

**TOPRAKTAN KURŞUN İLE KADMİYUM
EKSTRAKSİYONU VE ELEKTROKİMYASAL
GİDERİMİNİN SÜREKLİ AKIMLI BİR SİSTEMDE
ARAŞTIRILMASI**

AYDENİZ DEMİR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN-2013**

**TOPRAKTAN KURŞUN İLE KADMIYUM EKSTRAKSİYONU VE
ELEKTROKİMYASAL GİDERİMİNİN SÜREKLİ AKIMLI BİR
SİSTEMDE ARAŞTIRILMASI**

AYDENİZ DEMİR

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

DOKTORA TEZİ

MERSİN

Haziran-2013

Aydeniz DEMİR tarafından Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan "Topraktan Kurşun ile Kadmiyum Ekstraksiyonu ve Elektrokimyasal Gideriminin Sürekli Akımlı Bir Sistemde Araştırılması", başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

N. Köleli

Prof. Dr. Mustafa ÖZYURT

M. Özyurt

Prof. Dr. Savaş ŞENER

S. Şener

Doç. Dr. Ahmet ALTIN

A. Altın

Doç. Dr. Çetin KANTAR

Ç. Kantar

Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.../08.../2013 tarih ve 2013.15...../..438..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜK KASLAN
Enstitü Müdürü

Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

TOPRAKTAN KURŞUN İLE KADMİYUM EKSTRAKSİYONU VE ELEKTROKİMYASAL GİDERİMİNİN SÜREKLİ AKIMLI BİR SİSTEMDE ARAŞTIRILMASI

Aydeniz DEMİR

ÖZ

Bu çalışmada kirlenmiş topraklardan Pb ve Cd'nin giderimi için sürekli akışlı kombine bir sistem tasarlanmıştır. Ağır metalle kirlenmiş (Pb ve Cd) Kayseri ÇİNKUR yakınlarından alınmış toprak örneğinden Pb ve Cd giderimini sağlamak amacıyla şelatlayıcı ajan olarak 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi kullanılmıştır. Toprağın başlangıç Pb ve Cd derişimi sırasıyla 16381 mg/kg ve 34347 mg/kg olarak belirlenmiştir. Pb ve Cd'nin toprak kolonundan yukarı akışlı ekstraksiyonu sonucu ortaya çıkan ve ikincil kirletici olan yıkama çözeltisine elektrokimyasal arıtım işlemi uygulanmıştır. Açığa çıkan Pb²⁺ ve Cd²⁺ içeren yıkama çözeltisine elektrokimyasal arıtım uygulanmış ve metal iyonları metalik forma (Cd⁰ ve Pb⁰) dönüştürülmüştür. Toprakta yapılan spesiasyon (BCR) testinde; Pb'nin % 46'sı, Cd'nin ise % 62'si değişebilir fraksiyonda iken; indirgenabilir fraksiyon Pb için % 29, Cd için % 11; organik maddeye bağlı fraksiyon ise Pb için % 11 ve Cd için % 2 şeklinde belirlenmiştir. Araştırma kapsamında yapılan deneyler hem kesikli desorpsiyon testlerini hem de sürekli akışlı kombine testleri kapsamaktadır. Gerçekleştirilen kesikli desorpsiyon testleri sonucunda Pb için maksimum giderim 1:20 katı:sıvı oranında % 61, Cd için ise 1:30 katı:sıvı oranında % 69 olarak belirlenmiştir. Kesikli desorpsiyon testiyle katı fazdan sıvı faza geçen Pb ve Cd'nin, elektrokimyasal olarak giderimi üç farklı potansiyelde (6V, 8V ve 10V) gerçekleştirilmiş ve maksimum Pb giderimi 10V'da % 99,7, Cd giderimi ise % 80,3 olarak belirlenmiştir. Sürekli akışlı kombine sistemde yapılan deneyler iki farklı toprak kütlesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 50 g toprak örneğinin kullanıldığı kombine sistemde 0,3 mL/dak akış hızında gerçekleştirilen deneyler sonrası topraktan çözeltiye taşınan metal iyonları derişimleri (Ce) Pb ve Cd için sırasıyla; 1486,28 mg/L ve 1785,88 mg/L'dir. Kombine arıtım sonunda topraktan Pb giderim verimi % 40,28; Cd giderim verimi ise % 41,98 olarak belirlenmiştir. Kolondan çözeltiye taşınan iyonların elektrokimyasal yolla giderim verimi Pb için % 84,46; Cd için ise % 41'dir. 125 g toprak örneğinin kullanıldığı kombine sistem deneyleri sonunda ise; topraktan çözeltiye taşınan metal iyonları derişimleri (Ce) elektrokimyasal arıtım öncesi Pb ve Cd için sırasıyla; 1695,3 mg/L ve 1705,8 mg/L olarak bulunmuştur. Kombine arıtım sonunda topraktan metal iyonlarının giderim verimi Pb ve Cd için sırayla; % 40,47 ve % 41,20 olarak belirlenmiştir. Kolondan çözeltiye taşınan iyonların elektrokimyasal hücrede elektrokimyasal yolla giderim verimi ise Pb için % 82,27; Cd için ise % 54,13 olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Toprak Yıkama, Elektrokinetik Arıtım, EDTA, Kombine arıtım sistemi

Danışman: Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

EXTRACTION OF CADMIUM WITH LEAD FROM SOIL AND RESEARCH OF ELECTROCHEMICAL REMOVAL IN A CONTINUOUS FLOW SYSTEM

Aydeniz DEMİR

ABSTRACT

In this study a combined continuous flow system was designed for remove Pb and Cd from polluted soil. 0.05M Na₂EDTA was used as chelating agent to remove Pb ve Cd metals from the polluted sample with heavy metal which taken from nearby Kayseri ÇİNKUR. Initial concentrations of Pb and Cd were 16381 34347 mg/kg, respectively. Electrochemical treatment process was applied to the washing solution which is secondary polluting appeared by upward flow extraction of Pb and Cd from the soil column. Metal ions transformed to metallic form by applying electrochemical treatment process to washing solution which contains Pb²⁺ and Cd²⁺. Speciation in soil test; fraction associated with the organic substance were found as 11% for Pb and 2% for Cd. While both 46% of Pb and 62% of Cd were at changeable fraction; reducible fraction were 29% of Pb and 11% of Cd. Experiments within research includes batch desorption tests and continuous flow combined tests. As a result of the batch desorption tests maximum removal were determined as; at the 1:20 liquid solid ratio for Pb is 61%, for Cd at the 1:30 liquid solid ratio is 69%. With batch desorption test Pb's and Cd's which are transformed from solid phase to liquid phase electrochemical removal performed in three different potential (6V, 8V and 10V) and maximum Pb and Cd removal efficiencies at 10V were found respectively, 99.7% and 80.3%. Two different soil mass used while experiments were doing with continuous flow combined system. At the end of the experiment which done with the 50 g soil sample in the combined system at 0.3 mL/min flow rate metal ions concentrations moved from soil to solution for Pb and Cd are 1486 mg/L and 1786 mg/L. At the end of combined treatment Pb removal efficiency from soil is 40,28%. Ions moved from column to solution removal efficiency with electrochemical process is 84.46% for Pb and 41% for Cd. At the end of the experiment which done with the 125 g soil sample in the combined system metal ions concentrations (Ce) moved from soil to solution before electrochemical treatment in order of Pb and Cd are 1695 mg/L and 1705 mg/L. At the end of combined treatment removal efficiencies of metal ions in order of Pb and Cd are 40.47% and 41.20%. Ions which moved from column to solution, removal efficiency in the electrochemical cell with electrochemical process were determined as 82.27 % for Pb and 54.13% for Cd.

Key Words: Heavy Metal, Soil Washing, Electrochemical Treatment, EDTA, Combined treatment system

Advisor: Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ, Department of Environmental Engineering, Mersin University

TEŞEKKÜR

Deneysel çalışmalarım sırasında uygun çalışma ortamı sağlayan, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım tüm araştırmalarda bana yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Sayın Tez İzleme Komite üyelerim Doç. Dr. Ahmet ALTIN ve Doç. Dr. Çetin KANTAR'a, bazı toprak analizlerime yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Hatice DAĞHAN'a, tez aşamasında bana destek olan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Olcay GÜLÇİÇEK, Arş. Gör. Görkem DOĞAROĞLU ve Arş. Gör. Ezgi BEZİRHAN'a çok teşekkür ederim.

Minerolojik analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı İYTE - MAM'a ve emeği geçen değerli çalışanlarına, SEM analizlerinin yapılmasındaki yardımlarından dolayı Uzman Aynur GÜRBÜZ'e, ICP-MS analizlerinin yapılmasında emeği geçen Uzman Mehmet Ali KURT'a, iyon kromatografisi analizlerinde yardımını esirgemeyen sevgili kuzenim Uzman Cihan GEÇGEL'e ve katkılarından dolayı Uzman Tuncay İNCEM'e ayrıca tez çalışmamda emeği geçen MEİTAM'ın tüm çalışanlarına çok teşekkür ederim. Model kullanımındaki katkısından dolayı Yrd. Doç. Dr. Nihat Hakan Akyol'a teşekkür ederim.

BAP-FBE ÇM (AD) 2009-10 DR No.'lu BAP projesi kapsamında yürütülen bu tez çalışmasına desteklerinden dolayı BAP Biriminin değerli yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca benden her türlü desteği esirgemeyen annem Zöhre DEMİR, babam Mustafa DEMİR, kardeşlerim Derya ve Derman DEMİR'e en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. TOPRAKTA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ.....	4
2.1.1. Metallerin Bağlanma Formları ve Çözünürlüğü.....	6
2.1.1.1. Kurşun (Pb).....	8
2.1.1.2. Kadmiyum (Cd).....	11
2.2. TOPRAKTA TAŞINIM SÜREÇLERİ.....	14
2.2.1. Fiziksel Süreçler.....	16
2.2.1.1. Adveksiyon.....	16
2.2.1.2. Difüzyon.....	17
2.2.1.3. Dispersiyon.....	19
2.2.2. Kirletici ve Toprak Arasındaki Etkileşim Mekanizmaları.....	21
2.2.2.1. Asit-baz Reaksiyonları.....	22
2.2.2.2. Hidroliz.....	24
2.2.2.3. İndirgenme-yükseltgenme (redoks) reaksiyonları.....	24
2.2.2.4. Çözünme-çökelme.....	25
2.2.2.5. İyon değişimi.....	31
2.2.2.6. Adsorpsiyon-desorpsiyon.....	32
<i>Toprak kolloidleri</i>	35
2.2.2.7. Kompleksleşme.....	38
2.3. TOPRAKTA ELEKTROKİMYASAL İYON TAŞINIMI VE PRENSİPLERİ.....	40
2.3.1. Elektrogöç.....	42
2.3.2. Elektroosmoz.....	43
2.3.3. Elektroforez.....	44
2.4. ELEKTROLİTİK FAZ SINIRI VE ELEKTROKİNETİK ETKİLER.....	46
2.4.1. Sabit ve Geçirgen Faz Sınırı.....	46
2.4.2. İyonların, Dipollerin, Nötral moleküllerin Adsorpsiyonu ve Sıfır Yük Potansiyeli.....	49
2.4.3. Sabit Potansiyel ve Sabit Konsantrasyonda Akım-Zaman Diyagramı.....	50

2.5. AĞIR METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIM YÖNTEMLERİ.....	52
2.5.1. Toprak Yıkama Teknolojileri.....	54
2.5.1.1. Arazi dışında toprak yıkama	55
2.5.1.2. Arazi içinde toprak yıkama	56
Şelat Ekstraksiyonu ve EDTA.....	57
2.5.2. Elektrokimyasal Arıtım Teknolojileri	61
2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	64
2.6.1. Kirli topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Önceki Araştırmalar.....	64
2.6.2. Kirli topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi ile İlgili Önceki Araştırmalar	67
2.6.3. Toprakta Kombine Arıtım Yöntemleri/ Teknolojileri İle İlgili Önceki Araştırmalar.....	71
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	79
3.1. MATERYAL	79
3.1.1. Araştırmada Kullanılan Toprak Örneğinin Seçimi	79
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar	81
3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör.....	82
3.1.2.2. Çalışma elektrotu	83
3.1.2.3. Referans elektrot (Kalomel elektrot)	83
3.1.2.4. Güç kaynağı cihazı.....	83
3.1.2.5. Multimetre cihazı	84
3.1.2.6. Kolon testlerinin gerçekleştirildiği düzenek ve kombine edilmiş arıtım sistemi	84
3.1.2.7. Dönüştürümlü voltmetre cihazı	86
3.1.2.8. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi	86
3.2. YÖNTEM.....	86
3.2.1. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler ve Uygulama Metotları.....	86
3.2.1.1. Nem (%).....	86
3.2.1.2. Suyu doygunluk.....	87
3.2.1.3. Toprak örneğinin tane boyu dağılımının belirlenmesi	87
3.2.1.4. Toprak tepkimesi (pH) analizi	88
3.2.1.5. Elektriksel iletkenlik (EC) analizi	88
3.2.1.6. Organik madde tayini (Walkley Black Yöntemi)	88
3.2.1.7. Titrimetrik kireç tayini	89
3.2.1.8. Toprağın tamponlama kapasitesinin belirlenmesi.....	90

3.2.1.9. Toplam metal analizi.....	90
3.2.1.10. Toprağın XRF (X-Işınları X-Işını Floresans Spektrometresi) analizi.....	91
3.2.1.11. Toprağın mineral içeriğinin belirlenmesi (XRD)	91
3.2.1.12. Toprak örneğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi.....	91
3.2.1.13. Toprak örneğinin kation değiştirme kapasitesinin (KDK) belirlenmesi	91
3.2.1.14. Toprak örneğinin ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi ile spesiasyonun belirlenmesi	92
3.2.1.15. Yıkanabilirlik (TCLP) testi	94
3.2.1.16. Alınabilir Fosfor (mg/kg)	94
3.2.1.17. Alınabilir Potasyum (mg/kg)	94
3.2.1.18. Spesifik yüzey alanın (BET yöntemi) belirlenmesi	95
3.2.1.19. Yıkama çözeltilerinde indirgenme potansiyelinin belirlenmesi.....	95
3.2.2. Toprak Örneğinde EDTA ile Gerçekleştirilen Kesikli Desorpsiyon Testleri ..	95
3.2.2.1. Farklı katı-sıvı oranının topraktaki Pb(II) ve Cd(II) giderimine etkisinin belirlenmesi	95
3.2.2.2. Yıkama süresinin topraktaki metal giderimine etkisinin belirlenmesi.....	96
3.2.2.3. Çözelti pH' sının topraktaki metal giderimine etkisinin belirlenmesi	96
3.2.2.4. Hücre potansiyelinin çözeltideki metallerin elektrokimyasal olarak giderimine etkisinin belirlenmesi.....	96
3.2.3. Kolon Testleri.....	97
3.2.3.1. Küçük ölçekli kolon testi	97
3.2.3.2. Büyük ölçekli kolon testi	97
3.2.3.3. Kombine edilmiş sürekli akışlı arıtım düzeneğinde gerçekleştirilen testler .	98
3.2.3.4. Bromür Testi	98
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	99
4.1. ARAŞTIRMADA KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİNİN SEÇİMİ VE BELİRLENEN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	99
4.1.1. Kazanlı-Yenitaşkent Arasından ve Kayseri-İncesu'dan Alınan Toprak Örneklerinin Toplam Metal İçeriği	99
4.1.2. Toprak Örneğinin Yıkama Öncesi ve Yıkama Sonrası Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	101
4.1.2.1. Toprak örneğinin tane boyu dağılımı.....	102
4.1.2.2. Toprağın nemi, tuz derişimi ve kireç içeriği	104
4.1.2.3. Toprak örneğinin organik madde içeriği.....	105
4.1.2.4. Toprak örneğinin mineral yapısı	105
4.1.2.5. Toprağın XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi) analiz sonuçları.....	107
4.1.2.6. Toprak örneğinin SEM analiz sonuçları	109
4.1.2.7. Toprağın tamponlama kapasitesi.....	113
4.1.2.8. Toprak örneğinin ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi ile spesiasyonu.....	114
4.1.2.9. Değişebilir form (F1), yıkanabilirlik (TCLP), asit yağmuruyla yıkanabilirlik (SCLP) ve bitkiye yarayışlı metallerin alınabilirliği (DTPA) arasındaki ilişki	119
4.1.2.10. Potasyum ve P içeriği.....	121
4.2. KESİKLİ DESORPSİYON (YIKAMA) TESTLERİ.....	121
4.2.1. Farklı Katı-Sıvı Oranının Pb(II) ve Cd(II) Giderimine Etkisi.....	122

4.2.2. Deiyonize suyun Pb ve Cd Serbestlenmesine Etkisi	125
4.2.3. Yıkama Süresinin Pb ve Cd Giderimine Etkisi	127
4.2.4. İkinci ve Üçüncü Yıkamanın Metal Giderimine Etkisi	129
4.2.5. pH'nın Topraktaki Pb ve Cd Giderimine Etkisi	132
4.2.6. Farklı EDTA Derişimlerinin Toprakta Pb ve Cd Giderimi Üzerine Etkisi .	133
4.3. KOLON ÖZELLİKLERİ VE KİRLETİCİ TAŞINIM PARAMETRELERİ...	136
4.3.1. Kolon Özellikleri	136
4.3.2. Küçük Ölçekli Kolon Testleri.....	138
4.3.3. Büyük ölçekli kolon testleri	152
4.3.3.1. Bromür (izleyici) testleri	168
4.4. KİRLETİCİ TAŞINIM PARAMETRELERİ.....	169
4.4.1. Advectif (Adveksiyonla) Taşınım Parametreleri	169
4.4.2. Dispersif Taşınım Parametreleri	170
4.5. ELEKTROKİMYASAL TESTLER VE OPTİMİZASYON	175
4.5.1. Yıkama Çözeltilerinde Dönüşümlü Voltametri Yöntemi ile Belirlenen İndirgenme Potansiyelleri	175
4.5.2. Kesikli Desorpsiyon Testiyle Çözeltiye Alınan Pb ve Cd'nin Elektrokimyasal Yöntem ile Belirlenen Giderimi.....	179
4.6. SÜREKLİ AKIŞLI KOMBİNE SİSTEMDE GERÇEKLEŞTİRİLEN TESTLER.....	181
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	201
KAYNAKLAR	217
ÖZGEÇMİŞ.....	231

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı ağır metallerin yer kabuğundaki, sedimentlerdeki ve topraklardaki ortalama derişim değerleri	5
Çizelge 2.2. Asidik ve alkalın topraklardaki metal spesiasyonu.....	8
Çizelge 3.1. Toprak örneklerinin alındığı yerlerin adları, rakımları ve koordinatları	79
Çizelge 3.2. Çalkalayıcı ve ultrasonik banyo yardımı ile dört aşamalı ardışıklı süzdürme yönteminin her bir aşamasında çözölen fraksiyon, çözöcü, süre ve sıcaklık değerleri.....	93
Çizelge 4.1. Toprak örneklerinin Pb, Ni ve Cd derişimi (mg/kg).....	100
Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan toprak örneğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	102
Çizelge 4.3. Hidrometre yöntemine göre tane boyu dağılımı ve yüzdesi	103
Çizelge 4.4. Elek analizi yöntemine göre tane boyu dağılımı ve yüzdesi.....	103
Çizelge 4.5. XRD sonucuna göre toprağın mineral bileşenleri.....	106
Çizelge 4.6. Toprak örneğinin yıkama öncesi XRF analiz sonuçları.....	108
Çizelge 4.7. Toprak örneğinin yıkama sonrası XRF analiz sonuçları.....	109
Çizelge 4.8. Yıkama öncesi ve sonrasında topraklarda toplam Pb ve Cd derişimleri (mg/kg).....	115
Çizelge 4.9. Standart sertifikalı toprak numunesinin sertifikalı ve laboratuvarda elde edilen Pb ve Cd derişimi ve standart sapmaları (A: Arta kalan, F1: Değişebilir, F2: Fe-Mn oksite bağlı, F3: Organik Madde ve Sülfütlere bağlı form.....	116
Çizelge 4.10. Farklı katı-sıvı oranlarının topraktaki Pb derişimi ve Pb giderimi üzerine etkisi	122
Çizelge 4.11. Farklı katı-sıvı oranlarının topraktaki Cd derişimi ve Cd giderimi üzerine etkisi	123
Çizelge 4.12. Deiyonize suyun Pb ve Cd serbestlenmesine etkisi.....	126
Çizelge 4.13. Araştırmada kullanılan toprakların I. II. ve III. yıkama sonrası toplam Pb derişimleri ve % Pb giderimleri	130
Çizelge 4.14. Araştırmada kullanılan toprakların I. II. ve III. yıkama sonrası toplam Cd derişimleri ve % Cd giderimleri	131
Çizelge 4.15. Farklı Na ₂ EDTA derişimlerinin Pb giderimine etkisi.....	134
Çizelge 4.16. Farklı Na ₂ EDTA derişimlerinin Cd giderimine etkisi	135
Çizelge 4.17. Küçük ve büyük ölçekli toprak kolonunun genel özellikleri	138
Çizelge 4.18. Elektrokimyasal arıtım sonrası çözöltinin pH, EC ve giderim verimleri	180
Çizelge 4.19. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal arıtım sonrası metallerin giderim yüzdeleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)	185
Çizelge 4.20. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal arıtım sonrası metallerin giderim yüzdeleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün).....	190

Çizelge 4.21. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal sonrası metallerin giderim yüzdeleri (Toprak Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3mL/dak.).....	196
Çizelge 4.22. Farklı koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen Pb-Cd giderim verimleri.....	199

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Topraktaki ağır metal reaksiyonlarının sistematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2. Toprak-kirletici ilişkilerini gösteren yöntemlerin şematik görünümü	14
Şekil 2.3. Toprak çözeltilinde metal iyon derişimini etkileyen temel mekanizmalar	22
Şekil 2.4. Bir metal hidroksit bileşiminin pH ile ilişkisi	27
Şekil 2.5. Kireçli bir toprakta pH'ya bağlı Pb türlerinin dağılımı	28
Şekil 2.6. Kireçli bir toprakta pH'ya bağlı Cd türlerinin dağılımı	29
Şekil 2.7. Pb(II)'nin EDTA ile pH'ya bağlı olarak oluşturduğu türlerin dağılımlarının yüzdesi	30
Şekil 2.8. Cd(II)'nin EDTA ile pH'ya bağlı olarak oluşturduğu türlerin dağılımlarının yüzdesi	30
Şekil 2.9. Bir siloksan yüzeyi üzerinde katyon adsorpsiyon mekanizmaları.....	33
Şekil 2.10. Toprak organik maddesindeki fonksiyonel gruplar	36
Şekil 2.11. Kil minerallerindeki fonksiyonel gruplar.....	37
Şekil 2.12. Metal iyonlarının sedimentte, kolloitte ve çözünmüş fazdaki organik madde tarafından kompleksleşmesi	38
Şekil 2.13. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle gideriminde kirletici hareketini sağlayan ana mekanizmalar	41
Şekil 2.14. Elektroosmotik akış	44
Şekil 2.15. İyonların spesifik adsorpsiyonları nedeniyle elektrolitik çift faz oluşturmaları	45
Şekil 2.16. Elektriksel alanda parçacıkların hareketi (elektroforez)	45
Şekil 2.17. Helmholtz'a göre oluşan sabit elektrolitik faz sınırı; a= solvatize olmuş iyonların çapı.....	47
Şekil 2.18. Elektrolitik çift faz sınırı içinde potansiyel geçişi; $H_d=D_{ış}$ Helmholtz, $a/2=iyon\ yarıçapı$	48
Şekil 2.19. Sabit ve geçirgen çift faz sınırlarının şematik gösterilişi.....	48
Şekil 2.20. Son derece karışık bir elektrolitik çift faz sınırının sulu ortamda şematik gösterilişi	50
Şekil 2.21. Sabit potansiyelde akım şiddetinin zamana bağlı değişimi; a) akım şiddetine karşı direkt; b) akım şiddetine karşı $1/\sqrt{t}$ olarak.....	52
Şekil 2.22. <i>Ex situ</i> toprak yıkama prosesi	55
Şekil 2.23. <i>In situ</i> toprak yıkama prosesi	57
Şekil 2.24. EDTA'nın açık formülü	58
Şekil 2.25. Metal-EDTA kompleksinin yapısı	59
Şekil 2.26. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokimyasal yöntemle giderimi	62
Şekil 3.1. Toprak örneklerinin alındığı noktaların yer bulduru haritası.....	80
Şekil 3.2. Elektrokimyasal arıtımın gerçekleştirildiği sabit yataklı cam reaktör	83
Şekil 3.3. Araştırmada kullanılan güç kaynağı ve multimetre cihazı	84
Şekil 3.4. Kolon testlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği	85
Şekil 3.5. Kombine edilmiş sürekli akış sistemi	85
Şekil 4.1. Toprakta bulunana Ankerit, Celsian, Albit ve Coesit minerallerinin XRD diyagramı	106
Şekil 4.2. Yıkama öncesi doğal toprak örneğinin çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü.....	110
Şekil 4.3. 50 g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü.....	111

Şekil 4.4. 125 g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü.....	112
Şekil 4.5. Eklenen asit ve baz miktarına göre toprağın pH değişimi	113
Şekil 4.6. Yıkama öncesi topraktaki Pb ve Cd'nin farklı fraksiyonlar için dağılımı, (%)	117
Şekil 4.7. Yıkama sonrası topraktaki Pb ve Cd'nin farklı fraksiyonlar için dağılımı, (%)	118
Şekil 4.8. Yıkama öncesi kirli topraktaki F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki	120
Şekil 4.9. Yıkama sonrası kirli topraktaki F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki	120
Şekil 4.10. Katı-sıvı oranlarının Pb ve Cd giderimine etkisi	124
Şekil 4.11. Yıkama süresinin Pb ve Cd giderimine etkisi.....	127
Şekil 4.12. Yıkama süresinin çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimine etkisi	129
Şekil 4.13. Toprak pH'sının Pb ve Cd Giderimine Etkisi (1:20 katı:sıvı oranı ve 24 saat temas süresi).....	132
Şekil 4.14. Kolon test düzeneği şematik gösterimi	136
Şekil 4.15. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen Pb ve Cd'nin kolondaki giderim eğrisi (Toprak kütlesi 50 g, 0,3 mL/dak. 48 saat)	139
Şekil 4.16. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (Toprak kütlesi 50 g, 0,3 mL/dak. 48 saat)	140
Şekil 4.17. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 48 gün)	142
Şekil 4.18. 0,05 M Na ₂ EDTA ile Gerçekleştirilen Pb ve Cd'nin Kolondaki Giderim Eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	144
Şekil 4.19. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	145
Şekil 4.20. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	146
Şekil 4.21. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 1hafta)	148
Şekil 4.22. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak. 1hafta)	149
Şekil 4.23. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH – EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 1hafta)	151
Şekil 4.24. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	153
Şekil 4.25. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	154
Şekil 4.26. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)	155
Şekil 4.27. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4gün)	157

Şekil 4.28. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)	158
Şekil 4.29. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyinden çıkan örneklerin zamana bağlı pH – EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 10 gün)	160
Şekil 4.30. 0,05 M Na ₂ EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)	162
Şekil 4.31. 0,05 M Na ₂ EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)	163
Şekil 4.32. 0,05 M Na ₂ EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyinde toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)	165
Şekil 4.33. 0,05 M Na ₂ EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyinde toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana Pb,Cd, pH ve EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)	167
Şekil 4.34. Bromür konsantrasyonuna bağlı C/Co-t grafiği (bitme eğrisi)	171
Şekil 4.35. Bromür konsantrasyonuna bağlı C/Co-U grafiği (bitme eğrisi)	172
Şekil 4.36. Bromür bitme eğrisi (kalın çizgi, CXTFIT model eğrisi)	175
Şekil 4.37. Kalay elektrot üzerinde Cd ve Pb'nin Na ₂ EDTA çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramı (Ref.elektrot:Ag/AgCl, tarama hızı 20mV/s'dir.)	176
Şekil 4.38. Kurşun elektrot üzerinde Cd ve Pb'nin Na ₂ EDTA çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramı (Ref.elektrot:Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)	176
Şekil 4.39. Kalay elektrot üzerinde 0,05M Na ₂ EDTA ve Cd ve Pb iyonları içeren Na ₂ EDTA çözeltilisinde alınan dönüşümlü voltamogram (Ref.elektrot:Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)	177
Şekil 4.40. Kurşun elektrot üzerinde 0,05 M Na ₂ EDTA ve Cd ve Pb iyonları içeren Na ₂ EDTA çözeltilisinde alınan dönüşümlü voltamogram (Ref.elektrot:Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)	178
Şekil 4.41. Elektroliz işleminde uygulanan potansiyellerin Pb ve Cd giderimine etkisi	181
Şekil 4.42. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen sürekli akışlı kombine sistemde Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)	183
Şekil 4.43. Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)	184
Şekil 4.44. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltide zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)	186
Şekil 4.45. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen sürekli akışlı kombine sistemde Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	188

Şekil 4.46. Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	189
Şekil 4.47. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltilerde zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	191
Şekil 4.48. 0,05 M Na ₂ EDTA ile gerçekleştirilen sürekli akışlı kombine sistemde Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	193
Şekil 4.49. Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	195
Şekil 4.50. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltilerde zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)	197

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
μ	Mikro
g	Gram
mg	Miligram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
da	Dekar
cm ³	Santimetreküp
m	Metre
s	Saniye
cm	Santimetre
°C	Derece Santigrat
TKKY	Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği
EC	Elektriksel İletkenlik
μS	Mikro Simens
EDTA	Etilendiamintetraasetik asit
HCl	Hidroklorik Asit
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi
KDK	Kasyon Değişim Kapasitesi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
KT	Kirli Toprak
OM	Organik Madde
XRF	X Işınları Floresans Spektrometresi
XRD	X Işınları Kırınımı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
BCR	Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi
DNAPL	Yoğunluğu Sudan Fazla Suyla Karışmayan Sıvı
DTPA	Bitkiye Yararışlı Metallerin Alınabilirliği
TCLP	Toksosite Karakteristik Yıkama Prosedürü
IARC	Kanser Araştırma Enstitüsü
NTA	Nitrioltriasetik Asit
PV	Pore Volume
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Çiftli Kütle Spektrometresi
TKKY	Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar Yönetmeliği
USDA	U.S. Department of Agriculture
EDDS	Etilendiamindisüksinik Asit

1. GİRİŞ

Hava ve su gibi yaşam kaynağı olan toprak, üzerinde tüm canlıların barınıp yaşadığı, insan ve hayvan beslenmesi için gerekli ürünlerin yetiştiği, canlı ve doğal bir varlıktır. Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte hızla artan dünya nüfusunun da oluşturduğu etkiyle doğal kaynaklar ve ekosistemler büyük ölçüde tahrip edilmiş, kirlenmiş ve bunların sonucunda toprak kirliliği bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaya başlamıştır. Topraklar, su ve havaya göre dış etkenlere karşı tamponlama gücü yüksek olan sistemlerdir. Ancak, toprağın dış etkenlere karşı tamponlama gücü kalmadığında; karşılaşılan sorunlar da o boyutta karmaşık, zor ve pahalı olmaktadır.

Ülkemizde toprak kirlenmesi konusunda yapılan araştırmaların, bu konuya daha bilinçli ve hassas davranan ülkelere nazaran çok geride kaldığı ve kirlenmiş topraklarla ilgili çalışmaların yeterli seviyede olmadığı görülmektedir [Türkoğlu, 2006]. Bu nedenle oluşan toprak kirliliğine müdahale edilebilmesi amacıyla, laboratuvar ölçekli çalışmaların yapılarak en uygun arıtım tekniğinin seçilebilmesi ve bu tekniğin araziye uygulanması büyük bir önem arz etmektedir. Uygulanacak yöntemi tespit ederken göz önünde tutulması gereken çeşitli parametreler söz konusudur. Bunlar; kirliliğin boyutu, toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri, kirleticinin yapısı ve bulunduğu topraktaki davranış biçimi, taşınım mekanizmaları, çevresel risk faktörü, zaman ve ekonomik boyutudur [Zou vd., 2009].

Toprak kirliliği açısından bakıldığında, ağır metallerin en önemli kirleticiler arasında olduğu görülmektedir. Ağır metaller, toprağa arıtma çamurlarının uygulanması, pestisit ve aşırı gübre kullanımı gibi tarımsal etkinlikler, metal endüstrisi ve madencilik aktiviteleri, araba egzozları, atık su deşarjları ve belediye atıklarının yanmasından kaynaklanan emisyonlar nedeniyle ya da ağır metal içeren kayaçların çözünerek su ve toprak ortamına taşınması ile ortaya çıkabilmektedir [Knox vd., 1999].

Ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi, ağır metallerin toksik etkileri, yıkıma uğramamaları ve ağır metal iyonlarının toprağa uzun süre adsorbe olmaları nedeniyle, en zor konulardan biri olmuştur. Topraklarda en sık rastlanan metal kirleticiler Pb, Ni, Hg, As, Cr, Cd, ve Cu' dur [Evanko ve Dzombak, 1997].

Kurşun, insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır [Heil vd., 1999]. Kadmiyum ise günümüzde modern toksik metal olarak adlandırılmaktadır. Kadmiyum ve Pb'nin toksik etkileri ve davranışı ile ilgili potansiyel riskler göz önüne alındığında kirlenmiş toprakları arıtmak için çok ihtiyatlı bir yaklaşımın gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Toprak arıtım teknolojileri arasında yer alan toprak yıkama teknolojisi başta Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada olmak üzere pek çok ülkede hızlı sonuç vermesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir [Ortega vd., 2008]. Bu yöntemin başarılı bir şekilde uygulanması, yıkamada kullanılan şelatlayıcı ajana bağlıdır. Topraklarda bulunan ağır metallerin ekstraksiyonunda, ağır metallerle güçlü kompleksler yapması nedeniyle, en fazla kullanılan şelatlayıcı ajan, etilendiamin tetra asetik asit (EDTA) ve tuzlarıdır. Etilendiamin tetra asetik asit'in, katyonik ağır metallerin topraktaki hareketliliğini ve çözünürlüğünü arttırdığı birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [Peters 1999; Kim vd., 2003; Zou vd., 2009].

Toprak arıtım yöntemlerinin her biri tek başına sadece kirleticinin bir ortamdan başka bir ortama (topraktan suya, topraktan bitkiye veya topraktan havaya) geçirilmesini sağlamaktadır. Bu durumda kirletici yalnızca faz değiştirmiş olur, kirleticinin tamamen giderimi söz konusu değildir. Bu nedenle toprak yıkama yönteminin ardından ortaya çıkacak EDTA ve toksik iyonlar içeren, atık su niteliğinde kompleks çözeltinin arıtılması için bu yöntemle entegre edilebilecek alternatif ve etkili bir başka arıtım yönteminin daha kullanılması gerekmektedir.

Son yıllarda kompleks çözeltilerin arıtımında filtrasyon, flokülasyon ve çöktürme gibi geleneksel arıtım yöntemlerine alternatif olarak oksidasyon prosesi ve elektrokimyasal arıtım gibi ileri arıtım teknikleri kullanılmaya başlanmıştır.

İleri arıtım teknikleri arasında yer alan ve günümüzde yıldızı parlayan elektrokimyasal arıtım teknolojisi, hem organik hem de inorganik kirleticilerle kirlenmiş su, atık su, toprak ve sediment arıtımında kullanılmaktadır [Virkyte vd., 2002; Shenbagavalli ve Mahimairaja, 2010].

Elektrokimyasal ya da elektrokinetik terimi, bir elektriksel alan uygulamasıyla iki elektrot arasında meydana gelen su, iyon ve yüklü partikül hareketi olarak tanımlanabilir [Acar ve Alshawebkeh, 1993]. Elektrokinetik yöntem ile ince taneli zeminlerdeki kirlilik sorunlarının çözümüne yönelik yapılan pek çok çalışma, yöntemin inorganik kirleticilerin arıtımında oldukça verimli bir şekilde kullanabileceğini göstermiştir [Hamed vd., 1991; Pamukçu ve Wittle, 1992]. *In-situ* olarak gerçekleştirilen arıtım çalışmalarında, yöntemin verimliliğini arttırmak amacıyla toprakta adsorpsiyonu azaltan EDTA gibi kompleksleştirici ajanlar ya da asetik asit gibi pH yükselmesini engelleyen zayıf asitler kullanılmaktadır [Cox vd., 1996; Azzam ve Oey, 2001; Altın ve Değirmenci, 2005].

Toprak yıkama yönteminin ardından ortaya çıkan EDTA ile kompleks oluşturmuş birden fazla metal iyonunu içeren ve ikincil kirletici olarak nitelendirilen yıkama çözeltisinin elektrokimyasal yöntemle ardışık olarak giderimi literatürde kısmen yer almakla birlikte hala araştırma ihtiyacı olan bir alandır. Bunun yanı sıra son yıllarda kirleticilerin uzaklaştırılmasında daha etkili giderim gerçekleştirdiğinden, kombine edilmiş arıtım yöntemleri de önem kazanmıştır.

Doktora tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bu araştırmanın temel amacı, toprak yıkama ve elektrokimyasal arıtım yöntemlerinin ardışık olarak uygulanması sonucu geliştirilen sürekli akışlı kombine edilmiş arıtım yönteminin toksik iyonlarla kirlenmiş toprakların arıtılmasındaki performansını değerlendirmektir.

Bu amaçla çalışmada, Pb ve Cd ile kirlenmiş doğal bir topraktan kirleticilerin giderimi, sürekli akışlı bir sistemde ardışık olarak toprak yıkama ve elektrokimyasal arıtım yönteminin kombine edilmesiyle, laboratuvar koşullarında farklı deneysel işlemler ile yürütülmüştür.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. TOPRAKTA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Günümüzde sanayileşmenin hızlanması ve modern tarımın yaygınlaşması ile birlikte, toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulaşan önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Toprak kirliliğine neden olan kirletici maddelerin toprakta birikmesi sadece toprağın özellikleri, verimliliği ve ekosistem üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla insan ve hayvan sağlığı üzerinde de ciddi problemler oluşturmaktadır. Toprak kirliliğine sebep olan kirleticiler; inorganik kirleticiler, organik kirleticiler ve radyoaktif kirleticiler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Doğal ve insan aktivitelerine bağlı olarak topraklara karışan inorganik kirleticiler arasında ağır metaller önemli yer tutmaktadır [Sengupta, 1999]. Organik kirleticilerin aksine, ağır metaller buldukları ortamda yıkıma uğramamaları ve ekosistem için toksik olmaları nedeniyle, ekosistemden uzaklaştırılmadıklarında iyonik forma dönüşerek uzun süre çevre kirliliği yaratmaya devam ederler [Heil vd., 1999]. Ağır metaller kayaçların ve dolayısıyla toprakların doğal bileşenleridir ve topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler [Başkaya ve Teksoy, 1997]. “Ağır metal” deyimini genelde atom yoğunluğu 5 g/cm^3 ’ten daha büyük olan metaller ve yarı metaller için kullanılır [Yong ve Mulligan, 2004]. Ağır metal iyonlarının insan ve diğer canlı organizmalar tarafından yüksek miktarlarda alınması durumunda kronik ve akut etkiler görülebilmektedir.

Topraktaki ağır metallerin doğal derişimleri ise, toprağı oluşturan ana materyalin türüne ve kimyasına bağlıdır. Ancak, antropojenik (insanlar tarafından oluşan) girdiler, metallerin başlangıçtaki derişim değerlerinin çok üstüne çıkılmasına neden olabilmektedir. Çizelge 2.1’de bazı ağır metallerin yer kabuğundaki, sedimentlerdeki ve topraklardaki ortalama derişim değerleri Solomons ve Förtsner [1984]’den modifiye edilerek gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı ağır metallerin yer kabuğundaki, sedimentlerdeki ve topraklardaki ortalama derişim değerleri- sadece Fe ve Ti %, diğer tüm elementler µg/g olarak gösterilmiştir. [Solomons ve Förtsner, 1984]'ten modifiye edilmiştir.

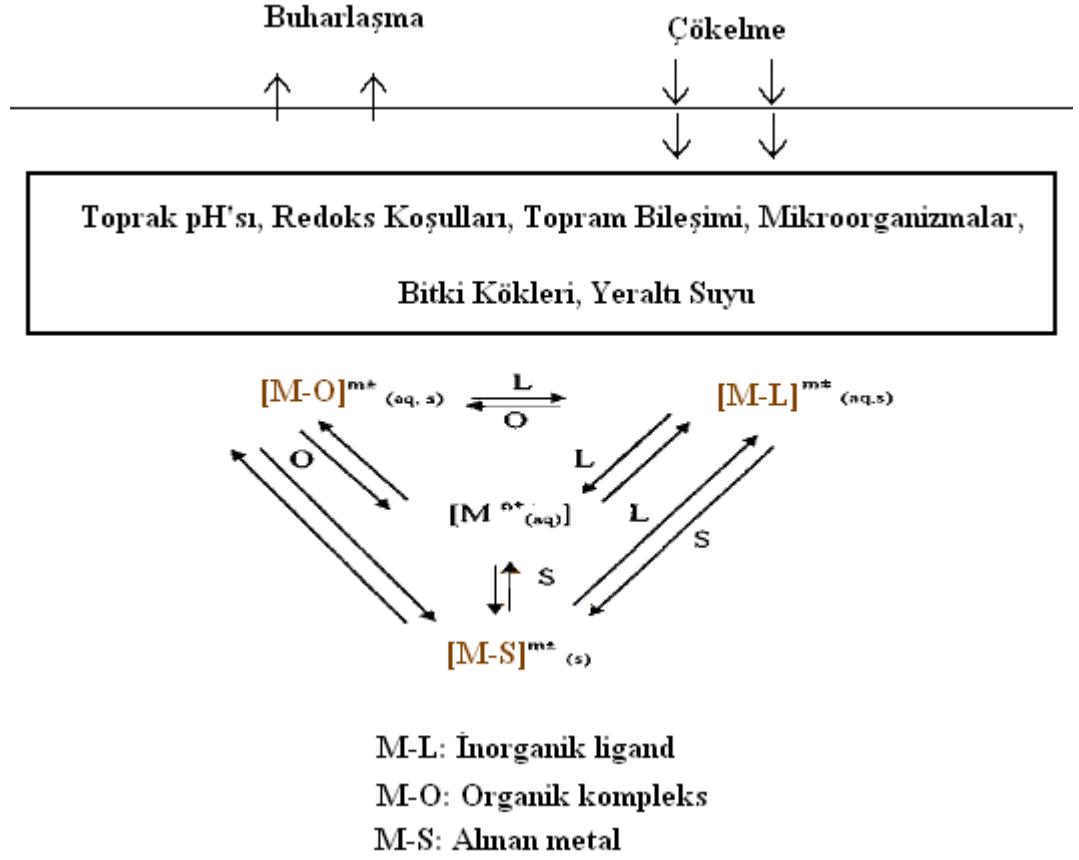
Element	Yer Kabuğu (Ortalama)	Sediment (Ortalama)	Şeyl (Ortalama)	Derin deniz kili	Sığ su sedimenti	Nehirde Askıda sedimenti	Kum taşı	Kireç taşı	Toprak
Demir	% 4,1	% 4,1	% 4,7	% 6,5	% 6,5	% 4,8	% 2,9	% 1,7	% 3,2
Titanyum	% 0,6	% 0,4	% 0,5	% 0,5	% 0,5	% 0,6	% 0,4	% 0,03	% 0,5
Vanadyum	160	105	130	120	145	170	20	45	108
Krom	100	72	90	90	60	100	35	11	84
Nikel	40	52	68	250	35	90	9	7	34
Çinko	75	95	95	165	92	350	30	20	60
Bakır	50	33	45	250	56	100	30	5,1	26
Kobalt	20	14	19	74	13	20	0,3	0,1	12
Kurşun	14	19	20	80	22	150	10	5,7	29
Kalay	2,2	4,6	6,0	1,5	2	---	0,5	0,5	5,8
Kadmiyum	0,11	0,17	0,22	0,42	--	1	0,05	0,03	0,6
Cıva	0,05	0,19	0,18	0,08	--	--	0,29	16	0,1

Çizelge incelendiğinde antropojenik faaliyetler sonucu toprakta en çok bulunan metalik kirleticilerin Pb, Cd, Sn ve Hg olduğunu görülmektedir. Kadmiyum'un topraklardaki derişimi, yer kabuğundaki derişiminden altı kat daha fazladır. Kurşun, Hg ve Sn'nin topraklardaki derişimleri ise yer kabuğundaki temel derişimlerinin iki katıdır.

Toprakta tutulan ağır metallerin dağılımı, toprak katmanlarının ağır metalleri tutma kapasitesinin bir yansıması olarak ortaya çıkar. Bir başka deyişle toprağın değişik bölümleri arasındaki ağır metallerin dağılımı, toprağın o bölümünün ağır metalleri tutma kapasitelerinin bir fonksiyonudur. Ağır metallerin topraktaki dağılımı; 1) toprağın adsorpsiyon potansiyeli, 2) adsorbe olan ağır metalin hareketliliği, 3) adsorbe olan ağır metallerin yer değıştirme potansiyeli gibi parametrelere bağılı olarak değışir [Yong ve Mulligan, 2004].

2.1.1. Metallerin Bağılanma Formları ve Çözünürlüğü

Evans [1989] metallerin toprakta tutunma mekanizmalarını i) metal iyonlarının killer, organik maddeler gibi toprak bileşenlerinin yüzeyine adsorbe olması ii) oksit, karbonat, sülfid, fosfat gibi farklı metal bileşiklerinin çökmesi şeklinde iki temel kategoride sınıflandırmıştır. Topraktaki ağır metallerin reaksiyonlarının genel gösterimi Şekil 2.1'de verilmiştir [Fergusson, 1990].



Şekil 2.1. Topraktaki ağır metal reaksiyonlarının sistematik gösterimi [Fergusson, 1990]

Topraktaki metal iyonları çoğunlukla toprak fazına bağlı bir halde bulunduğundan çözünmemektedir. Metallerin farklı toprak bileşenlerinde geçirdiği reaksiyonlar; çözünürlüğünü, hareketliliğini ve bitkilere ulaşmasını etkilemektedir. Topraktaki herhangi bir metal iyonunun kimyası i) mineral ara yüzeyinde adsorpsiyon reaksiyonlarına, ii) çözülmüş bileşiklerin ayrılarak çökmesine, iii) nispeten durağan olan kompleks iyonların ve şelatların özelliklerine bağlıdır [Elliot vd., 1986]. Topraktaki metallerin çözünürlüğü ve davranışı ortamın pH' sı, toplam metal içeriği, topraktaki organik maddelerin varlığı ve redoks koşulları gibi özelliklerden de etkilenmektedir. Ağır metaller yüksek pH'da toprağa akümüle olma eğilimindedirler ve organik moleküllerle metal-organik kompleksler oluştururlar. Ağır metaller hidroksit ve karbonatlarla çökerek ya da Fe-Mn hidroksitlerle birleşip çökerek topraktan uzaklaştırılabilirler [Yong vd., 1992].

Çizelge 2.2’de oksijenli ortamda asidik ve alkalın topraklardaki temel kimyasal türler gösterilmiştir. Alkalın topraklarda veya karbonat içeriği yüksek topraklarda olasılıkla metal-karbonat türleri mevcuttur. Ancak toprak çözeltisi içerisinde pH asidik olduğunda baskın türlerin +2 yüklü metal iyonları olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.2. Asidik ve alkalın topraklardaki metal spesiasyonu, [Sposito, 1983]

Metal	Asidik Toprak Çözeltisi	Alkalın Toprak Çözeltisi
Pb(II)	Pb^{2+} , Organik Kompleksler, $PbSO_4^0$, $PbHCO_3^+$	$PbCO_2^+$, $PbHCO_3^+$, $Pb(CO_3)_2^{2-}$, $PbOH^+$
Cd(II)	Cd^{2+} , $CdSO_4^0$, $CdCl^+$	Cd^{2+} , $CdCl^+$, $CdSO_4^0$, $CdHCO_3^0$

2.1.1.1. Kurşun (Pb)

Kurşun, önemli bir toprak kirleticisidir ve insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır [Heil, 1999]. Atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır.

Kurşun toprakta doğal olarak 0, +2, +4 olmak üzere üç değerlikli olarak bulunur ve +2 değerlikli kurşun en yaygın olanıdır. +2 değerlikli kurşun bileşikleri iyonik bağlı, buna karşın +4 değerlikli kurşun bileşikleri kovalent bağlıdır. Kurşun yüksek oranda galena (PbS) cevherinde ve daha az oranlarda olmak üzere seruzit ($PbCO_3$), angelsit ($PbSO_4$) ve krokoidte ($PbCrO_4$) bulunur [Yong ve Mulligan, 2004].

Kurşun, yoğun endüstriyel kullanım nedeniyle çevrede yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Yüksek toksisitesi yüzünden düşük derişimlerde bile biyolojik zincire dahil olmasıyla tehlike oluşturmaktadır. Bununla beraber antropojenik yolla ekosisteme Pb iyon girişinin, doğal yolla Pb iyon girişinden yaklaşık 100 kat daha fazla olduğu bilinmektedir [Campbell vd., 1983].

Topraklarda Pb kirlenmesi, kurşun içeren yakıtları kullanan araçların egsoz gazlarından, katı ve sıvı fosil yakıtların yakılmasından, madenlerin işletilmesi ve arıtılması sırasında çıkan baca gazlarından, endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık çamurlardan ve kurşun arsenat içeren pestisitlerden ileri gelmektedir [Gündüz, 1994]. Kurşun, toprakların üst seviyelerinde ve organik maddece zengin bölümlerinde yüksek derişimlerde bulunur.

Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. İnsanlar ve hayvanlar tarafından alınan Pb(II); karaciğer, böbrek, özellikle de kemik ve dişlerde birikmekte ve Ca'nın yerine geçebilmektedir [Gündüz, 1994]. İyonik yarıçapı 124 pm olan kurşun(II), karbonat ve apatitte bulunan Ca^{2+} veya K^+ ile izomorfik olarak yer değiştirir. Kurşunun, kükürde karşı afinitesi yüksektir. Tortul kayaçlarda Pb miktarı ortalama olarak 16 mg/kg olarak kabul edilmektedir. Nriagu, [1978] tarafından ortaya konan bir çalışmada, asidik volkanik kayaçlardaki silika içeriği arttıkça Pb derişiminin de arttığı ifade edilmiştir. Yaygın olarak bulunan sedimenter kayaçlarda ise Pb derişimi 23 mg/kg dır. Siyah şistlerde organik madde ve sülfid derişimi fazla olduğu için Pb içeriği de yüksektir. Kumtaşı % 15 sedimenter kayaçlardan oluşmakta ve kurşun içeriği de ortalama 10 mg/kg iken kireçtaşı ve dolomitte (% 5 sedimenter kayaç içeren) bu miktar 71 mg/kg'dır.

Toprakta kurşunun temel kısmını; toprak çözeltisi, kil-humus değişik komplekslerinin oluşturduğu adsorpsiyon yüzeyleri, çökelti formları oluştururken ikincil kısmını; silika kafesleri, toprak humusu, karbonatlar ve Fe-Mn oksitler oluşturmaktadır.

Santillan-Medrano ve Juriank [1975], teorikte kireçli olmayan topraklarda kurşunun çözünürlüğünün $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_2)_2$, $Pb_5(PO_4)_2OH$ tarafından dengelendiğini belirtmişlerdir. Kireçli topraklarda ise $PbCO_3$ oldukça önemlidir.

Tills ve Alloway [1983], iyon değişim kromatografisini kullanarak, toprak çözeltisinde Pb türlerini belirlemişlerdir. Asidik toprakta Pb, bazı organik maddelerle katyonik formlarda bulunmuştur. Kireçli topraklarda ise, doğal komplekslerin baskın olduğu ve bununla birlikte bazı katyonik kurşun türlerinin var olduğu belirlenmiştir.

Gregson ve Alloway [1984], jel geçirgen kromatografisini kullanarak Pb'nin toprak çözeltisi fraksiyonunu tespit etmişlerdir. Buna göre yoğun bir şekilde Pb ile kirlenmiş topraklarda, yüksek molekül ağırlıklı organo-Pb komplekslerine rastlanmıştır ve oranlar yüksek pH'lı topraklarda daha fazladır.

Kurşun; Cd, Zn ve Ni'nin aksine topraklarda son derece immobil bir elementtir ve $pH > 5$ 'te genel olarak çok az çözünürlük göstermektedir. Ancak pH 4-4,5'ta kurşunun çözünürlüğü ve buna bağlı olarak da bitkiye yararlılığı artmaktadır. Bu pH aralığında toprak çözeltisinin Pb içeriği, içme suyunda Pb için belirlenen sınır değerin (0,04 mg/L) bazen oldukça üzerinde olabilmektedir. Bu arada organik madde içeriği yüksek topraklarda, organik madde içeriği düşük olan topraklara oranla daha düşük Pb çözünürlüğü ölçülmektedir. Topraklardaki organik madde, mineral komponentlere oranla asidik ortamda Pb çözünürlüğünü önemli ölçüde azaltmaktadır. Buna karşılık Pb'nin toplam miktarındaki artış çözünürlüğü arttırmaktadır [Alloway, 1995].

Kurşun spesifik adsorpsiyon özelliği nedeniyle toprağa, diğer tüm metallere göre daha kuvvetli bağlanır. Özellikle Fe oksit, Mn oksit ve Al oksitler Pb için pH artışı ile birlikte artan bağlanma kapasitesi göstermektedir. Kurşunun organik maddelerle hareketsiz forma dönüşmesi, yüksek stabiliteye sahip çözünmez metal-organik komplekslerinin meydana gelmesiyle olmaktadır. Diğer taraftan çözünebilir organik kompleks oluşturucular kurşunun hareketli forma geçmesini (mobilizasyon) etkiler. Özellikle $pH > 6$ da kurşun çözünürlüğü çözünebilir şelat oluşturucular tarafından belirlenir. İndirgen koşullar altında Pb mobilizasyonunu önemli ölçüde etkileyebilen organik kompleks oluşturucular meydana gelmektedir.

Kurşun, P içeriği yüksek topraklarda çözünmesi oldukça zor kurşun fosfatlar [$Pb_3(PO_4)_2$; $Pb_5(PO_4)_3OH$] meydana getirebilirler. Karbonatlı topraklarda ve sedimentlerde de bir miktar kurşun karbonat ($PbCO_3$) ya da kurşun içeren karbonatların var olduğu tahmin edilmektedir. İndirgen koşullar altında, sülfür iyonlarının varlığında kurşun sülfürler (PbS) ve kurşun içeren sülfürler meydana gelmektedir.

2.1.1.2 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum periyodik cetvelin IIB grubunda yer alan toksik bir ağır metaldir. Atom numarası 48, atom kütlesi 112,41 ve özgül ağırlığı $8,65 \text{ g/cm}^3$ olup yumuşak, gümüş beyazı elektropozitif bir metaldir. Periyodik tabloda Zn'nin altında Hg'nin ise üzerinde yer alan Cd, bu iki elementle birçok ortak özelliğe sahiptir. Doğada 0 ve +2 değerlikli olmak üzere iki oksidasyon seviyesinde bulunabilmesine karşın; 0 ve metalik hali oldukça nadir görülür. Kadmiyum doğada, kadmiyum sülfür [CdS], kadmiyum klorür [$CdCl_2$], kadmiyum bromür [$CdBr_2$], kadmiyum iyodür [CdI_2], kadmiyum nitrat [$Cd(NO_3)_2$], kadmiyum sülfat [$Cd(SO_4)$], kadmiyum oksit CdO , kadmiyum sülfid [$Cd(SO_3)_2$], kadmiyum karbonat [$CdCO_3$], kadmiyum ortofosfat [$Cd_3(PO_4)_2$] ve kadmiyum florür [CdF_2] bileşikleri halinde bulunur. Ayrıca radyonüklit olarak da $Cd109$, $Cd113$, $Cd115$, $Cd155$ halinde bulunabilir. Kadmiyumun bilinen bir biyolojik fonksiyonun olmamasına karşılık; şimdiye kadar, su, çevre ve faunadaki yaklaşık 1000 üzerindeki maddede bulunduğu tespit edilmiştir [Kahvecioğlu vd., 2003].

Kadmiyum, Zn üretimine eşlik eden bir metal olarak üretilmiştir. Çinko üretiminde ortaya çıkıncaya kadar havaya, yiyeceklere, suya ve diğer doğal süreçlerle önemli miktarlarda karışmamıştır. Ancak günümüzde Cd de çevre kirliliğine sebep olan ağır metaller arasında yerini almıştır. Kadmiyum üç temel yol ile toprağa ulaşmaktadır. a) Cd'nin çıkarılması ve kullanımı esnasında, b) Çinko, Cu ve Ni çıkartılması ve eritilmesinde, c) yakıtların yanmaları sonucunda.

Günümüzde Cd endüstriyel olarak Ni/Cd pillerin, korozyona karşı özellikle deniz koşullarına dayanımı nedeniyle gemi sanayinde, çeliklerin kaplanmasında, boya sanayinde PVC stabilizatörü olarak alaşımlarda ve elektronik sanayinde kullanılır. Kadmiyum safsızlık maddesi olarak fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda ve rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda Cd kirliliği ortaya çıkar.

Birikebilen zehirli madde özelliği taşıyan Cd, insan sağlığına belirgin potansiyel tehlikesi olan 25 zararlı madde arasında da bulunmaktadır. Kadmiyumun yıllık doğaya salınım miktarı 25.000-30.000 tondur ve bunun 4.000-13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar.

Kadmiyumun yerküre katmanlarında bulunma oranı 0,11 mg/kg'dır. Tortul kayaçlar diğer kaya tiplerine göre daha çok Cd yoğunluğu gösterirler. Bunlar arasında fosforitler (sedimental Ca fosfatları) ve kara deniz killeri en yüksek Cd derişimine sahiptirler. Her iki kayaç tipi de anaerobik koşullarda organik maddece zengin sedimentlerden oluşur ve ağır metal, sülfid ve organik kompleksleri biriktirirler.

Kadmiyum, yer altı sistemlerinde Cd²⁺ iyonu halinde bulunmaktadır. Toprak profilinde Cd, yüzey horizonu katmanında daha çok bulunur. Bunun nedeni yüzey horizonunun organik madde bakımından zengin olması ve Cd içeren gübreler tarafından beslenmesidir. Kadmiyum toprak profilinde aşağıya doğru taşınma eğilimindedir. Taşınma oranı ve derecesi; toprak pH'sı, Cd derişimi, redoks potansiyeli, Cd ile bileşik oluşturabilen inorganik kompleks (H₃PO₄) ve doğal organik asit (fulvik asit, humik asit, sitrat) derişimleri, toprak yüzey kimyası ve topraktaki reaktif bölge miktarına bağlı olarak değişir [İkizoğlu, 2008].

Dunnivant vd., tarafından laboratuvarında gerçekleştirilen kolon deneylerinde çözülmüş doğal organik asitlerin Cd taşınımını hızlandırdığı görülmüştür [Dunnivant vd., 1982].

Elementler bir çözeltilerde; serbest halde, sulu iyonlar halinde, organik ve inorganik ligandlarla bileşik halinde bulunabilirler. Toprak fazındaki serbest iyonlar ve bileşikler adsorpsiyon-desorpsiyon, çökeltme ve iyon değiştirme prosesleriyle birbirlerini etkileyebilirler. Toprakta aerobik koşullar altında Cd'nin davranışını spesifik ve spesifik olmayan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri belirler. Kadmiyumun adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları basit olarak; adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir. Bu izotermilerden en uygun olanı Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Bu izoterme göre, artan pH'ya bağlı olarak Cd adsorpsiyonu artmakta, çözünürlük azalmaktadır.

Genellikle Zn ile benzer özellikler göstermesine rağmen, düşük pH değerlerinde (özellikle pH 4,5-5,5 arasında) Cd, Zn'den daha hareketlidir pH'nın 7,5'ten daha büyük olduğu durumlarda Cd hareketli değildir. Kadmiyum siyanürler, aminler, tuzlar, diğer organik maddeler ve oksitlerle birlikte çözündüğünde hareketliliği artabilir [Yong ve Mulligan, 2004].

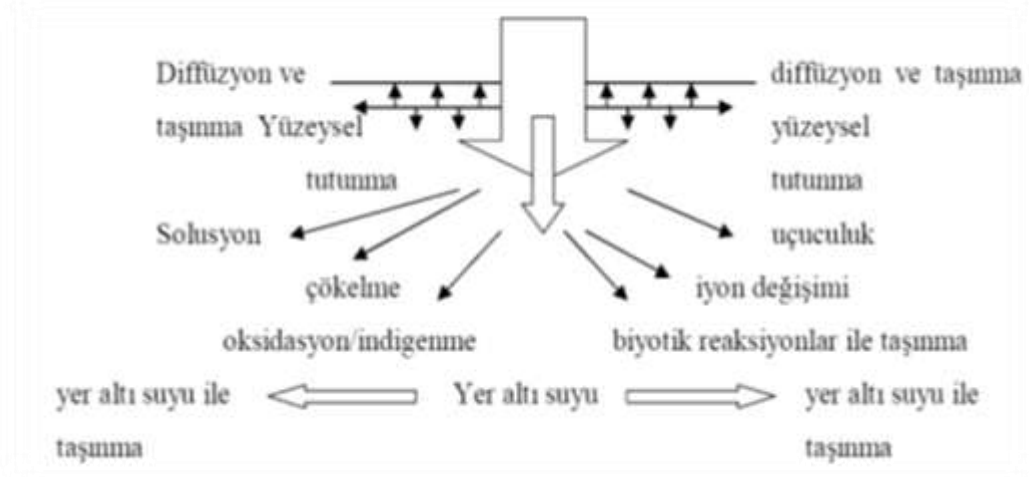
Kadmiyum adsorpsiyon prosesleri iki grup halinde gerçekleşebilir. Kadmiyum yüzeyde negatif olarak dengelenmiş elektrostatik güç tarafından bağlandığı zaman bu proses spesifik olmayan adsorpsiyon olarak tanımlanır. Böylece Cd iyonları katyonlar tarafında yer değiştirebilir.

Adsorpsiyonun ikinci şekli ise spesifik adsorpsiyondur. Bu proses Cd iyonlarının adsorbent yüzeyine sıkıca bağlanmasıyla ve Cd iyonlarının adsorbent yüzeyinden uzaklaştırılması daha zor olur. Spesifik olmayan adsorpsiyonda Cd iyonları adsorbent yüzeyleriyle outer-sphere bileşikleri formundadır. Spesifik adsorpsiyonda ise Cd iyonları adsorbent yüzeyleriyle inner-sphere bileşikleri formundadır. Fe-Mn gibi metal oksitler metallerin adsorpsiyonunda önemli rol oynar ve kayda değer bir adsorbent özelliğe sahiptirler. Amorf silikatlar gibi metal oksitlerin aktif sitelerindeki Cd'nin spesifik adsorpsiyonu sonucu H⁺ serbest bırakılır [İkizoğlu, 2008].



2.2. TOPRAKTA KİRLLETİCİ TAŞINIM SÜREÇLERİ

Kirleticilerin topraktaki davranış ve etkileşimi toprak ortamındaki bütün fazlarda (katı, sıvı, gaz) meydana gelen çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçleri kapsar. Bunlar genellikle; a) toprak içerisinde ve üzerinde tutunma b) infiltrasyon, difüzyon ve toprak çözeltisiyle taşınma c) toprak içerisinde kimyasal değişimlerin başlaması, transformasyonu ve değişim şeklinde üç ana grupta toplanırlar. Süreçlere dair 3 grubun şematik gösterimi Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Toprak-kirletici ilişkilerini gösteren yöntemlerin şematik görünümü [Mirsal, 2004]


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

Toprak içerisine yağışlarla sızan su, belli bir miktara ulaştıca yer çekiminin etkisiyle akışa geçer. Akış esnasında geçirimsiz bir tabakaya rastlaması durumunda bu geçirimsiz tabaka üzerinde birikmeye başlar. Böylece gözeneklerin içi su ile tam dolu hale gelir. Bu bölge “doygun bölge” olarak tanımlanır. Söz konusu yeraltı suyu gözenekler içerisinde atmosfer basıncından daha büyük basınç ile hareket eder.

Doğun bölgenin üzerinde yer alan ve doğun bölgeyi sürekli olarak besleyen ancak gözenekleri su ile tam dolu olmayan bölgeye ise “doğun olamayan bölge” denir. Bu bölgede basınç atmosfer basıncından düşüktür. Bu nedenle her iki bölgede suyun akışı farklı şekilde gerçekleşecektir.

Yeraltı suyu sistemine noktasal veya noktasal olmayan kaynaklardan giren kirleticilerin sistem içerisinde gerçekleşen hareketinin tümü “kütle taşınımı” olarak tanımlanmıştır. Yeraltı suyu akım sistemlerinde kütle taşınımının gerçekleştiği ortamda katı fazı, akifer temsil ederken sıvı fazı, yeraltı suyu temsil etmektedir.

Gözenekli ortamdaki çözülmüş maddelerin taşınımı adveksiyon, moleküler difüzyon ve mekanik dispersiyonla (yayılm) gibi mekanizmalarla gerçekleşir. Yeraltı suyu sisteminin dengeli akım ve doğun ortam koşullarında meydana gelen adveksiyon, dispersiyon, adsorpsiyon ve birinci dereceden bozunma süreçleri kütle korunumu yasası (süreklilik eşitliği) ile tanımlanmıştır [Miller ve Weber 1988].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) - V_{ort} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) + \left(\frac{\rho_b}{n_e} \frac{\partial C}{\partial t} \right) + \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right)_{rxn} \quad (2.2)$$


C: çözelti fazındaki kirletici derişimi (M/L^3)

D_L : x yönündeki hidrodinamik dispersiyon (L^2/T)

V_{ort} : ortalama doğrusal yeraltı suyu hızı (L/T)

ρ_b : akiferin kuru birim ağırlığı (M/L^3)

n_e : doğun ortamın hacimsel su içeriği veya gözenekliliği (L/L^3)

C: katı matriksin birim kütlede tutulan kirletici derişimi (M/M)

x: ortalama doğrusal yeraltı suyunun t zamanına kadar aldığı yol

t: zaman (s)

rxn: tutulmadan farklı olarak gerçekleşen biyolojik veya kimyasal reaksiyonlar [Yurtseven, 2006]

Tek boyutlu kirlenici taşınımını gösteren eşitlik, zamana bağlı olarak x yönünde taşınan kirlenicinin konsantrasyonundaki değişimi göstermektedir. Eşitlik 2.2’de I ile gösterilen kısım x yönünde kirlenici derişiminin dispersiyonla değişimini, II ile gösterilen kısım kirlenici derişimine adveksiyonun etkisini, III ile gösterilen kısım kirlenici taşınımına adsorpsiyonun etkisini ve son olarak IV ile gösterilen kısım kirlenicinin kimyasal ve biyolojik reaksiyonlarla bozunmasıyla derişiminde zamana bağlı meydana gelen değişimi ifade etmektedir.

2.2.1. Fiziksel Süreçler

2.2.1.1. Adveksiyon

Su içerisindeki iyon, molekül, partikül vb. şeklinde bulunan kütlelerin taşınımı yeraltı suyunun akışı ile gerçekleşmektedir. Bu olaya “adveksiyon” denilmektedir. Başka proseslerin etkisinin az olması durumunda, yani kirlenicinin reaktif olmadığı kabul edilirse, toprak içerisinde bulunan ağır metallerin adveksiyonla taşınması, büyük ölçüde yeraltı suyunun akış yönü ve hızı doğrultusunda gerçekleşmektedir. Bu mekanizma, akışkanların toprak içindeki ve toprak katmanı altındaki akışlarını kontrol eder ve . Darcy kanunu ile ifade edilir.

$$Q = \frac{-K \rho A (h_2 - h_1)}{\eta l} \quad (2.3)$$

Q: birim zamanda deşarj olan toplam akışkan miktarı (cm^3/s);

A: akış yatağının en kesiti (m^2);

l: akış yatağının boyu;

ρ : akışkanın yoğunluğu (g/cm^3);

η : dinamik akışkan viskozitesi (Pa/s);

$h_2 - h_1$: hidrolik yük veya akış yatağına karşı basınç düşüşü (g/cm^2);

K: Darcy kanunundaki permeabilite katsayısı

Taşınmakta olan kirleticiler yeraltı suyunun ortalama doğrusal hızıyla aynı hızda hareket ederler. Adveksiyon sırasındaki kütle taşınımı şekil ve konsantrasyon değişikliği olmadan gerçekleşmekte ve adveksiyon sırasında seyrelme meydana gelmemektedir.

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{advectif} = -V \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) = -\left(\frac{K_i}{n_e}\right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad 2.4$$

Ki: hidrolik iletkenlik (cm/s)

n_e: etkin gözeneklilik

x: ortalama doğrusal yeraltı suyunun t zamanına kadar aldığı yol (m)

t: zaman (s)

C: çözelti fazındaki kirletici derişimi (mg/L)

V_{ort}: ortalama doğrusal yeraltı suyu hızı (m/s)

Eşitlik 2.4'te kirleticinin zamana bağlı olarak x yönünde tek boyutlu olarak adveksiyonla taşınımı ve advectif taşınımına etki eden faktörler kısmi diferansiyel denklem ile belirtilmiştir. Eşitlikten de görüleceği gibi advectif taşınım hızı etkin gözenekliliğin azalması ile artmaktadır.

2.2.1.2. Difüzyon

Kirletici molekülündeki termokinetik enerji nedeniyle oluşan rastgele hareketlerden kaynaklanan taşınım prosesine “moleküler difüzyon” adı verilir. Difüzyon ile taşınım, kirletici derişimindeki bölgesel farklılıklar nedeniyle, derişimin yüksek olduğu yerden, düşük olduğu yere doğru gerçekleşir. Difüzyon, geçirgenliğin fazla olmadığı bölgelerde kirletici taşınımı için adveksiyona göre daha çok önem arz etmektedir.. Buna dayanarak, killi ortamlardaki akış hızı çok düşük gerçekleştiğinden, moleküler difüzyonun daha etkin olduğu söylenebilir.

Geçirgenliğin fazla olduğu bölgelerde, yani kumlu, taşlı ortamlarda ise, akış hızının fazla olması nedeniyle temel taşınım adveksiyon ile gerçekleştiğinden, moleküler difüzyonun taşınımına etkisi göz ardı edilebilir düzeyde kabul edilir. Suda çözünen maddelerin difüzyonu birinci ve ikinci Fick yasalarıyla tanımlanır. Fick'in ilk yasası dengeli rejim şartları altında çözünenin akışını tanımlamaktadır.

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

F: birim zamanda birim alan başına düşen ısı akısı

D: difüzyon katsayısı (m²/s)

C: çözünenin derişimi (mg/L)

dc/dx: derişim gradyanıdır (mg/L/m)

Negatif işaret yüksek derişimlerden düşük derişimlere doğru hareketi göstermektedir. D değerleri sudaki elektrolitler açısından çok iyi bilinmektedir. Sudaki majör katyon ve anyon derişimleri için D, 1x10⁻⁹ ile 2x10⁻⁹ m²/s arasında değişmektedir.

Derişimin zamanla değiştiği sistemlerde, Fick'in ikinci yasası uygulanabilir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.6)$$

Bu eşitlikte, $\partial C/\partial t$ = zaman içinde derişimde meydana gelen değişimdir. İki farklı eşitlikle ifade edilen Fick'in birinci ve ikinci yasaları tek boyutlu incelemelerdir. Üç boyutlu analiz için, daha genel formlara ihtiyaç duyulmaktadır.

Gözenekli ortamlarda, iyonların mineral tanelerinin çevresinde dolaşırken daha uzun akım yollarını izlemesi gerektiği için, difüzyon sudaki kadar hızlı ilerlemeyebilir. Ayrıca, mineral taneleri dolaşım yollarını tıkayabildiği için difüzyon yalnızca gözenek açıklıklarında oluşabilir.

Bu durum hesaba katıldığında, etkin difüzyon katsayısının D^* olarak kullanılması gereklidir. D^* değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$D^* = \omega D \quad (2.7)$$

Bu eşitlikte ω laboratuvar deneyleriyle belirlenen bir katsayıdır. Mineral yüzeyinde adsorbe edilmeyen türler için bu katsayının değerinin 0,5 ile 0,01 arasında olduğu saptanmıştır [Freeze ve Cherry, 1979].

D^* 'nin değerinin yayılan türlerin akış yolunun yılkaviliğinin karesine bölünen gözenekliliğe eşit olan D kadar olduğu D^* ile D arasında bir ilişki ile ifade edilmiştir. Yılkavilik, sinus şeklindeki gerçek akış yolu uzuluğunun, akış yolunun uçları arasındaki düz çizgili mesafeye bölünmesidir. Ancak yılkavilik arazide tanımlanamadığından deneysel yaklaşımla bulunması gerekmektedir.

Gözenekli ortamlarda yeraltı suyu akmadığı halde, difüzyon yoluyla çözünenlerin hareket etmeleri mümkündür. Bu yüzden, hidrolik eğim sıfır bile olsa çözünen yine de hareket edebilir. Çok düşük geçirgenliğe sahip hava ve zeminde su çok yavaş bir şekilde hareket edebilir. Bu şartlar altında, difüzyon adveksiyondan daha önemlidir [Afşin ve Kayabalı, 2001].

2.2.1.3. Dispersiyon

Dispersiyon, yeraltı suyu akımı hız vektörünün yön ve büyüklüğünün ortalama yeraltı suyu akım hızına göre değişiklik göstermesi sonucu meydana gelen saçılma/dağılma olarak tanımlanmaktadır. Kirlenmiş bir akışkan gözenekli ortamda hareket ederken, kirlenmemiş suyla karışacaktır. Sonuç, dispersiyon olarak bilinen bir süreçle kirleticinin seyreltilmesi şeklinde olacaktır. Akışkanın akış yolu boyunca gerçekleşen karışımına, boyuna dispersiyon denir. Akışkanın akış yoluna dik olduğu dispersiyona da yanıl veya enine dispersiyon denir. Toprak içerisinde akışkanın hareketi nedeniyle oluşan dispersiyon üç mekanizma ile meydana gelebilmektedir.

Bunlar;

- Moleküllerin her birinin farklı noktalarda, gözeneklerdeki sürtünme nedeniyle farklı hızlarda hareket etmesi sonucu
- Su moleküllerinin geçtikleri gözenek aralıklarının farklı olması sonucu, gözeneklerdeki suyun hacmine bağlı olarak, değişen yüzey alanı ve sürtünme neticesinde gözeneklerin her birinde farklı akış hızları oluşması sonucu
- Gözenekler arasındaki dallanma ve dolambaçlılık neticesinde, her molekülün farklı akış hızlarına sahip olması sonucu

şeklinde sıralanabilir.

Yanal dispersiyona neden olan etmen, gözenekli bir ortamda akan ve kirletici taşıyan akışkanın, akış yolları bölünmesi ve çatallanmasıdır. Yanal dispersiyon yeraltı suyu akışında süregelen laminer akış şartlarında bile oluşur.

Moleküler difüzyon ve mekanik dispersiyon süreçlerini akış halindeki yeraltı suyundan ayırmak mümkün olmayabilir. Bunun yerine, hidrodinamik dispersiyon katsayısı olarak ifade edilen bir faktör, D_L ortaya konulmuştur. Tek boyutlu bir akışta bu katsayı şu şekilde gösterilmiştir.

$$D_L = \underbrace{a_L}_{I} v_x + \underbrace{D^*}_{II} \quad (2.8)$$

Bu eşitlikte, I ile gösterilen kısım mekanik dispersiyonu, II ile gösterilen kısım ise moleküler difüzyonu ifade etmektedir.

D_L : boyuna hidrodinamik katsayısı (m^2/s)

a_L : dinamik dispersitivite (m)

v_x : ortalama doğrusal yeraltı suyu hızı (m/s)

D^* : etkin moleküler difüzyon katsayısı (m^2/s)

Hidrodinamik dispersiyona ait tek boyutlu eşitlik [Beruch ve Street, 1967; Hoopes ve Harleman, 1967] şöyle belirlenebilir:

$$D_L = -\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte,

D_L : boyuna hidrodinamik dispersiyon katsayısı (m^2/s)

C : çözünenin derişimi (mg/L)

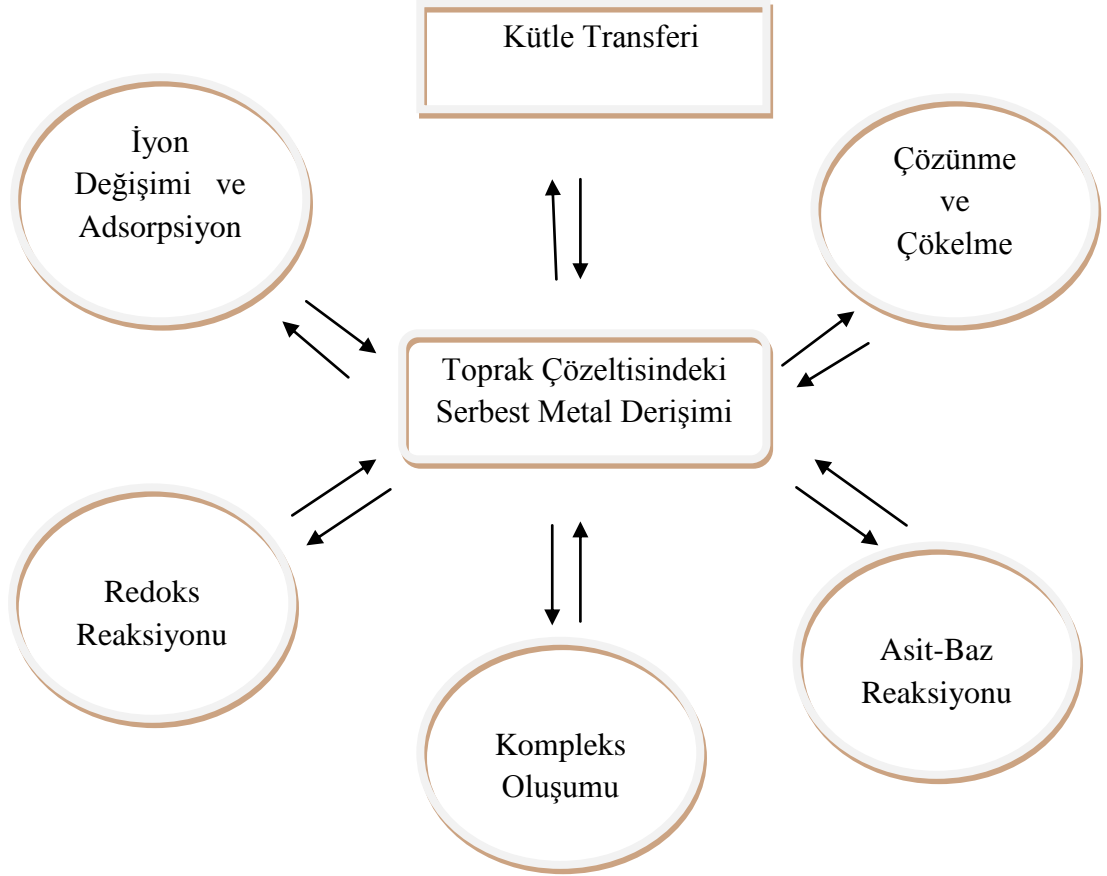
V_x : x Yönündeki ortalama yeraltı suyu hızı ms

t : çözünenin istilasının başlamasından itibaren geçen zamandır (s)

Adveksiyon – dispersiyon eşitliği, ortalama doğrusal yeraltı suyu hızı ile aynı hızda hareket etmekte olan çözünen kütlenin ortasında olma varsayımına dayanmaktadır. Hidrodinamik dispersiyonun çan şekli eğriye uygun istatistiksel olarak normal dağılımını izleyen bir modeldeki kütle merkezinin önünde ve arkasında çözünenin yayılmasına neden olduğu da varsayılmıştır [Afşin ve Kayabalı, 2001].

2.2.2. Kirletici ve Toprak Arasındaki Etkileşim Mekanizmaları

Birçok kaynaktan toprak ortamına ulaşan kirleticilerin, topraktaki davranışını ve taşınımı etkileyen önemli kimyasal mekanizmalar mevcuttur. Topraktaki ağır metallerin derişimini etkileyen temel mekanizmalar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Toprak çözeltisinde metal iyon derişimini etkileyen temel mekanizmalar [Mattigod vd., 1981]

2.2.2.1. Asit-Baz Reaksiyonları

Bronsted- Lowry tanımına göre asit, proton (H^+) bırakan maddelere, baz ise çözeltiden proton azaltan maddelere denir Aşağıdaki örnekler her iki tanımlamaya ilişkin açıklamalar sunmaktadır.



Her üç reaksiyon da iki yönlüdür. Birinci reaksiyonda hidroklorik asit bir proton (H^+) ve bir anyon (Cl^-) vermek için tamamen ayrışır. Tersine olan eylemde ise bir kez daha asit oluşturmak üzere proton ile yeniden birleşmeye hazır vaziyettedir. Bu durumda, tanımlamaya göre Cl^- , bir baz olarak adlandırılabilir. İkinci reaksiyonda ise SO_4^{2-} (sülfat grubu), serbest kalan protonlarla kombine olmak suretiyle yeniden asit oluşumunda baz olarak rol oynar. Üçüncü reaksiyon, her ne kadar diğer reaksiyonlar ile prensip olarak aynı ise de, temel farklılık olarak bunda asit diğer iki reaksiyonda olduğu gibi tamamen ayrılmaz. Dengeye erişmek için kısmen ayrışır. Bir aşamada tamamen ayrışma yeteneği olmayan böyle asitler genelde zayıf asitler, bir aşamada tamamen ayrılmış olan asitler ise kuvvetli asitler olarak bilinirler.

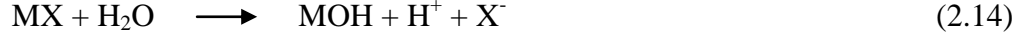
Bazlar da aynı ortamlarda zayıf ve kuvvetli bazlar olarak sınıflandırılabilirler. Bu bağlamda, NaOH veya CaOH gibi, bir kation ve bir anyon vermek üzere tam ayrılmaya yetenekli bazlar, kuvvetli bazlar olarak bilinirler.



Yukarıdaki eşitlikteki hidroksil iyonu, su oluşturmak üzere bir proton ile birleşebilir. Bu, onun bir baz olarak rolünü vurgulamaktadır. Taban ortamındaki asit-baz dengesi, baskın pH değerlerini ve böylece mevcut materyallerin stabilitesini ve çözünürlüğünü kontrol ederek toprağa giren kirleticilerin hareketliliğinin, kaderinin ve toksisitesinin belirlenmesinde temel bir rol oynar.

2.2.2.2. Hidroliz

Hidroliz kısaca suyun H^+ ve OH^- iyonlarının su içerisindeki bileşik ve moleküllerle reaksiyona girmesi şeklinde özetlenebilir. Metallerin hidrolizi aşağıdaki reaksiyonla ifade edilebilir.



Yukarıdaki reaksiyon sistemin pH'sından, metal katyonunun tipi, derişimi ve oksidasyon seviyesinden, redoks koşullarından ve sıcaklıktan etkilenir. Yüksek sıcaklık; düşük organik maddeye, pH'ya ve redoks potansiyeline neden olduğu için hidroliz reaksiyonlarının lehinedir.

Bir bileşğin çözünme derecesinin anlamını, çözünme sabiti 'K' belirler. pK değeri çözünme sabitinin negatif logaritmasını [$pK = -\log(K)$] ifade etmek için kullanılır. Küçük pK değeri, iyonik ayrışmanın yüksek olduğunu ve maddenin daha fazla çözüldüğünün göstergesidir. Ağır metaller açısından ele aldığımızda, yükleri fazla olan katyonlar, düşük pK değerleri nedeniyle, güçlü bir şekilde hidrolize olurlar. Hidrolize uğramış metaller daha sonra, duruma göre asit veya baz olarak davranacaklardır.

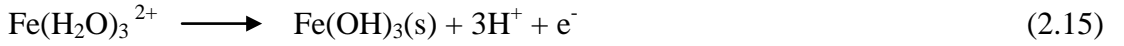
2.2.2.3. İndirgenme-Yükseltgenme (Redoks) Reaksiyonları

Redoks reaksiyonu iki yarı reaksiyon olan yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarından oluşur. Bu reaksiyonda, elektron verici bileşik, elektronlarını yükseltgen bileşiğe bırakarak yükseltgenirken, yükseltgen bileşik elektronları kabul ederek indirgenmiş olur. Topraktaki gözenek suyu biyotik veya abiyotik şekilde gerçekleşen redoks reaksiyonları için ortam sağlar.

Topraktaki mikroorganizmalar büyümeleri için gerekli olan enerjiyi moleküler oksijen, toprak organik maddesi ya da organik kimyasallardan elde etmek için redoks reaksiyonlarından faydalanırlar.

Redoks reaksiyonları reaktifler arasındaki elektron transferini kapsadığı için kimyasal sistemdeki elektron (e^-) aktivitesi önemli bir rol oynar.

Redoks reaksiyonlarındaki e^- aktivitesi, proton transferiyle bağlantılıdır. Örneğin, pH 7’de Fe(II)’nin elektron kaybetmesiyle üç H iyonu oluşur ve buna bağlı olarak çözünmez Fe(OH)₃ meydana gelir.



İnorganik çözünenler için redoks reaksiyonları atomun oksidasyon seviyesini azaltır veya artırır. Metallerin yükseltgenme/indirgenme derecesi ise onun redoks durumu ile ilgilidir. Bu ise söz konusu metalin net elektriksel yükü ile açıklanmaktadır. Dolayısıyla redoks reaksiyonlarıyla birinci dereceden alakalı olan ağır metaller Cr, Fe, Hg, Mn ve Ni gibi farklı değerlik alan metallerdir. Cu, Cd ve Zn gibi metaller tek değerlikli olması nedeniyle redoks reaksiyonlarından dolayı olarak etkilenirler.

2.2.2.4. Çözünme-Çökme

Çözünürlük ve çökme, toprak ortamında yer alan belki de en karakteristik faz dağılım işlemidir. Çözünme olayında bir gaz veya katı fazdan bir sıvı faza geçiş söz konusudur. Bu durumda çözünme, mobilitede bir artış meydana getirmekte, çökme ise mobilitiyi engellemektedir. İnorganik kirleticilerin yeraltı suyunda çözünmesi aşağıda verilen iki duruma göre değişebilmektedir.

- Çözücü aynı olsa da, ortamda ele aldığımız ağır metal haricinde başka iyon veya bileşik bulunması durumunda çözünürlük değişiklik gösterecektir. Çoğunlukla farklı iyonların ortamda bulunması göz önünde bulundurulmuş iyonun çözünürlüğünü artıracaktır.

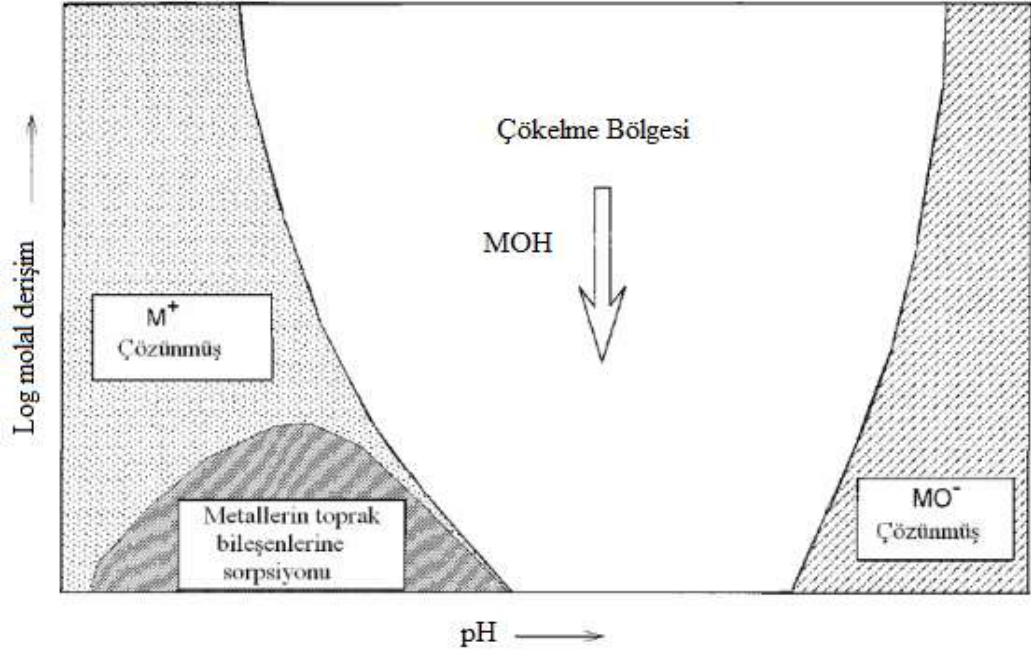
- Ortamda bulunan ortak iyonunun fazlaca bulunması durumunda ise, iyonun çözünürlüğü denge konumuna yaklaştığından dolayı azalacaktır.

Toprak ortamında bir maddenin çözünürlüğü o maddenin doğasına bağlı olduğu kadar sıcaklık, basınç, pH, ve Eh (redoks potansiyeli) mekanizmalarına da bağlıdır.

Çökeltme ise, söz konusu bileşiğin derişiminin doygunluk derecesine ulaşması sonucunda faz değiştirmeye yönelmesi veya ortam şartlarının herhangi bir sebepten değişmesi nedeniyle gerçekleşmektedir. Çökeltme, topraktaki ağır metallerin tutunmasında başlıca faktördür. Çökeltme toprak yüzeyinde veya toprak gözenek suyunda meydana gelebilir.

Hem adsorpsiyon hem de çökeltme, sulu fazdan maddelerin uzaklaştırılmasıyla alakalı olduğu için (toprak-su ara yüzeyindeki birikim; adsorpsiyonu, yeni bir katı fazın oluşması ise çökeltmeyi kapsar) iki proses arasındaki farkı anlamak kolay değildir. Çünkü her iki proseste de birbirine oldukça yakın kimyasal bağlar meydana gelir. Hem toprak hem de toprak gözenek suyundaki pH ve çözünenin derişimi, çökeltmeyi kontrol eden önemli (Şekil 2.4) faktörlerdir [Yong, 1992].

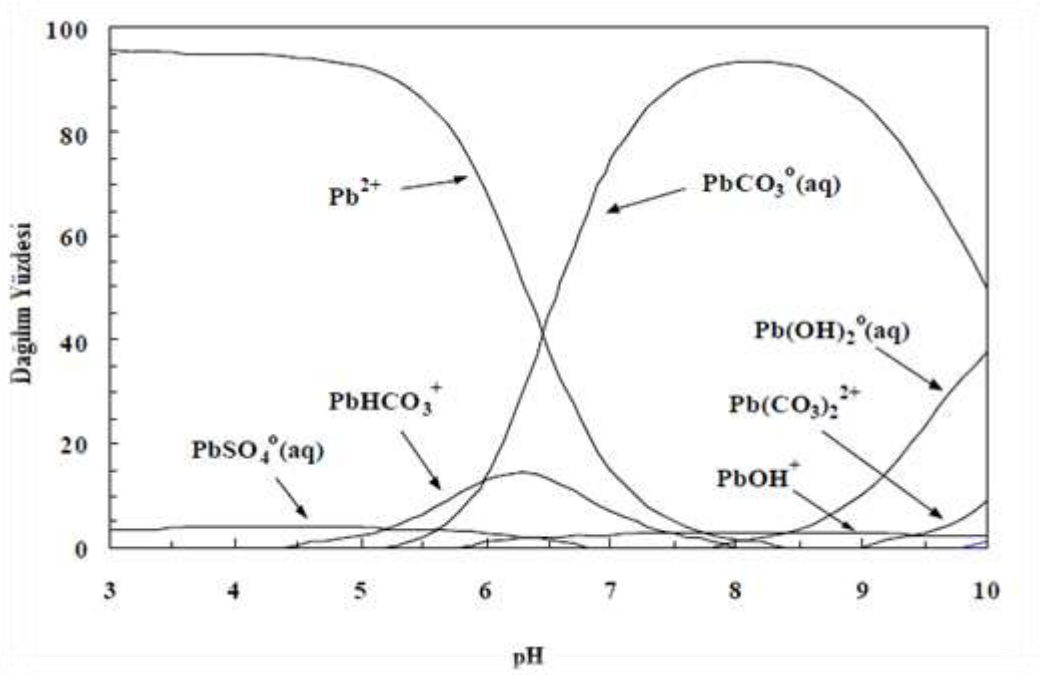
Şekil 2.4'te bir metal hidroksit kompleksinin çözünürlük ve çökeltme diyagramının pH ile ilişkisi gösterilmiştir. Çökeltme bölgesinde metal iyonları genelde hidroksit türleri şeklinde çökeltirler. Sol tarafta kalan alan, pozitif yüklü çözünen kompleksleri; (Pb^{2+} , $PbOH^+$ ve $PbCl^+$), sağ tarafta kalan alan ise negatif yüklü çözünen kompleksleri (PbO_2H^- , PbO_2^{2-}) ifade etmektedir.



Şekil 2.4. Bir metal hidroksit bileşiğinin pH ile ilişkisi (M:metal iyonu) [Yong, 1992]

Çözünürlük-çökelme diyagramı topraktaki kirlenici metallerin durumunu, pH ile ilişkisini ve sorpsiyon karakteristiklerini en iyi belirten diyagramdır.

Çözünürlük diyagramları, toprak pH'sı ve metal derişimiyle (veya aktivitesiyle) birlikte metal bileşim çözünürlüğünün nasıl değiştiğini uygun tekniklerle örneklemek için kullanılır. Şekil 2.5 ve 2.6'da gösterilen denge diyagramları pH'nın değişmesiyle Pb ve Cd'nin çözünürlüğünü ve oluşan Pb-Cd türlerini göstermektedir.

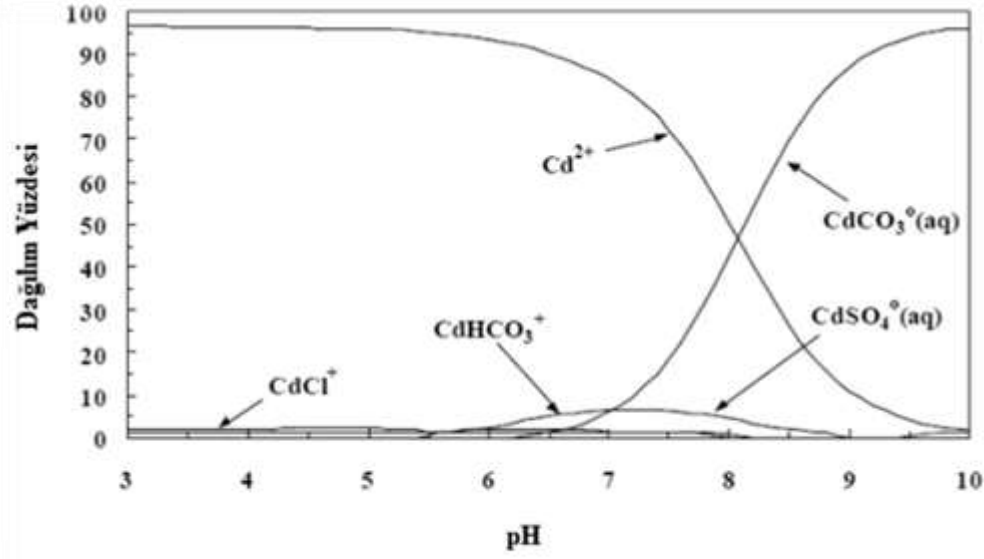


Şekil 2.5. Kireçli bir toprakta pH'ya bağlı Pb türlerinin dağılımı [Bradl, 2005]

Düşük pH değerlerinde Pb hidrolize uğramakta ve çoklu hidroliz reaksiyonları göstermektedir. Kurşuna ait çözünürlük diyagramı ile pH-Eh diyagramları incelendiğinde pH 9'un üzerinde Pb(OH)₂ oluşumu önemliken pH 6 ile 10 arasında Pb(OH)⁺ oluşumunun önem kazandığı görülecektir. Topraklardaki karbonat içeriği Pb davranışında önemli bir rol oynamaktadır.

Kireçli olmayan topraklarda Pb çözünürlüğü, farklı Pb hidroksitler ve fosfatlar [(Pb(OH)₂, Pb₃(PO₄)₂)] tarafından kontrol edilir. Kireçli topraklarda, pH'nın artmasıyla Pb-ortofosfat, Pb-hidroksiromorfite gibi fosfat bileşiklerinin yanı sıra PbCO₃ oluşumuna da rastlanmaktadır.

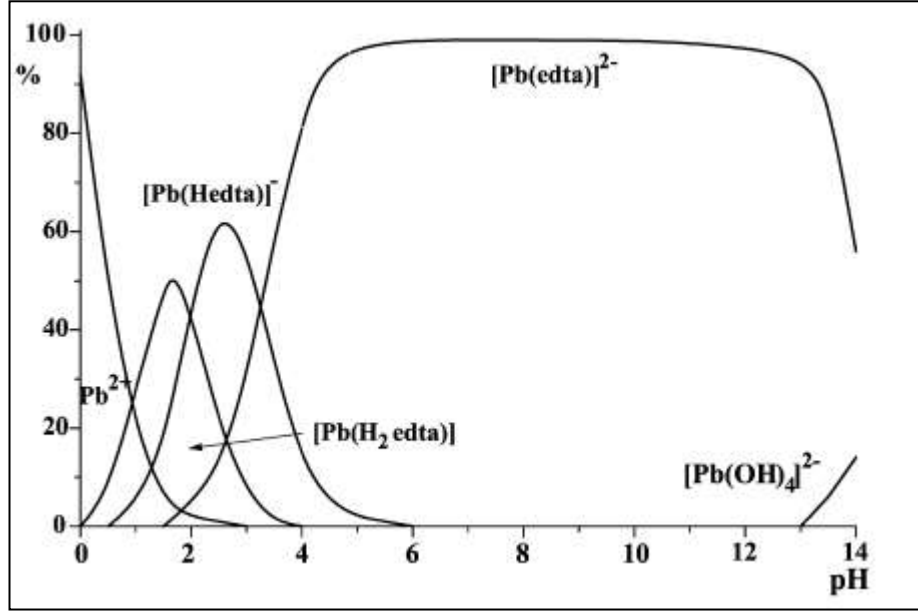
Şekil 2.6'da gösterilen denge diyagramları pH'nın değişmesiyle Cd'nin çözünürlüğünü ve oluşan Cd türlerini göstermektedir.



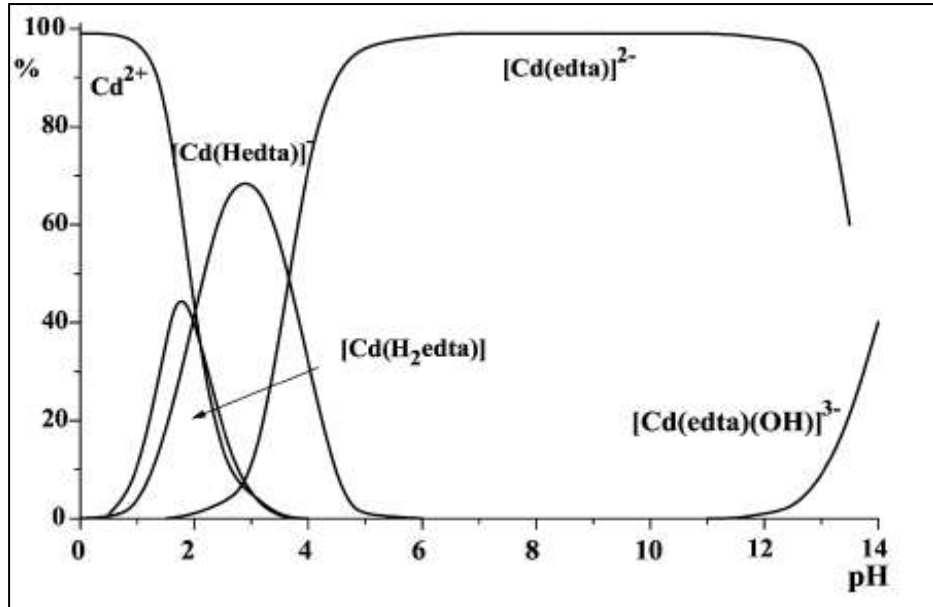
Şekil 2.6. Kireçli bir toprakta pH'ya bağlı Cd türlerinin dağılımı [Bradl, 2005]

Şekilden de görüleceği gibi toprak çözeltisindeki Cd'nin çoğu Cd^{2+} ve $CdHCO_3^+$ şeklinde bulunurken kireçli bir toprakta Cd hızlıca katı faza adsorbe olmakta ya da çökelmektedir. Eğer toprak yüksek derişimde Cl^- , SO_4^{2-} içeriyorsa, Cd ilk olarak klorlu ve sülfatlı bileşikler oluşturacaktır. Toprakta, $pH < 6$ 'da çözülmüş Cd türlerinin tamamı serbest Cd^{2+} formunda bulunmakta iken, pH 6 ile 8,2 arasında $CdHCO_3^+$ ve $CdCO_3^0$ gibi türler baskındır. Toprakta pH 8,2-10 arasında ise az miktarda nötral $CdCO_3^0$ kompleksi mevcuttur. Kadmiyumun organik maddelerle yaptığı kompleksler zayıftır çünkü Cd bağlanma sitelerinde Ca ile rekabet halindedir [Bradl, 2005].

Şekil 2.7 ve 2.8'de Pb ve Cd'nin pH'ya bağlı olarak EDTA ile oluşturduğu kompleksler her iki metal katyonu için de ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 2.7. Pb(II)'nin EDTA ile pH'ya bağlı olarak oluşturduğu türlerin dağılımlarının yüzdesi [Kolodynska vd., 2009]



Şekil 2.8. Cd(II)'nin EDTA ile pH'ya bağlı olarak oluşturduğu türlerin dağılımlarının yüzdesi [Kolodynska vd., 2009]

Şekil 2.7 ve 2.8'den görüleceği gibi asidik ortamda ($\text{pH} < 1$) metal iyonları EDTA ile kompleks oluşturmamakta ve metal iyonlarının derişimleri pH 'nın artmasıyla azalmakta, bunun sonucunda ise nötral ve anyonik kompleksler oluşmaktadır. $\text{pH} < 4$ 'te başlıca Pb(II) ve Cd(II) iyonları ile $[\text{M}(\text{H}_2\text{EDTA})]$ ve $[\text{M}(\text{HEDTA})]$ türleri oluşurken, daha yüksek pH 'da ise ($\text{pH} > 4$) $[\text{M}(\text{EDTA})]$ 'nın oluşturduğu komplekslerin negatif iki farklı türünün olduğu görülecektir [Kolodynska vd., 2009].

2.2.2.5. İyon Değişimi

İyon değişimi yüzeydeki yüklü partiküllerle, etraftaki yüklü partiküller arasında elektrostatik etkileşimleri içerir. Bu proses hızlı, difüzyon kontrollü, tersinir, stokiyometrik ve seçimlidir.

İyonları bağlamak suretiyle toprakta tutan ve gereğinde bitkinin yararlanabildiği toprak çözeltisine geçmelerini sağlayan toprak öğelerine *sorbent* denir. Toprakta iyon değişimi yapabilen başlıca sorbentler; kil mineralleri ve organik madde (humus)'dir.

Kil mineralleri ve humusun iyon değişimi yapabilmesi, bunların çeşitli nedenlerle + ve - yük kazanmalarından veya iyonlarla yer değiştirmeye uygun atom ya da atom grupları kapsamalarından kaynaklanmaktadır. Toprakta iyon değişimini etkileyen en önemli faktörler; sırasıyla katyonun tipi, derişimi, değeriği, çapı ve toprak kolloidlerinin cinsidir.

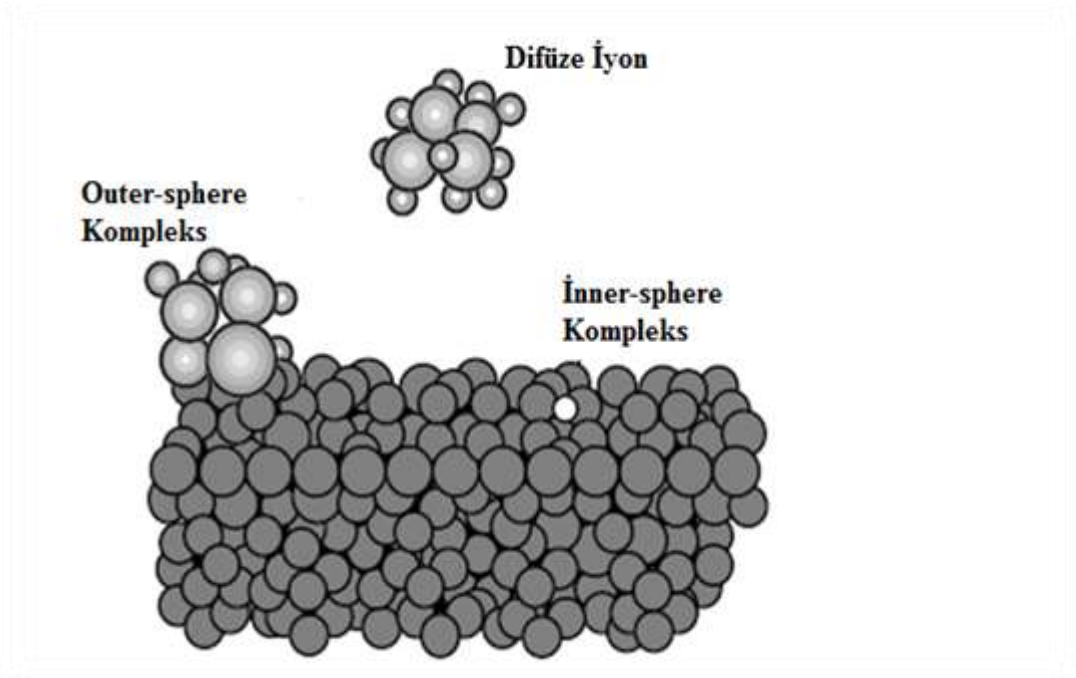
Periyodik tabloda aynı grupta bulunan aynı değeriğe sahip elementlerin iyonlarından en küçük yarıçaplı olan tercih edilir [Sposito, 1983]. Grup I elementleri için seçimlilik sırası $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{H}^+$ dir. Farklı değeriğe sahip elementler için genellikle tercih sırası büyükten küçügedir ($\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$) [Bakırcıoğlu, 2009]

2.3.3.6. Adsorpsiyon-Desorpsiyon

Adsorpsiyon, atom veya moleküllerin bir yüzeye fiziksel olarak elektrostatik etkileşimlerle, Van der Waals kuvveti etkisiyle veya kimyasal olarak bağlanmaları yoluyla tutunmaları anlaşılır.

Metaller toprak kolloidlerinin yüzeyinde; spesifik-olmayan adsorpsiyon şeklinde (elektrostatik kuvvet) ve spesifik adsorpsiyon şeklinde (iyon ve yüzey arasında kimyasal bağ oluşmasıyla) adsorbe olabilir. Metal iyonu yüzeyde negatif olarak dengelenmiş elektrostatik güç tarafından bağlandığı zaman bu proses spesifik olmayan adsorpsiyon olarak tanımlanır. Böylece metal iyonları katyonlar tarafından yer değiştirebilir. Adsorpsiyonun ikinci şekli ise spesifik adsorpsiyondur. Bu proseste metal iyonları adsorbent yüzeyine sıkıca bağlanmıştır ve iyonların adsorbent yüzeyinden uzaklaştırılması daha zor olur. Spesifik olmayan adsorpsiyonda metal iyonları adsorbent yüzeyleriyle outer-sphere bileşikleri formundadır. Spesifik adsorpsiyonda ise metal iyonları adsorbent yüzeyleriyle inner-sphere bileşikleri formundadır (Şekil 2.9).

Kil tabakasının yapısında bulunan bir siloksan yüzeyi üzerine tutunan katyonun adsorpsiyon mekanizmaları Şekil 2.9'da özetlenmiştir.



Şekil 2.9. Bir siloksan yüzeyi üzerinde katyon adsorpsiyon mekanizmaları, [Spositio, 1989]

Toprakta yaygın olan adsorpsiyon şekillerinden birisi katyonların negatif yüklü toprak öğelerine adsorbe edilmeleridir. Bu durumda toprağın katyon değiştiricileri (kil mineralleri ve organik maddeler) tarafından diğer katyonlar desorpsiyona uğrayarak toprak çözeltisine geçerler.

Topraktaki diğer adsorpsiyon şekli de anyon adsorpsiyonudur. Anyon adsorpsiyonunda da adsorbe edilen anyonlar katyon adsorpsiyonundaki gibi elektriksel çift tabaka içerisinde yer alırlar, oksit ve hidroksit gibi anyon değiştiricileri tarafından başka anyonlarla yer değiştirebilirler [Özbek vd., 1993].

Yaygın olarak kullanılan üç farklı adsorpsiyon izotermi vardır.

$$\text{Lineer,} \quad S = k_d \quad (2.16)$$

$$\text{Langmuir,} \quad S = q \frac{k_L}{1 + CK_L} \quad (2.17)$$

$$\text{Freundlich,} \quad S = K_f C^n \quad (2.18)$$

Burada S: adsorplanan madde miktarı (mg/g); kd: lineer izoterm için dağılım katsayısı; q: yüzeyde tam bir tabaka oluşturmak için adsorplanan madde miktarı; k_L : Langmuir izotermi katsayısı ve k_f : Freundlich izotermi katsayısını belirtmektedir. Bu katsayılar laboratuvar deneylerinden ya da daha önceden elde edilen verilerden yararlanılarak bulunur.

Fizikokimyada ise bilinen gaz fazı reaksiyonlarındaki kemi- veya fizisorpsiyon olaylarındakine paralel olarak adsorpsiyon, elektrokimyasal reaksiyonlarda son derece önemli bir rol oynar. Basit redoks reaksiyonlarının dışında elektrot materyalinin ve elektrot yüzeyinin etkili olduğu elektrokatalitik proseslerin hepsi için adsorpsiyon, en önemli şartlardan biridir.

Elektrot yüzeyinde, H çıkışı, adsorpsiyon için iyi bir örnek teşkil eder. Adsorplanan H molekülünün elektron transferinden önce atomlarına parçalanması gerekmektedir. Bunun için gerekli enerji adsorpsiyon ısısı ile karşılanır.

Elektrot yüzeyinde adsorplanacak maddenin, S, miktarı, çözelti içerisindeki derişimine, c^o , ve sıcaklığa bağlıdır; yani derişim sıcaklığın bir fonksiyonudur, $c_{ad} = f(c^o)_T$. Fakat araştırma amacıyla genelde adsorplanacak maddenin sabit sıcaklıktaki derişimiyle-adsorpsiyon izotermi- ilgilenilir. Matematiksel işlemler için, adsorpsiyon şartları göz önüne alınarak, ya adsorpsiyon entalpisi ΔH_{ad} , ya da serbest adsorpsiyon entalpisi ΔG_{ad} , üzerinden hesaplamalar yapılır.

Adsorpsiyon problemlerinden bir diğeri ise kirleticinin taşınımının gecikmesi olayı yani akümüle prosesleridir.

Eşitlik tek boyutlu yazıldığında;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{v}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.19)$$

R: adsorpsiyon prosesini tanımlar (retardasyon katsayısı)

Lineer adsorpsiyon proseslerinde;

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} K_d \quad (2.20)$$

Burada ρ_d doygun toprağın kuru yoğunluğu, n_e efektif porozite ve K_d paylaşım katsayısıdır.

R katsayısı lineer olmayan adsorpsiyon proseslerine uygulandığında; eşitlik aşağıdaki şekli alacaktır.

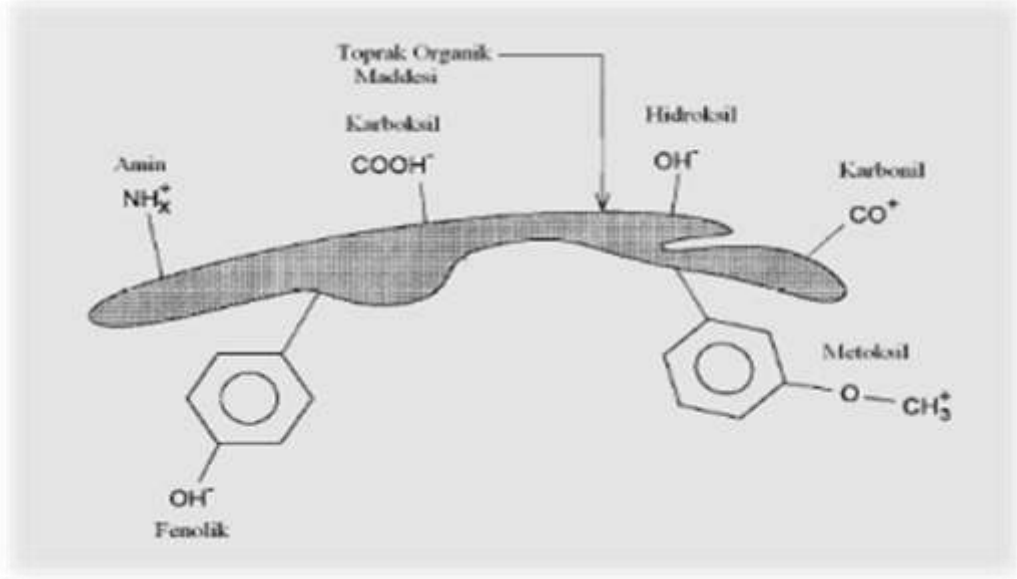
$$R = 1 + \frac{\rho_d}{n_e} \frac{\partial S}{\partial C} \quad (2.21)$$

Eğer adsorpsiyon prosesi lineer değil ise, paylaşım katsayısı çözünenin derişim eşitliğinin bir fonksiyonu olarak adsorbe olmayan ve adsorbe olan faz ayrılması ile ilişkilendirilmelidir.

Toprak Kolloidleri

Topraklarda inorganik yapıdaki toprak kolloidleri (silikat kil mineralleri ile Fe ve Al oksitlerden oluşan kısım) ve toprak organik madde çoğu metal iyonlarını bağlama yeteneğine sahiptirler. Topraktaki organik atıkların ayrışma ve parçalanması sonucunda *humus* adı verilen ve kolloidal yapı gösteren bir madde oluşur.

Organik maddenin yüzeyi oldukça reaktiftir. Bazik (örneğin $-\text{NH}_2$ amino, $\text{C}=\text{O}$ karbonil, $-\text{OH}$ alkol ve $-\text{S}$ -thioetan) ve asidik (örneğin $-\text{COOH}$ karboksil, $-\text{OH}$ hidroksil, fenolik ve $-\text{SH}$ tiol) fonksiyonel gruplar, metallerin direkt koordine olarak kompleks oluşturması için reaktif kaynaklardır. Şekil 2.10'da organik maddedeki fonksiyonel gruplar gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Toprak organik maddesindeki fonksiyonel gruplar [Yong, 2001]

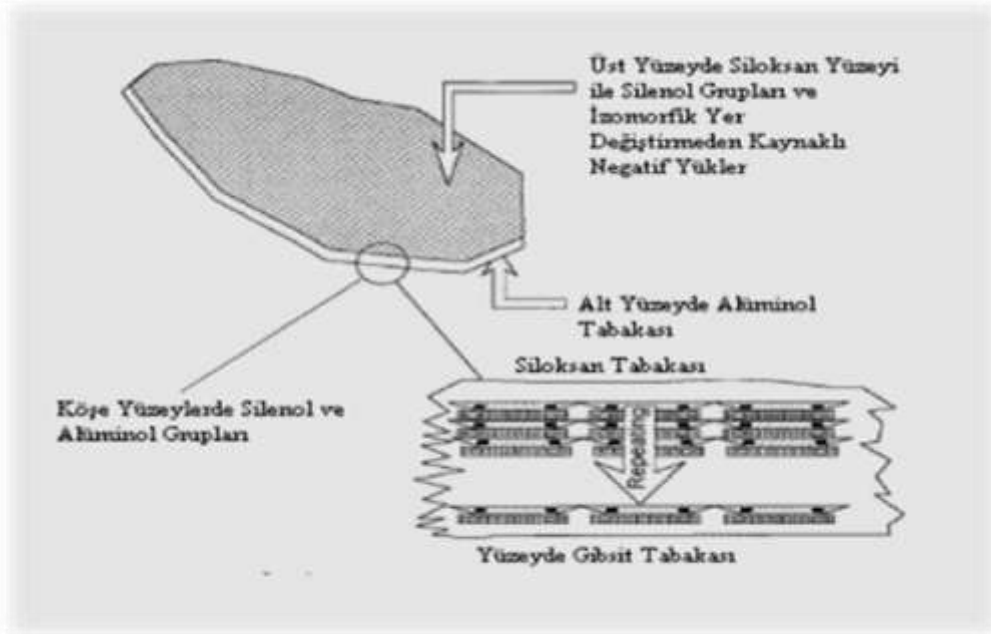
Topraktaki yüzey fonksiyonel grupları adsorpsiyon prosesinde önemli bir rol oynar. Bir yüzey fonksiyonel grubu kimyasal olarak reaktiftir ve bir katının yapısına bağlanır. Bunlar organik (karboksil, karbonil, fenolik) veya inorganik moleküllerdir. Toprakta önemli rol oynayan yüzey fonksiyonel grubu, Oksijen atomu düzlemi ile ilişkili olan siloksan, kaolinit gibi inorganik mineralin kenarlarındaki hidroksil grubudur. Yüzey fonksiyonel grupları, H^+ ve OH^- 'nin adsorbe olmasıyla protone ya da deprotone olabilmektedir. (Eşitlik 2.22-2.23)



Organik maddenin yapısının karmaşık olması nedeniyle, metallere kompleksleşme tek bir çeşit bağlanma mekanizmasını içermez [MacCarthy, 1991]. Van der Waals etkileşim, güçlü iyonik bağ, H bağı ve kovalent bağlar da bu komplekslerde yer alır. Organik madde ile metallere tutulmasını etkileyen faktörler aşağıda verilmiştir [McBride, 1994].

- organik maddenin doğası ve fonksiyonel grupların derişimi
- organik maddenin adsorpsiyon kapasitesi
- toprak çözeltisinin pH' sı
- çözeltinin iyonik gücü

Toprağın inorganik bileşenleri ise metallerin bağlanma reaksiyonlarında ve iyon değiştirmede etkin rol oynayan birincil ve ikincil kil mineralleridir. Topraklarda yaygın olarak bulunan birincil kil mineralleri; kuvars (SiO_2), muskovit $[(\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2]$, Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) iken ikincil kil minerallerini ise kaolinit ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, montmorillonit, götit ($\alpha\text{-FeOOH}$), gipsit [$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$] ve kalsit (CaCO_3) oluşturur. Ağır metallerin toprak içerisindeki etkileşimlerinde oldukça önemli bir yeri bulunan tutunma reaksiyonları, toprak bileşenlerindeki aktif fonksiyonel gruplar ile ağır metaller arasında gerçekleşmektedir. Şekil 2.11'de kil minerallerindeki fonksiyonel gruplar gösterilmiştir.

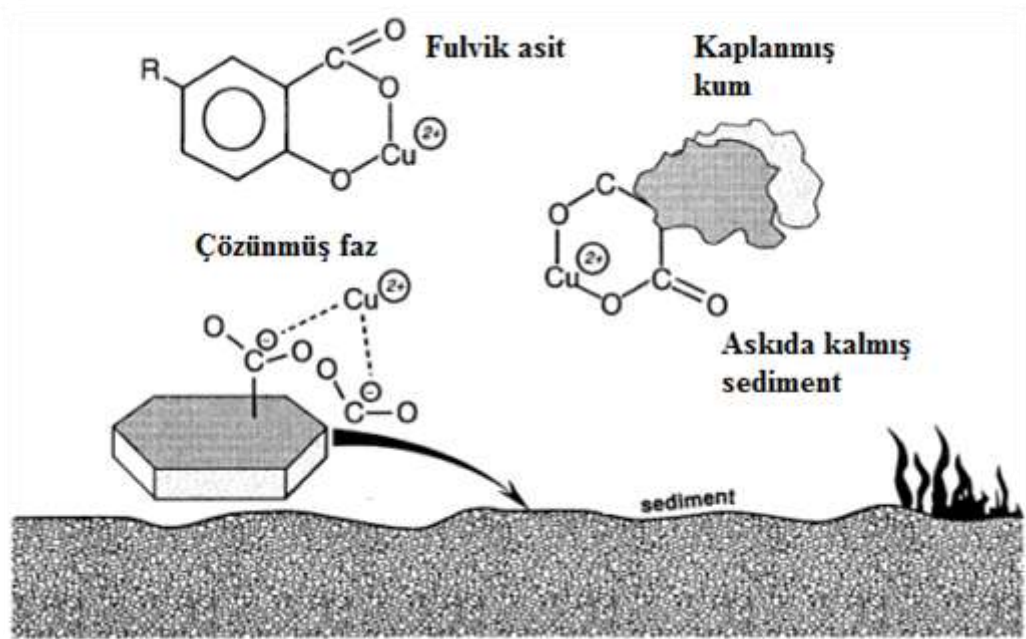


Şekil 2.11. Kil minerallerindeki fonksiyonel gruplar [Yong, 2001]

Topraktaki pozitif yükler; kil minerallerinin kırık kenarlarından meydana gelen protonlaşma, Al-Fe hidroksitlerden katyonik köklerin oluşumu, düşük pH değerlerinde Al-Fe oksitlerin yapılarındaki hidroksil gruplarının polar özellik göstermesi ve protonlaşarak pozitif yükle yüklenmesi ile meydana gelebilir.

2.2.3.7. Kompleksleşme

Şekil 2.12’de metal iyonlarının farklı ortamlarda bulunan organik maddelerle kompleksleşme reaksiyonları gösterilmiştir.

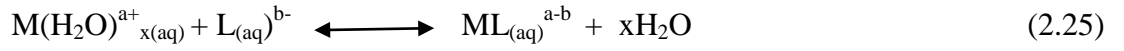


Şekil 2.12. Metal iyonlarının sedimende, kolloitte ve çözünmüş fazda bulunan organik madde ile kompleksleşmesi, [Thurman, 1985]

Kirleticiler, toprak çözeltisine ulaştığında, çözeltinin kimyası ve kendi kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişik formlarda bulunurlar. Katyonların, serbest elektron çiftlerine sahip iyon ve moleküllerle elektrostatik ve/veya kovalent bağ oluşturmasına “kompleksleşme”, bileşiğe ise “koordinasyon bileşiği” adı verilir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya katyona “merkez atomu” denir. Merkez atomuna bağlı nötr molekül veya anyonlara “ligand”, ligand moleküllerinde merkez atoma bağlanan atoma “donör” denir. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atomu bulunabilir.

Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli ligand denir. İki veya daha fazla donör atomu bulunduran ligandlar iki veya daha fazla sayıda uçları ile merkez atomuna bağlanabileceklerinden bunlara çok dişli ligandlar veya çok dişli selat denir [Tunalı ve Özkar, 1999].

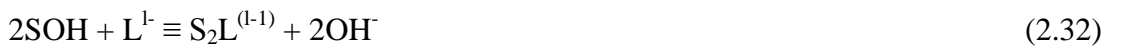
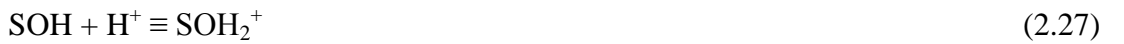
Şelatlama, eser elementlerin organik veya inorganik ligandlarla kararlı kompleks oluşturma prosesidir. Aşağıda verilen kimyasal reaksiyonlar metal kationlarının sulu ortamda ve ligand varlığında oluşturduğu bileşikler göstermektedir.



Büyük K değerleri, kompleksin kararlılığının büyük olduğu anlamına gelir. Şelatlama çözünmeyi ve eser elementlerin biyoyararlılığını artırır [Bakırcıoğlu, 2009].

Toprak çözeltisinde bulunan iyon, molekül ve bileşikler, çözeltinin kimyasal özelliklerine bağlı olarak, farklı kompleks çeşitleri halinde bulunabilirler. Örneğin Cu, pH ve çözelti kimyasına bağlı olarak, Cu^{+2} , $CuOH^+$, ve $CuCO_3$ şeklinde bulunabilir.

Bir yüzeyde metal iyonu ve ligandlarla gerçekleşebilecek yüzey kompleksi reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



SOH: Yüzey fonksiyonel grubu

S: Yüzey fonksiyonel grubuna bağlanan metal

OH: Bir kil mineralindeki silanol ya da alüminol grubundaki hidroksil iyonu

M: Metal iyonu

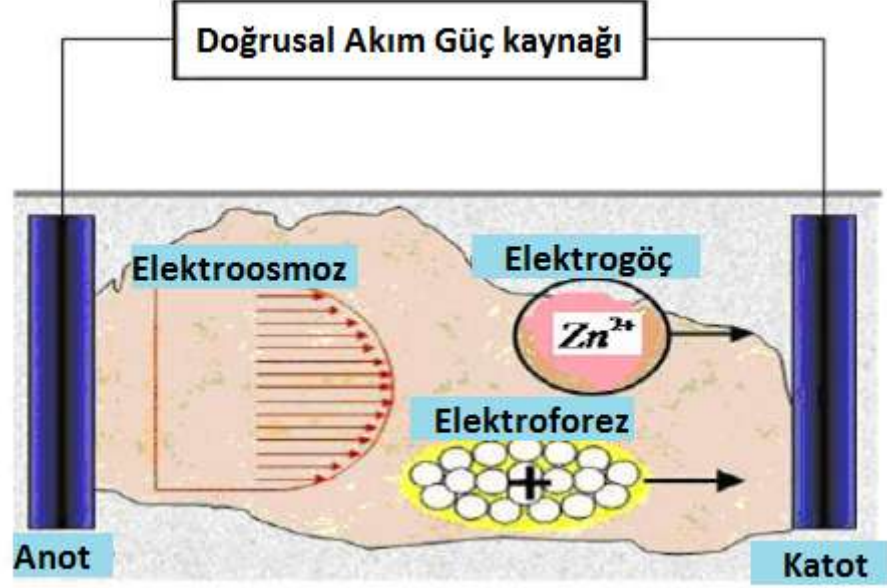
N: Metal iyonunun elektriksel yükü

L: Ligand

l : Ligandın elektriksel yükü

2.3. TOPRAKTA ELEKTROKİMYASAL İYON TAŞINIMI VE PRENSİPLERİ

Kirlenmiş bir toprağa doğru akım (DC) elektrik alanı uygulandığında, topraktaki gözeneklerde bulunan suyun içindeki yüklü iyonlarda bir hareket meydana gelir. Bu hareket, negatif yüklü kirleticiler için anoda, pozitif yüklü kirleticiler için katoda doğrudur [Acar ve Alshwabkeh, 1993]. Metal gideriminin temel prensibi budur. Elektrokinetik arıtım ile ilgili yapılmış olan çalışmalar kirleticiler hareketini sağlayan ana mekanizmaların “*elektroosmoz, elektrogöç ve elektroforez*” olduğunu göstermiştir [Puppala vd., 1997; Chung ve Kang, 1999; Yuan vd., 2009; Shenbagavalli ve Mahimairaja, 2010].



Şekil 2.13. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle gideriminde kirlenici hareketini sağlayan ana mekanizmalar, [Hosseini vd., 2011]

Elektrokinetik arıtım, toprakların zararlı maddelerden arıtılması için geliştirilmiş yerinde arıtım teknolojilerinden birisidir. Bu yöntemde elektrotlar toprak içerisine yerleştirilir ve elektriksel bir alan oluşturulur [Probstein, 1993]. Elektrotları saran su elektrolize uğrar. Anotta asit, katotta ise baz oluşur. Oluşan asit, katoda doğru ilerler. Asitin katoda ilerlemesi adveksiyon (elektroosmotik akım ve hidrolik eğim), difüzyondan (derişim farkından ve elektriksel eğimden) kaynaklanır.

Temel elektrot reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonlara göre H^+ ve OH^- oluşumu nedeniyle, pH anotta düşer katotta ise yükselir. H^+ iyonları katoda, iyon hareketi, difüzyon ve hidrolik akımla ilerlerken, OH^- iyonları anoda iyon hareketi ve difüzyonla ilerlerler. Ancak elektroosmotik akım OH^- iyonlarının ilerlemesine ters yönde etki eder.

Bu nedenle oluşan asit, bazdan daha hızlı ilerler ve sistemin kimyasını H^+ iyonlarının hareketi belirler [Acar v.d., 1993]. Taşınan H^+ iyonu topraktaki diğer iyonlarla iyon değişimine uğrayacaktır. Eğer anotta asit kontrolü yapılmazsa topraktaki elektrolit derişimi artacak ve anot çevresindeki hidrolik iletkenliğin artmasına neden olacaktır. Bunun sonucunda elektroosmotik akım düşerek, suyun adveksiyonla akımı azalacaktır. Katot civarında OH^- iyonlarıyla karşılaşan katyonlar, çözünürlük değerlerinin üstüne çıkarak bu bölgede çökelti oluştururlar. Reaksiyon, organik maddelerin toprağa ve toprağa bağlanan yüzey aktif maddeye olan sorpsiyonunu göstermektedir. Hidrofobik organik maddelerin toprağa bağlanma prosesi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiş ve yüzey aktif madde derişimiyle lineer adsorpsiyon katsayısının azaldığı gözlenmiştir [Jafvert, 1991; Sun ve Boyd, 1993; Jafvert vd., 1995; Low vd., 2000].

2.3.1. Elektrogöç

Elektrogöç, toprak boşluklarındaki suyun içinde iyon şeklinde bulunan kirleticilerin, oluşturulan elektrik alandaki hareketleridir. Katyonlar katoda, anyonlar da anoda doğru hareket ederler [Acar ve Alshawabkeh, 1993; Li vd., 1994; Reddy vd., 2004]. Elektrogöç elektrik akımı uygulaması ile boşluk suyundaki iyonik türlerin polaritelerine bağlı olarak pozitif ve negatif elektrotlara doğru hareketini sağlayan bir mekanizmadır. Yeraltı suyu veya topraktaki yüklü türlerin, partiküllerin ve iyonların hareketinin bütünüdür.

Toprakta elektrogöç oranları önemli ölçüde tane boyutu, iyonik hareketlilik, kirlilik derişimi, toplam iyonik derişimi ve toprak gözenek suyu akım yoğunluğu ve pH'ya bağlıdır. Kirletici hareketini yönü ve miktarı, kirletici derişimi (anyonlara karşı katyonlar), toprak tipi ve yapısı, pH değeri, ara yüzey kimyası ve toprak gözenek suyunun akım yoğunluğundan etkilenmektedir. Elektrokinetik uygulama özellikle yüksek kil içerikli, düşük hidrolik iletkenliğe sahip topraklarda daha uygundur. Katyon değişim kapasitesi (KDK) ve tuzluluk düşük olduğunda teknoloji daha etkilidir [Shenbagavalli ve Mahimairaja, 2010].

2.3.2. Elektroosmoz

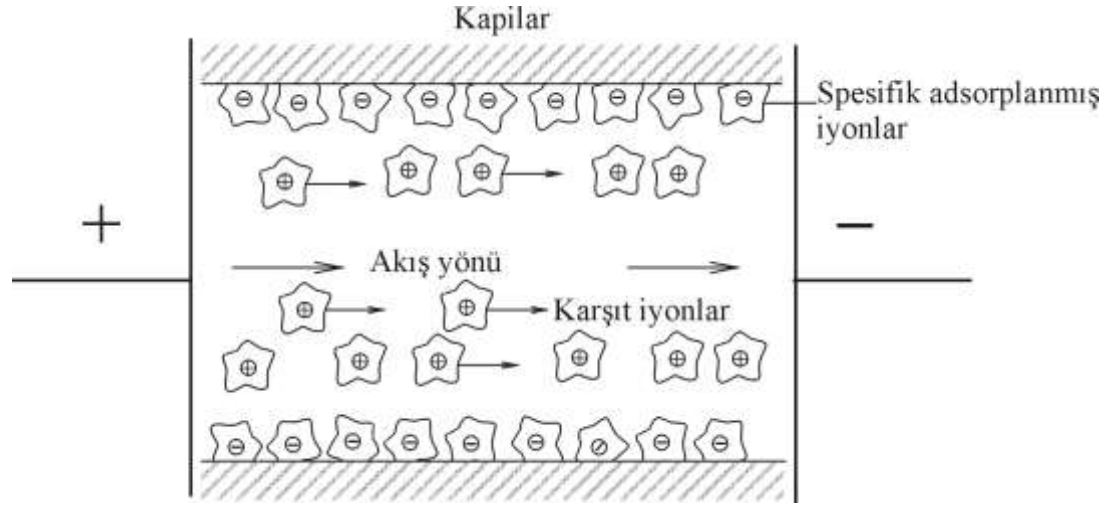
Elektroosmoz ise toprak boşluk suyunun kendisini saran elektriksel çift tabaka halindeki yüklü gözenek duvarı ile beraber -sanki tek bir iyonmuş gibi- elektriksel alanın etkisindeki hareketidir [Lynch vd., 2007]. Elektroosmoz kısa tanımıyla, elektrotlar arasında potansiyel farkı nedeniyle oluşan su akımıdır ve kirleticiler suyun hareketiyle taşınmaktadır. Yeraltı suyu veya topraktaki boşluklarda bulunan suyun içinde serbest halde bulunan iyonların anottan katoda doğru hareketi sırasında hidrate olan suyun iyonlarla birlikte hareketidir.

Sulu çözeltilerde genelde anyonlar adsorpsiyona uğradıklarından çözülmüş partiküller “+” yüklü elektroda doğru hareket ederler [Acar vd., 1995].

Süspansiyonlarda veya kolloidal çözülmüş olan maddelerde spesifik adsorpsiyona uğramış iyonların miktarları partikülden partiküle değişebilir. Dolayısıyla değişik maddeler elektriksel alanda değişik hızla hareket ederler. Örneğin proteinlerin ayrılması bu değişik hızların kullanılmasıyla sağlanır.

Hareket yönleri belli olan kolloidal parçacıkların elektrolit içindeki hareketleri sonucu, hareket yönünde bir potansiyel farkı oluşur. Bu olaya *Dorn-Etkisi* denilir. Kolloidal parçacıklar aynı miktarda pozitif ve negatif yükleri adsorplamışlarsa, yani elektriksel yükler açısından bir denge varsa, bu parçacıklar elektriksel alanda hareket etmez. Buna karşın çözelti içinde bulunan diğer maddeler hareket edebilirler. Bu olay da arıtmada kullanılan bir prensiptir [Köleli, 1996].

Bir katı maddenin yüzeyinde bir elektriksel alan oluşturulduğunda, karşıt iyonlar bu elektriksel alanın etkisinde kalacaklar ve harekete geçeceklerdir. Spesifik olarak adsorpsiyona uğramış maddelerse yerlerinde sabit kalacaklardır. Bir kapiler boyunca elektriksel alan oluşturulduğunda, alan içinde bulunan maddelerde alan yönünde bir akış (hareket) oluşacak, bu akışta bir basınç şeklinde etkili olacaktır. Bu olaya elektroosmoz denir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Elektroosmotik akış, [Köleli,1996]

Şekilde görüldüğü gibi, kapiler duvarında bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Oluşan bu potansiyel, sistem hareketli olduğu için *akış (hareket) potansiyeli* adı alır [Köleli, 1996].

2.3.3. Elektroforez

Elektroforez, katı-sıvı karışımında bulunan yüklü kolloidlerin tıpkı iyonlar gibi elektrotlara doğru olan hareketidir. Bu olay kirleticilerin kolloid şeklinde bulunduğu ortamlarda önem kazanmaktadır [Acar ve Alshawabkeh, 1993; Li vd., 1997, Virkutyte vd., 2002]. Yeraltı suyu veya topraktaki gözeneklerde bulunan yüklü partiküllerin hareketidir.

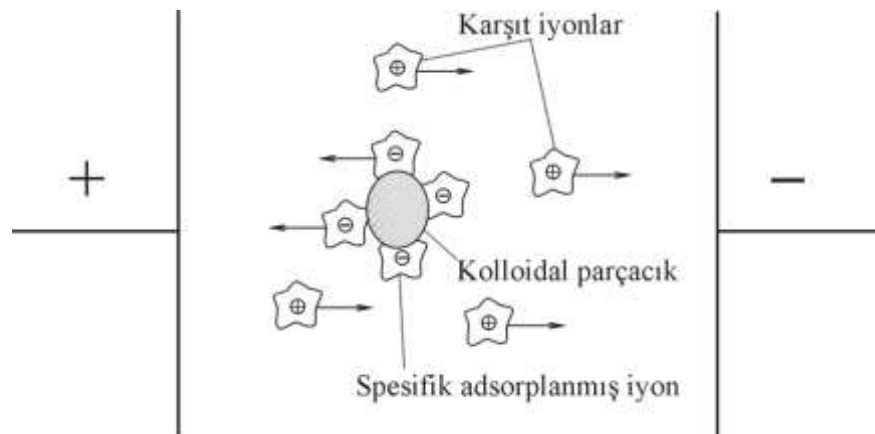
Süspansiyonlar veya kolloidal çözeltiler içindeki parçacıklar, yüklü molekülleri adsorplayacaktır (Şekil 2.15). Adsorplanmış yük fazlalığının molekül ağırlığına olan oranı çok fazlaysa adsorplandıkları yüklerle beraber elektriksel alanda hareket etmeye başlarlar. Doğal olarak burada yük yönü önemli olacak, yüklü parçacıklar karşıt yüklü kutuplara doğru hareket edeceklerdir.



Şekil 2.15. İyonların spesifik adsorpsiyonları nedeniyle elektrolitik çift faz oluşturmaları, [Köleli,1996]

Spesifik adsorpsiyon bu şekilde analitik ayırım işlemleri için kullanılabilir ve bu olaya *elektroforez* denilir. Tıp, biyoloji, biyokimya, gibi alanlarda, arıtma-temizleme işlemlerinde oldukça sık kullanılır. Kolloidal çözülmüş katılarda bu hareketin hızı, normal molekül hareket hızı kadardır.

Şekil 2.16' da elektriksel alanda yüklerinden dolayı hareket ederek ayrışan parçacıklar ve elektroforez olayı şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Elektriksel alanda parçacıkların hareketi (elektroforez), [Köleli,1996]

2.4. ELEKTROLİTİK FAZ SINIRI VE ELEKTROKİNİTİK ETKİLER

Bir metal elektrot, metal iyonu içeren elektrolite batırıldığında elektrot yüzeyinde bir reaksiyon meydana gelecektir.



Bu reaksiyonda hangi yönün tercih edileceği reaksiyonun enerji durumuna bağlıdır. Reaksiyon soldan sağa olduğunda, elektrot yüzeyi elektron derişimi bakımından fakirleşecek, parsiyel potansiyel pozitif yüklenecektir. Bu pozitif yüklenme anyonları çözültiden kendisine doğru çekecek, dolayısıyla elektrot yüzeyine doğru anyonlarca bir hareket oluşacaktır. Bu nedenle elektrot polarlaşması meydana gelecek, bir elektrot/elektrolit faz sınırı oluşacaktır. Bu faz sınırı içinde, elektrot ve elektrolit değişik potansiyellere sahip olacaklar ve zamanla potansiyellerde bir denge konumuna ulaşılacaktır.

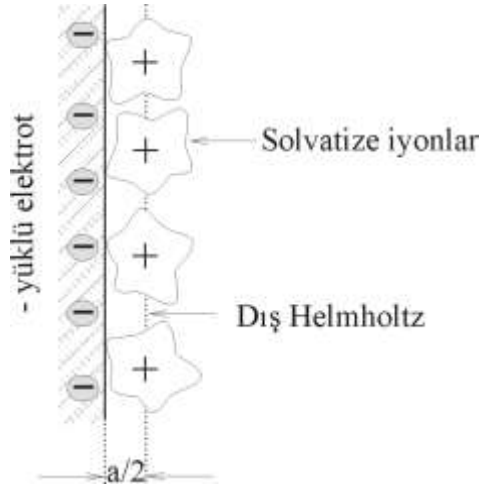
Kurulan bu denge bozulduğunda prensip olarak izlenen elektrot ile karşıt elektrot arasından akım geçirmek yeterlidir. Akımın geçmesiyle faz sınırının yükü artacak veya eksilecek ya da yüklerde işaret değişikliği olacaktır. Elektrokimyasal aktif sistemlerde akımın geçmesiyle denge bozulacağı için, elektrot yüzeyinde bir kimyasal reaksiyon başlayacaktır. Elektrokimyasal inaktif sistemlerdeyse bir metalin elektrot olarak elektrolite batırılmasıyla sadece faz sınırında yüklerin yönleri değişecek, elektrot ile elektrolit arasında çözücünün parçalanmasına kadar olan potansiyellerde herhangi bir elektron transferi görülmeyecektir [Köleli, 1996].

2.4.1. Sabit ve Geçirgen Faz Sınırı

Bir elektrot bir elektrolite batırıldığında ilk önce faz sınırı oluşacaktır. Bu sınır oluştuktan sonra elektrolit tarafındaki iyonlar elektrot yüzeyine doğru yaklaşmaya çalışacaklardır (bu durumda elektrot ile iyonlar zıt yüklüdür).

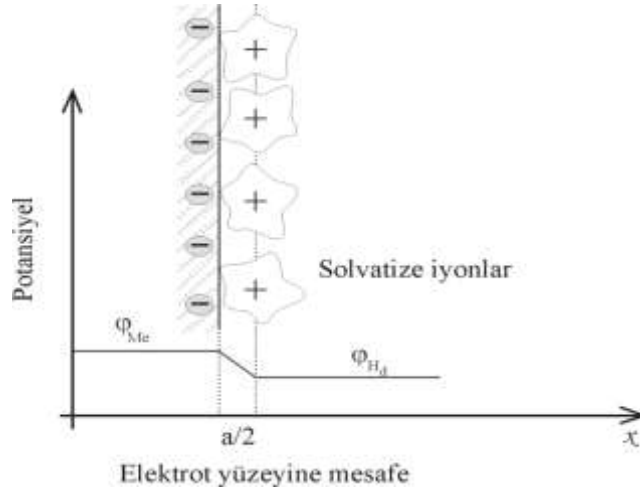
Elektrot yüzeyi ile elektrolit içinde bulunan iyonlar arasındaki mesafe, belirtilen nedenden dolayı minimum düzeyde, diğer bir ifadeyle, iyonların yarıçapları kadar olacaktır.

Basit şekilde açıklanan bu faz sınırı modeli ilk olarak Helmholtz tarafından öne sürüldüğü için *Helmholtz sınırı* olarak adlandırılır. Diğer adı da (hareketsiz) faz sınırıdır. Solvatize olmuş iyonların merkezinden geçerek oluşan düzlem dış Helmholtz tabakasını oluşturur. Şekil 2.17’de faz sınırının oluşması gösterilmektedir [Köleli, 1996].



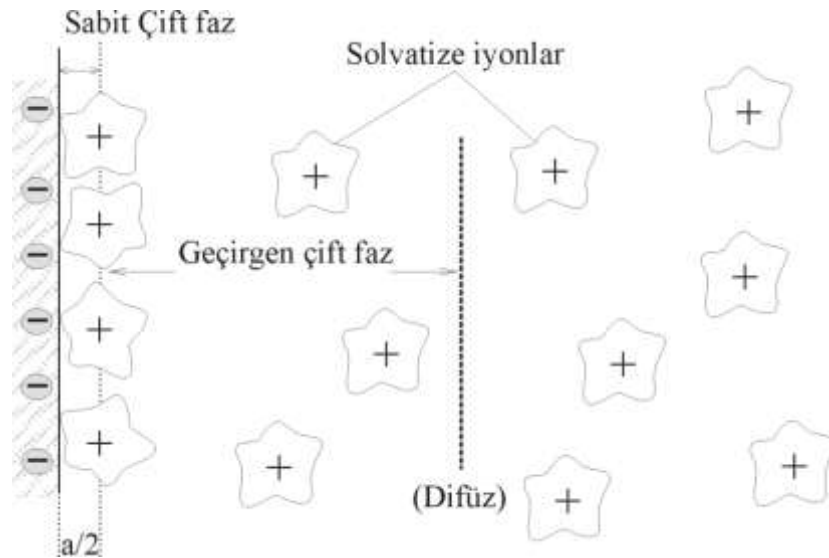
Şekil 2.17. Helmholtz’a göre oluşan sabit elektrolitik faz sınırı; a = solvatize olmuş iyonların çapı, [Köleli, 1996]

Dış Helmholtz tabakasındaki iyonlar nokta şeklinde kabul edildiğinde, dış Helmholtz ile elektrot arasında yüksüz bir alan bulunacaktır. Dolayısıyla bu alandaki potansiyel elektrottakinden ve elektrolittekinden daha farklı olacak, iki sistem arasındaki potansiyel geçişini sağlayacaktır. Elektrolitik çift faz sınırı içinde potansiyel geçişi Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Elektrolitik çift faz sınırı içinde potansiyel geçişi; $H_d=Dış$ Helmholtz, $a/2=iyon$ yarıçapı, [Köleli, 1996]

Bu model, çift fazın anlaşılmasını ilk aşamada sağlıyorsa da, bazı olayların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. İyonların termik hareketleri sonucu, sabit faz, sabitliğini kısmen de olsa kaybedecektir. Böylece elektrot yüzeyinden çözeltinin derinliklerine doğru gittikçe sabit faz zayıflayacak ve geçirgen bir çift faz oluşacaktır (Gouy-Chapman çift fazı).



Şekil 2.19. Sabit ve geçirgen çift faz sınırlarının şematik gösterilişi, [Köleli, 1996]

Metal ile dış Helmholtz tabakası arasındaki potansiyel farkı $\Delta\phi_{diff}$ = Zeta potansiyeli ζ , olarak adlandırılır. x 'nin kalınlığı elektrolit içindeki iyonların gücü I 'ya bağlıdır.

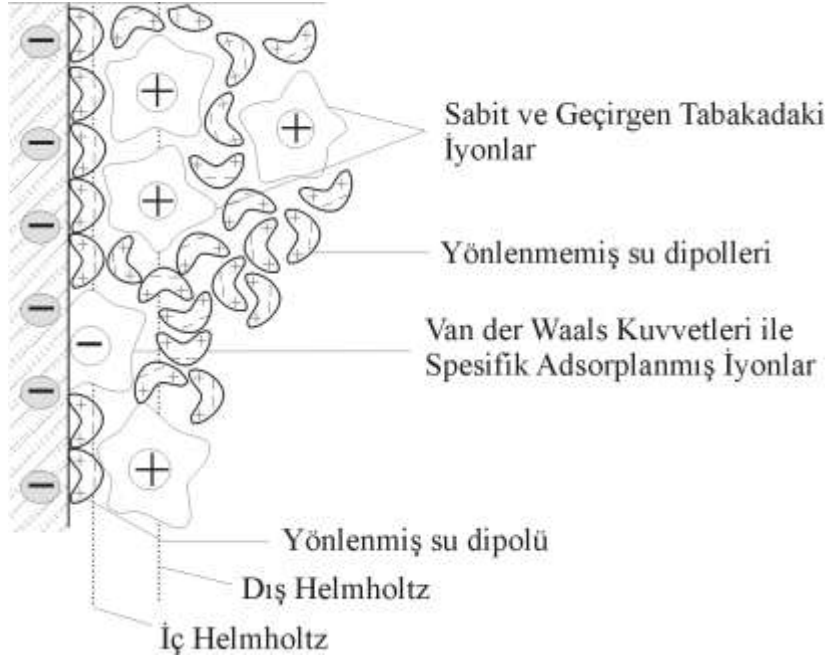
2.4.2. İyonların, Dipollerin, Nötral moleküllerin Adsorpsiyonu ve Sıfır Yük

Potansiyeli

İyonlar, çözücü dipolleri ve nötral moleküller elektrot tarafından adsorplanabilirler. Bunun için adsorplanan maddenin metalle, ya Van Der Waals, ya da Coulomb ilişkisinin olması gerekir. Bu ilişki direkt metal atomlarıyla olabileceği gibi, metaldeki elektronlarla da gerçekleşebilirler.

Adsorpsiyon, elektrotun ve maddenin yüküne göre, elektrot tarafından ya desteklenecek ya da negatif bir etkileşme olacaktır. Anyonlar elektrot tarafından spesifik bir adsorpsiyona tabidirler. Bu adsorpsiyonda özellikle Van Der Waals kuvvetleri etkilidir. Öyle ki, elektrot negatif yüklü bile olsa anyonları adsorplayabilir.

Bu mekanizmayı anlayabilmek için sabit faz sınırını daha da yakından incelemek gerekir. Sabit faz sınırı daha yakından incelenecek olursa, adsorbe olmuş iyonların merkezlerinden geçen düzlem iç Helmholtz düzlemi, olarak tanımlanır (Şekil 2.20). Yüzeyinden iyon adsorplanmamış elektrottaki potansiyel, sıfır yük potansiyeli, ϕ_{sifir} , olarak adlandırılır. Bu potansiyel, çözelti içindeki ϕ_c 'den farklı bir potansiyeldir.



Şekil 2.20. Son derece karışık bir elektrolitik çift faz sınırının sulu ortamda şematik gösterilişi, [Köleli, 1996]

2.4.3. Sabit Potansiyel ve Sabit Konsantrasyonda Akım-Zaman Diyagramı

Yük geçişinin yeteri kadar hızlı olduğu durumlarda Nernst eşitliği geçerliliğini koruyacak ve zamana bağlı olarak sabit tutulan aşırı gerilim ile elektrot yüzeyindeki aktif madde derişimi belli değerde, c^s , tutulacaktır. Konveksiyonun olmadığı durumda, akım geçtiği müddetçe difüzyon tabakası δ_N , çözeltili içerisine doğru genişleyecektir. Bunun sonucu olarak da akım şiddetinde düşüş gözlenecektir. Elektrolit içerisindeki olayı zamana bağlı olarak inceleyebilmek için 2. Fick yasasına göre aynı adı taşıyan difüzyon eşitliğinin (Fick difüzyon eşitliği) kullanılması gerekmektedir.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.36)$$

x elektrot yüzeyinden itibaren olan mesafedir. Eşitliğin çözülebilmesi için yan şart olarak;

$$\begin{aligned} t = 0 \quad x \geq 0 \quad c = c^o \\ t > 0 \quad x \rightarrow \infty \quad c = c^o \\ \quad \quad \quad x = 0 \quad c = c^s \end{aligned}$$

alınması gerekmektedir. Bu yan şartlar kullanılarak

$$c_{(x,t)} = (c^o - c^s) \operatorname{erf} \left\{ \frac{x}{\sqrt{4.D.t}} \right\} \quad \text{elde edilir*} \quad (2.37)$$

x değerinin küçük olduğu durumlarda bu eşitliğin çözümü basitleşecek,

$$c_{(x,t)} = (c^o - c^s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{x}{\sqrt{4.D.t}} \quad (2.38)$$

$x = 0$ olduğu yerde konsantrasyon profilinin eğimi olarak

$$\left[\frac{\partial c}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{(c^o - c^s)}{\sqrt{\pi.D.t}} \quad \text{bağıntısı yazılabilecek} \quad (2.39)$$

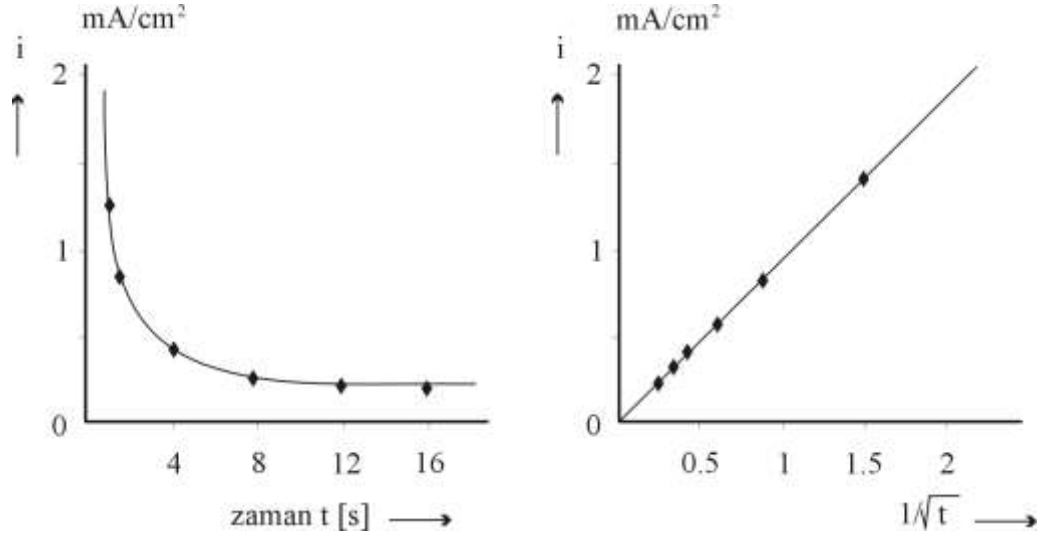
$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{(c^o - c^s)}{\delta_N} \quad \text{ile,} \quad \delta_N = \delta_N(t) \quad \text{olduğu kabul edilerek}$$

$$\delta_N = \sqrt{\pi.D.t} \quad \text{bağıntısı bulunacaktır.} \quad (2.40)$$

Akım şiddeti ile Nernst tabakası arasındaki ilişkiden akım şiddetindeki zamana bağlı değişim için

$$j = n.F.\sqrt{D} / \pi(c^o - c^s)\sqrt{t} \quad \text{elde edilecektir.} \quad (2.41)$$

Akım şiddetinin zamana bağımlılığı Şekil 2.21’de gösterilmektedir.



Şekil 2.21. Sabit potansiyelde akım şiddetinin zamana bağlı değişimi; a) akım şiddetine karşı direkt; b) akım şiddetine karşı $1/\sqrt{t}$ olarak, [Köleli, 1996]

Eşitlik 2.41, $i-t$ diyagramının sadece difüzyondan etkilenen kesimini, yani reaksiyon hızını belirleyen adımların difüzyon olduğu yerleri kapsamaktadır. Çok küçük zaman aralıklarındaysa yük geçişi reaksiyon hızını belirleyecektir. $t=0$ olduğu durumda, başlangıçta mevcut olan akım sınırlı bir büyüklüktedir. Şekil 2.21b’deki doğrunun eğiminden difüzyon katsayısı, D , kolaylıkla elde edilebilecektir [Köleli, 1996].

2.5. AĞIR METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIM YÖNTEMLERİ

Kirlenmiş toprağın kompleks fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirlenmiş toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, temizleme faaliyetlerinin maliyetlerinin yükselmesine yanı sıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur.

Bu nedenle toprak kirliliğinin giderilmesinde maliyeti düşük ve etkinliği yüksek uygulanabilir yeni teknolojilerin gelişimine acil olarak ihtiyaç vardır. Toprak kirliliğinin kontrolünde ve gideriminde fizikokimyasal ve biyolojik süreçlere dayalı çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Arazi içerisinde (*in situ*) toprak buhar ekstraksiyonu, sabitleme/katılaştırma, toprak yıkama, elektrokinetik arıtım, hızlandırılmış biyolojik arıtım, fitoremediasyon; arazi dışında (*ex situ*) ise toprak yıkama, kimyasal ekstraksiyon, piroliz, ısıl desorpsiyon gibi yöntemler en çok uygulanan teknolojiler arasında yer almaktadır. Yöntem seçiminde göz önünde bulundurulması gereken kirleticiler, kirliliğin boyutu, toprağın yapısı gibi birçok parametre mevcuttur. Bu faktörler ele alınarak en uygun yöntemin seçilmesi ve uygulanmasıyla, verimli bir arıtım ve/veya kontrol sağlanabilir. Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur [Mulligan vd., 2001; Başkaya vd., 2001].

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

Toprak arıtım yönteminin seçiminde dikkat edilecek en önemli unsurlar, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi ve derişimi, kirlenmiş arazinin sonraki kullanımınıdır.

Toprak kirliliğinin tespit edilmesinden sonra ön incelemeler ve detaylı incelemeler sayesinde kirleticiler, kirlenmenin boyutu, dağılımı ve taşınımı tespit edilerek toprağın kirlilik boyutunun yanı sıra yeraltı suyunu kirlenme riski de tespit edilmiştir. İncelemeler sonucunda toprak kirleticisinin yeraltı suyuna ulaşma riski yüksek ise veya yeraltı suyunu kirlenmiş ise toprağın arıtılması birincil öneme sahiptir.

Toprak arıtım teknolojileri arasında geleneksel olarak yaygın bir şekilde kullanılan toprak yıkama teknolojisi, hızlı sonuç vermesi nedeniyle en çok kullanılanıdır [Ortega vd., 2008]. Ancak toprak yıkama tekniğinin uygulanması sonrasında toksik iyonlar içeren kompleks bir çözelti üretilmektedir. Bu problemin üstesinden gelebilmek için alternatif ve etkili bir prosese ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu araştırma kapsamında, yukarıda bahsedilen nedenlerden ötürü toprak yıkama teknolojisi, elektrokimyasal arıtım prosesi ile birleştirilmiş böylece iki aşamalı ve iki farklı toprak arıtım teknolojisi kullanılarak Pb ve Cd ile aşırı kirlenmiş bir topraktan *in situ* ağır metal giderimi hedeflenmiştir. Bu nedenle bu bölümde ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtım yöntemlerinden yalnızca toprak yıkama teknolojisi ve elektrokinetik arıtım yöntemi üzerinde durulmuştur.

2.5.1. Toprak Yıkama Teknolojileri

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

Kimyasal ekstraksiyon işlemi metalleri reaktif içeren özütleyicilerle topraktan sulu çözeltiliye transfer etmekte kullanılır [Gupta ve Mukherjee, 1990]. Burada amaç metal kirleticileri çözerek veya metal bileşiklerini daha çözünebilir şekle dönüştürerek ortamdan uzaklaştırmaktır. En çok kullanılan ekstraksiyon çözeltileri: asitler, tuz veya yüksek derişimde klorür çözeltileri, şelatlayıcı reaktifler, surfaktanlar ve indirgeyici veya oksitleyici reaktiflerdir.

Asitler genellikle iyon değiştirmede veya toprağı çözüp, metal bileşiklerinden metalleri ayırmada güvenlidir. Düşük pH'da yüksek derişimde klorürlü tuz çözeltilerinin kullanımı ile metal-kloro kompleksleri oluşturularak topraktan metaller ekstrakte edilir. Şelatlayıcı reaktifler kompleksleşme ile metalleri çözer. Sürfaktanlar ise metalleri toprak yüzeyinden desorbe ederler. [USEPA, 1990; Wood vd., 1990; Chu ve Chan, 2003; Gao vd., 2003; Zvinowanda vd., 2009].

Kimyasal proseslerin uygulanabilirliğini ve etkinliğini sınırlayan faktörler yüksek kil/silt içeriği, yüksek humik madde içeriği, yüksek Fe ve Ca içeriği, yüksek kireç (CaCO_3) miktarı veya yüksek tamponlama kapasitesi, hem katyonik hem de anyonik ağır metallerin birlikte kontaminasyonu, toprak farklılığı ve arta kalan toprak fraksiyonundaki metaller şeklinde sıralanabilir [Sun vd., 2001]].

2.5.1.1. Arazi dışında toprak yıkama

Arazi dışında toprak yıkama, toprak bileşenleri üzerinde tutunmuş bulunan kirleticilerin giderilmesini kapsamaktadır. Çoğunlukla, etkili bir kirletici-toprak ve toprak-su ayrımı için, 2 mm'den küçük toprak partiküllerinde, bazı organik ve inorganik kirleticilerin giderimi için kullanılmaktadır. Bu amaçla, Şekil 2.22.'de gösterildiği gibi, toprak araziden uzaklaştırılarak yüzey aktif maddelerle, şelat oluşturucu kimyasallarla veya pH'sı ayarlanmış su gibi yıkama çözeltileriyle yıkanmaktadır.



Şekil 2.22. *Ex situ* toprak yıkama prosesi,

[http://www.decnv.com/EN/techniques/soil_and_groundwater]

Arazi dışında uygulanmakta olan toprak yıkama işlemi için özel tasarlanmış ünitelerden yararlanılır. Giderim yöntemlerin çoğuna eşlik eden toprak yıkama sistemleri, ağır metal, radyoaktif çekirdek ve organik kirleticilerin geniş çeşitliliği ile kirli toprak uygulamaları için geniş ortamlar sağlar [USEPA, 1991].

Ağır metaller söz konusu olduğunda, ağır metallerin kil fraksiyonlarına tutunması daima var olacağından, yıkama işleminin daha verimli olabilmesi için, killerin dispersiyonunun sağlanması ve desorpsiyon işleminin desteklenmesi için daha etkin kimyasalların kullanılması gerekecektir. Yıkama işleminin sonucunda kirleticilerin sadece sıvı faza geçtiği ve toksisitelerini korudukları belirtilmelidir. Dolayısıyla yıkama çözeltilerinin ve çamurların daha sonra tekrar arıtım işlemi gerektirmesi durumu bulunmaktadır.

2.5.1.2. Arazi içinde toprak yıkama

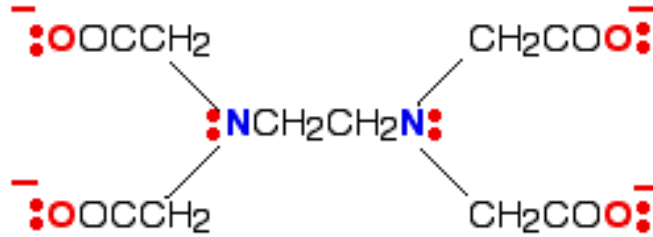
Arazi içinde toprak yıkama tekniğinde, kirleticilerin giderilmesi için, kirlenmiş toprağın yıkama çözeltileriyle yıkanarak, kirliliklerin toprak suyuna geçmesi sağlanmaktadır.

Yıkama işlemi, yıkama çözeltilerinin enjeksiyon kuyularıyla toprak içerisine verilmesiyle veya toprak yüzeyine spreyleneceğiyle yapılabilmektedir. Yıkama sonucunda kirleticiler çözünerek toprak suyuna alınmaktadır. Daha sonra kirlenmiş toprak suyu yeraltı suyu akış yönüne yerleştirilen kuyular sayesinde dışarı taşınmaktadır. Dışarı alınan su, kirlenmiş su olacağından, uygun arıtım teknikleriyle arıtılması gerekmektedir (Şekil 2.23).

Bir iyon, düzenli olarak bir veya daha fazla elektron türüne bağlanır, iyonun bağlandığı gruba ligand adı verilir. Çoklu ligandlar iki veya daha fazla elektron çiftiyle merkez atoma bağlanır. Metal atomun birleşmesiyle ya da çoklu ligand şeklinde oluşan kompleksler şelat olarak adlandırılır. Şelat oluşturarak metal iyonlarının etkisini azaltan moleküllere de şelatlayıcı ajan denir.

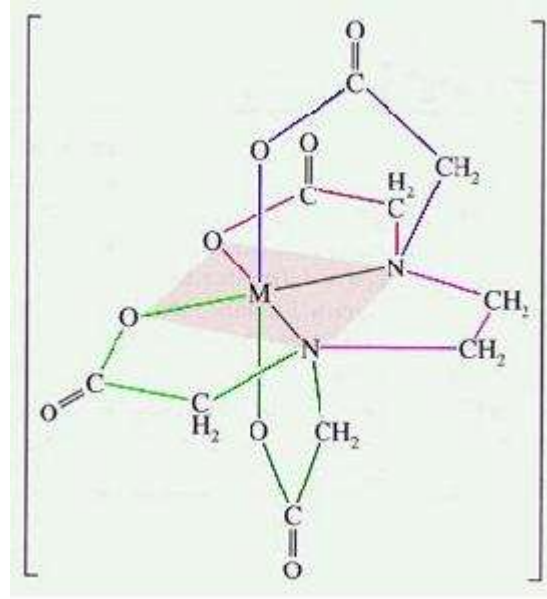
Şelatlayıcı ajanlar, kararlı metal kompleksleri oluşturma kabiliyetlerinden ötürü, kontamine topraklardan metal ekstraksiyonu için önerilmektedir. İdeal bir şelat oluşturucu madde, yüksek ekstraksiyon etkisine, yüksek seçiciliğe, yüksek çözünürlüğe ve metal kompleksleri oluşturmak için yüksek termodinamik stabiliteye sahip olmalıdır [Polettini vd., 2006].

Farklı ağır metal iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama çözeltisi olarak EDTA, üzerinde daha çok çalışılan şelatlayıcı madde özelliğini kazanmıştır [Sun vd., 2001; Abumaizar ve Smith, 1999]. R-N (CH₂-COOH)₂ genel formülü ile gösterilip amino polikarboksilli asitler ismi ile bilinen kompleks yapıcı bileşiklerden EDTA, en çok tanınan önemli şelat yapıcı maddelerdendir.



Şekil 2.24. EDTA⁴⁻ iyonu

Etilendiamin tetra asetik asit proton verdiğinde, karboksil gruba bağlı olan 2 N ve 4 O atomunu kullanarak metal iyonları ile oldukça stabil anyonik kompleks oluşturmaktadır. Etilendiamin tetra asetik asit , metallerle yükleri ne olursa olsun 1:1 yapıda kompleks oluşturur. Ancak oluşan metal komplekslerinin kararlılık sabitleri farklıdır. Bu bağlar kısaç halkaları şeklinde olduğundan sağlam bir yapı oluşur (Şekil 2.25).

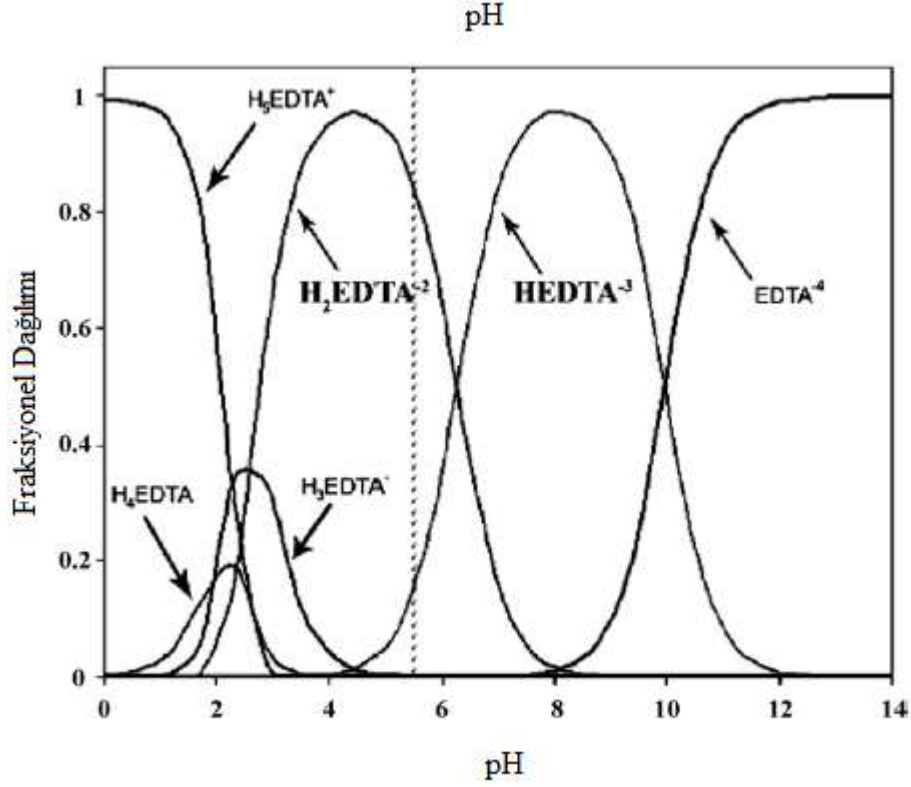


Şekil 2.25. Metal-EDTA kompleksinin yapısı

Aşağıda EDTA'nın bazı metal katyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri verilmiştir. Bu katyonlar içinde Mg, EDTA ile en az kararlı kompleksi oluşturan metal iyonu olma özelliği taşımaktadır [Gabas, 1998].



Sulu ortamda pH'ya bağlı olarak değişen EDTA türlerinin dağılımı Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde farklı pH değerlerinde EDTA'nın fraksiyonlarının değiştiği görülecektir. Gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan Na₂EDTA çözeltisinin başlangıç pH'sına göre değerlendirme yapıldığında grafikten EDTA'nın çözeltide daha çok H₂Y²⁻ formunda bulunduğu görülecektir.



Şekil 2.26. pH'ya bağlı olarak değişen EDTA türlerinin dağılımı, [Ju ve Hu, 2011]

EDTA literatürde H₄Y ile gösterilmektedir. Aşağıdaki sıralı reaksiyonlarla iyonlaşarak çözeltilere proton veren ve bu suretle çözeltinin pH'sını düşüren EDTA özellikle toprak alkali metaller ile çok güçlü kompleks meydana getirmektedir.



Tamamen deprotone olmuş EDTA (Y^{4-}) şeklinde gösterilir. Deprotone olmuş EDTA (Y^{4-}) Pb^{2+} ile reaksiyonu ve Pb-EDTA denge oluşum sabiti aşağıdaki gösterilmiştir [Gabas, 1998]. Aynı reaksiyonlar Cd^{2+} için de yazılabilir. Ancak CdY^{2-} nin oluşum sabiti farklılık gösterecektir.



$$K_{olş} = [PbY^{2-}]/[Pb^{2+}][Y^{4-}] \quad (2.52)$$

$$K_{olş} = 1,1 * 10^{18} \text{ dir.} \quad (2.53)$$

Kurşun ve Cd'nin H_2Y^{2-} ile reaksiyona girmesi sonucunda PbY ve CdY komplekslerinin yanı sıra ortaya 2 mol H iyonu da çıkacaktır.

EDTA ile metal ayrılma verimliliği toprak karakteristiğine ve metal fraksiyonuna bağlıdır. Etilendiamin tetra asetik asit genelde değişebilir, karbonat ve organik fraksiyona bağlı metal katyonlarının ayrılmasında etkindir, fakat indirgenebilir Fe-Mn oksit fraksiyonuna bağlı metallerin ekstraksiyonunda etkin değildir. Arta kalan fraksiyona bağlı metaller EDTA ile ekstrakte edilmez. Kireçli topraklar için EDTA kompleksleşme prosesleri, asit ekstraksiyonuna göre etkili olabilir fakat EDTA Ca karbonatın çözülmesine katkıda bulunabilir ve bu da metallerin ayrılma verimliliğini düşürebilir [Bakırcıoğlu, 2009].

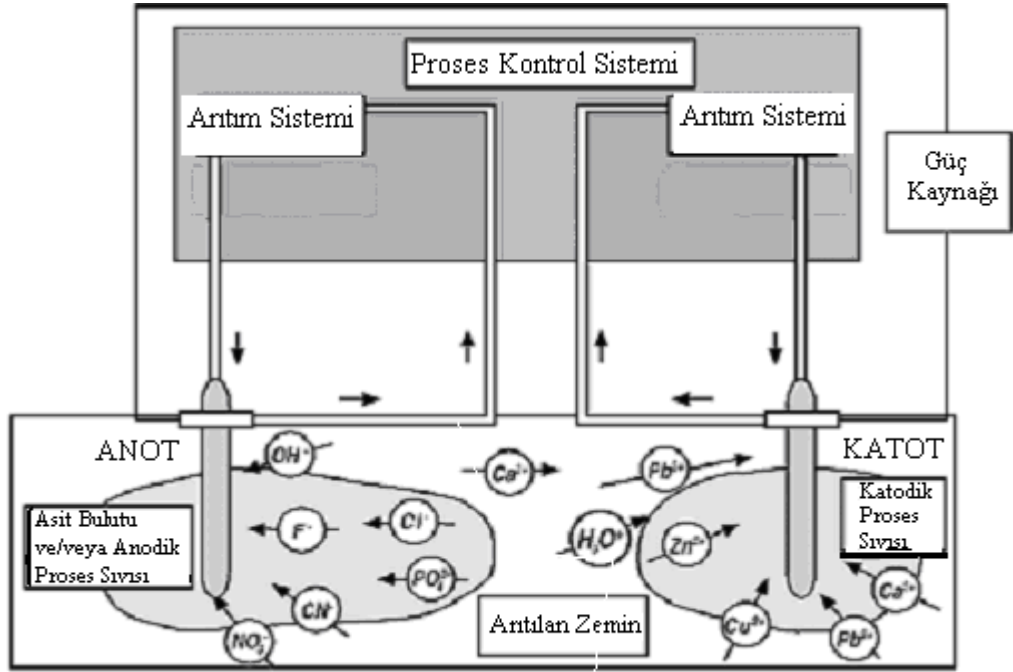
Arıtma esnasında ve sonrasında EDTA, toprağa adsorplanmış halde kalabildiğinden ve biyolojik olarak yavaş bozunduğundan zararlı olduğuna dair son yıllarda literatürde bazı bulgulara rastlanmaktadır [Wasay vd., 1998].

2.5.2. Elektrokimyasal Arıtım Teknolojileri

Son yıllarda, arazi ve laboratuvar ölçeğinde yapılan birçok çalışma, ağır metallerle kirlenmiş zeminlerin arıtımında “*elektrokinetik arıtım*”ın verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [Yang ve Lin, 1998].

Elektrokinetik işlem tekniğinde, elektrotlar arasında gözenekli katı ortam boyunca düşük bir doğru akım uygulanmaktadır. Bu düşük seviyeli doğru akım ile katı ortamda fizikokimyasal ve hidrolojik değişimler meydana gelmekte ve su, iyon ya da yüklü partiküller hareketli duruma geçmektedir.

Elektriksel alan uygulanması ile sistem, katottaki indirgenme reaksiyonlarından ve suyun elektrolizinden etkilenmektedir. Elektroliz reaksiyonları elektrotlarda gerçekleşir. Anotta suyun oksidasyonu sonucu H^+ iyonları oluşur diğer bir taraftan katotta suyun indirgenmesiyle oluşan OH^- iyonları bir baz ortamını oluşturur ki, bu da katodik ortamın pH'ını artırır ve anoda doğru hareket eder [Hanay vd., 2009]. Şekil 2.26'da tipik bir elektrokinetik ıslah uygulamasının şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.26. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokimyasal yöntemle giderimi [Mulligan vd., 2001].

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirleticinin tipi ve derişimi, kirletici hareketinin yönü ve derecesi, toprağın tipi ve yapısı, sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir.

Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin hareketliliğini çoğaltmak için sisteme su veya bazı uygun tuz çözeltileri ilave edilebilmektedir. Elektrotlara ulaşan kirleticiler elektrotta, elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrot yakınındaki suyun yüzeye pompalanması ile veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir [Mulligan vd., 2001].

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında düşük maliyetli bir proses olma potansiyelidir. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş bölgede bulunan büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir [Acar vd., 1995].

Kirleticilerin ekstraksiyonu ve giderimi ya elektrotlarda elektrodepolanma, çöktürme veya iyon değişimi ya da proses sıvısını sirküle eden bir üniteye oluşan harici ekstraksiyon işlemiyle başarılabilir [Ortega vd., 2008]. Toprak veya arıtma çamurlarındaki bazı toksik metallerin gideriminde, anot yakınındaki düşük pH'lı ortam; iyon değiştirme ile negatif yüklü toprak yüzeyinden toksik metal katyonların ayrılmasını ve topraktaki mevcut toksik metal komplekslerin ve çökeleklerin dağılmasını arttırmaktadır. Diğer taraftan ise, katoda yakın yüksek pH'lı ortam ağır metallerin toprak yüzeylerine olan ilgilerini arttırarak ağır metallerin sorbsiyonunun, metal çökeleklerinin ve/veya komplekslerin oluşmasını arttıracaktır. Yani asidik şartlar mevcut olduğu zaman ağır metal kirleticiler desorplanır, çözünür ve hareket eder fakat buna karşılık bazik şartlar altında metaller toprak partiküllerine adsorblanır veya çöker. Bu baz ortamı metallerin çökmesine neden olarak, taşınımı engeller ve arıtım verimini azaltır. Bu durumu engellemek için en yaygın olarak uygulanan işlemler; metal çözünürlüğünü artırıcı zenginleştirici ajan ilavesi ve anot-katot odalarının şartlandırılmasıdır [Hanay vd., 2009].

2.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.6.1. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Önceki Araştırmalar

Ağır metal iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama suyu olarak EDTA çözeltilerinin kullanılması literatürde daha çok çalışılmasına neden olmuştur [Hong ve Pintaur, 1996; Steele ve Pichtel, 1998; Peters, 1999].

Elliot vd., [1986] EDTA kullanarak Pb(II) iyonları ile kirlenmiş toprakların temizlenmesini değerlendirmek amacıyla bir seri kesikli test yapmışlardır. % 21 Pb(II) iyonlarını içeren pil ıslah bölgesi toprağından Pb(II) iyonlarının çözünürlüğüne EDTA'nın derişimi, çözelti pH'sı ve elektrolit ilavesinin etki ettiği bildirilmiştir. 211300 mg Pb/kg, 66900 mg Fe/kg, 1383 mg Cu/kg, 332 mg Cd/kg ve 655 mg Zn/kg metal içeren topraktan Pb(II) iyonlarını 9 aşamalı ekstraksiyon metodu ile ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen bulgular, artan EDTA derişiminin ve azalan pH'nın, Pb(II) iyonlarının giderimini arttırdığını ortaya koymuştur [Elliot vd., 1986].

Ellis vd., [1986] Cd, Cr, Cu, Pb ve Ni ile kirlenmiş toprakların EDTA, hidroksilamin hidroklorit ve sitrat tamponu ile ardışık olarak arıtımını araştırmışlardır. Kesikli test ile metal uzaklaştırmada 0,1 M EDTA'nın 0,01 M EDTA'dan daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Etilendiamin tetra asetik asit tüm metalleri uzaklaştırmada en iyi ekstraksiyon maddesi olarak belirlenirken hidroksilamin-HCl'nin, Cr'nin uzaklaştırılmasında daha etkin olduğu belirlenmiştir. İki aşamalı ardışık ekstraksiyonda EDTA'nın metalleri uzaklaştırmada daha etkin olduğu bildirilirken 3 aşamalı ekstraksiyonda EDTA'nın Pb ve Cd'yi uzaklaştırma etkinliği % 100, Cu için % 73, Cr için % 52 ve Ni için % 23 olarak belirlenmiştir [Ellis vd., 1986].

Reed vd., [1996] yapay olarak kirletilmiş kumlu tınlı bir topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 0,1 N HCl; 0,01 M EDTA, ve 1,0 M CaCl₂ çözeltilerini kullanmışlardır. Başlangıç Pb(II) iyonları derişimi 500-600 mg/kg olan topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinliği 0,1 N HCl ve 1,0 M CaCl₂ için sırayla % 85 ve % 78 iken 0,01 M EDTA için % 100 olarak belirlenmiştir [Reed vd., 1996].

Abumaizer ve Smith [1999], tarafından yapılan diğer bir çalışmada; Cd, Pb, Cr ve Zn iyonları eklenerek, yapay olarak kirletilmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA' nın disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfite (Na₂S₂O₅) çözeltileri ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözeltili kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Test edilen yıkama çözeltilerinden EDTA disodyum çözeltilisinin, toprak örneklerinden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması açısından sodyum meta bisülfite göre genellikle daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, EDTA disodyum çözeltilisinin, özellikle Pb(II) iyonlarını tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiye eklenen sodyum meta bisülfitin Cd ve Zn iyonlarının ekstrakte edilebilirliğini arttırdığı bulunmuştur [Abumaizar ve Smith, 1999].

Yapılan bir başka çalışmada ağır metal iyonları ile kirlenmiş topraklardan, bu kirleticilerin yıkanma potansiyelini belirlemek amacıyla şelat ekstraksiyonunun etkinliği araştırılmıştır. Kesikli test çalışmalarında elde edilen sonuçlar sitrik asitle karşılaştırıldığında EDTA' nın Cd, Cu, Pb ve Zn iyonlarını uzaklaştırmada daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kirlenmiş toprakların *ex situ* temizlenmesinde şelat ekstraksiyonunu önermişlerdir. Ağır metal iyonları pH>7 ile kıyaslandığında pH 5-6'da daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Kolon denemelerinde ise ağır metal iyonlarının çözünmesinde en az efektif olan yıkama çözeltilisi deiyonize su (% 3,7) iken, 0,05 M EDTA' nın Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinliğini % 51 olarak bildirilmiştir [Peters, 1999].

Kedziorek ve Bourg [2000], asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceği düşüncesiyle, toprak yıkama çözültisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA' nın kirli bir topraktaki Cd ve Pb iyonlarının mobilitesi ve ekstrakte olabirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metal iyonlarının ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA derişiminin 0,01-0,001 M arasında olduğu belirlenmiştir [Kedziorek ve Bourg, 2000].

2000 yılında Kanada' da yapılan bir çalışmada ise Pb(II) iyonları ile kirlenmiş toprakların arıtımında, kil minerallerinin ve H⁺ iyonlarının rolü araştırılmış olup çalışma için kaolinit ve illit içeren toprak örnekleri kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda kaolinit ve illitin Pb(II) iyonlarını adsorbe etme kapasiteleri incelenmiş ve illitin Pb(II) iyonlarını kaolinite göre daha fazla adsorbladığı tespit edilmiştir. Alınan bu toprak örneklerinden Pb(II) iyonlarının ekstraktı için sitrik asit, dietilen triamin penta asetik asit (DTPA), Na₂EDTA ve kuvvetli asit olarak da HCl kullanılmıştır. Sözü geçen çözültülerle farklı derişim ve pH' da ardışık olarak 12 yıkama yapılmış olup Pb(II) iyonlarını, giderme verimi belirlenmiştir. Buna göre 2680 mg/kg Pb derişimine sahip olan kaolinitteki en iyi giderme verimi 1,0 M NaOAc/HOAc ile pH 4,8' de elde edilmiştir. 5250 mg/kg Pb derişimine sahip olan illit için ise en iyi desorpsiyon verimi 0,4 M NaOAc/HOAc ile pH 4,8' de elde edilmiştir [Loretta vd., 2000].

Sun vd., [2001] Zn, Cd, Cu ve Pb iyonları ile yapay olarak kirletilmiş dört ayrı toprak örneği üzerinde kesikli desorpsiyon testleri ve kolon testleri yapmışlardır. Toprak örnekleri 0,01 M EDTA (etilendiamintetraasetik asit) çözültisi ile ekstrakt edilmiştir. Laboratuvarda yapılan çalışmalar sonucunda Pb, Zn, Cu ve Cd iyonlarının topraktan desorpsiyonunda EDTA' nın etkin olduğu belirlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonunda, 4 ayrı yerden alınan ve Pb, Zn, Cu ve Cd iyonları ile yapay olarak kirletilen toprak örneklerinin 0,01 M EDTA ile ekstraksiyonu sonucunda en az mobiliteye sahip olan ağır metal iyonunun Pb(II) olduğu görülmüştür. Mobilitesi en fazla olan ağır metal iyonu ise Cu(II) olarak belirlenmiştir [Sun vd., 2001].

Andrade vd., [2007] ağır metallere kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde EDTA kullanımının optimize edilmesi için yaptıkları çalışmada üç deney düzeneği kurmuşlardır. Na₂EDTA ile kıyaslandığında (NH₄)₂EDTA ile kumlu topraklardan % 60 daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakte edilmiştir. (NH₄)₂EDTA ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile ardışık yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan analiz sonucunda son yıkamanın toplam Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir [Andrade vd., 2007].

Wuana vd., [2010] toprakta karışık halde bulunan Ni, Cu, Zn, Pb, Cd' nin giderimi için ayrı ayrı 0,05 M şelatlayıcı organik asit (EDTA), sitrik asit ve tartarik asit kullanmıştır. Buna göre; en düşük % 60 lık giderim verimiyle EDTA tüm metaller için en etkili çözücü olurken bunu sırasıyla, ortalama % 40 giderim verimiyle sitrik asit ardından % 20 giderim verimiyle tartarik asit takip etmiştir [Wuana vd., 2010].

2.6.2. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi ile İlgili Önceki Araştırmalar

Yapılan bir çalışmada, % 80 oranında kum ve % 20 oranında illit karışımından oluşan toprak numunesi kullanılmıştır. Toprak numunesi, Pb(II) iyonlarını içeren Pb(NO₃)₂ çözeltisiyle muamele edilerek yapay yolla kirlenmiştir. Yapay olarak kirlenilen toprağa, elektrokinetik arıtım yönteminin uygulanması amacıyla elektrotlar yerleştirilmiş ve 20-30 V' luk potansiyel uygulanmıştır. Potansiyel ve dolayısıyla akımın uygulanmasıyla yüklü taneciklerin anot ve katotta biriktirilmesi amaçlanmıştır. Akımın toprak içinde hareket edebilmesi için toprağa ilk deneyde deiyonize su (pH 4), ikinci deneyde ise sodyum asetat çözeltisi (pH 5) verilmiştir. Kimyasal çözelti olarak deiyonize suyun kullanıldığı birinci deneyde, Pb(II) iyonları giderimi % 80 iken sodyum asetatın kullanıldığı ikinci deneyde ise giderim % 92 olarak rapor edilmiştir [Mohamed, 2002].

Yeşilkaynak vd., [2003] toprak ekstraktındaki Pb'nin sabit yataklı elektrokimyasal reaktörde giderilmesi amacıyla yaptıkları araştırmada 4 M HNO₃ içeren toprak ekstraktında % 99 Pb giderimi elde ederken 0,1 M EDTA ile % 85 giderim verimi elde etmişlerdir.

Reddy vd., [2004] tarafından yapılan çalışmada EDTA'nın kullanılmasıyla killi bir topraktan Cr, Ni ve Cd'nin kesikli ve elektrokimyasal deneylerle uzaklaştırılmasını incelemişlerdir. Kesikli testlerde 0,1 ve 0,2 M EDTA derişiminde ve 2 ile 10 arasında değişen pH koşullarında bu metallerin yüksek oranda giderilebildiği (% 62-100) ortaya konmuştur. Ancak, EDTA'nın kullanılmasıyla gerçekleştirilen elektrokinetik deneyler sonrasında katottaki ağır metal uzaklaştırma etkinliğinin düşük olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmada katotta EDTA anotta ise pH'yı arttırmak için NaOH kullanılmıştır. Toprak pH'nın NaOH kullanımı sonrasında toprak boyunca artması sonucu Cr(VI) giderimi % 95'e ulaşmıştır. Fakat Ni ve Cd'nin gideriminin, bu metal iyonlarının katot civarında çökmesi yüzünden, sınırlandığı tespit edilmiştir [Reddy vd., 2004].

Altın ve Degirmenci, [2005] yaptıkları bir çalışmada Kayseri' deki Kumarlı ve Beştepeler bölgesinden ayrı iki toprak örneği ve Çanakkale yakınlarından bir toprak örneği (kaolinit) olmak üzere toplam üç farklı toprak örneği üzerinde elektrokinetik yolla Pb(II) iyonlarının giderme verimini araştırmışlardır. Yapılan araştırmalar sonucunda alkalın ve sorpsiyon kapasitesi yüksek olan toprak örnekleri için uygulanacak arıtım tekniği belirlenmiştir. Buna göre en iyi sonucu, toprağa 3 M AcOH ekleyerek ve 220 saat boyunca 20 V'luk potansiyel uygulayarak elde etmişlerdir. Bu uygulamalar sonucunda Kumarlı ve Beştepeler' den alınan toprak örneklerinden % 60-70 oranında Pb(II) iyonu giderme verimi elde etmişlerdir. Aynı koşullar altında Çanakkale yakınlarından alınan kaolinit örneğinde ise bu verim % 50-90 oranında bulunmuştur [Altın ve Degirmenci, 2005].

2005 yılında Kore’ de yapılan bir çalışmada araştırmacılar kirlenmiş topraklardan Pb(II) iyonlarını giderebilmek, elektrokinetik arıtım yöntemini ve giderim verimini arttırmak için, elektrokinetik arıtım tekniğiyle beraber ultrasonik tekniği de kullanmışlardır. Beş yüz mg Pb(II) /kg iyonları içeren killi toprak örneklerine, deneyin birinci aşamasında sadece 50 mA’ lik akım uygulanmış olup, akımın uygulanmasıyla topraktan giderilen Pb(II) iyonlarının miktarı tespit edilmiştir. Elektrokinetik yöntem ile ultrasonik yöntemin birlikte kullanıldığı ikinci aşamada ise toprağa 50 mA’ lik akımla birlikte 30 kHz’ lik frekans uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda topraktan giderilen Pb(II) iyonları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda toprağa sadece elektrokinetik arıtım tekniğinin uygulanmasıyla 250 saat sonunda Pb(II) iyonlarının % 88’ inin uzaklaştırıldığı görülmüştür. Elektrokinetik arıtım ile ultrasonik prosesin birlikte kullanıldığı sistemde ise 360 saat sonunda topraktan uzaklaştırılan Pb(II) iyonları miktarının % 91 oranında olduğu görülmüştür [Chung ve Kamon, 2005].

Zhou vd., [2005] Çin’ de yaptıkları bir çalışmada Cu-Zn iyon derişimi fazla olan kırmızı topraktan elektrokinetik arıtım tekniğiyle, bu ağır metal iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Aynı toprak üzerinde; kullanılan çözelti, uygulanan akım ve süre parametreleri değiştirilerek 5 ayrı deney gerçekleştirilmiş ve bu deneylerin sonucunda en iyi giderme verimini bulmuşlardır. Buna göre, çözelti olarak deiyonize su, 0,5 M laktik asit (pH 3,50) ve 0,5 M laktik asit ile CaCl₂’ nin (pH 3,48) kullanıldığı deneylerde, en iyi giderme verimi; 0,5 M laktik asit ile 10 mM CaCl₂’ nin (pH 3,48) birlikte kullanıldığı, akımın 20 V olduğu, beşinci deneyde ortaya çıkmıştır. Bu işlemler 554 saat süresince uygulanmış olup sonunda Cu ve Zn iyonlarının uzaklaştırılma yüzdeleri sırasıyla % 63 ve % 65 olarak hesaplanmıştır [Zhou vd., 2005].

Giannis ve Gidarokos, [2005] kirlenmiş topraklardan Cd giderimi için yıkama ve elektrokinetik işlemin kombinasyonunu değerlendirmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada elektrokinetik işlem altındaki numunelere uygulanan farklı yıkama çözeltilerinin etkinliğini gözlemlemişlerdir. Bunun için iki farklı deney düzeneği kurmuşlar.

Musluk suyu, asetik asit, hidroklorikasit ve EDTA ile yıkadıkları birinci hücre toprağında pH'nın yükselmesiyle hücrenin ortasında Cd derişiminde ciddi bir artış olurken anot çevresinde ise bir azalma olmuş, sitrik asit, nitrik asit ve asetik asit kullandıkları ikinci hücrede ise % 85 oranında Cd giderimine ulaşmışlardır. Sonuç olarak elektrokinetik işlem altındaki kirlenmiş topraktan Cd gideriminde pH ve yıkama çözeltilerinin en önemli faktör olduklarını göstermişlerdir [Giannis ve Gidarakos, 2005].

Amrate vd., [2005] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada pil üreten bir tesisin yakınından alınan toprak örneğinde farklı EDTA derişimleriyle Pb giderim testleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kullanılan toprağın başlangıçtaki derişimi 4,43 mg/g'dır. Sisteme 240 saat boyunca 1V/cm sabit potansiyelde elektrik alanı uygulanmıştır. Kalsit içeriği % 25 olan ve yüksek asit/baz tamponlama kapasitesine sahip olan toprakta kurşunun anota doğru etkili bir şekilde taşındığı belirlenmiştir. Daha sonra elektrokimyasal hücre modifiye edilerek arada bir bölme oluşturulmuş ve bölmeye katyon değıştirici membran yerleştirilmiştir. Böylece ligand kaybı azaltılarak EDTA ve şelatlanmış çözeltiden Pb geri kazanılmıştır [Amrate vd., 2005].

Karim ve Khan [2012] tarafından gerçekleştirilen çalışmada, elektrokinetik dekontaminasyon sırasında EDTA'nın etkisi incelenmiştir. Araştırmada bir değırmen göletinden alınan çamur Pb ve Zn ile yapay olarak kirletilmiştir. Daha sonra bu ağır metallerin EDTA varlığında ve EDTA olmaksızın elektrokinetik olarak dekontaminasyonu araştırılmıştır. Kullanılan EDTA çözeltilerinin derişimleri sırasıyla 0,05 M ve 0,125 M'dır. Etilendiamin tetra asetik asit varlığında gerçekleştirilen çalışma sonrasında elektroosmotik akışın arttığı ve EDTA derişiminin azaldığı belirlenmiştir. Deneylerde EDTA kullanmanın bir diğeri avantajı ise Pb ve Zn'nin uzaklaştırılma oranlarının artmış olmasıdır. Yapılan çalışma sonunda Pb ve Zn'nin toprak fazında EDTA ile kompleks oluşturduğu ve metal iyonlarının topraktan bu şekilde uzaklaştırıldığı ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra EDTA metallerin katotta çökmesini de engellemiştir. Araştırmada en yüksek Pb giderimi 0,125 M EDTA ile % 90 oranında, Zn giderimi ise yine aynı EDTA derişiminde % 80 oranındadır.

2.6.3. Toprakta Kombine Arıtım Yöntemleri/ Teknolojileri İle İlgili Önceki

Araştırmalar

Geliştirilen toprak arıtım yöntemlerinde kirletici metal iyonlarının yeri değiştirilerek ya da hacmi farklı formlara alınarak azaltılsa da, bu yöntemlerin hiçbirinde tam giderim sağlanamamaktadır.

Kimyasal ajanların kullanıldığı toprak yıkama yöntemi de bunlardan biridir. Kirletici, bu yöntemle topraktan giderilse bile arıtım sonrası ağır metal iyonları içeren bir yıkama çözeltisi elde edildiğinden bu kirli çözeltinin de arıtımı gereklidir.

Toprak arıtım yöntemlerinden herhangi birinin tek başına uygulanması yeterli olmadığı için, son yıllarda kombine edilmiş toprak arıtım sistemleri geliştirilmiştir.

Daha önce yüksek lisans tezi olarak yapılan araştırma sonucu kesikli bir sistemle toprak yıkama ve elektrokimyasal yöntem kombine edilmiş ve 1:10 katı sıvı oranında 0,05 M Na₂EDTA ile yapılan üç ardışık yıkama sonunda toplam Pb giderimi Toprak1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 95,98; 91,65 ve 99,75 olarak bulunmuştur. Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için yıkama çözeltisindeki Pb derişimi yaklaşık 85, 74 ve 2644 mg/L olarak tespit edilmiş olup bu toprak çözeltileri 2 saat süreyle elektrolize tabi tutulmuştur. Yapılan testlerde elektrot potansiyeli arttıkça Pb gideriminin arttığı gözlenmiştir. -2.0 V'da Toprak1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 56,5; % 75,80 ve % 69 Pb giderimi sağlanmıştır. Toprak 3 için -2,5 V'daki Pb giderimi % 78'e ulaşmıştır. Yapılan araştırmada Pb(II)'nin elektrokimyasal olarak çöktürülmesiyle metalik forma dönüşen Pb'nin çevresel toksik etkisi azaltılmıştır [Demir, 2007].

Literatür taramalarında yapılan doktora çalışmasına en yakın araştırmanın, Ortega vd., [2008] tarafından yapılan ve üç farklı toprak arıtım tekniğinin (toprak yıkama, membran filtreleme ve elektroçöktürme) kombine edildiği araştırma olduğu belirlenmiştir. Ancak yapılan çalışmada yıkama çözeltisi olarak HCl ve H₂SO₄+NaCl çözeltisi kullanıldığından toprağın doğal yapısı bozulmuştur. Araştırmacılar asitle ekstrakte ederek topraktan çözeltiye aldıkları kirletici metal iyonlarını önce bir membran filtreden geçirmiş, daha sonra elektroliz işlemi ile çöktürmüşlerdir.

Yapılan araştırmada H_2SO_4 -NaCl ile yıkanan topraktan yaklaşık % 97 oranında Pb, Mn ve Cu giderimi sağlanırken HCl ile yıkanan toprakta % 88 Pb, % 64 Cu ve % 93 Mn giderimi elde etmişlerdir. HCl ile yıkanan toprakta Pb'nin yaklaşık % 51,4 'ü (21,4 mg Pb) elektrot üzerinde metalik olarak geri kazanılmıştır [Ortega vd., 2008].

Benzer bir kombine sistem Finzgar ve Lestan, [2008] tarafından da geliştirilmiştir. Finzgar ve Lestan'ın yaptığı çalışmada Pb, Zn ve Cd ile kirlenmiş toprak, kimyasal yıkama ve elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemi ile arıtılmıştır. Kirlilik unsuru oluşturan metaller topraktan ilk olarak EDTA ile ekstrakte edilmiş daha sonra yıkama çözeltisindeki kirlenici iyonları (Pb, Zn ve Cd) elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemiyle giderilmiştir [Finzgar ve Lestan 2008].

Guillaume vd., [2008] laboratuvarında iki elektrot bölmesi ve bunların arasına yerleştirilmiş bir toprak haznesinden oluşan 3 bölmeli bir hücrede, elektroyıkama ve elektroçöktürme yöntemlerini kombine ederek Zn geri kazanımı yapmışlardır. En iyi performans 6 saat süren $4,5 A/dm^2$ arıtım koşullarında ve katolit sirkülasyonu ile elde edilmiştir. Bu durumda, metal olarak Zn'nin % 75-97'si (6,4-10,5 g) geri kazanılmıştır.

Pociecha ve Lestan, [2009] tarafından yapılan bir çalışmada ise Cu ile kirlenmiş bir toprağın arıtımı için 2 aşamalı bir yöntemin uygulanabilirliği araştırılmıştır. İlk aşamada Cu'nun ekstraksiyonu için EDTA kullanılırken ikinci aşamada ekstrakt edilen Cu, ileri elektrokimyasal oksidasyon yöntemiyle giderilmiştir. İleri elektrokimyasal oksidasyon yönteminde, sabit akım yoğunluğunda ($40 mA/cm^2$), OH radikallerinin üretimi ve metal-EDTA kompleksinin parçalanması için bor-elmas karışımı bir anot kullanılmıştır. Çözeltideki serbest Cu iyonları, daha çok katot çevresinde elektroçöktürme yoluyla çözülden uzaklaştırılmıştır [Pociecha ve Lestan 2009].

Kim vd., [2009] Zn ve Ni ile kirlenmiş toprakların remediasyonu için elektrokinetik arıtımın, toprağa asit çözeltisi ilave edilerek ön arıtım yöntemiyle laboratuvar koşullarında uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Geleneksel elektrokinetik arıtımın ve asetat tamponunun eklendiği yöntemin topraktan Ni ve Zn'yi uzaklaştırmada çok etkili olmadığı görülmüştür.

Çalışmaya göre topraktan Zn ve Ni'nin ekstraksiyonu pH'nın düşmesiyle artmıştır ve en etkili ekstraksiyon nitrik asit ilavesiyle gerçekleşmiştir. Zn ve Ni'nin 0,1 M' dan daha az derişimdeki HNO₃ çözeltisiyle ekstrakt edilmediği görülmüştür. Buna göre 4 saatlik işlem süresi sonunda Zn ve Ni' nin giderimi sırasıyla % 41 ve % 40 artmıştır. Dahası elektrogöç sırasında elektrokinetik remediasyonla Zn ve Ni'nin % 96'sı giderilmiştir. [Kim vd., 2009].

Hanay vd., [2009] tarafından yapılan bir çalışmada, arıtma çamurundan Cr, Pb ve Zn'nin giderimi için elektrokinetik arıtım prosesi üzerine yıkama çözeltisi olarak kullanılan EDTA'nın etkisi incelenmiştir. Elektrokinetik proses sırasında metal fraksiyonlarına EDTA'nın etkisini değerlendirmek amacıyla çamur örneklerine BCR yöntemine göre ardışık kimyasal ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. 0,1 N EDTA ile yapılan deneyler sonrasında en yüksek ağır metal giderimi sırasıyla Cr için % 34, Pb için % 27 ve Zn için % 20 olarak belirlenmiştir. Elektrokinetik proses tarafından metallerin uzaklaştırılma öncelikleri Cr>Pb>Zn şeklinde bulunmuştur. BCR analiz sonuçlarına göre EDTA eklenmesi metal derişimini azaltmıştır [Hanay vd., 2009].

Meunier vd., [2009] yaptıkları çalışmada asidik toprak çözeltisindeki farklı metallerin elektrokoagülasyon prosesiyle arıtılmasını değerlendirmişlerdir. Elektrokoagülasyon prosesi bir elektrolitik hücrede çelik elektrot kullanılarak 3,0 A'lik akım yoğunluğunda 90 dakika boyunca uygulanmıştır. Düşük Pb (30–120 mg/L) ve Zn (18–40 mg/L), derişimlerinde elektrokoagülasyonun etkisi oldukça düşük bulunmuştur. Kadmiyum, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn gibi toksik metallerin derişimleri arttırıldığında Ni ve Cd haricindeki metaller elektrokoagülasyon yöntemiyle % 99 oranında giderilmiştir. Bu yöntemin 200–1950 mg/L Pb içeren kirlenmiş çözeltilerden Pb gideriminde (% 94) oldukça etkili olduğu görülmüştür [Meunier vd., 2009].

Pociecha ve Lestan, [2010] yaptıkları çalışmada kirlenmiş toprağın EDTA ile yıkanmasından sonra ortaya çıkan yıkama çözeltisinden Pb, Zn ve Cd'nin uzaklaştırılması için Al anot ile yapılan elektrokoagülasyon prosesini değerlendirmişlerdir.

Kurşun (3200 mg/kg), Zn (1100 mg/kg) ve Cd (21 mg/kg) ile kirlenmiş toprağın EDTA ile yıkanmasından sonra elde edilen yıkama çözeltisinden ağır metal ve şelatların ayrılması için Al anotla elektrokoagülasyon testi yapılmıştır. Elektrokimyasal proseste aşınmış serbest haldeki Al^{3+} , metal ve şelatların çökmesi için koagülant olarak kullanılmıştır. Al anot ve paslanmaz çelik katot arasında 16-128 mA/cm² arasında değişen akım yoğunlukları uygulanmıştır. Giderim oranları, Pb için % 95, Zn için % 68 ve Cd için % 66 olarak belirlenmiştir. Yaklaşık olarak başlangıçtaki EDTA'nın yarısı arıtım prosesinden sonra yıkama çözeltisinde kalmıştır. Etilendiamin tetra asetik asit 'in % 16,3'ünden daha fazlası Al koagülant üzerine adsorbe olmuş ve çökelmiştir. [Pociecha ve Lestan, 2010].

Voglar ve Lestan, [2010] çalışmalarında 290 mg Cu /kg ile kirlenmiş toprağın 1 kg'ı 40 mmol EDTA ile ekstrakt etmişlerdir. Kullanılan yıkama çözeltisi 73 mg/L Cu; 8,4 g/L EDTA içermektedir ve arıtımı tek bölmeli elektrolitik hücrede Al anot kullanılarak yapılmıştır. Uygulanan akımın yoğunluğu 96 mA/cm² dir, pH ise 6 ve 10 olarak belirlenmiş olup bu pH'larda çalışılmıştır. Elektrokimyasal olarak pH 10 da Cu iyonlarının % 99' u etkili bir şekilde çözeltideki şelattan uzaklaştırılırken EDTA'nın hemen hemen tamamı çözeltide kalmıştır. Katot olarak çoğunlukla elektrodopolama işlemlerinde paslanmaz çelik elektrot kullanılmaktadır. Etilendiamin tetra asetik asit kompleksi içindeki Cu'nun giderilmesinin nedeni Al anotun aşınması sonucu Al iyonlarının Cu iyonlarıyla yer değiştirmesi ve sonra da Cu iyonlarının katotta indirgenmesidir. Kompleksleşme geçişinden sonra arıtılmış yıkama çözeltisi içindeki EDTA'nın Cu ekstraksiyon potansiyeli % 82'den % 69'a düşmüştür [Voglar ve Lestan, 2010].

Giannis vd., [2010] yaptığı bir çalışmada Cd, Pb ve Cu ile kirlenmiş bir toprağın arıtımı için entegre edilmiş deney düzeneği tasarlanmış ve deneyler bu düzende yürütülmüştür. Şelatlayıcı ajan olarak NTA (nitriлотriasetik asit), DTPA (diethylenetriamin pentaasetik asit) ve EGTA'nın (etilenglikoll tetraasetik asit) farklı pH ve derişimlerde yıkama çözeltileri kullanılmıştır.

Kullanılan yıkama çözeltilerinin topraktan Cd'yi giderim etkinliği sırasıyla NTA>EGTA>DTPA şeklinde bulunmuştur. Buna karşın Pb ve Cu için yıkama çözeltilerinin ekstraksiyon etkinliği DTPA>NTA>EGTA şeklinde sıralanmıştır. Yapılan deneyler sonunda Cd için giderim verimi % 65-95, Cu için % 15-60 ve Pb için ise % 20'den az bulunmuştur [Giannis vd., 2010].

Peng vd., [2010] yılında yaptıkları çalışmada biyolojik ve elektrokinetik arıtım teknolojilerinin ikisini birden kullanarak kanalizasyon çamurlarından ağır metallerin gideriminde uygulanan kombine sistemin etkisini incelemiştir. Altı gün boyunca süren elektrokinetik arıtım ve 4 gün boyunca sürdürülen biyolojik arıtım sonucunda kanalizasyon çamurundaki Cu'nun derişiminin 296 mg/kg' dan 63 mg/kg' a, Zn'nin ise 3756 mg/kg' dan 33,3 mg/kg' a düşürüldüğünü belirlemiştir. Elektrokinetik arıtım sırasında kanalizasyon çamuruna 32 V'luk sabit potansiyel ve 80-120 mA'lik farklı akımlar uygulanmıştır. Toplamda 10 gün süren arıtım sonunda arıtma çamurlarının ağır metal içeriklerinin Çin standartlarına göre sınır değerlerin altında kalması sağlanarak arıtma çamurları arazide kullanılabilir duruma getirilmiştir. Biyolojik arıtım prosesi sırasında Cu'nun ve Zn'nin hem organik sülfite hem de karbonata bağlı fraksiyonları çözünebilir ve iyonik forma dönüştürülerek iyonların elektrotlara göçü sağlanmış ve iyonlar elektrotta biriktirilmiştir [Peng vd., 2010].

Giannis vd., [2010] tarafından yapılan bir çalışmada Cd, Ni ve Zn'nin kirlenmiş topraklardan giderilmesi için geliştirilmiş bir elektrokinetik prosesin etkinliği araştırılmıştır. Nitrilotriasetik asit (NTA), dietilenetriaminpentaasetik asit (DTPA)'nın metal giderim etkinlikleri sabit potansiyel gradienti (1,23V/cm) altında incelenmiştir. Sonuçlar şelatların metallerin desorbe olmasında yüksek pH'nın etkili olduğunu ve metal-şelat kompleksinin negatif yüklü olup (anyon) hareketinin anoda doğru olduğunu göstermiştir. Düşük pH'da varolan metallerin çözünmüş kationlarının hareketi ise katoda doğrudur. Elektrokinetik deneyler sırasında Cd, Ni ve Zn'nin dağılımını anlamaya olanak sağlamak için bu metallerin spesiasyonu da değerlendirilmiştir.

Ardışık ekstraksiyon analizinin sonuçları, elektrokinetik arıtım sırasında pH, redoks potansiyeli ve elektrolitin kimyası gibi fizikokimyasal koşulların hücre içinde değişmesi nedeniyle metallerin buldukları formların da değişime uğrayabileceğini göstermiştir. Metallerin göçündeki ana mekanizma anot yakınında ve katot yakınındaki elektrolit çözeltisi pH'sının düşük olmasıdır. Deneylein sonunda metallerin çoğunun katot çevresinde biriktiği görülmüştür. [Giannis, vd., 2010].

Kim vd., [2011] tarafından yapılan bir çalışmada deniz sedimentlerinden ağır metallerin ekstraksiyonu için elektrokinetik arıtımın uygunluğunu incelenmiştir. Deniz sedimentleri; yüksek alkalinite, tamponlama kapasitesi ve organik madde içermesi nedeniyle farklı bir karakteristiğe sahiptir. Çalışmadaki amaç elektrokinetik yöntemle Ni, Cu, Zn ve Pb' nin giderimini araştırmaktır. Anotta musluk suyu dolaştırılırken katotta 1 V/cm sabit potansiyelde 15 gün boyunca 0,1M EDTA, sitrik asit, HNO₃ ve HCl gibi farklı çözeltiler dolaştırılmıştır. HCl' nin ağır metallerin deniz sedimentlerinden gideriminde en etkili çözelti olduğu belirlenmiştir. HCl'nin ekstraksiyon etkinliği Ni, Cu, Zn ve Pb için sırasıyla % 71,5; % 68,6; % 62,4 ve % 65,3 olarak bulunmuştur. Sitrik asitin ekstraksiyon etkinliği ise yine Ni, Cu, Zn ve Pb için sırasıyla % 56,3; % 71,3; % 60,3 ve % 54 olarak belirlenmiştir. Güçlü bir inorganik asit olmasına rağmen HNO₃'ün ekstraksiyon etkinliği HCl'den daha düşük bulunmuştur. HCl'nin metal ekstraksiyonunda daha etkin olmasının nedeni yapısındaki Cl⁻ iyonudur. Çünkü oluşan metal-klorit kompleksi sediman yüzeyindeki desorpsiyonu ya da alkali koşullarda iyonlaşmayı arttırmaktadır. Deneysel sonuçlar elektrokinetik arıtımla birlikte sitrik asit ya da HCl kullanıldığında deniz sedimanlarından metallerin kolayca ekstrakt edileceğini göstermiştir. Etilendiamin tetra asetik asit sitrik aside göre metallerle daha stabil kompleksler yapmasına rağmen metal gideriminde pek etkili olamamıştır. Bunun nedeni EDTA'nın Fe(III) ile tercihli olarak çok çabuk kompleks yapmasıdır. Etilendiamin tetra asetik asit 'in metal uzaklaştırma etkinliği Ni, Cu, Zn ve Pb için sırasıyla % 13,2; % 7,5; % 1,6 ve % 1,7 olarak belirlenmiştir [Kim vd., 2011].

Hosseini vd., [2011] yaptıkları çalışmada kireçli topraktan şelat kullanımıyla geliştirilmiş elektrokinetik yöntem ile Pb ve Zn'nin giderimini araştırmışlardır. Elektrokinetik arıtım tekniği ince taneli toprakların yüksek adsorpsiyon ve tamponlama kapasitesine sahip olmalarından dolayı bu topraklardan metallerin gideriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Ancak yüksek tamponlama ve adsorpsiyon kapasitesine sahip topraklara elektrokinetik yöntemin uygulanması oldukça zordur. Bu yüzden elektrokinetik prosesin bu tür toprak türlerinde uygulanabilmesi için tekniğin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada alkalın (pH 7,69) ve doğal olarak kirli topraktan Zn ve Pb'nin uzaklaştırılması amacıyla elektrokinetik bir yöntem geliştirilmiştir. Çalışmada toprağa 25 V'luk sabit potansiyel uygulanmış ve topraktan kirleticinin giderimini arttırmak için EDTA ve amonyum sitrat gibi farklı kimyasal ajanlar kullanılmıştır. Deney sonuçları amonyum sitratın alkalın topraklarda (pH 9) EDTA'dan daha etkili olduğunu göstermiştir. Kurşun gideriminde EDTA daha etkili iken, Zn'nin gideriminde amonyum sitratın daha etkili olduğu görülmüştür [Hosseini vd., 2011].

Ryu vd., [2011] laboratuvar ölçeğinde yaptıkları çalışmada Cu, As ve Pb ile kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde ön arıtım ve elektrolitik şartlandırma işlemlerinde asit ve baz çözeltilerinin kullanılmasının elektrokinetik giderim üzerine etkisini araştırmışlardır. Belirlenen koşullar altında toprak pH'sının fazla asidik ya da bazik yapılması pH'yı ve toprak yüzeyindeki metal ve metalloidlerin bağlanma dayanımını etkilemektedir. Katodik şartlandırmada asidik bir çözeltinin kullanılmaması, Cu ve Pb'nin topraktan giderimini arttırmıştır. Buna göre maksimum giderim verimi Cu için % 60,1 Pb için % 75,1 olarak belirlenmiştir. Anodik şartlandırmada ise bazik bir çözeltinin kullanılması As'nin anyonik formda bulunması nedeniyle As'nin taşınımını arttırmıştır. Toprakta As'nin % 95'nin artık formda bulunmasına ve toprak matriksiyle oldukça kuvvetli bağ yapmış olmasına rağmen anodik şartlandırmada çözeltinin bazik yapılması sayesinde As'nin % 43,1'i giderilmiştir. Ancak elektrolit pH'sının aniden değişmesi nedeniyle iyonik türlerin toprakta elektrokinetik taşınımında bazı engelleyici olaylar meydana geldiği görülmüştür [Ryu vd., 2011].

Pociecha ve Lestan, [2012] yaptıkları çalışmada, özellikle birden fazla metal tarafından kirlenmiş bir toprağın arıtımı söz konusu olduğunda, EDTA temelli toprak yıkama teknolojisinin gelişiminin fazla çözelti kullanımı gerektirmesi ve çözelti kullanımının arıtım teknolojisi açısından eksiklik yaratması yüzünden engellendiği belirtmişlerdir. Kurşun (5329 mg/kg), Zn (3401 mg/kg), Cd (35 mg/kg) ve As (279 mg/kg) ile kirlenmiş bir toprağın 60 mmol EDTA/kg ile arıtımı sonrasında Pb, Zn, Cd ve As'nin topraktan sırasıyla % 72, % 27, % 71 ve % 80 oranında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen deneylerde HCl ve H₂SO₄ gibi asitlerin çözeltilerinin kullanılması çöktürme açısından uygulanabilir olduğu görülmüştür. Böylece Fe uzaklaştırılmış ve kullanılan EDTA'nın % 88'i geri kazanılmıştır. Toprak yıkama çözeltisinin başlangıç EDTA derişimi 11,578 mg/L'dir. Kurşun, Zn, Cd ve As'nin topraktaki derişimleri sırasıyla 1109; 267; 7,1; 64 mg/L'ye düşürülmüştür. Elektrokimyasal ileri oksidasyon prosesinde grafit anot kullanılmış, yıkama çözeltisinde kalan EDTA'nın % 99,9'u indirgenmiş ve Pb % 99,7 Zn % 100, Cd % 96,6, As ise % 100 oranında uzaklaştırılmıştır. Elektrokimyasal arıtmadan sonra temiz proses suyu elde edilmiştir. Yeni yıkama çözeltisi geri dönüştürülen EDTA'dan aynı derişimde hazırlanmış ve aynı potansiyelde topraktan Pb, Zn, Cd ve As'nin giderimi araştırılmıştır. Bu yeni geri dönüştürme yöntemi basit ve güçlüdür ve hem EDTA'nın hem de proses suyunun kapalı döngüde yeniden kullanımını sağlamaktadır [Pociecha ve Lestan, 2012].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Araştırmada Kullanılan Toprak Örneğinin Seçimi

İlk olarak Mersin İli sınırları içerisinde bulunan Kazanlı-Yenişehir arasındaki bölgeden yol kenarlarından, ayrıca Kayseri İncesu’da bulunan ÇİNKUR, Çinko Kurşun Metal İşleme Tesisi’nin yakınlarından [Jackson 1962] tarafından bildirildiği şekilde 0-25 cm derinlikten polietilen torba ile kaplanmış çelik bir kürek ile toprak örnekleri alınmış ve polietilen torbalara konulup etiketlenmiştir. Toprak örneklerinin alındığı noktaların rakımları ve koordinatları da yer konumlandırma cihazı (GPS) ile belirlenmiştir. Aşağıda seçilen istasyonların adları, rakımları ve yer konumlandırma cihazı (GPS) ile belirlenen koordinatları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Toprak örneklerinin alındığı yerlerin adları, rakımları ve koordinatları

Toprak No	Koordinatlar		Rakım (m)	Yer
	Enlem	Boylam		
1	36° 52' 06"	34° 46' 33"	15	Paşabahçe Karşısı
2	36° 52' 18"	34° 47' 42"	25	Bate Paketleme
3	36° 52' 19"	34° 47' 39"	29	Tekin Haddecilik
4	36° 52' 14"	34° 47' 23"	25	Buğday Tarlası
5	36° 51' 45"	34° 45' 14"	14	Narenciye Bahçesi
1KS (0-25 cm)	38° 42' 00"	35° 12' 37"	1207	Kayseri
2KS (25-50 cm)	38° 42' 00"	35° 12' 37"	1207	Kayseri

Araştırma kapsamında toprak örneklerinin alındığı noktalar, Şekil 3.1’deki yer bulduru haritasında da gösterilmiştir.

Haritadan da görüldüğü gibi araştırmada kullanılan ilk 5 toprak örneğinin alındığı noktalar birbirine yakın olup, örneklemeler D-400 karayolu kenarında bulunan arazilerde yapılmıştır.



Şekil 3.1. Toprak örneklerinin alındığı noktaların yer bulduru haritası

Araziden alındıktan sonra laboratuvara getirilen toprak örnekleri, temiz bir naylon üzerine serilmiş, taş ve bitki parçacıkları ayıklanarak, laboratuvarda normal hava koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan topraklar elle ufalanarak 2 mm'lik plastik elekten geçirilmiştir.

Hava kuru olarak nitelendirilen toprak örnekleri bazı fiziksel, kimyasal ve minerolojik toprak analizleri yapılmak üzere temiz polietilen kaplara konulmuş ve laboratuvarda muhafaza edilmiştir.

Çalışılacak toprak örneğine karar verebilmek için ilk olarak EPA 3050B yöntemine göre toprakların toplam metal analizleri yapılmıştır [USEPA,1984]. Yöntemin doğruluğu, laboratuvarımızda mevcut olan standart sertifikalı bir toprak numunesi (CRM 7003) ile test edilmiştir.

Ağır metal analizleri için Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır.

Pb ve Cd derişimi yüksek bulunan 0-25 cm derinlikten alınan toprak örneğinin aşağıda verilen bazı başlangıç fiziksel, kimyasal ve minerolojik özellikleri bildirilen standart metotlara göre analiz edilmiştir.

- Nem (%)
- Suya doygunluk (%)
- Tekstür analizi (hidrometre yöntemi)
- Toprak tepkimesi (pH) analizi
- Elektriksel iletkenlik analizi
- Organik madde tayini (Walkley Black yöntemi)
- Titrimetrik kireç tayini
- Tamponlama kapasitesi tayini
- Toplam metal analizi
- XRF
- XRD
- SEM
- KDK
- BCR (European Community Bureau of Reference-Spesiasyon testi)
- TCLP (Toprağın başlangıç ve yıkama sonrası metal içeriğinin yıkanabilirliği ile ilgili toksisite testi)
- Yüzey alanı (BET) testi

3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar

Toprak örneklerinin tartılmasında Mersin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ndeki 0,0001 g hassaslığında Ohaus marka hassas terazi kullanılmıştır. Toprak örneklerinin ardışık türlendirme testinde yine laboratuvarımızda bulunan Bandelin Sonorex marka ultrasonik su banyosu ve Sigma 2-16 marka santrifüj kullanılmıştır.

Ardışık spesiasyon (türlendirme) deneyleri sonrasında ve kolon testlerinde sıvı faza alınan toprak örneklerinin tüm metal analizleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi (MEİTAM)'da bulunan Agilent 7500CE marka ICP-MS cihazında yapılmıştır.

Gerçekleştirilen deneyler sonrasında ortaya çıkan çözelti örneklerinin pH'sı laboratuvarında Orion3 Star marka pH metre ile ölçülmüştür. Aynı örneklerin elektriksel iletkenlikleri ise WTW marka elektriksel iletkenlik cihazında belirlenmiştir.

Toprak örneklerinin ICP-MS'teki analizlerinin doğruluğunu test etmek için CRM7003 standart toprak örneği olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada, tüm örnekleme ve ölçüm çalışmalarında koordinat ve rakım bilgileri arazide, Magellan Sportrak marka GPS cihazı ile yapılmıştır.

3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör

Elektroliz işlemi laboratuvarında, sabit potansiyeli sağlayan bir güç kaynağı ve sistemden geçen akımı ölçen multimetre cihazına bağlı sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt ve çalışma elektrotu olarak da granül Pb kullanılmıştır. Sabit potansiyeli sağlamak için ise güç kaynağı kullanılmıştır. Elektroliz işleminin gerçekleştirildiği sabit yataklı cam reaktör Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal arıtımın gerçekleştirildiği sabit yataklı cam reaktör

3.1.2.2. Çalışma elektrotu

Çalışma elektrotuna metal indikatör elektrot da denebilir. Çalışma elektrotları ortamdaki reaksiyondan etkilenen ve bunu potansiyel olarak gösteren elektrotlardır. Genelde yumuşak metal dediğimiz metaller kullanılır. Bu çalışmada çalışma elektrotu olarak granüle Pb elektrot kullanılmıştır.

3.1.2.3. Referans elektrot (Kalomel elektrot)

Referans elektrotların potansiyeli sabit olmalıdır. Bundan dolayı bu elektrotlar potansiyeli değişmeyecek şekilde yapılmaktadır. Referans elektrotlar genellikle bir metal ve metalin az çözünen tuzundan yapılıdır. Bu çalışmada referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) kullanılmıştır.

3.1.2.4. Güç kaynağı cihazı

Sabit potansiyel sağlamak için NEL PS 2000 DC marka ve model güç kaynağı kullanılmıştır.

3.1.2.5. Multimetre cihazı

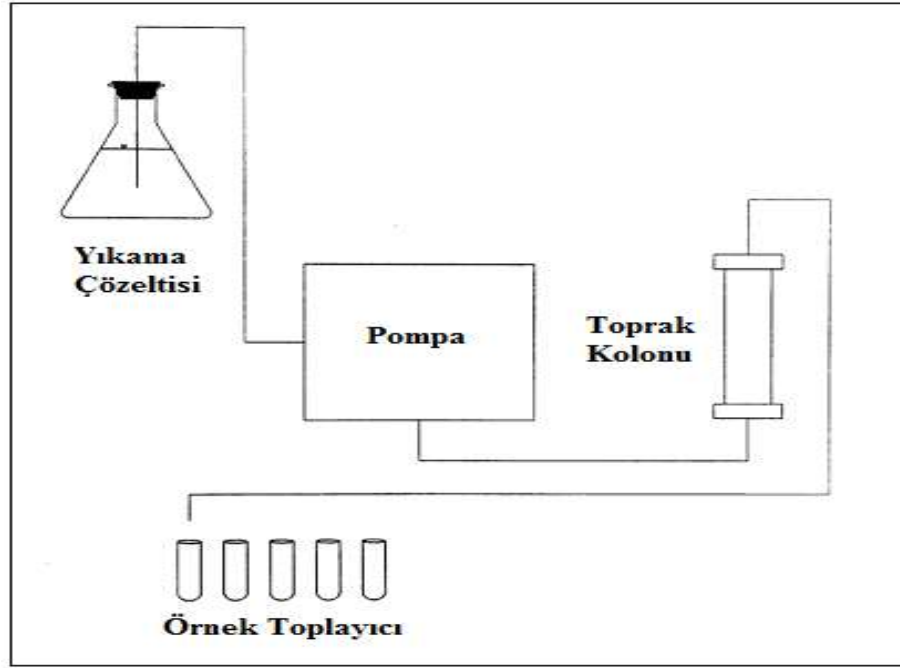
Güç kaynağı tarafından uygulanan potansiyelin sistem içerisinde oluşturduğu akımı ölçmek için ESCORT EDM-2347 marka ve model multimetre cihazı kullanılmıştır. Sistemden geçen akımı ölçmeye yarayan multimetre cihazı Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Araştırmada kullanılan güç kaynağı ve multimetre cihazı

3.1.2.6. Kolon testlerinin gerçekleştirildiği düzenek ve kombine edilmiş arıtım sistemi

Şekil 3.4'te gösterilen deney düzeneği kapsamında farklı ölçekte toprak kolonları hazırlanmıştır. Hazırlanan kolondan doğal pH ve doğal pH'nın bir birim altındaki pH koşullarında HPLC(marka-model) pompası yardımıyla Na₂EDTA içeren yıkama çözeltisi geçirilmiş, çözeltiliye alınan metal iyonları ise elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür.



Şekil 3.4. Kolon testlerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği

Şekil 3.5'te kolon testiyle elektrokimyasal arıtım düzeneğinin entegre edilmesiyle oluşturulan sürekli akışlı arıtım sistemli kombine edilmiş deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Kombine edilmiş sürekli akış sistemi

Pb ve Cd ile kirlenmiş bir topraktan, bu iyonların Na₂EDTA çözeltisi ile yukarı akışlı bir toprak kolonunda yıkanması ve yıkama çözeltisine elektroliz uygulamak suretiyle elektrokimyasal olarak çöktürülmesi hedeflenmiştir. Toprak yıkama ve elektroçöktürme yöntemlerinin kombine edildiği bu sistemde Pb ve Cd elektrokimyasal olarak indirgenip, metalik formda çöktürülmüştür.

3.1.2.7. Dönüşümlü voltametri cihazı

Ağır metal derişimi yüksek olan toprak örneğinin Na₂EDTA çözeltisiyle kesikli olarak yıkanması sonrasında oluşan çözeltideki metal iyonlarının yükseltgenme-indirgenme potansiyelini belirlemek için CH 600A model potansiyostat kullanılmıştır.

3.1.2.8. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

EPA3050 yöntemine göre belirlenen toprakların toplam metal analizi gerçekleştirilmiştir. Toprakta çözeltiye alınan Pb(II) ve Cd(II) derişimlerini belirlemek için Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır. Çözeltilerin multi element içeriğini belirlemek için ise HP Agilent marka ve model ICP-MS kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

Toplam metal analizi yapıldıktan sonra, Pb ve Cd derişimi yüksek olan toprağın başlangıçtaki bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenirken aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

3.2.1. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analizler ve Uygulama Metotları

3.2.1.1. Nem (%)

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105 °C' de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 saat kurutularak nem içeriği % olarak hesap edilmiştir [Kacar, 1995]. Elde edilen verilerin tümü etüv kurusu toprak kütlesi olarak verilmiştir.

3.2.1.2. Suya doyumluk

Richards tarafından bildirildiği şekilde toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilmiştir. Suya doyum toprağın kütlesinin 105° C' de ki toprak kütlesine oranından boşluk hacmi hesaplanmıştır [Richards, 1954].

3.2.1.3. Toprak örneğinin tane boyu dağılımının belirlenmesi

Tane boyu analizinde hem hidrometre hem de elek analiz metodu uygulanmıştır. Elek analizi ile gerçekleştirilen tane boyu dağılım deneylerinde amaç, bir topraktaki her tane boyutunun hangi oranda olduğunun saptanması ve sınıflandırılmasıdır. Elek analizi yapılarak gerçekleştirilen deney sonuçları bulgular kısmında verilmiştir. Toprakların tane boyu dağılımı (kum, silt ve kil fraksiyonları), Bouyoucous tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir [Bouyoucous, 1952]. Hava kurusu toprak örneğinden 50 gr'lık 2'şer örnek hassas terazi ile tartılır. Örneğin biri kuru ağırlığı bulunmak üzere 24 saat etüvde bekletilir. Diğer örnek behere boşaltılır. Beherdeki toprağın üzerine 10 ml sodyumhegzametafosfat çözeltisi ve yaklaşık 150 ml saf su ilave edilir ve ucu lastikli cam çubukla karıştırılır. Bir gece bekletilir. Toprak süspansiyonu beherden elektrikli karıştırıcının dispersiyon kabına bir piset yardımıyla saf su kullanılarak yıkanır ve kabın yarısından fazlasının dolmamasına dikkat edilir. Dispersiyon kabı karıştırma aletine yerleştirilir ve kumlar için 5, tınlara (siltler) için 10 ve killer için 15 dakika karıştırılır. Sonra süspansiyon dispersiyon kabından sedimantasyon silindrine (mezür) aktarılır ve dispersiyon kabı silindir içerisine saf su ile yıkanır. Sedimantasyon silindiri litre çizgisine kadar saf su ile doldurulur. Karıştırma çubuğu süspansiyona sokulur ve 20 defa aşağı ve yukarı hareket ettirilerek süspansiyonun tam karışması sağlanır. Karıştırma tamamlandıktan sonra, karıştırma çubuğu hemen süspansiyon dışına alınır ve saat tespit edilir. Karıştırmanın bitiminden 20 saniye sonra, hidrometre süspansiyon içerisine yavaş ve dikkatlice daldırılır. Tam 40'inci saniyede hidrometre okuması yapılır. Bu birinci hidrometre okuması, süspansiyon içerisindeki "silt+kil" ağırlığını verir. Hidrometre süspansiyon dışına alınır, saf su ile yıkanır ve bir kurulama kağıdı ile kurulur ve süspansiyonun sıcaklığı tespit edilir.

Süspansiyon, karıştırma çubuğu ile 20 defa aşağı yukarı hareket ettirilerek tekrar karıştırılır ve saat tespit edilir. 2 saat bekletilir ve bu sürenin bitimine 20 saniye kala, hidrometre süspansiyona yavaş ve dikkatlice daldırılır ve ikinci hidrometre okuması yapılır. İkinci okumadan hemen sonra süspansiyonun sıcaklığı ölçülür. İkinci hidrometre okuması süspansiyondaki “kil” ağırlığını verir. Her iki hidrometre okuması için, 20 °C'nin üzerindeki her 1 °C için 0,36 birim ilave ederek veya altındaki her 1 °C için ise 0,36 birim çıkarmak suretiyle sıcaklık düzeltmesi yapılır. Gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonra formüller kullanılarak toprağın kum, silt ve kil oranları belirlenir. Elde edilen bulgular dikkate alınarak toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

3.2.1.4. Toprak tepkimesi (pH) Analizi

Toprak örnekleri 1:1 toprak-su oranında ve suya doygun toprakta elektrotlarla sıvı arasında meydana gelen potansiyel farkın ölçülmesi prensibine göre, pH metre ile saptanmıştır [Kacar, 1995].

3.2.1.5. Elektriksel iletkenlik (EC) analizi

Elektriksel iletkenlik için 1:2 toprak/su oranında (kütle/hacim) kullanılarak iletkenlik belirlenmiştir. [Richards, 1954]. Toprağın doygun ekstraktındaki iletkenliğin, iletkenlik ölçer (kondüktivimetre) aletiyle ölçülmesiyle bulunmuştur.

Kondüktivimetre cihazı, elektrotlar vasıtasıyla içerisine daldırılan sıvının içerdiği anyon ve katyonların elektriği iletme kabiliyetlerinden faydalanılarak iletkenlik derecesinin ölçülmesi prensibine göre çalışır.

3.2.1.6. Organik madde tayini (Walkley Black Yöntemi)

Kacar [1995] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilmiş, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Walkey-Black yöntemiyle organik madde tayininde; toprağı potasyum dikromat ve sülfürik asit ile tepkimeye sokarak toprak içerisindeki organik karbonun potasyum dikromat ile oksitlenmesi (yükseltgenmesi) sağlanmaktadır.

Oksitlenme için kullanılan miktardan arta kalan potasyum dikromatı standart demir sülfat ile titre etmek suretiyle toprakta bulunan karbonu saptayarak organik madde miktarının bulunması yöntemin prensibini oluşturur. Bu amaçla, 2 mm lik elekten geçirilen 1 g toprak örneği tartılarak 500 ml'lik erlenmayere konulur. Bunun üzerine 10 ml, 1 N potasyum dikromat çözeltisi eklenir. Buna 20 ml sülfürik asit eklenip 1 dakika elle dikkatlice çalkalanır. 30 saniye bekledikten sonra erlenmayere 200 ml deiyonize su ilave edilir. Bunun üzerine 10 ml fosforik asit; 0,2 g amonyum florit ve 10 damla difenilamin indikatörü eklenir ve 0,5 N demir amonyum sülfat çözeltisi ile titrasyon yapılır. Titrasyon, çözelti rengi mat yeşilden bulanık maviye dönüncüye kadar yapılır. Bu dönüşümden sonraki harcanan çözelti miktarı not edilir. Analiz sonuçlarından gerekli hesaplamalar yapılarak toprağın organik madde içeriği hesaplanır.

Organik karbon, toplam organik maddenin % 58 ini oluşturur. Organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır [Kacar, 1995].

3.2.1.7. Titrimetrik kireç tayini

Toprak örneklerinin kireç içerikleri Bernard kalsimetresi ile volumetrik yöntemle [Gedikoğlu, 1990] tarafından belirtilen yöntemle göre belirlenmiştir. Ölçüm tekniği toprağın seyreltik hidroklorik asitle reaksiyona tabi tutulması ile karbonatlardan çıkan CO₂ gazının kapalı bir boruda tutularak hacminin ölçülmesi ve bu hacimden yararlanılarak toprağın kireç içeriğinin hesaplanması prensibine dayanır. Analiz edilecek toprakların iyi öğütülüp karıştırılması, kirecin toprakta homojen dağılımını sağlar ve tayinde hatayı engeller.

2 mm'lik elekten geçen toprak örneğinden kireç içeriğine göre 0,5 veya 1 g toprak tartılarak kalsimetre şişelerine konur. Önceden hazırlanmış HCl çözeltisi bir piset yardımıyla kalsimetre tüplerine taşmayacak şekilde konur. Bu tüpler bir pens yardımıyla kalsimetre şişelerinin içine oturtulur. Kalsimetre şişelerinin kapağı kapatılıp, kalsimetredeki boruların sıfır ayarı yapılmadan, kalsimetre tüpündeki HCl çözeltisi ile kalsimetre şişesinin içindeki toprağın teması geçmemesine dikkat edilir.

Vana kapatılarak dereceli borunun açık hava ile teması kesilir. Bu durumda dereceli borudan sıvının seviyesi (hacim) not edilir. Kalsimetre şişesi yavaş yavaş yana yatırılarak asit ile toprağın temas etmesi sağlanır. Aynı anda su dolu ağırlık aşağıya çekilerek borulardaki su düzeyi düşürülür ve havaya açık ağızlı borudan suyun taşması önlenir. Kalsimetre tüpündeki asit tamamen dökülerek toprak ile asitin, iyice teması sağlanır. Hiç kabarcık çıkmayana kadar kalsimetre şişesi hafifçe çalkalanır. Daha sonra dereceli borudan son sıvı seviyesi (hacim) okuması yapılır ve not edilir. Aynı anda odanın sıcaklığı ve basıncı okunarak not edilir. Gerekli formüller kullanılarak % kireç miktarı hesaplanır.

3.2.1.8. Toprağın tamponlama kapasitesinin belirlenmesi

Farklı miktarda asit ya da bazı nötralize etmek için toprak tamponlama kapasitesi pH değişimi olarak test edilmiştir. Çalışmada, toprağın tamponlama kapasitesi Chatain'e göre belirlenmiştir [Chatain, 2004]. 1:10 katı:sıvı oranında 2 M HNO₃ ve 1 M NaOH ilavesiyle yapılan analiz sonucunda eklenen asit ya da baza göre pH değişim grafiği çizilmiştir.

3.2.1.9. Toplam metal analizi

Toplam metal analizleri, EPA 3050 metoduna göre yapılmış ve metallerin derişimleri Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ve HP Agilent model ICP-MS cihazı ile belirlenmiştir. Toprakların içeriğinde bulunan toplam ağır metal derişimlerini belirlemek için 1 g toprak örneği alınır ve ısıya dayanaklı bir behere konur. Üzerine 1:1 oranda 10 ml HNO₃ çözeltisi eklenir ve 15 dakika boyunca ısıtıcı tablada 95 °C'de ısıtılır. Toprak:çözelti karışımı soğuduktan sonra bu kez 5 ml konsantre HNO₃ çözeltisiyle 2 kez 30 dakika süresince ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Kahverengi buhar çıkmayana kadar işleme devam edilir, kahverengi duman çıkmazsa HNO₃ çözeltisi eklenmez ve beher içerisinde yaklaşık 5 ml çözelti kalana kadar 2 saat boyunca örnek ısıtılır. Ardından, organil maddelere bağlı metal iyonları parçalamak için beher içerisinde birinci seferde 3 ml % 30'luk H₂O₂ eklenir ve 15 dakika ısıtılır.

Çözelti soğuduktan sonra bu kez 10 ml % 30'luk H₂O₂ çözeltisi 2 saat boyunca ısıtma işlemi gerçekleştirilir. Son olarak çözelti soğuduktan sonra bu kez 10 ml konsantre HCl çözeltisi ile 1 saat süresince ısıtma işlemi yapılır ve çözelti soğuduktan sonra filtre edilip seyreltme işlemi yapılarak AAS'ta metral analizi gerçekleştirilir. Asitle parçalama yöntemi sırasında buharla kayıp olmaması için beherin üzeri saat camı ile kapatılmalıdır. Yöntemin doğruluğu, laboratuvarımızda mevcut olan standart sertifikalı bir toprak numunesi (CRM 7003) ile test edilmiştir [USEPA, 1984].

3.2.1.10. Toprağın XRF (X-Işınları X-Işını Floresans Spektrometresi) analizi

Toprağın SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve diğer kimyasal bileşenleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında X-Işınları Floresans cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.1.11. Toprağın mineral içeriğinin belirlenmesi (XRD)

Toprağın mineralojik bileşimini ortaya koymak amacıyla toprakta XRD analizi yapılmıştır. Toprak örneği 48 saat süreyle etüvde kurutulduktan sonra öğütülmüş ve XRD difraktogramları İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında bulunan X-Işınları Difraktometresi (XRD) kullanılarak çekilmiştir.

3.2.1.12. Toprak örneğinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Yıkama öncesi ve sonrası toprağın yüzeyinde gerçekleşen değişimler Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'ndeki (MEİTAM) SEM'de belirlenmiştir.

3.2.1.13. Toprak örneğinin katyon değişirme kapasitesinin (KDK) belirlenmesi

Kacar [1995]'a göre sodyum asetat metoduna göre belirlenmiştir. Toprak örneklerinin katyon değişim kapasitelerinin belirlenmesi için sodyum asetat ile sodyuma doyurma yöntemi kullanılmıştır. İnce taneli topraktan 4 g kaba taneli topraktan 6 g hassas terazi ile tartılarak 50 ml'lik santrifüj tüpüne konulmuştur.

Bunun üzerine 33 ml 1 N sodyum asetat trihidrat çözeltisi eklenerek 5 dakika çalkalayıcıda çalkalanır. Tüp santrifüje alınarak 3000 rpm'de sıvı tam berraklaşmaya kadar santrifüjlenir. Sıvı tam berraklaştıktan sonra pipet yardımıyla tüpten alınarak boşaltılır. Bu işlem toplam 4 kere yapılır. Dördüncünün sonunda tüpe 33 ml % 95'lik etanol konular ve çalkayıcıda 5 dakika çalkalandıktan sonra sıvı berraklaşmaya kadar santrifüjlenir. Sıvı tam berraklaştıktan sonra bir pipet yardımıyla boşaltılır. Bu etanol ile yıkama işlemi toplam 3 defa yapılır. Üçüncü ve son aşamadaki atık etanolün elektriksel iletkenliği 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'den daha küçük olmalıdır. Tüpe 33 ml 1 N sodyum asetat çözeltisi konularak çalkalayıcıda 5 dakika çalkalandıktan sonra sıvı berraklaşmaya kadar santrifüjlenir. Sıvı berraklaştıktan sonra, pipet yardımıyla dikkatlice 100 ml lik tüpe ya da balon jöjeye alınır. Bu işlem 3 defa tekrarlanarak tüpte ya da balon jöjede 99 ml sıvı elde edilmiş olur. Bu sıvı 100 ml'ye tamamlanarak, bu sıvıdaki Na^+ derişimi analiz edilir. Na derişimleri ICP-MS ile saptanmıştır. Analiz sonuçlarından gerekli hesaplamalar yapılarak örneğin meq/100 g toprak cinsinden katyon değişim kapasitesi belirlenir.

3.2.1.14. Toprak örneğinin ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi ile spesiasyonun belirlenmesi

İnceleme alanından alınan toprak örneklerinden 1,0'er g tartılarak, 4 aşamalı BCR ardışıklı süzdürme yöntemiyle sıvı faza alınmıştır. Bu yöntemdeki her bir aşamada çözülen fraksiyon, çözücü, süre ve sıcaklık aşağıdaki Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalkalayıcı ve ultrasonik banyo yardımı ile dört aşamalı ardışıklı süzdürme yönteminin her bir aşamasında çözölen fraksiyon, çözücü, süre ve sıcaklık değerleri

Aşama	Kimyasal Fraksiyon	Çözücü	Süre ve Sıcaklık
1	Suya geçen/değişebilir fraksiyon	40 mL, 0,11 mol/L CH ₃ COOH (pH 2,85)	25 °C 16 h
2	Fe ve Mn oksitlere bağlanan fraksiyon	40 mL, 0,1 mol/L NH ₂ OH·HCl (pH 2)	25 °C 16 h
3	Organik madde ve sülfütlere bağlanan fraksiyon	10 mL, 8,8 mol/L H ₂ O ₂ ve 50 mL 1 mol/L CH ₃ COONH ₄ (pH 2)	85 °C 2 h
4	Artık fraksiyon (silikat fraksiyonu)	25 mL kral suyu	60 °C

Değişebilir fraksiyon: 50 mL'lik polipropilen tüpe 1 g toprak örneği konmuş ve 40 ml 0,11 mol/l asetik asit ilave edilerek 16 saat süreyle 22 ± 3 °C' de 400 rpm'de çalkalanmıştır. Çözeltiyi katı fazdan ayırmak için 20 dakika süreyle 3800 rpm'de santrifüj edilmiştir. Sıvı çözelti başka bir kaba aktarılmış ve tüpte kalan katı üzerine 20 ml deiyonize su ilave edilerek 15 dakika daha santrifüj edilerek sıvı çözelti alınmıştır.

Fe-Mn oksite bağlı fraksiyon: Tüpteki katının üzerine 40 ml 0,1 mol/l hidroksilamonyum klorür (pH 2'ye 2 mol/l nitrik asitle ayarlanmış) ilave edilerek 16 saat süreyle 22 ± 3 °C' de 400 rpm'de çalkalanmıştır. Çözeltiyi katı fazdan ayırmak için 20 dakika süreyle 3800 rpm'de santrifüj edilmiştir.

Sıvı çözelti başka bir kaba aktarılmış ve tüpte kalan katı üzerine 20 ml deiyonize su ilave edilerek 15 dakika daha santrifüj edilerek sıvı çözelti alınmıştır.

Organik madde ve sülfütlere bağlı fraksiyon: Tüpteki katının üzerine 10 ml of 8,8 mol/l hidrojen peroksit dikkatlice yavaş yavaş ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında 1 saat elle çalkalanmış ve su banyosunda 1 saat 85 °C’de tutulmuştur. 10 ml hidrojen peroksit ilave edilerek işlem tekrarlanmıştır. Çözelti soğuduğunda 50 ml, 1,0 mol/l amonyum asetat çözeltisi (pH 2’ye 2 mol/l nitrik asitle ayarlanmış) ilave edilmiştir. Çözelti yukarda belirlendiği şekilde çalkalanmış ve santrifüj edilmiştir.

Artık (kalan) fraksiyon: Tüpteki katının üzerine kral suyu ilave edilerek topraktaki çözünmez metaller çözdürülmüştür. Bu aşama için önce 6 ml deiyonize su sonra sırayla 15 ve 10 ml kral suyu ilave edilmiştir. Su banyosunda kral suyu buharlaştırılmış ve toprak kurumaya yakın hale getirilmiştir. 1 mol/l HNO₃ ilave edilerek filtre edilmiştir [BCR, 2002].

BCR yönteminin doğruluğu, laboratuvarımızda mevcut olan standart sertifikalı toprak numunesi (BCR 483) ile test edilmiştir.

3.2.1.15. Yıkanabilirlik (TCLP) testi

Toprağın başlangıç ve yıkama sonrası metal içeriğinin yıkanabilirliği ile ilgili toksisite TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) testi EPA 13311’e göre belirlenmiştir [USEPA, 1995].

3.2.1.16. Alınabilir Fosfor (mg/kg)

Olsen vd., [1982] tarafından geliştirilen metoda göre (0,5 M sodyum bikarbonat (pH 8,5) ile 1:20 toprak çözelti karışımıyla ekstrakt edilerek) tayin edilmiştir.

3.2.1.17 Alınabilir Potasyum (mg/kg)

Richards [1954] tarafından bildirildiği gibi ekstrakt çözeltisi olarak 1 N NH₄OAc (pH 7,0) kullanılmış ve çözeltiliye geçen potasyum alev fotometresi ile okunmuştur.

3.2.1.18. Spesifik yüzey alanın (BET yöntemi) belirlenmesi

Toprağın yüzey alanı İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü laboratuvarında BET yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.2.1.19. Yıkama çözeltilerinde indirgenme potansiyelinin belirlenmesi

0,05 M Na₂EDTA ile yapılan toprak yıkama işleminden sonra filtre edilen yıkama çözeltilerinde dönüşümlü voltamogram yöntemiyle potansiyostatta iki farklı elektrotta (Pb ve Sn elektrot) Pb ve Cd'nin indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

Tüm analizler sırasında ultra saf su kullanılmıştır. Kullanılan bu ultra saf su 18 MΩ cm'lik ultra saf su (Millipore Simp. 185) cihazı ile Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Laboratuvarında hazırlanmıştır.

3.2.2. Toprak Örneğinde EDTA ile Gerçekleştirilen Kesikli Desorpsiyon Testleri

3.2.2.1. Farklı katı-sıvı oranının topraktaki Pb(II) ve Cd(II) giderimine etkisinin belirlenmesi

Başlangıçta, optimum toprak:çözelti oranını (1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 ve 1:50 kütle/hacim oranı) ve 0,05M Na₂EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O) çözeltisinin Pb ve Cd giderimine etkisini tespit etmek amacıyla oda sıcaklığında (~25°C) 24 saat süre ile 175 rpm'de yıkama yapılmıştır. Çalkalanan örnekler Whatman No:42 filtre kağıdıyla filtre edilmiş ve filtre edilen berrak yıkama çözeltisinin pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiştir. Daha sonra çözeltiler Pb ve Cd analizi için 1:1'lik HNO₃ ile pH 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Yıkama deneyleri Pb ve Cd'nin suda çözünürlüğünü ortaya koymak amacıyla saf su ile de yapılmıştır.

3.2.2.2. Yıkama süresinin topraktaki metal giderimine etkisinin belirlenmesi

Zamanın Pb ve Cd giderimine etkisini ve optimum giderim süresini belirlemek amacıyla 0,05 M Na₂EDTA ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 175 rpm'de 36 saat boyunca (0, 0,25, 0,50, 1, 2, 4, 8, 12, 16, 24 ve 36 saat) 1:20 katı sıvı oranında yıkama yapılmıştır. Yıkama süresince belli zamanlarda çözeltiden örnek alınmış, alınan örnekler filtre edilmiş ve analize hazır hale getirilmiştir.

3.2.2.3. Çözelti pH'ının topraktaki metal giderimine etkisinin belirlenmesi

Çözelti pH'ının topraktaki Pb ve Cd'nin yıkanmasına etkisi kesikli deneylerle araştırılmıştır. Böylece giderimim en fazla gerçekleştirildiği pH değeri tespit edilmiş olup ayrıca metallerin topraktan giderimine pH'nın etkisi araştırılmıştır.

3.2.2.4. Hücre potansiyelinin çözeltideki metallerin elektrokimyasal olarak giderimine etkisinin belirlenmesi

Elektroliz işlemi laboratuvarında sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Elektroliz işlemi için karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve çalışma elektrotu olarak da granül Pb elektrot kullanılmıştır. Elektroliz deneyleri, yıkama deneylerinde tespit edilen Pb uzaklaştırma etkinliğinin maksimum olduğu 1:20 toprak çözelti oranı esas alınarak yapılmıştır. Yıkama çözeltilerinin miktarı az olduğundan aynı toprak:çözelti oranında (1:20) olmak üzere 750 ml'lik plastik şişelerde fırın kurusu olarak 25 g toprak örneği, 500 mL 0,05 M Na₂EDTA ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 175 rpm'de 24 saat çalkalanmıştır.

Çalkalanan örnekler Whatman No 42 filtre kağıdında filtre edilmiştir. Filtre edilen berrak sıvının pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiş ve çözelti elektroliz çözeltisi olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal indirgenme işlemleri 6 saat süre ile hücre potansiyelleri 6 V, 8 V ve 10 V olmak üzere üç farklı potansiyelde Pb granül elektrotta gerçekleştirilmiştir. Elektroliz öncesi ve sonrasında alınan çözeltilerde Pb ve Cd derişimi belirlenmiştir.

Zamana bağlı Pb ve Cd giderimini ortaya koymak amacıyla belli zaman aralıklarında (0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300 ve 360 dakika.) hücreden 1 ml elektrolit çözeltisi alınarak yukarıda belirtildiği şekilde Pb ve Cd analizi yapılmıştır. Elektrolit çözeltilerinin Pb ve Cd iyon derişimleri Perkin Elmer AAnalyst 700 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde belirlenmiştir.

3.2.3. Kolon Testleri

3.2.3.1. Küçük ölçekli kolon testi

Yukarıda belirtilen tüm testler gerçekleştirildikten sonra küçük ölçekli kolon testlerine başlanmıştır. Bunun için, 50 g toprak örneği ile doldurulan cam kolona HPLC pompası yardımıyla 0,3 ml/dak akış hızında alttan yukarı doğru 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi verilmiştir. Kolondan çözelti geçirme işlemi 48 saat sürmüştür.

50 g toprak örneği ve 0,3 ml/dak akış hızındaki kolon deneyinin süresi 1 haftaya çıkarılmış ve kolondan çıkan örnekler otomatik örnek toplayıcı vasıtasıyla 1 hafta boyunca 40 dakika aralıklarla toplanmıştır. Bu testler farklı akış hızları ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2. Büyük ölçekli kolon testi

Gerçekleştirilen bu kolon testinde toprak kütlesi arttırılmış ve kolon testlerine 125 g toprak örneğiyle devam edilmiştir. Yapılan testte akış hızı 0,3 ml/dak olarak belirlenmiş ve 1 hafta boyunca kolondaki toprak örneğinden 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi geçirilmiştir.

Fraksiyon toplayıcısı yardımıyla toplanan örneklerin ilk olarak pH ve EC değerleri belirlenmiştir. Daha sonra örnekler pH'sı 2 olacak şekilde HNO₃ ile asitlendirilmiş ve AAS'ta okunacak şekilde analize hazır hale getirilmiştir. Böylece elektrokimyasal arıtım öncesinde yıkama süresi ve yıkama verimi belirlenmiştir.

3.2.3.3. Kombine edilmiş sürekli akışlı arıtım düzeneğinde gerçekleştirilen testler

Kesikli olarak ayrı ayrı gerçekleştirilen toprak yıkama deneyleri ve elektrokimyasal testler bu aşamada birleştirilmiştir. Farklı kombinasyonlarda gerçekleştirilen kolon denemelerine bu kez elektrokimyasal arıtım deneyleri de eklenmiş böylece iki farklı toprak arıtım teknolojisi kombine edilerek Pb ve Cd'nin sürekli sistemde giderim çalışmalarına devam edilmiştir. Bunun için kolon ve pompadan oluşan sisteme; elektrokimyasal indirgemenin gerçekleştirileceği cam hücre ve elektrotlar ayrıca giriş ve çıkışta akış hızının birbirine eşit olması için cam hücreye otomatik örnek toplayıcısı arasına bir HPLC pompası daha yerleştirilmiştir. Cam hücreye elektrotlar monte edildikten sonra gerekli bağlantılar yapılarak güç kaynağından hücreye sabit potansiyel (10 V) uygulanmıştır. Şekil 3.5'te her iki arıtım teknolojisinin birleştirilmesiyle oluşturulan deney düzeneği gösterilmiştir.

Kombine edilmiş sürekli akışlı arıtım sisteminde kolona ilk olarak 50 g toprak örneği doldurulmuş ve deneyler farklı akış hızlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.4. Bromür Testi

Sodyum bromür (NaBr) ile hazırlanan 8,5 mg/L Br çözeltisi, kolonun çıkış noktasında tüplere alınarak Br⁻ derişimleri iyon kromatografisinde analiz edilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. ARAŞTIRMADA KULLANILAN TOPRAK ÖRNEĞİNİN SEÇİMİ VE BELİRLENEN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Araştırmada ağır metal derişimi yüksek bir toprak örneğinden iki farklı toprak arıtım teknolojisinin kombine edilmesiyle ekosistemde toksik etki yaratan ağır metal iyonlarının giderimi hedeflenmiştir. Bu amaçla araştırmada kullanılacak toprak örneğinin doğal olarak yüksek miktarda Pb ve Cd içermesi ve bu toprak örneğinde giderim çalışmaları yapılması tercih edilmiştir. Bu amaçla, Kazanlı-Yenitaşkent arasında kalan 5 farklı noktadan ve Kayseri İncesu'da bulunan ÇİNKUR tesisinin karşısında yol kenarından olmak üzere 2 farklı bölgeden 0-25 cm derinlikten toplamda 7 ayrı toprak örneği alınarak bunların toplam metal derişimleri belirlenmiştir. Toprak örnekleri laboratuvara getirildikten ve gerekli ön işlemler yapıldıktan sonra örneklerde ilk olarak toplam EPA 3050B yöntemine göre Pb ve Cd analizleri yapılmış ve ICP-MS ile belirlenmiştir. Sınır değerler; Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar Yönetmeliği'nde belirtilen inorganik kirleticilerin yeraltı suyuna taşınması ve yeraltı suyunun içilmesi sınır değerlerine göre, ortalama ve kritik değerler ise Kabata-Pendias ve Pendias [1992]'a göre değerlendirilmiş ve toprakların ağır metallerce kirlenmiş olup olmadığına karar verilmiştir.

4.1.1. Kazanlı-Yenitaşkent Arasından ve Kayseri-İncesu'dan Alınan Toprak

Örneklerinin Toplam Metal İçeriği

Kurşun ve Cd derişimi yüksek olan bir toprak örneğini belirlemek amacıyla ilk olarak Mersin ili sınırları içerisinde bulunan Kazanlı-Yenitaşkent arasında kalan bölge seçilmiş olup örnekleme bu bölgede yol kenarlarından 5 farklı toprak örneği alınarak gerçekleştirilmiştir. Bu bölgenin seçilmesinin ve örneklemenin yol kenarından yapılmasının nedeni D-400 karayolundaki trafik yoğunluğudur. Benzer şekilde eş zamanlı olarak Kayseri İncesu'da bulunan ÇİNKUR-Çinko Kurşun Metal İşleme Tesisi'nin yakınlarından iki farklı derinlikten de (0-25 cm ve 25-50 cm) toprak örneği alınmıştır.

Gerekli ön işlemler uygulandıktan sonra toplam Pb, Ni ve Cd tayini yapılmıştır. Bulunan sonuçlar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Toprak örneklerinin Pb, Ni ve Cd derişimi, mg/kg

Toprak No	Pb (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cd (mg/kg)
1KZ	104,5	61,5	6,5
2KZ	110,5	58,4	0,4
3KZ	425,5	226	4,5
4KZ	236,9	80	3,7
5KZ	33,5	49,7	0
1KS	16381	-	34347
2KS	5194	-	7110
Min.	33,5	58,4	0,4
Max.	16381	226	34347
Normal Değer	2-750	0,01-2	2-300
Kritik Değer	100	3,0 – 8,0	400
TKKY Sınır Değeri	14	1	3

Çizelge incelendiğinde Kazanlı - Yenitaşkent arasından alınan topraklardan 3KZ nolu toprakta Pb (442,5 mg/kg), Cd (4, 5 mg/kg) ve Ni (226 mg/kg) derişiminin TKKY’de belirtilen sınır değerden yüksek olduğu, 1KZ, 3KZ ve 4KZ nolu toprakların Cd içeriğinin sınır değer olan 3 mg/kg değerinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kayseri-İncesu’dan alınan toprak örneklerinin ise Pb ve Cd derişimleri sırasıyla, 16381 mg/kg, 34347 mg/kg’dır. Bu toprak örneğinin Pb ve Cd derişiminin oldukça yüksek olmasının nedeni, toprak örneklerinin alındığı noktanın maden işletmesinin yakınında olmasıdır. Austin vd. [1993] eski bir maden işletmesindeki toprakta Pb derişiminin 30000 mg/kg’a kadar yüksek olabileceğini bildirmiştir [Kim vd., 2003].

Yapılan bu tespit üzerine araştırmada kullanılacak toprak örneğinin Kayseri İncesu'dan 0-25 cm derinlikten alınan 1KS toprağı olmasına karar verilmiştir.

4.1.2. Toprak Örneğinin Yıkama Öncesi ve Yıkama Sonrası Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kurşun ve Cd derişimi yüksek bulunan 1KS nolu toprak örneğinin, bazı başlangıç fiziksel ve kimyasal özellikleri, materyal metot bölümünde bildirilen standart metotlara göre analiz edilmiştir. Yıkama öncesinde kirli toprağı uygulanan bu analizlerin tümü, yıkama sonrasını temsilen, 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi ile 24 saat, 150 rpm'de yıkandıktan sonra tekrar kurutularak 2 mm'lik elekten geçirilen yaklaşık 2 kg toprakta da yapılmıştır.

Bazı araştırmacılar yıkama sonrası toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin oldukça fazla değıştığını bildirmişlerdir [Voegelin vd., 2003; Di Palma ve Ferrantelli, 2005; Manouchehri vd., 2006; Moutsatsou vd., 2006]. Yapılan fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları yıkama öncesi ve yıkama sonrası şeklinde nitelendirilerek elde edilen bulgular Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çalışmada kullanılan toprak örneğinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Yıkama Öncesi	Yıkama Sonrası	Kaynaklar
Nem (%)	2,7	2,0	Kacar,[1995]
Suya Doygunluk(%)	45	42	Richards, [1954]
Kum (0.06-2 mm)	48,96	48	Bouyoucus, [1992]
Silt (0,002-0,06 mm)	46,78	46	Bouyoucus, [1992]
Kil (<0,002 mm)	4,32	6	Bouyoucus, [1992]
Tekstür Sınıfı	SL	SL	Bouyoucus, [1992]
pH	7,78	7,41	Richards, [1954]
Tuz (%)	1,32	1,30	Soil Survey Staff, [1962]
Kireç (%)	11	9	Gedikoğlu, [1990]
Organik Madde	4,75	5,68	Kacar, [1995]
Organik Karbon	2,76	3,30	Kacar, [1995]
EC (ms/cm)	3,2	2,43	Kacar, [1995]
Potasyum (mg/kg)	490	130	Olsen vd., [1982]
Fosfor (mg/kg)	15,80	15,80	Richards, [1954]
Pb (mg/kg)	16381	3176	EPA 3050
Cd (mg/kg)	34347	6307	EPA 3050
KDK (meq/100)	1,75	1,6	Kacar, [1995]
BET (m ² /g)	7,05	2,41	

4.1.2.1. Toprak örneğinin tane boyu dağılımı

Tane boyu analizinde hem hidrometre hem de elek analiz metodu uygulanmıştır. Topraktaki katı kısmı meydana getiren taneler, boy ve şekil bakımından farklıdır. Topraklar tane boyu çaplarına göre kum, silt ve kil olarak isimlendirilir. Tane boyu dağılım deneylerinde amaç, bir topraktaki her tane boyutunun hangi oranda olduğunun saptanması ve sınıflandırılmasıdır.

Elek analizi genellikle 200 no'lu elek (0,074 mm) üzerinde kalan iri taneli (çakıl, kum) topraklarda tane boyutu dağılımı önceden saptanmış elek serileri ile elek analizi yapılarak tespit edilir. 200 no'lu elek altında kalan ince taneli (silt, kil) topraklarda ise tane boyu dağılımı hidrometre yöntemi kullanılarak belirlenir.

Yapılan tane boyu analizleri sonucu elde edilen bulgular hidrometre ve elek analiz metoduna göre topraktaki kum, kil ve silt yüzdesi Çizelge 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hidrometre yöntemine göre tane boyu ve yüzdesi

Tane Boyu	%
Kum (0.06-2 mm)	48,96
Silt (0,002-0,06 mm)	46,78
Kil (<0,002 mm)	4,32
Tekstür Sınıfı	SL (Kumlu Tın)

Çizelge 4.4. Elek analizi yöntemine göre tane boyu ve yüzdesi

Tane Boyu	%
Kum (0.06-2 mm)	78%
Silt (0,002-0,06 mm)	22%
Kil (<0,002 mm)	-
Tekstür Sınıfı	Kaba kum

Elek analizi sonuçlarına göre tane boyu dağılımı belirlenen toprak, kaba kum sınıfına girmektedir.

Toprak, değişik şekil ve büyüklükteki mineral daneciklerin, kayaç parçalarının ve humus partiküllerinin karışımıdır. Büyüklüğe göre birçok farklı dane büyüklüğü fraksiyonları ayırt edilebilir. Bunların topraktaki miktarı dane büyüklüğü dağılımını veya bünyeyi belirtir.

Burada bünye (tekstür) kavramı mineral kısım için kullanılmaktadır; agregatlar ve organik madde bunun dışındadır. Bünye, toprak gelişimi, verimlilik, toprakların tamponlama ve filtre etme yeteneği için en önemli özelliklerinden biridir [Özbek vd., 1993]. Bu nedenle toprağın Bouyoucus hidrometre yöntemiyle kum, silt ve kil içerikleri belirlenmiş ve tekstür üçgeninden toprağın tekstür sınıfı kumlu tın (SL) bulunmuştur.

Toprak partikül büyüklüğü dağılımı birçok toprak arıtım teknolojisi için önemli bir faktördür. Genelde kum ve ince çakıl gibi iri taneli ve gevşek materyallerin arıtımı çok kolaydır. Toprak yıkama teknolojisi silt ve kil yüzdesi fazla olan topraklarda kirleticilerin kil ve silt yüzeyine adsorbe olması nedeniyle etkili olmayabilir [Mulligan vd., 2001]. Topraktaki heterojenlik ve atık kompozisyonu birçok arıtım prosesinde üniform olmayan akışa sebebiyet verebilir bu da kirletici uzaklaştırma oranında tutarsızlık yaratır. Yüksek kil ve silt oranına sahip topraklar düşük permabiliteye sahiptir bu yüzden kirletici uzaklaştırma etkinliği de düşük olmaktadır.

Toprağın permabilitesi *in-situ* arıtmaların etkinliğinde önemli bir faktördür ve kirleticinin hareketini engellediği için arıtım prosesini sınırlandırmaktadır

4.1.2.2. Toprağın nemi, tuz derişimi ve kireç içeriği

Topraktaki mevcut su kütesinin aynı kütenin 105 °C'deki kuru kütesine oranından tespit edilen toprakların nem içeriği dikkate alınarak tüm analiz sonuçları 105 °C'de fırın kurusu toprak kütesi olarak verilmiştir. Toprağın tuz derişimi % 1,32 olarak belirlenmiş olup çok tuzlu toprak sınıfına girmektedir.

Toprak pH'sı, 7,87 olup hafif alkalın karakterdedir. Toprağın kireç içeriği % 11 bulunmuş olup kireçli sınıfına girmektedir. Yıkama sonrası tuz derişimi % 1,30 toprak pH'sı, 7,41 (nötr) , kireç içeriği % 9 (kireçli) olarak belirlenmiştir. Yıkamada kullanılan EDTA çözeltilisinin asit karakteriyle ilgili olarak pH yaklaşık 0,5 birim azalarak nötr karakter kazanmıştır [Di Palma vd., 2012; Zhang ve Lo, 2006].

Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle arıtım prosesinin seçimini sınırlandırır. Toprakta, pH veya nem içeriği gibi süreci sınırlayan özellikler bazen ayarlanabilir. Diğer bir deyişle bir arıtım teknolojisi toprak sınıfına (partikül büyüklük dağılımı) veya toprak karakteristiğine dayandırılarak seçilir.

Toprak arıtım teknolojilerinin uygulanmasında toprağın pH'sı da çok önemlidir [Nowack vd., 2006]. İnorganik kirleticilerin çözünürlüğü pH'dan etkilenmekte ve yüksek pH, toprakta bulunan inorganik kirleticilerin mobilitesini düşürmektedir. İyon değişimi ve flokülasyon prosesleri, yüksek pH'lardan olumsuz yönde etkilenmektedir

4.1.2.3. Toprak örneğinin organik madde içeriği

Toprağın yıkama öncesi organik madde miktarı % 4,75 (>% 4) olarak belirlenmiş olup toprak organik maddece zengindir. Yıkama sonrası organik madde miktarı ise % 5,68 (yüksek) olarak belirlenmiştir. Bu sonuca göre yıkama sonrası organik madde miktarı EDTA'nın varlığına bağlı olarak yaklaşık % 1 oranında artmıştır.

Organik maddelerin toprakta uygun sıcaklık ve nem koşullarında mikroorganizmalar tarafından parçalanarak humusa dönüşmesi humifikasyon olarak adlandırılır. Humik madde içeriğinin yüksek olması, kirleticilerin organik maddeye güçlü bir şekilde adsorbe olması nedeniyle, toprak buhar ekstraksiyonu ve toprak yıkama gibi arıtım teknolojilerinin verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir [Boşgelmez vd., 2001].

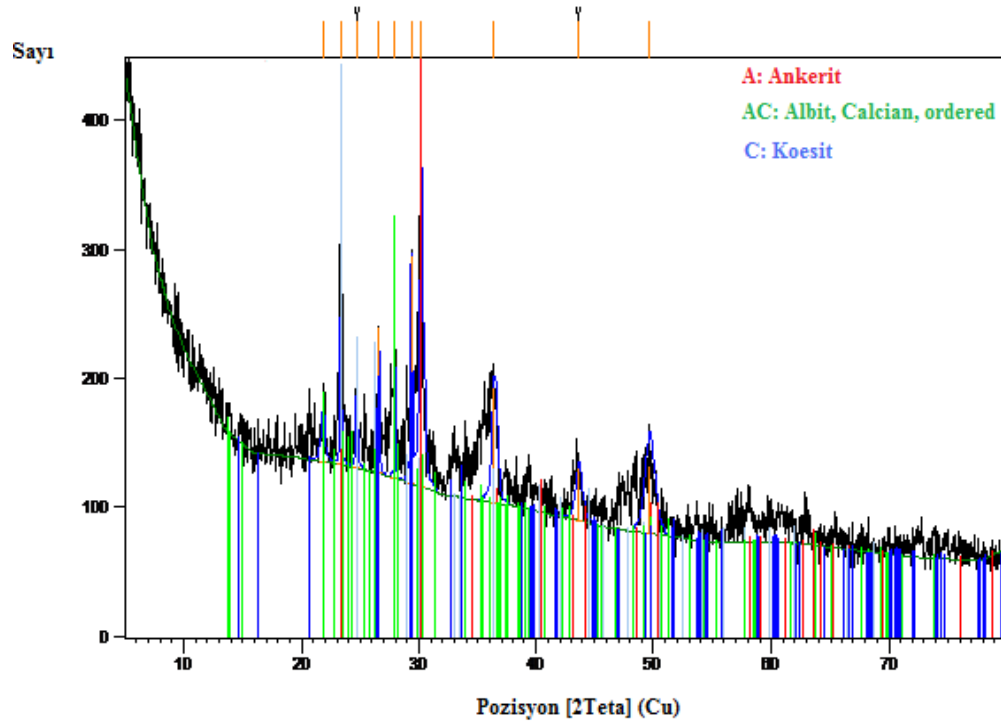
4.1.2.4. Toprak örneğinin mineral yapısı

Kayseri ÇİNKUR Çinko Kurşun Metal Sanayii A.Ş. yakınlarından alınan toprak örneğinin bazı mineral bileşimlerini saptamak amacı ile XRD analizi yapılmıştır. Toprakta ankerite, albite, celsian ve coesite olmak üzere dört tip kristal yapısı bulunduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.5'te toprakta bulunan mineraller ile bunların kimyasal formülleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. XRD sonucuna göre toprağın mineral bileşenleri

Bileşen Adı	Kimyasal Formülü
Ankerit	$\text{Ca} (\text{Mg}_{0.67} \text{Fe}_{0.33}^{+2}) (\text{CO}_3)_2$
Albit, celsian	$(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al} (\text{Si}, \text{Al})_3 \text{O}_8$
Coesit	Si O_2

İYTE (İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi) - MAM'da XRD X-Işınları Kırınım Cihazı (Phillips X'Pert Pro) ile yapılan analiz sonuçlarının XRD diyagramı Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Çinko işletmesinin karşı tarafındaki yoldan alınan toprak numunesinin, topraktan ziyade daha çok maden kaynağı ya da maden atığı niteliğinde olduğu düşünülmektedir. Yapılan tekstür analizinde toprağın kil içeriğinin düşük olması da bunun bir göstergesidir.



Şekil 4.1. Toprakta bulunan Ankerit, Celsian, Albit ve Coesit minerallerinin XRD diyagramı

Ankerit, dolomite benzer koşullarda oluşan bir mineraldir, Kimyasal formülü $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$ 'dir. Kristal sistemi hegzagonal (trigonal)'dir. Beyaz, gri, sarımsı kahverengi, yarı şeffaf renklerde bulunabilir.

Albit, sodyum ağırlıklı bir feldspat mineralidir. Kimyasal formülü $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, sınıfı tektosilikattır, kristal sistemi triklinik pinakoidal'dir. Beyaz, gri, yeşilimsi gri, mavimsi gri renklerde bulunabilir.

Celsian' da bir feldspat mineralidir. Kimyasal formülü $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (baryum alümina silikat)'dır. Metamorfik kayalarda bulunur ve önemli miktarda baryum içerir. Kristal sistemi monoklinikdir.

Coesit'in kimyasal formülü SiO_2 'dir. Molekül ağırlığı 60,08 g/mol'dür. Renksizdir. Kristal sistemi monoklinik prizmatiktir.

4.1.2.5. Toprağın XRF (X-Işınları X-Işını Floresans Spektrometresi) analiz sonuçları

XRF ile analiz yöntemi, X- ışınının analiz edilen materyale etkileşimiyle oluşan ikincil X- ışınlarının karakteristik dalga boyu ve şiddetinin ölçülmesiyle kalitatif ve kantitatif element analizinin yapıldığı tahribatsız bir analitik yöntemdir. Kalitatif ve kantitatif analiz, XRF cihazında yer alan özel bir kristalde ışınların kırınımına uğraması sonucu dalga boylarına ayrılması ve şiddetlerinin ölçülmesi ile yapılır.

İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi (İYTE-MAM)'nde XRF X-Işını Floresans Spektrometresi (METEC-Spectro IQ-II) ile yapılan analiz sonuçları gösterilmiştir. Yıkama öncesinde yapılan XRF analizi sonunda ZnO, Cd ve PbO oranı % olarak sırayla 8,96; 4,52; 2,78 bulunmuştur (Çizelge 4.6). Kurşun, Cd ve Zn oranının yüksek bulunması toprak numunesinin topraktan ziyade maden kaynağı ya da maden atığı niteliğinde olduğunun göstergesidir. Bunun yanı sıra XRF analizi yarı kantitatif bir analiz türü olduğu için, toprakta belirlenen metal derişimi sonuçlarıyla da karşılaştırılmış olup, elementlerin

XRF ile belirlenen % bileşimlerinin AAS’da yapılan elementel analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6. Toprak örneğinin yıkama öncesi XRF analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim	%	Kimyasal Bileşim	%
Na₂O	4,33	Fe₂O₃	5,90
MgO	2,90	ZnO	8,96
Al₂O₃	6,75	Cd	4,52
SiO₂	25,75	PbO	2,78
MnO	0,09	Diğerleri	3,72
K₂O	2,65	Kızdırma Kaybı	23
CaO	8,65	Toplam	100

Yıkama sonrası toprak örneğinde yapılan XRF analizi sonucu toprağın kimyasal bileşimi Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Her iki çizelge karşılaştırıldığında yıkama sonrası EDTA ile metal gideriminin gerçekleşmesine bağlı olarak Pb, Cd ve Zn başta olmak üzere diğer elementlerde de oransal olarak bir azalma gözlenmiştir. Bazı araştırmacılar [Reed vd., 1996; Pichtel ve Pichtel, 1997; Davis ve Hotha, 1998] yıkamanın, minerallerin çözünmesine neden olarak toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını bozduğu bildirilmiştir. Ancak SiO₂ miktarında oransal olarak artış gözlenmiştir. Ruşen vd. [2008], ÇINKUR Çinko Kurşun Metal Sanayii A.Ş.’nin atıklarında yaptıkları XRF analizinde, % olarak sırayla 12,43 Zn, 15,51 Pb ve 6,27 Fe belirlemişlerdir. Yıkama öncesi toprakta elde edilen XRF bulguları Ruşen vd. [2008]’nin bulgularıyla benzerdir.

Çizelge 4.7. Toprak örneğinin yıkama sonrası XRF analiz sonuçları

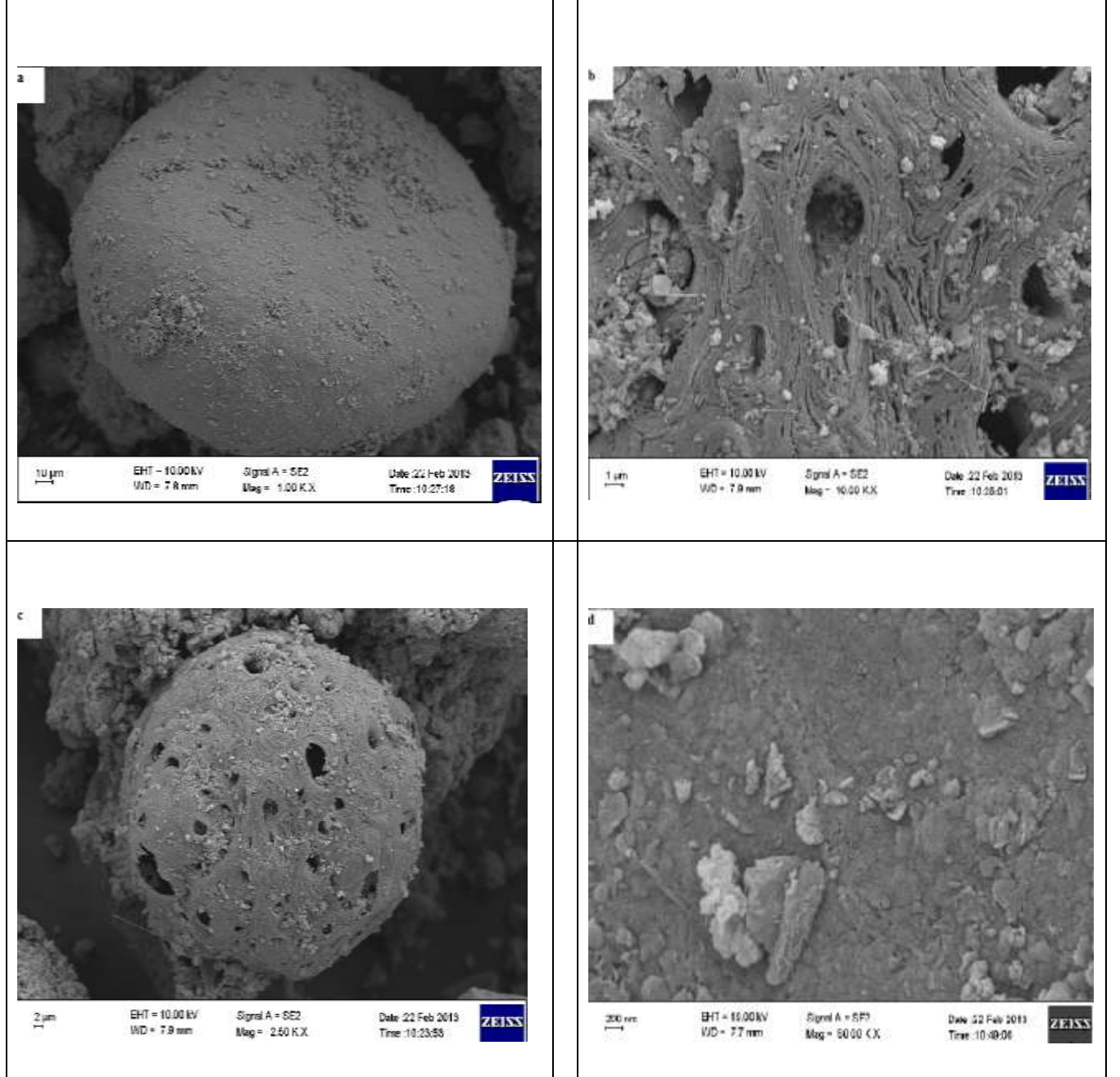
Kimyasal Bileşim	%	Kimyasal Bileşim	%
Na₂O	3,63	Fe₂O₃	6,77
MgO	3,31	ZnO	5,77
Al₂O₃	8,73	Cd	3,25
SiO₂	33,68	PbO	1,52
MnO	0,09	Diğerleri	2,87
K₂O	2,19	Kızdırma Kaybı	22,22
CaO	6,06	Toplam	100

XRF analiz yöntemleri, ağır metal analizinde Van Cott vd. [1999] tarafından çalışılmıştır. Araştırmacılar toprak örneklerinde ağır metal aranması için örnek hazırlamasında hata kaynakları açısından XRF ile Atomik absorpsiyon yöntemini karşılaştırmışlar ve derişimin fonksiyonu olarak standart hata gelişiminin her iki teknik için de yaklaşık aynı olduğunu belirtmişlerdir. Marina ve Lopez [2001], seramik hammaddelerindeki fosfor miktarlarını XRF ve ICP-MS yöntemleri ile karşılaştırmışlardır. Her iki metotla tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek açısından benzer sonuçlar bulunduğunu rapor etmişler ve XRF'in örnek hazırlamada daha az hataya yol açması nedeniyle hassaslığının daha yüksek olduğu bildirmişlerdir.

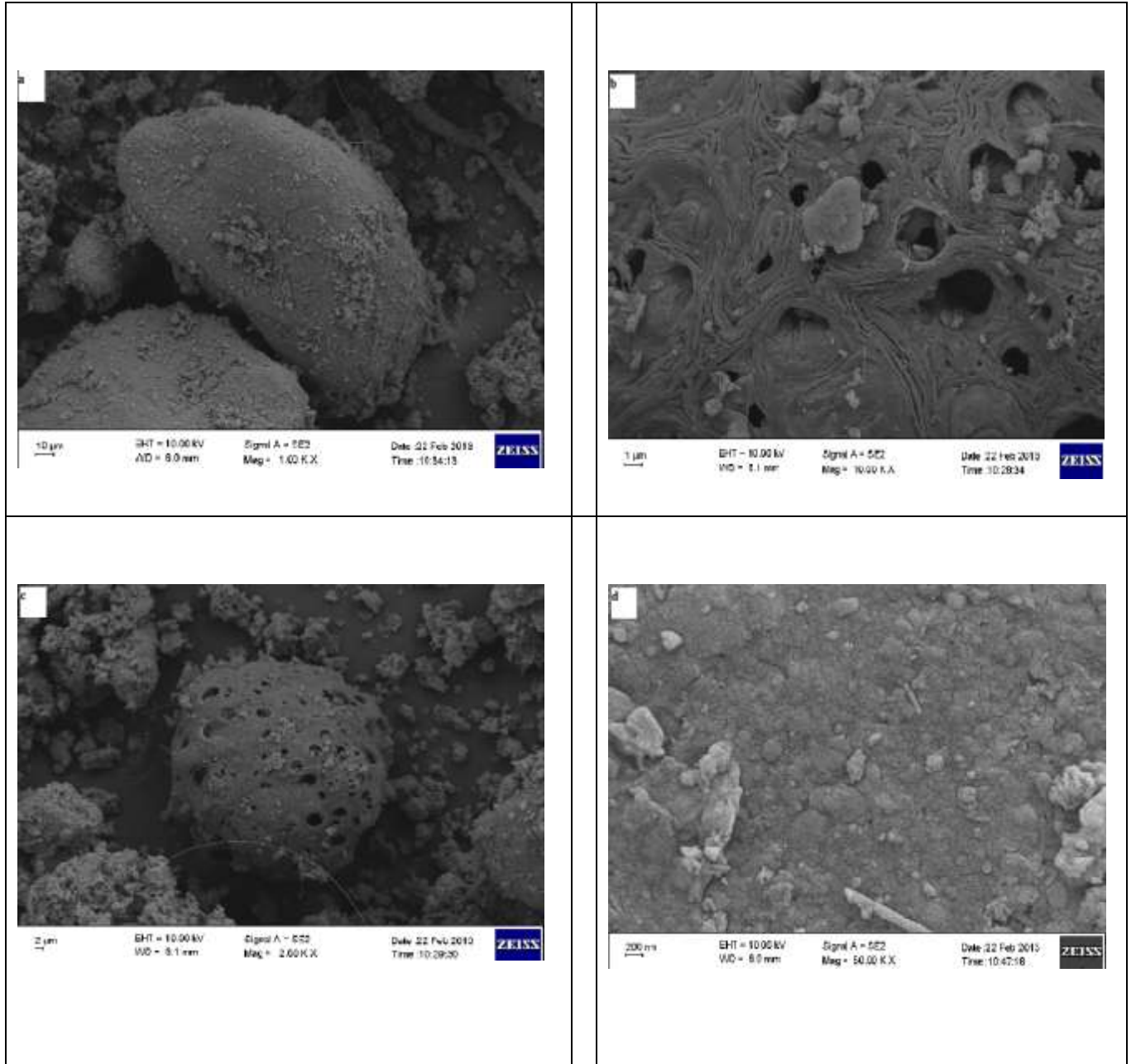
4.1.2.6. Toprak örneğinin SEM analiz sonuçları

Toprak örneğinin yıkama öncesi doğal hali ile farklı toprak kütlelerinin kullanıldığı (50 g ve 125 g) kolon denemeleri sonundaki SEM Taramalı Elektron Mikroskobu, (Phillips XL-305 FEG) görüntüleri sırayla 1000x, 2500x, 10000x, 50000x büyütülmüştür. Elde edilen SEM görüntüleri aşağıda sırayla Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Şekil 4.2’deki görüntüler incelendiğinde, toprak örneğinin heterojen ve oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca toprak örneği içerisinde organik madde miktarının varlığına işaret kurumuş bitki parçacıklarına rastlanmıştır.



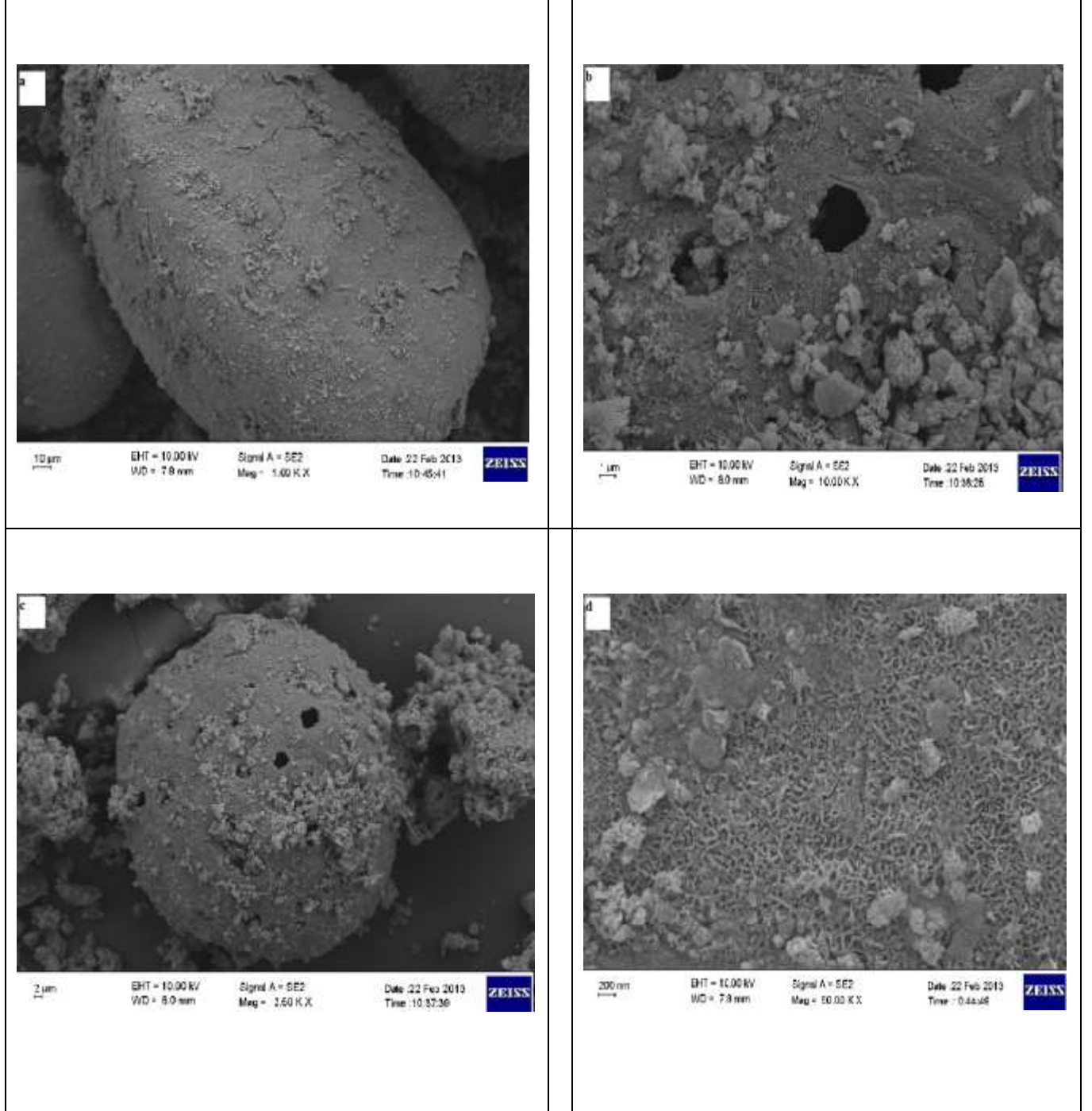
Şekil 4.2. Yıkama öncesi doğal toprak örneğinin çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 4.3. Elli g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü

50 g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında toprağın çekilen SEM görüntüleri ise Şekil 4.3'te verilmiştir. Orijinal toprak örneğiyle işlem görmüş toprak örneğinin SEM görüntüleri arasında bazı farklılıklar dikkat çekmiştir.

Toprakta Na_2EDTA geçirildikten sonra toprağın ilk haline göre yüzey özelliklerinin değiştiği, yüzeyde deformasyon meydana geldiği ve toprak üzerindeki bir zar ya da tabakanın kaybolduğu görülmüştür.

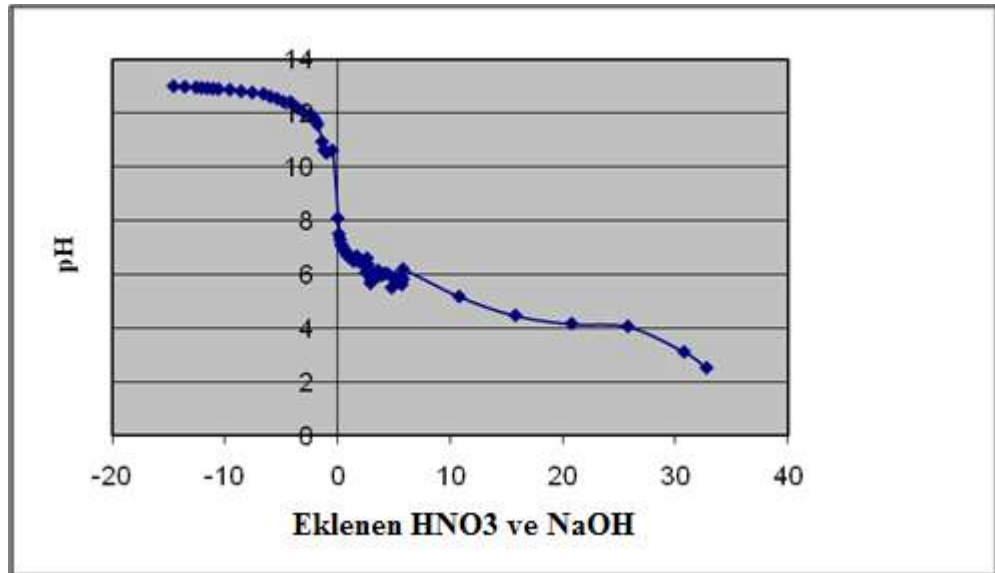


Şekil 4.4. Yüzyirmibeş g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında çeşitli oranlarda büyütülmüş SEM görüntüsü

125 g toprak örneğinin kullanıldığı kolon testi sonrasında toprağın çekilen SEM görüntüleri ise Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil incelendiğinde işlem görmüş 50 g toprak örneğiyle 125 g toprak örneğinin SEM görüntüleri arasında fark olmadığı ve toprak kütleindeki değişimin toprağın yapısını etkilemediği tespit edilmiştir. Arıtma yönteminin başarıya ulaşmasında metal ile toprak matrisi arasındaki ilişkiyi anlamak için SEM ve ardışık ekstraksiyon analizleri oldukça önemlidir [Dertmont vd., 2008].

4.1.2.7. Toprağın tamponlama kapasitesi

Genelde K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'nin meq/g olarak çözünür tuzları haline geçirilmesi için gereken H^+ derişimi veya tersi olarak belirtilir ve 20-200 me=mg H^+ /kg toprak aralığında değişir. Farklı miktarda asit ya da bazı nötralize etmek için toprak tamponlama kapasitesi pH değişimi olarak test edilmiştir. Çalışmada, toprağın tamponlama kapasitesi Chatain [2004]'e göre belirlenmiştir. 1:10 katı:sıvı oranında 2 M HNO_3 ve 1 M $NaOH$ ilavesiyle yapılan analiz sonucunda eklenen asit ya da baza göre pH değişim grafiği Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Eklenen asit ve baz miktarına göre toprağın pH değişimi

1:10 katı sıvı oranında başlangıç pH'sı 8,08 olan karışımın pH değişim eğrisinde 3 farklı bölge söz konusudur.

1. Bölge: pH değişimi gözlenmeyen bölge
2. Bölge: pH'da hızlı bir azalma gözlenen bölge
3. Bölge: pH'da yavaş bir değişim gözlenen bölge

Tamponlama kapasitesi testine göre, toprağın asit nötralize etme kapasitesinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.5). Bu toprağın asit tamponlama kapasitesi baz tamponlama kapasitesinden daha yüksektir. Çünkü asit ilave edildiğinde çok az pH değişimi olmaktadır. Olasılıkla bu olaydan toprağın CaCO_3 miktarı sorumludur. Toprak yaklaşık % 11 oranında CaCO_3 içermektedir. CaCO_3 , toprakta çözüldüğünde proton oluşması nedeniyle pH'da azalmaya yol açar. Bu çalışma Pb ve Cd'nin topraktaki davranışında pH'nın en önemli faktör olduğunu göstermektedir.

Yapılan XRD sonuçlarına göre toprak örneğinin; kuvars, dolomit ve feldispat türü minerallerden oluştuğu tespit edilmiştir. Özellikle dolomit minerallerinin toprağın tamponlama kapasitesini arttırdığı bilinmektedir. Tamponlama kapasitesi testi sonuçları bu durumu desteklemektedir. Topraklarda organik madde varlığının, toprağın kation değiştirme kapasitesini (KDK) ve tamponlama kapasitesini arttırdığı bilinmektedir [Ritchie ve Dolling, 1985].

4.1.2.8. Toprak örneğinin ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi ile spesiasyonu

Yıkama öncesi topraktaki başlangıç Pb ve Cd derişimi sırayla 16381 mg/kg ve 34347 mg/kg olarak bulunmuştur (Çizelge 4.8). Kesikli test ile optimize edilen koşullarda 0,05 M Na_2EDTA ile oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ\text{C}$) ve 175 rpm'de 24 saat boyunca 1:20 katı sıvı oranında yıkama yapılmıştır. Yıkama ile % 80 Pb giderimi, % 81 oranında da Cd giderimi sağlanmıştır (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Yıkama öncesi ve sonrasında topraklarda toplam Pb ve Cd derişimleri, mg/kg

Toprak Örneği	Toplam Derişim mg/kg		Yıkama Verimi (Metal Giderim) %	
	Pb	Cd	Pb	Cd
Yıkama Öncesi	16381±434	34347±2964	-	-
Yıkama Sonrası	3176±115	6307±6	80	81

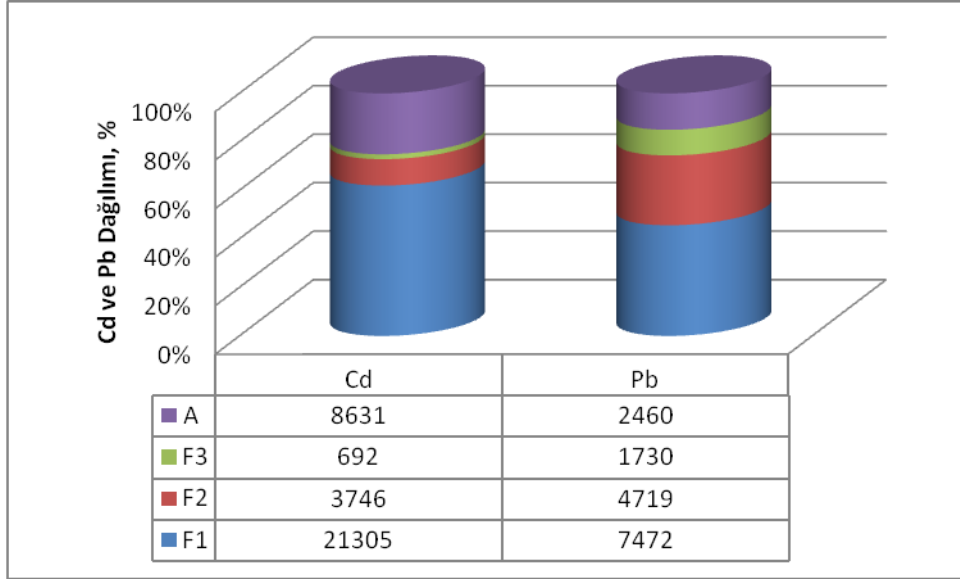
Giderim sonrası toprakta arta kalan Pb ve Cd'nin topraktaki hareketini belirlemek amacıyla 4 aşamalı BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Analizin doğruluğu, standart sertifikalı (CRM483) bir toprak örneği ile test edilmiştir. Standart toprak numunesinin sertifikalı Pb ve Cd derişimi ve bulunan Pb ve Cd derişimi Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. Standart sertifikalı toprak numunesinin sertifikalı ve laboratuvarında elde edilen Pb ve Cd derişimi ve standart sapmaları (A: Arta kalan, F1: Değişebilir, F2: Fe-Mn oksite bağlı, F3: Organik Madde ve Sülfitlere bağlı form

	Sertifikalı Değer		Bulunan Değer	
	Pb	Cd	Pb	Cd
F1	0,76±0,70	10±0,77	2±0,5	9±2
F2	379±21	24,8±2,30	363±11	26±2
F3	66,5±22	1,22±0,48	86±9	1,2±0,5
A	76,9±17	0,42±0,16	75±7	1±0,5
Toplam	523,16	35,22	533±17	38±4
Pseudo Toplam	501±47	36,4±2,80	523±23	39±4

Çizelge 4.9’da görüldüğü üzere 3 paralelli yapılan testlerde elde edilen bulgular, standart sertifikalı topraktaki değerlerle uyumludur.

Yıkama öncesi kirli toprakta yapılan çalışmada Cd’nin % 62’si ve Pb’nin % 46’sı değişebilir fraksiyondadır. Bu durum, yıkama çözeltisinin yıkama verimliliğini artırıcı bir faktördür. İndirgenebilir fraksiyon Cd için % 11 ve Pb için % 28 olarak tespit edilmiştir. Üçüncü aşamada tespit edilen organik maddeye bağlı fraksiyon ise Cd için % 2 ve Pb için % 11 şeklinde belirlenmiştir.



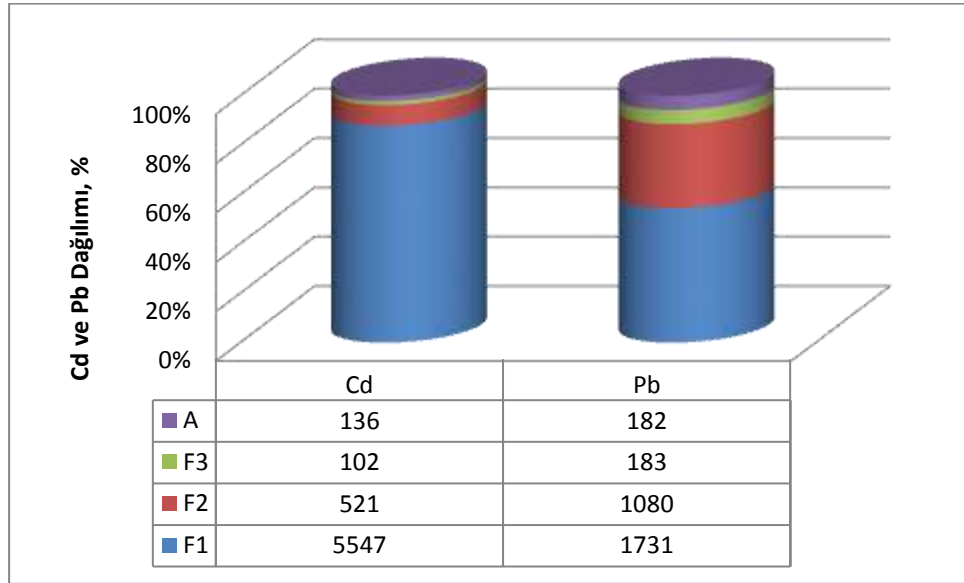
Şekil 4.6. Yıkama öncesi topraktaki Pb ve Cd'nin farklı fraksiyonlar için dağılımı, (%)

Yıkama öncesi yapılan BCR testinde yıkama sonrasına kalan toprak bünyesindeki artık fraksiyon silikat kil minerallerinin kristal yapısında bulunan ve güçlükle yıkanabilen fraksiyon olup % 25 Cd ve % 15 Pb olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.6). Elde edilen bulgular, Wuana vd., [2010]'nın bulgularına benzerdir. Wuana vd., [2010] yıkama öncesi ve sonrasında EDTA ile yıkanan topraklara uyguladıkları BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi sonrası, arta kalan metallerin (Cu, Ni, Zn, Cd ve Pb) tekrar mobil hale gelebildiğini bildirmişlerdir.

Yıkama sonrası toprakta kalan yaklaşık % 19 oranında Cd ve % 20 oranında Pb'nin sırayla değişebilir fraksiyonu % 16 ve % 10 oranında iken F2 yani indirgenebilir fraksiyonu % 2 ve % 7 olarak belirlenmiştir. Organik maddeye bağlı fraksiyon ise % 0,3 Cd ve % 1 Pb oranında olmuştur. Hem Cd hem Pb için artık fraksiyon aynı oranda olup, % 82 olarak tespit edilmiştir.

Değişebilir ve karbonat fraksiyonlarına bağlı metalin topraktaki çevresel hareketinin, Fe-Mn oksitlerine bağlı metal fraksiyon ile karşılaştırıldığında daha hızlı olduğu görülmüştür [Wassay vd., 2001].

Değişebilir fraksiyonun her iki metal içinde arıtım sonrası yüksek olması toprakta yetişen bitkiler ve yüzey/yer altı suları için tehdit oluşturmaktadır. Bitkilerin doğrudan alabileceği ya da yer altı ve yüzey suyuna ulaşabilecek olan iyon halinde çözülmüş olan bu form, içme sularında Pb ve Cd için verilen üst limitin (0,003 mg/L Cd ve 0,01 mg/L Pb) çok üzerindedir ve yıkanmış toprak, tehlikeli atık sınıfındadır.



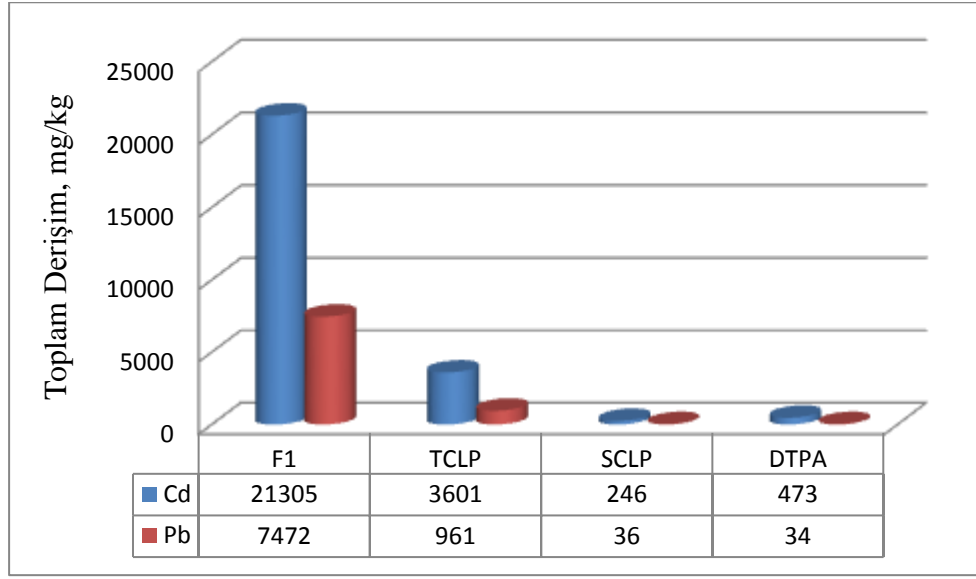
Şekil 4.7. Yıkama sonrası topraktaki Pb ve Cd'nin farklı fraksiyonlar için dağılımı, (%)

Olasılıkla değişebilir fraksiyonun bu denli yüksek olma nedeni EDTA'nın Pb ve Cd ile yaptığı kompleksleşme nedeniyledir. Toprakta EDTA, metallerin biyoyararışlılığını ve mobilitesini artırmaktadır [Wuana vd., 2010]. Bu sonuç, toksik kirleticilerin topraktan yıkanmasında yıkama veriminin yaklaşık % 100'e ulaşması için birden fazla yıkamanın önemine dikkat çekmektedir.

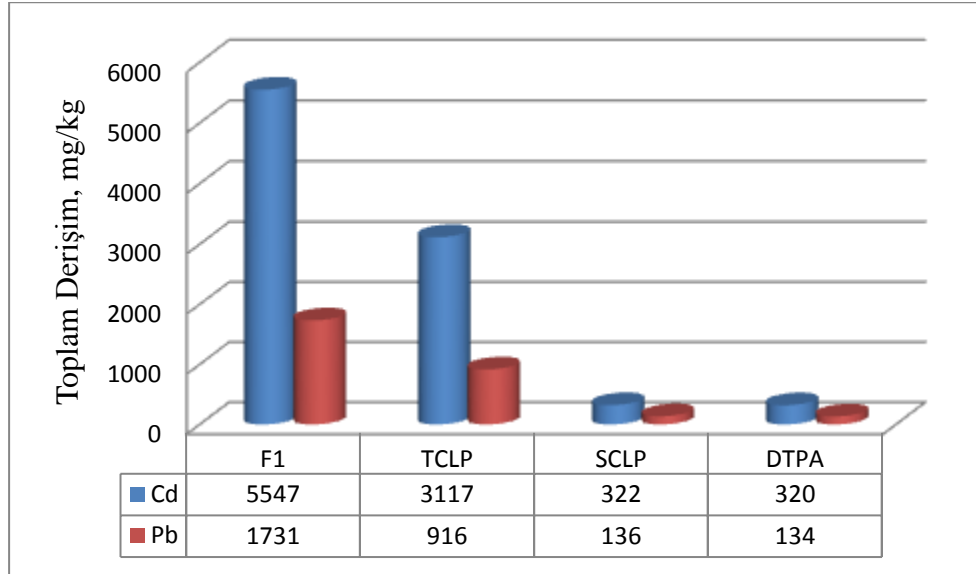
4.1.2.9. Değişebilir form (F1), yıkanabilirlik (TCLP), asit yağmuruyla yıkanabilirlik (SCLP) ve bitkiye yarayışlı metallerin alınabilirliği (DTPA) arasındaki ilişki

Arıtım sonrası topraklarda bulunan kirleticilerin farklı ortamlarda çözünürlükleri, kirlilik potansiyeli ve yıkanabilirliği test edilmelidir. Bu amaçla yıkama öncesi ve sonrası topraklarda TCLP ve SCLP testi yapılmıştır. Ayrıca bitkiye alınabilirlik açısından değerlendirmek amacıyla tek aşamalı ve yaygın kullanımı olan DTPA testi yapılmıştır. USEPA'ya göre bertarafı yapılacak atıklara en yaygın kullanılan toksisite testi Toksikite Karakteristiği Sızma Prosedürü (TCLP)'dir. Kurşun ve Cd ile kirlenmiş toprağın EDTA ile yıkanması sonrasında, toprakta arta kalan kirletici; toksik metallerin yıkanabilirliği, TCLP testi ile, asit yağmuruyla yıkanabilirliği ise SCLP ile test edilir. Arıtılan topraklarda TCLP sınır değeri Pb ve Cd için sırayla 5 ve 1 mg/kg'dır. Ayrıca toprakta arta kalan metallerin bitkiye alınabilirliği de oldukça önemlidir. Araştırma kapsamında, bitkiye Pb ve Cd'nin bitki tarafından alınabilirliği yani biyoyararışlılığını belirlemek üzere DTPA yöntemiyle analiz edilen toprak örneği, hem yıkama öncesi hem de yıkama sonrası için belirlenmiştir. Yıkama sonrası TCLP, SCLP ve DTPA ile analiz edilen toprak örneği topraktaki hareketli ve değişebilir fraksiyon ile yani F1 fraksiyonu ile karşılaştırılmıştır. Benzer durum yıkama öncesi kirli toprağa da uygulanmıştır. Yıkama öncesi doğal olarak kirlilik yüküne bağlı olarak TCLP, SCLP ve DTPA değerlerine kıyasla F1 fraksiyonu oldukça yüksek bulunmuştur.

Ancak katı:sıvı oranının yöntemlerde farklı olması sonuçları etkilemiştir. Katı:sıvı oranı, DTPA yönteminde 1:10, TCLP ve SCLP'de 1:20 ve F1 fraksiyonunda 1:40'dır. Yıkama öncesi ve sonrası topraktaki F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki Şekil 4.8 ve 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Yıkama öncesi kirli topraktaki F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki



Şekil 4.9. Yıkama sonrası kirli topraktaki F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki

Yıkama sonrası toprakta kalan 3176 mg/kg Pb ve 6307 mg/kg Cd'nin TCLP testiyle çözünen derişimi sırayla 916 ve 3117 mg/kg olarak bulunmuştur (Şekil 4.7). Bulgular Udovic vd., [2007]'in bulgularıyla uyumludur.

Udovic vd., [2007] EDTA'nın başlangıç Pb derişiminin % 58,4'ünü giderdiğini arta kalan Pb'nin yaklaşık % 87'sinin TCLP ile mobil hale geldiğini bildirmişlerdir. TCLP testinde müsaade edilen maksimum derişim değeri Pb için 5 mg/kg ve Cd için 1 mg/kg'dır [Finzgar ve Lestan, 2008]. Elde edilen bulgu bu değerlerin çok üzerindedir. Bu sonuç, EDTA kullanımının, yıkama sonrası toprakta arta kalan metal mobilitesini artırdığını göstermektedir. [Zou vd., 2009; Zhang vd., 2009]. Benzer bulgu SCLP ve DTPA için de bulunmuştur. Yıkama sonrası SCLP değeri Pb ve Cd için sırayla 136 ve 322 mg/kg, DTPA için ise 134 ve 320 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular kirlenmiş topraklarda % 100 metal gideriminin sağlanamadığı topraklarda zamanla ortam koşullarına bağlı olarak metal iyonlarının tekrar salınabileceğini, yüzey ve yeraltı sularına, bitki ya da mikroorganizmalar için toksik etki yapma potansiyeli taşıyabileceğini göstermektedir.

4.1.2.10. Potasyum ve P içeriği

Yıkama öncesi ve sonrası toprakta mevcut P içeriği (15,80 mg/kg) değişmezken K içeriği 490 mg/kg'dan 130 mg/kg'a düşmüştür. Sonuçları yıkama öncesi ve sonrasında yapılan XRF sonuçları da desteklemektedir. Bu durum iyon değişimi ile ilgilidir [Kim ve Ong, 1999]. Toprakta aynı değeriğe sahip elementlerin iyonlarından en küçük yarıçaplı olan tercih edilir olup seçim sırası $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+$ şeklindedir [Sposito, 1983].

4.2. KESİKLİ DESORPSİYON (YIKAMA) TESTLERİ

Yapılan araştırmada optimum koşulları belirlemek üzere toprak örneğinde kesikli testler yapılarak, katı:sıvı oranı, yıkama süresi, yıkama sayısı, EDTA derişimi ve ortam pH'sının Pb ve Cd giderimine etkisi belirlenmiştir.

4.2.1. Farklı Katı-Sıvı Oranının Pb(II) ve Cd(II) Giderimine Etkisi

Toprak-çözelti oranının (1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 ve 1:50 kütle/hacim oranı) 24 saat 0,05 M Na₂EDTA çözeltisiyle yıkanması sonucu Pb ve Cd giderimine etkisini belirlemek amacıyla 10 g toprağın kullanıldığı kesikli desorpsiyon testinde elde edilen bulgular Çizelge 4.8 ve 4.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10’den de görüldüğü gibi katı-sıvı oranı arttıkça çözeltiliye geçen Pb miktarı 1:20 oranına kadar artmış topraktaki Pb derişimi ise azalmıştır. Daha sonraki 1:30, 1:40 ve 1:50 toprak:çözelti oranlarında ise Pb’nin giderim veriminin azaldığı görülmüştür. Kurşunun maksimum giderimi 1:20 katı-sıvı oranında elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı katı-sıvı oranlarının topraktaki Pb derişimi ve Pb giderimi üzerine etkisi (Temas süresi: 24 saat)

Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak Kütle (g)	Toprak: Çözelti Oranı	pH _{çöz}	Ce (mg/L)	Q (mg/L)	Pb Giderimi (%)
1KS	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:05	8,95	4452	11929	27
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:10	8,92	7437	8944	45
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:20	8,82	9952	6429	61
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:30	7,23	7604	8777	46
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:40	5,27	6160	10221	38
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:50	5,13	5330	11050	33

1KS için 0,05 M Na₂EDTA ile yapılan yıkama sonunda 1:5 katı-sıvı oranında Pb giderimi, % 27, 1:10 katı-sıvı oranında % 45, 1:20 katı-sıvı oranında % 61, 1:30 katı-sıvı oranında % 46, 1:40 katı-sıvı oranında % 38 ve 1:50 katı-sıvı oranında % 53 olarak bulunmuştur. 0,05 M Na₂EDTA'nın başlangıç pH' sı 4,49 olarak ölçülmüştür. Ancak farklı katı-sıvı oranlarında yapılan 24 saatlik yıkama sonrası çözeltilerin pH'sı artmıştır.

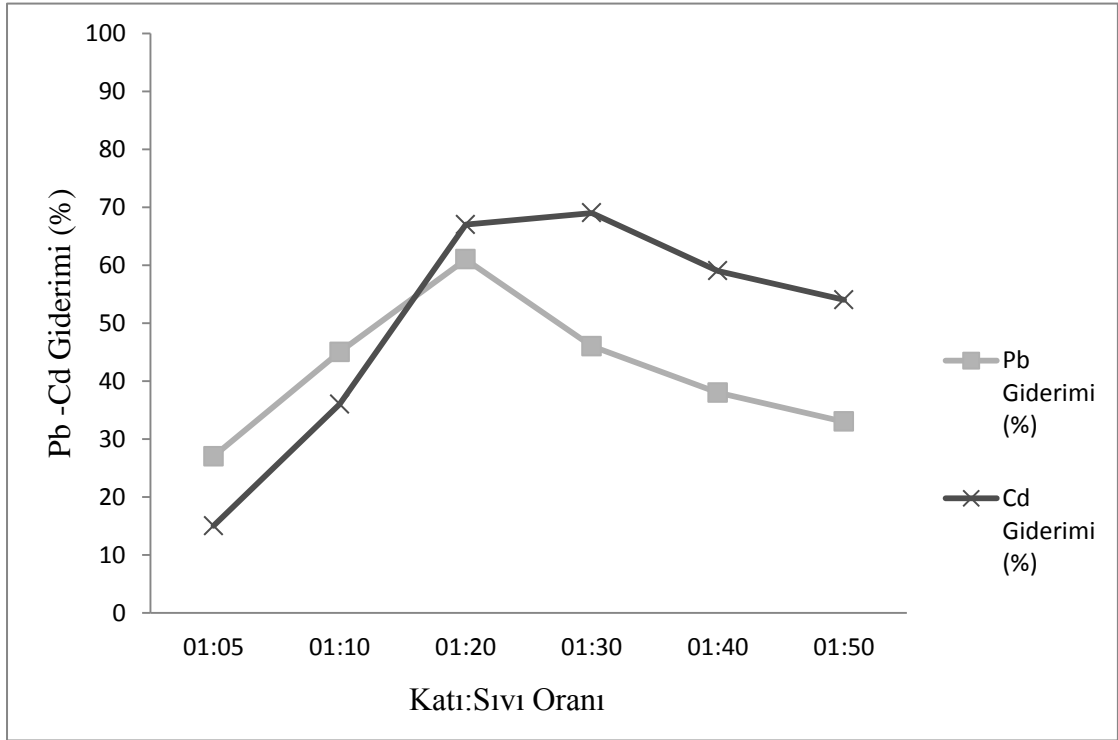
Çizelge 4.11 incelendiğinde ise Pb için yapılan deney sonuçlarında olduğu gibi katı-sıvı oranı arttıkça çözeltiye geçen Cd derişimi artmış, topraktaki Cd derişimi ise azalmıştır. Ancak Cd için küçükte olsa bir farklılık mevcuttur.

Çizelge 4.11. Farklı katı-sıvı oranlarının topraktaki Cd derişimi ve Cd giderimi üzerine etkisi (Temas süresi: 24 saat)

Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak Kütle (g)	Toprak: Çözelti Oranı	pH _{çöz}	Ce (mg/L)	Q (mg/L)	Cd Giderimi %
1KS	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:05	8,95	5290	29057	15
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:10	8,92	12240	22107	36
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:20	8,82	23160	11187	67
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:30	7,23	23680	10667	69
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:40	5,27	20208	14139	59
	0,05 M Na ₂ EDTA	10	1:50	5,18	18576	15771	54

1KS için 0,05 M Na₂EDTA ile yapılan 24 saatlik yıkama sonunda 1:5 katı-sıvı oranında Cd giderimi % 15, 1:10 katı-sıvı oranında % 36, 1:20 katı-sıvı oranında % 67, 1:30 katı-sıvı oranında % 69, 1:40 katı-sıvı oranında % 59 ve 1:50 katı-sıvı oranında % 54 olarak bulunmuştur. Bu durumda Cd için maksimum giderim etkinliği % 69 oranında 1:30 katı-sıvı oranında gerçekleşmiştir.

Yıkama deneyleri (kesikli desorpsiyon testi) sonrasında elde edilen sonuçlar grafiğe aktarıldığında (Şekil 4.10) katı-sıvı oranının artmasıyla Pb ve Cd gideriminin arttığı grafikten daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10. Katı-sıvı oranlarının Pb ve Cd giderimine etkisi (Temas süresi: 24 saat)

Şekil 4.10'dan da görüleceği gibi Pb için en fazla giderim 1:20 katı- sıvı oranında gerçekleşirken, Cd için maksimum giderim % 2'lik bir farkla 1:30 oranında olmuştur. Daha sonraki katı-sıvı oranlarında ise topraktan çözeltiliye geçen metal iyonu derişimi düşmüştür. Bulgular literatürdeki bulgular ile uyumludur [Zou, 2009; Mohanty ve Mahindrakar, 2011; Zhang ve Qiu, 2012].

Toprakta Pb ve Cd iyonlarının çözeltiye taşınmasında toprağın başlangıçtaki metal derişiminin yüksek olması, toprağın kumlu killi tın yapıda olması, toprakta bulunan Pb ve Cd'nin büyük kısmının değişebilir fraksiyonda olması olumlu yönde etki yaratırken; pH'nın, asit tamponlama kapasitesinin ve kireç içeriğinin yüksek olması olumsuz yönde etkiye neden olmuştur.

Deneysel sonuçlar toprağa EDTA ilavesinin Fe, Ca, Mg gibi major metallerin de çözünürlüğünün arttırdığını göstermiştir. Metallerin çözünmesi anyon derişimindeki artış ile ilgili olabilir. Serbest anyonların çözünmüş metaller ile çözünür iyon çifti kompleksleri oluşturabilmesi muhtemeldir [Kim vd., 2003]. Örneğin; Ca, Mg ve Mn çözeltide kolaylıkla fosfat, karbonat ve sülfat iyonlarıyla iyon çifti kompleksleri oluşturabilir [Bohn vd., 1985]. Olabilecek nedenlerden bir diğeri Ca ve Mg'nin EDTA ile ekstraksiyonunun yüksek olmasıdır. Çünkü EDTA ile çözünen Fe oksitler ve hidroksitler, bu metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu nedenle, Fe oksitler çözüldüğünde çözelti içindeki metallerin derişimleri artmaktadır [Kim vd., 2003]. Etilendiamin tetra asetik asit'in spesifik bir şelatlayıcı olmayıp toprak yapısında bulunan diğeri katyonları da çözmesi EDTA'nın topraktaki kirletici iyonlarla 1:1 kompleks yapmasını engelleyebilmektedir.

4.2.2. Deiyonize Suyun Pb ve Cd Serbestlenmesine Etkisi

Toprakta zayıf bağı Pb ve Cd fraksiyonunu (suda çözünebilir fraksiyon) belirlemek amacıyla yıkama testleri 24 saat süresince deiyonize su ile de yapılmıştır.

Deiyonize su ile Pb serbestlenmesi 1:5, 1:10 ve 1:20 katı-sıvı oranında sırasıyla % 0,004, % 0,004 ve % 0,007 olarak bulunmuştur. Kadmiyum'un deiyonize su ile serbestlenmesi ise aynı katı sıvı oranlarında sırasıyla % 0,013, % 0,024 ve % 0,032 olarak bulunmuştur.

Kim vd. [2003] tarafından su ve 0,005 M EDTA ile gerçekleştirilen çalışmada Pb ekstrakt edilemezken; 0,005 M EDTA ile Fe(III)'ün yaklaşık % 90'ına yakınının bununla birlikte Ca, Zn, Cu ve Mg'nin de ekstrakte edildiği belirtilmiştir.

Toprakta bulunan Pb ve Cd' nin 1:20 katı-sıvı oranında daha fazla desorplandığı görülmüştür. Elde edilen sonuçların tamamı Çizelge 4.12'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Deiyonize suyun Pb ve Cd serbestlenmesine etkisi

Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak Kütlesi (g)	Toprak: Çözelti Oranı	pH _{çöz}	Ce (mg/L)	Q (mg/L)	Pb Serbestlenmesi (%)
	Saf su	10	1:05	6,99	0,64	16380,36	0,004
1KS	Saf su	10	1:10	7,21	0,68	16380,32	0,004
	Saf su	10	1:20	7,35	1,12	16379,88	0,007

Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak Kütlesi (g)	Toprak: Çözelti Oranı	pH _{çöz}	Ce (mg/L)	Q (mg/L)	Cd Serbestlenmesi (%)
	Saf su	10	1:05	6,99	4,4	34342,6	0,013
1KS	Saf su	10	1:10	7,21	8,32	34338,68	0,024
	Saf su	10	1:20	7,35	10,94	34336,06	0,032

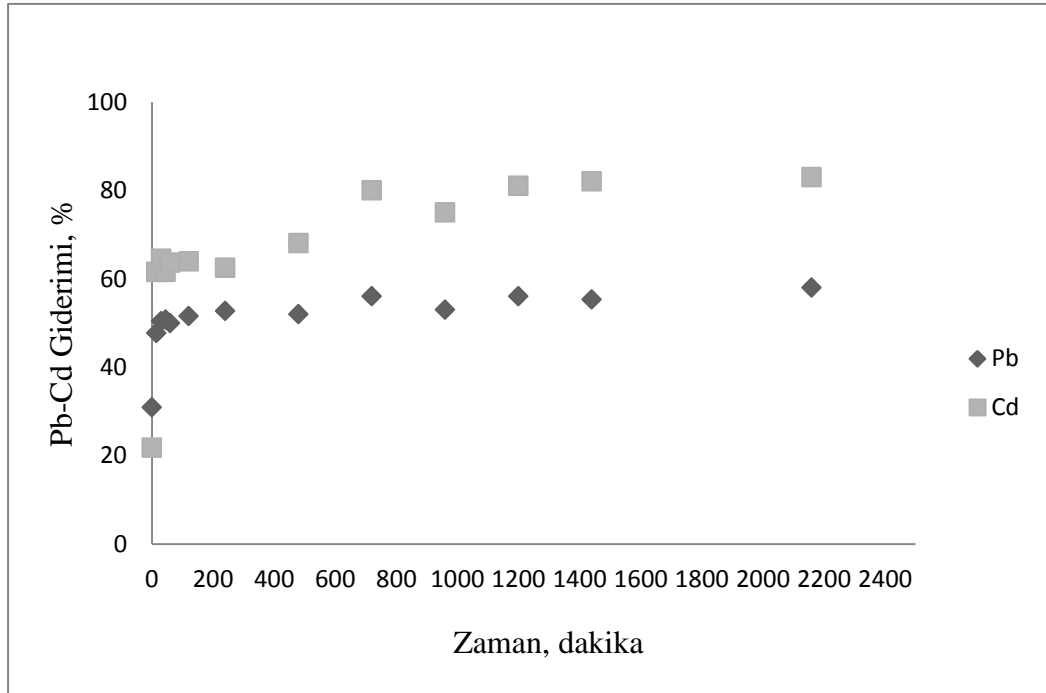
Deiyonize su ile yapılan kontrol testi, Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, kıta içi su kaynaklarının sınıflarına göre kalite kriterleri, Pb ve Cd için değerlendirilmiştir. Kadmiyum için 1:5, 1:10 ve 1:20 katı-sıvı oranında 4. sınıfın üzerindedir (>7 µg Cd/L). Kurşun için 1:5, 1:10 ve 1:20 katı-sıvı oranında 4. sınıfın üzerindedir (>50 µg Pb/L). Bu bulgu, yağmur suyu ile bölgede Pb ve Cd'nin yer altına doğru ya da yüzeysel akış ile yıkandığının bir göstergesidir.

Kadmiyum toprakta oldukça mobil bir element olup diğer metallerle göre suda çözünürlüğü en yüksek olan metaldir. Bu nedenle doğada yayılım hızı yüksektir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir [D'Amore vd., 2005]. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd²⁺ iyonu halinde bitki ve diğer canlılar tarafından biyolojik sistemlere alınır ve birikme özelliğine sahiptir [Weng vd., 2002].

4.2.3. Yıkama Süresinin Pb ve Cd Giderimine Etkisi

Araştırmada toprak-çözelti temas süresi 36 saat olarak uygulanmıştır. Toprak matrisinden Pb ve Cd'nin serbestlenmesi için bu araştırmada uygulanan 36 saatlik süre içerisinde belli zamanlarda Pb ve Cd serbestlenmesinin zamanla nasıl değiştiğini ve dengeye gelip gelmediğini belirlemek amacıyla 0,05 M Na₂EDTA ile 175 rpm'de 36 saat (2160 dak) süreyle 1:20 katı-sıvı oranında yıkama yapılmıştır.

Bu süre içerisinde toprak:çözelti karışımından belli zamanlarda (0, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 480, 720, 960, 1200, 1440 ve 2160 dak) örnek alınarak yıkama süresinin Pb ve Cd giderimine etkisi belirlenmiştir. 0,05 M Na₂EDTA derişiminin ve 1:20 katı-sıvı oranında yıkama süresinin Pb ve Cd giderimine etkisi Şekil 4.11'de sırasıyla gösterilmiştir.



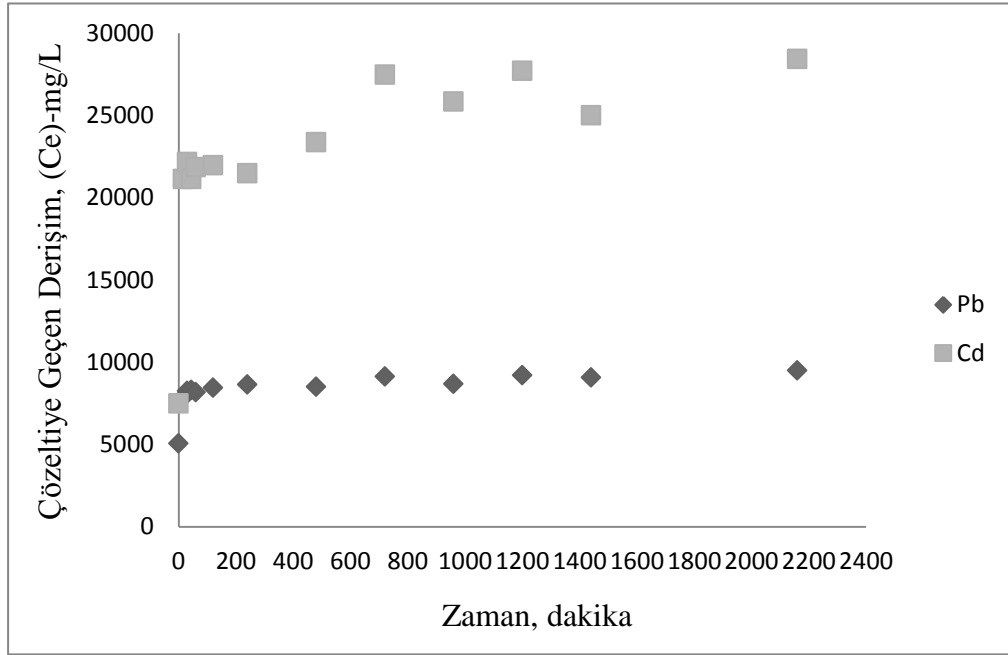
Şekil 4.11. Yıkama süresinin Pb ve Cd giderimine etkisi (1:20 katı:sıvı oranı)

Grafikten de görüleceği gibi çözeltiliye geçen Pb iyonları 2 saat gibi kısa bir sürede dengeye gelmiş olup bu noktadan sonra çözeltiliye geçen Pb derişiminde pek bir değişiklik olmamıştır. Çözeltiliye geçen Pb derişiminden, Pb'nin giderim verimi hesaplanmış olup 2 saat sonundaki giderim verimi % 52 olarak hesaplanmıştır, deney sonunda (36. saat) ise bu değer % 58 olmuştur.

0,05 M Na₂EDTA yıkama çözeltisi ile yapılan testler, çözeltideki bazı metal iyonlarının dengeye gelmesi için 2 saatlik temas süresinin yeterli olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.11). Evangelista ve Zownir [1989] tarafından, Pb(II) ile kirlenmiş bir topraktan Na₂EDTA ile Pb'nin 15 dakika gibi kısa bir sürede uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir. Benzer şekilde, Peters ve Shem [1992], EDTA ile Pb gideriminde 1 saat temas süresinin yeterli olduğunu bildirmişlerdir. Zhang vd. [2010] ise toprak-çözelti temas süresinin 2 saat olarak uygulanmasının çözeltideki metal iyonlarının dengeye gelmesi için yeterli olduğunu belirtmişlerdir [Zhang vd., 2010].

Ancak Cd için yapılan yıkama testleri sonuçları, Cd'nin çözünürlüğünün 2 saatlik sürede sabit duruma gelmediğini göstermektedir (Şekil 4.11). Çözeltiliye geçen Cd derişimi ancak 20 saat sonunda dengeye ulaşmış ve bu sürede Cd'nin giderim verimi % 81 olarak belirlenmiştir. Grafik incelendiğinde Cd'nin çözünürlüğünün zamana bağlı olarak arttığı görülmektedir. İlk iki saatteki Cd giderimi % 64 iken deney sonunda Cd giderim verimi % 83 olarak belirlenmiştir. Çalışmada Pb ve Cd'nin aynı anda giderilmesi öngörüldüğünden yıkama süresinin belirlenmesinde Cd belirleyici olacaktır. Bu nedenle deneylerin 48 saat yapılması daha uygun bulunmuştur.

Zamana bağlı olarak yapılan deneyler sonunda bulunan Pb ve Cd giderim sonuçları, yıkama sonrasında çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimleri olarak değerlendirilmiştir. Bu sonuçlara göre oluşturulan grafik, Şekil 4.12'de her iki metal için birlikte verilmiştir.



Şekil 4.12. Yıkama süresinin çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimine etkisi

Grafik incelendiğinde Cd'nin başlangıç derişiminin yüksek olması nedeniyle çözeltiliye daha fazla geçtiği, ayrıca çözeltiliye geçen Cd derişiminin belli bir süreden sonra Pb'deki gibi sabit olmayıp zamanla az da olsa değişim göstermiştir. EDTA tarafından desorplanan metallere ilk çözünenlerinin toprakta labil türler olduğu, bu metallere ortamdan uzaklaşması durumunda diğer labil olmayan formların yerini alma eğilimi nedeniyle tekrar çözünmeye devam ettiği bildirilmiştir [Bermond ve Ghestem, 2001; Kirpichtchikova vd., 2006].

4.2.4. İkinci ve Üçüncü Yıkamanın Metal Giderimine Etkisi

İlk yıkama sonrası arta kalan toprağın hala içerdiği yüksek Pb ve Cd derişimi ve yüksek TCLP değerine sahip olması nedeniyle tehlikeli atık olarak nitelendirilmesi, potansiyel olarak topraklarda tehlike arz etmektedir. Bu nedenle ilk yıkamada santrifüj sonrası üzerindeki sıvısı (supernatantı) alınan ve arta kalan topraklar aynı çözeltiler ile aynı sürede iki kez daha yıkanmıştır. Aslında ikinci ya da üçüncü yıkama maliyeti artıran bir işlem olup *ex situ* arıtmalarda tercih edilmemektedir.

Ancak yapılan araştırmada ilk yıkamadan sonra yapılan yıkama verimi merak edilmiştir. Bu amaçla yapılan II. ve III. yıkama sonrası Pb ve Cd giderim verimi sırayla Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.13. Araştırmada kullanılan toprakların I. II. ve III. yıkama sonrası toprakta kalan Pb derişimleri ve % Pb giderimleri

Toprak Örneği	Kalan Pb mg/kg	Giderilen Pb mg/kg	Kalan Pb %	Kümülatif Giderilen Pb %
I.Yıkama Sonrası	3176	13205	19	81
II.Yıkama Sonrası	464	2712	3	97
III.Yıkama Sonrası	130	334	1	99

Toprağın başlangıç Pb derişimi 16381 mg/kg iken I. yıkama sonrası 3176 mg/kg'a düşmüş ve % 81 giderim sağlanmıştır ve % 19'luk oran toprakta kalmıştır. II. yıkama sonrası 464 mg/kg'a düşen toplam Pb derişimi ile yaklaşık % 3 oranında ilave Pb giderimi sağlanmıştır. Üçüncü yıkama sonrası kümülatif olarak giderilen Pb oranı % 99'a ulaşmıştır. Üç yıkama sonrası toprakta kalan Pb derişimi, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar Yönetmeliği'nde belirtilen toprağın yutulması ve deri yoluyla emilim sınır değerlerinin (400 mg/kg fırın kuru toprak) altındadır. USEPA ve Dutch standartlarına göre en yüksek müsaade edilebilir Pb derişimi sırayla 60 ve 85 mg/kg'dır [Saleem vd., 2011].

Çizelge 4.14. Araştırmada kullanılan toprakların I. II. ve III. yıkama sonrası toprakta kalan Cd derişimleri ve % Cd giderimleri

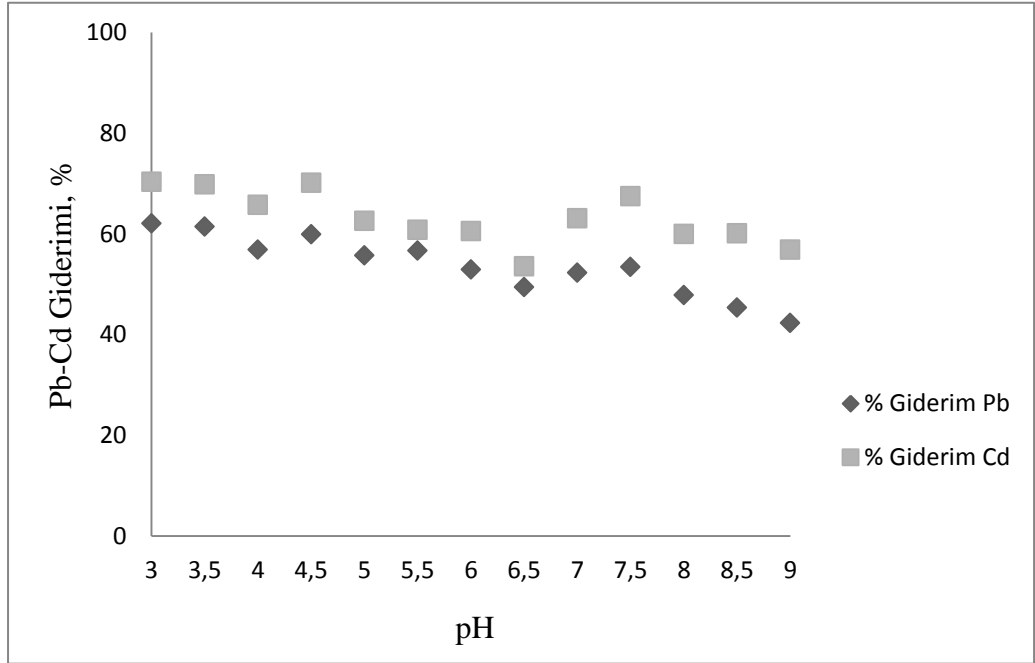
Toprak Örneği	Kalan Cd mg/kg	Giderilen Cd mg/kg	Kalan Cd %	Kümülatif Giderilen Cd %
I. Yıkama Sonrası	6307	28040	18	82
II. Yıkama Sonrası	1276	5031	4	96
III. Yıkama Sonrası	436	840	1	99

Toprağın başlangıç Cd derişimi 34347 mg/kg iken I. yıkama sonrası 6307 mg/kg'a düşmüş ve % 82 giderim sağlanmış ve % 18'lik oran toprakta kalmıştır. II. yıkama sonrası 1276 mg/kg'a düşen toplam Cd derişimi ile yaklaşık % 4 oranında ilave Cd giderimi sağlanmıştır. Üçüncü yıkama sonrası kümülatif olarak giderilen Cd oranı % 99'a ulaşmıştır. Üç yıkama sonrası toprakta kalan Pb derişimi, Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalar Yönetmeliği'nde belirtilen toprağın yutulması ve deri yoluyla emilim sınır değerlerinin (70 mg/kg fırın kuru toprak) üzerinde bulunmuştur.

Elde edilen bulgular kirlenmiş topraklarda % 100 metal gideriminin sağlanamadığı, topraklarda zamanla ortam koşullarına bağlı olarak arta kalan Pb ve Cd'nin tekrar salınabileceğini, yüzey ve yer altı sularına, bitki ya da mikroorganizmalar için toksik etki yapma potansiyeli taşıyabileceğini göstermektedir. Ardışık yıkamada çözeltinin yenilenmesine bağlı olarak daha fazla metal giderimini nedenleri şunlardır: 1) bazı kalıntı metallerin toprak gözenekleri arasındaki boşluklarda kalması [Sun vd., 2001], 2) ilk adımda genelde toprakta rekabet eden major katyonların önemli bir kısmının ortadan kaldırılması amaçlanır ve metal-ligand kompleksinin oluşumundaki interfere olma durumu azalır (Polettini vd., 2007), 3) yenileme çözeltisi, desorblanan metalin yeniden adsorpsiyonunu azaltır ve doymamış koşullarda metal içeren parçacıkların çözünme oranını artırır [Strawn ve Sparks, 2000]. Bu üç mekanizma, metallerin desorpsiyonunda artışa yol açmaktadır.

4.2.5. pH'nın Topraktaki Pb ve Cd Giderimine Etkisi

Daha önce yapılan yıkama deneyleri doğal pH'larda gerçekleştirilmiş olup Pb ve Cd giderim verimleri doğal pH'ya göre belirlenmiştir. Ortamdaki ligand varlığının yanında ligand-metal derişim oranı ve ortam pH'sı da metallerin çözünürlüğünü etkileyen önemli faktörlerdendir. Bu nedenle doğal pH'sı 4,49 olan 0,05 M Na₂EDTA yıkama çözeltisinin pH'ı 3 ile 9 arasında 13 farklı pH değerine ayarlanarak 1:20 katı-sıvı oranında 24 saat boyunca yıkama yapılmıştır. Yıkama sonrasında örnekler Whatman No 42 filtre kağıdıyla filtre edilmiş ve AAS'ta analize hazır hale getirilmiştir. Böylece Pb ve Cd giderimine pH'nın etkisi belirlenmiştir. Buna göre pH'ya karşı % giderimi grafiğe geçirildiğinde Pb ve Cd için elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te görülmektedir.



Şekil 4.13. Toprak pH'sının Pb ve Cd giderimine etkisi (1:20 katı:sıvı oranı ve 24 saat temas süresi)

İlk olarak doğal pH'da yapılan yıkama deneyleri sonrasında Pb için en fazla giderim 1:20 katı-sıvı oranında % 61 iken, tüm parametrelerin sabit tutulup sadece pH'nın değiştirildiği bu deneyde en fazla giderim pH 3' te gerçekleşmiş, buna rağmen Pb giderimi % 62' de kalmıştır.

Giderim verimlerinden ve grafikten de anlaşılacağı üzere Pb giderimine pH'nın önemli bir etkisi olmamış ve pH arttıkça Pb giderimi azalmıştır.

Benzer durum Cd için de söz konusudur. Doğal pH'da Cd için, 1:20 katı-sıvı oranında gerçekleştirilen yıkama deneyleri sonrasında Cd giderimi % 67 olarak belirlenmiştir. Değiştirilen pH değerlerinde ise Pb'de olduğu gibi Cd için de maksimum giderim pH 3'te gerçekleşmiş olup, Cd'nin giderim verimi % 70'te kalmıştır. Grafikten de görüleceği gibi pH'nın Cd çözünürlüğüne etkisi Pb'ye olan etkisinden daha fazladır. Bunun nedeni Cd'nin çözünürlüğünün Pb'ye göre daha yüksek olmasına bağlanabilir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere düşük pH; Pb ve Cd'nin çözünürlüğünü arttırmış ancak giderim verimi üzerinde pek etki gösterememiştir. Çünkü yıkama çözeltisi olarak seçilen 0,05 M Na₂EDTA'nın pH'sı 3'e yakın bir değerde (4,49) ve asidiktir.

4.2.6. Farklı EDTA Derişimlerinin Topraktan Pb ve Cd Giderimi Üzerine Etkisi

Yıkama çözeltisi olarak şu ana kadar yapılan deneylerde 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi kullanılmıştır. Bu derişime Demir, [2007] tarafından gerçekleştirilen çalışmanın sonucuna göre karar verilmiş olup araştırma kapsamında farklı Na₂EDTA derişimlerinin Pb ve Cd giderimi üzerine etkisi araştırılmamıştır.

Ancak bu kısmın eksik kalmaması ve 0,05 M olarak seçilen Na₂EDTA çözeltisinin topraktan Pb ve Cd gideriminde, diğer derişimlere göre ne kadar etkin olduğunu belirlemek için yıkama testleri 0,0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 ve 0,1 molarlık Na₂EDTA çözeltileri ile 24 saat süresince 1:10 katı-sıvı oranında yapılmıştır. Yıkama testinin sonuçları Pb için Çizelge 4.15'te, Cd için ise Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Farklı Na₂EDTA derişimlerinin Pb giderimine etkisi (1:10 katı:sıvı oranında)

Na₂EDTA Derişimi M	Dengedeki Çözelti Pb Derişimi mg/L	Pb Yıkama Etkinliği %
0,0 (Kontrol)	1,28	0,01
0,001	211,1	1,29
0,005	2131,12	13,01
0,01	3563,37	21,75
0,05	5812,98	35,49
0,1	7849,38	47,92

Çizelge 4.15 incelendiğinde artan Na₂EDTA derişimlerine paralel olarak Pb giderimi de artmıştır. En yüksek Pb uzaklaştırma yüzdesi 0,1 M Na₂EDTA ile elde edilmiş olup bu beklenen bir sonuçtur. Ancak 0,1 M'lık Na₂EDTA derişiminin uygulandığı yıkama testinde Pb giderim yüzdesi istenilen seviyede değildir. Toprağın Pb derişimin oldukça yüksek olması ve Na₂EDTA'nın toprakta bulunan diğer metallerle de (Zn, Fe, Ca gibi) kompleks oluşturarak etkinliğini yitirmesi Pb gideriminin istenilen değere ulaşmamasına neden olabilir. Çizelgedeki 0,1 ve 0,05 M Na₂EDTA'nın Pb giderim yüzdeleri incelendiğinde aralarında çokta fark olmadığı bu nedenle de tez çalışması kapsamında uygulanan 0,05 Na₂EDTA derişiminin 0,1 M derişiminde fazla miktarda kimyasal kullanımı gerektirdiği göz önünde bulundurulduğunda uygun olduğu söylenebilir. Kurşun uzaklaştırma etkinliği 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 ve 0,1 M Na₂EDTA için sırayla % 1,2; % 13,01; % 21,75; % 35,49 ve % 47,92 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.15).

Çizelge 4.16. Farklı Na₂EDTA derişimlerinin Cd giderimine etkisi (1:10 katı:sıvı oranı)

Na₂EDTA Derişimi M	Dengedeki Çözelti Cd Derişimi mg/L	Cd Yıkama Etkinliği %
0.0 (Kontrol)	5,587	0,02
0,001	245,7	0,72
0,005	1277,43	3,72
0,01	1883,07	5,48
0,05	9465,32	27,56
0,1	16881,48	49,15

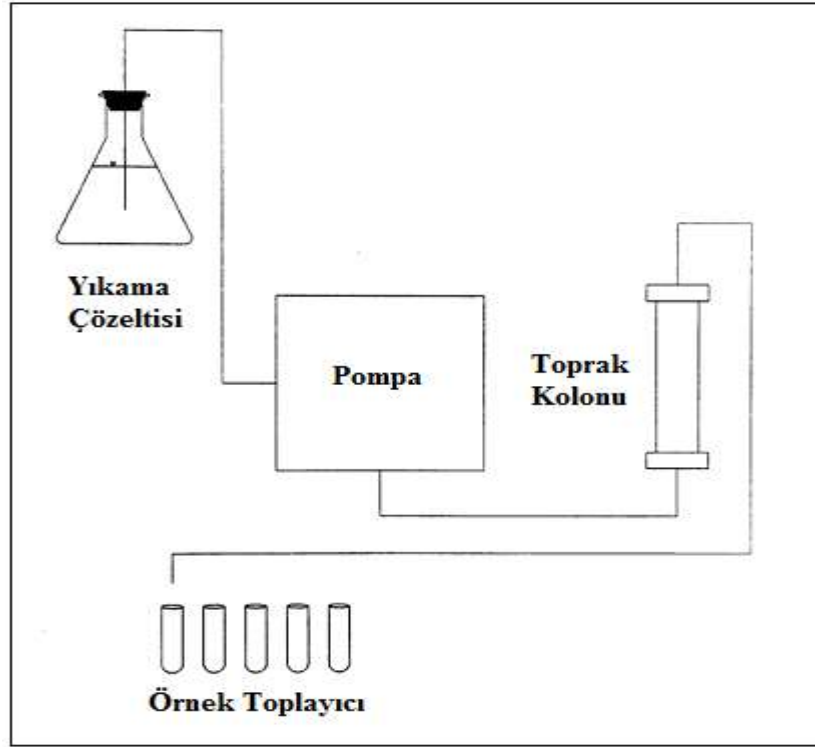
Çizelge 4.16 incelendiğinde ise Pb'de olduğu gibi artan Na₂EDTA derişimlerine paralel olarak Cd giderimi de artmıştır. En yüksek Cd uzaklaştırma yüzdesi 0,1 M Na₂EDTA ile elde edilmiş olup bu beklenen bir sonuçtur. Ancak Pb de olduğu gibi 0,1 M'lık Na₂EDTA derişiminin uygulandığı yıkama testinde Cd giderim yüzdesi beklenen seviyede olmamıştır. Etilendiamin tetra asetik asit ile yıkanan topraklarda pH'nın 6'dan düşük olması durumunda Fe(III) EDTA'ya olan aşırı afinitesi nedeniyle daha fazla kompleks yapar ve dolayısıyla Pb ve Cd giderimini azaltır. Ayrıca pH'nın 6'dan daha az olduğu ortamlarda Zn, Cu, Ca gibi metal iyonları da EDTA için yarışır [Kim vd., 2003].

Çizelgedeki 0,1 ve 0,05 M Na₂EDTA'nın Cd giderim yüzdeleri incelendiğinde aralarında Pb giderim yüzdelerine göre daha fazla fark olduğu görülmektedir. Kadmiyum uzaklaştırma etkinliği 0,001; 0,005; 0,01; 0,05 ve 0,1 M Na₂EDTA için sırayla % 0,72, % 3,72, % 5,48, % 27,56 ve % 49,15 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.16)

4.3. KOLON ÖZELLİKLERİ VE KOLON TESTLERİ

4.3.1. Kolon Özellikleri

Kolon testinin amacı, doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda topraktan kirletici taşınımını simüle etmektir. Araştırmada kullanılan kolon deney setinin genel bir yapısı Şekil 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.14. Kolon test düzeneği şematik gösterimi

Kolonun hidrolik özelliklerini belirlemek için sodyum bromür (NaBr) ile kolon testleri yapılmıştır. Toprak kolonunun fiziksel özelliklerini hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır:

Kolon Hacmi:

$$V_t = L \times A \quad (4.1)$$

$$A = \pi r^2 \quad (4.2)$$

$$V_t = L \times \pi r^2 \quad (4.3)$$

Burada:

V_t : Kolon hacmi, cm^3

L: Kolon uzunluğu, cm

A: Dairenin çapı

r: Kolon yarıçapı, cm

π : pi sayısı, 3,14

Toprak Kuru Hacim (Bulk) Yoğunluğu:

$$\rho_b = M_s / V_t \quad (4.4)$$

Burada;

ρ_b = Yığın yoğunluğu, g/cm^3

M_s : Toprak kütlesi, g

V_t = Kolon hacmi, cm^3

Porozite (Gözeneklilik):

$$n = 1 - (\rho_b / \rho_s) \quad (4.5)$$

n=Porozite

ρ_s : toprak partikül yoğunluğu, g/cm^3

Boşluk Hacmi:

$$V_p = n \times V_t \quad (4.6)$$

Burada da;

V_p = boşluk hacmi, cm^3

Büyük ve küçük ölçekli olarak nitelendirilen kolonların genel özellikleri Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Küçük ve büyük ölçekli toprak kolonunun genel özellikleri

Kolon Özeliği	Küçük Kolon	Büyük Kolon
Toprak kütlesi, m	50 (g)	125 (g)
Kolon uzunluğu, L	7,4 (cm)	17 (cm)
Kolon yarıçapı, r	1,25 (cm)	1,275 (cm)
Kolon hacmi, Vt	36,30 (cm ³)	86,76 (cm ³)
Toprak kütlesi, Ms	50 (g)	125 (g)
Porozite, n	43 (%)	38 (%)
Toprak partikül yoğunluğu, ρ_s	2,36 (g/cm ³)	2,33 (g/cm ³)
Toprak bulk yoğunluğu, ρ_b	1,34 (g/cm ³)	1,44(g/cm ³)
Kolon akış hızı, Q	0,3 mL/dakika	0,3 mL/dakika
EDTA derişimi	0,05 (M)	0,05 (M)
Boşluk hacmi, Vp	15,7 (cm ³)	32,97 (cm ³)
Darcy hızı	0,142 cm/dak.	0,155 cm/dak.

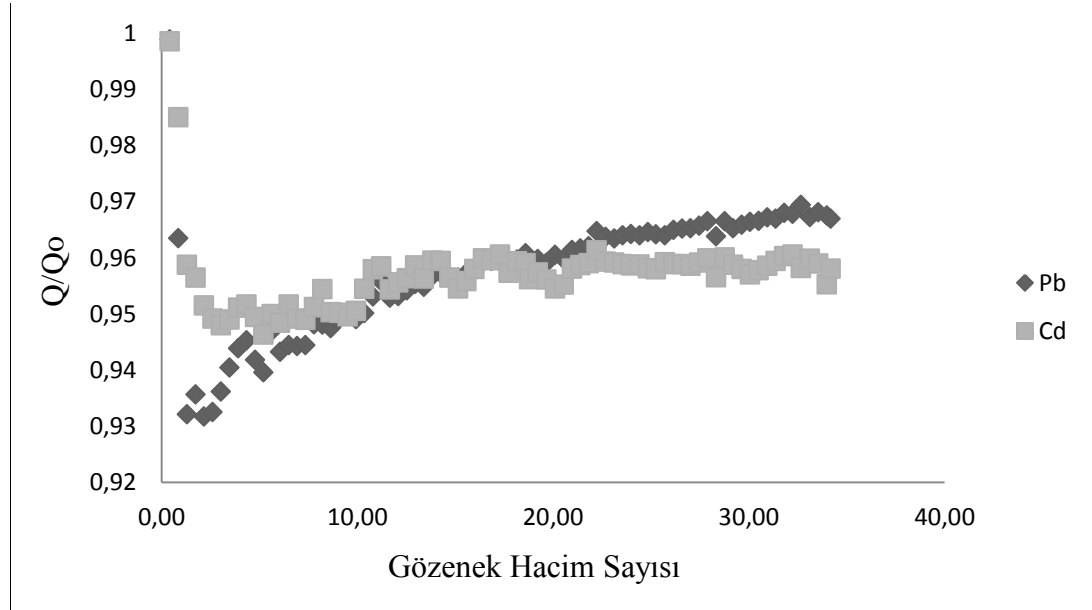
Kolonun diğer özellikleri yapılan bromür testi ile hesaplanan kütle taşınım parametrelerinin hesaplanmasından elde edilmiştir. Konunun ayrıntıları aşağıda 4.3.2.1. Bromür testi ve 4.4. Kirletici taşınım parametreleri bölümünde verilmiştir.

4.3.2. Küçük Ölçekli Kolon Testleri

Kolon testiyle doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda Pb ve Cd’nin toprak kolonunda taşınımı araştırılmıştır. Bu amaçla 50 g toprakla doldurulan cam bir kolondan pH’yla ilgili değişiklik yapılmaksızın 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi geçirilmiştir. Kolon uzunluğu 7,40 cm, kolon iç çapı 2,50 cm ve boşluk hacmi 15.7 cm³’tür.

Deneyde kullanılan 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi alttan yukarı HPLC pompası ile pompalanıp, pompa çıkışına eklenen otomatik fraksiyon toplayıcısı ile istenilen zaman aralıklarında numuneler alınmıştır (Şekil 4.11). Pompanın akış hızı 0,3 mL/dakika olup örnekler, 40 dakika aralıklarla 48 saat boyunca toplanmıştır.

Kolon testi sonucunda gözenek hacim sayısına karşı bağlı derişimi (Q/Q_0) grafiğe aktarılmış ve elde edilen grafik Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Q: Toprak kolonunda kalan metal derişimi (mg/kg); Q_0 :Topraktaki başlangıç metal derişimi (mg/kg)

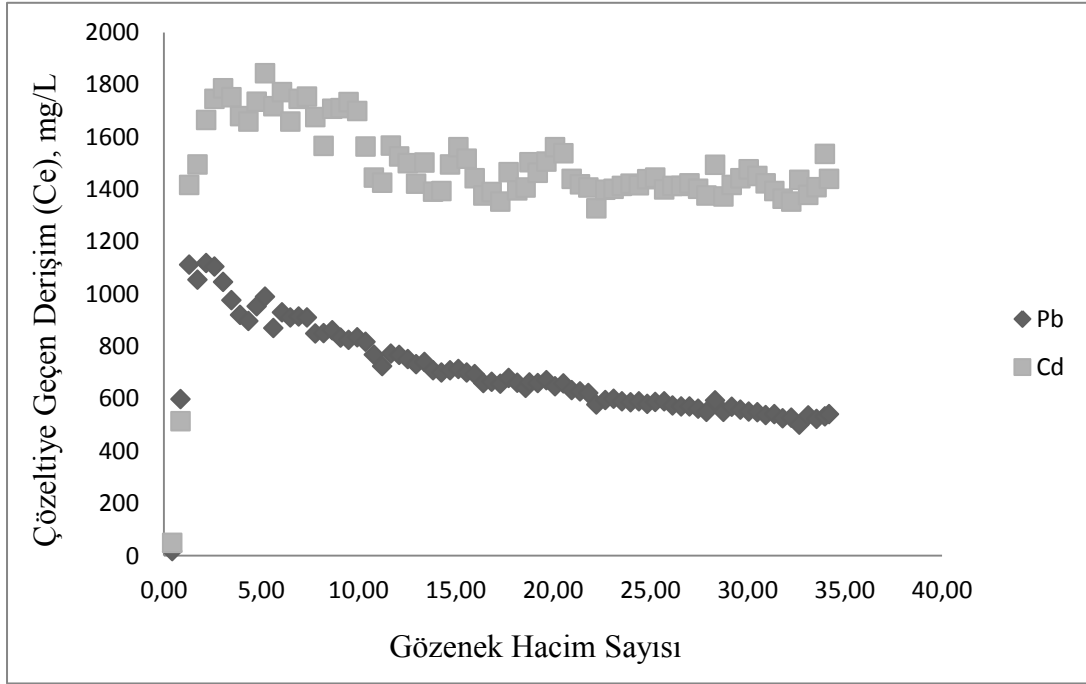


Şekil 4.15. 0,05 M Na_2EDTA ile gerçekleştirilen Pb ve Cd'nin kolondaki giderim eğrisi (Toprak kütlesi 50 g, 0,3 mL/dak. 2 gün)

Grafikten de görüleceği gibi kolondan ilk 40 dakika içinde çıkan örneklerin Q/Q_0 değerleri 1 olup Pb ve Cd derişimleri oldukça düşüktür. Toprak kolonundaki metal iyonları kolondan çözeltiye 80. dakikadan sonra geçmeye başlamıştır. Kurşun iyonu; 2,17 gözenek hacim sayısında en düşük Q/Q_0 değerine ulaşmış olup bu değer 0,932 olarak kaydedilmiştir. Bu noktada Pb'nin çözeltiye geçen derişimi 1118 mg/L'dir. Kadmiyum iyonu ise 5,21 gözenek hacim sayısında en düşük Q/Q_0 değeri olan 0,946'ya ulaşmıştır ve bu noktada çözeltiye geçen derişimi 1843 mg/L'dir. Kaydedilen bu değer deney süresince Cd'nin çözeltiye geçen maksimum derişimidir. Kolondan çözeltiye geçen Cd derişimi Pb'den daha fazla olmasına rağmen, deney sonucuna göre kolondan çıkan ilk metal iyonu Pb olarak belirlenmiştir.

Sonuçlardan da görüleceği gibi Pb ve Cd'nin bağlı derişimleri arasında pek bir fark olmayıp deney süresince Q/Q₀ değerleri her iki metal iyonu için de 0,93 ve 0,96 değerleri arasında seyretmiştir.

Kolon testi sonunda 48 saat boyunca 0,05 M Na₂EDTA çözeltisine maruz kalan toprakta toplam metal tayini yapılmış ve toprağın Pb ile Cd derişimleri belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre Pb'nin giderim verimi % 39,45; Cd'nin giderim verimi % 43,22 olarak bulunmuştur. Şekil 4.16'dan da görüleceği gibi özellikle 18,79 gözenek hacim sayısından sonra Cd'nin toprak kolonundan giderimi ya da taşınması Pb'nin taşınımından daha fazladır.



Şekil 4.16. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiye geçen derişimleri (Toprak kütlesi 50 g, 0,3 mL/dak. 2 gün)

Şekil 4.16'da Pb ve Cd'nin kolon deneyi sırasında çözeltiye geçen derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir. Grafik incelendiğinde Cd'nin çözeltiye geçen derişiminin Pb'ninkinden daha fazla olduğu görülmektedir. Toprağın başlangıçtaki Cd derişimi ve Cd'nin Pb'ye göre daha mobil bir element olduğu göz önüne alındığında sonucun böyle olması doğaldır. Yaklaşık 2 boşluk hacim sayısı civarında Pb derişimi, 1118 mg/L iken Cd derişimi 1664 mg/L'dir.

Kolon deneyi sonrasında elde edilen bu grafik kesikli desorpsiyon testinde olduğu gibi Pb'nin kısa sürede dengeye geldiğini, Cd için ise aynı durumun söz konusu olmadığı görülmüştür. Bu durumun toprakta bulunan Cd'nin tutunmasının lineer olmayan sorpsiyon mekanizmasıyla gerçekleşmesi sebebiyle olduğu düşünülmektedir. Mekanizmanın non-lineer olup olmadığı kinetik kontrollerle ispat edilebilir.

Şekil 4.15 ve 4.16 kıyaslandığında aynı noktalarda giderimin arttığı ya da azaldığı görülebilmektedir. Bu sonuç deneyin doğruluğunu göstermektedir. Yapılan deneyler sonrasında, grafiklerden de görüleceği gibi, çözeltiliye geçen Cd derişimi Pb derişiminden daha fazladır. Ancak toprağın başlangıçtaki Cd derişimi ve Cd'nin daha mobil bir element olduğu değerlendirildiğinde Pb'ye kıyasla Cd'nin çözeltiliye geçen derişiminin düşük olduğu söylenebilir. Bu durum, EDTA ile Pb'nin oluşturduğu Pb-EDTA kompleksinin oluşum sabitinin Cd-EDTA kompleksi oluşum sabitinden yüksek olmasıyla açıklanabilir.

Aşağıda EDTA'nın bazı metal katyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri verilmiştir [Heil vd., 1999]. Oluşum sabitleri incelendiğinde EDTA'nın Cd'ye göre Pb ile daha kararlı kompleks oluşturduğu görülmektedir.

$$\text{Na-EDTA } K_{\text{olş}} = 45,7 \quad (4.7)$$

$$\text{Fe-EDTA } K_{\text{olş}} = 1,3 \times 10^{25} \quad (4.8)$$

$$\text{Cu-EDTA } K_{\text{olş}} = 5,0 \times 10^{10} \quad (4.9)$$

$$\text{Pb-EDTA } K_{\text{olş}} = 1,1 \times 10^{18} \quad (4.10)$$

$$\text{Zn-EDTA } K_{\text{olş}} = 3,2 \times 10^6 \quad (4.11)$$

$$\text{Cd-EDTA } K_{\text{olş}} = 2,9 \times 10^{16} \quad (4.12)$$

Ayrıca grafikler incelendiğinde boşluk hacim sayısının artmasıyla yani zamana bağlı olarak Pb ve Cd gideriminin azaldığı da görülmektedir. Bunun sebebi, çözünür formda bulunan metal iyonlarının tamamının çözünmesi veya belli bir noktadan sonra çözünmenin gerçekleşmemesi olabilir.

Aynı kolon testi için toprak kolonundan çıkan örneklerde pH ve EC ölçümleri yapılmış zamana bağlı pH ve EC değerleri Şekil 4.17'deki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

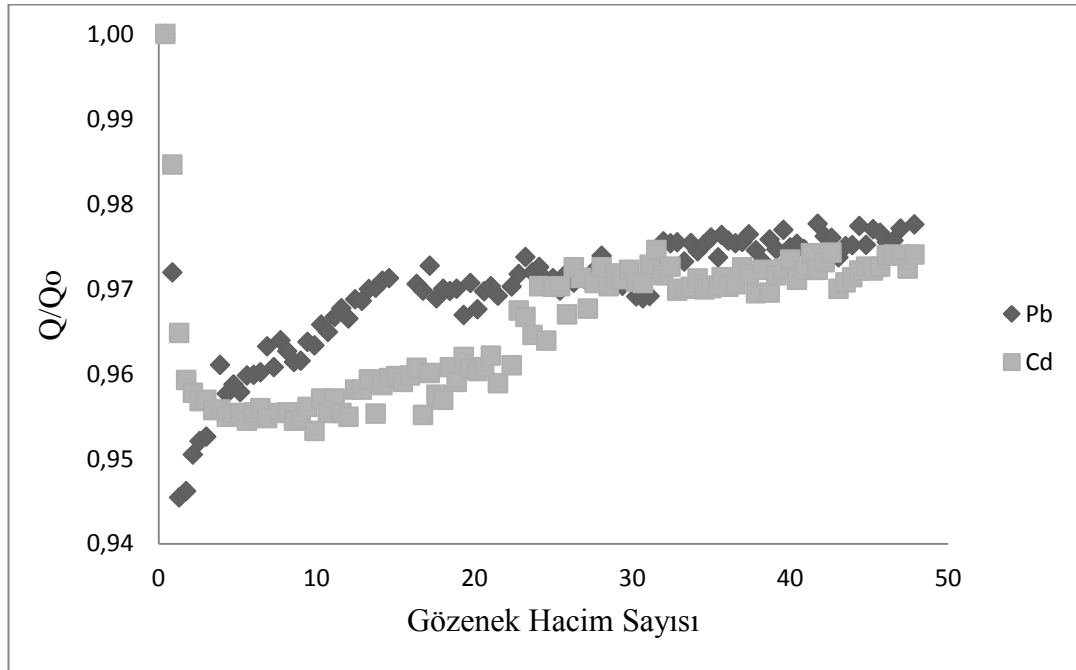
Gerçekleştirilen kolon testi sonucunda toprak kolonundan çıkan örneklerin pH'larındaki değişim incelendiğinde 40. dakikada kolondan çıkan ilk örneğin pH'sının 7,49 olduğu belirlenmiştir. Grafiktenden de görüleceği gibi ilk üç örneğin pH'sı 7,50 civarlarında olup 120. dakikadan sonra (1,30 PV) pH 8,20'ye çıkmış olup o noktadan sonra pH değerleri deney boyunca 8,20-7,56 arasında kalmıştır. Toprak örneğinin başlangıçtaki pH'sı 7,78 iken Na₂EDTA'nın pH'sı ise 4,49'dur. Na₂EDTA, toprak kolonundan geçirildikten sonra ilk 40 dakikada kolondan çıkan örneğin pH'sının toprak pH'sına yakın (7,40) olduğu tespit edilmiştir. Bu durum toprağın tamponlama kapasitesi ve kireç içeriğinin yüksek olmasına paralel olarak EDTA'nın pH'sının da arttığını göstermektedir.

Toprak pH'sının düşük olduğu koşullarda topraktaki metallerin çözünürlüğünün arttığı bilinmektedir. Bu bilgiden hareketle, araştırmada kullanılan toprağın tamponlama kapasitesi ve kireç içeriğinin yüksek olmasının, topraktan giderimi hedeflenen metal iyonlarının giderim verimlerinin düşük olmasına neden olduğu söylenebilir.

Aynı grafikteki EC eğrisi incelendiğinde 40 dakika sonunda kolondan çıkan ilk örneğin EC'sinin 4,63 mS/cm olduğu belirlenmiştir. Bu noktadan sonra toprak kolonundan çıkan örneklerin elektriksel iletkenlikleri artmış ve 160 dakika sonunda (1,73 PV) 10,33 mS/cm değerine ulaşmıştır. Elektriksel iletkenlik değerinin maksimum olduğu bu nokta aynı zamanda toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimlerinin de maksimum olduğu noktaya denktir. Elektriksel iletkenliğin çözeltideki iyon derişimiyle alakalı olduğu ve iyon derişimi arttıkça elektriksel iletkenliğin arttığı bilinmektedir. Buradan hareketle gerek EC sonuçları gerekse de toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimlerini gösteren sonuçlar, deneyin doğruluğunu ve EC ile çözeltiliye geçen derişim arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Deney süresince zamana bağlı olarak değişen EC eğrisi incelendiğinde 160. dakikadan sonra (1,73 PV) çözeltilerin EC değerlerinin düştüğü ve 440. dakikadan sonra (5,21 PV) EC değerlerinin deney sonuna kadar 7,5 civarlarında seyrettiği görülmüştür. Bu sonuç çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimlerini gösteren grafikte (Şekil 4.14) paralellik göstermektedir. Belli bir noktadan sonra toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb ve Cd iyonları derişiminde pek bir farklılık gözlenmemiş ve derişimler aynı değer aralıklarında seyretmiştir.

Daha önce 50 g toprak kütlesi ve 0,3 mL/dak akış hızında 2 gün boyunca yapılan kolon testi bu kez toprak kütlesi ve akış hızı aynı olmak üzere 1 hafta süresince devam ettirilmiştir. Amaç toprak kolonundaki Pb ve Cd'nin derişimlerinin zamanla değişimi görmektir (Şekil 4.18).

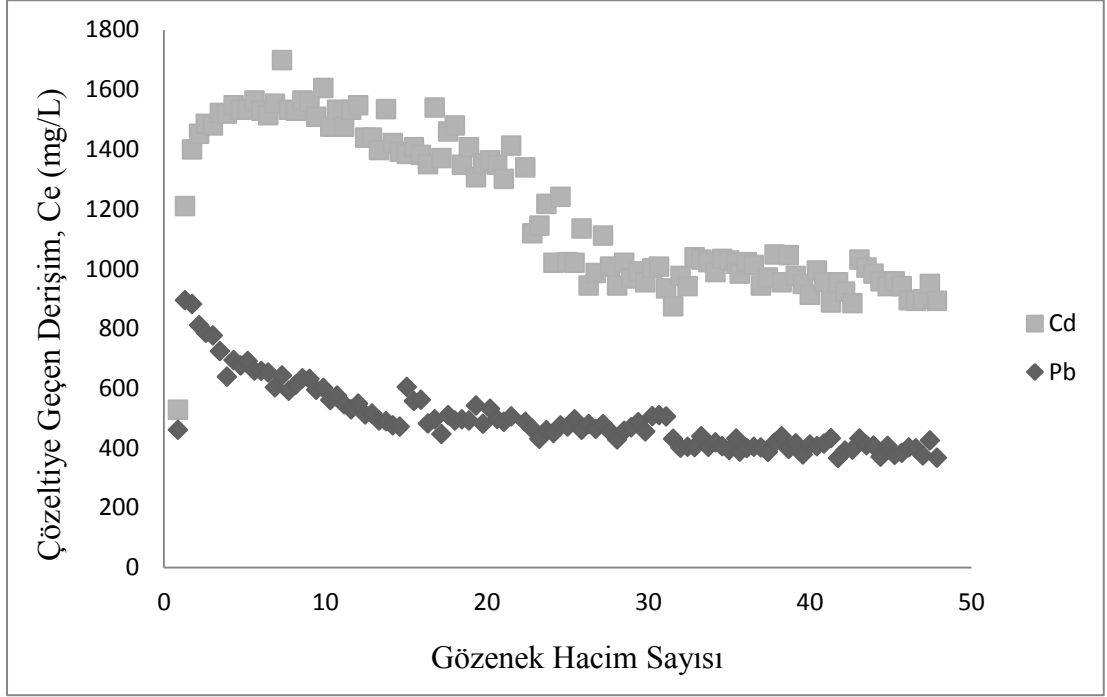
Pompanın akış hızı 0,3 mL/dak. olup örnekler 40 dakika aralıklarla 1 hafta boyunca toplanmıştır. Kolon testi sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde topraktaki Pb ve Cd'nin ilk 40 dakikada çok az kısmı kolondan taşındığı için bu noktadaki Q/Q₀ değeri 1'dir. Q/Q₀ oranının 120 dakika sonunda (1,32 PV) Pb ve Cd için sırasıyla 0,945 ve 0,959'a düştüğü belirlenmiştir. Daha sonraki zamanlarda örneklerin Q/Q₀ değerleri artmış ve her iki metal iyonu için bu değerler 0,94 ile 0,97 aralıklarında seyretmiştir.



Şekil 4.18. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen Pb ve Cd'nin kolondaki giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1 hafta)

Grafikten de görüleceği gibi Pb'nin toprak kolonundan giderimi ya da taşınması belli bir zamana kadar (2,60 PV) Cd'nin taşınımından daha fazladır. Daha önce gerçekleştirilen 2 günlük kolon deneyinde de buna benzer bir sonuç elde edilmiş olup; durum Na₂EDTA çözeltisinin Pb ile daha kuvvetli kompleks yapması nedeniyle özellikle deneyin ilk dakikalarında toprak kolonundan Pb'nin daha fazla taşındığı şeklinde yorumlanmıştır. 2,60 gözenek hacim sayısına ulaşıldıktan sonra ise Cd hem başlangıç derişiminin yüksek olması hem de Pb'ye göre mobil bir element olması nedeniyle daha fazla taşınmıştır.

Şekil 4.19'da Pb ve Cd'nin kolon deneyi sırasında çözeltiye geçen derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir. Topraktaki başlangıç derişimleri göz önüne alındığında toprak kolonunda, Pb'nin çözünürlüğünün daha fazla olduğu görülmüştür.

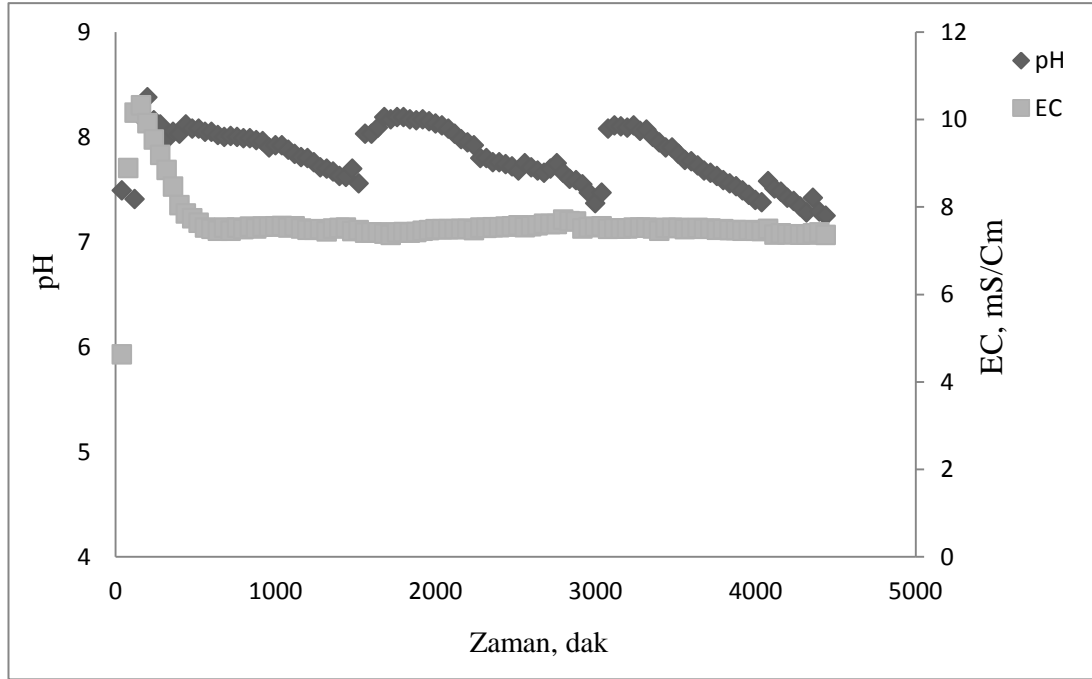


Şekil 4.19. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiye geçen derişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1 hafta)

Yaklaşık 1,32 gözenek hacim sayısında (120. dakikada) topraktan çözeltiye geçen Pb derişimi 894 mg/L olup bu değer Pb'nin çözeltiye geçen maksimum derişimidir. Cd için yapılan analizler incelendiğinde ise en fazla Cd derişimine 7,31 gözenek hacim sayısında (680. dakikada) rastlanmıştır. Bu noktadaki Cd derişimi 1698 mg/L'dir. Bir hafta süresince gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında metal iyonları için belirlenen giderim yüzdeleri Pb için % 51,85; Cd için ise % 59,37'dir. Bu sonuçlardan da anlaşılacağı üzere Pb toprak kolonundan çözeltiye Cd'ye göre daha kısa sürede taşınmasına rağmen kolondaki Cd'nin giderimi Pb'ye kıyasla daha fazladır.

Ayrıca aynı koşullarda 2 gün boyunca gerçekleştirilen bir önceki deneyle bu deney sonucu giderim verimleri açısından karşılaştırıldığında 1 hafta süren deneyde giderim veriminin daha fazla olduğu görülmüştür. Temas süresinin topraktan Pb ve Cd gideriminde etkili olduğu, daha önce gerçekleştirilen kesikli desorpsiyon testleriyle de kanıtlanmıştır.

Kolondan çıkan her bir örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. Böylece zaman içerisinde kolondan çıkan örneklerin pH ve EC'lerinde oluşan değişim gözlenmiştir. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri Şekil 4.20' de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1 hafta)

Şekil 4.20 incelendiğinde 120 dakika sonunda çıkan ilk üç örneğin pH' ları 7,5 civarındayken bu dakikadan sonra belli bir zamana kadar örneklerin pH'ları artmış ve 16. saatten sonra pH'larda düşüş gözlenmiştir.

pH'nın önce artıp sonra azalmasının nedeni toprağın kireç içeriğinin (% 11) ve tamponlama kapasitesinin yüksek olması; daha sonra da kolondaki topraktan Na₂EDTA çözeltisi geçirildikçe topraktaki CaCO₃' ün çözünerek sistem içerisinde CO₂ üretmesi şeklinde yorumlanabilir (Heil vd., 1999)].

Bu olay kimyasal reaksiyonla ifade edilecek olursa;

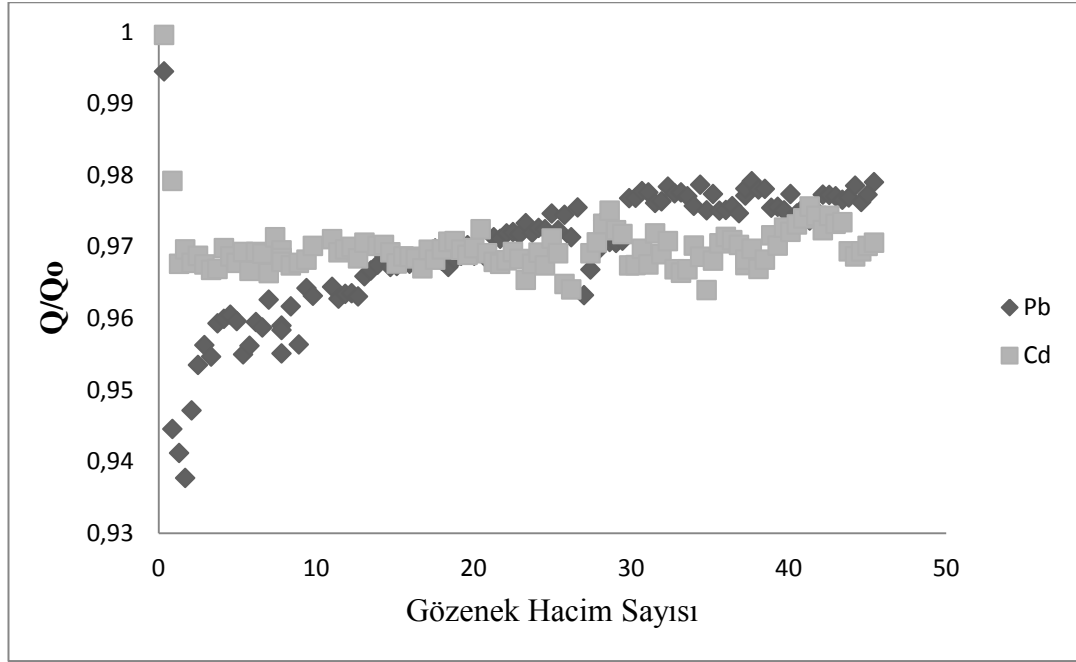


Eşitlikten de görüleceği gibi CaCO₃' ün çözünmesiyle pH'da düşüş gözlenmektedir.

Grafikteki EC eğrisi incelendiğinde ise 80. dakikada 8,89 mS/cm olan EC değerinin 600. dakikada 7,5 mS/cm'ye düştüğü ve deney sonuna kadar bu değerlerde olduğu görülecektir.

Aynı düzenekte gerçekleştirilen bir başka kolon testinde ise, toprak kütlesi yine 50 g olup bu kez pompanın akış hızı 0,1 mL/dak' ya ayarlanmıştır. Daha önce 50 g toprak kütlesi ve 0,3 mL/dak akış hızında 1 hafta boyunca yapılan kolon testi bu kez toprak kütlesi ve süre aynı olmak üzere 0,1 mL/dak akış hızında gerçekleştirilmiştir. Amaç toprak kolonundaki Pb ve Cd derişimlerinin akış hızına bağlı değişimini görmektir.

Bu amaçla 50 g toprakla doldurulan cam kolondan, pH'yla ilgili herhangi bir değişiklik yapılmaksızın, 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi geçirilmiştir. Deneyde kullanılan 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi alttan yukarı HPLC pompası ile sisteme verilmiş, pompa çıkışına eklenen otomatik fraksiyon toplayıcısı ile istenilen zaman aralıklarında numuneler alınmıştır. Pompanın akış hızı 0,1 mL/dakika olup örnekler 100 dakika aralıklarla 1 hafta boyunca toplanmıştır. Kolon testi sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



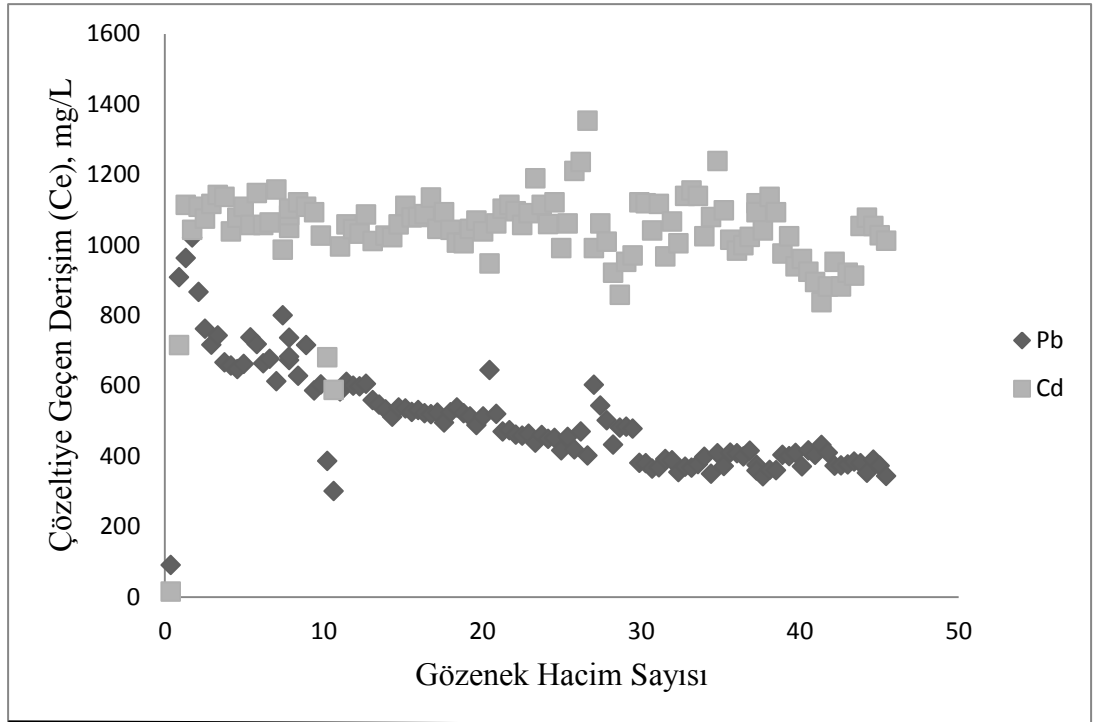
Şekil 4.21. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 1hafta)

Grafik incelendiğinde 0,1 mL/dak akış hızında Pb'nin Q/Qo değeri 400. dakikada (1,71 PV) 0,937 şeklinde belirlenmiştir. Bu noktadan sonra çözeltilerdeki Pb için belirlenen Q/Qo değeri artmaya başlamıştır. Gözenek hacim sayısının 19,63 (4900. dak.) olduğu noktada Pb'nin Q/Qo değeri 0,97'ye ulaşmış olup bu noktadan sonra, deney bitimine kadar Q/Qo oranlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, kolondan çözeltilere geçen Pb derişiminin dengeye geldiğinin ve zamanla artmadığının göstergesidir.

Aynı değerlendirmeler Cd için yapıldığında 0,1 mL/dak akış hızında Q/Qo değeri 5,78 gözenek hacim sayısında (1400. dak.) en düşük değerine ulaşmış ve bu değer 0,966 olarak belirlenmiştir. Bu noktadan sonra Cd'nin Q/Qo değerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak toprak kolonundan taşınan metal iyonları derişimi arasında, özellikle bu deney seti için, pek bir farklılık olmadığı görülmüştür. Toprak kolonundaki metal iyonlarının 15,13 gözenek hacim sayısında (3800. dak.) çakışmasından sonra az da olsa davranış değişikliği gösterdiği söylenebilir.

Akış hızı 0,3 mL/dak. olarak gerçekleştirilen testle, söz konusu testin aynı zamana denk gelen gözenek hacim sayılarındaki Q/Q₀ oranları incelendiğinde; 0,3 mL/dak. akış hızında Cd'nin Q/Q₀ oranının daha düşük değerlere ulaştığı dolayısıyla Cd gideriminin daha fazla olduğu söylenebilir. Aynı durum Pb için de söz konusudur.

Şekil 4.22'de Pb ve Cd'nin 0,1 mL/dak akış hızındaki kolon deneyi sırasında çözeltiliye geçen derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.



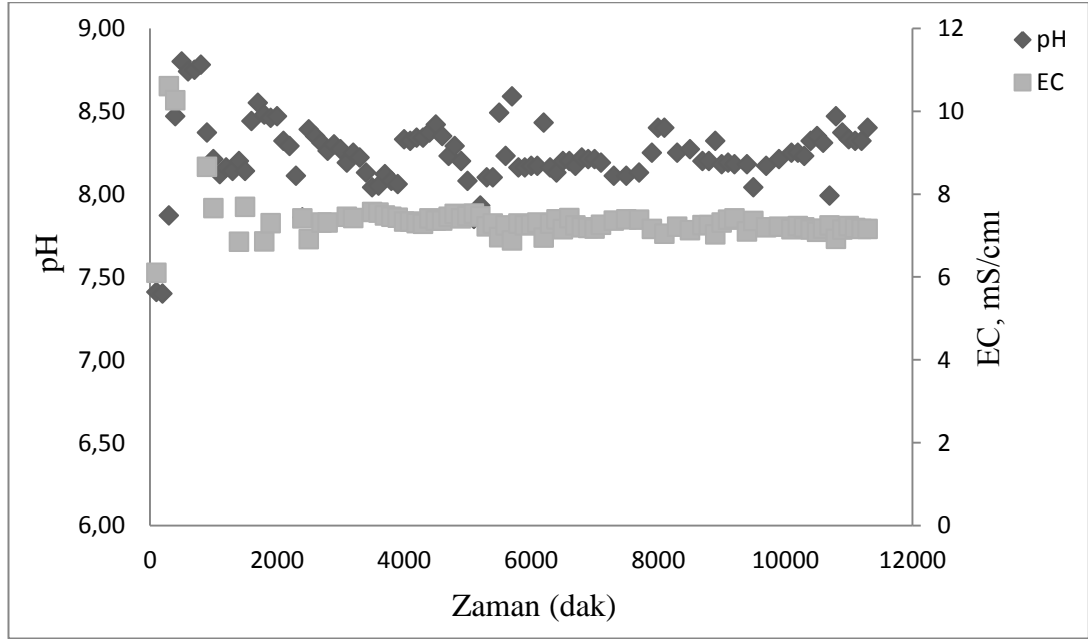
Şekil 4.22. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak. 1hafta)

Grafik incelendiğinde 100 dak. sonunda (0,36 PV) kolondan çıkan örneklerin Pb ve Cd derişimlerinin sifira yakın olduğu görülmektedir. Bu noktadan sonra çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimlerinde belirgin bir artış saptanmıştır. Çözeltiliye geçen Pb derişimi 400. dak. (1,71 PV) maksimuma ulaşmış olup bu değer 1020 mg/L olarak belirlenmiştir. 400. dakikadan sonra çözeltiliye geçen Pb derişimi zamanla azalmaktadır.

Deneyel hatalar gözardı edildiğinde kolondan çıkan örneklerdeki Cd derişiminin maksimum noktasına 1400. dakikada (5,78 PV) ulaşılmış olup bu değer 1147 mg/L olarak belirlenmiştir. Maksimum noktasına ulaşılan gözenek hacim sayısından sonra çözeltiliye geçen Cd derişiminde Pb'deki gibi bir azalma kaydedilmemiş olup Cd derişimleri aynı değerlerde seyretmiştir. Bir hafta süresince 0,1 mL/dak akış hızında gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri Pb için % 43,78; Cd için ise % 48,50'dir.

Fe ve Ca gibi toprakta bol miktarda bulunan katyonlar EDTA ile kompleks oluşturmak için ortamdaki ağır metallere yarışa girebilir bu yüzden metal giderim verimi azalır. Bir metal-şelat sistemindeki rekabet; çözülmüş metal derişimi, reaksiyon kinetikleri ve birçok toprak parametresi (özellikle toprak pH'sı) tarafından kontrol edilir. Kurşun ve Cd'nin EDTA ile kompleks oluşturmasında Fe girişimi söz konusu olabilir çünkü Fe, EDTA ile yüksek oluşum sabitine ($\log K_{olş}$) sahip kompleksler oluşturur. Fe^{3+} -EDTA kompleksi için oda sıcaklığında $\log K_{olş}$ değeri 25,1 olup; bu değer EDTA'nın Pb ve Cd ile oluşturduğu komplekslerin $\log K_{olş}$ değerlerinden daha büyüktür. Topraktaki Fe derişiminin Pb ve Cd'den daha fazla olması metal giderim verimini bahsedilen nedenlerden dolayı olumsuz yönde etkilemiştir [Pociecha ve Lestan, 2009].

Diğer kolon testinde olduğu gibi bu kolon testinde de çıkan her bir örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. Böylece zaman içerisinde kolondan çıkan örneklerin pH ve EC'lerinde oluşan değişim gözlenmiştir. 0,1 mL/dak akış hızına sahip toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 1hafta)

Grafik incelendiğinde ilk 200 dakika sonunda çıkan iki örneğin pH' ları 7,5 civarındayken bu dakikadan sonra belli bir zamana kadar örneklerin pH'ları 8,78'e kadar artmış ve 900. dakikadan sonra pH larda 8,20 civarlarına kadar düşüş gözlenmiştir. Deneysel hatalar gözardı edildiğinde 900. dakikadan sonra örneklerin pH'ları 8,20 civarında seyretmiştir. Örneklerin elektriksel iletkenliklerine bakıldığında kolondan çıkan ilk iki örneğin elektriksel iletkenlikleri 6,1 ve 6,5 mS/cm iken 3.örnekten sonra EC 10,5 mS/cm değerine kadar çıkmıştır. Bu sonuç çözeltideki Pb ve Cd derişiminin kolondan çıkan ilk iki örnekte düşük olmasından kaynaklanmaktadır. İki yüzüncü dakikadan sonra çözeltideki metal iyonları derişimlerinin artmasıyla EC'nin de artması deney sonuçlarını doğrular niteliktedir.

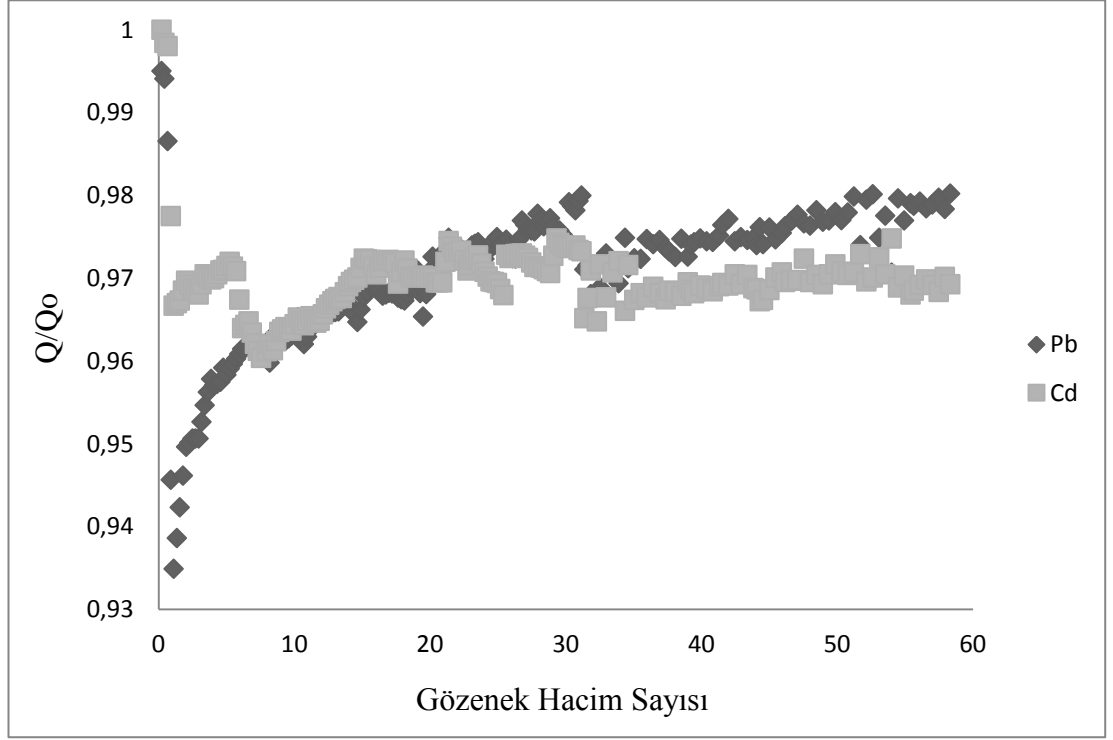
Aynı zamanda bu sonuç, Na₂EDTA'nın toprakta bulunan iyonları zamana bağlı olarak çözdüğünün de kanıtıdır. Belli bir zamandan sonra örneklerin EC değerleri düşmüş ve 7,3 mS/cm civarında sabit kalmıştır.

4.3.3. Büyük ölçekli kolon testleri

Elli gram toprak örneğiyle gerçekleştirilen kolon testleri bu kısımda 125 g toprak örneğiyle gerçekleştirilmiştir. Daha büyük ölçekte gerçekleştirilen bu kolon deneyinde de kolonun bazı fiziksel özelliklerini belirlemek için küçük ölçekli kolon testinde kullanılan formüller kullanılmıştır. Belirlenen özellikler yukarıda Çizelge 4.17’de gösterilmiştir.

Kolon testiyle doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda Pb ve Cd’nin toprak kolonunda taşınımı araştırılmıştır. Bu amaçla 125 g toprakla doldurulan cam bir kolondan pH’yla ilgili değişiklik yapılmaksızın 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi geçirilmiştir. Kolon uzunluğu 16,40 cm, kolon iç çapı 2,75 cm ve boşluk hacmi 31,59 cm³’tür.

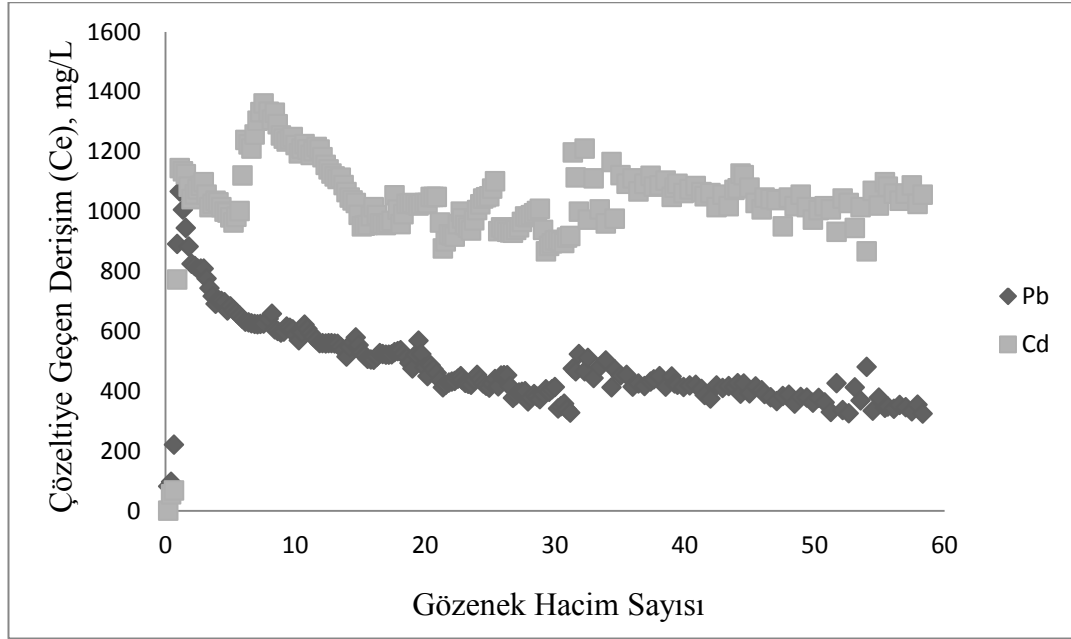
Küçük ölçekli kolon testlerinden sonra kolon boyutu değiştirilmiş olup, toprak kütlesi arttırılmış ve bu kez 125 g toprak ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha önce 50 g toprak kütlesi ve 0,3 mL/dak akış hızında 1 hafta boyunca yapılan kolon testi bu kez sadece toprak kütlesi değiştirilmek suretiyle yapılmıştır. Amaç, toprak kütlesindeki değişimin toprak kolonundan çözeltiliye taşınan Pb ve Cd derişimlerine etkisini görmektir. Kolon testi sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.24’te gösterilmiştir.



Şekil 4.24. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)

Grafik incelendiğinde giderim açısından daha önceki kolon testlerine benzer sonuçlar elde edildiği ancak kolondaki toprak kütlesinin artmasıyla Cd'nin taşınım koşullarının biraz değiştiği görülmüştür. Daha önce 50 g toprakla gerçekleştirilen kolon testinde Pb'nin minimum Q/Qo değeri 120. dakikada (1,32 PV) 0,945 iken, bu testte 200. dakikada (1,12 PV) 0,934 olarak belirlenmiştir. Kadmiyum'un Q/Qo değeri değeri ise daha önce 50 g toprakla gerçekleştirilen deneyde 680. dakikada (7,31 PV) 0,951 iken, bu deneyde Q/Qo değeri 1320. dakikada (7,56 PV) 0,960 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.25'te ise 125 g toprak kütlesi ve 0,3 mL/dak akış hızında gerçekleştirilen kolon deneyi sırasında çözeltiliye geçen Pb ve Cd'nin derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.25. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1 hafta)

Grafik incelendiğinde ilk dakikalarda Pb ve Cd'nin çözeltiye hemen geçmediği ancak 200. dakikadan sonra Pb'nin maksimum noktasına ulaştığı görülmüştür. Aynı akış hızının ve farklı toprak kütlesinin (50 g) kullanıldığı kolon testinde çözeltiye geçen Pb derişimi en fazla 894 mg/L iken bu kolon testinde (125 g toprak kütlesi) 200. dak. sonunda (1,12 PV) çözeltideki maksimum derişimi Pb 1066 mg/L olarak belirlenmiştir. 1,12 gözenek hacim sayısından sonra çözeltiye geçen Pb derişimi azalarak deney sonunda (58,34 PV) 323,90 mg/L'ye ulaşmıştır.

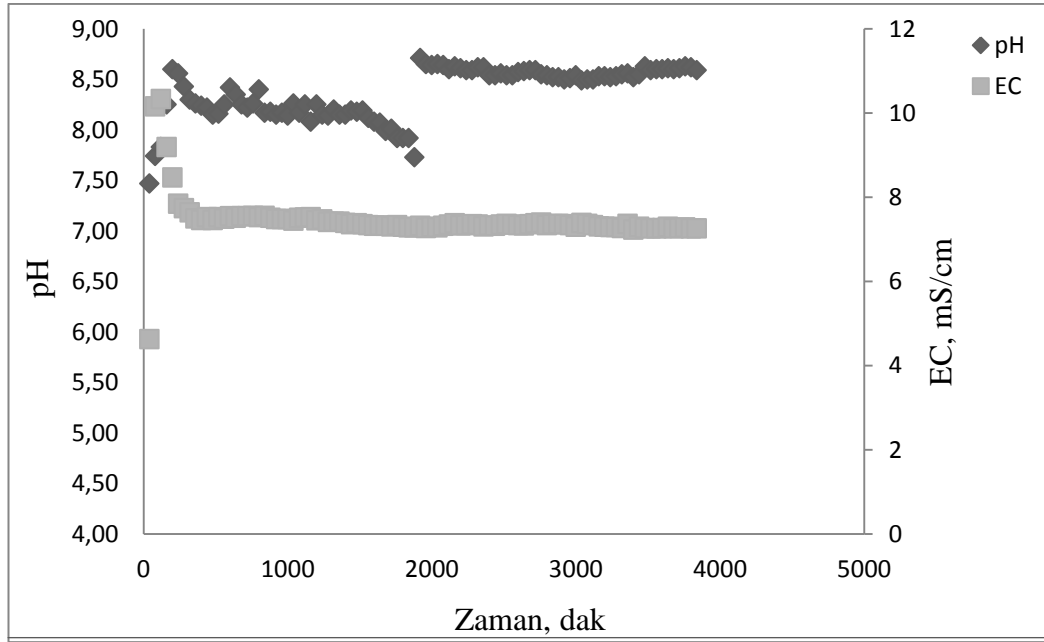
Aynı değerlendirmeler Cd için yapılacak olursa kadmiyum eğrisinde bir farklılık görülmektedir. Kurşun için yapılan analiz sonuçlarında olduğu gibi kolondan çıkan ilk örneklerde Cd'ye rastlanmamıştır. Çözeltideki maksimum Cd derişimine Pb'de olduğu gibi 200. dakikadan sonra ulaşılmış ve tıpkı Pb eğrisinde olduğu gibi çözeltiye geçen Cd derişimlerinde zamana bağlı olarak azalma görülmüştür.

Kolondan çıkan ve 40 dak. aralıklarla toplanan örnekler arasında maksimum Cd derişimine 7,56 gözenek hacim sayısına denk gelen 1320. dakikada rastlanmıştır.

Bu noktada çözültideki Cd derişimi 1360 mg/L olup deney sonunda (53,34 PV) 1056 mg/L'ye düşmüştür.

Bu sonuçlar aynı akış hızında fakat farklı toprak kütlelerinde yapılan küçük ölçekli kolon deneyi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Cd için maksimum derişimin 7,31 gözenek hacim sayısında (680. dak.) 1698 mg/L'dir. Bir hafta süresince gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri Pb için % 82,94; Cd için ise % 83,85'dir.

Diğer kolon testlerinde olduğu gibi bu kolon testinde de çıkan her örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. Böylece zaman içerisinde kolondan çıkan örneklerin pH ve EC'lerinde oluşan değişim gözlenmiştir. 0,3 mL/dak akış hızına ve 125 gram toprak kütlelerine sahip toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



Şekil 4.26. Toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 1hafta)

Büyük toprak kolonu (125 g toprak) için pH-EC grafiği incelendiğinde ilk 120 dakikada çıkan 3 örnekte pH'ların yine 7,5 civarında seyrettiği gözlenmiştir.

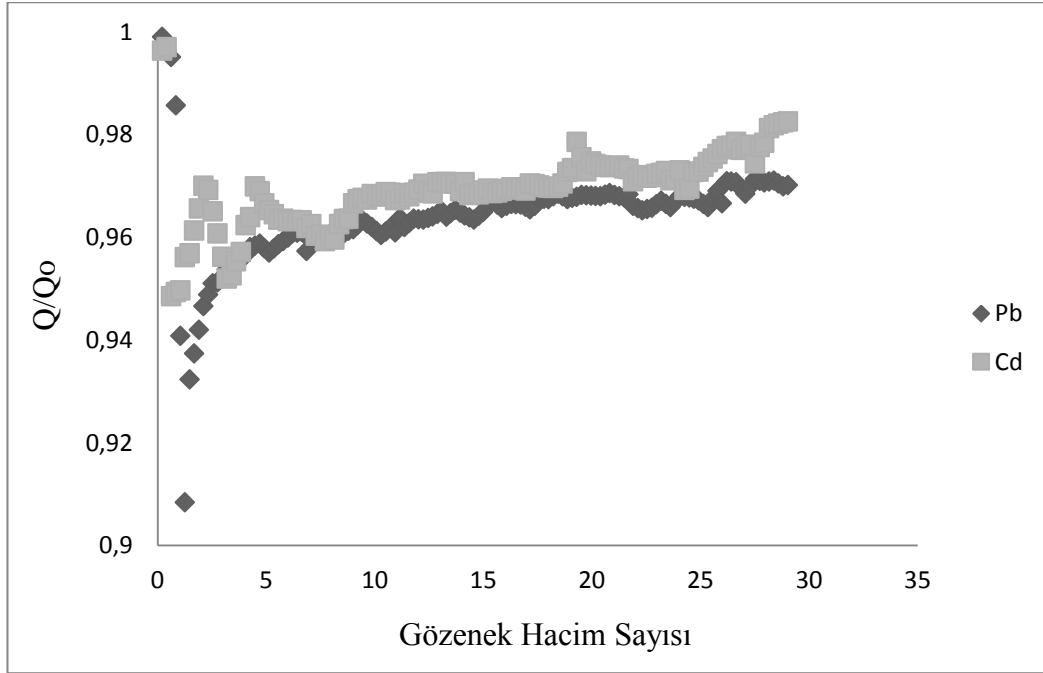
120. dakikadan sonra kolondan çıkan örneklerin pH'sı diğer kolon testlerinde olduğu gibi artmış ve maksimum 8,60 değerine ulaştıktan sonra zamanla pH'larda bir düşüş gözlenmiştir. 1880 dakikada pH en düşük değer olan 7,73'e ulaşmış olup, bu noktadan sonra pH eğrisinde birdenbire artış meydana gelmiş olup bu artıştan sonra örneklerin pH'ları tekrardan başlangıç seviyesine geri dönmüştür.

Aynı grafikte EC sonuçları incelendiğinde değerlerde bir farklılık olmadığı EC'nin 200. dakikada 8,47 mS/cm değerine ulaştıktan sonra zamanla düştüğü ve deney sonunda 7,26 mS/cm değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Yapılan Pb ve Cd analiz sonuçları da bu sonucu doğrular niteliktedir.

Bundan önce yapılan tüm kolon testleri pH ile ilgili herhangi bir değişiklik yapılmaksızın doğal koşullarda gerçekleştirilmiştir. Ancak kolondan çıkan örneklerde belirlenen pH sonuçlarına bakıldığında pH'nın zamanla çok fazla arttığı görülmüştür. Toprakta pH artışının toprak kolonundan metal taşınımına olumsuz etki yaparak giderim verimini düşürmesi nedeniyle kolondaki toprağın pH'sında değişiklik yapılmasına karar verilmiştir.

Bu amaçla 24 saat boyunca pH'sı 5'e ayarlanan 0,01 M'luk NaCl çözeltisi 125 gram toprak doldurulan cam kolondan 0,3 mL/dak akış hızında geçirilmiştir. Amaç toprağın pH'sını düşürerek kolondan çıkan çözeltilerde pH artışını engellemektir. Böylece kolondan çıkan örneklerin Pb ve Cd gideriminin artacağı düşünülmüştür.

Şekil 4.27'de 0,01 M NaCl çözeltisi geçirilen toprak örneğinde yapılan kolon testinin sonuçları verilmiştir.



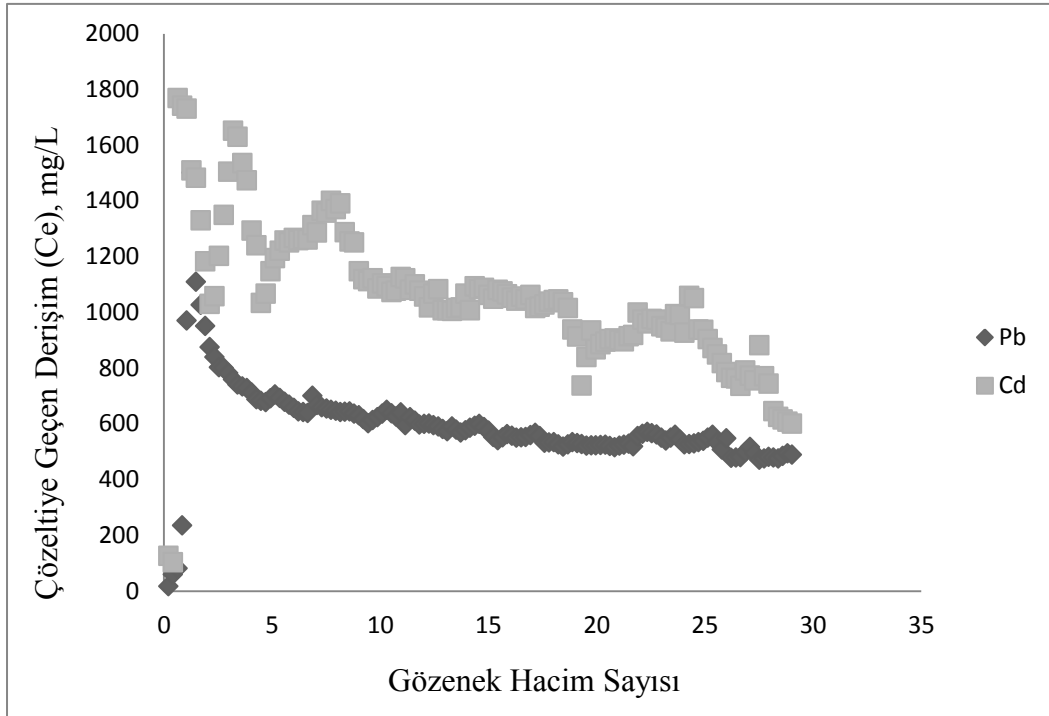
Şekil 4.27. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4gün)

Grafik incelendiğinde Q/Qo oranının, çözeltiliye geçen Pb derişimin en fazla olduğu, 240. dakikada (1,26 PV) 0,91'e düştüğü görülmüştür. Daha önce aynı koşullarda yapılan fakat 0,01 M NaCl geçirilmeyen kolondaki Pb'nin Q/Qo oranı aynı zaman diliminde 0,934 olarak bulunmuştur. İki değer arasındaki fark, toprak kolonundan pH'ı 5'e ayarlanmış 0,01M NaCl çözeltisi geçirilmesinin topraktan Pb'nin taşınımı üzerinde pek etkili olmadığını göstermektedir. 1,26 gözenek hacim sayısında 0,91 olan Q/Qo değerinin bu noktadan sonra arttığı ve deney süresince 0,96 ile 0,97 arasında dengede kaldığı görülmüştür. Bu sonuç toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb'nin maksimum değerine ulaştıktan sonra (1500 mg/L) daha fazla artmadığını ve çözeltiliye geçen derişimin hep aynı değerlerde seyrettiğini de göstermektedir.

Aynı grafikteki Cd eğrisi incelendiğinde çözeltideki derişimin maksimum olduğu noktada Q/Qo değerinin minimum olduğu görülecektir. 120. dakikada 0,63 gözenek hacim sayısında Cd'nin Q/Qo değeri 0,942 olarak belirlenmiştir.

Bu noktadan sonra Q/Q_0 değeri artarken çözeltiliye geçen Cd derişimi azalmıştır. 400. dakikada 0,97 olan Q/Q_0 değeri maksimum noktaya ulaşmış daha sonra azalmaya başlamış ve 640. dakikadan sonra tekrar artarak değerler deney sonuna kadar 0,97 civarlarında seyretmiştir.

Şekil 4.28’de ise aynı toprak kolonunda gerçekleştirilen kolon deneyi sırasında çözeltiliye geçen Pb ve Cd’nin derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.28. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na_2EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd’nin çözeltiliye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

Grafik incelendiğinde ilk dakikalarda kolondan çıkan örneklerin Pb derişimlerinin çok düşük olduğu; 240. dakikada çıkan örnekte çözeltideki Pb derişiminin maksimum değer olan 1500 mg/L’ye ulaştığı görülmüştür. Ancak bu dakikadan sonra toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb derişimlerinde düşüş görülmüş 240, 280 ve 320 dakikalarda derişimler sırasıyla 1108, 1025 ve 950mg/L olarak belirlenmiştir.

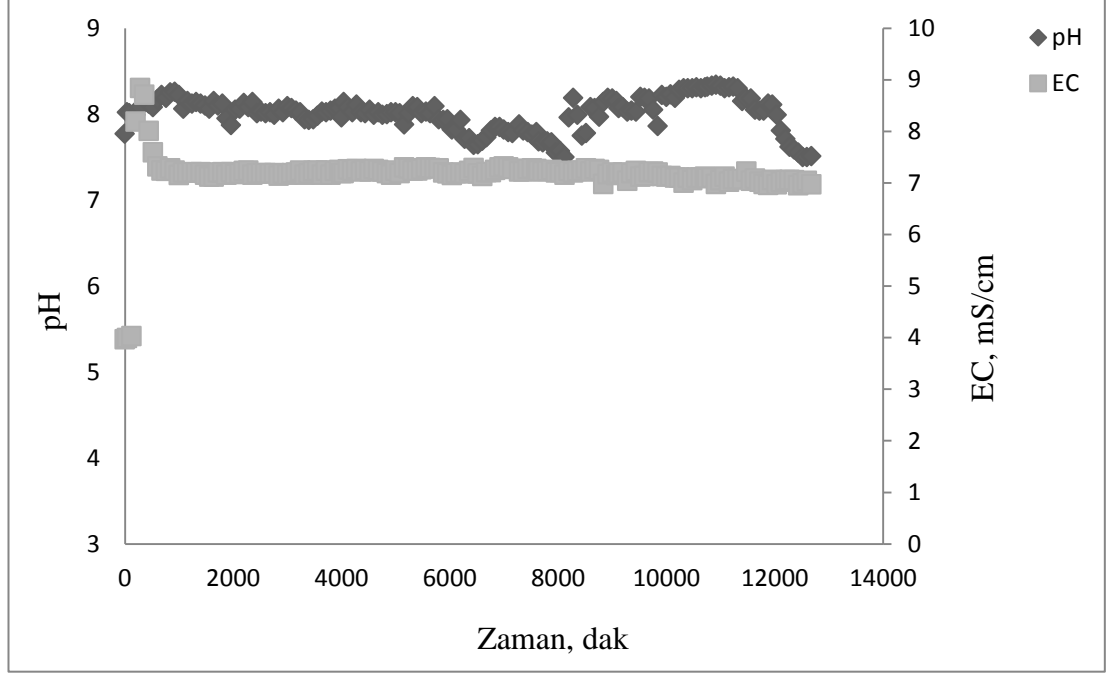
Bu sonuç, NaCl ile muamele edilmemiş bir önceki kolon testi sonuçlarıyla karşılaştırıldığında çözeltiliye geçen maksimum derişim haricinde diğer derişimler arasında pek fark olmadığını göstermiştir.

Buradan da anlaşılacağı üzere kolondan pH'ı 5'e ayarlanan 0,01 M NaCl çözeltisinin geçirilmesi sadece belli bir noktada derişimi arttırmıştır. Bunun durumun toprağın tamponlama kapasitesinin yüksek olmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Deneş süresince çözeltiliye geçen Pb derişiminde azalma meydana gelmiş ve 4 gün süren kolon deneyi sonunda çözeltiliye geçen Pb derişimi 488 mg/L' ye düşmüştür.

Yapılan deneyde Cd için elde edilen veriler ve grafik incelendiğinde ise ilk dakikalardan itibaren Cd'nin çözeltiliye geçen derişiminin birden bire arttığı tespit edilmiş olup maksimum derişimin 120. dakikada 1768 mg/L (0,63 PV) olduğu belirlenmiştir. Bu noktadan sonra çözeltiliye geçen Cd derişimleri azalmaya başlamış ve 400. dakikada çözeltili derişimi 1029 mg/L olmuştur. Daha sonra çözeltilideki Cd derişimi grafikten de görüleceği gibi yeniden artmaya başlamış ve bu artıştan sonra çözeltilideki Cd derişimleri tekrar azalışa geçmiştir. Yaklaşık 9 gözenek hacim sayısından sonra çözeltilideki Cd azalmaya ve dengeye gelmeye başlamış ve 4 gün süren kolon deneyi sonunda çözeltiliye geçen Cd derişimi 599 mg/L' ye düşmüştür. NaCl çözeltisi geçirilmemiş olup aynı toprak kütlesi ve akış hızında gerçekleştirilen deney sonuçlarıyla bu deney sonucu karşılaştırıldığında Pb ve Cd için grafiklerin çok benzer olduğu ve NaCl çözeltisinin kolondan metal iyonu taşınımında fazla etkinlik göstermediği söylenebilir. Diğer kolon testlerinde olduğu gibi toprak kolonundan çözeltiliye daha fazla taşınan iyon Cd'dir. Bu kolon deneyi sonrasında metal iyonlarının kolondan giderim verimi Pb ve Cd için sırasıyla % 75,64 ve % 79,33 olarak belirlenmiştir.

Diğer kolon testlerinde olduğu gibi bu kolon testinde de çıkan her bir örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. Bu kolon denemesinden çıkan örneklerde pH ve EC ölçümü yapmak diğer kolon testlerindeki örneklerde yapılan pH ve EC ölçümlerinden daha önemlidir. Böylece pH'ı 5'e ayarlanmış olan NaCl çözeltisinin, kolondan çıkan toprak örneklerinin pH'sını ne derece etkilediği görülecektir.

0,3 mL/dak akış hızına ve 125 gram toprak kütesine sahip ve pH'ı 5 olan 0,01 M'lık NaCl çözeltisi geçirilen toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH -EC değişimleri Şekil 4.29'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. 0,01 M NaCl ile 1 gün boyunca muamele edilmiş ve sonrasında 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen kolon deneyinden çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

Elde edilen sonuçlar ve grafik incelendiğinde daha önceki kolon denemesinde 8,60' a kadar çıkan pH'nın bu kolon deneyinde en fazla 8,26'ya kadar çıktığı görülmüştür. Deney süresince genelde sabit bir eğilim gösteren pH deney sonlarına doğru azalmış ve çözelti pH'sı 7,5 değerine kadar düşmüştür. Bu sonuç kolondan pH'ı 5'e ayarlanmış 0,01 M NaCl çözeltisi geçirmenin pH üzerindeki etkisinin fazla olmadığını göstermektedir.

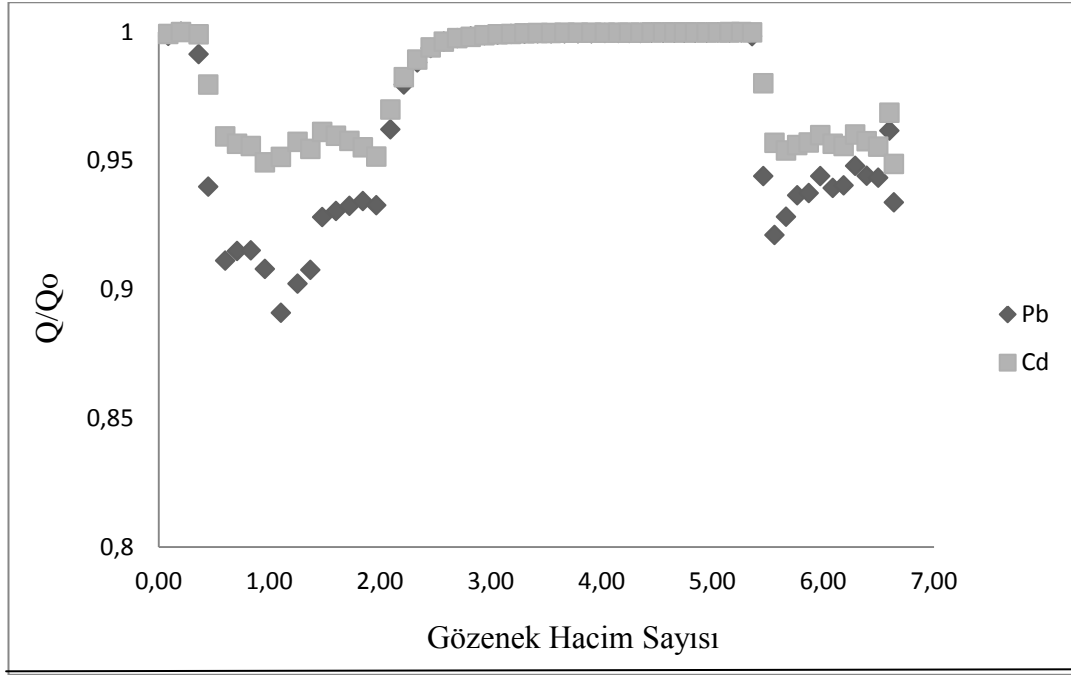
Grafikteki EC eğrisi incelendiğinde 280. dakikada EC'nin maksimum değer olan 8,84 mS/cm'ye ulaştığı daha sonra zamanla EC'nin düştüğü görülmüştür.

Aynı koşullarda daha önce gerçekleştirilen kolon deneyindeki EC değerleriyle bu deneyin ki karşılaştırıldığında elektriksel iletkenlik değerleri açısından iki deney arasında bir farklılık olmadığı ve her iki deneyde de elektriksel iletkenliklerin belli bir noktadan sonra 7-7,5 mS/cm civarında seyrettiği belirlenmiştir.

Büyük ölçekte (125 g) ve akış hızı 0,3 mL/dak olarak belirlenmiş kolon testinde yaklaşık 4 gün boyunca toprak kolonundan 0,05M Na₂EDTA ile birlikte 0,0005 M'lık bromür çözeltisi de geçirilmiştir. Belli aralıklarla otomatik örnek toplayıcıda toplanan bromür, iyon kromatografisinde analizlenmiştir.

Toprak gibi gözenekli bir ortamda hareket eden maddelerin taşınmalarında difüzyon ve adveksiyon olmak üzere iki temel işlem süreci söz konusudur. Difüzyon, suda çözülmüş iyonik ve moleküler türlerin kimyasal aktivitesinin yüksek derişimli bölgelerden düşük derişimli bölgelere doğru gerçekleştirdiği bir süreçtir (Mirsal, 2004). Adveksiyon ise, hareket halindeki yeraltı suyunun çözülmüş çözünenler ile taşınması sonucu gerçekleşen bir süreçtir. Bu çalışmada toprak dolu kolonunun dispersiyon katsayısı (D), gözenek hacmi (A L n), su hızı (v) gibi bazı hidrolik özelliklerinin belirlenmesi için kolona reaktif olmayan toplam 500 mL 0,0005 M bromür çözeltisi verilmiş ve çıkışta ortalama 12 mL'lik numuneler toplanarak iyon kromatografisinde Br⁻ içerikleri belirlenmiştir.

Kolon testi sonucu elde edilen veriler sonucu gözenek hacim sayısına karşı Q/Q₀ değerleri grafiğe geçirilmiş ve Şekil 4.30'da gösterilmiştir.



Şekil 4.30. 0,05 M Na₂EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

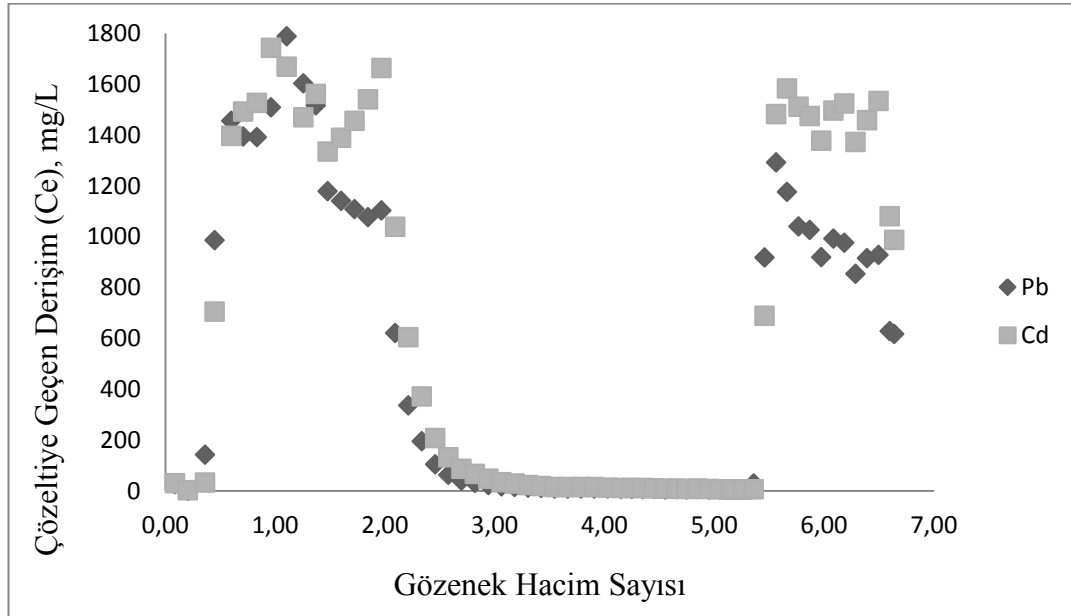
Grafik incelendiğinde Pb için en düşük Q/Qo değerinin 360. dakikada (1,10 PV) 0,89 olduğu Cd için ise en düşük Q/Qo değerinin 320. dakikada (0,96 PV) 0,94 olduğu belirlenmiştir. Toprakta çözeltiye geçen Pb ve Cd'nin derişimlerinin 360 dakikadan sonra (1,1 gözenek hacim sayısı civarında) düştüğü görülmektedir.

Toprak kolonundan öncelikle Na₂EDTA çözeltisi ilk 760 dakika süresince geçirilmiş daha sonra kolona verilen Na₂EDTA çözeltisi yerine içerisinde 0,0005 M bromür iyonu olan çözelti 2400. dakikaya kadar kolondan geçirilmiştir. Son aşamada ise kolondan bromür çözeltisi geçirme işlemi durdurulmuş ve deney sonuna kadar yeniden Na₂EDTA çözeltisiyle kolon testi tamamlanmıştır. Grafikten görüleceği gibi toprak kolonundan bromür çözeltisinin geçirildiği 760. dakika ile 2480. dakika (2,34-5,46 PV) arasında Pb ve Cd'nin toprak kolonundan taşınma oranı azalmış olup kolondan sadece Br⁻ taşınmıştır. Kolona Br⁻ içeren çözelti verilme işlemi sona erdirildikten sonra toprak kolonundan Pb ve Cd iyonları yeniden taşınmaya başlamıştır. Kolondan bromür çözeltisi geçirildikten sonra Pb ve Cd'nin Q/Qo oranı önceki değerlerine ulaşmıştır.

Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere farklı koşullarda gerçekleştirilen toprak kolonundan Pb ve Cd'nin taşınımı arasında çok belirgin farklar bulunmamıştır. Bunun nedeni EDTA'nın spesifik şelatlayıcı bir ajan olmayıp ortamdaki diğer metallerle de reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir. Örneğin EDTA; Al, Ca, Fe ve Mn gibi alkali yüzey katyonlarıyla güçlü kompleksler oluşturabilir [Giannis ve Gidarakos, 2005].

Şelatlayıcı ajan veya kompleksleyici ajan olarak kullanılan EDTA'nın ortama ilavesiyle ortamın sorbsiyon özelliklerinin çok değiştiği bilinmektedir. Bu kimyasalların metal kirleticilerle kompleks oluşturabilme kabiliyeti ortamın pH'sına bağlıdır [Giannis ve Gidarakos, 2005]. Gerçekleştirilen deneylerde ortam pH'sı doğal koşullarda olup her iki metal için de aynıdır. Dolayısıyla Pb ve Cd'nin toprak kolonundan taşınma miktarları arasında çok fazla fark olmaması beklenen bir sonuçtur.

Şekil 4.31'de ise 125 g toprak kütlesi ve 0,3 mL/dak akış hızında gerçekleştirilen kolon deneyi sırasında çözeltiye geçen Pb ve Cd'nin derişimleri, gözenek hacim sayısına karşı grafiğe geçirilmiştir.



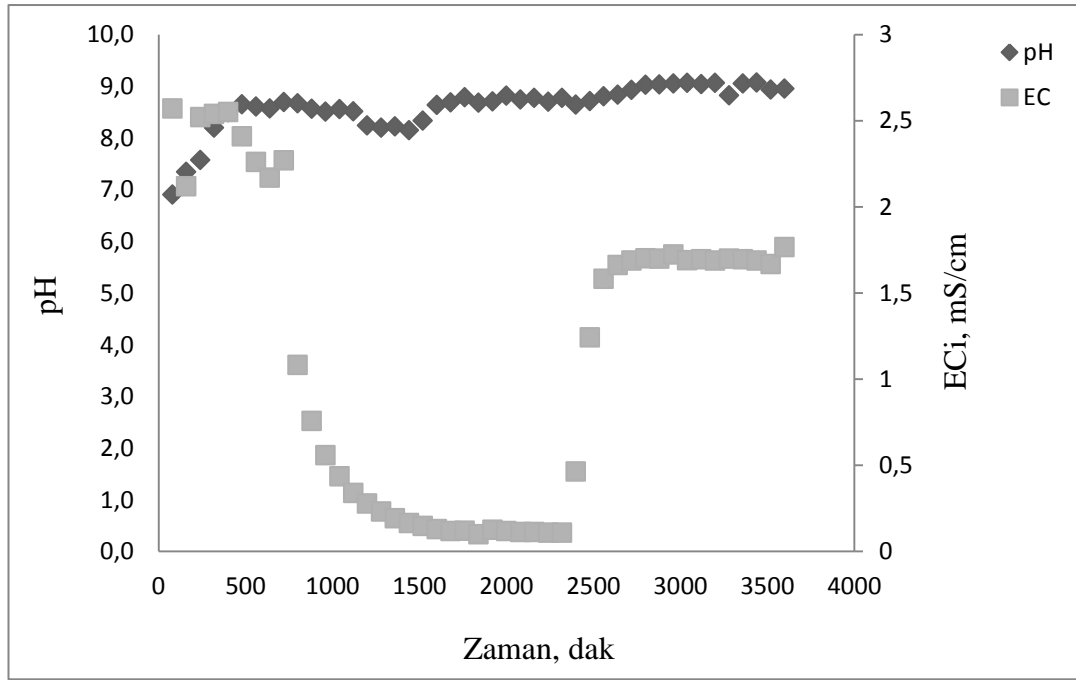
Şekil 4.31. 0,05 M Na₂EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyindeki Pb ve Cd'nin çözeltiye geçen derişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

Grafik incelendiğinde ilk dakikalarda Pb ve Cd'nin çözeltiliye hemen geçmediği ancak 160. dakikadan itibaren bu iki iyonun toprak kolonundan çözeltiliye geçen derişimlerinin belirgin bir şekilde artmaya başladığı gözlenmiştir. Kurşun ve Cd iyonlarının kolondan çıkış hızları karşılaştırıldığında ilk 160 dakikada çözeltideki derişimi daha fazla olan Pb'nin Cd'ye göre kolondan daha hızlı taşındığı belirlenmiştir. Ancak 160. dakikadan sonra durum Cd lehine dönmüş ve toprak kolonundan taşınan Cd derişiminin Pb'ye oranla daha fazla olduğu görülmüştür. Deney süresince bu iki metal iyonunun toprak kolonundan taşınım miktarları ve hızları zamana bağlı olarak değişmiştir. Toprak kolonundan çözeltiliye geçen metal iyonları derişiminin sonuçları değerlendirildiğinde Pb'nin 360. dakikada (1,10 PV) maksimum noktasına ulaştığı, Cd'nin ise 320. dakikada (0,96 PV) maksimum değere geldiği bulunmuştur. Kurşun için toprak kolonundan çözeltiliye geçen miktar 360. dakikada 1679 mg/L olup, bu değer Cd için 320. dakikada 1742 mg/L'dir. Sonuçlardan, toprak kolonundan Na₂EDTA ile çözeltiliye taşınan Pb ve Cd derişimi arasında belirgin bir fark olmadığı bir kez daha doğrulanmıştır. Deney sonunda 6,64 gözenek hacim sayısında çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimleri sırasıyla 617 mg/L ve 987 mg/L'de kalmıştır. Şekil 4.31'den görüldüğü üzere kolondan sadece Br çözeltisi geçirildiği zamanlarda topraktan çözeltiliye herhangi bir metal iyonu taşınımı söz konusu olmamıştır.

Toprak kolonundan taşınan ağır metal iyonlarının belirli bir davranışının olmaması ise, toprağın kompleks bir yapıya sahip olması ve kolondan geçen çözeltinin toprak kolonunda hangi mekanizmalara maruz kalıp, nasıl taşındığının tam olarak bilinmemesiyle açıklanabilir. Bu deney sonunda Pb ve Cd'nin giderim verimleri sırasıyla % 16,26 ve % 10,67 olup bu değerler diğer olan testlerdeki giderim verimleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bunun nedeni, toprak kolonundan Na₂EDTA çözeltisi yerine uzun bir süre Br⁻ içeren çözeltisi geçirilmesidir. Kolondan daha fazla giderilen metal iyonunun Pb olması daha önce de belirtildiği gibi deneyin ilk dakikalarında Pb'nin Cd'ye göre daha fazla taşındığının göstergesi niteliğindedir.

Diğer kolon testlerinde olduğu gibi bu kolon testinde de çıkan her bir örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. Daha önce pH'sı 5'e ayarlanmış 0,01 M NaCl çözeltisi toprak kolonundan 1 gün boyunca geçirilmiş ve toprağın pH'sında gerçekleşecek değişimle topraktan metal iyonlarının çözeltilmeye geçme derişimindeki değişiklik incelenmiştir. Ancak 0,01 M NaCl çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonunda toprak kolonundan çözeltilmeye taşınan metal iyonları derişiminde önemli bir artış olmadığından bundan sonraki deneylerin daha önceki deneylerde olduğu gibi doğal pH koşullarında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

0,05 M'lık Na₂EDTA çözeltisinin 0,3 mL/dak akış hızında 125 g toprak kütlesine sahip toprak kolonundan geçirilmesiyle kolondan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4.32. 0,05 M Na₂EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyinde toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana bağlı pH-EC değişimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

Toprak kolonu için pH-EC grafiği incelendiğinde 80. dakikada kolondan çıkan ilk örneğin pH'sının 6,91 olduğu belirlenmiştir. Toprak kolonundaki ağır metal iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılan 0,05 M Na₂EDTA çözeltisinin başlangıç pH'sının 4,49 olduğu bilinmektedir.

Toprak kolonundan geçen Na₂EDTA çözeltisinin pH'sının ilk 80 dakika içinde 6,91'e çıkması ve zamana bağlı olarak artan bir eğilim izlemesi daha önce de belirtildiği gibi toprağın özellikle asit tamponlama kapasitesinin yüksek olmasıyla ve kireç içeriğinin de (% 11) fazla olmasıyla ilişkilidir.

Bir toprağın tamponlama kapasitesi ne kadar yüksekse, alkalın durumunu koruma olasılığının o kadar yüksek ve çözünen metal iyonu derişiminin o kadar az olacağı bilinmektedir.

Gerek kesikli olarak gerçekleştirilen testlerde gerekse de sürekli akışlı kolon testinde gerçekleştirilen testlerde topraktan çözeltiliye geçen metal iyonun derişiminin belli bir değerde kalması toprağın tamponlama kapasitesi ve kireç içeriğinin yüksek olmasıyla açıklanabilir. Toprak örneğinin XRD sonuçlarına göre toprak; kuvars, dolomit ve feldispat türü minerallerden oluşmaktadır. Özellikle dolomit minerallerinin toprağın tamponlama kapasitesini arttırdığı bilinmektedir. Tamponlama kapasitesi testi sonuçları bu durumu desteklemektedir.

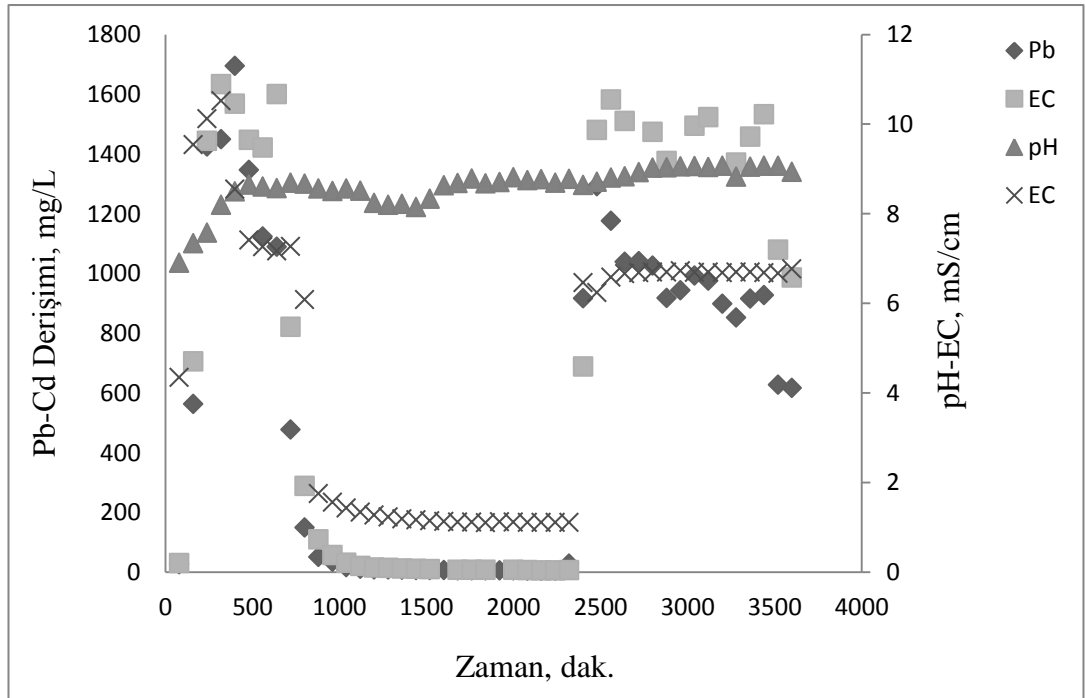
Toprak kolonundan çıkan örneklerin pH'ları grafikten de görüleceği gibi belli bir noktaya kadar zamana bağlı olarak artmış ve daha sonra çıkan örneklerin pH'ları 8,9 civarında seyretmiştir. Kolondan Na₂EDTA çözeltisi yerine bromür çözeltisinin geçirildiği süre aralığında bile pH'da herhangi bir düşüşe rastlanmamış olup, bu sonuç yukardaki açıklamayı da doğrulamaktadır.

Şekil 4.32' deki EC eğrisi incelendiğinde ise kolondan çıkan örneklerin elektriksel iletkenlik değerlerinin ilk dakikalardan itibaren arttığı görülecektir. Toprak kolonundan çıkan örneklerin elektriksel iletkenlik değerlerine bakıldığında 320. dakikada çıkan örneğin elektriksel iletkenliğinin 2,52 mS/cm olduğu ve EC'nin bu noktada maksimum değerine ulaştığı görülmüştür.

Bu noktadan sonra ise çözeltilerin EC'leri zamanla düşmüş, bromür çözeltilisinin verildiği zaman aralığında ise elektriksel iletkenlik değerleri oldukça azalmıştır. Bromür çözeltisinden sonra kolon, Na₂EDTA çözeltisiyle beslenmeye devam edilmiş ve örneklerin EC değerleri yeniden artmaya başlamıştır.

Elektriksel iletkenlik eğrisinin gösterdiği davranış bromürün topraktaki hiçbir metal iyonu ile herhangi bir reaksiyona girmediğinin kanıtı niteliğindedir.

Şekil 4.33'te kolondan çıkan örneklerin EC, pH ve çözeltiliye geçen metal derişimleri aynı grafik üzerinde birlikte değerlendirilmiş olup Na₂EDTA çözeltisiyle toprak kolonundan ekstrakt edilen örneklerde Pb ve Cd'nin zamana karşı derişimleri ve aynı örneklerin pH ile EC değerleri gösterilmiştir.



Şekil 4.33. 0,05 M Na₂EDTA ve 0,0005M NaBr ile gerçekleştirilen kolon deneyinde toprak kolonundan çıkan örneklerin zamana Pb, Cd, pH ve EC değışimleri (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 4 gün)

Grafik incelendiğinde elektriksel iletkenlik ile çözeltideki iyon derişimleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Bilindiği üzere elektriksel iletkenlik çözeltideki iyon derişimi arttıkça artan bir parametredir.

Suların elektriksel iletkenliği, iyonların sudaki toplam derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Sudaki iyonların derişimi arttıkça elektriksel iletkenlik de artar, dolayısıyla elektriksel iletkenlik ölçümleri sudaki toplam iyon derişimi hakkında iyi bir göstergedir.

Şekilden de anlaşılacağı gibi toprak kolonundan bromür çözeltisinin geçirildiği zaman aralığında Pb ve Cd derişimleriyle birlikte EC değerlerinde de azalma görülmüştür. Kolona bromür yerine Na₂EDTA verildiğinde ise topraktan çözeltiliye geçen iyon derişiminin artmasıyla elektriksel iletkenlikte artmıştır.

Grafikteki pH eğrisi incelendiğinde ise çözeltilerin pH'larının belli bir noktaya kadar arttığı ve daha sonra hiçbir koşulda zamana bağlı olarak değişmediği görülmüştür.

4.3.3.1. Bromür (izleyici) testleri

Kirletici taşınımını denetleyen parametrelerin belirlenmesi için (adveksiyonu ifade eden ortalama yeraltı suyu hızı (v), dağılımı ifade eden dispersiyon katsayısı (D), advektif taşınımın difüzyon taşınımına oranını ifade eden Peclet sayısı (Pe) sodyum bromür (NaBr) ile yapılan kolon testleriyle belirlenmiştir. Kıyı akiferlerinde tuzlu su girişi, çeşitli atık depolarından ve depolama tanklarından sızan kirletici sıvıların akiferlere karışımı dolayısıyla yeraltı suları kirlenmesi, tarım alanlarında kullanılan ilaçların gözenekli ortamdaki hareketi gibi proseslerin hepsi özde çözeltili taşınmasıdır. Bu kadar zengin bir uygulama alanı olan gözenekli ortamda taşınmanın gerek modellenmesi çalışmalarında gerekse gözenekli ortamda taşınma mekanizmasının anlaşılması için kullanılan en yararlı yöntemlerden birisi bromür gibi reaktif olmayan izleyici testleridir.

4.4. KİRLLETİCİ TAŞINIM PARAMETRELERİ

Kirletici taşınımını denetleyen parametrelerin belirlenmesi için adveksiyonu ifade eden ortalama yeraltısuyu hızı (v), dağılımı ifade eden dispersiyon katsayısı (D), advektif taşınımın difüzyif taşınım oranını ifade eden Peclet sayısı (Pe) laboratuvar ortamında uluslararası standartlar gözönüne alınarak belirlenmiştir.

4.4.1. Advektif (Adveksiyonla) Taşınım Parametreleri

Advektif taşınım, kirleticinin yeraltı suyu ile birlikte taşınma süreci olup eşitlik 4.14' te verilen kısmi diferansiyel denklem ile ifade edilmektedir [Afşin ve Kayabalı, 2004].

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -v \frac{\partial C}{\partial x} = -\left(\frac{K_i}{n_e}\right) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.14)$$

Advektif taşınımın hesaplanmasında kullanılan ortalama yeraltısuyu hızının belirlenebilmesi için ilk önce hidrolik iletkenlik katsayısı (K) ve etkin gözeneklilik (n_e) değerinin belirlenmesi gerekir. Yapılan araştırmada kullanılan toprağın tekstürü kumlu tın olduğundan etkin gözeneklilik değeri toplam gözeneklilik değerine eşit kabul edilmiştir. Toprak örneğinin toplam gözenekliliği, kuru birim ağırlık (ρ_d) ve özgül ağırlık (ρ_s) ilişkisine dayanılarak aşağıdaki eşitlikten saptanmıştır (Eşitlik 4.15).

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (4.15)$$

Toprak örneğinin 24 saat 105 °C' de etüvde kurutulması ve kurutulmuş örnek ağırlığının görünür hacmine bölünmesi ile elde edilen kuru birim ağırlık (ρ_d) değeri, 125 g toprak kolonu için 1,45 g/cm³ olarak hesaplanmıştır. Özgül ağırlık (ρ_s) ise 125 g toprak kolonu için 2,33 g/cm³ olarak elde edilmiştir.

Kuru birim ağırlık (ρ_d) ve özgül ağırlık (ρ_s) değerleri eşitlik 4.15'te yerine konularak birimsiz gözeneklilik değeri (n) 0,38 olarak bulunmuştur.

Hidrolik iletkenlik katsayısı (K) USDA'ya göre kumlu tın topraklar için $36,47 \times 10^{-3}$ cm/s'dir. Kolon için hesaplanan darcy akış hızı 0,155 cm/dak'dır.

4.4.2. Dispersif Taşınım Parametreleri

Kirleticinin doygun gözenekli ortamdaki taşınımı her noktada aynı hızda gerçekleşmemektedir. Ortamın gözenekliliğine bağlı olarak yeraltı suyu akımı hız vektörünün yön ve büyüklüğünün ortamın özelliklerine göre değişiklik göstermesi mekanik dispersiyon olayı ile açıklanırken, kirleticinin konuma bağlı olarak farklı derişimlere sahip olması nedeniyle derişim gradyanının kirleticinin derişik olduğu noktadan seyreltik olduğu noktaya doğru hareket etmesi difüzyon olayı olarak açıklanmaktadır. D ile gösterilen parametre, bu iki olayı kapsayan hidrodinamik dispersiyon ile taşınımı ifade etmektedir. Dispersivite, hidrolik iletkenlik katsayısı gibi ortamın bir özelliği olup, uzunluk birimine (L) sahiptir. Dispersif taşınım, kısmi diferansiyel denklemi ile ifade edilmektedir [Fetter, 1999; Afşin ve Kayabalı, 2004].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = -(D^* + \alpha V) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4.16)$$

Eşitlikteki,

D: Hidrodinamik dispersiyon katsayısı (L^2/T)

V: Ortalama yeraltı suyu hızı (L/T)

α : Dispersivite (L)

D*: Difüzyon katsayısı (L^2/T)'dır.

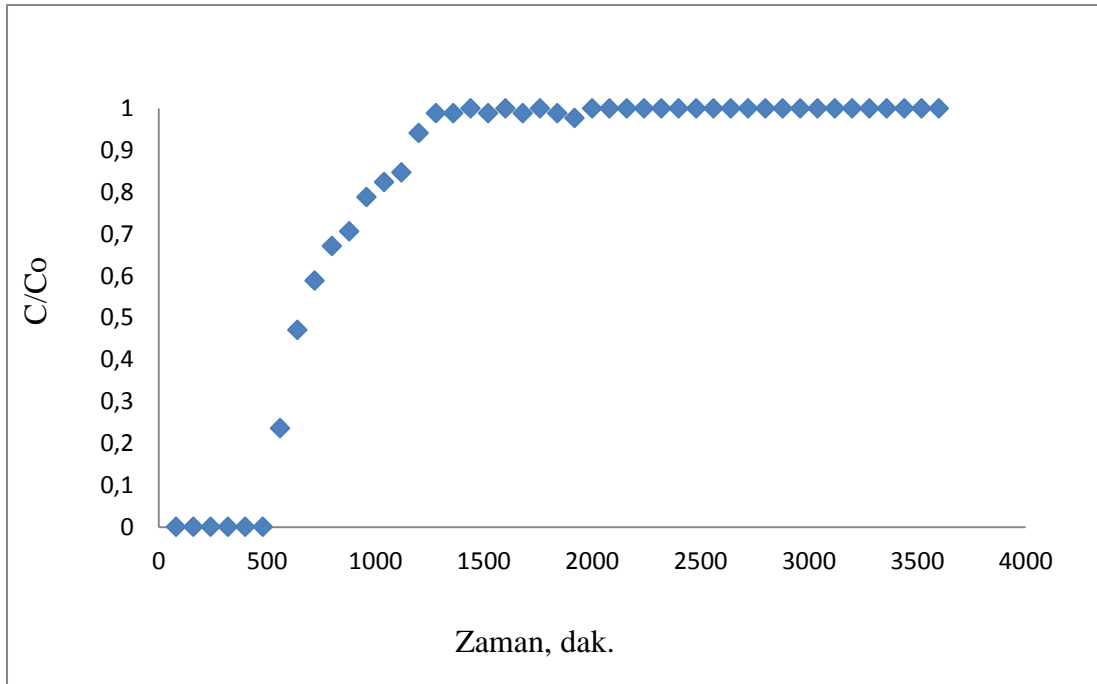
Dispersif taşınımın tanımlanabilmesinde kullanılan dispersivitenin belirlenmesi amacıyla kolon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Kolon deneyleri doğal toprak ile doldurulmuş belirli uzunluktaki bir kolon içinden sabit debi ile izleyici geçirilmesi ve çıkış noktasında zamana bağlı olarak izleyicinin gözlenmesi temeline dayanmaktadır.

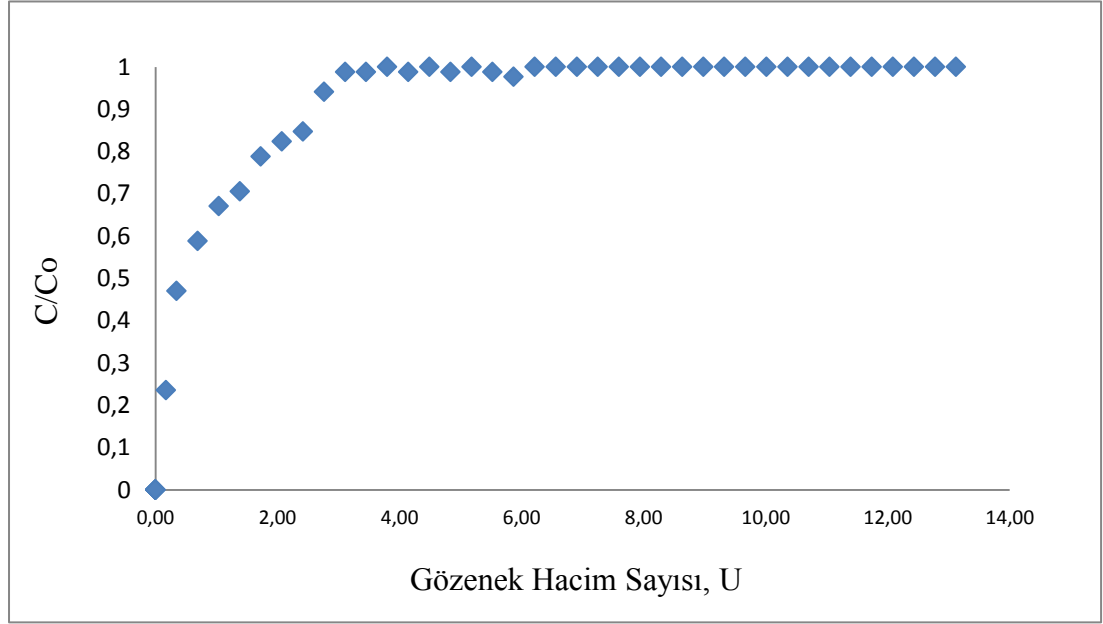
Kirletici taşınım parametrelerinden biri olan dispersivitenin (α) hesaplanması için çalışma kapsamında gerçekleştirilen bromür deneyi, kontrol amacıyla iki kez tekrar edilmiştir. Kolon testinin amacı doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda Pb ve Cd'nin toprakta taşınımını simüle etmektir.

Doygun koşullarda 17 cm uzunluğunda; 2,55 cm çapındaki toprak kolonuna 8,5 mg/L Br^- çözeltisi, 0,3 mL/dak sabit akış hızı ile yaklaşık 4 gözenek hacim sayısına kadar verilmiştir. Kolonun çıkış noktasındaki Br^- derişimleri zamana bağlı olarak iyon kromatografisinde her 0,10 gözenek hacim sayısına karşılık gelen 80 dak zaman aralığında ölçülmüştür.

Bromür derişimine bağlı C/C_0 -t grafiği (bitme eğrisi) (Şekil 4.34) ve C/C_0 -U (gözenek hacim sayısı) grafiği (Şekil 4.35) çizilmiştir.



Şekil 4.34. Bromür derişimine bağlı C/C_0 -t grafiği (bitme eğrisi).



Şekil 4.35. Bromür derişimine bağı C/Co-U grafiğı (bitme eğrisi).

Brigham'a göre, ilk olarak göreceli konsantrasyon (C/C_o) değerlerine karşı gözenek hacmi fonksiyon değerleri işaretlenir (Şekil 4.34). Hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D_L) aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanır [Fetter, 1999].

$$D_L = \left(\frac{v_x L}{8} \right) (t_{0,84} - t_{0,16})^2 \quad (4.17)$$

$$U = \frac{v_x n A t}{A L n} = \frac{v_x t}{L} \quad (4.18)$$

C/C_o : Konsantrasyon oranı (boyutsuz),

V_x : Ortalama yeraltısuyu akım hızı (L/T)

L: Örnek boyu (L)

D_L : Akım yönüne paralel olan boyuna hidrodinamik dispersiyon katsayısı, (L^2/T)

U: Toplam gözenek hacmi sayısı (boyutsuz)

$J_{0,84}$: C/C_o konsantrasyon değerinin 0,84 olduğu koşuldaki gözenek hacmi fonksiyonu (boyutsuz)

$J_{0,16}$: C/Co konsantrasyon değerinin 0,16 olduğu koşuldaki gözenek hacmi fonksiyonu (boyutsuz)

Ortalama yeraltı suyu hızı, örnek uzunluğu ve C/C_o oranının 0,16 ve 0,84 olduğu değerlere karşılık gelen $J_{0,16}$ ve $J_{0,84}$ değerleri Eşitlik 4.17 kullanılarak, türetilen bir başka eşitlikle konsantrasyon-konum (C/Co-U) grafiğinin 0,5 değerine karşılık gelen U değeri bize dispersiyon katsayısını verir. Her iki deneyde de 125 g toprak örneği için hesaplanan tek boyutlu dispersiyon katsayısı değerleri gerçekleştirilen deney için dispersiyon katsayısı 0,89 cm²/dak olarak hesaplanmıştır. Dispersivite katsayısı; difüzyon katsayısının akış hızına bölünmesiyle bulunmuş olup bu değer 5,74 cm'dir. Şekil 4.35'teki eğri deney boyunca gerçekleşen metal taşınımın dispersiyonla da gerçekleştiğinin göstergesidir.

Değişik araştırmacılar tarafından yapılan arazi ve laboratuvar deneyleri sonucunda dispersiyon katsayısının deney ölçeğine bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir. Bu değişimi meydana getiren etki ise ortamın heterojenliğidir [Pickens ve Grisak, 1981]. Kolon deneyleri ile elde edilen dispersivite değerleri, gerçek koşullarda heterojenlikten dolayı daha büyük olarak gözlenecektir [Freeze ve Cherry, 1979]. Ortamın bir özelliği olan dispersivite, heterojenitenin yanısıra, incelenen kolonun akış yönündeki uzunluğuna göre de değişmektedir [Fetter, 1999].

Laboratuvar koşullarında toprak ile yapılan kolon deneyleri sonucunda, boyuna dispersivite değerinin 0,01-1 cm arasında değiştiği gözlenmiştir [Freeze ve Cherry, 1979]. Buna bağlı olarak, çalışma kapsamında büyük ölçek kullanılan toprak örneğinin özellikle 17 cm uzunluğunda olanında toprak kütlesi (125 g) yüksek olduğundan, yapılan deneyler sonucu elde edilen dispersivite değerlerinin kabul edilebilir değerler oldukları görülmektedir.

Bromür testine dayalı olarak advectif ve dispersif taşınım parametreleri hesaplanarak, kolonda adveksiyonun mu yoksa dispersiyonun mu hakim olduğuna karar vermek üzere Peclet sayısı hesaplanmıştır.

Advectif taşınımın difüzyon taşınımına oranını ifade eden Peclet sayısı (Pe) aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [Soyaslan, 2012].

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (4.19)$$

Pe : Peclet sayısı,

v : Akış hızı,

L : Akış mesafesi,

D : Boyuna dispersiyon katsayısı,

Pe oranı aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$Pe < 0.02$: Difüzyon baskın

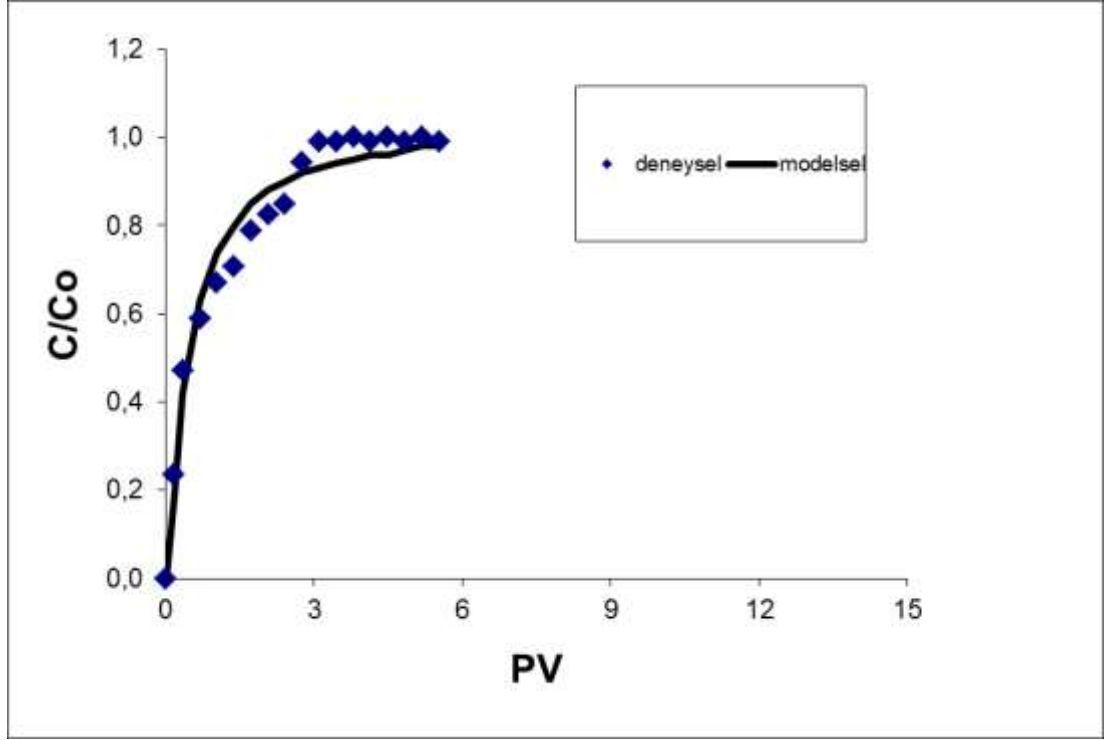
$0.02 < Pe < 8$: Difüzyon ve Mekanik Dispersiyon baskın

$Pe > 8$: Mekanik Dispersiyon baskın

Yapılan araştırmada Peclet sayısı 2,96 bulunmuştur. Bu değer $0.02 < Pe < 8$ arasına denk geldiğinden, kolondan Pb ve Cd'nin taşınmasında hem difüzyonun, hem de mekanik dispersiyonun hakim olduğu söylenebilir.

Kolon verilerinin denge ve dengede olmayan (fiziksel) iki bölge taşıyım modelleri ile simulasyonunda STANMOD v.2.2 yazılımı (Simunek vd., 1999) içerisinde yer alan CXTFIT [Toride vd., 1995] lineer olmayan en küçük kareler optimizasyon programı kullanılmıştır.

Denge taşıyım modelinin (MODE 1) reaktif olmayan izleyici verileri için kalibrasyonundan hidrodinamik dispersiyon katsayısı (D) elde edilmiştir. Model, laboratuvarında yapılan deneysel çalışmayı fit etmiştir (Şekil 4.36). Taşıyım ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışma tek akış hızı (0,3 mL/dak) kullanılarak yapılmıştır.



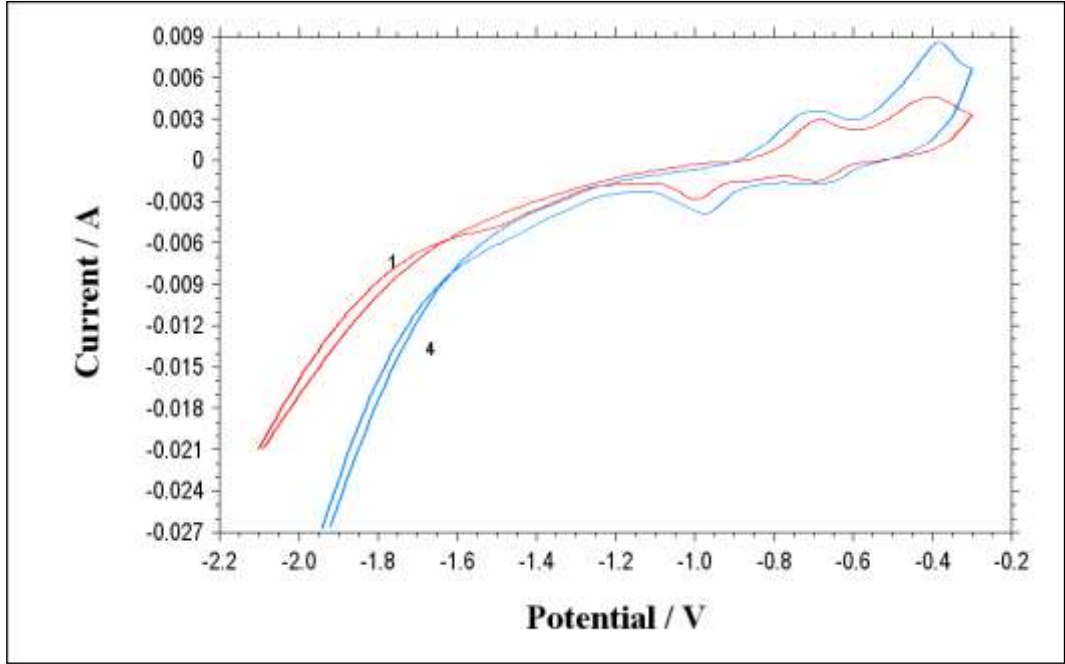
Şekil 4.36. Bromür bitme eğrisi (kalın çizgi, CXTFIT model eğrisi)

4.5. ELEKTROKİMYASAL TESTLER VE OPTİMİZASYON

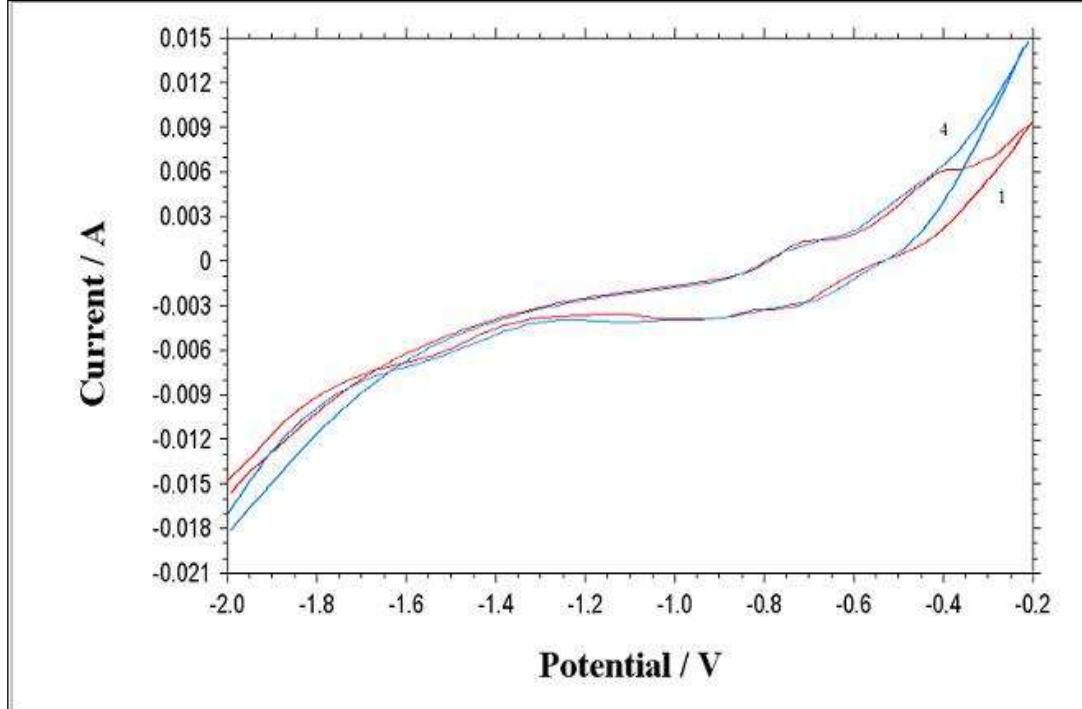
4.5.1. Yıkama Çözeltilerinde Dönüşümlü Voltmetri Yöntemi ile Belirlenen İndirgenme Potansiyelleri

Çözeltiye alınan Pb ve Cd'nin elektroliz işlemi ile metalik formda çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılması için ideal elektrot potansiyelleri incelenmiştir. Bunun için 1:20 katı sıvı oranında 0,05 M Na₂EDTA ile yapılan yıkama testleri sonucunda elde edilen çözeltilerde iki farklı elektrot materyali (kalay ve kurşun elektrot) kullanılarak -0,2 V ile 2,0 V aralığında 0,2 V/s tarama hızında Cd ve Pb'nin indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir.

Potansiyostat cihazı yardımıyla belirlenen Pb ve Cd'ye ait voltamogramlar Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de gösterilmiştir.

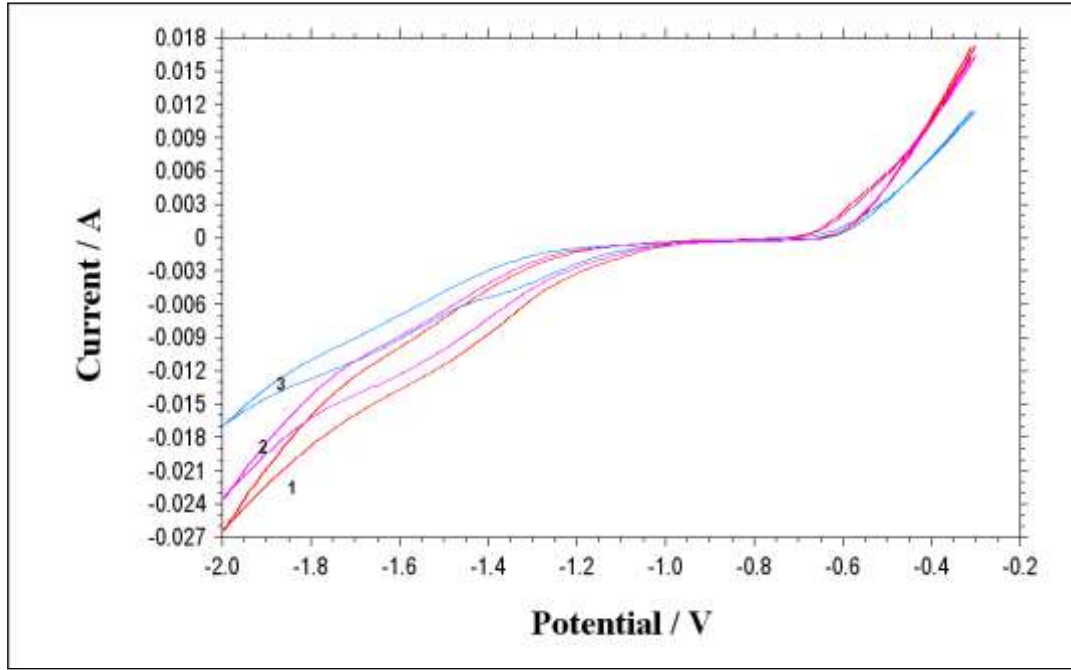


Şekil 4.37. Kalay elektrot üzerinde Cd ve Pb'nin Na₂EDTA çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramı (Ref.elektrot:Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)

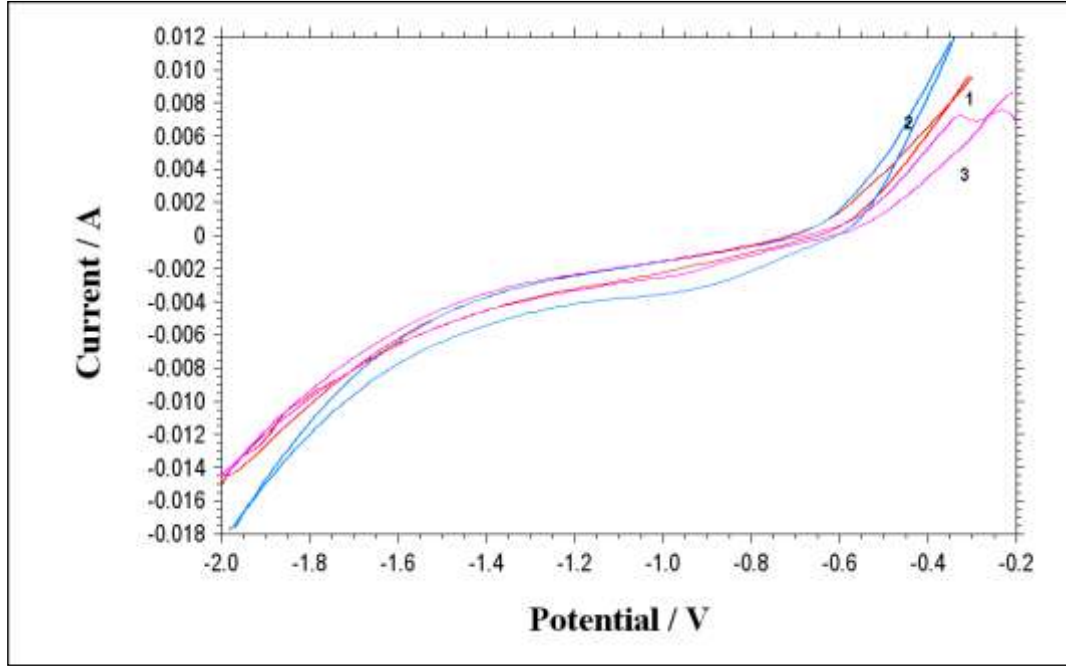


Şekil 4.38. Kurşun elektrot üzerinde Cd ve Pb'nin Na₂EDTA çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramı (Ref.elektrot:Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)

0,05 M Na₂EDTA ve 100 ppm Cd ile Pb içeren sulu çözeltilerde kalay ve kurşun elektrot üzerinde yapılan dönüşümlü voltametre çalışmaları sırasıyla sonuçları Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'ta 3 farklı voltamogramın üst üste çakıştırılmasıyla gösterilmiştir. Şekil üzerindeki numaralardan sırasıyla 1; 0,05 M Na₂EDTA'yı, 2; 100 ppm Pb içeren 0,05 M Na₂EDTA çözeltisini ve 3; 100 ppm Cd içeren 0,05 M Na₂EDTA çözeltisini temsil etmektedir.



Şekil 4.39. Kalay elektrot üzerinde 0,05M Na₂EDTA ve Cd ve Pb iyonları içeren Na₂EDTA çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram (Ref. elektrot: Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)



Şekil 4.40. Kurşun elektrot üzerinde 0,05 M Na₂EDTA ve Cd ve Pb iyonları içeren Na₂EDTA çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogram (Ref. elektrot: Ag/AgCl, Tarama hızı 20mV/s'dir.)

Tüm voltamogramlar incelendiğinde Cd'nin -0,6 V ve daha negatif potansiyelerde indirgenmesinin mümkün olabileceği görülmektedir. Kurşunun ise -1,0 V potansiyelinden başlayarak Cd de olduğu gibi daha negatif potansiyelerde indirgenebileceği söylenebilir. Her iki metalin indirgenebileceği potansiyel aralığı ise -0,6 V ile -1,6 V arasında bulunmuştur. Kadmiyum ve Pb'nin optimum indirgenme potansiyelini belirlemek açısından bu potansiyeller arasında -1,6 V' dan başlayarak 0,2 V/s aralıkla -0,6 V'a kadar tarama yapılması gerekmektedir.

Voltamogramlara bakılarak, her iki elektrotun davranışı incelendiğinde ise, aralarında fazla bir fark olmaması nedeniyle Pb ve Cd'nin laboratuvarda mevcut olan granül kurşun elektrotta indirgenmesinin daha uygun olacağı düşünülmüştür.

4.5.2. Kesikli Desorpsiyon Testiyle Çözeltiye Alınan Pb ve Cd'nin Elektrokimyasal Yöntem ile Belirlenen Giderimi

Çevreye yayılan toksik metaller pekçok organik maddenin aksine toprakta ve suda hüküm süren doğal süreçlerle parçalanmazlar. Kurşun ve Cd gibi toksik metallerin arıtım teknolojilerinde toprak ya da su ortamından metal tamamen giderilmeyip sadece formu değiştirilmektedir. Su arıtımında bu tür kirleticilerin giderimi için en yaygın kullanılan yöntemler kimyasal çöktürme ve kimyasal indirgemedir. Metaller kimyasal indirgeme ile buldukları bileşiklerinden daha düşük oksidasyon düzeylerine veya element haline indirgenirler. Kimyasal çöktürmede ise metaller çözünürlüğü düşük olan hidroksit ya da sülfür tuzlarına dönüştürülür.

Bu yöntemler dışında özel hallerde ve ileri arıtma gerektiğinde iyon değişimi, membran filtrasyonu, evaporasyon, ters osmoz gibi yöntemler uygulanmaktadır. Son yıllarda kimyasal arıtma yöntemlerinin yerini elektroosmoz, elektroliz, elektrodializ, elektroforez, elektroçöktürme gibi elektrokimyasal arıtma yöntemleri almıştır. Elektroçöktürme metal geri kazanımı sağladığı için giderek yaygınlaşmaktadır.

Bu çalışmada toprak çözeltisi, su gibi değerlendirilerek çözeltiye alınan Pb ve Cd iyonları sabit yataklı bir reaktörde elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Bir güç kaynağı ve akım ölçerin kullanıldığı deney düzeneğinde çalışma elektrotu olarak daha fazla yüzey alan elde etmek amacıyla granüle Pb elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve elektrot potansiyelini belirlemek amacıyla kalomel ($Ag/AgCl_2$) elektrot kullanılmıştır.

Çözelti denge derişiminin yüksek olması dikkate alınarak elektrokimyasal çöktürme testlerinde 0,05 M Na_2EDTA yıkama çözeltisi ve 1:20 katı-sıvı oranı (25 g toprak-500 mL çözelti) kullanılmıştır. Denge çözeltisinin başlangıcında hiçbir pH değişikliği yapılmamış olup doğal pH'larda üç farklı hücre potansiyelinde (6 V, 8 V ve 10 V) Pb ve Cd giderimi üzerinde çalışılmıştır.

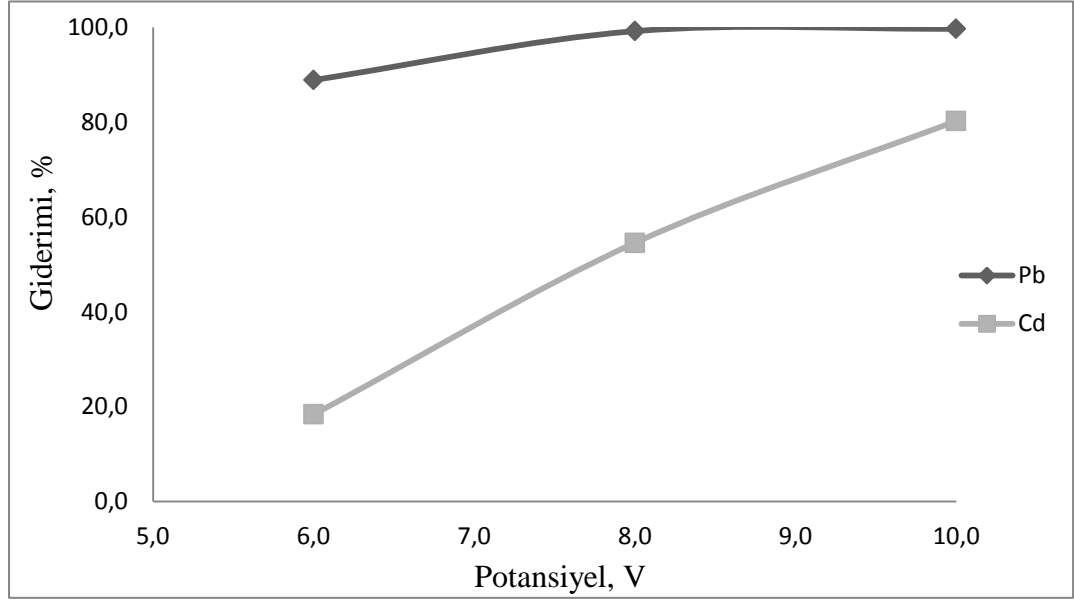
Elektroliz öncesi çözelti pH'sı 8,32 iken 6 saat süren elektroliz sonrası çözelti pH'sı uygulanan potansiyele bağlı olarak azalmıştır. 6 V'da elektroliz sonrası toprak çözeltisinin pH'sı 8,22; 8 V'da 7,95 ve 10 V'da 7,07'ye düşmüştür. Aynı şekilde çözeltinin elektriksel iletkenliğinde de 6 saatlik elektroliz sonrasında azalma görülmüştür.

Yapılan elektroliz deneyleri sonrasında Pb giderim verimi 6 V' ta % 88,9; 8 V'ta % 99,2 ve 10 V' ta % 99,7 olarak; Cd giderim verimleri ise 6 V, 8 V ve 10 V için sırasıyla % 18,4; % 54,6 ve % 80,3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18. Elektrokimyasal arıtım sonrası çözeltinin pH, EC ve giderim verimleri

	6V		8V		10V	
	E.Ö	E. S	E.Ö	E. S	E.Ö	E. S
pH	8,32	8,22	8,32	7,95	8,32	7,07
EC	12,07	7,75	12,07	7,86	12,07	7,33
Pb Giderimi, %	-	88,9	-	99,2	-	99,7
Cd Giderimi, %	-	18,4	-	54,6	-	80,3

Elde edilen sonuçlar, potansiyele karşı % giderim şeklinde grafiğe geçirildiğinde artan potansiyele bağlı olarak her iki metalin giderim verimlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.41).



Şekil 4.41. Elektroliz işleminde uygulanan potansiyellerin Pb ve Cd giderimine etkisi

Grafikten görüleceği gibi toprak çözeltisindeki Pb iyonlarının elektroliz ile çözeltiden giderim verimi 10 V' ta % 100' e yakın bulunmuştur. Kadmiyumun elektroliz yöntemiyle toprak çözeltisinden giderim verimi de 10 V'ta yüksek olup Pb'nin giderim verimi tüm potansiyelerde Cd'nin giderim veriminden daha fazla bulunmuştur.

4.6. SÜREKLİ AKIŞLI KOMBİNE SİSTEMDE GERÇEKLEŞTİRİLEN TESTLER

Daha önce farklı toprak kütleleri ve akış hızlarında gerçekleştirilen kolon testleri kombine sistem için ilk olarak 50 g toprak ve 0,1 mL/dak akış hızında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kolondan doğal pH koşullarında HPLC pompası yardımıyla 0,05 M Na₂EDTA yıkama çözeltisi geçirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamalarında ayrı ayrı gerçekleştirilen iki farklı toprak arıtım teknolojisi bu aşamada birleştirilerek kombine edilmiş sürekli akışlı sistemde Pb ve Cd'nin giderimi araştırılmıştır.

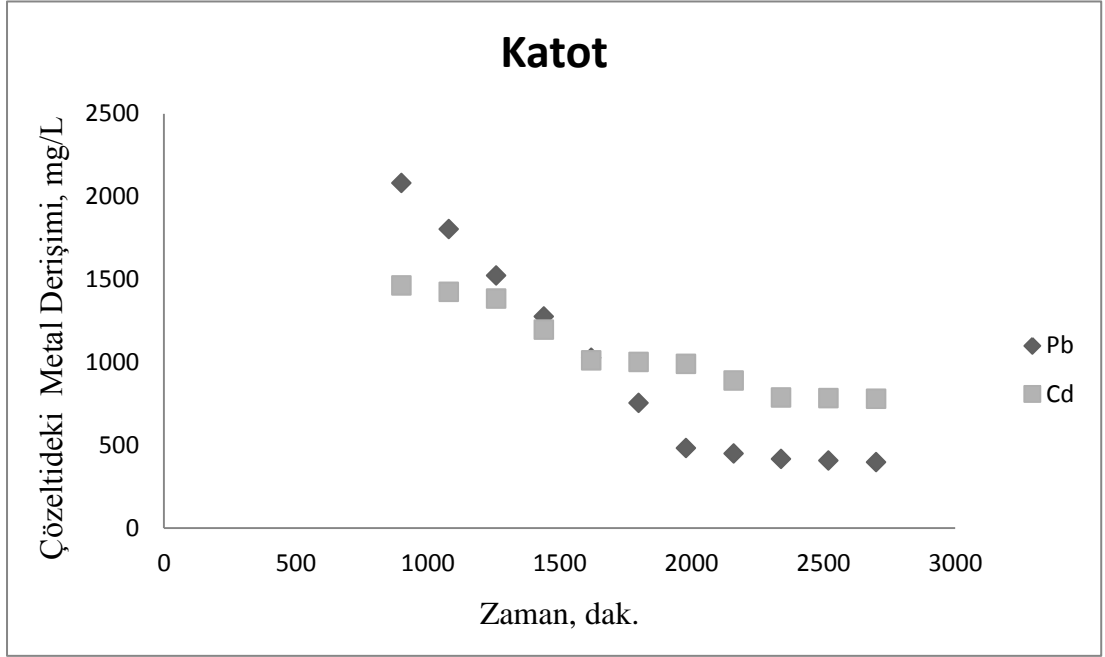
Amaç toprak kolonundaki Pb ve Cd'nin çözeltiye alındıktan sonra elektrokimyasal arıtım tekniğiyle gideriminin gerçekleşip gerçekleşmediğini görmektir.

Bunun için kolon ve pompadan oluşan sisteme; elektrokimyasal indirgemenin gerçekleştirileceği cam hücre ve elektrotlar ayrıca giriş ve çıkışta akış hızının birbirine eşit olması için cam hücreyle otomatik örnek toplayıcı arasına bir HPLC pompası daha yerleştirilmiştir. Cam hücreye elektrotlar monte edildikten sonra gerekli bağlantılar yapılarak güç kaynağından hücreye 10 V'luk sabit potansiyel uygulanmıştır. Kombine edilmiş sürekli akışlı testler yaklaşık 2 gün boyunca devam ettirilmiş ve kolondan geçirilen çözeltiler 3 saatte bir toplanmıştır. Daha sonra bu çözeltilerin pH, EC ve metal derişimleri belirlenmiştir.

Bu amaçla 50 g toprakla doldurulan cam bir kolondan pH'yla ilgili değişiklik yapılmaksızın elektrokimyasal hücre dolana kadar 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi geçirilmiştir. Gerçekleştirilen deneyde kolon uzunluğu 7 cm, kolon iç çapı 2,50 cm ve boşluk hacmi 27,32 cm³'tür.

Gerçekleştirilen kombine edilmiş arıtım sistemi sonucunda elde edilen grafik Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Toprak kolonundan geçirilen EDTA çözeltisi ilk olarak 15 saat süresince elektrokimyasal cam hücrede biriktirilmiş ve daha sonra hücrede elektrolize başlanmıştır. Elektrokimyasal hücrede biriktirilen çözeltiden 10 mL hacminde örnek alınmış böylece elektroliz öncesi çözeltinin başlangıçtaki metal derişimleri (Co) belirlenmiştir.

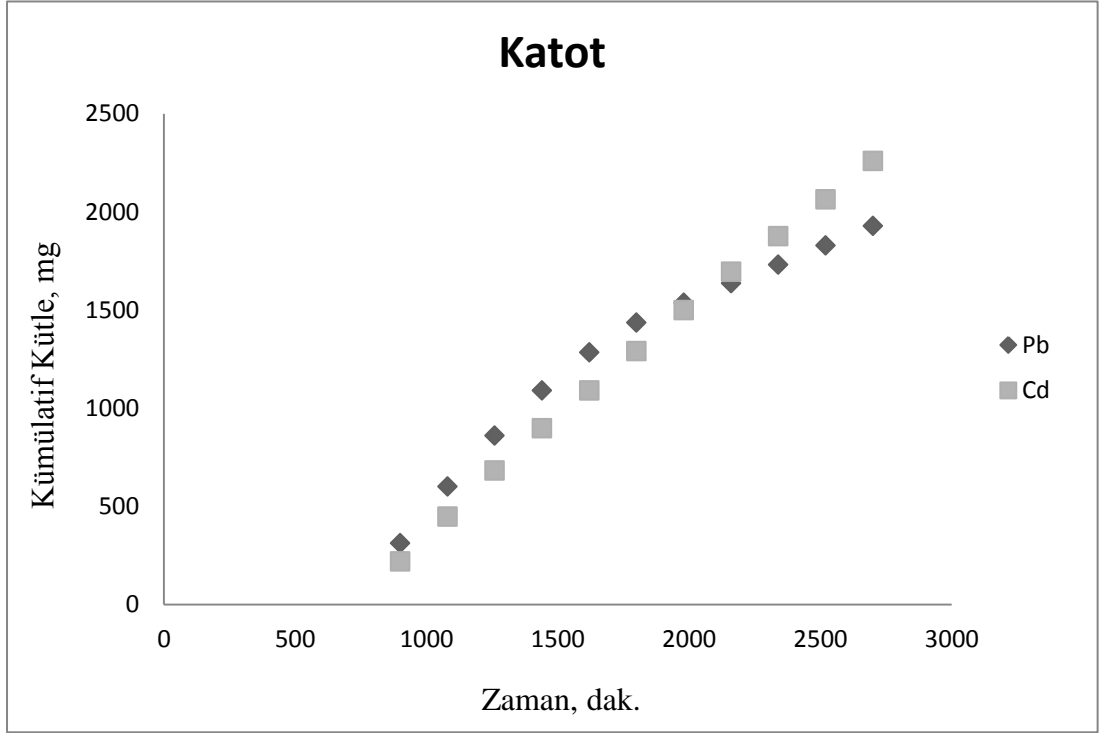
Buna göre Pb ve Cd için çözeltinin başlangıç derişimleri sırasıyla 2082 ve 1463 mg/L olarak belirlenmiştir. Grafik incelendiğinde topraktaki Pb ve Cd'nin 15. saatte maksimum değerlerinde olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere hücre beslemesinin tamamlanmasından ve elektrolize başlanmasından sonra, kolondan hücreye çözelti beslemeye devam edildiği halde, elektrokimyasal hücredeki metal derişimlerinde azalma görülmüştür.



Şekil 4.42. 0,05 M Na₂EDTA ile Gerçekleştirilen Sürekli Akımlı Kombine Sistemde Pb ve Cd'nin Elektrokimyasal Hücredeki Giderim Eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)

45 saat sürdürülen elektroliz sonunda elektrokimyasal cam hücrede bulunan çözeltinin Pb derişiminin 397 mg/L'ye, Cd derişiminin ise 780 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere başlangıç derişimleri göz önünde bulundurulduğunda elektroliz sonrası en fazla giderim Pb'de gerçekleşmiştir.

Toprak kolonundan geçirilen yıkama çözeltisi elektrokimyasal hücrede biriktirilmiş ve elektrokimyasal arıtımın metal giderimine etkisini belirlemek amacıyla hücreden belirli zaman aralıklarında her defasında 10'ar mL örnek alınmıştır. Elektrokimyasal hücredeki metal iyonlarının derişimleri kümülatif kütle olarak hesaplanmıştır ve sonuçlar grafiğe (Şekil 4.43) aktarılmıştır. Şekil 4.43'te elektrokimyasal hücredeki metal iyonlarının zamana bağlı kümülatif derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.43. Kurşun ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)

Grafik incelendiğinde elektrokimyasal hücrede az bir farkla da olsa daha fazla kalan metalin Cd olduğu görülmektedir yani Cd, elektrokimyasal arıtımla giderimi Pb'ye göre daha az olan metal olma özelliği taşımaktadır. Toprak kolonundaki sonuçlarla elektrokimyasal hücredeki sonuçlar ayrı ayrı değerlendirildiğinde, toprak kolonundan en fazla ekstrakt edilen metalin Pb olduğu ve yine elektrokimyasal hücrede giderimin daha fazla gerçekleştiği metalin Pb olduğu görülmektedir. Şekilden de görüleceği gibi yaklaşık 2000. dakikada Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki derişimleri eşitlenmiş bu dakikadan sonra ise hücre içerisindeki Pb derişimi azalırken Cd derişiminde herhangi bir azalma meydana gelmemiştir.

Çizelge 4.17'de ise elektroliz hücresindeki çözeltinin başlangıç metal derişimleri (Co), 10 V sabit potansiyel uygulandığında 30 saat sonunda çözeltide kalan metal derişimleri (Ce) ve elektroliz sonrası elektroliz hücresindeki metal giderimleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.19. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal arıtım sonrası metallerin giderim yüzdeleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)

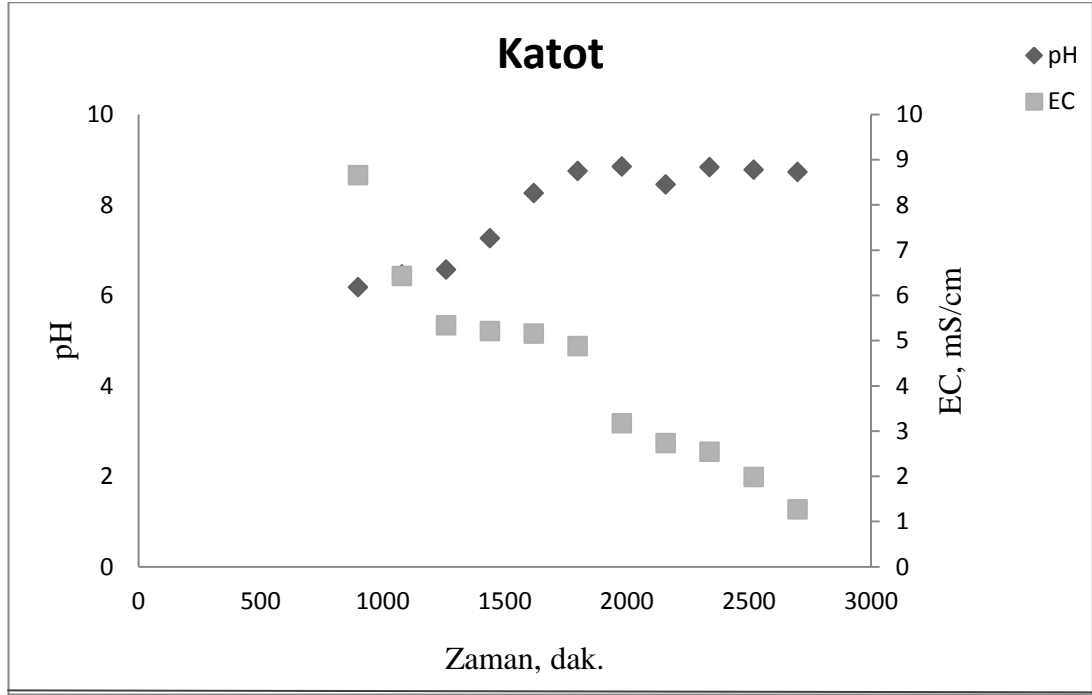
	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Fark (mg/L)	Giderim (%)
Pb	2082,02	397,92	1684,10	80,89
Cd	1463,70	780,30	683,40	46,69

48 saat sürdürülen deney sonunda Pb'nin derişiminin 397,92 mg/L'ye, Cd'nin derişiminin ise 780,30 mg/L'ye düştüğü görülmüştür. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere başlangıç derişimleri göz önünde bulundurulduğunda elektrokimyasal proses sonucunda giderimin en fazla gerçekleştiği metal Pb olarak belirlenmiştir.

Çizelgeden de görüleceği gibi çözeltideki metal iyonlarının giderim verimleri sırasıyla Pb için % 80,89 Cd için ise % 46,69 belirlenmiştir.

Bu sonuçlar kendi içinde değerlendirildiğinde çözeltiden elektroliz yoluyla metallerin giderim verimlerinin Pb>Cd şeklinde sıralandığı görülmektedir.

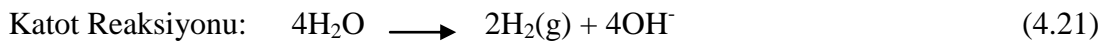
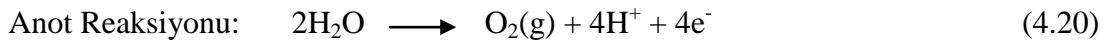
Aynı deney düzeneği için elektroliz sonrası hücreden toplanan örneklerin pH'ları ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüş ve çözeltinin başlangıç pH'sı ile elektroliz sonrasında zamana bağlı olarak alınan çözeltilerin pH'ları arasında fark olduğu görülmüştür. Çözeltideki pH ve EC'de zamanla oluşan değişim Şekil 4.44'te gösterilmiştir.



Şekil 4.44. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltide zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,1 mL/dak, 2 gün)

Grafik incelendiğinde çözeltideki pH'nın zamanla arttığı, EC'nin ise zamanla azaldığı görülmektedir. Çözeltinin elektroliz öncesi başlangıç pH'sı 6,18 olarak belirlenmiştir. Elektroliz deneyleri boyunca ise pH'da artış olduğu ve deney sonunda pH'nın 8,73 değerine ulaştığı görülmüştür.

Bu tür elektrokimyasal deneyler sonrası anotta asidik katotta ise bazik koşulların oluştuğu bilinmektedir. Anot ve katotta oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



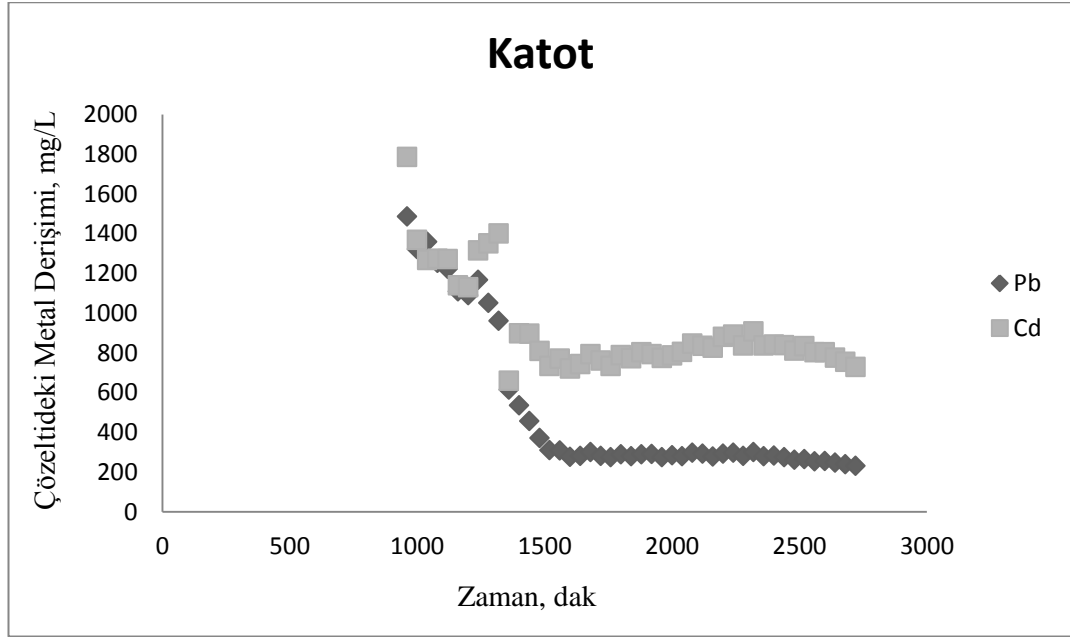
Çözeltinin pH'sının 30 saatlik elektroliz deneyi sonrasında 6 civarlarından 9'a çıkmasının katotta meydana gelen reaksiyon sonunda OH⁻ iyonunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Toprak kolonundan elektrokimyasal hücreye taşınan yıkama çözeltisinin başlangıçtaki EC değeri ise 8,66 mS/cm iken hücrede toplanan çözeltide gerçekleştirilen elektrokimyasal deneyler sonrasında çözeltinin EC değeri 1,27 mS/cm değerine kadar düşmüştür. Sonuçlar pH ile EC arasında ters bir orantı olduğunu göstermektedir.

Bu durum, kolondan yıkama çözeltisiyle elektrokimyasal hücreye geçen iyonların elektrokimyasal proses sırasında zamana ve pH'ya bağlı olarak çöktüğü, dolayısıyla da çözelti içinde çözülmüş halde bulunan iyon derişiminin azaldığı şeklinde açıklanabilir. Elektrokimyasal arıtım sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri bu açıklamayı doğrular niteliktedir.

Bir başka kombine edilmiş sürekli akışlı deney düzeneğinde ise toprak kütlesi yine 50 gramda sabit tutulmuş olup akış hızı 0,3 mL/dak. olarak değiştirilmiştir. Böylece aynı toprak kütlesine sahip kolonda topraktan metal taşınımına farklı akış hızlarının etkisi araştırılmıştır.

Elli gram toprak örneği ve 0,3 mL/dak akış hızıyla gerçekleştirilen deney sonucunda elektrokimyasal hücrede toplanan ve bu hücrede elektrolize tabi tutulan çözeltinin metal iyonu derişimleri Şekil 4.45'te gösterilmiştir.



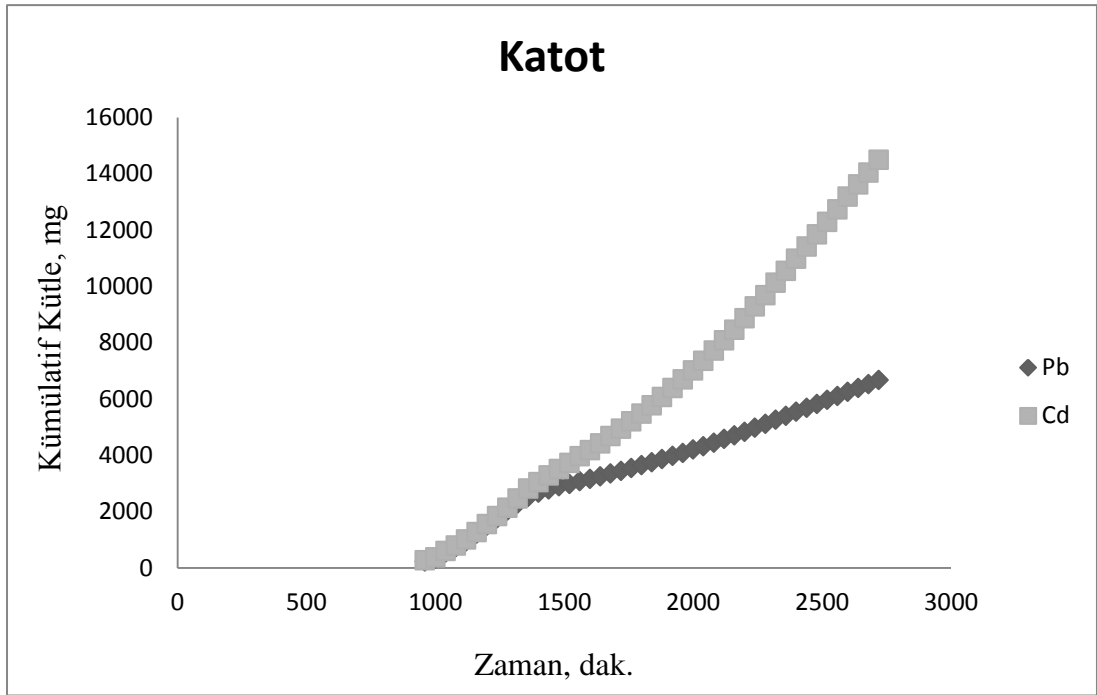
Şekil 4.45. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen sürekli akımlı kombine sistemde Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki giderim eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

Şekil 4.43 incelendiğinde, gerçekleştirilen kombine edilmiş testte Cd'nin toprak kolonundan çözeltiliye taşınan derişiminin önceki deney sonuçlarına göre daha fazla olduğu görülmüştür. Buna göre elektrokimyasal hücrede biriktirilen çözeltilinin Pb ve Cd başlangıç derişimleri sırasıyla 1486 ve 1785 mg/L olarak belirlenmiştir. Grafik incelendiğinde topraktan çözeltiliye geçen Pb ve Cd'nin elektrokimyasal arıtıma başlamadan önce maksimum değerlerinde olduğu görülmektedir.

Kirlenmiş toprağın karmaşık fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranışının birçok faktöre bağlı oluşu topraktan metallerin giderimini zorlaştırmaktadır. Araştırmada kullanılan toprak örneği maden ocağı yakınından alınmış, metal derişimi oldukça yüksek olan bir topraktır. Toprak bünyesi, dinamik olup son derece yüksek tamponlama gücüne sahip bir sistemdir. Yani toprağa giren bir kirletici kolloidal yüzeyler adını verdiğimiz kuvvetler tarafından çok sıkı bir şekilde tutulmaktadır. Dolayısıyla bu kadar kompleks ve metal içeriği çok yüksek olan toprak örneğinden metal iyonlarının düşük oranda taşınması şaşırtıcı bir durum değildir.

Ayrıca yıkama çözültüsü olarak kullanılan EDTA spesifik bir kimyasal ajan olmadığından Pb ve Cd dışında toprağın yapısında bulunan diğer katyonlarla da şelat oluşturma özelliğine sahiptir. Bu nedenle EDTA'nın sahip olduğu potansiyel güç diğer katyonlar yüzünden azalmakta sonuç olarak da giderim verimi üzerine olumsuz etki yapmaktadır.

Diğer kombine sistem deneylerinde olduğu gibi bu deney sonunda da kolondan elektrokimyasal hücreye taşınan metal iyonlarının derişimleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar grafiğe aktarılmıştır. Şekil 4.46'da elektrokimyasal hücredeki metal iyonlarının zamana bağlı kümülatif derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.46. Kurşun ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

Grafikten görüleceği gibi bu deney sonucunda da elektrokimyasal artım sonrası hücrede bulunan Cd derişiminde zamana bağlı olarak artış meydana gelmiştir. 2 günlük deney sonunda Cd'nin kümülatif kütlesi 14422 mg iken Pb'nin kümülatif kütlesi ise aynı süre sonunda 6598 mg olarak hesaplanmıştır. Kadmiyum için tespit edilen bu artış; bir önceki testte olduğu gibi elektrokimyasal hücrede Cd iyonunun Pb'ye oranla daha az indirildiğini göstermektedir.

Bu sonuca göre Cd, elektrokimyasal arıtımla giderimi Pb'ye göre daha az olan metal olma özelliği taşımaktadır. İki deney sonucu karşılaştırıldığında sonuçlar arasında Cd'nin hücrede bulunan derişiminin daha fazla olması açısından bir benzerlik olduğu görülecektir.

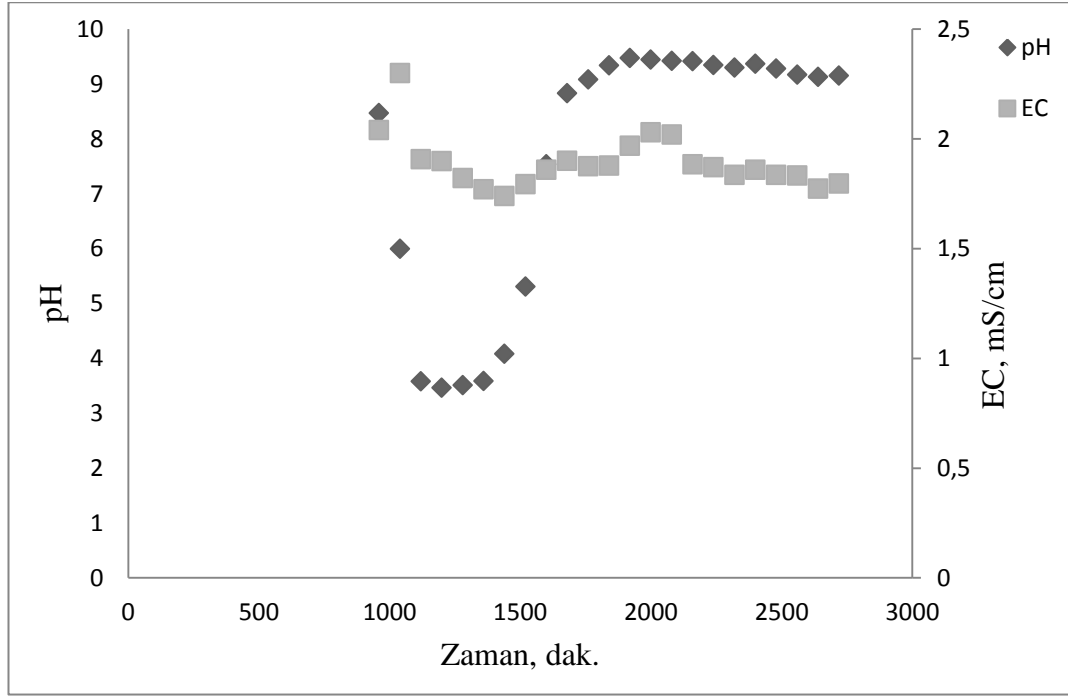
Çizelge 4.20'de elektroliz hücresindeki çözeltinin başlangıç metal derişimleri (Co), 10 V sabit potansiyel uygulandığında 48 saat sonunda çözeltide kalan metal derişimleri (Ce) ve elektroliz sonrası elektrokimyasal hücredeki metal giderim yüzdeleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal arıtım sonrası metallerin giderim yüzdeleri (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Fark (mg/L)	Giderim (%)
Pb	1486,28	230,95	1255,33	84,46
Cd	1785,88	728,5	1057,38	59,21

Çizelgeden de görüleceği gibi çözeltideki metal iyonlarının giderim verimleri sırasıyla Pb için % 84,46 ve Cd için % 59,21 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar kendi içinde değerlendirildiğinde elektroliz yoluyla Pb'nin Cd'ye göre daha fazla indirgeniğini göstermektedir. Elektrokimyasal hücredeki kümülatif metal derişimleri de bu sonucu doğrular niteliktedir. Gerçekleştirilen kombine sistem deneylerinin süreleri bazı nedenlerle birbirinden farklıdır. Deney sürelerinin birbirinden farklı olması özellikle elektrokimyasal arıtımda önem arz etmiştir. Buradan hareketle elektrokimyasal arıtım prosesinde uygulanan temas süresi ile giderim verimi arasında doğru orantı olduğu söylenebilir.

Aynı deney düzeneği için elektrokimyasal arıtım sonrası hücreden toplanan örneklerin pH'ları ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüş ve zamana bağlı olarak alınan çözeltilerin pH'ları ve EC'leri arasındaki değişim Şekil 4.47'de gösterilmiştir.



Şekil 4.47. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltide zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 50 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

Şekil 4.47 incelendiğinde, deney boyunca zamana bağlı olarak hücreden alınan örneklerin pH eğrisinde ilk noktadan itibaren bir azalma daha sonra ise artış olduğu görülecektir. Elektrokimyasal arıtım öncesinde kolondan çıkan ve hücrede biriktirilen yıkama çözeltisinin başlangıç pH'sı 8,47 iken elektroliz başlatıldıktan sonra bu değer 3,5 civarına düşmüş ve 800. dakikadan sonra çözeltilerin pH'larında artış görülmüştür. Deney sonunda çözeltinin pH'ı 9,15'e ulaşmıştır. Elektrokimyasal arıtım öncesinde toprak kolonundan çıkan çözeltinin pH'sının yüksek olması, toprağın kireç içeriği ve tamponlama kapasitesi göz önünde tutulduğunda, beklenen bir durumdur. Hücreye potansiyel uygulanıp elektrokimyasal arıtıma başlandıktan sonra çözelti pH'sının 3,5 civarlarına düşmesi, elektrolizin ilk dakikalarında anottaki reaksiyonun katottaki reaksiyona göre daha hızlı ve etkin olduğu anlamına gelebilir. 800. dakikadan sonra pH'lardaki artış ise katotta gerçekleşen indirgenme reaksiyonunun anottakine göre daha baskın hale geldiğinin göstergesi olabilir.

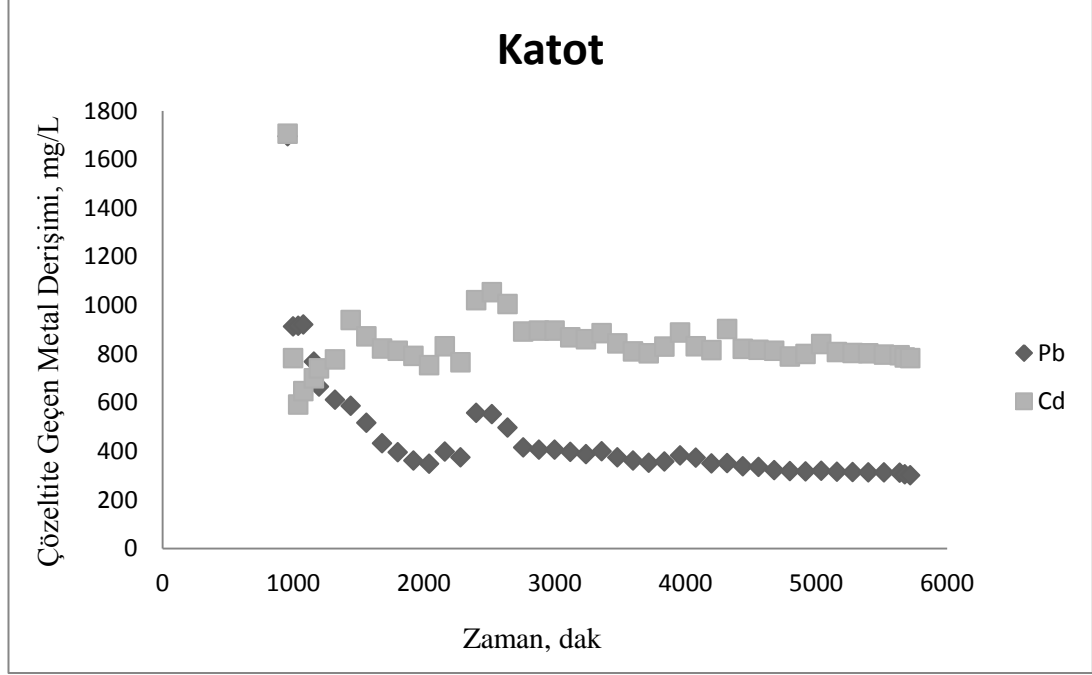
Elektrokimyasal hücredeki çözeltinin belli bir süreden sonra pH'nın 9 değerlerine ulaşması çözelti içerisindeki metal iyonlarının katotta indirgenerek çökeldiğinin kanıtıdır. Dolayısıyla elektrokimyasal hücre içerisindeki iyon değişimi de Çizelge 4.22'de gösterildiği gibi azalmıştır.

Grafikteki elektriksel iletkenlik eğrisi incelendiğinde ise pH'nın aksine elektrokimyasal hücrede EC değerlerinin elektrolizin ilk dakikalarından itibaren azaldığı ve deney süresince sabit kaldığı görülecektir. Elektrokimyasal arıtım sisteminin dahil olmadığı sadece 50 g toprak kütlesi içeren kolon testinde çözeltilerin elektriksel iletkenlik değeri 7,85 mS/cm civarında iken elektrokimyasal arıtımın dahil edildiği kombine sistemde EC değerleri 1,5 mS/cm değerlerinde seyretmiştir.

Toprak kolonundan hücreye sürekli bir besleme olmasına rağmen elektrokimyasal hücrede elektriksel iletkenlik değerlerinin azalması iyonların elektrokimyasal olarak çökeldiğini ve çökerek çözünmez forma dönüştüğünün kanıtıdır.

Küçük ölçekte farklı akış hızlarıyla gerçekleştirilen testlerin sonuçları karşılaştırıldığında farklı akış hızlarının giderime çok fazla etki etmediği görülmüştür. Bu nedenle 125 g toprak örneğiyle gerçekleştirilen daha büyük ölçekli kombine edilmiş sürekli akışlı sistemde tek bir akış hızıyla (0,3 mL/dak) çalışılmasına karar verilmiştir. Büyük ölçekli kolon testinde daha büyük cam bir kolon kullanılmış ve kolon bu kez 125 g toprak örneğiyle doldurulmuştur. Diğer testlerde olduğu gibi kolona 0,05 M Na₂EDTA çözeltisi HPLC pompası yardımıyla verilmiş ve kolondan geçirilen çözelti elektrokimyasal hücrede 16 saat boyunca elektrokimyasal arıtım öncesi biriktirilmiştir. Daha sonra elektrokimyasal hücreye elektrotlar yerleştirilmiş gerekli bağlantılar yapılarak ve güç kaynağından sisteme 10 V'luk sabit potansiyel uygulanmıştır. Elektrokimyasal hücreye de kolona çözelti akışını sağlayan pompadan eklenmiş ve hücredeki çözelti miktarının sabit kalması için pompalar 0,3 mL/dak'lık akış hızına ayarlanmıştır. Elektrokimyasal arıtım sonrası örnekler otomatik örnek toplayıcı vasıtasıyla zamana bağlı olarak toplanmış ve daha sonra toplam metal değişimleri belirlenmiştir.

İki gün boyunca devam ettirilen deney sonrası elektrokimyasal hücrede kalan metal derişimleri ICP-MS’te belirlendikten sonra sonuçlar grafiğe aktarılmıştır (Şekil 4.48).



Şekil 4.48. 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen sürekli akımlı kombine sistemde Pb ve Cd'nin elektrokimyasal hücredeki giderim eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

Elektrokimyasal arıtıma başlanmadan önce hücrede biriktirilen çözeltinin başlangıçtaki Pb derişimi 1695 mg/L iken kolondan çözelti beslenmeye devam edildiği halde 40 dakikalık elektroliz sonrasında derişimin 913 mg/L'ye düşmesi elektrokimyasal arıtımın kısa bir sürede başarıya ulaştığını göstermektedir. Deney sonunda hücredeki Pb derişimi 300 mg/L'ye olmuştur.

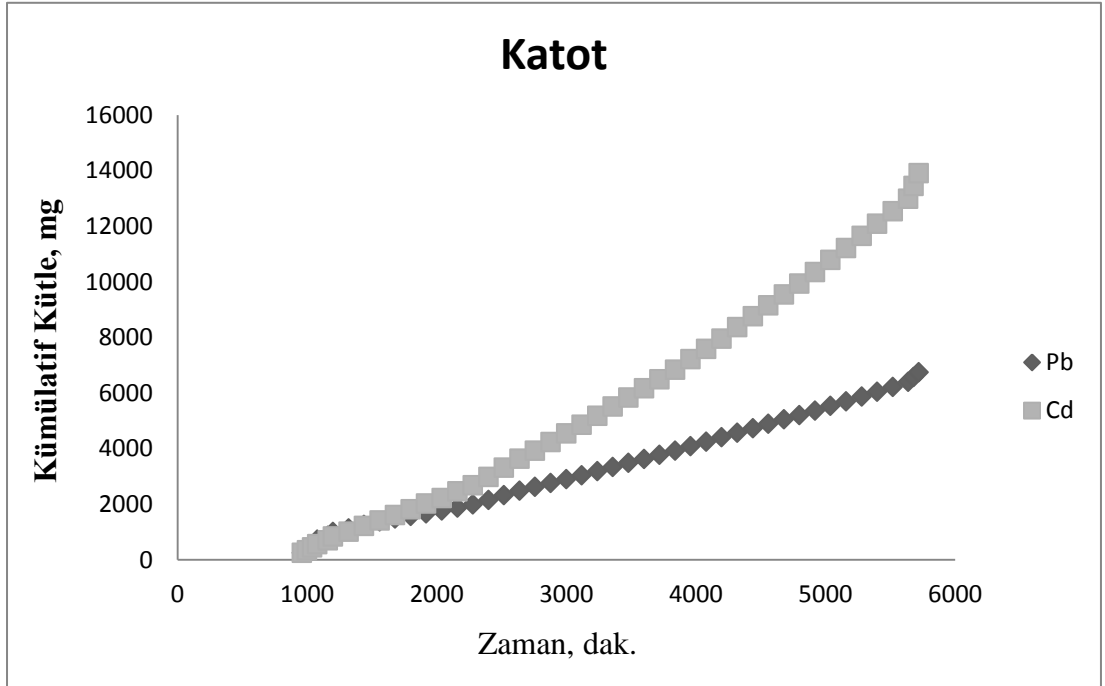
Şekil 4.48'de Cd için çizilmiş eğri incelendiğinde ise, Cd'nin Pb'ye göre daha farklı bir davranışta bulunduğu görülecektir. Elektrokimyasal arıtıma başlamadan önce hücre içerisindeki kolondan beslenen çözeltinin başlangıç Cd derişimi 1705 mg/L olarak belirlenmiştir.

Elektrolize başlandıktan sonra 40 dakikada çözeltinin Cd derişiminin 570 mg/L'ye düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuç Pb ile karşılaştırıldığında ilk 40 dakikada Cd'nin elektrokimyasal yolla daha fazla ve daha hızlı indirgendiği söylenebilir. Ancak elektrokimyasal arıtıma devam edildiği süre içerisinde Cd'nin hücre içindeki derişiminin azalmaya devam etmesi beklenirken hücre içerisindeki Cd derişiminin belli bir zamana (480. dak.) kadar artmaya başladığı görülmüştür. Bu zamandan sonra hücre içerisindeki Cd derişimi yeniden azalmaya başlamış ve deney sonunda hücre içerisindeki Cd derişimi 782 mg/L olarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal hücredeki çözeltinin başlangıçtaki Cd derişimi gözönüne alındığında Cd giderim verimi % 54,13 olarak belirlenmiştir. Ancak bu verim ilk 40 dakikada gerçekleşen ve % 66,5 olan giderim veriminden daha düşüktür. Bunun nedeni elektrokimyasal hücrede Pb ve Cd iyonlarının birarada bulunarak iyon göçü konusunda rekabet halinde olmalarıdır. Ayrıca hücre içerisindeki çözelti toprak kolonundan geçerek hücreye ulaştığı için kompleks bir çözeltidir ve içerisinde Pb ve Cd'nin yanı sıra birçok anyon ve katyon bulundurmaktadır. Elektrokimyasal proses için tüm bunlar sınırlayıcı etkenler olup bu etkenlerin Cd'nin iyon göçünü sınırlandırdığı ve katotta çökelmeyi engellediği söylenebilir.

Toprak kolonundan taşınıp çözeltiye geçen ağır metal iyonlarının derişimi bir önceki kolon testlerinde olduğu gibi bu kolon testinde de düşük bulunmuştur. Bunun nedeni topraktaki metal iyonlarının çoğunlukla toprak fazına bağlı bir halde bulunması ve temas süresinin 16 saat gibi kısa bir zaman dilimine denk gelmesi nedeniyle söz konusu metal iyonlarının çözünememesidir. Metal iyonlarının farklı toprak bileşenlerinde geçirdiği reaksiyonlar çözünürlüğünü ve hareketliliğini etkilemektedir. Topraktaki metal iyonlarının kimyası i) Mineral ara yüzeyinde adsorpsiyon reaksiyonlarına, ii) Çözünmüş bileşiklerin ayrılarak çökmesine, iii) Nispeten durağan olan kompleks iyonların ve şelatların özelliklerine bağlıdır [Elliott vd., 1986]. Topraktaki metallerin çözünürlüğü ve davranışı ortamın pH' sı, toplam metal içeriği, topraktaki organik maddelerin varlığı ve redoks koşulları gibi özelliklerden de etkilenmektedir.

Bu kadar kompleks bir yapıda olan toprağın yapısından bulunan metal iyonlarının birçok mekanizma tarafından sınırlanması nedeniyle toprak kolonundan çözültiyeye geçen metal iyonu derişimlerinin düşük bulunmasının doğal bir sonuç olduğu düşünülmektedir.

Diğer kombine sistem deneylerinde olduğu gibi bu deney sonunda da kolondan elektrokimyasal hücreye taşınan metal iyonlarının derişimleri kümülatif olarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar grafiğe aktarılmıştır. Şekil 4.49'da elektrokimyasal hücredeki metal iyonlarının zamana bağlı kümülatif derişimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.49. Kurşun ve Cd'nin elektrokimyasal hücrede zamana bağlı kümülatif kütle eğrisi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2 gün)

Grafikten görüleceği gibi bu deney sonunda da elektrokimyasal arıtım sonrası hücrede bulunan Cd derişiminde zamana bağlı olarak artış meydana gelmiştir. 2 günlük deney sonunda Cd'nin kümülatif kütlesi 13903 mg iken Pb'nin kümülatif kütlesi ise aynı süre sonunda 6749 mg olarak hesaplanmıştır.

Kadmiyum için tespit edilen bu artış; bir önceki testte olduğu gibi elektrokimyasal hücrede Cd iyonunun Pb'ye oranla daha az indirildiğinin göstergesidir. Kümülatif derişimlere göre topraktan Pb ve Cd'nin giderimi sırasıyla % 41,2 ve % 40,47'dir.

Hücre içindeki çözeltinin pH'sının sonucun bu şekilde bulunmasıyla doğrudan alakası olduğu düşünülmektedir çünkü pH, iyonların sulu ortamdaki davranışını etkileyen başlıca parametrelerdendir. Elektrokimyasal proses uygulandıktan sonra deney sonunda hücredeki çözeltinin pH'sı 9 civarına ulaşmıştır.

Kurşunun Pourbaix diyagramı incelendiğinde pH 9,5'ten sonra Pb'nin suda Pb(OH)₂ şeklinde çökeldiği ve çözünmez duruma geçtiği görülecektir. Kurşun'nin çökmesiyle çözeltideki derişimi de azalmıştır. Araştırmada bulunan sonuçlar ve yapılan gözlem bu durumu desteklemektedir.

Cd'nin Pourbaix diyagramı incelendiğinde ise Cd'nin ancak pH 10'dan sonra suda Cd(OH)₂ şeklinde çökeldiği ve çözünmez duruma geçtiği görülmektedir. Bu durum Cd'nin elektrokimyasal hücre içerisindeki derişiminin Pb'ye oranla neden daha fazla olduğunu da açıkça ortaya koymaktadır.

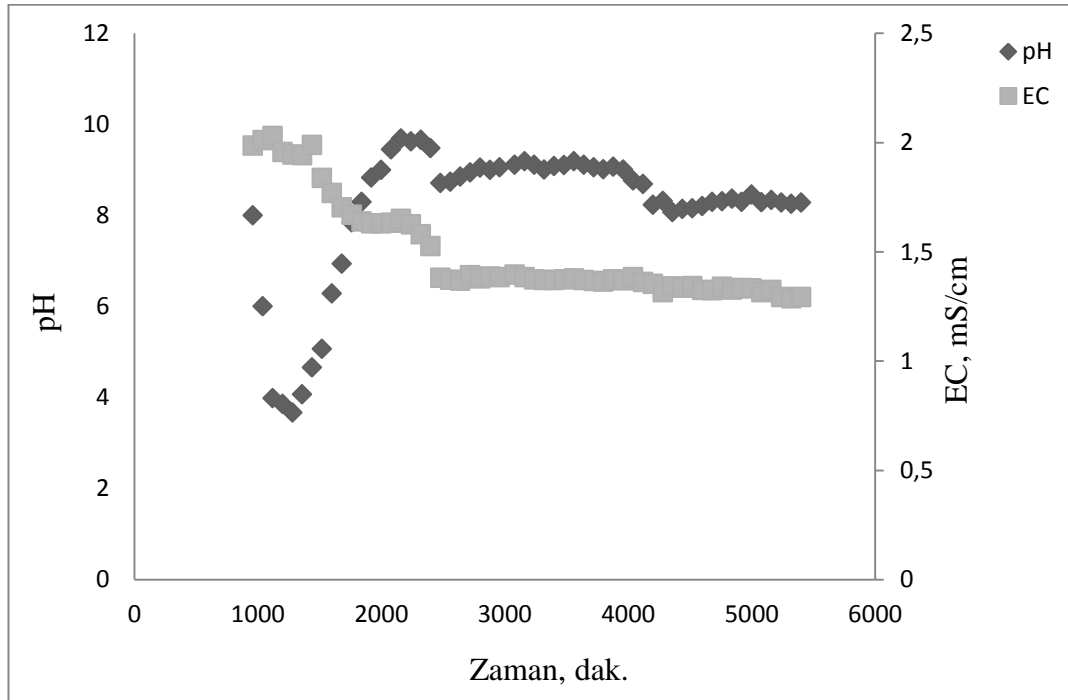
125 g'lık toprak örneği içeren kolondan beslenerek elektrokimyasal hücreye gelen ve hücrede elektrolize tabi tutulan çözeltide elektrokimyasal arıtım sonrası metal giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu deneye ilişkin sonuçlar Çizelge 4.21'de elektrokimyasal hücredeki çözeltinin başlangıç metal derişimleri (Co) ile birlikte gösterilmiştir.

Çizelge 4.21. Sürekli akışlı kombine sistemde elektrokimyasal arıtım sonrası metallerin giderim yüzdeleri (Toprak Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak.)

	Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Fark (mg/L)	Giderim (%)
Pb	1695,3	300,5	1394,80	82,27
Cd	1705,8	782,5	923,30	54,13

Elektrokimyasal arıtım sonrası giderim verimleri her iki metal için değerlendirildiğinde bu deneyde de diğer deneylerde olduğu gibi Pb'nin giderim veriminin daha fazla olduğu görülmüştür. Buna göre elektrokimyasal hücrede Pb giderim verimi 2 gün sonunda % 82,27 iken Cd giderim verimi ise % 54,13 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Pb'nin elektroliz yoluyla Cd'ye göre elektrokimyasal olarak daha fazla çökeldiğini açıkça ortaya koymaktadır. Elektrokimyasal hücrede zamanla biriken kümülatif Cd derişiminin Pb derişiminden fazla olması da bu durumu doğrulamaktadır. Buna benzer bir çalışma Karim [2012] tarafından 0,125 M EDTA ile gerçekleştirilmiş olup, sabit potansiyelde Pb'nin %76'sı Cd'nin ise % 91'i elektrokimyasal olarak geri kazanılmıştır.

Aynı deney düzeneği için elektrokimyasal arıtım prosesi boyunca zamana bağlı olarak hücreden toplanan örneklerin pH'ları ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçülmüş ve çözeltilerin pH'ları ve EC'leri arasındaki değişim Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



Şekil 4.50. Sürekli akışlı kombine sistemde elektroliz süresince çözeltide zamana bağlı olarak meydana gelen pH-EC değişimi (T.Kütlesi 125 g, akış hızı 0,3 mL/dak, 2gün)

Grafikten görüleceği gibi toprak kolonundan elektrokimyasal hücrede biriktirilen ve elektroliz uygulanan çözeltilerin pH ve EC değerleri farklılık göstermektedir. Elektrokimyasal arıtımın gerçekleştiği hücreden alınan örneklerin pH'sı belli bir noktaya kadar zamana bağlı olarak artmış daha sonra pH'larda düşüş gözlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede biriktirilen çözeltinin başlangıç pH'sı 8,3'tür. İlk 40 dakika sonrasında hücredeki çözeltinin pH'sı 3,46 iken elektroliz süresince pH artmış ve 1120. dakikada 9,68 maksimum değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonra deney sonuna kadar çözeltinin pH'sı 8,5 dolaylarında seyretmiştir. Bu sonuç toprak kolonundan geçerek hücreye gelen çözeltinin elektrokimyasal proses sonucu pH'sının arttığını göstermektedir.

pH'nın zamana bağlı olarak artışı, toprak kolonundan yıkama çözeltisiyle elektrokimyasal hücreye taşınan iyonların elektrokimyasal proses sırasında artan OH⁻ derişimine bağlı olarak metal iyonlarının hidroksil şeklinde çökeldiğini de göstermektedir. Elektrokimyasal arıtım sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri bu açıklamayı doğrular niteliktedir.

Grafikteki elektriksel iletkenlik eğrisi incelendiğinde ise pH'nın aksine elektrokimyasal hücrede EC değerlerinin elektrolizin ilk dakikalarından itibaren azaldığı ve deney süresince sabit kaldığı görülecektir. Elektrokimyasal arıtım sisteminin dahil olmadığı sadece 125 g toprak kütlesi içeren kolon testinde çözeltilerin elektriksel iletkenlik değeri 9 mS/cm civarında seyrederken elektrokimyasal arıtımın dahil edildiği kombine sistemde EC değerleri 1,3 mS/cm değerlerinde seyretmiştir.

Bu sonuçlar elektrokimyasal hücrede katot civarında iyonların elektrokimyasal olarak çökeldiğini ve çökelererek çözünmez forma dönüştüğünün kanıtıdır. Toprak pH'nın artmasıyla hücredeki çözünmüş iyon derişimi ve dolayısıyla EC, çökeltme nedeniyle azalmıştır.

Elektriksel iletkenlik sonuçları da elektrokimyasal hücre içerisinde indirgenmenin gerçekleştiğini ve indirgenme sonucunda çözelti içerisinde bulunan iyon derişiminin azaldığını doğrulamaktadır.

Dolayısıyla uygulanan kombine edilmiş sürekli akışlı sistemde toprak kolonunda bulunan ağır metal iyonlarının elektrokimyasal hücreye taşınmasından sonra hücrede bu iyonların elektrokimyasal arıtımının başarıyla gerçekleştirildiği söylenebilir.

Elektrokimyasal arıtım sırasında hücreye 10 V'luk sabit potansiyel uygulanırken akım değerleri ise deney başından sonuna kadar değişiklik göstermiştir. Elli gram toprak örneğiyle gerçekleştirilen kombine edilmiş sistemde ise başlangıç akım değeri 66,2 mA iken deney sonunda bu değer 128 mA olarak belirlenmiştir. Yüzyirmibeş gram toprak örneğiyle gerçekleştirilen kombine edilmiş sistemde ise hücrenin başlangıç akımı 70 mA iken deney sonunda akım değeri 125,5 mA olmuştur. Akımın zamana bağlı olarak artmasının nedeni hücrenin sürekli kolondan gelen Pb ve Cd iyonu içeren çözeltiyle beslenmesidir. Eğer sistem sürekli akışlı bir sistem olmasaydı akım değerinin, meydana gelen elektrokimyasal çökeltme nedeniyle zamanla daha düşük değerlere ulaşması söz konusu olurdu.

Çizelge 4.22'de araştırma boyunca farklı koşullarda gerçekleştirilen deneylerin kolon, kombine sistem ve elektrokimyasal arıtım testleri sonucu elde edilen giderim verimleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.22. Farklı koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonucu elde edilen Pb-Cd giderim verimleri

Katı Madde Miktarı (g/cm ³)	Akış Hızı (mL/dak)	Yöntem	Süre	Pb Giderimi, %	Cd Giderimi, %
3,18	0,3	Kolon	2 gün	39,45	43,22
3,18	0,3	Kolon	1 hafta	51,85	59,37
3,18	0,1	Kolon	1 hafta	43,78	48,50
3,79	0,3	Kolon	1 hafta	82,94	83,85
3,79	0,3	Kolon+NaCl	4 gün	75,64	79,33
3,18	0,1	Kombine sistem	2 gün	6,57	11,76
3,18	0,3	Kombine sistem	2 gün	40,28	41,98
3,79	0,3	Kombine sistem	2 gün	41,2	40,47
3,18	0,1	EK. Arıtım	2 gün	80,89	46,69
3,18	0,3	EK. Arıtım	2 gün	84,46	59,21
3,79	0,3	EK. Arıtım	2 gün	82,27	54,13

Çizelgede farklı toprak kütlelerinde gerçekleştirilen deneyler katı madde miktarı olarak da değerlendirilmiştir. Katı madde miktarı; toprak kütlelerinin gözenek hacmine bulunmasıyla elde edilmiş olup, 50 g için bu değer $3,18 \text{ g/cm}^3$, 125 g için ise $3,79 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Çizelge incelendiğinde yapılan kolon deneyleri arasında en fazla Pb ve Cd gideriminin 125 g toprak örneğiyle 0,3 mL/dak akış hızında gerçekleştirildiği görülmektedir. Elektrokimyasal arıtım sonucunda metal iyonlarının hücreden giderim verimleri Pb ve Cd için 3 farklı koşulda da birbirine yakın bulunmuş olup, elektrokimyasal arıtımla giderimi en fazla gerçekleştiren metal iyonu Pb'dir.

Kombine sistemde sabit potansiyelde (10 V) gerçekleştirilen deneyler sonrasında kolondan elektrokimyasal hücreye taşınan metal iyonlarının deney sonunda kümülatif değerleri hesap yoluyla bulunmuş ve bu değerden metal iyonlarının giderim verimleri hesaplanmıştır.

Buna göre 50 g toprak örneği ve 0,05 M Na₂EDTA ile 0,3 mL/dak. akış hızında gerçekleştirilen kombine edilmiş sürekli akışlı arıtım sistemi sonunda Pb için elde edilen giderim verimi % 40,28; Cd için ise % 41,98 olarak belirlenmiştir.

Aynı koşullarda 125 g toprak örneği ve 0,05 M Na₂EDTA ile gerçekleştirilen testte ise giderim verimi, Pb için % 41,20 Cd için ise % 40,47'dir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere toprak kütlelerinde değişiklik yapılmasına rağmen topraktaki metal iyonlarının giderim verimleri arasında herhangi bir farklılık görülmemiştir. Bulgular giderim verimleri açısından değerlendirildiğinde Finzgar ve Lestan [2006, 2008] ve Pociğcha ve Lestan[2010] ve Pociğcha vd. [2011]'nin sonuçları ile uyumludur.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, son yıllarda diğer arıtım yöntemlerine kıyasla avantajlarıyla göz önüne çıkan ileri arıtım tekniklerinden elektrokimyasal arıtım yöntemi toprak yıkama tekniğiyle birlikte irdelenmiştir. Etilendiamin tetra asetik asit ile kompleks oluşturmuş birden fazla metalin elektrokimyasal yöntemle giderim prosesi literatürde kısmen yer almakla birlikte hala araştırma ihtiyacı olan bir alandır. Literatürdeki bu boşluk, göz önünde bulundurularak kirlenmiş toprakların arıtımında iki aşamalı bu yöntemin uygulanması hedeflenmiştir.

Bu amaçla Pb ve Cd ile kirlenmiş doğal bir topraktan bu iyonların katı-sıvı ekstraksiyonu ile çözeltiliye alınması ve çözeltideki Pb ve Cd iyonlarının sabit yataklı cam bir reaktörde elektrokimyasal yolla çöktürülerek metalik forma dönüştürülmesi planlanmıştır. Toksik metal iyonlarının metalik forma dönüşmesi, hem metal geri kazanımı hem de toksik etkisinin tamamen ortadan kaldırılması nedeniyle çevreci bir yaklaşımdır.

Toprak yıkama metotlarının en büyük eksikliği yıkama çözeltisi hazırlamak için fazla su tüketimi gerektirmesi ve toprak arıtımından sonra oluşan metal iyonlarıyla kirlenmiş kompleks çözeltinin ilaveten arıtımının gerekmesidir. Bir başka sorun ise yıkama çözeltisinin metal-şelat komplekslerince zenginleşmesi ve deşarj edilmeden önce bu çözeltinin ilave arıtım gerektirmesidir.

Yıkama sonrası oluşan metallerle kirlenmiş kompleks çözeltinin elektrokimyasal yolla arıtımı hedef alınarak iki farklı arıtım tekniği birleştirilmiştir. Böylece geleneksel toprak arıtım yöntemlerinin tek başına gerçekleştiremediği giderme verimine, iki aşamalı ve iki farklı arıtım teknolojisi kullanılarak ulaşmak amaçlanmıştır. Bu amaçla yapılan laboratuvar çalışmaları sonucunda elde edilen bulgular ve değerlendirmeler aşağıda özetlenmiştir.

Çalışmada ağır metal derişimi yüksek olan toprak örneği tespit etmek amacıyla farklı yerlerde örnekleme yapılmış ve Kayseri İncesu'da bulunan ÇİNKUR, Çinko Kurşun Metal İşleme Tesisi'nin yakınlarından alınan toprak örneğiyle çalışılmış olup ilk olarak toprağın metal derişileri, fiziksel, kimyasal ve minerolojik özellikleri belirlenmiştir.

Toprak örneğinin başlangıç metal derişimleri EPA 3050B yöntemine göre belirlenmiş olup toprağın Pb ve Cd derişimi sırasıyla 16381 mg/kg ve 34347 mg/kg bulunmuştur.

Bouyoucus hidrometre yöntemine göre toprağın kum, silt ve kil içerikleri sırasıyla % 48,96; % 46,78 ve % 4,32 olarak belirlenmiş ve tekstür üçgeninden toprağın kumlu tın (SL) tekstür sınıfında olduğu belirlenmiştir. Toprağın tuz derişimi % 1,32' dir ve toprağın çok tuzlu toprak sınıfına girdiği tayin edilmiştir. Toprak pH'sı ise 7,87 olup hafif alkalın karakterdedir. Toprağın kireç içeriği % 11 olup toprak kireçli sınıfına girmektedir. Toprağın organik madde miktarı 4,75 (>% 4) olarak belirlenmiştir.

Toprak örneğinde yapılan XRD analizi sonrası toprağın mineral yapısı belirlenmiştir. Buna göre toprakta ankerit, celsian, albit ve coesite minerallerine rastlanmıştır. Bu mineraller yapılarında çoğunlukla Si, Ca, Mg, Al, Fe, Na ve Ba elementlerini barındırmaktadırlar. XRD analizinin yanı sıra toprakta XRF analizi de yapılmıştır. Yapılan XRF analizi ile toprak örneğinin kimyasal bileşimi de belirlenmiş olup analiz sonucuna göre toprak örneğinde ZnO, Cd, PbO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve CaO'nun kütlece % olarak sırasıyla 13,18; 3,57; 3,46; 20,55; 9,07; 7,54 ve 5,57 oranında bulunduğu tespit edilmiştir.

Arıtım öncesi ve sonrasında toprakta gerçekleştirilen SEM analizleri sonrasında orijinal toprak ile arıtım yapılan toprak arasında farklılıklar tespit edilmiştir. Arıtım sonrasında toprağın yüzey özelliklerinin değiştirdiği, yüzeyde deformasyon meydana geldiği ve Na₂EDTA'nın toprak üzerindeki bir zar ya da tabakayı yok ettiği görülmüştür.

Toprak örneğinde yapılan tamponlama kapasitesini belirlemek için gerçekleştirilen deneyler sonunda toprağın asit tamponlama kapasitesi baz tamponlama kapasitesinden daha yüksek bulunmuştur.

Toprak örneğinde arıtım öncesi ve sonrası topraktaki Pb ve Cd'nin hangi formda olduğunu ve arıtım sonrasında toprakta arta kalan Pb ve Cd'nin topraktaki hareketini belirlemek amacıyla 4 aşamalı BCR ardışık ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Arıtım öncesi kirliliği toprakta yapılan çalışmada Pb'nin % 46'sının ve Cd'nin % 62'sinin deşışebilir fraksiyonda, Pb'nin % 29'unun, Cd'nin % 11'inin indirgenebilir fraksiyonda olduğu tespit edilmiştir. Organik maddeye bağlı fraksiyon ise Cd için % 2 ve Pb için % 11 şeklinde belirlenmiştir. Arıtım öncesi yapılan BCR testinde artık fraksiyon (silikat kil minerallerinin kristal yapısında bulunan ve güçlükle yıkanabilen fraksiyon) % 25 Cd ve % 15 Pb olarak tespit edilmiştir.

Yıkama sonrası toprakta kalan yaklaşık % 19 oranında Cd ve % 20 oranında Pb'nin sırayla deşışebilir fraksiyonu % 16 ve % 10 oranında iken indirgenebilir fraksiyonu % 2 ve % 7 olarak belirlenmiştir. Organik maddeye bağlı fraksiyon ise % 0,3 Cd ve % 1 Pb oranında olmuştur. Hem Cd hem Pb için artık fraksiyon aynı oranda olup, % 82 olarak tespit edilmiştir.

Arıtım sonrası toprakta bulunan kirleticilerin; çözünürlükleri, kirlilik potansiyeli ve yıkanabilirliği test edilmelidir. Bu amaçla yıkama sonrası toprakta TCLP SCLP ve DTPA testleri yapılmıştır. Yıkama sonrası toprakta kalan 3176 mg/kg Pb ve 6307 mg/kg Cd'nin TCLP testiyle çözünen derişimi sırayla 916 ve 3117 mg/kg olarak bulunmuştur.

Katı-sıvı oranının Pb ve Cd giderimine etkisini belirlemek amacıyla gerçekleştirilen kesikli desorpsiyon testi sonucunda, Pb'nin maksimum giderimi 1:20 katı-sıvı oranında, Cd'nin maksimum giderimi ise 1:30 katı-sıvı oranında elde edilmiş olup bu oranlar için giderim verimi sırasıyla Pb ve Cd için, % 61 ve % 67'dir.

Toprakta zayıf bağlı Pb ve Cd fraksiyonunu (suda çözünebilir fraksiyon) belirlemek amacıyla deiyonize su ile yapılan kesikli desorpsiyon testleri sonunda; Pb serbestlenmesi 1:5, 1:10 ve 1:20 katı-sıvı oranında sırasıyla % 0,004; % 0,004 ve % 0,007 olarak bulunmuştur. Kadmiyum'nin deiyonize su ile serbestlenmesi ise aynı katı sıvı oranlarında sırasıyla % 0,013; % 0,024 ve % 0,032 olarak bulunmuştur.

Araştırmada uygulanan 36 saatlik temas süresinin uygunluğunu test etmek amacıyla zamana bağlı olarak 0,05 M Na₂EDTA çözeltisiyle 175 rpm'de 1:20 katı-sıvı oranında gerçekleştirilen kesikli desorpsiyon testleri, Pb'nin dengeye gelmesi için 2 saatlik temas süresinin yeterli olduğunu ancak Cd'nin 24 saatlik sürede dengeye geldiğini ortaya koymuştur. Bu nedenle çalışmada gerçekleştirilen kolon testleri minimum 48 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Çözeltiye geçen Pb derişiminden, Pb'nin giderim verimi hesaplanmış olup 2 saat sonundaki giderim verimi % 52 olarak hesaplanmıştır, deney sonunda ise bu değer % 58 olmuştur. Kadmiyum için ise bu değer ilk iki saatte % 64 iken deney sonunda Cd giderim verimi % 83 olarak belirlenmiştir.

Ağır metal ile kirlenmiş toprak örneğinde yapılan yıkamanın ardından toprakta kalan ağır metal derişiminin hala yüksek olması sebebiyle toprakta üç aşamalı ardışık yıkama testleri gerçekleştirilmiştir. Ardışık yıkamanın I. aşamasında topraktaki Pb derişimi 3176 mg/kg'a düşmüş ve % 19'luk oran toprakta kalmıştır. İkinci yıkama sonrası 464 mg/kg'a düşen toplam Pb derişimi ile yaklaşık % 3 oranında ilave Pb giderimi sağlanmıştır. Üçüncü yıkama sonrası kümülatif olarak giderilen Pb oranı % 99 olurken, topraktaki Pb derişimi 130 mg/kg'dır.. Kadmiyum için gerçekleştirilen ardışık yıkama sonunda, I. yıkama sonrası topraktaki Cd derişimi 6307 mg/kg'a düşmüş ve % 18'lik oran toprakta kalmıştır. İkinci yıkama sonrası 1276 mg/kg'a düşen toplam Cd derişimi ile yaklaşık % 4 oranında ilave Cd giderimi sağlanmıştır. Üçüncü yıkama sonrası kümülatif olarak giderilen Cd oranı % 99 iken toprakta kalan Cd derişimi 436 mg/kg'dır.

pH'nın topraktaki Pb ve Cd giderimine etkisini belirlemek amacıyla araştırmada kullanılan yıkama çözeltilisinin pH'sı değiştirilerek bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Tüm parametrelerin sabit tutulup sadece pH'nın değiştirildiği bu deneyde en fazla giderim pH 3' te gerçekleşmiş, buna rağmen Pb gideriminin % 62' de kaldığı görülmüştür. Benzer durum Cd için de söz konusudur. Topraktaki pH değişiminin topraktaki Cd'nin çözünürlüğüne nasıl etki ettiğini belirleyen deney sonrasında Pb'de olduğu gibi Cd için de maksimum giderim pH 3'te gerçekleşmiş olup, Cd'nin giderim verimi % 70'tir. Giderim verimlerinden anlaşılacağı üzere yıkama çözeltilisinin pH'sının düşük (4,49) olması nedeniyle Pb ve Cd desorpsiyon oranı değişmemiştir.

Yıkama testleri sonrasında ortaya çıkan atık su niteliğindeki kompleks çözeltiliye uygulanacak elektrokimyasal arıtım prosesi için ideal elektrot potansiyelleri incelenmiştir. İki farklı elektrot materyalinin kullanıldığı ve -0,2 V ile 2,0 V aralığında 0,2 V/s tarama hızında gerçekleştirilen testler sonrasında Cd'nin -0,6 V ve daha negatif potansiyelerde indirgenmesinin mümkün olabileceği belirlenmiştir. Kurşunun ise -1,0 V potansiyelinden başlayarak, Cd'de olduğu gibi daha negatif potansiyelerde indirgenebileceği görülmüştür. Her iki metalin indirgenebileceği elektrot potansiyeli aralığı ise -0,6 V ile -1,6 V arasında olduğu için bu elektrot potansiyellerine denk gelen hücre potansiyellerinde ve granül Pb elektrot ile çalışılmıştır. Kesikli olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal arıtım deneyleri süresince pH'da değişiklik yapılmamış olup üç farklı hücre potansiyelinde (6 V, 8 V ve 10 V) Pb ve Cd giderimi üzerinde çalışılmıştır. Her iki metal iyonu için maksimum giderim 10 V'da gerçekleşmiş olup, giderim verimi Pb ve Cd için sırasıyla % 99,7 ve %80,3'tür. Bu nedenle kombine edilmiş sürekli akımlı sistemde elektrokimyasal arıtım işlemi 10 V'da yapılmıştır.

Kesikli olarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında kolon testlerine başlanmış olup Pb ve Cd'nin toprak kolonundan taşınımı araştırılmıştır. Elli gram toprak örneğinin kullanıldığı 0,3 mL/dak akış hızında 48 saat süresince gerçekleştirilen deney sonunda Pb'nin giderim verimi % 39,4; Cd'nin giderim verimi ise % 43,22 bulunmuştur.

Aynı kolon testinde yapılan analizler sonunda Pb ve Cd'nin çözeltiliye geçen derişimlerinin değerlendirilmesi sonucu toprak kolonundan çözeltiliye geçen Cd derişiminin Pb derişiminden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Aynı kolon testi için toprak kolonundan çıkan örneklerde pH ve EC ölçümleri yapılmış olup kolondan çıkan ilk örneğin pH'sı 7,49'dur. Daha sonra pH değerlerinin arttığı ve deney süresince pH'nın sabit bir eğilim gösterdiği tespit edilmiştir.

Elektriksel iletkenlik sonuçları incelendiğinde ise kolondan çıkan ilk örneğin EC'sinin 4,63 mS/cm olduğu belirlenmiştir. Bu noktadan sonra toprak kolonundan çıkan örneklerin elektriksel iletkenlikleri, çözeltiliye geçen metal derişiminin artmasına bağlı olarak artmıştır. Elektriksel iletkenlik değerinin maksimum olduğu nokta toprak kolonundan çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimlerinin de maksimum olduğu noktadır.

Bir önceki testte gerçekleştirilen küçük ölçekli kolon testinin süresi 2 günden 1 haftaya çıkarılarak Pb ve Cd'nin taşınım koşullarının zamanla nasıl değiştiği araştırılmıştır. Bu kolon testinde de bir önceki kolon testi sonuçlarında olduğu gibi çözeltiliye daha fazla miktarda geçen metal iyonunun Cd olduğu görülmüştür. Kolondan çözeltiliye taşınan maksimum Pb derişimi 1,32 gözenek hacim sayısında 894 mg/L iken Cd derişimi 7,31 gözenek hacim sayısında 1698 mg/L'dir. Bir hafta süresince gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında giderim yüzdeleri Pb için % 51,85; Cd için ise % 59,37'dir.

Bu kolon testi için de kolondan çıkan örneklerin pH ve EC'lerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Kolondan 40 dakika aralıklarla çıkan ilk üç örneğin pH'larının 7,5 civarında olduğu ve deney süresince pH değerlerinin 8,08 ile 7,29 arasına değiştiği görülmüştür. Elektriksel iletkenlik değerleri ise bir önceki kolon testinde olduğu gibi çıkan ilk örneklerde yüksek olup zamanla düşmüş ve çözeltiliye geçen metal iyonu derişimlerine bağlı olarak belli bir noktadan sonra sabitlenmiştir.

Küçük ölçekte gerçekleştirilen bir diğer testte ise, tüm değişkenler sabit tutulup (toprak kütlesi ve süre aynı olmak üzere) bu kez pompanın akış hızı 0,1 mL/dak' ya ayarlanmıştır. Amaç toprak kolonundaki Pb ve Cd derişimlerinin akış hızına bağlı değişimini görmektir. 0,1 mL/dak akış hızında Pb'nin Q/Qo oranının 400. dakikada (1,71 PV) en düşük noktaya ulaştığı (0,937) görülmüştür. Aynı değerlendirmeler Cd için yapıldığında 0,1 mL/dak. akış hızında Q/Qo değeri 1400. dakikada (5,78 PV) en düşük değerine ulaşmış ve bu değer 0,966 olarak belirlenmiştir. Farklı akış hızlarında yapılan deneyler sonunda aynı zamana denk gelen gözenek hacim sayılarındaki Q/Qo oranları incelendiğinde 0,3 mL/dak akış hızında Pb ve Cd'nin Q/Qo oranının daha düşük değerlere ulaştığı görülmüştür. Bu sonuç 0,3 mL/dak akış hızında Pb ve Cd gideriminin daha fazla olduğunun göstergesidir. Aynı kolon deneyi için zamana bağlı olarak çözeltiye geçen derişimler incelenmiş ve çıkan ilk örneklerde Pb ve Cd derişimlerinin sıfıra yakın olduğu belirlenmiştir. Bu noktadan sonra çözeltiye geçen Pb ve Cd derişimlerinde belirgin bir artış görülmüştür. Çözeltiye geçen Pb derişimi 400. dakikada (1,71 PV) maksimuma ulaşmış olup bu değer 1020 mg/L olarak belirlenmiştir. Kolondan çıkan örneklerdeki Cd derişiminin maksimum noktasına ise 1400. dakikada (5,78 PV) ulaşılmıştır ve bu noktadaki derişimin 1147 mg/L'dir. Bir hafta süresince 0,1 mL/dak akış hızında gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri Pb için % 43,78; Cd için ise % 48,50'dir. Bu kolon testi sonunda yapılan pH ve EC analizi sonrasında belirlenen değerler ve eğilim diğer kolon testleriyle benzerlik göstermiştir.

Küçük ölçekte farklı kombinasyonlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında büyük ölçekli kolon testlerine başlanmış ve bu deneylerde 125 g toprak örneği kullanılmıştır. Büyük ölçekli kolon deneyinin ilki 0,3 mL/dak akış hızında 1 hafta boyunca gerçekleştirilmiştir. Bu kolon testinde giderim açısından daha önceki kolon testlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak kolondaki toprak kütlesinin artmasıyla Cd'nin taşınım koşulları az da olsa değiştiği görülmüştür. Aynı koşullarda 50 g toprakla yapılan deney sonrasında Pb'nin minimum Q/Qo değeri 120. dakikada (1,32 PV) 0,945 iken, bu testte 200. dakikada (1,12 PV) 0,934 olarak belirlenmiştir.

Kadmiyum'un Q/Qo değeri ise daha önce 50 g toprakla gerçekleştirilen deneyde 680. dakikada (7,31 PV) 0,951 iken, bu deneyde Q/Qo değeri 1320. dakikada (7,56 PV) 0,960 olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar kolondan çözeltiliye geçen Pb ve Cd derişimleri açısından değerlendirildiğinde Pb ve Cd'nin ilk dakikalarda çözeltiliye taşınmadığı görülmüştür. Aynı akış hızında farklı toprak kütlelerinin (50 g) kullanıldığı kolon testinde çözeltiliye geçen Pb derişimi en fazla 894 mg/L iken bu kolon testinde (125 g toprak kütleli) 200. dakika sonunda çözeltideki Pb derişimi 1066 mg/L'dir, Pb derişimi deney sonunda (58,34 PV) azalarak 323,90 mg/L'ye ulaşmıştır. Aynı değerlendirmeler Cd için yapıldığında Pb de olduğu gibi kolondan çıkan ilk örneklerde Cd'ye rastlanmamıştır. Kolondan çıkan ve 40 dak. aralıklarla toplanan örnekler arasında maksimum Cd derişimine 7,56 gözenek hacim sayısına denk gelen 1320. dakikada rastlanmıştır. Bu noktada çözeltideki Cd derişimi 1360 mg/L olup deney sonunda (58,34 PV) 1056 mg/L'ye düşmüştür. Bir hafta süresince gerçekleştirilen kolon deneyi sonrasında belirlenen giderim yüzdeleri Pb için % 82,94; Cd için ise % 83,85'dir.

Diğer kolon testlerinde olduğu gibi bu kolon testinde de çıkan her bir örnekte pH ve EC ölçümü yapılmıştır. İlk 120 dakikada çıkan 3 örnekte pH'ların 7,5 civarında seyrettiği, bu noktadan sonra kolondan çıkan örneklerin pH'sında diğer kolon testlerindeki gibi artış olduğu ve pH'nın 8,60 değerine ulaştıktan sonra belli bir değerde sabit kaldığı görülmüştür. Aynı grafikte EC sonuçları incelendiğinde EC'nin 200. dakikada 8,47 mS/cm değerine ulaştıktan sonra zamanla düştüğü ve deney sonunda 7,26 mS/cm olduğu belirlenmiştir.

Kolondan çıkan örneklerin pH sonuçlarına bakıldığında pH'nın zamanla arttığı görülmüştür. Topraktaki pH artışının toprak kolonundan metal taşınımını düşürmesi nedeniyle kolondaki toprağın pH'sında değişiklik yapılmıştır. Bu amaçla 24 saat boyunca pH'sı 5'e ayarlanan 0,01 M'lık NaCl çözeltisi 125 g toprak kütleliyle doldurulmuş kolondan 0,3 mL/dak akış hızında geçirilmiştir.

Diğer kolon testlerinden farklı olarak bu testte Q/Qo değerinin çözeltiliye geçen Pb derişimin maksimum olduğu 240. dakikada (1,26 PV) 0,91'e düşmüş ve bu noktada çözeltideki Pb derişimi 1500 mg/L'ye ulaşmıştır. 4 gün süren kolon deneyi sonunda çözeltiliye geçen Pb derişimi 488 mg/L'ye düşmüştür. Daha önce aynı koşullarda yapılan fakat 0,01 M NaCl geçirilmeyen kolondaki Pb'nin Q/Qo oranı aynı zaman diliminde 0,934 olarak bulunmuştur. İki değer arasındaki farkın az olması, toprağın tamponlama kapasitesinin yüksek olması nedeniyle pH'nın düşürülemediğini ve metal taşınımının bu nedenle fazla değişmediğini göstermektedir.

Kadmiyum için çözeltideki derişimin maksimum (1768 mg/L) olduğu 120. dakikada Q/Qo değerinin minimum olduğu görülmüştür. 120. dakikada 0,63 gözenek hacim sayısında Cd'nin Q/Qo değeri 0,942 olarak belirlenmiştir. Diğer kolon testlerinde olduğu gibi toprak kolonundan çözeltiliye daha fazla taşınan metal iyonu Cd'dir. Deney sonunda çözeltiliye geçen Cd derişimi 599 mg/L'dir. Kolon deneyi sonrasında metal iyonlarının kolondan giderim verimi Pb ve Cd için sırasıyla % 75,64 ve % 79,33 olarak belirlenmiştir.

pH'da değişiklik yapılması sonucu elde edilen bulgular, toprağın tamponlama kapasitesinin yüksek olduğunu bir kez daha vurgulamıştır. Topraktan 1 gün boyunca başlangıç pH'sı 5 olan çözeltili geçirilmesine rağmen kolondan çıkan çözeltilerin pH'sının ilk dakikalardan itibaren 8,26 civarında olması bu yargının kanıtıdır.

Sonuçlar EC değerleri açısından karşılaştırıldığında 280. dakikada EC'nin maksimum değer olan 8,84 mS/cm'ye ulaştığı daha sonra zamana bağlı olarak EC'nin de azaldığı görülmüştür. Elektriksel iletkenlik sonuçları açısından deneyler arasında bir farklılık olmadığı ve elektriksel iletkenliklerin 7,5 mS/cm civarında olduğu belirlenmiştir.

Büyük ölçekte (125 g) ve akış hızı 0,3 mL/dak olarak belirlenmiş kolon testinde yaklaşık 4 gün boyunca toprak kolonundan 0,05 M Na₂EDTA ile birlikte 0,0005 M'lık bromür çözeltisi de geçirilmiştir.

Yapılan kolon testi sonrasında Pb ve Cd'nin çözeltiliye hemen geçmediği ancak 160. dakikadan itibaren bu iki iyonun toprak kolonundan çözeltiliye geçen derişimlerinin belirgin bir şekilde artmaya başladığı belirlenmiştir.

Toprak kolonundan çözeltiliye geçen metal iyonları derişiminin sonuçları değerlendirildiğinde Pb; 360. dakikada 1788 mg/L maksimum değerine, Cd ise 320. dakikada 1742 mg/L olan maksimum değerine ulaşmıştır. Toprak kolonundan 0,0005 M Br⁻ içeren çözeltinin geçirildiği 760. dakika ile 2480. dakika (2,34-5,46 PV) arasında Pb ve Cd'nin toprak kolonundan taşınma oranı azalmış olup kolondan sadece Br⁻ taşınmıştır.

pH-EC grafiğinden kolondan çıkan ilk örneğin pH'sının 6,91 olduğu belirlenmiştir. 0,05 M Na₂EDTA çözeltisinin başlangıç pH'sının 4,49 olduğu bilinmektedir. Toprak kolonundan geçen Na₂EDTA çözeltisinin pH'sı 80 dakikada 6,91'e çıkmıştır, daha sonra çıkan örneklerin pH'ları ise 8,9 civarında seyretmiştir. Bromür çözeltisinin kolondan geçirildiği süre aralığında Na₂EDTA çözeltisi yerine bromür çözeltisinin kullanılması pH'da herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır.

Elektriksel iletkenlik değerlerine bakıldığında kolondan çıkan örneklerin elektriksel iletkenlik değerleri ilk dakikalardan itibaren artmış ve 320. dakikada çıkan örneğin elektriksel iletkenliği 10,52 mS/cm olarak belirlenmiştir. Bromür çözeltisinin verildiği zaman aralığında elektriksel iletkenlik değerlerinin dikkate değer bir şekilde azalması bromürün topraktaki hiçbir metal iyonu ile herhangi bir reaksiyona girmediğini kanıtlamıştır.

Büyük ölçekli kolondan sodyum bromür (NaBr) çözeltisi geçirilmesindeki amaç toprak kolonunun hidrolik özelliklerini belirlemektir. Deneysel çalışmalarla hesaplanan toprak örneğinin kuru birim ağırlık (ρ_d) değeri 1,44 g/cm³, özgül ağırlığı (ρ_s) ise 2,33 g/cm³, birimsiz gözeneklilik değeri (n) 0,38 olarak elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre darcy akış hızı 0,155 cm/dak.'dır. Bromür kullanılarak yapılan izleyici testi sonunda dispersiyon katsayısı (D) değeri 0,89 cm²/dak, dispersivite değeri ise 5,74 cm olarak hesaplanmıştır.

Yapılan araştırmada Peclet sayısı 2,96 bulunmuştur. Bu değer $0.02 < P_e < 8$ arasına denk geldiğinden, kolondan Pb ve Cd'nin taşınmasında adveksiyonun yanında dispersiyonun da (hem difüzyonun, hem de mekanik dispersiyon) etkisinin olduğu bulunmuştur.

Sürekli akışlı kombine sistemde yapılan testlerin ilkinde tüm değişkenler sabit tutulmuş olup akış hızı 0,1mL/dak. olarak ayarlanmıştır. Elektrokimyasal arıtım öncesi Pb ve Cd'nin başlangıçtaki derişimleri sırasıyla 2082 ve 1463 mg/L'dir. Hücre beslemesinin tamamlanmasından ve elektrokimyasal arıtıma başlanmasından sonra, kolondan hücreye çözelti beslemeye devam edildiği halde, elektrokimyasal hücredeki metal derişimlerinde azalma görülmüştür. 45 saat sürdürülen deney sonunda elektrokimyasal hücrede bulunan çözeltinin Pb derişimi 397 mg/L'ye, Cd derişimi ise 780 mg/L'ye düşmüştür. Elektrokimyasal arıtım sonrası hücredeki metal giderimleri Pb ve Cd için sırasıyla % 80,89 ve % 46,69'dur.

Sürekli akışlı kombine sistem deneylerinde pH'nın zamanla arttığı, EC'nin ise zamanla azaldığı görülmektedir. Çözeltinin elektroliz öncesi başlangıç pH'sı 6,18 olarak belirlenmiştir. Elektroliz deneyleri boyunca ise pH'da artış olmuş ve deney sonunda pH'nın 8,73 değerine ulaşmıştır. Toprak kolonundan elektrokimyasal hücreye taşınan yıkama çözeltisinin başlangıçtaki EC değeri ise 8,66 mS/cm iken elektrokimyasal deneyler sonrasında çözeltinin EC değeri 1,27 mS/cm değerine kadar düşmüştür. Sonuçlardan pH ile EC arasında ters bir orantı olduğu bulunmuştur. Buna sonuca göre iyonların elektrokimyasal proses sırasında zamana ve pH'ya bağlı olarak çökeldiği, dolayısıyla da çözelti içinde çözünmüş halde bulunan iyon derişiminin azaldığı ortaya çıkmıştır.

Toprak kütlesinin 50 gramda sabit tutulup akış hızı 0,3 mL/dak olarak belirlendiği bir başka kombine edilmiş sürekli akışlı deney düzeneğinde elektrokimyasal hücrede biriktirilen çözeltinin Pb ve Cd başlangıç derişimleri sırasıyla 1486 ve 1785 mg/L'dir. Elektrokimyasal arıtım sonrası hücredeki metal giderim yüzdeleri ise Pb için % 84,46; Cd için ise % 59,21'dir.

Deney sonunda kolondan hücreye taşınan metal iyonlarının kümülatif derişimleri Pb ve Cd için sırasıyla 6598 mg ve 14422 mg'dır. Kadmiyum için tespit edilen bu artış, elektrokimyasal hücrede Cd iyonunun Pb'ye oranla daha az indirgenediğinin göstergesidir. Kümülatif derişim sonuçlarına kombine edilmiş sürekli akışlı arıtım sistemi sonunda Pb için elde edilen giderim verimi % 40,28; Cd için ise % 41,98'dir.

Yapılan deney sürelerinin birbirinden farklı tutulması özellikle elektrokimyasal arıtımda önem arz etmiştir. Bu sonuç elektrokimyasal arıtım prosesinde, uygulanan temas süresi ile giderim verimi arasında doğru orantı olduğunun göstergesidir.

Elektrokimyasal arıtım öncesinde kolondan çıkan ve hücrede biriktirilen yıkama çözeltilisinin başlangıç pH'sı 8,47 iken elektrokimyasal arıtım prosesi başladıktan sonra bu değer 3,5 civarına düşmüş ve 800. dakikadan sonra çözeltilerin pH'larında artış görülmüştür. Deney sonunda hücredeki çözeltilerin pH'sı 9,373 olmuştur. Belli bir süreden sonra pH'nın 9 değerlerine ulaşması çözeltilerindeki metal iyonlarının katotta indirgenerek çöktüğünü kanıtlamıştır.

Elektriksel iletkenlik değerlerinin ise elektrokimyasal arıtımın başladığı ilk dakikalardan itibaren azaldığı ve deney süresince sabit kaldığı görülmüştür. Elektrokimyasal arıtım sisteminin dahil olmadığı 50 g toprak kütlesi içeren kolon testinde çözeltilerin elektriksel iletkenlik değeri 7,85 mS/cm civarında iken elektrokimyasal arıtımın dahil edildiği kombine sistemde EC değerleri 1,5 mS/cm civarındadır.

Küçük ölçekte farklı akış hızlarıyla gerçekleştirilen kombine testlerin sonuçları karşılaştırıldığında farklı akış hızlarının giderime çok fazla etki etmediği görülmüştür. Bu nedenle 125 g toprak örneğiyle gerçekleştirilen kombine edilmiş sürekli akışlı sistemde bir akış hızıyla (0,3 mL/dak) çalışılmıştır.

Elektrokimyasal arıtıma başlanmadan önce hücrede biriktirilen çözeltinin başlangıçtaki Pb derişimi 1695 mg/L; Cd derişimi ise 1705 mg/L'dir. Kolondan çözelti beslenmeye devam edilmesine rağmen 40 dakikalık elektrokimyasal arıtım sonrasında Pb derişimi 913 mg/Lye düşmüştür. Deney sonunda hücredeki Pb derişimi 300 mg/L, elektrokimyasal arıtım sonucu Pb'nin giderim verimi ise % 82,27'dir. Bu sonuç elektrokimyasal arıtımın kısa bir sürede başarıya ulaştığını göstergesidir. Kurşunun elektrokimyasal arıtım sırasında Cd'ye göre daha etkili uzaklaştırılmasının nedeni yüksek indirgenme potansiyeline (Pb^{2+}/Pb) sahip olmasıdır [Pociecha vd., 2011].

Kadmiyum derişimi ise 40 dakika içerisinde 570 mg/L olmuştur. Bu sonuç ilk 40 dakikada Cd'nin elektrokimyasal yolla Pb'ye göre daha fazla ve daha hızlı indirgendiği göstermiştir. Elektrokimyasal arıtım süresince Cd'nin hücre içindeki derişiminin azalmaya devam etmesi beklenirken hücre içerisindeki Cd derişimi, belli bir zamana (480. dak.) kadar artmış olup bu noktadan sonra Cd derişimi yeniden azalmış ve deney sonundaki Cd derişimi 782 mg/L olmuştur.

Elektrokimyasal hücredeki çözeltinin başlangıçtaki Cd derişimi gözönüne alındığında Cd giderim verimi % 54,13 olarak belirlenmiştir. Ancak bu verim ilk 40 dakikada % 66,5 olarak hesaplanan giderim veriminden daha düşüktür. Elektrokimyasal hücrede Pb ve Cd iyonlarının birarada bulunarak iyon göçü konusunda rekabet halinde olmaları bu sonuca neden olmuştur.

Kolondan elektrokimyasal hücreye taşınan metal iyonlarının kümülatif derişimleri, Pb ve Cd için sırasıyla 6749 mg ve 13903 mg'dır. Kümülatif derişimlere göre topraktan Pb ve Cd'nin giderimi sırasıyla % 41,2 ve % 40,47'dir.

Elektrokimyasal arıtım sonrası metal giderim verimleri Pb ve Cd için sırasıyla % 82,27 ve % 54,13'tür. Hem kümülatif derişim sonuçları hem de elektrokimyasal arıtım sonuçları Cd'nin Pb'ye göre elektrokimyasal olarak daha az indirgendiğini göstermiştir.

Deney süresince elektrokimyasal hücrede biriktirilen ve elektroliz uygulanan çözeltilerin pH ve EC değerlerinin değişimi arasında farklılıklar gözlenmiştir. Elektrokimyasal hücrede biriktirilen çözeltinin başlangıç pH'sı 8,3'tür. İlk 40 dakika sonrasında hücredeki çözeltinin pH'sı 3,46'dır. Elektrokimyasal arıtım süresince pH'da artış görülmüş ve 1120. dakikada pH 9,68 maksimum değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonra deney sonuna kadar çözeltinin pH'sı 8,5 dolaylarında seyretmiştir. Bu sonuç toprak kolonundan geçerek hücreye gelen yıkama çözeltisinin elektrokimyasal proses sonucu pH'sının arttığını göstermiştir.

Elektriksel iletkenlik değerleri ise pH'nın aksine elektrokimyasal hücrede elektrolizin ilk dakikalarından itibaren azalmış ve deney süresince sabit kalmıştır. Elektrokimyasal arıtım sisteminin dahil olmadığı sadece 125 g toprak kütlesi içeren kolon testinde çözeltilerin elektriksel iletkenlik değerleri 9 mS/cm civarındayken elektrokimyasal arıtımın dahil edildiği kombine sistemde EC değerleri 1,3 mS/cm değerlerindedir. Bu sonuçlar elektrokimyasal hücrede katot civarında iyonların elektrokimyasal olarak çöktüğünü ve çözünmez forma dönüştüğünün göstergesidir. Elektriksel iletkenlik sonuçları da elektrokimyasal hücre içerisinde indirgenmenin gerçekleştiğini ve indirgenme sonucunda çözelti içerisinde bulunan iyon derişiminin azaldığını doğrulamıştır. Dolayısıyla uygulanan kombine edilmiş sürekli akımlı sistemde toprak kolonunda bulunan ağır metal iyonlarının hücreye taşınması sonrasında elektrokimyasal arıtım prosesiyle başarılı şekilde giderimi yapılabilmektedir.

Elektrokimyasal arıtım sırasında hücreye 10 V'luk sabit potansiyel uygulanmıştır. Akım değerleri ise deney başından sonuna kadar değişiklik göstermiştir. 50 gram toprak örneğiyle gerçekleştirilen kombine edilmiş sistemde başlangıç akım değeri 66,2 mA iken deney sonunda bu değer 128 mA olarak belirlenmiştir. 125 g toprak örneğiyle gerçekleştirilen kombine edilmiş sistemde ise hücrenin başlangıçtaki akımı 70 mA iken deney sonunda akım, 125,5 mA olmuştur.

Bu araştırmadan elde edilen deneyimlere dayanarak, gelecekte yapılacak çalışmalar için aşağıdaki bazı öneriler yapılabilir:

Gelecekte, kirlenici taşınımı ve rol oynayan süreçleri ortaya koymak için elde edilen ve tek boyutlu hesaplanan veriler advektif, dispersif ve adsorpsiyon süreçlerinin beraberce tanımlandığı iki ya da üç boyutlu taşınım modelinin oluşturulması, kirlenicinin konuma ve zamana bağlı olarak uğrayacağı değişimin matematiksel model yardımı ile ortaya konulması gerekir.

Yapılan araştırmada bugüne kadar literatürdeki çalışmalarda yaygın kullanım alanı bulan EDTA ile çalışılmıştır. EDTA'nın tercih edilmesinin nedeni kirlenmiş topraklardan ağır metalleri oldukça etkili bir şekilde uzaklaştırmasıdır. EDTA aynı zamanda topraktaki ağır metallerin çözünürlüğünü de arttırdığından elektrokimyasal arıtım prosesinde de başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Ancak son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda EDTA'nın biyodegradasyonunun düşük olması nedeniyle çevrede oldukça kalıcı olduğu ve parçalanmadığı vurgulanmaktadır. Bu nedenle bundan sonra gerçekleştirilecek çalışmada EDTA yerine daha çevre dostu şelatlayıcı ajanlar ve organik asitler kullanılması düşünülmelidir. Toprakta bulunan ağır metalleri daha yüksek oranda ekstrakte edebilmek için farklı organik asit veya şelatlayıcı ajanlar kullanılarak topraktaki metal giderim yüzdesinin arttırılabileceği öngörülmektedir.

Çalışmada; alkali ortamların giderim verimi üzerinde olumsuz etki yaptığı belirlenmiştir. Bu durumun giderim üzerine olumsuz etkilerini minimuma indireyecek farklı alternatifler uygulayarak topraktan çözeltilmeye taşınan metal iyonları derişimleri arttırılabilir.

Yapılan araştırmada özellikle kolon testleri sonucunda giderim verimi üzerine temas süresinin çok önemli etkisi olduğu tespit edilmiştir. Araştırmada uygulanan kolon testleri süresi artırılarak Pb ve Cd giderimi açısından daha fazla verim elde edilebileceği düşünülmektedir.

Elektrokimyasal arıtım testlerinde, potansiyel farkın artırılmasıyla Pb ve Cd iyonlarının katoda taşınımının arttığı tespit edilmiştir. Kuşkusuz bu durum maliyeti arttıracak bir uygulamadır. Ancak bu uygulama kirleticinin toksik etkisini tamamen ortadan kaldırdığı için daha çevreci bir arıtım yöntemidir. Başka daha ucuz alternatiflerin olmadığı koşullarda kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

Kullanılan granül Pb çalışma elektrotu, elektrotun yüzey alanı ve miktarı gibi parametreler değiştirilerek bu parametrelerin elektrokimyasal arıtım verimini ne yönde etkileyeceği araştırılabilir. Elektrot kütleindeki artış hesaplanarak elektrot yüzeyine çöken Pb^{2+} ve Cd^{2+} 'nin ne kadarının geri kazanıldığı bulunabilir. Elektrokimyasal arıtım esnasında metalik forma dönen Pb ve Cd'nin geri kazanımı mümkün olduğundan bu konu üzerinde çalışmaya devam edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bu araştırma, pilot ölçekli bir tesis tasarlanarak ülkemizde halen kısıtlı bir alan olan toprak kirliliği ve kontrolüne farklı ve yeni bir yaklaşım kazandırılabilir. Tasarlanacak pilot ölçekli tesisin maliyet analizi yapılarak, uygulanacak kombine edilmiş toprak arıtım teknolojisinin maliyet açısından uygunluğu da belirlenmelidir. Böylece ortaya konan maliyet analizinin diğer arıtım yöntemlerinin maliyet analizleriyle karşılaştırılmasıyla, ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtılması için en uygun toprak arıtım teknolojisi belirlenmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abumaizer, R.J. and Smith, E.H. "Heavy metal contaminants removal by soil washing", *Journal of Hazardous Materials*, 70: 71-86, (1999).
- Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. "Principles of Electrokinetic remediation", *Environmental Sciences and Technology*, 27(13): 2938-2947, (1993).
- Acar, Y.B., Gale, R.J., Alshawabkeh, A.N., Marks, R.E., Puppala, S., Bricka, M. and Parker, R. "Electrokinetic remediation: Basics and technology status", *Journal of Hazardous Materials*, 40 (2):, 117-137, (1995).
- Afşin, M. ve Kayabalı, K. (Çeviri Editörleri), "Uygulamalı Hidrojeoloji", Gazi Kitabevi, Ankara, 445-457 s., (2004). [*Fetter, C.W. "Applied Hydrogeology" 4th ed. " University of Wisconsin, Oshkosh (2001).*]
- Akalan, Ü. "Toprak Bilgisi", Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 1058, Ankara, (1988).
- Alloway B. J. "Heavy Metals in Soils", Second Edition, Chapman & Hall, New York, p., 368, (1995).
- Altın A., and Değirmenci M. "Lead (II) Removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation", *Science of the Total Environment*, 337: 1-10, (2005).
- Amrate, S., Akretche, D.E., Innocent, C. and Seta, P. "Removal of Pb from a calcareous soil during EDTA-enhanced electrokinetic extraction", *Science Total Environment*, 349(1-3):56-66., (2005).
- Andrade, M.D., Prasher, S.O. and Hendershot, W.H. "Optimizing the molarity of a EDTA Washing solution for saturated-soil remediation of trace metal contaminated soils", *Environmental Pollution*, 147: 781-790, (2007).
- Appelo, C.A.J., and Postma, D. *Geochemistry groundwater and pollution*, A.A. Balkema, 536 p. (1994).
- Austin, G.A., Brandvold, L.A., Hawley, J.W. and Renault, J. "Lead contamination at an old smelter site at Socorro, New Mexico: Part I particle size and depth of contamination", *Mining Engineering*, 45 (4): 389-395, (1993).
- Azzam, R. and Oey, W. "The utilization of electrokinetics in geotechnical and environmental engineering", *Transport in Porous Media*, 42: 293-314, (2001).
- Bakırcıoğlu, Dilek. "Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini", Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 148 s., (2009).

- Başkaya, H. ve Teksoy, A. "Topraklarda ağır metaller ve ağır metal kirliliği", I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu Kitabı, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, (1997).
- BCR Sutherland, R.S. and Tack, F.M.G. "Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure", *Analytica Chimica Acta*, 454: 249-257, (2002).
- Bermond, A. and Ghestem, J.P. "Kinetic study of trace metal EDTA-desorption from contaminated soils. In: Selim, H.M., Sparks, D.L. (Eds.), *Heavy Metals Release in Soils*", Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 131-147, (2001).
- Beruch, J. C. and Street, R. A. "Two-dimensional dispersion", *Journal Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers* 93, SA6, 17-39, (1997).
- Bohn, H.L., McNeal, B.L., O'Connor, G.A. "Soil Chemistry", John Wiley and Sons, New York, (1985).
- Bordas, F. and Bourg, A.C.M. "Effect of complexing agents (EDTA and ATMP) on the remobilization of heavy metals from polluted river sediment" *Aqu. Geochem.*, 4:201-214, (1998).
- Boşgelmez, A., İ., Savaşçı, S. ve Paslı N. "Ekoloji II – Toprak", ISBN 975-96377-2-3, Ankara, (2001).
- Bouyoucos, G. J. "Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analysis of Soil", *Agronomy Journal*, 54 (5): 466-465, (1952).
- Bradl, H.B. "Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation", University of Applied Sciences Trier Neubrucke, Germany, (2005).
- Campbell, P. G. C., Stokes, P. M. and Galloway, J. N. "The effect of atmospheric deposition on the geochemical cycling and biological availability of metals. in: heavy metals in environment", Heidelberg International Conference, CEP Consultants, Edinburgh, 760-763, (1983).
- Chatain, V. "Characterization of the potential mobilization of arsenic and other inorganic constituents in soils from a gold mining site", PhD Dissertation, National Institute of Applied Science of Lyon, (2004).
- Chu, W., and Chan, K. H. "The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic and partial hydrophobic organics" *Sci. Total Environ.*, 307 (1-3): 83-92, (2003).
- Chung H. I. and Kamon, M. "Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils", *Engineering Geology*, 77: 233-242, (2005).

- Chung, H.I. and Kang, B.H. "Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination", *Engineering Geology*, 53: 139-150, (1999).
- Cox, C.D., Shoesmith, M.A., Ghosh, M.M. "Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using iodine/iodide lixivant", *Environmental Science Technology*, 30(6): 1933-1938, (1996).
- Çepel, N. "Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar", TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, (1997).
- D'amore, J. J., Al-abad, S. R., Scheckel, K. G. and Ryan, J. A. "Methods of speciation of metals in soils", *J. Environ. Qual.*, 34 (5): 1707-1745, (2005).
- Davis, A.P. and Hotha, B.V. "Washing of various lead compounds from a contaminated soil column", *Environmental Engineering*, 124: 1066–1075, (1998).
- DEC, Environmental Solutions,
http://www.decnv.com/EN/techniques/soil_and_groundwater
- Demir, A. "Kurşun ile Kirlenmiş Topraklardan Pb(II) İyonlarının Gideriminin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 79s., (2007).
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G. and Richer-Lafleche, M. "Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications", <http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41016760.pdf> (17.06.2013)
- Di Palma L., Ferrantelli P., Pitzolu I., and Verdone N. "EDTA leaching of copper from contaminated soils: experimental study and transport model application for parameters estimation", *Environmental. Technology*, 26: 189-198, (2005).
- Di Palma, L. and Verdone, N. "Metals extraction from contaminated soils: model validation and parameters estimation", *Chemical Engineering Transactions*, 28, (2012).
- Dunnivant, F.M. "Co-transport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material" *Environmental Science Technology*, 26, 360-368, (1982).
- Elliott, H.A., Liberati, M.R. and Huang, C.P. "Competitive adsorption of heavy metals by soils", *Journal Environmental Quality*, 15:214–217, (1986).

- Ellis, W.D., Fogg, T.R. and Tafuri, A.N. "Treatment of soils contaminated with heavy metals, land disposal, remedial action", *Incineration and Treatment of Hazardous Waste*, 201-207, (1986).
- EPA, <http://infohouse.p2ric.org/ref/07/06188/>, (07.06.2010)
- Evangelista, R. A. and Zownir, A. P. "Lead contamination removal by soil washing", *Air and Waste Management Assoc., The 82nd Annual Meeting and Exhibition, Anaheim, CA, -16, (1989).*
- Evanko, C. R. and Dzombak, D. A., "Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater" , Tech. Rep., TE-97-01, GWRTAC, Pittsburgh, Pa, USA, GWRTAC-E Series, (1997).
- Evans, L.J. "Chemistry of metal retention by soils-several processes are explained", *Environmental Science Technology*, 23:1046–1056, (1989).
- Fageria, N.K., Baligar, V.C. and Clark, R.B. "Micronutrients in crop production", *Advanced Agronomy*, 77: 185-268, (2002).
- Fergusson, J.E. "The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects", Pergamon Pr, Oxford, 515-550, (1990).
- Fetter, C.W. "Contaminant hydrology" , Prentice Hall : Upper Saddle River, NJ, 452, (1999).
- Finzgar, L. and Lestan, D. "The two-phase leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil using edta and electrochemical treatment of the washing solution", *Chemosphere*, 73: 1484-1491, (2008).
- Freeze, R.A. and Cherry, J.A. " Grounwater, Prentire Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, (1979).
- Gabas, P. "Extraction of lead from contaminated soil using EDTA", (1998).
- Gao, Y., He, J., Ling, W., Hu, H. and Liu, F. "Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils" *Environment International*, 29 (5): 613-618, (2003).
- Gedikoğlu, İ. 1990. Laboratuvar Analizlerinin Gübre Önerilerinde Kullanılması ve Halen Kullanılan Kriterler. Tarım Orman ve Köy İşleri Bakanlığı Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü Şanlıurfa Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayınları. Genel yayın No:57, Teknik Yayın No:13, Şanlıurfa.
- Giannis, A. and Gidakos, E. "Washing enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium from real contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials* 123: 165–175, (2005).

- Giannis, A., Nikolaou, A., Pentari, D., Gidarakos, E. "Chelating agent-assisted electrokinetic removal of cadmium, lead and copper from contaminated soils", *Environmental Pollution*, 157: 3379-3386, (2009).
- Giannis, A., Pentari, D., Wang, J. and Gidarakos, E. "Application of sequential extraction analysis to electrokinetic remediation of cadmium, nickel and zinc from contaminated soils". *Journal of Hazardous Materials*, 184:547-554 (2010).
- Gregson, S., and Alloway, B. J. "Gel permeation chromatography studies on the speciation of lead in solutions of heavily polluted soils ", *Journal of Soil Science*, 35(1): 55-61, (2006).
- Grisak, G.E., Pickens, J.F. "An analytical solution for solute transport through fractured media with matrix diffusion", *Journal of Hydrology*, 52(1-2): 47-57, (1981).
- Guillaume P., Leclerc, N., Lopicque, F. And Boulanger, C. "Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste", *Journal of Hazardous Materials*, 152: 85-92, (2008).
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. "Hydrometallurgy in Extraction Processes" Vol. II, 228-242, CRC Press, (1990).
- Gündüz, T. "Çevre Sorunları", Bilge Yayıncılık, Ankara, 200 s., (1994).
- Hamed, J., Acar, Y. B. and Gale, R. J. "Pb(II) Removal from kaolinite by electrokinetics", *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(2): 241-271, (1991).
- Hanay, O., Hasar, H. and Kocer, N. "Effect of EDTA as washing solution on removing of heavy metals from sewage sludge by electrokinetic", *Journal of Hazardous Materials*, (2009).
- Heil, D. M., Samani, Z., Hanson, A. T. and Rudd, B. "Remediation of lead contaminated soil by edta, i. batch and column studies", *Water, Air and Soil Pollution* 113: 77-95, (1999).
- Hong, J. and Pintaura, P.N. "Selective removal of heavy metals from contaminated kaolin by chelators", *Water, Air, and Soil Pollution*, 87: 73-91, (1996).
- Hoopes, J.A., Harleman, D.R.F. "Wastewater recharge and dispersion in porous media", *Journal, Hydraulics Division, American Society of Civil Engineers* 93, HY5;51-71, (1967).
- Hosseini, M. M., Farahbakhsh, M. and Savaghebi, G. "Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal of lead and zinc from a calcareous soil", *International Conference on Environment Science and Engineering IPCBEE vol.8 ACSIT Press, Singapore*, (2011).

- İkizoğlu, G. "Fosfat ve Sitrat Ligandlarının Kadmiyumun tarım Topraklarında Adsorpsiyonuna ve Taşınımına Etkilerinin Araştırılması", Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- Jackson, M. L. "Soil chemical analysis prentice Hall", Englewood Cliffs, New York, USA, (1962).
- Jafvert, C.T. "Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases", *Environmental Science Technology*, 25: 1039–1045, (1991).
- Jafvert, C.T., Van Hoof, P.L. and Chu, W.I. "The phase distribution of polychlorobiphenyl congeners in surfactant-amended sediment slurries", *Water Research*, 29(10): 2387-2397, (1995).
- Ju, F., Hu, Y., "Removal of EDTA-chelated copper from aqueous solution by interior Microelectrolysis". *Separation and Purification Technology* 78, 33p, (2011).
- Kabata–Pendias A. and Pendias H., 'Trace Elements in Soils and Plants', 2nd ed. CRC Pres, (1992).
- Kacar, B. "Toprak Analizleri", Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, Ankara, No 3, 705 s., (1995).
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. and Timur, S."Metallerin Çevresel Etkileri", İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2003).
- Karim, M.A. and Khan, L.I. "Enhancement of electrokinetic decontamination with EDTA", *Environmental Technology*, 33(19-21):229 1-8, (2012).
- Kedziorek, M.A.M. and Bourg, A.C.M. "Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities", *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 381-392, (2000).
- Khodadoust, A.P. and Maturi, K. "Removal of nickel and phenanthrene from kaoline soil using different extractants." *Environ. Eng. Sci.*, 21(6): 691–704, (2004).
- Kim, C. and Ong, S.K. "Recycling of lead-contaminated EDTA wastewater". *Journal of Hazardous Materials*, 69 (3): 273–286, (1999).
- Kim, C., Lee, Y., Say, and Ong, K. " Factors affecting EDTA extraction of lead from lead-contaminated soils", *Chemosphere* 51: 845–853, (2003).
- Kim, D., Ryu, B., Park, S., Seo, C. and Baek, K. "Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 165: 501-505, (2009).

- Kim, K. J., Kim, D., Yoo, J. and Baek, K. "Electrokinetic extraction of heavy metals from dredged marine sediment", *Separation and Purification Technology*, 79: 164–169, (2011).
- Kirpichtchikova, T.A., Manceau, A., Spadini, L., Panfili, F., Marcus, M.A. and Jacquet, T. "Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2163–2190, (2006).
- Knox, A. S., Gamedainger, A. P., Adriano, D. C., Kolka, R. K. and Kaplan, D. I. (1999). Sources and practices contributing to soil contamination. (*In* Adriano, D. C., Bollag, J. M., Frankenber, W. T. Jr, Sims, R. C. (Eds.), *Bioremediation of the contaminated soils* (pp. 53-87).Agronomy Series No. 37, ASA, CSSA, SSSA, Madison, Wisconsin, USA).
- Kołodynska, D., Skwarek, E., Hubicki, Z. and Janusz, W. "Effect of adsorption of Pb(II) and Cd(II) ions in the presence of EDTA on the characteristics of electrical double layers at the ion exchanger/NaCl electrolyte solution interface". *Journal of Colloid and Interface Science*, 333: 448-456, (2009).
- Köleli, F., "Elektrokimya", Saray Bilimsel Yayıncılık, 400 s., (1996).
- Li, Z.H., Yu, J.W. and Neretnieks, I. "Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration". *Journal Hazardous Materials*, 55: 295-304, (1997).
- Li, H.L.; Gale, R.J. and Acar; Y.B. "Soil Decontamination Using Electrokinetic Processing." *In: Environmental Oriented Electrochemistry*, C.A.C. Sequeira (Editor), Elsevier Science Publishers, (1994).
- Lim, T.T., Chui, P.C. and Goh, K.H. "Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil", *Chemosphere*, 58: 1031-1040, (2005).
- Lim, T.T., Tay, J.H. and Wang, J.Y. "Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil", *Journal of Environmental Engineering*, 130: 59-66, (2004).
- Loretta, Y. L. and Raymond, S. L. "The role of clay minerals and the effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soils", *Canadian Geotechnical Journal*, 37: 296-307, (2000).
- Low, K.S., Lee, C.K. and Liew, S.C. "Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain" *Process Biochemistry*, 36(1-2): 59-64, (2000).
- Lynch, R.J., Muntoni, A., Ruggeri, R. and Winfield, K.C. "Preliminary tests of an electrokinetic barrier to prevent heavy metal pollution of soils", *Electrochimica Acta*, 52: 3432-40, (2007).

- Manouchehri N., Besancon S. and Bermond A. "Major and trace metal extraction from soil by EDTA: equilibrium and kinetic studies", *Analytica Chimica Acta*, 559, 105-112, (2006).
- Marina, M.A. and Blanco Lopez, M.C. "Determination of phosphorus in raw materials for ceramics: comparison between X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 432: 157–163, (2001).
- Mattigod, S. V., G. Sposito, and A. L. Page. "Factors affecting the solubilities of trace metals in soils", In D. E. Baker (Ed.). *Chemistry in the soil environment*. ASA Special Publication No 40. Amer. Soc. Agronomy, Madison, WI., (1981).
- McBride, M.B. "Environmental Chemistry of Soils", Oxford University Press, New York , (1994).
- Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G. and Blais, J. "Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation", *Separation and Purification Technology* 67: 110–116, (2009).
- Miller, C.T. and Weber, W.J. "Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials—II. Column reactor systems", *Water Research*, 22 (4): 465,474, (1988).
- Mirsal, I.A. "Soil pollution: origin, Monitoring and Remediation", Springer –Verlag, Berlin, Heidelberg, (2004).
- Mohamed, A.M.O. "Develeopment of a novel electro-dialysis based technique for lead removal from silty clay polluted soil", *Journal of Hazardous Materials*, B90: 297-310, (2002).
- Mohanty B. and Mahindrakar, A.B. " Removal of heavy metal by screening followed by soil washing from contaminated soil", *International Journal of Technology and Engineering System (IJTES)*, 2: 290-293, (2011).
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D. and Protonotarios V. "Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining–metallurgical activities", *Chemosphere*, 63: 1632–1640, (2006).
- Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F. "Remediation technologies for metal contaminated soils and groundwater: an evaluation", *Engineering Geology*, 60: 193-207, (2001).
- Nowack, B., Rais, D., Frey, B., Menon, M., Schulin, R., Günthardt-Goerg M. S., and Luster, J. "Influence of metal contamination on soil parameters in a lysimeter experiment designed to evaluate phytostabilization by afforestation", *For. Snow Landsc. Res.* 80, 2: 201–211, (2006).

- Olsen, S. R. and Sommers, L. E. "Phosphorus soluble in sodium bicarbonate", Pages 421–422 in A. L. Page, R. H. Miller, D. R. Keeney, eds. *Methods of Soil Analysis. Part 2.* Madison, WI: America Society of Agronomy, (1982).
- Ortega, L., M., Lebrunb, R., Blaisc, J., Hauslerd, R. and Droguie, P. "Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil", *Water Research*, 42: 1943-1952, (2008).
- Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M. ve Kaptan, H. "Toprak Bilimi", Çeviri: Schachtschabel, P., Blume, H. P., Brümmer, G., Hartge, K. H., und Schwertmann, U., Çukurova Üniversitesi Yayınları, No 135, (1993).
- Pamukcu, S. and Wittle, J.K. "Electrokinetic removal of selected heavy metals from soil" , *Environmental Progress* 11, 241-250, (1992).
- Peng, G., Tian, G., Liu, J., Bao, Q. and Zang, L. "Removal of heavy metals from sewage sludge with a combination of bioleaching and electrokinetic remediation technology", *Desalination*, 271: 100-104, (2010).
- Perdue, E.M., and Lytle, C.R. "Distribution model for binding of protons and metal ions by humic substances", *Environmental Science Technology*, 17 : 654–660, (1983).
- Peters, R.W. and Shem, L. "Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil", *Environmental Remediation: Removing Organic and Metal Ion Pollutants*, ACS Sympos. Series No. 509, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 70–84, (1992).
- Peters, R. W. "Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils", *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210, (1999).
- Pichtel, J. and Pichtel, T.M. "Comparison of solvents for *ex situ* removal of chromium and lead from contaminated soil", *Environmental Engineering Science*, 14(2): 97-104, (1997).
- Pociecha M., Kastelec, D. and Lestan, D. "Electrochemical EDTA recycling after soil washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 192: 714-721, (2011).
- Pociecha M. and Lestan, D. "Using electrocoagulation for metal and chelant seperation from washing solution after EDTA leaching of Pb, Zn and Cd contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials* 174: 670–678, (2010).
- Pociecha, M. and Lestan, D. "Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil" , *Journal of Hazardous Materials*, 30: 273– 279, (2012).

- Pociecha, M. and Lestan, D. "EDTA Leaching of Cu contaminated soil using electrochemical treatment of the washing solution", *Journal of Hazardous Materials*, 165: 533-539, (2009).
- Polettini, A., Pomi, R. and Rolle, E. "The effect of operating variables on chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment", *Chemosphere*, 66: 866–877, (2007).
- Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., and Ceremigna, D. "A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment." *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1458-1465, (2006).
- Probstein, R.F. and Hicks, R.E. "Removal of contaminants from soils by electric fields", *Science*, 260: 498-503, (1993).
- Puppala, S. K., Alshawabkeh, A. N., Acar, Y. B., Gale, R. J. and Bricka, M. "Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil", *Journal of Hazardous Materials*, 55: 203-220, (1997).
- Reddy, K.R., Asce, M. and Chinthamreddy, S. "Enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in glacial till soils using different electrolyte solutions", *Journal of Environmental Engineering*, 130(4): 442–455 (2004).
- Reed, B.E., Carriere, P.C. and Moore, R. "Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and CaCl₂", *Journal of Environmental Engineering*, 122(1): 48-50, (1996).
- Richards, L. A. "Diagnosis and Improvement Saline and Alkaline Soils", *U.S.Dep.Agr. Handbook 60*, (1954).
- Ritchie, G.S.P. and Dolling, P.J. "The role of organic matter in soil acidification", *Australian Journal of Soil Research*, 23: 569-576, (1985).
- Ruşen, A., Sunkar A.S., and Topkaya, Y.A. "Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method", *Hydrometallurgy*, 93: 45–50, (2008).
- Ryu, B., Park, G., Yang, Y. and Baek, K. "Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil", *Separation and Purification Technology* 79: 170–176 (2011).
- Saleem, M., M. H. Chakrabarti, M. F. Irfan, S. A., Hajimolana, M. A., Hussain, B. H. Diya'uddeen, W. M. and Daud A. W. "Electrokinetic remediation of nickel from low permeability soil", *International Journal of Electrochemical Science*, 6: 4264 – 4275, (2011).
- Santillan-Medrano, J. and Jurinak, J.J. "The chemistry of lead and cadmium in soils: solid phase formation", *Soil Science Society of American Journal*, 39: 851-856, (1975).

- Schnachtschabel, P., Blume, H. P., Brümmer, G., Hartge, K. H. and Schwertmann, U., 1998, *Textbook Of Soil Science*, Enke Verlag Stuttgart, Türkçeye Çevirenler: Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M., Kaptan, H., Toprak Bilimi, Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayını, Adana, (1993).
- Sengupta, S. "Electro-partitioning with composite ion-exchange material: an innovative in-situ heavy metal decontamination process", *Reactive and Functional Polymers*, 40: 263-273, (1999).
- Shenbagavalli, S. and Mahimairaja, S., Electro kinetic remediation of contaminated habitats (*Review*) *African Journal of Environmental Science and Technology* 4(13): 930-935, (2010).
- Simunek, J., Van Genuchten, M.Th., Sejna, M., Toride, N. and Leij, F.J. "Studio of analytical models for solving convection-dispersion equation (STANMOD)", Version 2.2. USDA-ARS, U.S. Salinity Lab., Riverside, C.A. (1999).
- Solomons, W. and U. Förstner, "*Metals in the Hydrocycle*", Springer Verlag, New York, 349 p., (1984).
- Soyaslan, İ. "Kuyular arası dolaşımli izleyici testlerinin dönüş profillerine etki eden parametrelerin incelenmesi", *Tünav Bilim Dergisi*, 5(1): :9-15, (2012).
- Sposito, G. "On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface", *Journal of Colloid Interface Science*, 91: 329-340, (1983).
- Steele, M.C. and J. Pichtel. "*Ex-situ* remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants", *Journal of Environmental Engineering*, 124: 639-645, (1998).
- Strawn, D.G. and Sparks, D.L. "Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil", *Soil Science Society of America Journal*, 64:144-156, (2000).
- Sun, B., Zhao, F. J., Lombi, E. and McGrath, S. P. "Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA", *Environmental Pollution*, 113: 111-120, (2001).
- Sun, S. and Boyd, S.A.," Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants", *Environmental Science Technology*, 27: 1340-1346 (1993).
- Thurman, E.M., "*Organic Geochemistry of Natural Waters*", Kluwer Academic Publishers, Hingham, MA., (1985).
- Tills, R.A. and Alloway, B.J. "The speciation of lead in soil solution from very polluted soils", *Environmental Technology*, 4(12): 529-534, (1983).

- Toride, N., Leij, F.J. and Van Genuchten, M. Th. "The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments", Version 2.1. Research Report, 137. USDAARS, U.S. Salinity Lab., Riverside, C.A. , (1995).
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S. "Inorganic Chemistry", Ankara: Gazi Press, (1999).
- Türkoğlu, B. "Toprak Kirlenmesi Ve Kirlenmiş Toprakların Islahı" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Ana Bilim Dalı, 145 s., Adana (2006).
- Udovic, M., Plavc, Z. and Lestan, D. "The effect of earthworms on the fractionation, mobility and bioavailability of Pb, Zn and Cd before and after soil leaching with EDTA", *Chemosphere*, 70, 126-134, (2007).
- USEPA, "Test Methods for Evaluating Solid Waste", Physical/Chemical Methods, SW-846 2nd Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., (1984).
- USEPA, "Test Methods for Evaluation of Solid Waste vol. IA, Laboratory Manual Physical/Chemical Methods", SW 846, 40 CFR Parts 403 and 503, 3rd Ed. US Government Printing Office, Washington, D.C., (1995).
- USEPA, Engineering bulletin: Soil washing treatment, EPA/540/2-90/017, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. (1991).
- VanCott, R.J., McDonald, B.J. and Seelos A.G. "Standard soil sample preparation error and comparison of portable XRF to laboratory AA analytical results", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 422: 801–804, (1999).
- Virkutyte, J., Sillanpaa, M. and Latostenmaa, P., "Elektrokinetic soil remediation : critical overview", *The Science of the Total Environment*, 289, 97-121, (2002).
- Voegelin A., Barmettler K., and Kretzschmar R. "Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results", *Journal of Environmental Quality*, 32: 865–875, (2003).
- Voglar, D. and Lestan, D. "Electrochemical separation and reuse of EDTA after extraction of Cu contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 180: 152–157, (2010).
- Wasay, S.A. "Bioremediation of Soils Polluted by Heavy Metals Using Organic Acids, Ph.D Thesis, McGill University, Montreal, Canada, (1998).
- Wasay, S.A., Barrington, S. and Tokunaga, S. "Organic acids for the *in situ* remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns", *Water, Air, and Soil Pollution*, 127: 301–314, (2001).

- Weng, L.P., Temminghoff, E.J.M., Lofts, S., Tipping, E. and Riemsdijk, W.H. "Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil", *Environmental Science and Technology*, 36: 4804-4810, (2002).
- Wood, A. L., Bouchard, D. C., Brusseau, M. L. and Rao, S. C. "Cosolvent effect on sorption and mobility of organic contaminants in soils", *Chemosphere*, 21 (4-5): 575-587, (1990).
- Wuana, R. A., Okieimen, F. E. and Imborvungu, J. A. "Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids" *International Journal of Environment Science Technology*, 7 (3): 485-496, (2010).
- Yang, G. C. C., and Lin, S. L., "Removal of lead from a silt loam soil by electrokinetic remediation." *Journal of Hazardous Materials*, 58: 285-299, (1998).
- Yeşilkaynak, T., Köleli, N. ve Gizir, M. A. "Toprak Ekstraktındaki Kurşunun Sabit Yataklı Elektrokimyasal Reaktörde Giderilmesi", IV. Elektrokimya Günleri, Adana, (2003).
- Yong, R. N. "Geoenvironmental engineering: contaminated soils, pollutant fate, and mitigation", CRC Press, Florida, (2001).
- Yong, R.N., Mohamed, A.M.O. and Warkentin, B.P. "Principle of Contaminant Transport in Soils", Elsevier Science Publisher, Amsterdam, (1992).
- Yong, R.N. and Mulligan, C.N. "Natural Attenuation of the Contaminants in Soil", CRC Press, Boca Raton, FL, (2004).
- Yuan, S. H. and Zheng, Z. H. "Use of solar cell in electrokinetic remediation of cadmium-contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 1583-1587, (2009).
- Yuan, S., Wu, C., Wan, J. and Lu, X. "In situ removal of copper from sediments by a galvanic cell", *Journal of Environmental Management*, 90: 421-427, (2009).
- Yurtseven, E., "Mogan ve Eymir (Ankara) Gölleri Arasındaki Hidrojeolojik Birimlerin Nitrat ve Fosfat Kirlenici Taşınım Parametrelerinin Belirlenmesi", Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 97 s., (2006).
- Zhang W. and Lo I.M.C. "EDTA enhanced washing for remediation of Pb- and/or Zn contaminated soils", *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 132, 1282-1288, (2006).
- Zhang, W. and Qiu, R. "Operational conditions of chelant-enhanced soil washing for remediation of metal-contaminated soil", *Chelating Agents for Land Decontamination Technologies*, 59-91, (2012).

Zhang, W., Huang, H., Tan, F. and Wang, H. "Rongliang Qiu. Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils", *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 69-76, (2010).

Zhou D.M., Deng C.F, Cang L. and Alshwabkeh A.N. "Electrokinetic remediation of a Cu–Zn contaminated red soil by controlling the voltage and conditioning catholyte pH", *Chemosphere* 61(4): 519-27 (2005).

Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X. and Cai, X. "The study of operating variables in soil washing with EDTA", *Environmental Pollution*, 157: 229–236, (2009).

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

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Aydeniz DEMİR

Doğum Tarihi: 16/08/1981

Öğrenim Durumu: Y.Lisans

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen Bölümü		1995-1998
Lisans	Çevre Mühendisliği	Akdeniz Üniversitesi	1999-2003
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2004-2007
Doktora	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2007-2013

(Varsa) Görevler:

Görev Unvanı	GÖREV YERİ	Yıl
Araştırma Görevlisi	Mersin Üniversitesi	2006- ...

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

A1. SCI, SCI-EXP, SSCI, AHCI kapsamında olan dergilerde yayınlanan makaleler

1.1 Araştırma makalesi

A1.1. Koleli, N., Demir, A., Arslan, H. and Kantar, C. (2007). Sorption behaviour of methamidophos in a heterogeneous alluvial soil profile". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **301**, 94-99, DOI: [10.1016/j.colsurfa.2006.12.028](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.028) Cited by 7

A1.2. Demir, A. Koleli, N. (2013). The sequential use of washing and an electrochemical reduction process for the remediation of lead-contaminated soils. *Environmental Technology*, 34:6, 799-805, **DOI:** 10.1080/09593330.2012.717107
Cited by 0

A1.3. Demir, A. Koleli, N. (2013). The Effects of Different Salts of EDTA to Lead Removal from Contaminated Soil. *Ekoloji Dergisi*, 22(86), 58-67 **DOI:** 10.5053/ekoloji.2013.867, 86, 58-67 **Cited by 0**

A1.4. Kantar, C. , Demir, A., Koleli, N. (2013). Effect of exopolymeric substances on the kinetics of sorption and desorption of trivalent chromium in soil. *Chemical Papers*, DOI: 10.2478/s11696-013-0427-4.

A2. Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

2.1 Araştırma makalesi

A2.1.1. Köleli, N., **Demir, A.**, Eke, M. Ve Kayışoğlu, G., Topraktaki Kadmiyum Taşınımına Ahır Gübresinin Etkisi. *Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi* 3 (2): 99-104, (2010). *ISSN: 1308-3961, www.nobel.gen.tr*

B:BİLDİRİLER

B1. Uluslararası Bildiriler

1.1 Sözlü ve tam metin yayımlananlar

B1.1.1. Koleli, N., **Demir, A.**, Eke, and Cakmak, O., Accumulation of Heavy Metals in Some Plants Grown on Serpentine Soils of Mersin-Turkey. **Oral presentation**, 2nd International Symposium on Sustainable Development (ISSD' 2010), 8-9 June, Sarajevo, 2010, pp. 499-507, ISBN: 978-9958-9965-7-3. Slovanja.

B1.1.2. Demir, A., Pamukcu, S., Shrestha, R.A. ve Koleli, N. “Simultaneous Removal of Pb, Cd and Zn from Heavily Contaminated Mine Tailing Soil Using Enhanced Electrochemical Process”. 12th International Symposium on Electrokinetic Remediation, EREM, (2013), 23-26 June, Boston. USA.

B2. Ulusal Bildiriler

2.1 Sözlü ve tam metin yayımlananlar

B2.1.1. Köleli, N., Altındışli Atağ, G., Kuşvuran, K., Kantar, Ç., **Demir, A.** ve Seyhanlı, İ., ‘‘Mersin-Fındıkpinarı Topraklarının Ağır Metal İçeriği’’. Mersin Sempozyumu, Mersin, 160-170 (2008).

B2.1.2. Köleli, N., Altındışli Atağ, G., Kuşvuran, K., Kantar, Ç., **Demir, A.**, Binzet, R. ve Eke, M., ‘‘Mersin-Fındıkpinarı’nda Metal Hiperakümülatörü Bitkilerin Araştırılması’’. Mersin Sempozyumu, Mersin, 171-179 (2008).

B2.1.3. Köleli, N. ve **Demir, A.**, 2008. Göksu Deltası Tarım Topraklarında Ağır Metal Spesiasyonu (Türlendirmesi). Mersin Sempozyumu, Mersin, 406-416 (2008).

2.2 Sözlü ve özeti yayımlananlar

B2.2.1. Demir, A., Köleli, N. (2012). ‘‘Multi Element (Cd, Pb ve Zn) ile Kirlenmiş Bir Toprağın Yıkama Öncesi ve Sonrası Ardışık Ekstraksiyonu’’. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII (ÇEVKOS VII), 22-23 Kasım 2012, Gebze-KOCAELİ.

B2.2.2. Köleli, N., **Demir, A.**, Alıcı, H., Nikbay, Ç. (2012). ‘‘Multi Element (Cd, Pb ve Zn) ile Kirlenmiş Bir Toprakta *Ricinus cominus*'un Bitkisel Ekstraktör (Fitoekstraktör) Olarak Değerlendirilmesi’’. Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu VII (ÇEVKOS VII), 22-23 Kasım 2012, Gebze-KOCAELİ.

2.3 Poster ve tam metin yayımlananlar

C2.3.1. Köleli, N., Eke, M., **Demir, A.**, Röpke, D. ve Doğan, B.S., ‘‘Fitoekstraksiyon Sonrası Bitkilerin Değerlendirilmesi’’, Poster, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, s. 33, Eskişehir, (2009).