorunlara ivme kazandırmıştır.

Hava ve su gibi insanoğlunun temel yaşam unsurlarından bir diğeri ise topraktır. Toprak besin zinciri içerisinde önemli bir yere sahiptir. Bunun yanı sıra bitki örtüsüne ve birçok canlı çeşidine ev sahipliği yapar. Toprak kirliliği ise özetle, insan aktiviteleri sonucunda toprağın doğal yapısının bozulması olarak adlandırılabilir. Toprağı hava ve su ekosistemlerinden ayıran en büyük özelliği kirleticilere karşı daha dirençli olmasıdır. Ancak bu dirençli yapısının yanı sıra toprağın kirlenmesi durumunda kirleticilerin topraktan uzaklaştırılması ve toprağın tekrar eski yapısına dönmesi diğersistemlere göre çok daha zor ve masraflıdır.

Toprak kirleticilerinin en önemlilerinden birisi ağır metallerdir. Ağır metaller endüstriyel aktiviteler sonucunda doğaya yayılır. Toprak ise ağır metal kirliliğinde son alıcılardan birisidir ve en yüksek konsantrasyonlu kirlilikler yine toprakta görülmektedir. Toprakta yüksek ağır metal konsantrasyonları zaman içerisinde besin zincirinin bir parçası olup canlılar üzerinde tehlike oluşturmaya başlamaktadır.

Bir diğere önemli kirletici ise pestisitleridir. Toprak verimliliğini arttırmak, istenmeyen canlıları bertaraf etmek için uzun yıllarca kontrolsüz bir şekilde kullanılmış olan bu kimyasal maddelerin toprak üzerindeki etkisi yıllar sonra anlaşılmıştır. Pestisitlerin kullanımının yasal zorunluluklar ile sınırlandırılması birikim ivmesini azaltmış olsa da, önceki kullanımlardan kaynaklı birikme halen en büyük toprak kirliliği konularından birisidir.

Toprak kirliliği üzerinde yapılacak çalışmalardan önce, toprak kirliliği ve kirletici kaynakları tüm boyutları ile kavranmalıdır. Kirlilik gerçekleşikten sonraki çalışmalardan ziyade öncelikli hedef kirletmemek olmalıdır. Yapılan çalışmalar ile topraktaki kirliliğin ölçülmesinin yanı sıra, toprakta olan bu kirliliğin giderilmesi için



yapılacak çalışmalarda önemlidir. Yapılan çalışmalar toprak kirliliğini hedef alırken başka kirliliklere sebep olmamalıdır.

Toprağın devamlılığını sağlamak, besin zincirindeki yerini korumak, yaşam döngüsündeki yerini sağlamlaştırmak için yapılan bu çalışmada tamamen bitkisel kökenli madde kullanılarak toprağın ağır metal ve özellikle pestisit (DDT) ihtivasının topraktan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Yapılan çalışmalarda öncelikle toprağın kirlilik yükü belirlenmiş, daha sonra ise bitkisel kökenli madde kullanımı ile ağır metal ve pestisit konsantrasyonları gözlemlenmiştir.

Genel olarak literatürdeki DDT giderimi metotlarına bakılınca düşük moleküler ağırlıklı solventlerin kullanılması, çok uzun süreler alması ve ileri derecede biyolojik şartların oluşturulduğu laboratuvarlara gereksinim duyulması ve bazı yüzey aktif maddelerin beraber kullanılması gibi dezavantajlar göz önünde bulundurulursa BKM gibi organik, çevre dostu ve basitçe uygulanabilirliği olan bir maddenin DDT ile toprak temizlemede kullanılabilirliğinin yaygınlaştırılması ve araştırılması önemli bir katkı sağlayacaktır.

Bitkisel kökenli maddenin kullanımı ile toprak kirliliğinde organik bir giderim yöntemi geliştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar ile maddenin kullanılabilirliğinin araştırılması öncelikli olup daha sonra ise sonuçların irdelenmesi ile daha kolay uygulanabilen proseslerin geliştirilmesi hedeflenmiştir.

## 2. TOPRAK KİRLİLİĞİ

### 2.1 Toprak Kirliliği Tanımı

Toprak kirliliği, insanlar ve diğer organizmalar üzerinde olumsuz etkiye sahip kimyasallar ile toprağın normal konsantrasyon değerlerinden daha yüksek değerlere ulaşmasına ve toprağın kirlenmesine denir. Son yıllarda artan çevre kirliliğine karşı bilim insanları ve halk son 50 yıl içerisinde ilgi göstermeye başlamıştır. Tarım endüstrileşmesi, kimya endüstrisindeki hızlı büyüme ve yüksek enerji tüketim miktarlarına karşı enerji üretimini hızlandırma ihtiyacı organik ve inorganik birçok kirleticiyi doğal ekosisteme uzun süreler boyunca bırakılmasına sebep olmuştur. Bu sürekli kirlenme işleminin sonucu ise, su, hava ve toprağın farklı yapılarıdaki toksik bileşikler tarafından kirlenmesi olmuştur. Aşırı konsantrasyonlarda veya etkileşim süresinin uzaması durumunda bu bileşikler canlı organizmalar üzerinde olumsuz etkilere yol açmaktadır. Genetik değişiklikler, kanser, toksisite ve doğumda ortaya çıkan problemler bu sorunlardan sadece birkaçıdır. Canlı organizmalar üzerinde bu denli büyük etki yaratabilen toksik kimyasalların ayrışmaya karşı olan direnci, bu kimyasalların çevre kirliliğinde yarattığı etkiyi daha da önemli yapmaktadır [1, 2].

Organik kirleticiler yani karbon içeren kirleticiler ve inorganik kirleticiler, karbon içermeyen kirleticiler toprakta çokça öneme sahiptirler. Organik kirleticileri yaygın kimyasal gruplar halinde belirtecek olursak bunlar; polinükleer aromatik ve yakıt hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller, klorlu aromatik bileşikler, pestisitler ve deterjanlar olarak sınıflandırılabilir. Yaygın türler olarak inorganik kirleticiler ise; kadmiyum, kurşun, civa gibi ağır metaller, asitler ve radyoaktif özelliğe sahip olan maddeler sayılabilir. Tarımsal kaynaklı yüzeyden gelen akışlar, endüstriyel atıklar, radyoaktif özelliğe sahip atıklar ve asit yağmurları önemli beşeri yani insan kaynaklı kirleticilere örnek olarak sayılabilir. Yukarıda bahsi geçen kimyasallar topraktan yer altı suyuna sızar ise veya yüzey akışı ile su sistemlerine ulaşırsa topraktan kaynaklı su kirliliğine sebep olabilirler. Benzer şekilde toprakta bulunan uçucu kirleticiler zaman içerisinde atmosfere ulaşarak hava kirliliğine neden olabilmektedir. Bu durumda topraktan kaynaklı hava kirliliğine sebep olmaktadır. Toprakta bulunan organik

maddelerin bozunması sonucunda ortaya çıkan sülfür bileşikler ise asit yağmurları oluşturmaktadır. Kanalizasyonlarda ise topraktan kaynaklanan ağır metaller en önemli kirleticilerden sayılabilirler. Çözünme işlemini suda gerçekleştirilmeyen kirleticiler, topraklardaki bitkilerde birikim yapmakta ve besin zincirinde önemli bir yere sahip olmaktadır. Ayrıca bitkilerde oluşan bu kirlenme zaman içerisinde artarak birikim yapmaktadır. En önemli kirleticilerden biri olan ve canlılarda biriktiği tespit edildikten sonra ABD’de yasaklanan DDT’nin (dichloro-diphenyl-trichloro-etane), topraktan balıkları, kuşları ve bu canlıların yumurtalarında birikim yaptığı tespit edilmiştir. Besin zincirindeki diğer canlıların bu canlıları tüketmesi ile birlikte pestisit kaynaklı kirleticiler üzerinde önemli çalışmalar ve yasaklamalar başlatılmıştır [1, 2].

## **2.2 Toprak Kirleticileri ve Kaynakları**

Toprak kirleticileri genellikle inorganik ve organik kirleticiler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Organik kirleticiler; pestisitler ve petrol atıkları olarak ayrılır. İnorganik kirleticiler ise ağır metaller, azot, fosfor ve radyoaktif atıklardan oluşturmaktadır. Toprak kirliliği organik ve inorganik kirleticiler ile kirlenmiş su kaynaklarının toprak ile teması sonucu meydana gelmektedir. Taşkınların oluşması bu kirleticilerin toprakta birikmesine ve dolayısıyla toprak kirliliğine neden olmaktadır. Kirletici kaynaklar; endüstriyel atıklar, tarımsal ilaç ve gübreler, petrol istasyonları, petrol rafineleri vb. olarak sayılabilir [2].

### **2.2.1 Organik kirleticiler**

Endüstriyel ve tarımsal faaliyetlerde doğal ve sentetik organik bileşiklerin üretilmesi ve kullanılması çevrenin bu kirleticiler tarafından kirlenme olasılığını arttırmaktadır. Pestisitlerin toprak organizmalarını etkilemek suretiyle doğrudan toprağı kirletmelerinin yanı sıra, organik kirleticilerin atmosferden toprağı karışarak toprağı kirletmeleri de önemli bir konudur. Pestisitlerin dışında kalan organik kirleticilere klorinli hidrokarbonlar, petrol atıkları, PCB ve dioksinler gibi diğer bir çok bileşikler dahildir [2, 3].

Dayanıklı biyobirikim ve toksik (PBT) kimyasallar organizmalarda biriken, kolaylıkla ayrışmayan ve kronik toksik etkiye sahip olan maddeleri ifade etmektedir. Dolayısıyla çevre ve insan sağlığı bakımından ciddi bir sorun teşkil etmektedir. PBT (persistent bioaccumulative and toxic) kimyasalları üreme bozukluğuna, kadınlarda düşük

yapmaya, bağımsızlık sisteminde bozulmalara, kanser, iç hastalıklarına, davranış bozukluklarına ve karaciğer ve sinir sisteminde hasar oluşturma gibi birçok insan sağlığı problemlerine sebep olmaktadır. PBT'nin büyük bir çoğunluğu poliklorinli bifeniller (polychlorinated biphenyls, PCB's), organohalojenler olarak adlandırılan organoklorin pestisitler, kloroparafınler ve poliklorinli naftalinlerden (polychlorinated naphthalenes, PCN) oluşmaktadır [1, 2].

PBT grubunun bir alt grubu olan dayanıklı organik kirleticiler, iz metaller ve organometal bileşiklerini içerir. Dayanıklı organik kirleticilerin özellikleri arasında yarı uçucu olmaları, çevre koşulları altında kararlı olmaları, yağda çözülebilir ve organizmalara karşı olumsuz etkiye sahip olmaları sayılabilir. Dayanıklı organik kirleticilerin kimyasal ve biyolojik ayrışmaya karşı dirençli olmaları onların yayılmalarına olanak sağlamaktadır. Dayanıklı organik kirleticilerin çoğunluğu organizmalar, balıklar, kuşlar, memeliler ve insanlar üzerinde birikmektedir. PBT'lerin sebep olduğu insan sağlığı problemlerine dayanıklı organik kirleticiler de sebep olmaktadır [1, 3]

### **2.2.1.1 Pestisitler**

Pestisitler bahçe veya arazilerdeki zararlı ot ve besin üretimini olumsuz etkileyen bakteri, nematot, böcek, fare, köstebek, kuş ve diğer organizmalar gibi istenmeyen zararlı canlıların kontrol edilmesi amacı ile kullanılan sentetik organik kimyasal grubudur. Pestisitler tarımsal faaliyetlerde bitkileri istenmeyenler türlere karşı koruyarak ürün kalitesini arttırmak için kullanılmaktadır. Özellikle eski pestisitlerin çoğunluğu sadece hedef zararlıyı etkilemenin yanında toprak organizmaları veya insanlar üzerinde de yan etkilere sahiptir. Pestisit kullanımı ile bitki zararlılarını kontrol etme, mekanik ve diğer alternatiflere oranla çok daha ekonomiktir. Pestisitler, kontrol ettikleri hedef zararlı veya organizmalara ve etki modlarına göre sınıflandırılabilir [3, 4].

Toprak kirliliği çerçevesinden bakıldığında pestisitler, tarım ürünlerinde problem yaratacak her türlü canlıyı yok etmek için kullanılan kimyasal madde yada tarımsal ilaç olarak isimlendirilir. Fiziksel kimyasal biyolojik faktörler sonucunda jeolojik materyallerden meydana gelen toprak, yeryüzünün üst tabakasını kaplamaktadır. Bulduğu iklime, zaman dilimine, bitki örtüsüne göre farklılık göstermesine rağmen temel olarak aynı ana materyallerden, mineraller, organik maddeler, su ve havadan

oluşmaktadır. Mineral yapısı, bazı kimyasalların bağlayıcı etkisi, organik madde durumu gibi faktörlerden toprak, farklı çaplarda gözeneklenme gösterebilmektedir. Gözeneklerin konumu ve büyüklükleri, topraktaki sıvı ve hava fazlarının hareketini etkiler [1, 4].

Toprakta bulunan organik maddeler, kompleks yapıya sahip olduklarından pestisit gibi kirleticilerle reaksiyona girme ve absorbe edebilme kapasitesi yüksektir. Toprakta reaksiyona girme eğilimi yüksek olan karboksil, amino gibi gruplar mevcuttur. Pestisit kullanımı bu yüzden önemli bir yere sahiptir. Pestisit kullanımı yıllar içerisinde toprağı pestisit artıkları ile dolu bir depo haline getirmiştir [5].

Toprağın pestisit kirlenmesine uğraması, pestisitlerin dirençlerine bağlıdır. Dirençli olan pestisitler toprakta bozunmaya karşı koyacaklarından birikme yapmakta ve zarar verici dozlara ulaşmaktadır. Ayrıca zamanla farklı ortamlara taşınabilmektedir. Pestisitlerin oluşturacağı sorunlara bakacak olursak;

Toprakta bulunan canlıların zarar görmesine neden olur. Bu canlılar toprak verimliliğinin artmasında önemli rol oynadığından toprak verimi pestisit kullanımı sonrasında yıllar içerisinde düşebilir [4].

Pestisitlerle kirlenmiş topraklarda pestisitler birikim yapacağından ve bu birikim yapmış kirleticiler bu topraklarda yetişen bitkilere aktarılacağından, besin zincirine katılmış olur. Besin zincirinde ise canlılar için geri dönüşü olmayan zararlar verebilmektedir [4, 6].

Pestisitler topraklardan sızma yolları ile yer altı sularına, buharlaşma yoluyla havaya dolayısı ile atmosfere katılarak uygulama yapılan alanın dışındaki alanlara da zarar vermektedir. Birçok bitki tarafından absorbe edilen pestisit kalıntılarının besin zincirinde yarattığı sorunlar pestisitlerin en önemli problemlerinden sayılabilir. Diğer bir etki olarak ekinlerin verimliliğine de zarar vermektedirler. Örneğin herbisitlerin yoğun kullanımı bir süre sonra kullanıldığı bitki popülasyonlarında da birikim yaparak ekinlere zarar vermektedir. Yada bir insektisit ile kirletilmiş bitkilerden beslenen canlılarda da problemler görüldüğü raporlanmıştır [5].

Tüm Dünya’da olduğu gibi bir tarım ülkesi olan ülkemizde de verimin artırılması için yapay gübreler, pestisit gibi kimyasalların kullanımı zorunlu hale gelmiştir. Pestisitlerin kullanımı ile zaman içerisinde ülkemiz topraklarında da pestisit birikimi gözlemlenmiş, fosforlu yapay gübrelerin kullanımı ile birlikte ciddi problemler

meydana gelmeye başlanmıştır. Fosfor iz elementlerden birisidir ayrıca Dünya üzerindeki fosfor kaynakları limitlidir. Yapay gübrelere kullanılan fosfor ile birlikte dünya üzerinde yıllık fosfor tüketimi 7 milyon tonu geçmiştir. Bu kullanımın geri dönüşü aynı hızla olmadığından dolayı önümüzdeki 100 yıl içerisinde fosfor kaynaklarının tüketileceği ön görülmektedir. Tarımsal faaliyetlerin önemli bir kısmı yapay gübrelere bağlı olduğundan zaman içerisinde tükenen fosfor kaynakları sonucunda üretim azalacak ve beslenme döngüsünde problemler meydana gelecektir [6].

Sınırlı doğal kaynaklar yok olurken, bozulan su döngüsünün sonucunda dünyanın büyük bir bölümünde su yetersizliğinden dolayı tarım üretimi azalmaktadır. Bozulan su dengesinin sonucunda aşırı yağışlar sonucunda topraklar yıkanırken, topraklar içerisinde bulunan hem su hem toprak hem de hava için kirletici olan pestisit maddeler daha büyük su kütlelerine taşınmakta, taşındığı yerlerde biyolojik dengeyi bozmaktadır. Bozulan bu biyolojik denge sonucunda insan sağlığı tehlike altına girmektedir [4, 6].

Bir milyonu aşkın hayvan türü ve üç yüz bin civarında bitki türü bulunan dünyamızda bilinen bitki hastalıkları sayısı 1500'ü geçmemektedir. Aynı şekilde altı yüz bini aşkın böcek türü içinde diğer canlılara zarar veren tür sayısı 900'ü aşmamaktadır. Ancak düşük miktarlara rağmen yüzyıllardır insanlar ile haşereler arasındaki savaş bitmemiştir. İnsanlar sürekli bu savaşları kaybetmekte ve sonuçları felaket olmaktadır. Fakat son yıllarda bu durum değişmekte, kullanılan pestisitlerin kalıcı etkileri arttırılmaktadır. Bu çekişmeyi kazanmanın neler kazandırdığını ve neler kaybettiğini iyice incelemek ve bunun üzerinde çalışma yapmak gerekmektedir [4, 5].

Farklı türde kullanılan bu pestisitlere karşı zaman içinde hedef kitlenin geliştirdiği savunma mekanizması, pestisit kullanımını arttırmış, daha yüksek dozajlarda kullanılarak istenmeyen canlılar yok edilmeye çalışılmıştır. Fakat bu kimyasal maddeler insan ekosisteminin içerisine giriş yapıp, insan geleceğini tehlikeye atmaya başladıktan sonra pestisitlere karşı duruş değişmeye başlamıştır. Zaman geçtikçe pestisitlerin zararlı etkileri araştırılmaya ve biriken kirliliğe karşı önlem alınmaya başlanmıştır [6, 7].

Ülkemizde pestisit kalıntılarıyla ilgili çalışmalar 1959 yılında Ankara'da bir laboratuvarının kurulmasıyla başlamıştır. [8].

### **2.2.1.2 Pestisitlerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması**

Tarımda istenmeyen böceklerin kontrolü için kullanılan kimyasallara insektisit adı verilir. En önemli ve en etkili olan insektisit 1939 yılında İsviçre'de keşfedilen DDT (dichloro-diphenyl-trichloro-etane) tarımsal böcek kontrolü için 30 yılı aşkın süre ile yoğun olarak kullanılmıştır. Dikloro-difenil-trikloroetan (DDT), Kalıcı Organik Kirleticilere ilişkin Stockholm Sözleşmesindeki kısıtlamasından önce 1950-1980'li yıllarda tarımda geniş ölçüde kullanılan bir klorlu böcek öldürücüdür. Bununla birlikte, Sözleşme, eşit etkili yokluğundan dolayı, vektör yoluyla hastalık kontrolü için DDT'nin üretimine bir sınır getirdi. Günümüzde bile halen yılda 3000-4000 metrik tondan fazla DDT üretilmektedir. Topraklarda yarı ömrü yaklaşık 20-30 yıl olan tipik bir kalıcı organik kirleticisi (KOK) olarak tanımlanmaktadır [9, 10].

Düşük buharlaşma ve çözünürlüğü sayesinde DDT su ve toprak ortamında dayanıklı bir kimyasaldır. Memeli canlılar için toksisitesi çok yüksek olmamasına karşın böcek popülasyonlarının çoğu için yüksek toksisiteye sahiptir. Yüksek toksisite değerlerinin yanı sıra DDT kullanımı ile birçok tarımsal ve orman kaynaklı zararlıların kontrolü beraberinde ekonomik ve tarımsal fayda getirmiştir. Getirdiği faydaların yanı sıra, DDT'nin akarsu sedimentleri, topraktaki dayanıklılığı ve besin zincirinde birikmesi çokça çevresel ve yaşamsal problemlere sebep olmaktadır. Dokuda ve sütte DDT artıkları rapor edilmiştir. Fakat insan sağlığı üzerindeki tam olarak etkisi, birikim sonucunda ortaya çıkacağından resmi olarak rapor edilememiştir. Ayrıca, istenmeyen canlıların DDT'ye karşı zaman içerisinde geliştirdikleri bağışıklık, DDT kullanımı iyice arttırmış ve sonunda Amerika Birleşik Devletlerinde yasaklanmıştır. BHC olarak bilinen benzene hexacloride ve chlordane 1939-1946 yılları arasında II. Dünya savaşı sırasında keşfedilmiştir. Kısa zaman içerisinde diğer insektisitler olan aldrin ve dieldrin onlardan sonra ise endrin ve endosülfan ortaya çıkmıştır. Tüm bu ismi geçen insektisitler, böceklerin sinir sistemlerini hedef almaktadırlar. Sinir sistemini durdurarak çalışmalarını engellemekte ve ölümlerine sebep olmaktadır. DDT ve metabolitleri meme kanseri, prostat kanseri ve androjen girişim gibi insan hastalıklarıyla ilgili bulunmuştur. DDT'lere insan maruziyeti, kan, süt ve saç izlenerek

araştırılmıştır. Sürekli kullanıma bağlı olarak saçta ve kanda değerlerde yükselme görüldüğü farklı çalışmalarca kanıtlanmıştır [4, 11-15].

Nematisitler ise nematot kontrolünde kullanılan kimyasal bileşiklerdir. İnsektisitler gibi nemasitlerde memeli hücrelerinde toksik etkiye sahiptirler. Nemasisitler içerilerinde dichlpropane, methyl isocyanate, chloropicrin ve methly bromide gibi türleri içerir [1, 4].

Kara ve sucul yılanları kontrol etmek amacıyla kullanılan molusitler ise toprakta çok kalıcı olmayan bitkilere toksik etkiler yapan pestisitlerdir. Suda çözünürlükleri DDT'ye kıyasla fazla olduğunda yer altı ve yüzey sularına karışma ihtimalleri vardır [1, 4].

İnsektisitler gibi çok yaygın olarak kullanılan bir diğer pestisit türü ise herbisitlerdir. Herbisitler ise istenmeyen otların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır. Herbisitler sadece istenmeyen otlara karşı değil hedef dışında olan diğer bitki popülasyonlarına karşıda toksik etki oluşturabilmektedir. Ayrıca suda çözünürlüğü yüksek olan türleri yer altı sularına karışabilmektedir [1, 4].

Bir diğer pestisit türü ise fungusitlerdir. Bu pestisit türü fungusları kontrol etmek amacıyla kullanılır. Fungusların karmaşık yapısından ötürü bu pestisitlerin kimyasal yapısı çok farklılık gösterebilmektedir. Memelilere karşı düşük olan toksik etkisi vardır anca toprak mikroorganizmalarına etki etmektedir [1, 4].

DDT kalıcı organik kirletici grubunun en önemli üyelerinden biri olup 1970'lerin başında ABD'de yasaklanmıştır. Hala yaklaşık 30 ülkede böcek kontrolü amacıyla kullanılmakta olup günümüze kadar üretilen toplam klorlanmış organik pestisit miktarının 3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [16]. Topraktaki DDT biyotik [17, 18] ve abiyotik [19] aktiviteler sonucunda DDD ve DDE'ye dönüşebilmekte bunlarda kalıcı organik kirletici olarak sınıflandırılmaktadır [20]. Her ne kadar topraktaki DDE'nin dönüşümü, çevresel şartlar, toprak tipi, toprak karakterine bağlı olsada topraktaki DDT kalıntıları besin zinciri yardımıyla canlı organizmalarda biyolojik birikime sebep olabilmektedir [21]. Bu tür kirleticilerin toksik olması [22] ve dünyadaki dağılımı yüzünden [20, 23] etkili artırım yöntemlerine ihtiyaç vardır.

DDT ve chlordane aldrin gibi kirleticiler ile kirlenmiş topraklarda yetiştirilen bazı bitkilerin bu tür kirleticileri bitkinin yapısında biriktirebilme özelliğinin olduğu literatürde verilmiştir [24]. Son yıllarda yapılan araştırmalar sonucunda topraktaki



yıllanmış DDT ve chlordane kalıntılarının kabak türleri ile giderilebileceği raporlanmıştır.[24-30]. Ancak kabağın bu tür kirleticileri yapısında nasıl biriktirdiğinin mekanizması henüz aydınlatılamamıştır.[27-31]Mekanizmayı anlama konusunda yapılan diğer çalışmada kabak köküne karpuz aşılınmış bitkiler kullanılarak gerçek bir serada yapılan deneylerde DDT'nin bitkiye geçişte bitki kökünün önemli bir yer tutmasına rağmen bitkinin genetik yapısının da bu olayda önemli rol oynadığı ortaya çıkmıştır [32-34] .Sakarya gibi tarımın yoğun yapıldığı bir bölgede alınan toprak numunelerinde %90'dan fazlasında DDT kalıntılarında rastlanması [35], Sakarya'daki kabak üretimi Türkiye'deki toplam üretimin %3'ü olması [36] bu tür toprakların hızlı bir şekilde temizlenmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Kirlenmiş topraklara kabak ekimi ile, bu topraklardaki yıllanmış DDT'nin ancak en fazla %3'üne kadar olan kısmı giderilebildiğinden bu tür toprakların temizlenmesinde daha hızlı, daha verimli ve daha çevreci yeni yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

## **2.2.2 İnorganik kirleticiler**

### **2.2.2.1 Ağır metaller**

Toprak ağır metal kirliliği, metal kirliliğinin gizli ve geri döndürülemez olması nedeniyle dünyanın pek çok yerinde ciddi bir sorun haline gelmiştir. Bu tür kirlilikler sadece atmosfer, su ekosistemleri ve gıda ürünlerinin kalitesini düşürmekle kalmaz aynı zamanda gıda zinciri yoluyla hayvanların ve insanların sağlığını ve refahını tehdit eder. Bu, hızlı sanayileşme nedeniyle madencilik faaliyetlerinde ani bir artış yaşandığı gelişmekte olan ülkeler için özellikle geçerlidir [37, 38].

Özgür ağırlıkları  $5 \text{ g/cm}^3$ 'den büyük olan metallere ağır metal denir ve doğada 60 adet ağır metal türü bulunmaktadır. Endüstrileşme sonucunda mineral maddelerin, doğal maddelerde birikmesi sonucu ortaya çıkmıştır ve yayılmıştır. Ortaya çıkan mineraller tekniksel işlemler sonucunda farklı kimyasal değişikliklere maruz kalmıştır ve hava, su, toprak sistemlerine karışmıştır [1, 2].

Son yıllarda, madencilik, eritme, elektroliz ve kömür yakma gibi insan faaliyetlerinin yoğunlaşması, geniş çaplı yeni çevresel sorunlara yol açtı. Bunların arasında, küresel

endişenin önemli bir sağlık sorunu olan büyük miktarda kompleks, ağır metal ile kontamine olmuş toprakların yaygın olarak olduğu görülmektedir [39].

Çizelge 2.1’de farklı sektördeki yayılımlara örnekler gösterilmiştir. Son yıllarda araştırma konularında önemli yer kaplayan ve canlılar üzerindeki etkileri oldukça fazla olan ağır metallerin en bilinenleri aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

**Çizelge 2.1 : Endüstrilerden kaynaklanan metal türleri [40].**

<b>Endüstri</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Ni</b>	<b>Sn</b>	<b>Zn</b>
Kağıt End.	Yok	Var	Var	Var	Var	Var	Yok	Yok
Petro Kimya End.	Var	Var	Yok	Var	Var	Yok	Var	Var
Klor ve Alkali End.	Var	Var	Yok	Var	Var	Yok	Var	Var
Gübre San.	Var	Var	Var	Var	Var	Var	Yok	Var
Demir ve Çelik End.	Var	Var	Var	Var	Var	Var	Var	Var
Termik Santraller	Var	Var	Var	Var	Var	Var	Var	Var

### **Arsenik (As)**

Arsenik kirletici, olumsuz sağlık etkileri nedeniyle dünya çapında dikkat çekmektedir. Genel olarak, arsenik ortamda dört oksidasyon formunda (-III, 0, + III ve + V) bulunur. Pestisitlerin madencilik, ergitme, tarımsal kullanımı ve endüstriyel atıkların bertaraf edilmesi sırasında toprağa sızdırılmış ve toplanmıştır [41, 42].

İçme sularında ve yüzey sularında 0,5-1 mg/L arsenik konsantrasyonları insanlarda zehirlenmelere sebep olmaktadır. Arsenik içeren birçok pestisit tarımsal faaliyetlerde kullanımı yasaklanmaya başlanmıştır. Ayrıca gıda endüstrisinde arsenik kirliliği önemli bir faktördür. Arsenik, süte karıştığında ise bebeklerde, karaciğer hastalıkları, kansızlık, deri sorunları ve kardiyolojik problemlere sebep olmuştur. İçme suyunda ise yetişkinlerde deri problemleri ve reflekslerde yavaşlama sorunlarına neden olmaktadır. Yüksek miktarlarda arsenik zehirlenmesi kemik ve solunum sistemlerinde kanser riski oluşturmaktadır. Ayrıca bireyin yaşına kilosuna göre değişse

de akut olarak 70-180 mg arsenik alınması insanlarda öldürücü etki yaratmaktadır [43-46].

Arsenik, deri, saç ve tırnakta birikir ve belirli konsantrasyonları geçtikten sonra yukarda belirtilen hastalıklara yol açabilir. Aşırı terleme, kaslarda güçsüzlük, deride renk değişikliği, uzuvlarda duyu kaybı gibi semptomları vardır [47, 48].

### **Civa (Hg)**

Civa, sanayi dalında önemli bir maddedir. Yoğun kullanımına bağlı olarak çevresel kirliliğe yol açmaktadır. Deniz canlılarının ve tarımsal ilaç kullanımına bağlı olarak tarım ürünlerinin yapısına geçerek besin zincirinde etkisini göstermektedir. Önceki yıllardaki deneyimler göstermiştir ki, et, balık ve süt ürünlerinde yüksek miktarlarda civa bulunabilmektedir [45, 49].

Civa zehirlenmesi ile akut olarak, sinirsel bozukluklar, böbreklerde problemler görülmektedir. Kronik zehirlenme ise zaman içerisinde titreme, psikolojik etkiler, düşük veya doğum sonrası problemlere yol açmaktadır [47].

### **Kadmiyum (Cd)**

Civa gibi kadmiyumda sanayi dallarında kullanılmaktadır. Bu sebepten hava, su ve toprak ile gıda ürünlerine bulaşma riski fazladır. Yapılan çalışmalar sonucunda bazı gıda ürünlerinde yüksek kadmiyum konsantrasyonu görülmüştür. Kadmiyum, paketleme yapımında kullanıldığından bu paketleme malzemeleri asitliği yüksek gıdalarda zehirlenmelere sebep olmaktadır. Asitli gıda ürünleri paketlemede kullanılan maddelerin yapısında bulunan kadmiyumun parçalanabilirliğini arttırmakta ve ağır metalin gıdanın yapısına geçtiği saptanmıştır. Gıda ürünleriyle birlikte kadmiyum su ile birlikte insan vücuduna giriş yapabilmektedir [45, 50].

Kronik kadmiyum maruziyetinde en çok böbrekler etkilenmektedir. Böbrekte 200 mg/kg birikim olduğunda böbrek fonksiyonlarının geri dönüşü olmayacak şekilde bozulduğu görülmüştür. Ayrıca prostat kanserinde ve akciğer kanserinde kadmiyumun etkisinin olduğu yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [51].

### **Kurşun (Pb)**

Çevresel olarak en önemli kurşun kaynağı araçlarda tüketilen benzin türevlerinin yanma işlemidir. En büyük kurşun kirliliği kaynağı motorlu araçlarda kullanılan yakıtların içerisindeki tetra etil kurşundur. Yıllar içerisinde bu problem fark edilmiş

yakıtlar kurşunsuz üretilmeye başlamıştır ancak kullanıldığı süre zarfında yüksek miktarlarda doğada birikim yapmıştır. Endüstriyel atıkların akıntı ile denizlere, göllere taşınması sonucunda deniz popülasyonunda kurşun bulaşması görülmektedir. Kan hücrelerinde veya yumuşak dokularda belli bir konsantrasyona ulaştığı zaman kurşun toksik etki yaratmaktadır. Bireyin fiziksel özelliklerine, yaşına, beslenmesine gibi farklı faktörlere bağlı olarak etkisi çeşitlenmektedir. Çocuklarda 40-80 µg Pb/100 mL toksik belirtileri, 80 µg Pb/100mL ise kurşun zehirlenmelerinin görüldüğü düzeydir. İndikatör olarak insanlardaki saç, kemik ve diş dokularında bulunan kurşun miktarları zehirlenmeler hakkında farklı sonuçlar ortaya koymaktadır [45].

Kurşun zehirlenmesi, anlık olarak beyin hasarına hatta ölümlere, bebeklerde ve çocuklarda kronik zehirlenmelerde ise zeka geriliği, hiperaktivite, tansiyon problemleri, sinir hastalıkları gibi etkileri görülmektedir [51].

### **2.3 Toprak Kirliliği Kontrol Teknikleri**

Farklı kirleticiler tarafından kirletilmiş topraklar için 4 farklı yönetim seçeneğinden söz edilebilir. Bunlar sırasıyla, kirleticinin olduğu şekilde bırakılması, o bölgenin kullanımının sınırlandırılması, kirleticiyi aynı bölge içinde etkisiz hale getirmek ve bölgeyi gözlem altında tutarak farklı bölgelere geçişini engellemek, kirlenmiş toprağı uzaklaştırmak, farklı bir özel bertaraf sahasında depolamak ve son olarak toprağı aynı alan içinde veya o alanın dışında temizlemek. Ekonomik olarak düşünüldüğünde, toprağın kirleticilerden arındırılması ve bölgenin yeniden kullanılması oldukça faydalıdır. Kirleticilerin uzaklaştırılması için fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik prosesleri veya bu proseslerin karışımını içeren birçok metot mevcuttur. Bu farklı metotlar içerisinden doğru uygun metodun seçimi, kirleticinin tipine, konsantrasyonuna, kirlenmiş arazinin temizlenme işleminden sonraki kullanım amacına, bölgenin karakteristikleri gibi birçok değişkene bağlıdır. Temizleme işlemi genellikle uygulanan doğru prosesden sonra, kirlenmiş bölgeden kazılan toprağın yerine kirliliği giderilmiş toprağın eklentisi ile olmaktadır Fakat günümüzde toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanacak teknolojiler üzerinde yoğunlaşmıştır [52].

#### **2.3.1 İzolasyon/immobilizasyon teknikleri**

İzolasyon/immobilizasyonda kullanılan yöntemler, toprakta bulunan kirleticinin hareket etmesinin minimuma indirilmesi, toprak içerisinde bulunan atığın

geçirgenliğinin  $10^{-7}$  m/s'nin altına düşürülmesi ve dayanımının yükseltilmesi için uygulanmaktadır. Toprakta yatay ve düşey yöndeki hareketleri azaltmak için, çimento ve harç bariyerler ile kirlenmiş bölgenin üzerinin kaplanması sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bariyerlerin dizayn edilmesinde hidrolik iletkenliğin düşük olması bununla birlikte kirlenici taşınımının engellemesi esastır [52, 53].

Solidifikasyon/stabilizasyon kısaca S ve S teknolojileri, bariyerlerin aksine arazinin değil kirlenicinin hareketi sınırlandırmayı amaçlar. Kimyasal madde ilavesiyle veya termal yöntemler ile uygulanan S ve S teknolojileri 2 farklı grupta incelenebilir. Kimyasal kullanılan teknolojide amaç, kirlenicinin, eklenen kimyasal içerisinde enkapsüle olması ve hareketini sınırlamasıdır [52, 54].

S ve S kimyasal uygulamaları, arazide kuyu açılarak suda çözülmüş belli oranlarda karıştırılmış duvar materyalleri yüksek basınçla toprağa uygulanır ve enkapsilasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanır [38]. Bu materyaller kirlenicinin türüne göre organik veya inorganik olabilirler. Toprağın yerinde temizlenmesi işlemi maliyet açısından kolaylıklar sağlamasına rağmen farklı kimyasalların toprağın yapısına katılıyor olması beraberinde farklı sorunlar getirmişlerdir. Bu sorunlar toprağın kazılıp başka yere götürülerek arıtılması uygulamalarını daha yaygın hale getirmiştir. Yapılan plot tesisler ile küçük kapasiteli olanlar günde 100 ton kirli toprağı büyük kapasiteli olanlar ise günde yaklaşık 500-1000 ton toprağı stabilize etme kapasitesine sahiptir [52, 55].

S ve S yöntemlerinin diğer türü olan termal teknolojilerden birisi olan vitrifikasyon ise elektrik enerjisi ile toprağın ısıtılıp eritildiği bir yöntemdir. Elektrotların toprağa yerleştirilmesi ile yakma işlemi gerçekleştirilir. Eritilen toprak soğuduktan sonra sert cam benzeri bir maddeye dönüşmektedir. Organik kirlenicilerin neredeyse tamamının yok edilmesinin yanı sıra mobilitesi düşük olan inorganikler cam benzeri materyalin içerisinde kalmaktadır. Yakma esnasında gaz haline dönen kirleniciler filtrelenerek tutulur. Bu yöntemin kullanımı çok yaygın değildir. Ayrıca ağırlık olarak %10'dan fazla organik madde bulunması halinde bu yöntem kullanılamamaktadır. Aynı şekilde %25 ağır metal içeriği bulunduğu durumlarda bu yöntem uygun olmamaktadır [56].

Yapılan çalışmalarda krom ile sentetik olarak hazırlanmış bir toprak üzerinde bu yöntem denenmiştir. 60 dakikayı bulan bir mikrodalga uygulaması toprağın %90'ından fazlasının camsı maddeye dönüşmesini sağlamıştır. Büyük ölçekli

çalışmalarda başarıya ulaşılması durumunda yöntemin geliştirilerek kullanılabilceği vurgulanmıştır [52, 57].

### **2.3.2 Mekanik teknikler**

Toprağın arıtılmasındaki bir diğer yaklaşım, mekanik olarak temiz partiküllerin, küçük, kirlili olan partiküllerden ayrıldığı boyut ayırıcı proseslerdir. Bu prosesin kullanılabilmesi için toprağın partikül boyutlarının ve fraksiyon bazlı kirlilik karakterizasyonunun iyi yapılmış olması gerekmektedir. Ayrırma proseslerinde, santrifüj mantığı ile çalışan hidrosiklon isimli cihazlar, gravimetrik çöktürme yöntemleri, kirlenmiş olan partiküllerin yüzey özellik farklarından yararlanan ayırıcılar ve metallere gelen manyetik kuvvetlerin ayırımına dayanan ayırıcılar kullanılmaktadır. Kullanılan bu yöntemlerin toprak hacminde yaratacağı değişikliklerden dolayı ve tek bir tür kirlilikte kullanılabilirliğinin kısıtlı olmasından dolayı diğer yöntemlerle birlikte kullanım şanslarının daha yüksek olduğu düşünölmektedir. Gelecekte fiziksel ayırma teknikleri diğer proseslerden önce, sonra veya beraberinde kullanılarak arıtma veriminin arttırılması hedeflenmektedir [52, 55].

### **2.3.3 Metalurjik teknikler**

Pirometalurjik yöntemlerde ise asıl amaç metalleri yüksek sıcaklıklarla buharlaştırmaktır. Bu işlemler için yüksek sıcaklıklara çıkabilen fırınlar kullanılmaktadır. Kirletici türüne göre 200-700 °C sıcaklık altında buharlaşan metaller farklı yöntemler ile geri kazanılır ve tekrar kullanılabilir. Bu tip metotlar civa gibi sıcaklık arttıka metal formuna dönüşmesi kolay olan ağır metallere kullanılır. Diğer metallere, kadmiyum, arsenik, krom gibi, erime işleminin gerçekleştirilmesi için ön bir arıtım gerekebilir. Kirleticilerin sadece uzaklaştırılması değil aynı zamanda geri kazanılmasının da önemli olduğu bu proseslerde ağır metal kirliliğinin %5-25 arasında olması ve geri kazanımının kazançlı olduğu metaller üzerinde kullanılması gerektiği bilinmektedir. Kimi durumlarda pirometalurjik teknolojiler kullanılırken toprak yıkama yöntemleri veya fiziksel prosesler ile konsantre edilmesinin verimi arttırdığı görölmüşür [52, 55].

### **2.3.4 Elektrokinetik teknikler**

Bu teknikte metal ile kirlenmiş topraklarda elektrotlar yardımıyla kirleticiler yüklü türler halinde mobilize edilir. Düşük miktarlarda doğru akımın uygulanması ile

uygulanır. Yüklü partiküller elektrotlar arasında su fazı içerisinde taşınırlar. Katyonlar katoda anyonlar ise anoda hareket ederler. Partikül hareketleri, elektromigrasyon, elektroozmoz, elektroforez ve elektroliz ile gerçekleşir. Arıtım işlemlerinde kirletici hareket yönü, kirletici tipleri, konsantrasyonları, toprak yapısı, tipi gibi birçok faktör önemlidir. İnce tanecikli ve geçirgenliği yüksek topraklarda oldukça kullanışlıdır [52, 56].

Elektrokimyasal bir işlem olduğu için kirleticilerin hareket kabiliyetini arttırmak amacıyla farklı tuz çözeltileri eklentisi uygulanabilir. Elektrotlara gelen kirleticiler ise farklı prosesler ile elektrot yüzeyinde yada elektrot yakınındaki sıvı fazın yüzeye aktarılmasıyla uzaklaştırılabilir [52, 55].

Avantaj olarak düşük maliyetli olması sayılabilir. Ancak toprak içerisinde iletken bir sıvı olması gerektiğinden arazi açısından problemler çıkabilmektedir. Ayrıca arazide bulunan kayalar, metal objeler gibi engeller giderimde problemlere yol açmaktadır [58].

### **2.3.5 Biyolojik-kimyasal teknikler**

Metallerin mikrobiyolojik ekstraksiyonu için kullanılan teknolojiler oldukça kısıtlıdır. Ancak organik kökenli kirletici gideriminde uygulanan bir yöntemdir. Farklı bakteri/mantar gibi türlerin klorlu bileşikleri indirgeyebilmesinden faydalanan tekniklerde, yüzey aktif maddelerin de kullanımıyla giderim verimleri yükseltilebilmektedir. Uygulanan teknolojiler biyolojik olarak sızmayı ve redoks reaksiyonlarını içermektedir. Diğer yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde hem kirli toprağın bulunduğu yerde hem de toprağın bulunduğu araziden uzak yerlerde reaktörler içinde uygulanabilmektedir. Bu yöntem asidik ve aerobik koşullarda uygulanmaktadır. Sızma işlemi, sülfütlü metallerin oksidasyonu sonucu sülfirik asit oluşması ve metallerin desorpsiyonuna bağlıdır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, Thiobacilli kullanımı ile etkili bir ıslah işlemi gerçekleştirilebilmektedir [7, 39].

Çevresel DDT kontaminasyonunun giderilmesi için üç iyileştirme yönteminden bahsedilebilir. Bunlar, fiziksel iyileştirme, kimyasal iyileştirme, biyolojik gidermedir. Toprak yıkama gibi fiziksel iyileştirme maliyetlidir ve tiyosülfat gibi kimyasal iyileştirme, ikincil kirliliğe neden olabilir. DDT bozunma bakterisi kullanarak yapılan biyolojik giderme, kirliliği gidermek için daha verimli, ekonomik ve güvenli bir yöntem sunar [59-62].

### 2.3.6 Fitoremediasyon teknikleri

Bitkiler, topraktan element çıkarmak ve onları kökleri, ateş ve meyveler arasında yer değiştirmesi için doğal bir kabiliyete sahiptir. Çalışmalar, atık sularla uzun süreli sulamanın topraktaki toksik ağır metallerin içeriğini önemli ölçüde arttırdığını göstermiştir. Bazı bitkilerin bünyelerinde ağır metal biriktirme yetenekleri ile toprağın arıtılması işlemi olarak bilinen bu teknolojilerde, kirlenmiş topraklarda bu bitkilerin yetiştirilmesi ve yapılarına ağır metalleri alarak topraktan uzaklaştırılması işlemidir. Kontrollü olarak ekilen bu bitkiler fazla konsantrasyonları tolere edebilmektedir [55]. Normal şartlarda 100 ppm'lik bir çinko birikimi toksisiteye neden olmaktadır *Thlaspi caeruledcens* isimli bir bitki 26000 ppm'in üzerinde bir birikimi sağlayabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan metal kümülatörlerinden birisidir [63, 64].

Bu teknolojileri 3 alt sınıfta incelemek mümkündür. Bunlar fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyondur. Fitoekstraksiyon, metal kirliliklerini köklerinden hasat edilebilen kısımlarına kadar aktarabilen bitkiler yardımıyla yapılır. Topraktaki metal konsantrasyonlarını kökleri vasıtasıyla alarak hasat edilebilen kısımlara gönderilen bu bitkilerde süreklilik sağlanması daha kolaydır. Hasat edilebilen kısımlarında %0,1'den fazla ağır metal içerebilen bitkiler hiperakümülatör olarak bilinmektedir [65].

Fitostabilizasyon, metallerin hareket kabiliyetlerini sınırlayan bitkilerin tercih edilmesiyle uygulanan bir teknolojidir. Bu bitkiler, yoğun metal konsantrasyonlarını tolere edebilmekte ve farklı yöntemlerle, sorpsiyon, kompleksleşme, çöktürme gibi metallerin hareketlerini engelleyebilen bitkilerdir. Gövde kısımlarında birikimde yapabilen bu bitkiler, hasat sonrası kalıntıların tehlikeli atık olmasını engellemektedir. Diğer bir avantajı ise zaman içerisinde erozyonda engelleyebilmesi ve sedimentin göç etmesini durdurmaktadır. Son olarak rizofiltrasyon, metallerin sorpsiyonuna dayanan bir yöntemdir. Atıksulardaki metallerin bitkilerin kökleriyle adsorplanmasını ve konsantrasyonunu içermekle beraber bu yöntem topraktaki sızıntı suları içinde uygulanabilmektedir. Fitoremediasyon prosesleri, maliyeti düşük olan ve biyolojik temelleri olan bir proses olarak bilinmektedir. Toprağın biyolojik ve fiziksel yapısını koruması en önemli avantajlarından birisidir. Diğer yöntemlerde arıtma işleminden sonra toprağın kullanılabilirliğinde sorunlar çıkabilmekteyken, bu yöntemde toprağın yapısı ve bütünlüğü korunarak bu tip problemler ortaya çıkmamaktadır. Bu



teknolojilerin arazi bazlı kullanılabilirliği, metalleri bünyesinde barındıran bu bitkilerin kinetiklerinin, biyolojik ve fizyolojik proseslerinin iyi kavranmasıyla doğru orantılıdır [66].

Doğru iklim şartları, metallerin konsantrasyonları gibi göz önünde bulundurulması gereken bir çok faktör vardır. Uygulamasını sonunda ise ortaya çıkan metal içerikli bitkilerin uzaklaştırılması, bu bitkilerin piroliz, gazifikasyon, çürütme gibi yöntemlerle nötralize edilmesi de ayrı bir süreç gerektirmektedir. Bu teknolojinin performansı ve maliyetiyle ilgili veriler sınırlı olduğundan zaman içerisinde yapılacak çalışmalar bu yöntemin geliştirilmesine yardımcı olacaktır. Bu teknolojinin en büyük dezavantajı ise diğer tüm proseslere kıyasla çok yavaş gerçekleşmesidir [52, 55].

### **2.3.7 Toprağı su/sıvı ile yerinde temizleme teknikleri**

Bu teknolojiye kirleticilerin fiziksel olarak uzaklaştırılması temel alınmıştır. Su veya uygun içeriğe sahip sulu çözeltiler yardımıyla topraktaki kirleticiler fiziksel bir ayırma işlemiyle ekstrakte olurlar. Uygulanan su veya çözelti kirleticinin çözünmesini ve hareket kabiliyetlerini arttırarak daha hızlı ekstrakte olmasını sağlar. Yüzeyde olduğu gibi kirlenmiş arazinin tümüne de uygulanabilir. Ekstraksiyon işlemleri sonucu oluşmuş sıvı faz, pompalar yardımıyla alınarak arıtılır. Krom(VI) gibi suda çözünmesi kolay olan bazı ağır metallerde sadece su kullanılarak kirleticiler uzaklaştırılabilirken, zor çözünen kirleticilerde sıvı içerisine farklı maddelerin eklenmesi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Eklenti olan maddelerin yardımıyla pH ayarlaması, iyon değiştirme gibi durumlar sağlanmış olur. Bu tip proseslerde verimi etkileyen en önemli kriter kirletici ve sıvı temizleyici çözelti arasındaki temas etme süresidir. Ayrıca düzgün bir şekilde toprağın analiz edilmesi, doğru kirleticiye doğru katkı maddelerinin kullanılması gibi parametrelerde önemli yer tutmaktadır. Uygulama yapılacak bölgedeki hidrolojinin iyi anlaşılması gerekmektedir. Çünkü yöntem uygulandıktan sonra kirleticilerin mobilitesi artmaktadır. Hidrolojinin iyi kavranması durumunda giderim verimlerinde artış görülmeye mümkündür. Ayrıca kirleticinin farklı bölgelere yayılmasının da önüne geçilmiş olur [52, 56].

### **2.3.8 Toprak yıkama teknikleri**

Toprakta bulunan çok sayıdaki inorganik, organik, radyoaktif kirleticilerin bertarafında kullanılan, etkili bir yöntemdir. Klasik ekstraksiyon ve ayırma işlemlerini içeren su temelli bu teknoloji kazılmış toprağa uygulanmaktadır. Temel olarak

mekanik prosesler ve çözünürlüğü kullanan bu yöntemde, işlemler sonucunda kirleticiler toprak hacminin %5-45'lik bir kısmında konsantra hale geçerler ve bu konsantra kısım diğer arıtım yöntemleri ile arıtılır veya depolanır. Kirleticileri yok etmekten ziyade kirleticilerin konsantra olmasını hedefleyen bir prosestir. Peşi sıra gelecek olan prosesin giriş hacmini ve dolayısıyla ekonomik yükünü azaltan bir proses olduğu bilinmektedir [67].

Kirli partiküller, ayırıcılar, mekanik tutucular, eleme işlemleri gibi işlemlerden geçerek ayrılırlar ve yıkama için ayrı ünitelere geçerler. Kirleticileri ayırmak için öncelikle kazılan toprağa su veya su içeren çözelti eklenir. Sonra, sıvı faz ile toprak ayrılır, kum ve çakıl fraksiyonu ile kirletici açısından zengin içeriğe sahip olan silt ve kil fraksiyonu geri kazanılır. Kum ve çakıldan oluşan fraksiyon yüzey kirliliğini bertaraf etmek için baz içeren maddelerle yada yüzey aktif maddelerle işleme sokulur. Son kalan kısım, kirletici açısından zengin olan kısım ise çökeltme gibi proseslerle bertaraf edilir, metal ve ince toprak kısmı çamur şeklinde sistemden atılır. Bazı durumlarda eklenen sıvıya asit, baz, alkol gibi kimyasalların eklendiği ve giderimin arttırıldığı görülmüştür. EDTA ( Etilen diamin tetra asetik asit), metal kirleticileriyle kompleks olmasından ve yeraltı sularında biyolojik degradasyonunun düşük olmasından dolayı en çok tercih edilen yıkama sularından birisidir [68, 69].

Yapılan bir çalışmada, sentetik olarak ağır metallerle kirletilmiş toprak, laboratuvar ortamında batch kolon deneyleri yapılarak toprağın yıkama işlemlerinin kullanılabilirliği denenmiştir. Bu örneklere yıkama suyu olarak Na<sub>2</sub>EDTA tuzu ve sodyum meta bisülfid (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) çözeltileri eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemleri bu çözeltilerle yapılmıştır. EDTA'nın daha etkili olduğu görülen bu çalışmada, EDTA'nın di sodyum tuzunun ağır metal olarak kurşunu tercih ettiği, bisülfidin ise kadmiyum ve çinkoyu tercih ettiği, ekstrakte edilebilirliğini arttırdığı görülmüştür [69-72].

Kim ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı bir çalışmada, As ve ağır metallerin topraktan eşzamanlı yapılan ekstraksiyonlarında, EDTA ( Na<sub>2</sub>EDTA )'ya ek olarak indirgeme reaktifi olarak, sodium okxalate (Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), askorbik asit (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) ve sodyum dithionite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) incelenmiştir.. Tüm deneyler CMBR ( Tam karışımli batch reaktör)'de gerçekleştirilmiştir. EDTA ile birlikte indirme reaktifi olarak fosforik-okzalik asit kullanımı ile giderim verimleri arsenik için %41.9 ve kadmiyum için %89,6 olarak bulunmuştur [73]

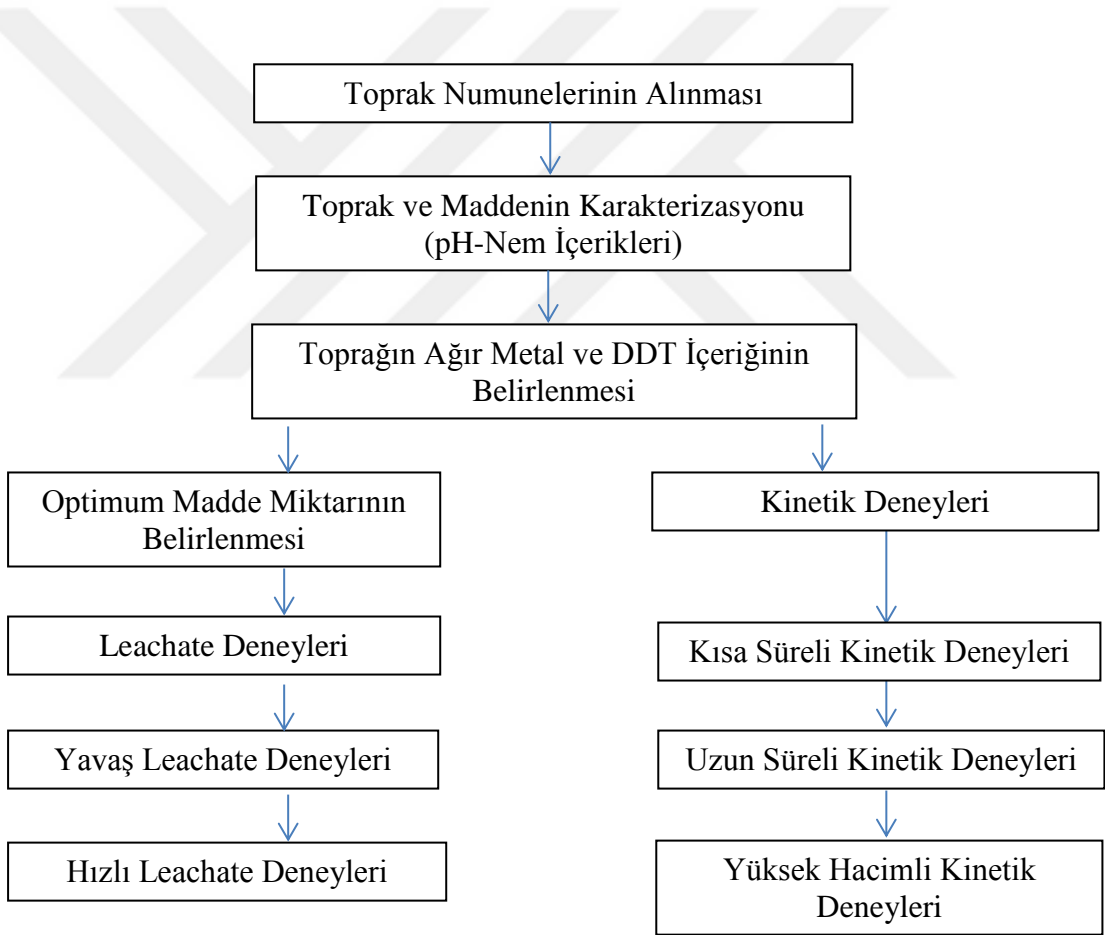
DDT gibi kalıcı organik kirleticilerle kirlenmiş toprakların EDTA gibi kimyasallar ile yıkanarak temizlenmesi hem zordur hem de EDTA kullandıktan sonra toprağa olan toksik etkilerinden dolayı uygulanabilirliği yoktur [74]. Bu nedenle yıllanmış DDT ve kalıntılar ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde organik, daha çevreci ve etkin yöntemlerin araştırılması gerekmektedir.

Bu araştırma kapsamında bitkisel kökenli bir maddenin (BKM) DDT ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde kullanılabilirliği incelenmiştir.



### 3. MATERYAL VE METOT

Bu tez kapsamında yapılan analizlerin akış şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Analizlerin sonuçları, sonuçlar bölümünde detaylı olarak verilmiştir. Bu tezde kullanılan analitik standartlar SUPELCO, çözücüler ve asitler ise GC/ICP grade olup MERCK firmasından temin edilmiştir. Ayrıca organik analizlerde kullanılan cam malzemeler her deney setinden önce 500°C’de kül fırınında yakıldıktan sonra kullanılmıştır.



Şekil 3.1 : Yapılan deneylerin akış şeması

### 3.1 Toprağın Nem İçeriğinin Belirlenmesi

Toprağın nem içeriğini belirlenmesi için, belirli miktarlarda tartılan toprak numuneleri etüvde 105<sup>0</sup>C'de 1 gün bekletilmiştir. Numuneler etüve koyulmadan önce ve çıkarıldıktan sonraki tartım sonuçlarına göre toprağın nem içeriği belirlenerek, yüzde olarak ifade edilmiştir. Her bir deney seti için 4 adet nem ölçülerek ortalama değeri kullanılmıştır.

### 3.2 Toprak Numunelerinin Alınması ve Saklanması

Toprak numuneleri, İşleyen ve diğerlerinin (2013) yayınladıkları çalışmada kullanılan Sakarya, Karasu'da özel bir alandan alınmıştır. Yayımlanan bu çalışmada alanın *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD ve *p,p'*-DDT ile kirlendiği ve bu alandan ölçülen toplam DDX ( $DDX=p,p'$ -DDE, *p,p'*-DDD ve *p,p'*-DDT toplamı) miktarının 504 ng/g ile 3557 ng/g aralığında olduğu rapor edilmiştir. Toprak numuneleri alanın 0-20 cm derinliğinden alınıp, 2mm elekten geçirilerek taş, bitki kalıntıları ve diğer safsızlıklar giderildikten sonra oda şartlarında kurutulmuştur. Kuruyan toprak numuneleri iyice karıştırılarak, 3-5 Litre hacmindeki cam kavanozlara konarak kapağı kapalı şekilde deneylerde kullanılmak üzere laboratuarda saklanmıştır. Her bir deneysel çalışmada optimum homojenliğin sağlanması için aynı kavanozdan alınan yaklaşık 500 gr toprak 1 litrelik bir cam iyice karıştırıldıktan sonra ilgili deney seti için kullanılmıştır. Her deney setinde kullanılan topraktaki *p,p'*-DDE içeriği tekrarlı ölçülerek ortalama değer olarak ng/g kuru toprak cinsinden ifade edilmiştir [35].

### 3.3 Bitkisel Kökenli Maddenin Elde Edilmesi ve Saklanması

Deneylerde kullanılan bitkisel kökenli madde (BKM) bir ağacın meyvesinden elde edilmiş olup, meyve kurutulularak blenderda parçalanmış ve 2 mm elekten elenerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Ayrıca kabuk halinde kullanım etkisini görmek için kısıtlı deneylerde yapılmıştır. BKM'nin kalıcı organik kirleticiler ile kirlenmiş toprakların yıkanmasında kullanılabilirliği üzerine patente başvurulacağı için bu aşamada tam olarak ismi ve içeriği verilmeyecektir.

### 3.4 Toprak ve Madde Eklenmesinin Sıvı Fazın pH'ına Etkisi

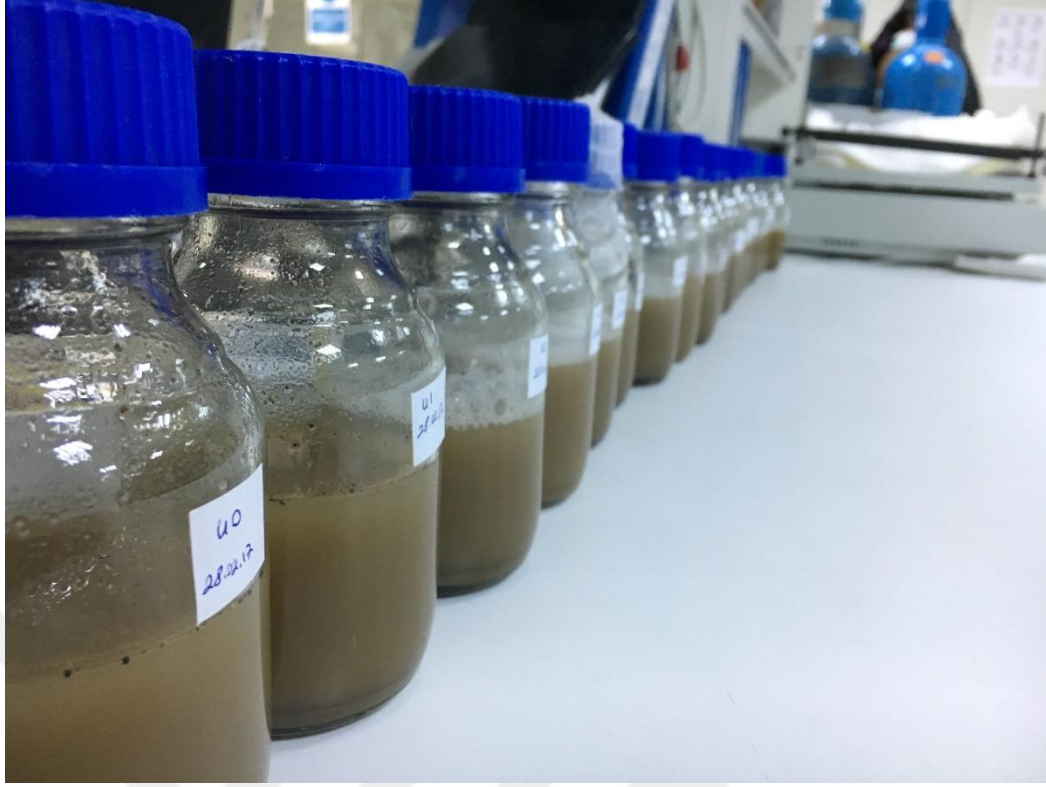
#### 3.4.1 Eklenen toprak miktarının sıvı fazın pH'ına etkisi

Çizelge 3.1'de gösterilen 0 ile 80 gram DDT ile kirlenmiş toprak tartılarak 250 mL'lik otoklavlanabilir cam şişelerin içerisine koyulmuştur. Her bir şişedeki geri kazanımı ölçmek için internal standart(IS), hekzan fazında yada metanol fazında eklenmiştir. Çizelgede gösterilen 0'dan 11 nolu şişelere hekzan fazında 760 ng  $\alpha$ -BHC IS standardı (30  $\mu$ L , 25,325 ppm), 0A'dan 10A nolu şişelere ise metanol fazında 706 ng  $\alpha$ -BHC IS standardı (100  $\mu$ L, 7,06 ppm) eklenmiştir. Ayrıca tüm numunelere 100'er  $\mu$ g arsenik(As) ve kadmiyum (Cd) IS standartları da eklenmiştir. Daha sonra Şekil 3.2'de görüldüğü üzere bütün şişelere 150 mL saf su eklenerek 86 rpmde çalkalayıcı tablaya bırakılmıştır. Her bir şişenin 1-3-5-7-11-13 ve 14. günlerdeki sıvı faz pHları ölçülmüştür. pH ölçümlerinden önce 30 dakika beklenerek sıvı fazın ayrılması sağlanmış ve ölçümler bu fazdan yapılmıştır. 14 günün sonunda *p,p'*-DDE alanı/IS alanı göz önünde bulundurularak deneylerde kullanılacak optimum toprak miktarına karar verilmiştir.

**Çizelge 3.1 : pH ölçümleri için numune tartımları.**

#Numune No	Toprak Miktarları (g)
0	0
1	0,10
2	0,50
3	1,00
4	2,00
5	4,00
6	8,00
7	12,00
8	20,00
9	30,00
10	40,01
11	80,01
0A*	0
4A*	2,00
8A*	20,02
10A*	40,03

\*Numarasının yanında A olan numunelere diğerlerinden farklı olarak eklenen internal standart metanol fazında eklenmiştir.



**Şekil 3.2 :** Eklenen toprak miktarının sıvı fazın pH'ına etkisi

### 3.4.2 Maddenin sıvı fazın pH'ına etkisi

Çizelge 3.2'de görüldüğü üzere 0'dan 0,6 grama kadar tartılan BKM eklenmiş ve üzerine 40 mL saf su ilave edilerek 86 rpmde çalkalanmaya bırakılmıştır. Toprak numunelerine benzer şekilde pH ölçümleri 1,3,5,7,11,13 ve 14. günlerde yapılmıştır.

**Çizelge 3.2 :** Maddenin pH ölçümleri için ağırlıklar.

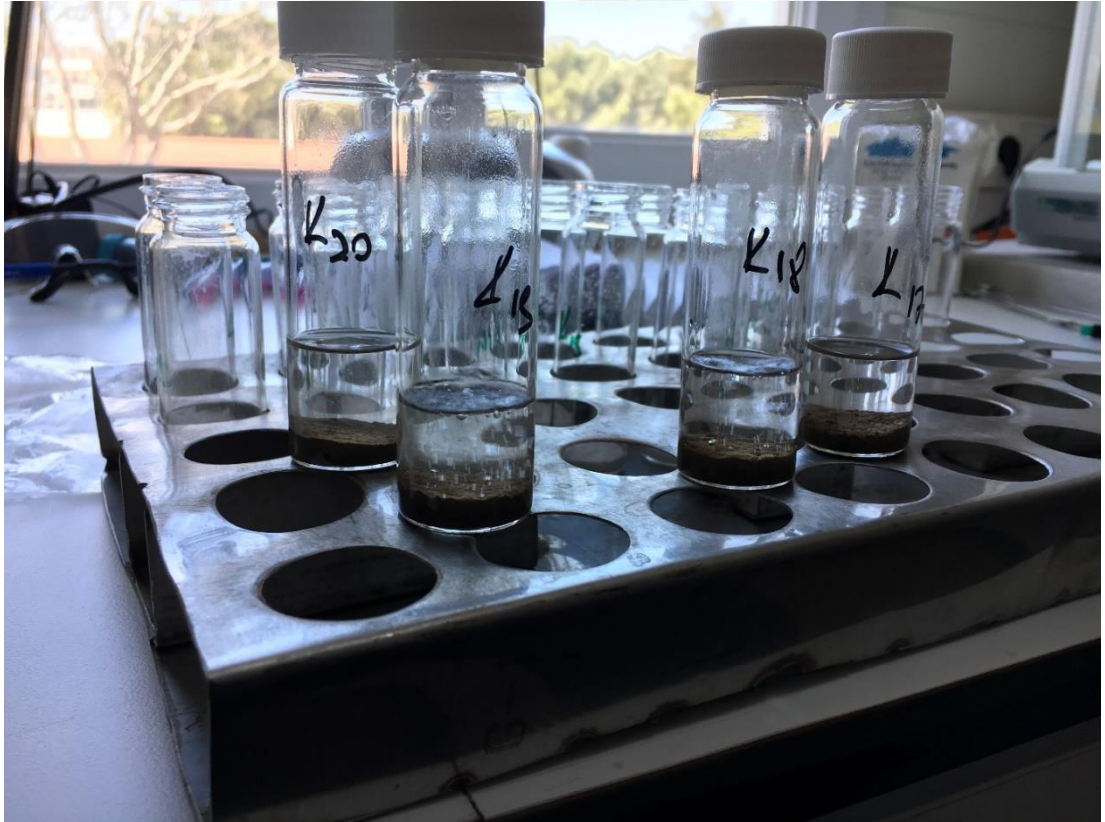
#No	Madde Miktarları (g)
Şahit	0
1	0,01
2	0,03
3	0,10
4	0,20
5	0,40
6	0,60

### 3.5 Sıvı Fazdaki ve Topraktaki DDE İçeriğinin Ölçülmesi

On dört günün sonunda karıştırma işlemleri durdurularak her bir numune yaklaşık 1,5 saat dinlendirilerek çökebilen partiküllerin sıvı fazdan ayrılması sağlandı. Daha sonra sıvı faz, fazla hareket ettirilmeden kaba filtreler yardımı ile 500 ml'lik ayırma

hunilerine süzöldü. Her bir ayırma hunisine 25 ml'lik 2:1 oranında hekzan:2-propanol karışımından eklendi. Çalkalama işlemleri 30 dakikada bir olacak şekilde 3 saat boyunca tekrarlandı ve 3 saatin sonunda ayırma hunisindeki sıvı faz (alt faz) uzaklaştırılarak sadece hekzan fazının kalması sağlandı. Kalan hekzan fazı birkaç defa 100 ml'lik saf su ile yıkanarak temizlendi. Temizlenen hekzan fazı 40 ml'lik viallere koyulan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde alınarak kapakları kapalı vaziyette 1 gün boyunca oda şartlarında bekletildi.

Toprak numunelerindeki DDE miktarı İşleyen ve diğerlerinin 2013 yayınladığı metot modifiye edilerek kullanılmıştır [35]. Her bir numune setinde kullanılan topraktan 4 tekrarlı olmak üzere 3 gram tartılarak 506 ng internal standart eklendi. Üzerine 10 ml hekzan eklenerek şişelerin kapakları sıkıca kapatıldı ve 5 saat süre ile 68°C'de etüvde bekletildi. Şekil 3.3'de görölen etüvden çıkarılan numuneler oda sıcaklığında 10 dakika soğutulduktan sonra hekzan fazı içerisinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olan 40 ml'lik viallere aktarılarak bir gün bekletildi. Daha sonra Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> katısında 1 gün bekletilen numunelerden cam pasteur pipet yardımıyla 2 ml GC şişelerine aktarılarak analize kadar GC şişeleri buzlukta bekletildi.



**Şekil 3.3 :** Kontrol numunelerin hekzan yakılması işlemi

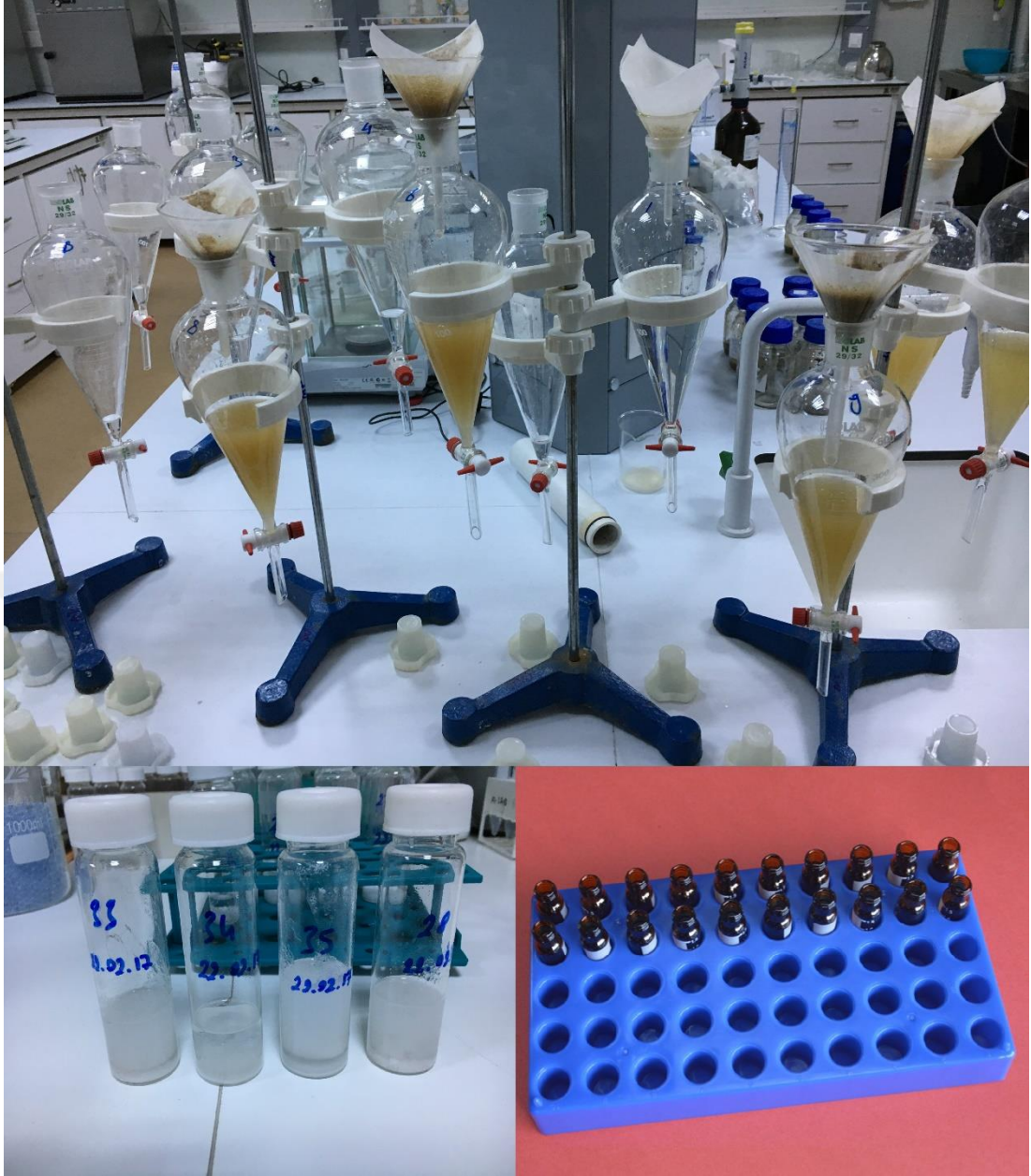


### 3.6 Optimum Madde Miktarının Belirlenmesi

Daha önceki deney setlerine sonuçlarına dayanılarak, deneylerimizde kullanılacak optimum toprak miktarı 8 gram olarak belirlenmiştir. Kullanılan toprak miktarı sabit tutularak (8 gram) eklenen farklı miktarlardaki BKM ile optimum doz miktarı araştırılmıştır. Bu deney setinde Çizelge 3.3’de gösterilen miktarlarda BKM hem toz hem de kabuk olarak eklenmiştir. Ancak elimizdeki kabuk madde miktarı fazla olmadığından daha detaylı çalışmalar bu tez kapsamında yapılamamış olup, ileride yapılacak araştırmaların konusu olabilecek niteliktedir. Her bir numuneye 1013 ng internal standart (40 µL, 25,325 ppm α-BHC-hekzan fazında). Ayrıca sıvı fazdaki metal konsantrasyonlarının ölçülme ihtimali dikkate alınarak her bir numuneye 100’er µg Cd ve As internal standart eklenmiştir. BKMLer 150 ml saf su içerisinde çözülerek, çözülmüş halde şişelerin içerisinde bulunan toprakların üzerine eklenerek kapakları kapatılmış ve 8 gün süre ile 86 rpmde çalkalamaya bırakılmıştır. 8 günlük karıştırma işlemi sonucunda sıvı faz Şekil 3.4’de gösterildiği gibi ayırma hunilerine süzülerek bir önceki bölümde anlatılan sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi yapılarak GC için hazır hale getirilmiştir. Ağır metal analizi için alınan 5’er ml’lik numuneler üzerine 1 ml HNO<sub>3</sub> eklendi ve 15 mL’ye tamamlandı. ICP-MS analizleri için hazır hale getirildi.

**Çizelge 3.3 : Toz-kabuk maddelerin ve toprakların tartımları.**

#Numune no	Toprak Miktarları (g)	Eklenen Madde Miktarı (g)	Eklenme Şekli
20	8.01	0	-
21	8.00	0	-
22	8.00	0	-
23	8.00	0	-
24	8.00	0.03	Toz
25	7.95	0.06	Toz
26	8.02	0.12	Toz
27	8.00	0.46	Toz
28	8.01	0.79	Toz
29	8.02	0.03	Kabuk
30	8.02	0.06	Kabuk
31	8.00	0.12	Kabuk
32	8.01	0.47	Kabuk
33	8.01	0.80	Kabuk
34	16.03	1.51	Toz
35	16.02	1.52	Kabuk



Şekil 3.4 : Ekstraksiyon düzenekleri

### 3.7 Kinetik Deneyleri

Temizleme süresi en önemli kriterlerden biri olduğu için, *p,p'*-DDE ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde BKM'nin kullanılabilirliğinin zaman açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Sürenin kısa veya uzun oluşunun, bu tür kirlenmiş toprakların temizlenmesinde önemli bir kriter olduğu için bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle *p,p'*-DDE topraktan desorpsiyonuna BKM'nin etkisini inceleyen uzun, kısa ve yüksek hacimli kinetik deneyleri tasarlanmıştır. Yapılan uzun ve kısa süreli deneyler sonucunda 0,8 gram BKM'nin optimum miktar olduğu bulunmuştur ve bundan

sonraki deneylerde toprak ve BKM oranı 8gram:0,8gram olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

### 3.7.1 Uzun süreli kinetik deneyleri

250 ml otoklavlanabilir şişelere Çizelge 3.4’de belirtildiği üzere 8 gram toprak numunesi ilave edilip, her bir şişeye 1013 ng internal standart ilave edilmiştir. Daha sonra 0,8 gram BKM 150 ml saf suda çözülerek (kontrol numuneleri hariç), çözülmüş halde şişelere ilave edilip 96 rpm’de deney süresince çalkalanmaya bırakılmıştır. 1,2,4,6,8,9 ve 10. Gün sonunda sıvı fazdan numuneler alınarak sıvı-sıvı ekstraksiyon ve temizleme işlemi yapıp GC-ECD’de *p,p'*-DDE miktarları ölçülmüştür.

**Çizelge 3.4 :** Ekstraksiyon günleri ve toprak-madde miktarları.

#Numune no	Toprak Miktarları (g)	Eklenen Madde Miktarı (g)	Ekstraksiyon Günü
40	8.11	-	10
41	8.00	-	10
42	8.00	0.80	1
43	8.05	0.80	1
44	8.00	0.80	2
45	8.00	0.8	2
46	8.10	0.81	4
47	7.97	0.80	4
48	8.19	0.80	6
49	8.08	0.80	6
50	8.07	0.80	8
51	8.12	0.81	8
52	8.11	0.85	9
53	8.10	0.82	9
54	8.12	0.79	10
55	8.07	0.83	10

### 3.7.2 Kısa süreli kinetik deneyleri

Uzun süreli kinetik deneyleri tamamlandıktan sonra, farklı deney seti olarak kısa süreli kinetik deneyleri tasarlanmıştır. Uzun süreli kinetik deneylerinde olduğu gibi aynı miktarlarda internal standart eklenen bu deney setinde ise Çizelge 3.5’de gösterilen miktarlarda numunelere 0.25, 0,5, 4, 8, 24 ve 48 saat sonunda sıvı-sıvı ekstraksiyon ve temizleme işlemleri yapılmış, GC/ECD’de analiz edilmişlerdir.

**Çizelge 3.5 : Kısa süreli kinetik deneyleri madde miktarları.**

#	Toprak (g)	Madde(g)	Ekstraksiyon Zamanı
KN1	8,03	0	48 Saat
KN2	8,03	0	48 Saat
KN3	8,00	0,80	0,25 Saat
KN4	8,05	0,80	0,25 Saat
KN5	8,01	0,80	0,5 Saat
KN6	8,04	0,80	0,5 Saat
KN7	8,07	0,80	4 Saat
KN8	8,02	0,80	4 Saat
KN9	8,00	0,80	8 Saat
KN10	8,07	0,80	8 Saat
KN11	8,07	0,80	24 Saat
KN12	8,00	0,80	24 Saat
KN13	8,02	0,80	48 Saat
KN14	8,06	0,80	48 Saat

### 3.7.3 Yüksek hacimli kinetik deneyleri

Bu deney setinde toprak, madde ve saf su miktarları uzun ve kısa süreli kinetik deneylerine göre 30 kat artırılmıştır (Şekil 3.5).Deney setinde biri kontrol olmak üzere 2 adet 5 litre hacimli kavanoz kullanılmıştır. Kontrol kavanozuna 240 gram kirlenmiş toprak, 0 gram BKM ve 4,5 litre saf su, diğer kavanoza ise 240 gram kirlenmiş toprak, 24 gram BKM ve 4,5 litre saf su eklenmiştir. 96 rpm’de çalkalanan numunelere 0,25, 0,5, 4, 8, 24 ve 48 saat sonunda sıvı-sıvı ekstraksiyon ve temizleme işlemleri yapılmış, GC/ECD’de analiz edilmiştir.

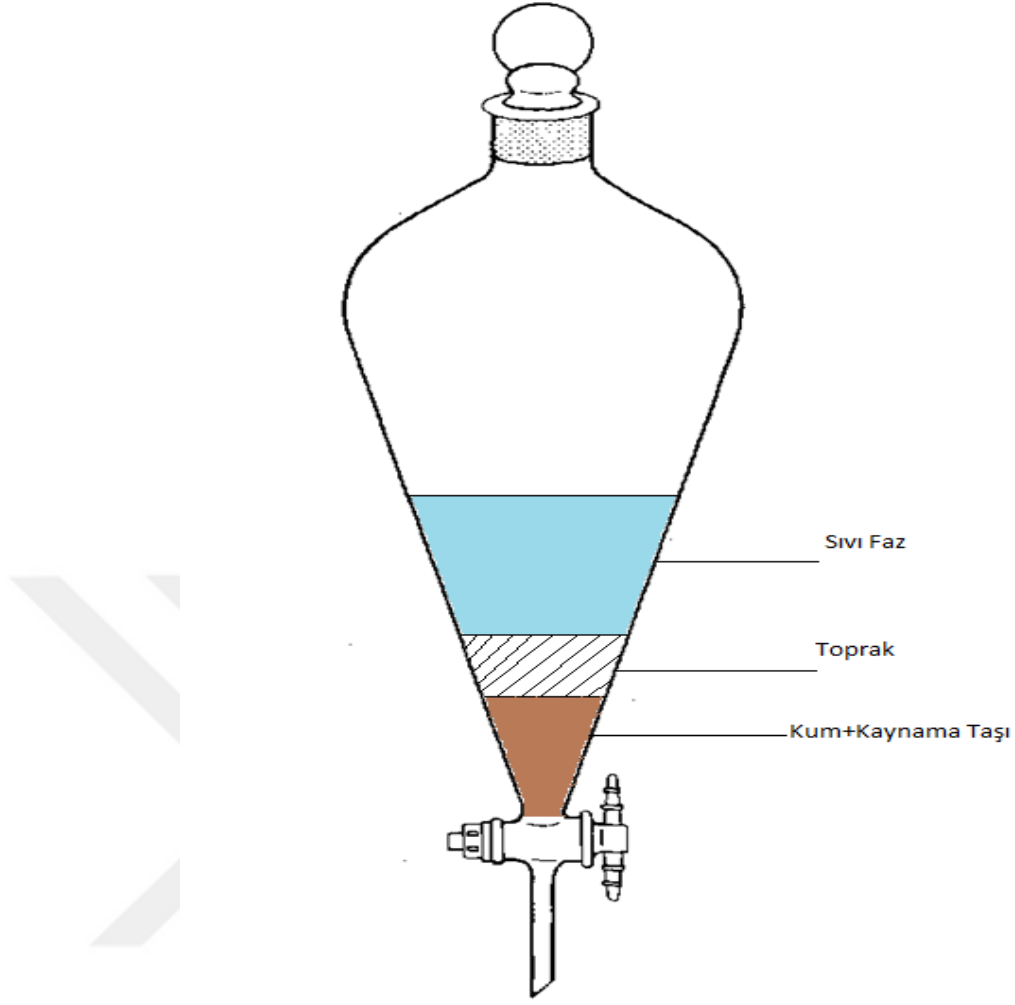


Şekil 3.5 : Yüksek hacimli kinetik deney düzenekleri

### 3.8 Leachate Deneyleri

#### 3.8.1 Uzun süreli leachate deneyleri

Leachate deneyleri BKM'nin kirlenmiş topraktaki DDE'yi desorp etme hızını anlamak için tasarlanmıştır. Burada toprak hiçbir şekilde karıştırılmayıp doğadaki yağmur senaryosu göz önüne alınmıştır. Bu kapsamda 250 mL'lik ayırma hunilerinin alt kısmına 40 adet kaynama taşı, 10'ar gram temiz kum ve 8 gram kirlenmiş toprak eklenmiştir ayrıca diğer tüm deneylerde olduğu gibi bu deneyde de internal standart aynı miktarda eklenmiştir. 150 ml su içerisinde çözünen 0,2 ila 0,8 gram arasında değişen BKM ayırma hunilerinin üzerine eklenerek 1. günün sonunda bütün sıvı faz ayırma hunisinin altındaki musluk açılarak alınıp tekrar ayırma hunisine ilave edilmiştir (Çizelge 3.6). Bu işlem 2. günün sonunda tekrar edilerek toplanan sıvı faz, sıvı-sıvı ekstraksiyona tabi tutulup gerekli temizleme işlemleri sonucunda GC/ECD'de analiz edilmiştir (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 : Leachate düzeneği

Çizelge 3.6 : Uzun süreli leachate deneyleri madde miktarları.

#Numune No	Toprak Miktarları (g)	Eklenen Madde Miktarı (g)
L1	8.01	0
L2	8.02	0
L3	8.01	0.20
L4	8.04	0.20
L5	8.01	0.40
L9	8.01	0.80
L10	8.00	0.80

### 3.8.2 Kısa süreli leachate deneyleri

Bu deney setinde ise uzun süreli leachate deneylerinde kullanılan toprak ve BKM miktarları Çizelge 3.7’de belirtildiği gibi aynı olup, ayırma hunisine BKM içeren sıvı faz eklenir eklenmez tahliye vanası açılarak sıvı faz ayrılmış ve gerekli ekstraksiyon ve temizleme işlemlerinden sonra GC/ECD’de analiz edilmiştir.

**Çizelge 3.7 : Kısa süreli leachate deneyleri madde miktarları.**

#Numune no	Toprak Miktarları (g)	Eklenen Madde Miktarı (g)
LIII1	8.01	0
LIII2	8.01	0
LIII3	8.03	0.21
LIII4	8.08	0.20
LIII5	8.08	0.39
LIII9	8.06	0.80
LIII10	8.06	0.81

### 3.9 GC Analizleri

Ekstraksiyon sonucu hazırlanan numuneler GC/ECD ile analiz edilmiştir. (Şekil 3.7) Analizler Agilent marka 7890A model GC/ECD ile yapılmıştır. Analizlerde DB-5MS marka kolon kullanılmıştır. Genel metot bilgileri; Fırın giriş sıcaklığı : 80<sup>0</sup>C, maksimum sıcaklık 300<sup>0</sup>C, denge zamanı, 0.1 dakika, sıcaklık değişimi, 1. Seviye ; giriş 80 derece, 2. seviye; 25 derece ile yükselerek 190 derece, 3. seviye; 15 derece ile yükselerek 280 derece, 4. seviye; 25 derece ile yükselerek 300 derece. Toplam metot süresi 15.20 dakika. Dedektör sıcaklığı 300<sup>0</sup>C, akış; 60.0 mL/dakika, kullanılan gaz; azot. Bu metoda göre internal standart için geliş süresi; 8.3 ve p’p’ DDE için geliş süresi 11.1 dakika olarak belirlenmiştir





Şekil 3.7 : GC (Agilent 7890A)/ECD cihazı

### 3.10 Numunelerdeki Ağır Metal İçeriği

Toprağın ve maddenin metal içeriğinin belirlenmesi, yapılacak deneyler sonucunda toprağın içindeki ağır metal kirliliğinin bilinmesi açısından ve maddeden kaynaklanabilecek ağır metal kirliliğinden söz edilebilmesi açısından önemlidir. Ağır metal içerikleri belirlenirken toprak ve maddeler asit ile yüksek sıcaklıkta parçalanmıştır. Parçalanmış numuneler süzlüp, gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra, ICP-MS kullanılarak metal içeriği ölçülmüştür.

Yüksek sıcaklık ve asidin parçalayıcı etkisiyle birlikte toprağın ve maddenin yapısında bulunan ağır metaller asidin içerisinde geçmiş, daha sonra asit içerisindeki miktarların belirlenmesi için ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

Çizelge 3.8'de verilen toprak ve BKM miktarları tartılarak 40 ml'lik cam viallere koyulmuştur. Daha sonra sadece SBlank-S1-S2 ve S3 no ile belirtilen numunelere 20 µg arsenik ve kadmiyum internal standartları eklenerek viallere 5 ml %65'lik HNO<sub>3</sub> (nitrik asit) ilave edilerek ağızları cam saati ile kapatılmıştır. Tüm vialler alüminyum ısıtıcı tablada 105°C 1 saat kaynatılmıştır (Şekil 3.8).



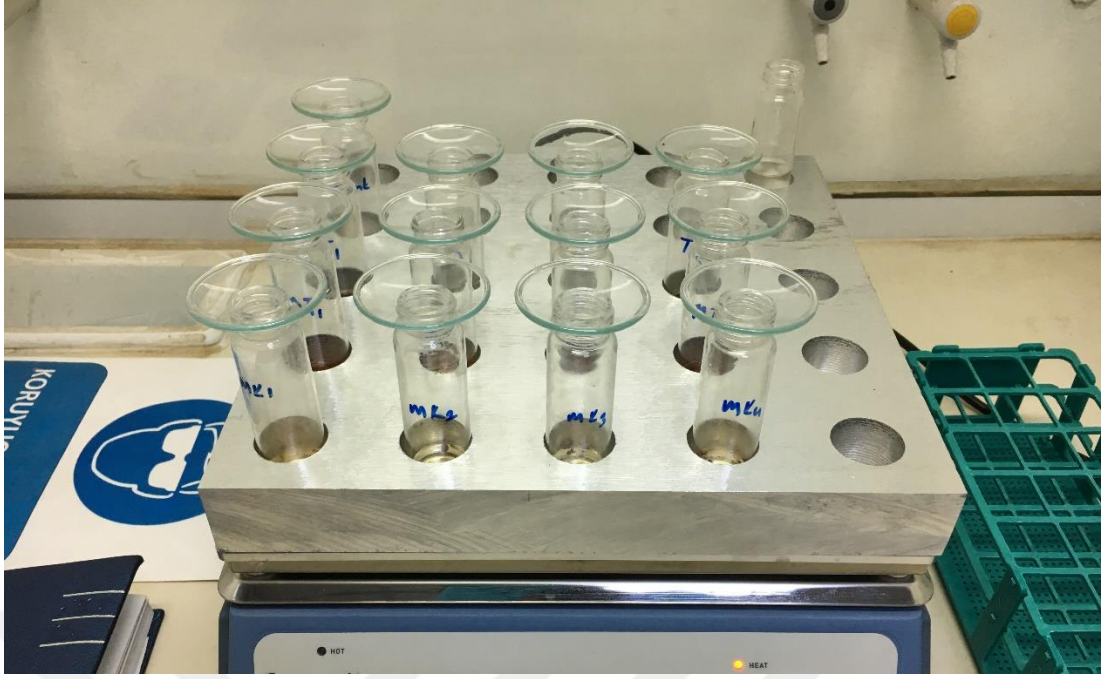
Kaynama işlemi bittikten sonra numuneler soğumaya bırakılmıştır. Soğuyan numuneler önce kaba filtreden geçirilerek hacimleri saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 0.44 micron kartuş filtrelerden süzülerek ICP-MS'de ölçüm yapılana kadar buzdolabında saklanmıştır.

**Çizelge 3.8 :** Ağır metal tayini için tartılan ağırlıklar.

<b>Numune</b>	<b>Madde miktarı (g)</b>
SBlank	-
S1	1,01
S2	1,21
S3	1,24
TBlank	-
T1	0,99
T2	1,03
T3	1,00
YM1	0,02
YM2	0,08
YM3	0,32

\*S kodlu numuneler içerisinde ağır metal spike edilmiş toprakları, T kodlu numuneler spike edilmeden işleme alınan toprakları, YM kodlu numuneler ise BKM'yi temsil etmektedir.

Optimizasyon deneylerinin (optimum toprak miktarı – optimum BKM miktarını) sonucunda her bir otoklavlanabilir şişe yaklaşık yarım saat süre ile dinlenmeye bırakılmış ve sıvı fazdan 5'er mL numune alınıp bu numunelere kaba filtreden süzildükten sonra 1 mL HNO<sub>3</sub> eklenerek hacimleri 15 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra 0.44 micron kartuş filtreden geçirilerek ICP-MS'de sıvı fazın metal içeriklerine bakılmıştır.



**Şekil 3.8 :** Isıtıcı tabla üzerinde yakılan toprak numuneleri

### **3.11 ICP/MS Analizi**

Toprak numunelerindeki ve Bitkisel kökenli maddenin içeriğini belirlemek için analizler Agilent 7700 model ICP-MS cihazı kullanılarak yapılmıştır. (Şekil 3.9) ICP multielement stock çözeltisi kullanılarak en az 7 noktalı bir kalibrasyon grafiği kullanılarak yapılmıştır. Genel işletim parametreleri: integrasyon zamanı: 0,1 s, örnekleme zamanı: 0,31 s, veri toplama zamanı: 22,76 s; RF gücü: 1550 W, RF voltajı: 1,78 V; taşıyıcı gaz: 0,9 L/dk; make up gaz: 0,1 L/dk; nebulizer pompası: 0,1 rps, He gaz akışı: 4,5 mL/dk.



Şekil 3.9 : ICP(7700)-MS cihazı

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Toprağın Nem İçeriği

Her yapılan analizde toprak numunesi 2 kısma ayrılıp 1. kısımda nem içeriği, 2. kısımda ise kirletici konsantrasyonları ölçülmüştür. Kirletici konsantrasyonu ng/g kuru toprak olarak verildiğinden nem içeriğinin ölçülmesi önemlidir. Deneylerde kullanılan toprağın ortalama nem içeriği %2,88 olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.1’de yapılan 4 tekrarlı nem içeriği deneyi özetlenmiştir. Genel olarak deneylerde kullanılan toprak kuru olup nem içeriği %3’ün altındadır.

**Çizelge 4.1 :** Toprağın nem içeriğinin belirlenmesi.

Numune No	Boş Ağırlık(g)	Dolu Ağırlık(g)	Isıl İşlem Sonrası Ağırlık (g)	% Nem
1	4,01	7,22	7,12	2,92
2	4,04	6,82	6,74	2,78
3	4,01	6,98	6,89	2,86
4	3,98	6,86	6,77	2,94
<b>Ortalama</b>				<b>2,88</b>
<b>Standart Sapma</b>				<b>0,06</b>

### 4.2 Topraktaki *p,p'*-DDE Miktarı

Deneylerimizde kullanılan toprak Sakarya / Karasu’da özel bir mülkten alınıp bu alanın yıllarca ekim yapıldığı ve bu esnada DDT başta olmak üzere diğer pestisitlerin kullanıldığı rapor edilmiştir. İşleyen ve diğerlerinin (2013) yaptıkları araştırmada bu alanın *p,p'* DDT ve metabolik ürünleri olan *p,p'* DDD ve *p,p'* DDE profilleri detaylı bir şekilde çıkarılmıştır. Özellikle alanın içerisindeki tarımsal amaçlı ve sıklıkla kullanılan bölgenin diğer kısımlara göre daha DDT kalıntıları içerdiği vurgulanmıştır. Deneylerimizde kullanılan topraktaki ortalama *p,p'* DDE miktarı 628 ng/g kuru toprak olarak verilmiş olup bu değer daha önce yayınlanan makaledeki 276-1816 ng/g kuru toprak sınır değerlerinin arasındadır [35].

Toprağa atılan *p,p'* DDT zamanla biyotik veya abiyotik reaksiyonlar sonucunda *p,p'* DDD ve *p,p'* DDE'ye dönüşür. [17, 19]. Topraktaki *p,p'* DDT zamanla *p,p'* DDE'ye dönüşse de hem *p,p'* DDT hem de *p,p'* DDE kalıcı organik kirleticilerden birisi olup toprakta yıllarca kalabilmektedir. *p,p'* DDE'nin hidrofobik olması ve yüksek log  $K_{ow}$  değerlerinden dolayı (>5) zamanla toprağın organik kısmına sıkıca bağlanır ve buradan bu tür kirleticilerin giderilmesi için geleneksel teknolojilerin kullanılması hem çok pahalı hem de uygulanabilirliği azdır [75].

DDE gibi kalıcı organik kirleticiler toprağın organik kısımlarına bağlandığı için genelde toprağın 0 ila 20 cm derinliğinde bulunma ihtimalleri fazladır. Mattina ve diğerlerinin 1999 yılında yaptıkları çalışmada, chloredane türü kalıcı organik kirleticilerin bir bölgenin toprağındaki miktarlarını derinlik olarak karşılaştırmıştır. Toprağın 0 ile 15 cm derinliğindeki chloredane miktarı 15 ile 30 cm derinliğindeki chloredane miktarından 10 kat daha fazla olduğunu rapor etmişlerdir [76]. Litaratürde kalıcı organik kirleticilerin derinlikle azaldığı ile ilgili buna benzer çalışmalara yaygın şekilde rastlanmaktadır. Bu çalışmaların aksine Karasu'daki kirlenmiş alanın 0 ila 60 cm nin yoğun bir şekilde DDT ve kalıntıları ile kirlendiği gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin ise tarımsal faaliyetler sırasında toprağın derin bir şekilde sürülmesi ve karışım sonucunda DDT'nin toprağın alt katmanlarına transfer edildiğinden tahmin edilmektedir. Bu nedenle DDT türü kirlenmiş toprakların temizlenmesinde yenilikçi ve ekolojik yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır.

### 4.3 pH Deneyleri

BKM belirli bir miktarda sulu fazda çözündüğünde bu maddenin sulu fazın pH'ına etkisinin bilinmesi gerekmektedir. BKM'deki asidik veya bazik uçların sıvı fazın pH'ına etkisi sonucunda toprağın yapısında bulunan organik ve inorganik maddelerin desorpsiyon hızını arttırmaktadır. Bu etkiyi gözlemlemek için belirli miktarlarda tartılan BKM, saf su içerisine eklenerek 96 rpm'de karıştırılmıştır ve Çizelge 4.2 'de gösterildiği üzere 1,3,5,7,11,13 ve 14. günlerde ölçülmüştür. Çizelgede net görüldüğü gibi saf suya 10 mg BKM'nin eklenmesi sonucunda pH değeri 7,09 dan 5,11'e düşmüştür. Artan madde miktarıyla beraber pH'ında düştüğü açıkça gözlemlenmiştir. Bu deney setinde kullanılan maksimum BKM miktarı 600 mg olup bunun eklendiği tüpteki pH birinci günün sonunda 4,70'e kadar düşmüştür. Bu değer on dördüncü günün sonunda 4.41'e kadar düşmüştür. Özetle, sıvı faza eklenen madde miktarının

artması ile asidik pH değeri 4,5'a kadar düşmüş ve asidik ortam oluşmuştur. Yinede toprak gibi komplike yapılarla BKM'nin karışması durumunda sıvı fazın pH'ına etkisinin bilinmesi önemlidir. Bunun gözlemlenmesi için sadece toprak, toprak toz BKM, toprak kabuk BKM karışımlarından oluşan çözelti 7 gün boyunca 96 rpm'de karıştırılarak pH değişimi incelenmiştir. Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi DDT içeren toprak su karışımının pH'ı yapılan 4 tekrarda deney setlerinde 1. günün sonunda 7,13 civarında olup ilerleyen günlerde (7. günün sonunda) bu değer fazla değişmeyip yine 7,14 civarında bir sayı okunmuştur. 14 günlük pH ölçümleri deneylerinde elde edilen aynı trend burada da gözlemlenmiştir. 30 mg toz BKM'nin ilavesi ile 1. gün sonunda pH 6,8'e ulaşmış olup toz BKM'nin 790 mg'a çıkarılması ile 1. günün sonundaki pH 5,92 olarak ölçülmüştür. Kullanılan maksimum 790 mg BKM ile 7. günün sonundaki pH 5,57 seviyelerine inmiştir. 800 mg kabuk BKM kullanılması durumunda 1. günün sonunda pH 6,20, 7. günün sonunda pH 5,72 olarak ölçülmüştür. Genel olarak ortamda toprak bulunduğunda, toprağın tamponlama özelliğinden dolayı sadece BKM'nin olduğu sıvı fazla kıyaslandığında daha yüksek pH değerleri elde edilmiştir.

Litaratürde yüzey aktif madde ilave edilmesi ile pH'ın 8,37 seviyesinden 7,38 seviyesine düştüğü ile ilgili çalışmalara rastlanmaktadır [77]. Yinede, kullanılan maddenin asidik veya bazik grubuna göre toprağın pH'ının düşüp veya artabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 4.2 : BKM'nin pH ölçüm sonuçları.

		pH Sonuçları						
	Madde Miktarları (g)	1. Gün	3. Gün	5. Gün	7. Gün	11. Gün	13. Gün	14. Gün
B	0	7,09	7,06	7,24	6,55	7,37	6,95	7,10
1	0,01	5,11	5,46	5,68	4,95	5,39	5,53	5,35
2	0,03	4,95	5,38	5,34	5,29	5,29	5,31	5,36
3	0,10	4,83	4,45	4,06	3,94	4,03	4,14	4,03
4	0,20	4,74	4,61	4,58	4,53	4,13	4,13	4,02
5	0,40	4,71	4,33	4,00	3,84	3,85	3,93	3,92
6	0,60	4,70	4,56	4,55	4,53	4,41	4,21	4,41

Çizelge 4.3 : Maddenin toprak pH'ına etkisi.

#Numune No	Toprak Miktarları (g)	Eklenen Madde Miktarı (g)	Eklenme Şekli	1.Gün	2.Gün	5.Gün	7.Gün
20	8,01	0	-	7,17	7,52	7,24	7,29
21	8,00	0	-	7,30	7,25	7,18	7,18
22	8,00	0	-	7,13	7,36	7,18	7,15
23	8,00	0	-	7,13	7,31	7,13	7,14
24	8,00	0,03	Toz	6,80	6,93	6,78	6,80
25	7,95	0,06	Toz	6,66	6,71	6,69	6,69
26	8,02	0,12	Toz	6,54	6,62	6,56	6,46
27	8,00	0,46	Toz	6,20	6,06	5,71	5,90
28	8,01	0,79	Toz	5,92	5,54	5,45	5,57
29	8,02	0,03	Kabuk	6,66	6,71	6,73	6,70
30	8,02	0,06	Kabuk	6,63	6,72	6,66	6,65
31	8,00	0,12	Kabuk	6,60	6,69	6,52	6,55
32	8,01	0,47	Kabuk	6,30	6,22	5,94	5,87
33	8,01	0,80	Kabuk	6,20	6,12	5,71	5,72
34	16,03	1,51	Toz	5,84	5,50	5,41	5,43
35	16,02	1,52	Kabuk	6,30	6,13	5,49	5,67



#### 4.4 Batch Deneyleri

*p,p'* DDE içeren toprağın aynı hacimdeki su ile 96 rpm'de 14 gün boyunca karışması sonucunda suya geçen DDE alanı ve IS alanı kullanılarak optimum toprak miktarı belirlenmiştir. Bu kapsamda Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi 1 gram ile 80 grama doğru artan miktarlarda 9 adet numuneye 760 ng internal standart eklenmiştir. Bu deneydeki amaç sıvı sıvı ekstraksiyon sonucunda elde edilen internal standart alanlarını ve kromotogramı kullanarak daha sonra yapılacak deneyler için metot geliştirmektir. Numuneler GC/ECD'de çalıştırılarak internal standart ve DDE pikleri Şekil 4.2'de gösterildiği gibi elde edilmiştir. Bu kromotogramda görüldüğü gibi internal standart 8.3 dakikada, *p,p'* DDE piki ise 11.1 dakikada gelmiştir.

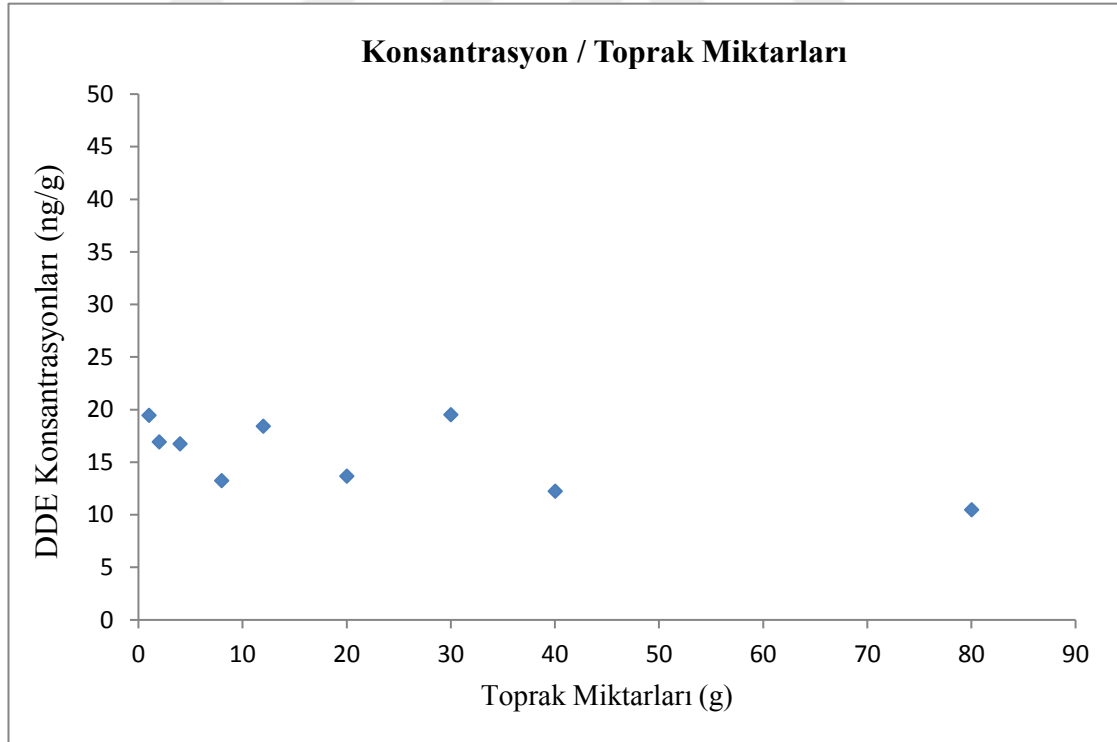
Çizelge 4.4'deki 3. kolonda deney setinde elde edilen internal standart alanları görülmektedir. Burada görüldüğü gibi eklenen toprak miktarının artması ile internal standart alanı hızlı bir şekilde düşmüştür. Bu deney sonucu dikkatle analiz edilerek yaklaşık 8 gram toprağın kullanılması durumunda kromotogramda elde edilen internal standart pikinin gayet düzgün olduğu ve bundan sonraki çalışmalarda bu miktarın kullanılabilirliğine karar verilmiştir. Diğer bir sebep ise 8 gram toprak kullanıldığında elde edilen DDE alanı ile 80 gram toprak kullanıldığında elde edilen DDE alanının birbirinden farksız olmasıdır. Yüksek toprak miktarının kullanılması durumunda, örneğin 30, 40, 80 gram, filtrasyon esnasında filtrenin aşırı derecede tıkanıp ve bundan sonra yapılacak deneylerin hızını ve sürekliliğini olumsuz etkileme potansiyeli göz önünde bulundurularak miktar optimizasyonu yapılmıştır.

Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi toprak miktarının artması ile sıvı fazdaki *p,p'* DDE miktarının 19 ng'dan 838 ng'a kadar çıktığı fakat bu değer birim toprak başına ifade edilmesi daha genel bir bakış açısı sağlayacaktır. Sıvı fazdaki *p,p'* DDE miktarı birim toprak başına tekrar düzenlendiğinde Şekil 4.1 elde edilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi kullanılan her bir gram toprak başına suya geçen DDE miktarı 10 ile 19 ng arasında değişmektedir. Bu değer bize toprak ilave maddeleri olmaksızın yapılacak desorpsiyon deneylerinde sıvı faz aracılığıyla tutulacak, diğer bir ifade ile topraktan giderilebilecek DDE miktarının yaklaşık 10 ile 20 ng arasında değiştiği ve bu nedenle bu miktarın artırılması için gerekli ilave maddelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Belki de bu madde kalıcı organik kirleticilerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde daha

ekolojik, daha çevreci yöntem olarak literatüre geçerek üniversitemizin adını uluslar arası arenada duyurarak büyük bir katkı sağlayacaktır.

**Çizelge 4.4 :** Farklı miktarlardaki toprak numunelerinin DDE içerikleri.

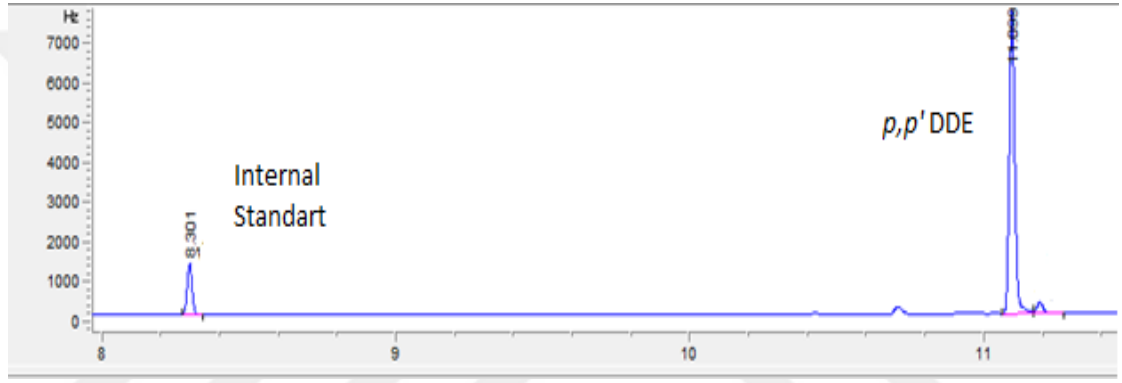
Numune No	Toprak (g)	IS Alanı	DDE Alanı	Sıvı Fazdaki DDE (ng)	Birim Topraktan Sıvı Faza Geçen DDE Konsantrasyonu (ng/g)
3	1,00	1139,2	215,4	19,48	19,44
4	2,00	798,7	263,2	33,96	16,90
5	4,00	630,8	410	66,99	16,72
6	8,00	458,1	471,1	105,99	13,23
7	12,00	261,8	561	220,86	18,40
8	20,00	176,5	468,2	273,41	13,66
9	30,00	115,3	654	584,63	19,48
10	40,01	97,9	464,2	488,71	12,21
11	80,01	57,1	464,2	837,92	10,47



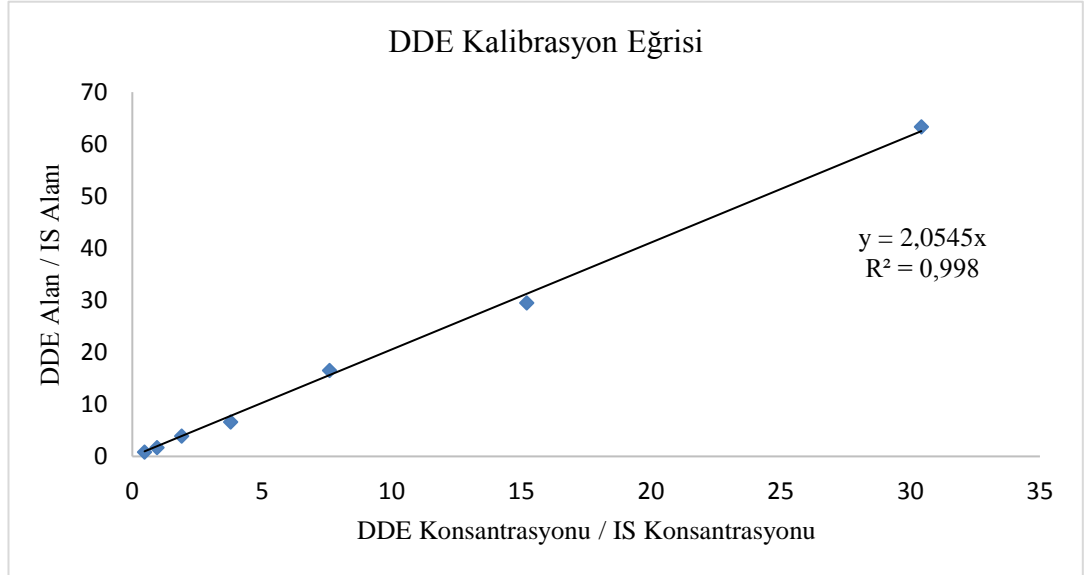
**Şekil 4.1 :** Toprak miktarlarına karşılık DDE konsantrasyonları grafiği

## Kalibrasyon;

Supelco'dan alınan *p,p'* DDE standartları kullanılarak hekzan fazında 24, 48, 96, 192, 385, 770 ve 1541 ppb 7 noktalı kalibrasyon standartları hazırlanmıştır. Her bir kalibrasyon standartlarına 50 ppm  $\alpha$ -BHC olacak şekilde internal standart ilave edildi. Kalibrasyon standartları her deney setinden önce çalıştırılarak deneydeki *p,p'* DDE miktarlarının hesaplanmasında kullanıldı. Deneylerimizde kullanılan kalibrasyon eğrilerinden bir tanesi Şekil 4,3'de, kalibrasyonda kullanılan internal standart ve *p,p'* DDE piklerinden bir örnek Şekil 4.2'de verilmiştir. Sıvı sıvı ekstraksiyon sonucunda elde edilen numunelerdeki internal standart alanı 400'den az olan numuneler kullanılmadı veya deney tekrar edildi.



Şekil 4.2 : IS ve *p,p'*DDE kromotogram pikleri



Şekil 4.3 : GC/ECD için DDE standartları kalibrasyon eğrisi

#### 4.5 Toz veya Kabuk BKM'nin *p,p'* DDE ile Kirlenmiş Topraklarda Kullanımı

Elimizde bulunan kabuk ve toz şeklindeki BKM'nin kirlenmiş topraklardaki DDE desorpsiyonuna etkisinin incelenmesi ve optimum dozun belirlenmesi amacıyla 7 günlük batch deneyleri yapılmıştır. 7.gün sonunda sıvı faz filtrelenip sıvı-sıvı ekstraksiyon ve temizleme işleminden sonra DDE konsantrasyonları GC/ECD kullanılarak ölçülmüştür. Bu deney setinde 4 adet kontrol grubu kullanılıp, kontrol grubu sadece kirlenmiş toprak ve belirlenmiş oranlardaki saf su içermektedir.

Elde deney verilerine göre her gram toprak başına saf suya geçen ortalama *p,p'* DDE miktarı 11 ng'dır. Kullanılan toz ve kabuk BKM'nin sonucunda topraktan desorbe olan *p,p'* DDE veya desorpsiyon yöntemi ile topraktan uzaklaştırılan *p,p'* DDE yüzdeleri Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Şekilde üçgen mavi olarak gösterilen toz BKM'nin verimi daire olarak gösterilen kabuk BKM'den daha azdır. Toprağa ilave edilen 30 mg toz BKM sonucunda topraktan % giderilen *p,p'* DDE miktarı %2 iken kullanılan toz miktarı 790 mg'a çıkarıldığında topraktaki DDE'nin yaklaşık %45'inin giderildiği; bu oran kabuk için %53 olarak hesaplanmıştır. Çevreci, organik madde kullanılarak sadece tek yıkama ile topraktaki DDE'nin yarısının giderildiğini gösteren ilk veriler bu çalışma ile ıspatlanmıştır.

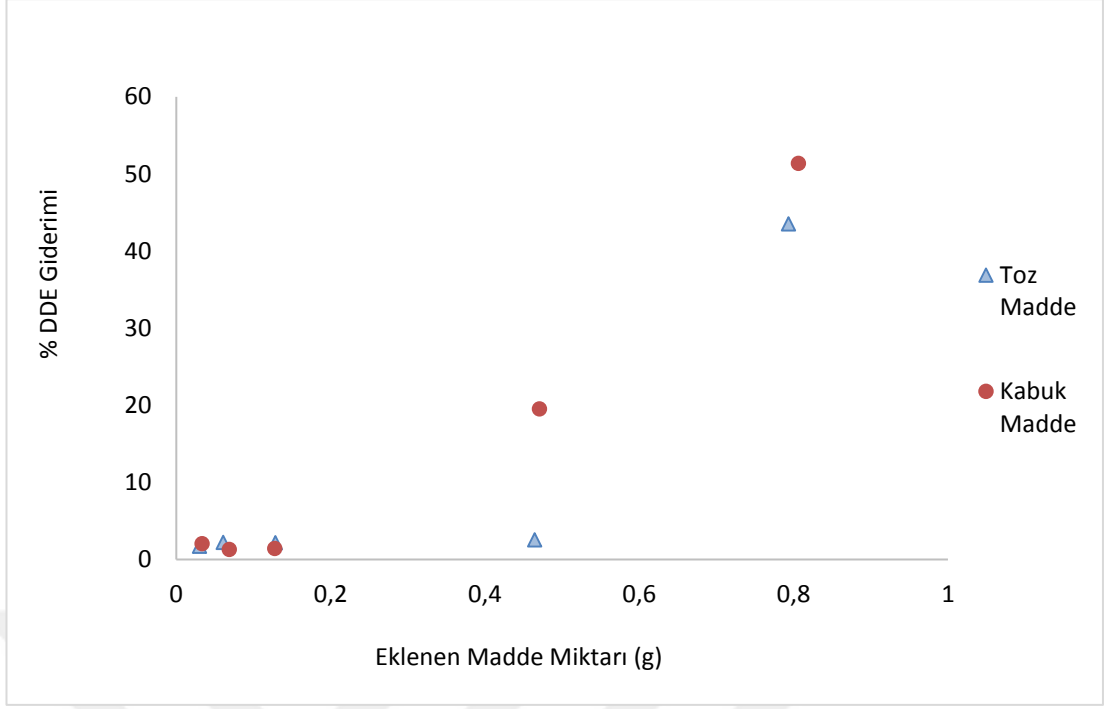
Ayrıca deneysel çalışmalar sonucunda 0,8 gramdan fazla toz veya kabuk madde kullanıldığında DDE giderim veriminin düştüğü ve filtrasyon işlemlerinin filtrelerdeki aşırı tıkanma yüzünden yapılamaz hale geldiği gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda hem toz hem kabukta Şekil 4.4'de görüldüğü gibi giderim verimi en yüksek olduğu için bu miktarın kullanılması daha uygun görülmüştür.

Litaratürde Tween80, TX-100, Brij35 ve SDBS isimli yüzey aktif maddeleri kullanarak yapılan çalışmalara rastlanmaktadır. Guo ve diğerlerinin 2014 yılında yaptığı çalışmada, DDT ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde yüzey aktif maddelerin kullanımının etkisi incelenmiştir. Tween80, TX-100 ve Brij35 gibi yüzey aktif maddeler ile yapılan bu çalışmada Tween-80'in diğerleriyle kıyaslandığında toprak yıkama özelliğinin daha yüksek olduğu ve ekotoksitesinin ise en düşük olduğu rapor edilmiştir. Bizim çalışmamızdan farklı olarak onların %3 karbon içeriği ve pH'ı 6,8 olan toprak numunelerine 2,5 mg/kg olacak şekilde laboratuvar ortamında DDT eklenmiştir. 20 mg toprak numunesinde konsantrasyonları 5 ile 1000 mg/l arasında

değişen yüzey aktif maddeler denenmiştir. Genel olarak Tween80 isimli yüzey aktif maddenin kullanılabilirliğinin daha etkili olduğu rapor edilmiştir [78].

White ve diğerleri 2007’de Triton X-100, Tween 80, ramnolipitler ve siklodekstrin gibi 100 ve 1000 mg/l konsantrasyonlardaki 4 farklı yüzey aktif maddelerin kullanılması durumunda kabak ve solucan türlerindeki DDE birikimini inceleyen çalışmalar yapmışlardır. Siklodekstrin haricindeki yüzey aktif maddelerin topraktaki DDE’nin desorpsiyonunu 4 kat arttırdığı rapor edilmiştir. Triton X-100 kullanımı ile kabak türlerinin bazılarında DDE alınışı artarken, bazılarında ise azaldığı gözlemlenmiştir. Bütün solucan türlerinde ise yüzey aktif maddelerin kullanımı ile birikim artmıştır [79].

Tween80 kullanılarak, Karagündüz ve diğerlerinin yaptığı başka bir çalışmada ise DDT ile kirlenmiş topraklarda elektrokinetik remediasyonun incelenmiştir. Yaptıkları deney sonucunda Tween 80’in SDBS’den 4 kat daha fazla toprakta tutulabildiği rapor edilmiştir. 7500 mg/l SDBS kullanılması durumunda sıvı fazdaki DDT miktarının %0,01 ile %13’üne kadar ulaşabildiği gözlemlenmiştir [80]. Bizim çalışmamızda kullanılan BKM miktarı, onların çalışmasında kullanılan yüzey aktif madde miktarından daha az olup daha doğal ve organiktir. Ayrıca bizim çalışmamızda yıllar önce kirlenen ve DDT’nin giderimi, laboratuvar ortamında yeni kirletilmiş topraklarla kıyaslandığında çok daha zor olan şartlarda bile 4 kat daha fazla verim elde edilmiştir.



**Şekil 4.4 :** Kabuk ve toz madde kullanımı ile bir yıkama sonucunda sıvı faza geçen %DDE

#### 4.6 Maddenin Toprak Üzerindeki Giderim Kinetiğinin İncelenmesi

##### 4.6.1 Uzun süreli kinetik deneyleri

Optimum toprak 8 gram ve madde 0,8 gram kullanılarak 10 günlük kinetik deneyleri yapılmıştır. 10.gün sonunda aynı hacimde sıvı faz numuneleri 1,2,4,6,8,9 ve 10.günlerde alınarak ekstraksiyon ve temizleme işlemleri yapılmış, kontrol numuneleri de 10.günde ekstrakte edilmiştir. Şekil 4.5’de x ekseninde etkileşim süresi y ekseninde ise %DDE giderimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 6.gün sonunda topraktan giderilen DDE miktarı %46 iken, 8,9 ve 10.günlerde bu miktarın %5 ile %3 oranına düştüğü görülmektedir. Deney esnasında 8,9 ve 10.günlerdeki numunelerde biyolojik bozunma sonucu renk değişimi ve kokunun gözlemlenmiştir. Bu deney setinde elde edilen veriler kullanarak kirli toprak + toz BKM deneylerinin kullandığımız oranda 6 günden fazla olması durumunda biyolojik reaksiyonların başgöstereceği ve verimin düşeceğiinden dolayı daha kısa süreli deneylerin ve yıkama metodlarının geliştirilmesi gerekmektedir. Sıvı fazdaki DDE’nin oluşan biyolojik floklar üzerinde biriktiği düşünülse de, bunu ıspatlayan detaylı bir çalışma

yapılmamıştır. Ancak literatürde DDT'nin biyolojik parçalanması ve biyolojik dönüşümü ile ilgili bilimsel çalışmalara rastlanmaktadır.

DDT ile kirlenmiş toprakların remediasyonunda beyaz çürükçül mantar ve enzimlerin kullanıldığı biyolojik çalışmalara rastlanmaktadır. Fan ve diğerlerinin 2013'de yaptıkları çalışmada 15 gram toprak üzerine 5 ml çürükçül mantar ve 6U(enzim birimi) lakkaz kullanımının en iyi olduğu ve bunun sonucunda DDT gideriminin %67'ye ulaştığı rapor edilmiştir [81].

Juhasz ve diğerlerinin 2003 yılında yaptığı çalışmada 990 ile 7750 mg/kg *p,p'* DDE ile kirlenmiş toprakların remediasyonunda iki fazlı yıkama-biyosorpsiyon prosesi incelenmiştir. Kullandıkları biyoreaktörde %40 ila %80 1-propanol ile yapılan yıkama sonucunda %93 oranında DDT desorpsiyonu elde edilip bu yıkama esnasında toprak partüküllerine nüfuz eden DDT ise *Cladosporium sp.* biyokütlesi ile parçalanmıştır [82].

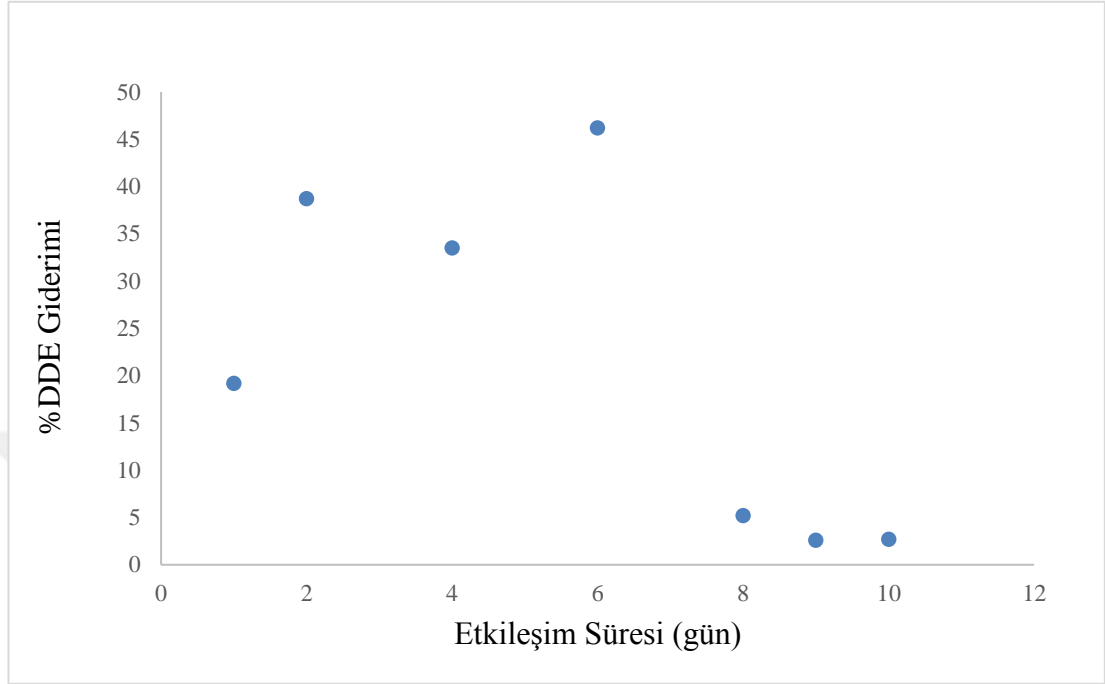
Yaklaşık 14 mg/kg DDT içeren topraklara ilave edilen yüzey aktif maddesi ile DDT'nin anaerobik parçalanması Walters ve Aitken tarafından 2011'de incelenmiş olup 9.hafta sonunda DDT'nin parçalanma hızının arttığı rapor edilmiştir [83].

Zhao ve diğerlerinin 2010 yılında yaptığı çalışmada farklı toprak oksijeni ve pH şartlarında lakkazı kullanarak DDT ile kirlenmiş toprağın remediasyonunu incelenmiştir. 25 günlük inkübasyon periyodu sonucunda topraktaki oksijen ve lakkaz ile DDT'nin parçalanması arasında pozitif bir ilişkinin olduğu rapor edilmiştir. Oksijen gazı ve azot gazı altında yapılan deneylerde DDT'nin azalması sırasıyla %69 ve %41 olup, yüksek konsantrasyonlarda oksijenin daha düşük DDT kalıntısına sebep olduğu görülmüştür [84].

Yapılan diğer bir çalışmada, yüzey aktif maddeleri, yardımcı maddeler ve keten tohumu yağının kullanılması ile DDT'nin biyoparçalanabilirliği incelenmiştir. Tween80'i yardımcı solvent (1-pentanol) ve keten tohumu yağı ile beraber kullandığında DDT'nin *Phanerochaete chrysosporium sp.* yardımı ile biyolojik bozunması sadece Tween80 kullanımından 2 kat daha fazla olduğu rapor edilmiştir [85].

Genel olarak literatürdeki DDT giderimi metodlarına bakılınca düşük moleküler ağırlıklı solventlerin kullanılması, çok uzun süreler alması ve ileri derecede biyolojik şartların oluşturulduğu laboratuvarlara gereksinim duyulması ve bazı yüzey aktif

maddelerin beraber kullanılması gibi dezavantajlar göz önünde bulundurulursa BKM gibi organik, çevre dostu ve basitçe uygulanabilirliği olan bir maddenin DDT ile toprak temizlemesinde kullanılabilirliğinin yaygınlaştırılması önemli bir katkı sağlayacaktır.

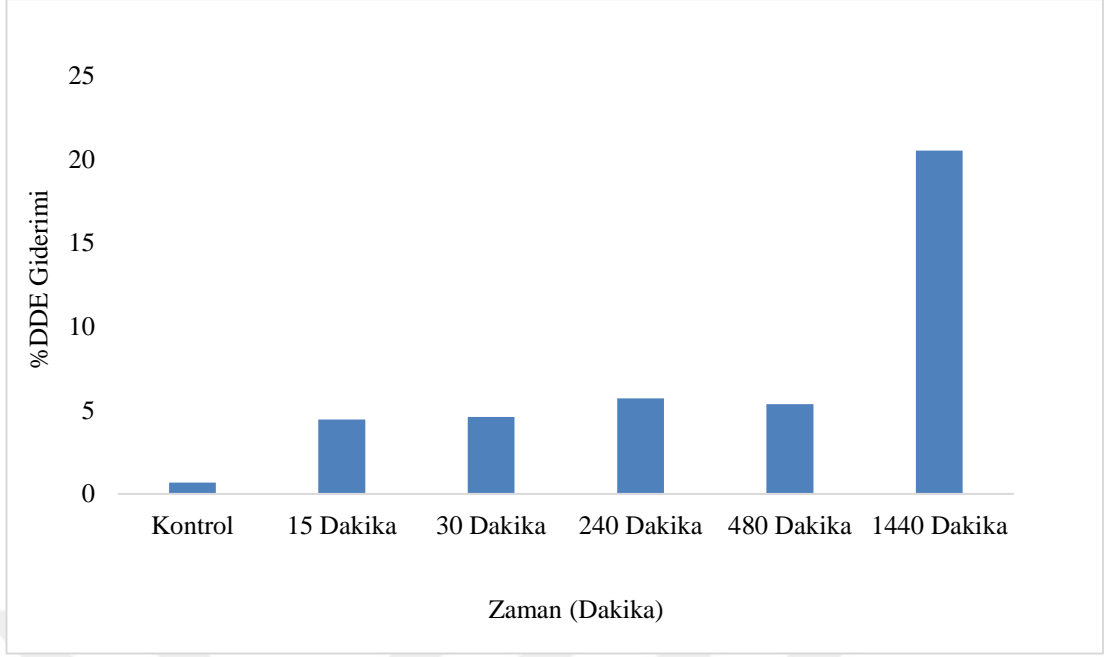


Şekil 4.5 : Etkileşim süresinin sıvı faza geçen %DDE üzerine etkisi

#### 4.6.2 Kısa süreli kinetik deneyleri

Kısa sürede %DDE giderim veriminin ne kadar olduğunu anlamak için 15, 30, 240, 480 ve 1440 dakikada karıştırmalı deneyler yapılmıştır. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere 15 dakika ile 8 saat arasında DDE giderim verimi %5 civarında olup, 1. gün sonunda giderim verimi 4 kat artarak %21 civarına ulaşmıştır. Bu deneylerle 1. günün sonunda topraktaki DDE'nin BKM kullanılarak %20 oranında giderilebileceği yapılacak detaylı çalışmalar ve optimizasyonlar sonucunda giderme veriminin daha da artabileceği düşünülmektedir. Bu deneydeki kontrol numunesi (BKM içermeyen) 1. günün sonunda ekstrakte edilmiş olup BKM ilavesi ile topraktaki DDE giderimi yüzdesi kontrol ile kıyaslandığında yaklaşık 31 kat daha arttığı gözlemlenmiştir.



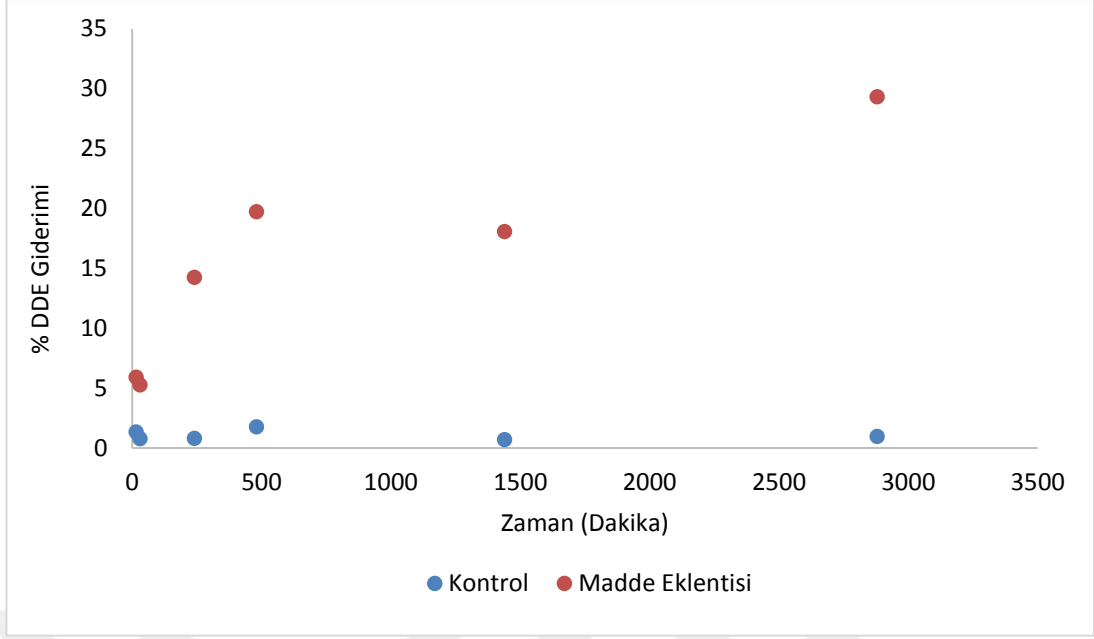


**Şekil 4.6 :** Kısa süreli kinetik deneyleri sonucu sıvı faza geçen %DDE

#### 4.6.3 Yüksek hacimli kinetik deneyleri

Şu ana kadar tekrarlanan 8 gram toprak 0,8 gram BKM ve 150 ml saf su oranı 30 kat artırılarak, daha büyük hacimli deneyler yapılmıştır. Bu deneyde 2 adet büyük 5 litrelik cam kavanozlar kullanılmış bu kavanozların bir tanesi kontrol grubunu içerip sadece toprak ve su, diğerinde ise ilaveten BKM bulunmaktadır.

Her bir kavanozdan 15, 30, 240, 480, 1440 ve 2880. dakikalarda 50'şer ml numuneler alınıp ekstrakte edildikten sonra gerekli temizleme işlemi sonucunda miktarlar ölçülmüştür. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi kontrol numunelerindeki DDE giderimi %1 civarında olup BKM ilave edilmiş cam kavanozdan alınan numunelerde ise DDE giderimi 30.dakikada yaklaşık %5, 1.gün sonunda %18, 2.gün sonunda ise %30 değerine ulaşmıştır. Yüksek hacimli kinetik deneylerinde, daha önce yapılan kısa süreli kinetik deneylerindeki % giderim verimlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekilde madde ilavesinin topraktaki DDE'nin giderimini açıkça arttırdığı görülmektedir.

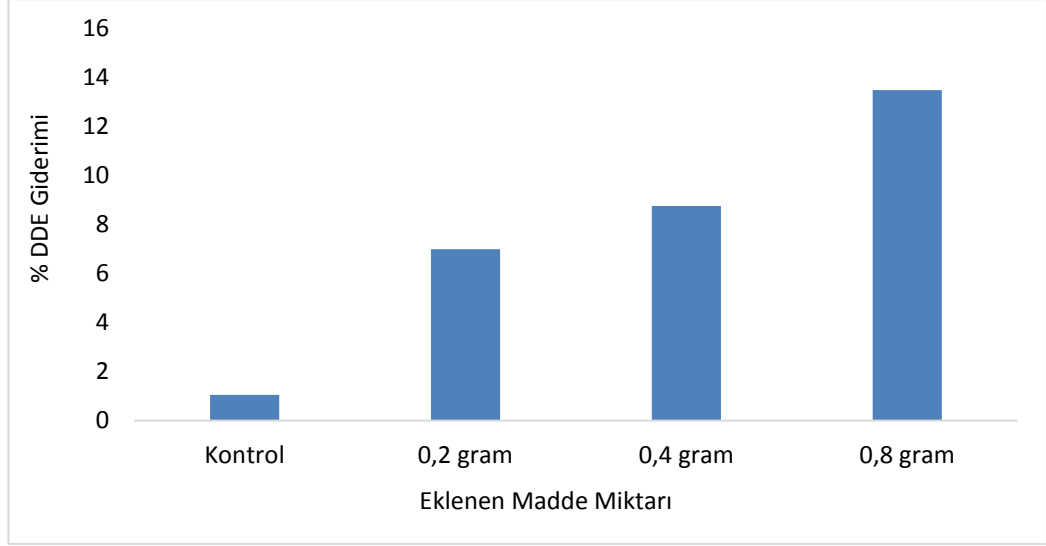


**Şekil 4.7 :** Yüksek hacimli kinetik deneyleri sıvı faza geçen %DDE miktarı

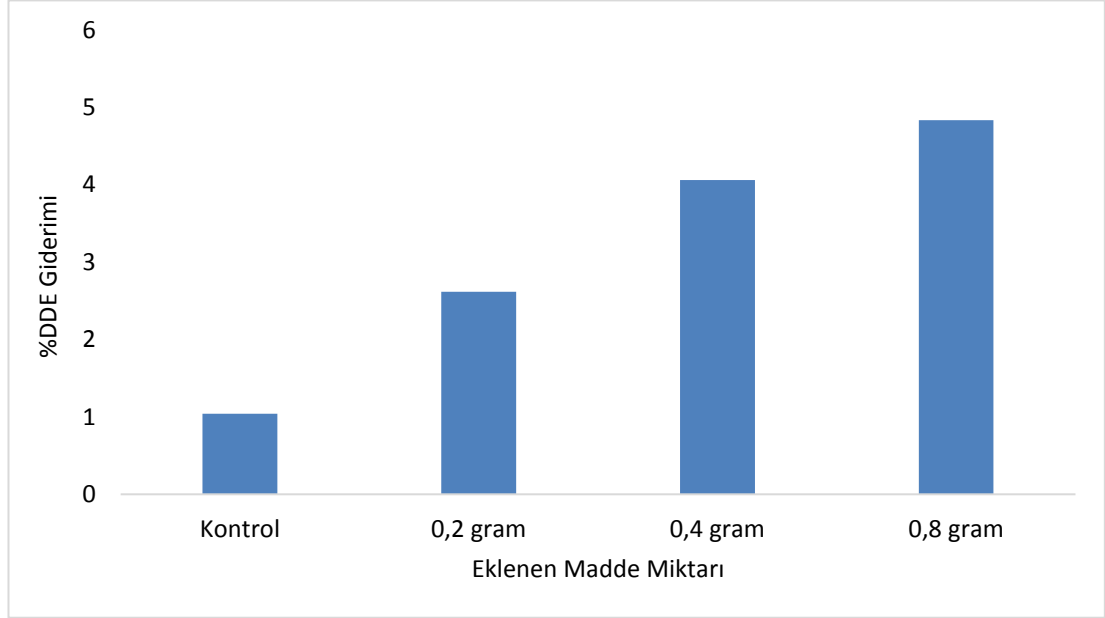
#### 4.7 Leachate Deneyleri

Bundan önceki yapılan deneylerde kirlenmiş toprak belirli bir miktar madde ve su kullanılarak karıştırıcı tablada, karıştırılarak sıvı faza geçen DDE miktarları ölçülmüştür. Buradaki toprağın karışımı gerçek senaryoları yansıtmamakta olup, kirlenmiş toprak üzerine eklenecek BKM içeren sıvı fazın toprak üzerinden sızarak geçmesi durumunda ne kadar giderimin olabileceği gerçek bir senaryo olup, bu maddenin bu şekilde kullanılabilirliğini arttıracaktır.

Yapılan bu deneylerde Şekil 4.8’de verilen sonuçlar 2 günlük bekleme sonucunda sadece 2 kere devir daim yaptırılan sıvı fazdaki DDE giderim %sini göstermektedir. Kontrol ile kıyaslandığında 0,8 gram BKM içeren sıvıya geçen DDE miktarı (topraktan giderilen) %14 civarındadır. Ayrıca ayırma hunileri üstten doldurulup alttan sıvı fazın hızlı bir şekilde toplanması sonucunda, sıvı faza geçen %DDE miktarı Şekil 4.9’da görülmektedir. Burada da açıkça görüldüğü gibi 0,8 gram BKM kullanılması durumunda kontrolle kıyasla 5 kat daha fazla DDE giderildiği, BKM’nin böyle bir özelliğinin olduğunda gösterilmiştir. Bu çalışmada BKM’nin çalkalama işlemi olmadan DDE’nin topraktan sıvı faza geçmesini sağlayan bir madde olduğu deneysel verilerle ilk defa ispatlanmıştır.



**Şekil 4.8 :** Leachate deneyleri karşılık sıvı faza geçen% DDE



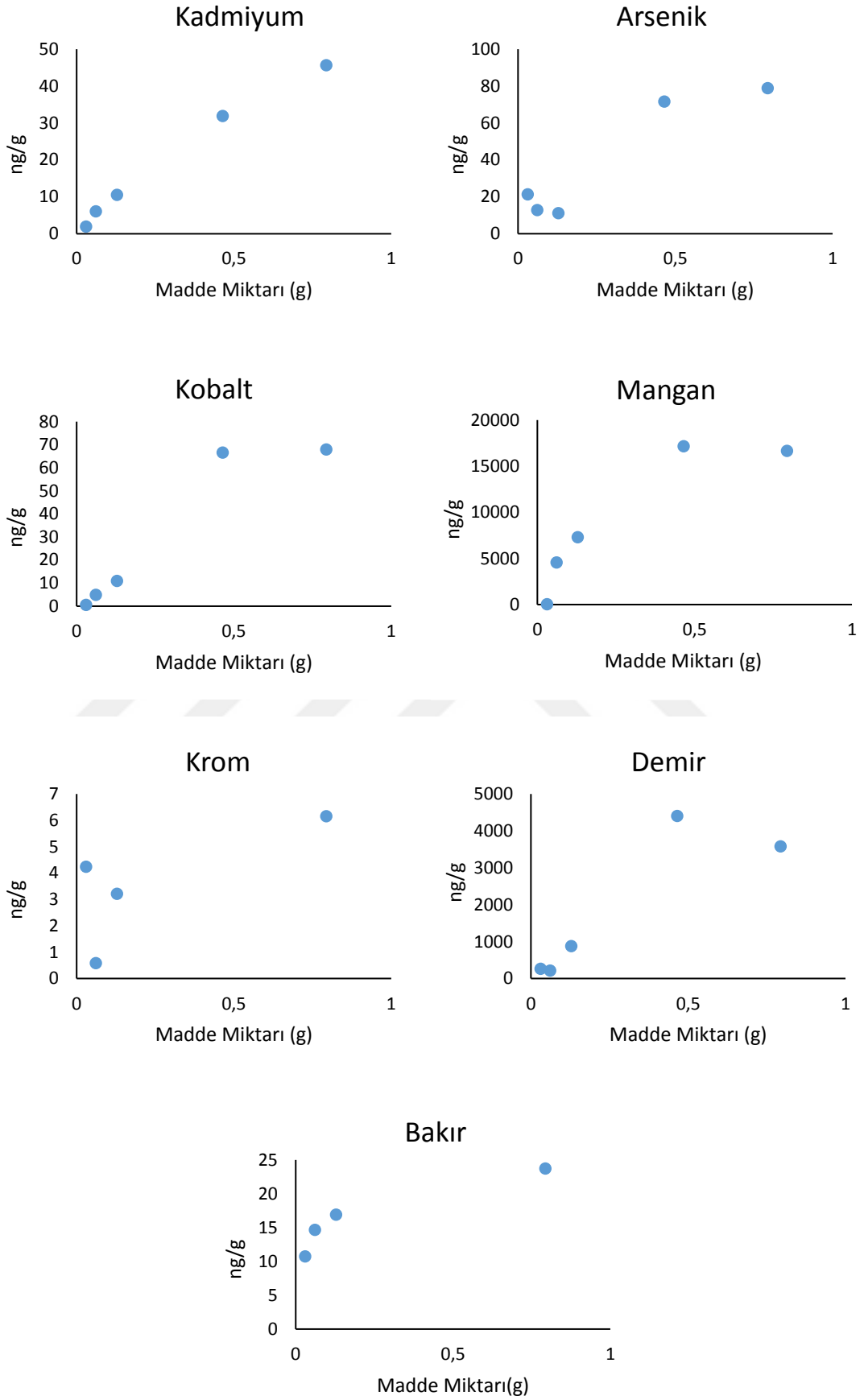
**Şekil 4.9 :** Kısa süreli yapılan leachate deneyleri sonucu madde miktarının etkisi

#### 4.8 Ağır Metal İçerikleri ve BKM'nin Etkisi

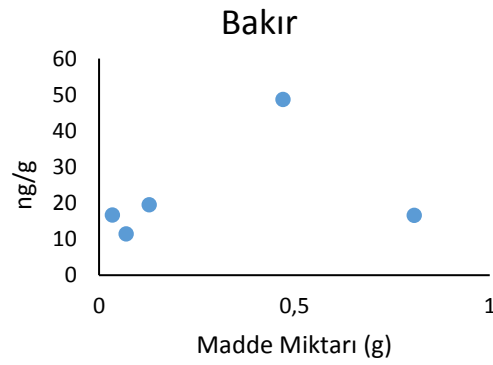
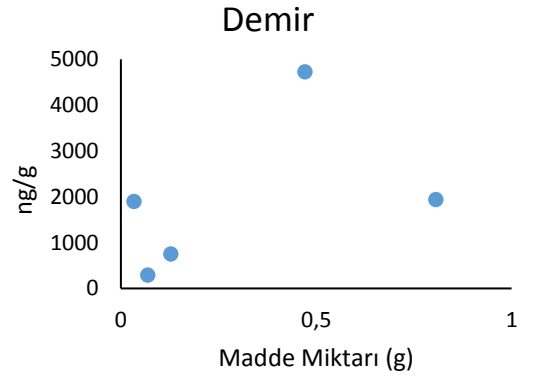
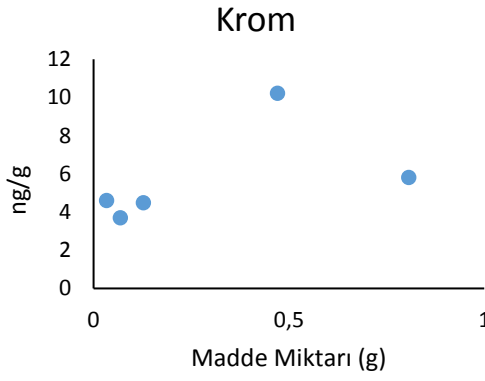
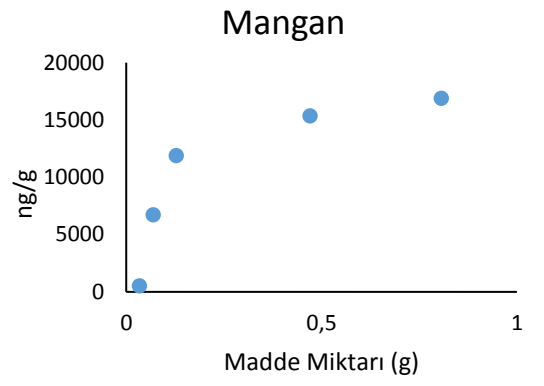
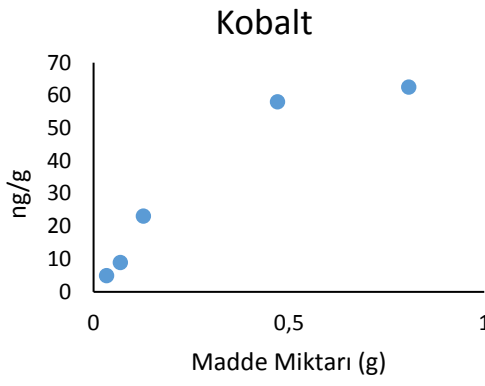
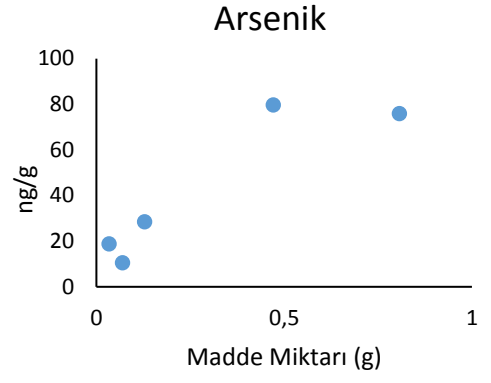
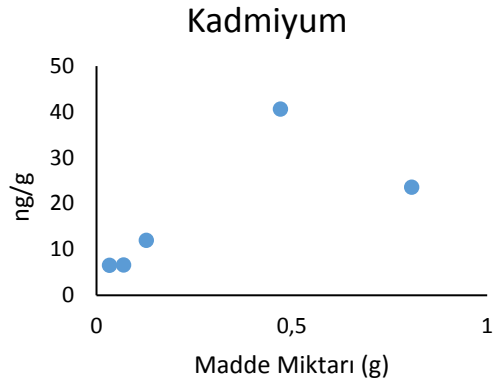
Denelerimizde kullanılan toprak numunelerindeki ağır metal içerikleri ICP-MS kullanılarak analiz edilmiştir. Bu ölçümlerde kadmiyum (Cd), 11,30 µg/g, arsenik(As), 10,91 µg/g, kobalt(Co) 8,47 µg/g, mangan(Mn), 794,56 µg/g, krom(Cr) 13,04 µg/g, demir (Fe) 6536 µg/g, bakır ise 11,36 µg/g ölçülmüş ve ortalama değer µg/g kuru toprak olarak ifade edilmiştir.

8 gram kirlenmiş toprağın ve 30,60,120,480,800 mg toz veya kabuk BKM içeren sıvı faz ile karışımı sonucunda topraktan sıvı faza geçen ağır metal içerikleri Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de gösterilmiştir. Sonuçlar madde eklenmemiş ve aynı şartlarda çalıştırılan kontrol grupları ile kıyaslanmıştır. Sıvı ortama eklenen her gram toprak başına sıvı faza geçen kadmiyum, toz BKM kullanıldığında 46 ng’a kadar artmış olup bu değer kontrol grubundan yaklaşık 13 kat daha fazladır. Sıvı faza geçen kadmiyum miktarı 480 mg kabuk BKM kullanılması durumunda 41 ng’a kadar artıp, kabuk miktarının 800 mg’a çıkarılması ile bu değer 26 ng’a düşmüştür. Genel olarak bakıldığında 480 mg’a kadar toz BKM kullanılması durumunda sıvı faza geçen ağır metal miktarlarında dikkate değer bir artışın olduğu, miktarın 800 mg’a çıkarılması durumunda ise bu artış ya yavaşlamış ya da azalmaya başlamıştır. Kontroller ile kıyaslandığında yaklaşık olarak arsenik 4 kat, kobalt 23 kat, mangan 64 kat, krom 1,5 kat ve demir ise 4 kat artış göstermiş olup, bakır için herhangi bir artış görülmemektedir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de toprağa BKM eklenmesi ile sıvı faza geçen metal miktarlarının artış gösterse de, topraktaki başlangıçta bulunan metal miktarları dikkate alınarak % giderim verimi hesaplanır ise, bu değer genel olarak %1’in altında olup sadece mangan için %2,1 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar topraktaki ağır metallerin BKM kullanılarak sıvı faza geçişinin incelenmesi bu araştırmanın konusu olmasa da, daha sonra yapılabilecek çalışmalarda BKM’nin metal içerikli toprakların temizlenmesinde kullanılabilirliği konusundaki çalışmalara öncülük edecektir.

Geçmiş yıllarda ağır metaller ile kirlenmiş toprakların yıkanmasında EDTA içeren sıvı-sıvı fazlar yaygın olarak kullanılmıştır. Arsenik, bakır, kurşun, çinko gibi kirleticilerin %40 ile 90 arasında giderilebildiği konusunda bilimsel çalışmalara rastlanmaktadır [73].



**Şekil 4.10 :** Toz BKM'nin sıvı faza geçen ağır metaller üzerine etkisi



**Şekil 4.11 :** Kabuk BKM'nin sıvı faza geçen ağır metaller üzerine etkisi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusu hızlı bir şekilde artmasına rağmen tarımsal amaçlı kullanılabilen toprakların sayısı ve sürdürülebilir kullanımı günden güne azalmaktadır. Özellikle kalıcı organik kirleticiler ile kirlenmiş toprakların temizlenmesi hem çok zor hem de pahalı bir prosestir. Kalıcı organik kirleticilerden biri olan DDT gibi geçmişte yaygın olarak kullanılan pestisitler toprak ortamında başka ürünlere dönüşebilirler. Toprağa uygulanan DDT zamanla abiyotik veya biyotik reaksiyonlar sonucunda DDE ve DDD gibi iki ürüne dönüşürler ve bu ürünler DDT gibi kanserojen özelliğe sahiptir. *p,p'* DDE'de DDT gibi kalıcı organik kirletici gruplarından birisi olup yıllarca toprakta bozulmadan kalır ve buradan gıda zincirine geçerek canlıların yapısında birikmektedir. Ülkemizde kullanımı 1984 yılının ortalarında yasaklanan DDT ve dönüşüm ürünlerine, su [86, 87], toprak [88], gıda [32, 34, 89], insan dokusu [90] numunelerinde hala rastlanmaktadır. Bu nedenle bu tür toprakların temizlenmesinde organik, daha çevreci ve etkin yöntemlerin araştırılması gerekmektedir.

Ülkemizde tarımsal amaçlı kullanılan toprakların kirlilik profilleri ile ilgili detaylı bir veri bulunmamaktadır. Bunun sonucunda bu topraklarda yetiştirme potansiyeli olan bitkiler yardımıyla DDT gibi pestisit kalıntıları insan vücudunda birikme potansiyeline sahiptir. İşleyen ve diğerlerinin 2013 yılında yaptıkları bir çalışmada Sakarya'da kabak yetiştirilen alanlardan topladıkları toprak numunelerinin %90'ından fazlasında DDT, DDD ve DDE'ye rastladıkları ve kabağın da DDE'yi yapısında en fazla biriktiren bitki olduğu düşünülür ise karşılaşılan problemin büyüklüğü daha da iyi anlaşılacaktır [26, 35, 91]. Son yıllarda kabağın DDE ve chloredane gibi maddeleri yapısında en fazla biriktirme potansiyeli düşünülerek, bu tür toprakların temizlenmesinde kabağın kullanılabilirliği konusunda araştırmalar yapılmaktadır [91, 92]. Kabağın DDT türü kirleticileri yapısında nasıl biriktirdiği henüz aydınlatılmamış olsa da, özellikle Kanada ve ABD'de bu tür kirleticiler ile kirlenmiş alanlar kabak ekilerek temizlenmeye çalışılmaktadır.

Her bir ekim sonucunda topraktaki DDE'nin yaklaşık %0,4'ü ile %3'ü giderilebilmekte ve bunun zaman alıcı olması dolayısı ile daha hızlı, daha ekolojik ve toprağın yapısını daha az bozabilen organik kökenli maddeler kullanılarak DDT'li toprakların temizlenmesine gerek duyulmaktadır. Bu kapsamda tamamen doğal olan bitkisel kökenli madde (BKM) yıllar önce DDE ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde kullanılabilirliği ilk defa bu çalışma ile araştırılmıştır.

Bu çalışmada bitkisel kökenli madde saf suda çözülerek bu sıvı faz DDE içeren toprakla belli bir süre karıştırılarak topraktaki DDE'nin sıvı faza geçmesi diğer bir ifade ile topraktan temizlenmesi araştırılarak aynı zamanda yapılan kontrol (BKM kullanılmaksızın) deneyleri ile kıyaslanmıştır. BKM'nin kullanılması ile bir yıkama sonucunda topraktaki DDE'nin yaklaşık %51'nin giderlebileceği ilk defa bu çalışmada gösterilmiştir. Ayrıca doğal yağmurlama sistemi (suyun topraktan doğal olarak sızması) düşünülerek leachate deneyleri de tasarlanmıştır. Bu leachate deneylerinde DDE giderim verimi yaklaşık %14, ayrıca madde içeren sıvı çözeltinin toprak üzerinden sızdırılıp alttan toplanması sonucunda bu verim kontrolle kıyaslandığında 5 kat daha fazla olduğu görülmüştür. DDE ile kirlenmiş toprakların temizlenmesinde BKM'nin kullanılabilirliği ilk defa denenmesine rağmen alınan sonuçlar gayet iyi olup, bundan sonra yapılacak çalışmalar için aşağıdaki noktalar önerilebilir.

Daha büyük hacimli topraklar kullanılarak bu toprakların temizlenmesinde BKM kullanan mekaniksel ve püskürtmeli reaktörler tasarlanmalıdır. Böylece verimi arttıracak prosesler üzerinde de araştırmalar yapılmalıdır. Örneğin hafif ısıtılan BKM içeren sıvı fazın püskürtmeli ve basınçlı bir sistemde toprağın içerisinden geçirilmesi gibi.

Yapılan bu araştırmada BKM kullanım şekli kabuk veya toz şeklinde kullanım dikkate alındığında kabuk şeklindeki aynı miktardaki BKM'nin toz olarak kullanılan BKM'den daha iyi verimler verdiği ancak elimizdeki kısıtlı kabuk BKM olmasından dolayı bu konu daha detaylı araştırılmamıştır. İleride yapılacak çalışmalarda kabuk BKM'nin kullanılabilirliği üzerine deneylerin yapılması veya kullanım sonucunda kabuk parçalarının toprak ortamından daha kolay bir şekilde giderilme potansiyeli düşünülerek bunun uygulanabilirliği konusunda araştırmalar yapılmalıdır. Yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz başka bir vurgu ise 8 günün sonunda şişelerde renk değişimi, koku ve gaz çıkışının olduğu gözlemlenmiştir. Bu şişelerdeki sıvı faz ise kontrol ile kıyaslandığında daha iyi çökebilen koloidal maddeleri içerdiği gözlemlenmiştir.



Ayrıca 6 günün sonunda topraktaki DDE'nin %46'sı sıvı faza geçerken 8 günün sonunda bu oran %5'e kadar düşmüştür. Bu düşüş sıvı fazdaki DDE'nin biyolojik faaliyetler sonucunda başka bir ürüne dönüştürüp dönüştürülmediği konusunda veya sıvı fazdaki DDE'nin oluşan biyolojik floklarla mı çökeldiği detaylı çalışmalara ihtiyaç vardır.

DDE gibi sadece klorlanmış organik pestisitlerle kirlenmiş topraklar için değil farklı tür pestisitlerle kirlenmiş topraklarda da BKM'nin kullanılabilirliği incelenmelidir.

Her ne kadar bu çalışmanın tam anlamıyla konusu toprakların yıkanarak ağır metal giderimi ile ilgili olmasa da yapılan sınırlı çalışmalar kontrol numuneleri ile kıyaslandığında BKM kullanımı ile ağır metal giderimi yaklaşık 4-5 kat artmıştır. Ancak toplam verim %0,4 ile %2 arasında olup bu konu ağır metaller ile kirlenmiş topraklar bulunum daha detaylı incelenmelidir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Çınar, Ö.** (2013). *Çevre Kirliliği ve Kontrolü*. Nobel Yayınevi. Ankara.
- [2] **Karaca, A. & Turgay, O. C.** (2012). Toprak Kirliliği, *Editör'den*, 13.
- [3] **Mirsal, I.** (2008). *Soil pollution: origin, monitoring & remediation*. Springer Science & Business Media.
- [4] **Çağatay Güler & Çobanoğlu, Z.** (1997). *Toprak Kirliliği*. Sağlık Bakanlığı. Ankara.
- [5] **Açan, S.** (Mayıs 1976). Pestisit Toprak İlişkileri, I. Tarım Savaş İlaçlarından Zehirlenmelerin Önlenmesinde Son Görüşler Toplantısı Bildirileri, Ankara: SSYB Sağlık İşleri Genel Müdürlüğü
- [6] **N, B.** (Mayıs 1976). Tarım Savaş İlaçları ve Çevre, I. Tarım Savaş İlaçlarından Zehirlenmelerin Önlenmesinde Son Görüşler Toplantısı Bildirileri, Ankara: SSYB Sağlık İşleri Genel Müdürlüğü
- [7] **Dormal, S. & Çakıllar, M.** (1960). Meyve Ve Sebzelerde İnsektisitlerin Bakiye Tesirleri, *Bitki Koruma Bülteni*, 1 (4).
- [8] **Otaç C & A, G.** (1959). Hexachlorbenzenle İlaçlanmış Tohumluk Buğdaylarda Hexachlorbenzen Tayini, 1 (2), 26-29.
- [9] **W. H. O.** (2011). The use of DDT in malaria vector control: WHO position statement.
- [10] **Dimond, J. & Owen, R.** (1996). Long-term residue of DDT compounds in forest soils in Maine, *Environmental Pollution*, 92 (2), 227-230.
- [11] **Anand, M., Jyoti, X., Mehrotra, P. K. Siddiqui, K. J.** (2008). Concentration of organochlorine pesticides in blood, tumor and adipose tissue and breast cancer risk: An Indian study, *Epidemiology*, 19 (6), S81-S82.
- [12] **Cioroiu, M., Tarcau, D., Mocanu, R., Cucu-Man, S., Nechita, B. Luca, M.** (2010). Organochlorine pesticides in colostrums in case of normal and preterm labor (Iasi, Romania), *Science of the Total Environment*, 408 (13), 2639-2645.
- [13] **Kumar, V., Yadav, C. S., Singh, S., Goel, S., Ahmed, R. S., Gupta, S., Grover, R. K. Banerjee, B. D.** (2010). CYP 1A1 polymorphism and organochlorine pesticides levels in the etiology of prostate cancer, *Chemosphere*, 81 (4), 464-468.

- [14] Dalvie, M. A., Myers, J. E., Thompson, M. L., Robins, T. G., Dyer, S., Riebow, J., Molekwa, J., Jeebhay, M., Millar, R. Kruger, P. (2004). The long-term effects of DDT exposure on semen, fertility, and sexual function of malaria vector-control workers in Limpopo Province, South Africa, *Environmental research*, 96 (1), 1-8.
- [15] Martenies, S. E. & Perry, M. J. (2013). Environmental and occupational pesticide exposure and human sperm parameters: a systematic review, *Toxicology*, 307 66-73.
- [16] Christen, K. (1999). UN negotiations on POPs snag on malaria, *Environmental science & technology*, 33 (21), 444A-445A.
- [17] Zayed, S., Mostafa, I. El- Arab, A. (1994). Chemical and biological release of <sup>14</sup>C- bound residues from soil treated with <sup>14</sup>C- p, p'- DDT, *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 29 (1), 169-175.
- [18] Guenzi, W. & Beard, W. (1976). The effects of temperature and soil water on conversion of DDT to DDE in soil, *Journal of Environmental Quality*, 5 (3), 243-246.
- [19] Hussain, A., Maqbool, U. Asi, M. (1994). Studies on dissipation and degradation of <sup>14</sup>C- ddt and <sup>14</sup>C- dde in Pakistani soils under field conditions, *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 29 (1), 1-15.
- [20] Wania, F. & Mackay, D. (1996). Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental science & technology*, 30 (9), 390A-396A.
- [21] Senthil Kumar, K., Kannan, K., Giesy, J. P. Masunaga, S. (2002). Distribution and Elimination of Polychlorinated Dibenzop-dioxins, Dibenzofurans, Biphenyls, and p, p '-DDE in Tissues of Bald Eagles from the Upper Peninsula of Michigan, *Environmental science & technology*, 36 (13), 2789-2796.
- [22] Grasman, K. A., Scanlon, P. F. Fox, G. A. (1998). Reproductive and physiological effects of environmental contaminants in fish-eating birds of the Great Lakes: a review of historical trends, *Environmental Monitoring and Assessment*, 53 (1), 117-145.
- [23] Meijer, S., Steinnes, E., Ockenden, W. Jones, K. C. (2002). Influence of environmental variables on the spatial distribution of PCBs in Norwegian and UK soils: implications for global cycling, *Environmental science & technology*, 36 (10), 2146-2153.
- [24] White, J. C. (2000). Phytoremediation of weathered p, p'-DDE residues in soil, *International Journal of Phytoremediation*, 2 (2), 133-144.
- [25] White, J. C., Mattina, M. I., Eitzer, B. D. Iannucci-Berger, W. (2002). Tracking chlordane compositional and chiral profiles in soil and vegetation, *Chemosphere*, 47 (6), 639-646.

- [26] White, J. C., Wang, X., Gent, M. P., Iannucci-Berger, W., Eitzer, B. D., Schultes, N. P., Arienzo, M. Mattina, M. I. (2003). Subspecies-Level Variation in the Phytoextraction of Weathered p, p'-DDE by Cucurbita pepo, *Environmental science & technology*, 37 (19), 4368-4373.
- [27] White, J. C. (2002). Differential bioavailability of field-weathered p, p'-DDE to plants of the Cucurbita and Cucumis genera, *Chemosphere*, 49 (2), 143-152.
- [28] White, J. C., Mattina, M. I., Lee, W.-Y., Eitzer, B. D. Iannucci-Berger, W. (2003). Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered p, p'-DDE by Cucurbita pepo, *Environmental Pollution*, 124 (1), 71-80.
- [29] White, J. C., Parrish, Z. D., Isleyen, M., Gent, M. P., Iannucci- Berger, W., Eitzer, B. D. Mattina, M. I. (2005). Influence of nutrient amendments on the phytoextraction of weathered 2, 2- bis (p- chlorophenyl)- 1, 1- dichloroethylene by cucurbits, *Environmental toxicology and chemistry*, 24 (4), 987-994.
- [30] Mattina, M. J. I., White, J., Eitzer, B. Iannucci- Berger, W. (2002). Cycling of weathered chlordane residues in the environment: compositional and chiral profiles in contiguous soil, vegetation, and air compartments, *Environmental toxicology and chemistry*, 21 (2), 281-288.
- [31] Mattina, M. I., Eitzer, B. D., Iannucci- Berger, W., Lee, W. Y. White, J. C. (2004). Plant uptake and translocation of highly weathered, soil- bound technical chlordane residues: data from field and rhizotron studies, *Environmental toxicology and chemistry*, 23 (11), 2756-2762.
- [32] Isleyen, M., Sevim, P. White, J. C. (2012). Accumulation of weathered p, p'-DDTs in hybridized Cucurbita pepo cultivars, *Environmental toxicology and chemistry*, 31 (8), 1699-1704.
- [33] Isleyen, M. & Sevim, P. (2012). Accumulation of weathered p, p'-DDE in xylem sap of grafted watermelon, *International journal of phytoremediation*, 14 (4), 403-414.
- [34] Isleyen, M., Sevim, P. White, J. C. (2012). Accumulation of weathered p, p'-DDTs in grafted watermelon, *Journal of agricultural and food chemistry*, 60 (4), 1113-1121.
- [35] Isleyen, M., Sevim, P. Uslan, M. (2013). DDX profiles in agricultural fields used for cucurbit production in Sakarya, Turkey, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22 (6), 689-700.
- [36] TUIK (2009). Agricultural Structure Production, Price, Value, Ankara, Turkey
- [37] Fernández, S., Cotos-Yáñez, T., Roca-Pardiñas, J. Ordóñez, C. (2016). Geographically Weighted Principal Components Analysis to assess diffuse pollution sources of soil heavy metal: Application to rough mountain areas in Northwest Spain, *Geoderma*, doi:10.1016/2016.10.012.

- [38] Wang, X., Huang, G., Liu, Z. Dai, C. (2012). Hybrid inexact optimization approach with data envelopment analysis for environment management and planning in the city of Beijing, China, *Environmental Engineering Science*, 29 (5), 313-327.
- [39] Boularbah, A., Schwartz, C., Bitton, G. Morel, J. L. (2006). Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 1. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils, *Chemosphere*, 63 (5), 802-810.
- [40] Güven, A., Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Timur, S. Metalurji, İ. (2004). Metallerin çevresel etkileri-III, *Metalurji Dergisi*, 138, 64-71.
- [41] Bissen, M. & Frimmel, F. H. (2003). Arsenic—a review. Part I: occurrence, toxicity, speciation, mobility, *CLEAN—Soil, Air, Water*, 31 (1), 9-18.
- [42] Casentini, B., Hug, S. Nikolaidis, N. (2011). Arsenic accumulation in irrigated agricultural soils in Northern Greece, *Science of the total environment*, 409 (22), 4802-4810.
- [43] Hue, N. V. (2013). Arsenic chemistry and remediation in Hawaiian soils, *International journal of phytoremediation*, 15 (2), 105-116.
- [44] Melamed, D. (2005). Monitoring arsenic in the environment: a review of science and technologies with the potential for field measurements, *Analytica Chimica Acta*, 532 (1), 1-13.
- [45] Coello, W., Saleem, Z. Khan, M. (1974). Ecological effects of lead in auto-exhaust, *Survival in Toxic Environments. MAQ Khan, & JP Bederka, Jr., eds.*
- [46] Haktanır, K., Arcak, S., Erpul, G. Tan, A. (1995). Yol kenarındaki topraklarda trafikten kaynaklanan ağır metallerin birikimi, *Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences*, 19, 423-431.
- [47] Miller, W. & Mc Fee, W. W. (1983). Distribution of cadmium, zinc, copper, and lead in soils of industrial northwestern Indiana, *Journal of Environmental Quality*, 12 (1), 29-33.
- [48] Chow, T. J. (1970). Lead accumulation in roadside soil and grass, *Nature*, 225 (5229), 295-296.
- [49] Blais, J., Tyagi, R. Auclair, J. (1992). Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria, *Journal of Environmental Engineering*, 118 (5), 690-707.
- [50] Özkul, C. (2008). İzmit (Kocaeli) Civarında Endüstrileşmenin Toprak Ağır Metal Derişimine Etkisi.
- [51] Manno, E., Varrica, D. Dongarrà, G. (2006). Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily, *Atmospheric Environment*, 40 (30), 5929-5941.

- [52] **Kocaer, F. O. & Başkaya, H. S.** (2003). Metallerle Kirilenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8,1.
- [53] **Rubin, H. & Rabideau, A. J.** (2000). Approximate evaluation of contaminant transport through vertical barriers, *Journal of contaminant hydrology*, 40 (4), 311-333.
- [54] **Conner, J. R.** (1990). Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes, *Van Nostrand Reinhold, New York*, 692.
- [55] **Mulligan, C., Yong, R. Gibbs, B.** (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering geology*, 60 (1), 193-207.
- [56] **Number, W. A., Ma, C., Kingscott, J. Evans, M.** (1997). Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils.
- [57] **Tai, H.-S. & Jou, C.-J. G.** (1999). Immobilization of chromium-contaminated soil by means of microwave energy, *Journal of hazardous materials*, 65 (3), 267-275.
- [58] **Acar, Y. B., Gale, R. J., Alshwabkeh, A. N., Marks, R. E., Puppala, S., Bricka, M. Parker, R.** (1995). Electrokinetic remediation: basics and technology status, *Journal of hazardous materials*, 40 (2), 117-137.
- [59] **Han, Y., Shi, N., Wang, H., Pan, X., Fang, H. Yu, Y.** (2016). Nanoscale zerovalent iron-mediated degradation of DDT in soil, *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (7), 6253-6263.
- [60] **Zhu, F., Li, L., Ma, S. Shang, Z.** (2016). Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles, *Chemical Engineering Journal*, 302, 663-669.
- [61] **Cai, X., Sheng, G. Liu, W.** (2007). Degradation and detoxification of acetochlor in soils treated by organic and thiosulfate amendments, *Chemosphere*, 66 (2), 286-292.
- [62] **Thangavadivel, K., Megharaj, M., Smart, R. S. C., Lesniewski, P. J., Bates, D. Naidu, R.** (2011). Ultrasonic enhanced desorption of DDT from contaminated soils, *Water, Air, & Soil Pollution*, 217 (1-4), 115-125.
- [63] **Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S. Dalwani, R.** (2004). Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area, *Chemosphere*, 55 (2), 227-255.
- [64] **Lasat, M.** (2000). Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues, *J Hazard Subst Res*, 2 (5), 1-25.
- [65] **Raskin, I., Kumar, P. N., Dushenkov, S. Salt, D. E.** (1994). Bioconcentration of heavy metals by plants, *Current Opinion in biotechnology*, 5 (3), 285-290.

- [66] Khan, A., Kuek, C., Chaudhry, T., Khoo, C. Hayes, W. (2000). Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation, *Chemosphere*, 41 (1), 197-207.
- [67] Dutta, S. (1997). Best Management Practices (BMPs) For Soil Treatment Technologies, *Technology*, 334 (2-3), 237-291.
- [68] Peters, R. W. (1999). Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, 66 (1), 151-210.
- [69] Abumaizar, R. J. & Smith, E. H. (1999). Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, 70 (1), 71-86.
- [70] Kedziorek, M. A. & Bourg, A. C. (2000). Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40 (4), 381-392.
- [71] Mulligan, C. N., Yong, R. N. Gibbs, B. F. (1999). On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil- contaminated soil, *Environmental Progress*, 18 (1), 50-54.
- [72] Sun, B., Zhao, F., Lombi, E. Mcgrath, S. (2001). Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environmental Pollution*, 113 (2), 111-120.
- [73] Kim, E. J., Jeon, E.-K. Baek, K. (2016). Role of reducing agent in extraction of arsenic and heavy metals from soils by use of EDTA, *Chemosphere*, 152, 274-283.
- [74] Grčman, H., Velikonja-Bolta, Š., Vodnik, D., Kos, B. Leštan, D. (2001). EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: metal accumulation, leaching and toxicity, *Plant and Soil*, 235 (1), 105-114.
- [75] Alexander, M. (2000). Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants, *Environmental science & technology*, 34 (20), 4259-4265.
- [76] Mattina, M. J. I., Iannucci-Berger, W., Dykas, L. Pardus, J. (1999). Impact of long-term weathering, mobility, and land use on chlordane residues in soil, *Environmental science & technology*, 33 (14), 2425-2431.
- [77] Betancur-Corredor, B., Pino, N. J., Cardona, S. Peñuela, G. A. (2015). Evaluation of biostimulation and Tween 80 addition for the bioremediation of long-term DDT-contaminated soil, *Journal of Environmental Sciences*, 28, 101-109.
- [78] Guo, P., Chen, W., Li, Y., Chen, T., Li, L. Wang, G. (2014). Selection of surfactant in remediation of DDT-contaminated soil by comparison of surfactant effectiveness, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2), 1370-1379.
- [79] White, J. C., Peters, R. Kelsey, J. W. (2007). Surfactants Differentially Impact p, p' -DDE Accumulation by Plant and Earthworm Species, *Environmental science & technology*, 41 (8), 2922-2929.

- [80] Karagunduz, A., Gezer, A. Karasuloglu, G. (2007). Surfactant enhanced electrokinetic remediation of DDT from soils, *Science of the total environment*, 385 (1), 1-11.
- [81] Fan, B., Zhao, Y., Mo, G., Ma, W. Wu, J. (2013). Co-remediation of DDT-contaminated soil using white rot fungi and laccase extract from white rot fungi, *Journal of soils and sediments*, 13 (7), 1232-1245.
- [82] Juhasz, A. L., Smith, E., Smith, J. Naidu, R. (2003). Development of a two-phase cosolvent washing-fungal biosorption process for the remediation of DDT-contaminated soil, *Water, air, and soil pollution*, 146 (1-4), 111-126.
- [83] Walters, G. W. & Aitken, M. D. (2001). Surfactant-enhanced solubilization and anaerobic biodegradation of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (p-chlorophenyl)-ethane (DDT) in contaminated soil, *Water environment research*, 73 (1), 15-23.
- [84] Zhao, Y. & Yi, X. (2010). Effects of soil oxygen conditions and soil pH on remediation of DDT-contaminated soil by laccase from white rot fungi, *International journal of environmental research and public health*, 7 (4), 1612-1621.
- [85] Zheng, G., Selvam, A. Wong, J. W. (2012). Oil-in-water microemulsions enhance the biodegradation of DDT by *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresource technology*, 126, 397-403.
- [86] Ayas, Z., Barlas, N. E. Kolankaya, D. (1997). Determination of organochlorine pesticide residues in various environments and organisms in Göksu Delta, Turkey, *Aquatic Toxicology*, 39 (2), 171-181.
- [87] Turgut, C. (2003). The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Küçük Menderes River in Turkey, 2000–2002, *Environment international*, 29 (1), 29-32.
- [88] Filiz, N. & Kucuksezgin, F. (2008). Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from Gediz and Bakircay Rivers (Eastern Aegean), *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (6), 744.
- [89] Yavuz, H., Guler, G. O., Aktumsek, A., Cakmak, Y. S. Ozparlak, H. (2010). Determination of some organochlorine pesticide residues in honeys from Konya, Turkey, *Environmental monitoring and assessment*, 168 (1), 277-283.
- [90] Çok, I., Durmaz, T. C., Durmaz, E., Satiroglu, M. H. Kabukcu, C. (2010). Determination of organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl levels in adipose tissue of infertile men, *Environmental monitoring and assessment*, 162 (1), 301-309.
- [91] White, J. C. (2010). Inheritance of p, p'-DDE phytoextraction ability in hybridized Cucurbita pepo cultivars, *Environmental science & technology*, 44 (13), 5165-5169.



[92] **Mattina, M. I., Isleyen, M., Eitzer, B. D., Iannucci-Berger, W. White, J. C.** (2006). Uptake by Cucurbitaceae of soil-borne contaminants depends upon plant genotype and pollutant properties, *Environmental science & technology*, 40 (6), 1814-1821.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Okan Karataş  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : Eskişehir / 1992  
**E-posta** : okan.karatas@btu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
- **Yüksek lisans** : Devam Ediyor, Bursa Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği

### İŞ TECRÜBESİ

- Gebze Teknik Üniversitesi , 2014-2015, Proje Asistanlığı
- Bursa Teknik Üniversitesi, 2016-....., Araştırma Görevlisi