

**İKİ FARKLI YIKAMA ÇÖZELTİSİ (EDTA VE HCl)
İLE AĞIR METAL GİDERİMİ SONUCU TOPRAK
YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI**

BEGÜM SEZİN DOĞAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
MART- 2012**

**İKİ FARKLI YIKAMA ÇÖZELTİSİ (EDTA VE HCl)
İLE AĞIR METAL GİDERİMİ SONUCU TOPRAK
YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI**

BEGÜM SEZİN DOĞAN

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ**

**MERSİN
MART – 2012**

Begüm Sezin DOĞAN tarafından Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ danışmanlığında hazırlanan “İki Farklı Yıkama Çözeltisi (EDTA ve HCI) ile Ağır Metal Giderimi Sonucu Toprak Yapısındaki Değişimlerin Araştırılması” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nurcan KÖLELİ

Prof. Dr. Fevzi ÖNER

Doç. Dr. Zeynel Abidin DEMİREL

İmza

N. Köleli:
F. Öner:
Z. Abidin Demirel:

Yukarıdaki Jüri kararı, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28.12.2012 tarih ve 2012.24/233 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



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

İKİ FARKLI YIKAMA ÇÖZELTİSİ (EDTA VE HCl) İLE AĞIR METAL GİDERİMİ SONUCU TOPRAK YAPISINDAKİ DEĞİŞİMLERİN ARAŞTIRILMASI

Begüm Sezin DOĞAN

ÖZ

Bu çalışmada ağır metalle kirlenmiş (Cd, Pb ve Zn) Kayseri ÇİNKUR yakınlarından alınmış toprak örneğinin *ex situ* toprak yıkama yöntemiyle arıtıldıktan sonra yapısında meydana gelen bazı fiziksel, kimyasal, mineralojik ve biyolojik özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Kirlenmiş toprakta toprak yıkama işlemi 0,05 M EDTA ve 0,05 M HCl ile 1:10 katı: sıvı oranında uygulanmıştır. Buna ek olarak kontrol amacıyla yalnızca saf su ile yıkanan toprak örneği de çalışmaya dahil edilmiştir. Böylece toplam 4 farklı toprak örneğinde toprak tekstürü, pH, organik madde ve kireç miktarı, KDK, çimlenme oranı, mikroorganizma sayımı, metallerin toprağa kimyasal bağlanma formları, topraktan yıkanabilirliği, bitkiler tarafından alınabilirliği, kimyasal bileşenleri ve mineral içeriği belirlenmiştir. Toprak yıkama işlemlerinde tekstür, pH ve katyon değişim kapasitesinde ciddi bir değişiklik gözlenmemiştir. Diğer işlemlere kıyasla HCl ile yıkanan toprakta toprak organik maddesi ve toprak kireci miktarında azalma olmuştur. Yıkama işlemi öncesi ve sonrası yapılan BCR ardışık ekstraksiyonunda, tüm topraklarda Cd, Pb, Zn için yıkanabilir F1 fraksiyonunun % 20' den % 85' lere varan oranlarda değiştiiği, bu sonuçlardan yola çıkarak da metal hareketliliğinin yüksek seviyelere ulaştığı belirlenmiştir. *Lactuca sativa* tohumu ekimi yapılan çimlenme testinde, yıkama öncesi toprak örneğinde bitki gelişimi çok düşük seviyelerde kalırken, arıtılmış topraklarda özellikle şelatlayıcı yapısıyla EDTA ile yıkanan toprakta iyi bir bitki gelişimi gözlenmiştir. Topraklarda mikrobiyal yaşamın değişiminin incelenmesi amacıyla yapılan mikroorganizma sayımında ise özellikle HCl ile muamelenin bakteri ve fungus yaşamını olumsuz yönde etkileyerek sayıca azalmaya neden olduğu, bunun yanı sıra fungus çeşitliliğini düşürdüğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır metal, Toprak Yıkama, Ethylenediaminetetraacetic Acid, HCl

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

THE RESEARCH OF CHANGES IN SOIL STRUCTURE AS A RESULT OF REMOVAL OF HEAVY METAL WITH TWO DIFFERENT WASHING SOLUTIONS (EDTA and HCl)

Begüm Sezin DOĞAN

ABSTRACT

In this study, changes in some physical, chemical, mineralogical and biological soil properties and heavy metal speciation in a soil before and after washing with hydrochloric acid (HCl) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) were assessed. A sandy loam was collected from the near Kayseri ÇINKUR, which was contaminated by multi-heavy metals (Cd, Pb and Zn). The soil washing process in contaminated soil was applied at a rate of 1:10 solid:liquid with 0.05 M EDTA and 0.05 M HCl. In addition to this, the soil sample which was only washed in pure water, was also included in the aim of control. Thus soil texture, pH, organic substance, amount of lime, CEC, germination ratio, microorganism counting, metals' forms of chemical bonding to soil, soil leaching, plant bioavailability by plants, chemical components and mineral contents were determined in four different soil samples. In the operation of soil washing, a significant change was not observed in pH, texture and cation exchange capacity. Compared to other processes, in the soil which was washed by HCl, decreases in amounts of soil organic substance and soil lime were observed. In BCR sequential extraction was made before and after washing process, it was determined that F1 fraction for Cd, Pb, Zn was changed at ratios varied from 20% to 85% for all soil samples. In the test of germination in which *Lactuca sativa* seed was planted, a good plant growth was observed in refined soil especially in soil which was washed with EDTA thanks to its chelating structure while the plant growth remained in very low levels in the sample of soil before washing. Batch soil washing experiments performed on 1.0 g portions of the spiked soil using 0.05 M EDTA and 0.05 M HCL at a solid:liquid ratio of 1:10 showed that washing efficiencies varied in the order: HCl > EDTA with metal extraction yields typically following the sequence, Cd > Zn > Pb. At the microorganism counting in order to research the change of microbial life in soil, it was determined that treatment with HCl caused decrease not only in bacteria and fungus numbers but also in variety of fungus by affecting their lives negatively. Heavy metal assay of harvested biomass of *Lactuca sativa* grown on unwashed and washed soil samples indicated that metal transfer coefficients, decreased in the order of treatment: EDTA < HCl < unwashed soil. EDTA appeared to offer greater potentials as chelating agents to use in remediating the high permeability soil. EDTA is recommended in washing of soil polluted with Cd, Pb and Zn.

Key Words: Heavy Metal, Soil Washing, Ethylenediaminetetraacetic Acid, HCl

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 Arş. Gör. Aydeniz DEMİR'e, deneylerimin yapılmasında büyük emeği geçen Çevre Mühendisliği Lisans Öğrencilerinden Mine DAL, Çağdaş NİKBAY ve Duygu ÖKSÜZOĞLU' na, kıymetli arkadaşlarım Aysu ÖZTÜRK' e ve Selçuk Yağmur' a, bazı toprak analizlerime yardımlarından dolayı Sayın Hatice DAĞHAN ve Murat TURAN'a ve tezin her aşamasında bana destek olan değerli arkadaşım Mehmet ÜNLÜ' ye çok teşekkür ederim.

Mineralojik analizlerin yapılmasındaki katkılarından dolayı İYTE_MAM'a ve emeği geçen değerli çalışanlarına, mikroorganizma sayımında katkılarından dolayı Adana Tarımsal Mücadele Araştırma Enstitüsü'ne ve çalışanlarından Hakan Hekimhan' a teşekkürü bir borç bilirim.

FBE ÇM (BSD) 2010-4 YL No.'lu BAP projesi kapsamında yürütölen bu tez çalışmasına desteklerinden dolayı BAP Biriminin değerli yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca benden manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama, biricik kardeşime ve anneanneme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTARCT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	5
2.1. TOPRAK KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE YIKAMA TEKNOLOJİLERİ	5
2.1.1. Arazi İçi Yıkama	5
2.1.2. Arazi Dışı Yıkama.....	6
2.2. KİMYASAL EKSTRAKSİYON İŞLEMİ.....	8
2.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu	9
2.2.2. Asit Ekstraksiyonu	9
2.2.3. Şelat Ekstraksiyonu.....	10
2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	13
2.4. TOPRAKLARIN FİZİKSEL, KİMYASAL, BİYOLOJİK VE MİNEROLOJİK ÖZELLİKLERİ.....	16
2.4.1. Fiziksel Özellikler	17
2.4.1.2. Elektriksel iletkenlik (Tuzluluk)	19
2.4.2. Kimyasal ve Mineralojik Özellikler.....	21
2.4.2.2. Toprak kireci	23
2.4.2.3. Katyon değişim kapasitesi.....	24
2.4.2.4. Toprak organik maddesi.....	24
2.4.2.5. Toprakların ağır metal içeriği ve spesiasyonu	27
2.4.3. Biyolojik özellikler.....	29
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1. MATERYAL	31
3.2. YÖNTEM.....	31
3.2.1. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel Analizler ve Uygulama Metotları	31

3.2.1.1. Nem (%).....	31
3.2.1.2. Toprak tekstürü	32
3.2.1.3. Elektriksel iletkenlik (EC) analizi.....	32
3.2.2. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Kimyasal ve Mineralojik Analizler ve Uygulama Metotları.....	32
3.2.2.1. Toprak tepkimesi (pH) analizi	32
3.2.2.2. Titrimetrik kireç tayini	33
3.2.2.3. Katyon değişim kapasitesi (KDK)	33
3.2.2.4. Organik madde tayini ve toplam karbon.....	33
3.2.2.5. Alınabilir fosfor ve potasyum analizi.....	33
3.2.2.6. Toplam metal tayini ve bitkiye yararlı metal analizi	34
3.2.2.7. Yıkanabilirlik (TCLP) testi	34
3.2.2.8. Ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi.....	34
3.2.2.9. Toprak yıkama testi.....	35
3.2.2.10. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi (XRF)	36
3.2.2.11. Mineral içeriğinin belirlenmesi (XRD).....	36
3.2.2.12. Taramalı elektron mikroskopu ile yüzey değişimleri görüntüleri.....	36
3.2.3. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Biyolojik Analizler ve Uygulama Metotları	36
3.2.3.1. Toplam mikroorganizma sayısı.....	36
3.2.3.2. Çimlenme testi	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1. FİZİKSEL ANALİZLER VE BULGULAR.....	38
4.1.1. Nem İçeriği.....	38
4.1.2. Toprak Partikül Büyüklüğü Dağılımı (Tekstür).....	38
4.1.3. Kireç İçeriği	39
4.1.4. Elektrik İletkenliği	40
4.1.5. Suya Doygunluk.....	40
4.2. KİMYASAL VE MİNERALojİK ANALİZLER VE BULGULAR.....	41
4.2.1. Toprağın pH' sı	41
4.2.2. Organik Madde ve Organik C	42
4.2.3. Alınabilir P ve K	43
4.2.4. Katyon Değişim Kapasitesi.....	44
4.2.5. Toplam Metal Analizi	44
4.2.6. Değişebilir form, Yıkanabilirlik, Asit yağmuruyla yıkanabilirlik ve Bitkiye yararlı metallerin alınabilirliği Arasındaki İlişki.....	48
4.2.7. Toprağın Kimyasal Bileşenlerinin Belirlenmesi (XRF Sonuçları)	50
4.2.8. Toprakların Yüzey Görüntüleri (SEM).....	52
4.2.9. Toprak Minerallerinin Belirlenmesi (XRD Sonuçları)	53
4.3. BİYOLOJİK ANALİZLER VE BULGULAR	54
4.3.1. Topraklarda Mikroorganizma Sayımı	54
4.3.2. Toprakta Çimlenme Testi.....	55

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	58
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. In situ Toprak Yıkama Prosesi.....	5
Şekil 2.2. Yoğun Susuz Faz Sıvısı Arıtımı	6
Şekil 2.3. Ex situ Toprak Yıkama Prosesi	7
Şekil 2.4. EDTA nın açık formülü	11
Şekil 2.5. Metal-EDTA kompleksinin yapısı.....	11
Şekil 2.6. Toprağın bileşenleri	17
Şekil 2.7. Toprak tekstür üçgeni	19
Şekil 4.1. Farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları	45
Şekil 4.2. Orijinal kirli toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları.....	46
Şekil 4.3. HCl ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları.....	46
Şekil 4.4. EDTA ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları.....	47
Şekil 4.5. Saf Su ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları.....	47
Şekil 4.6. Orijinal kirli toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki	48
Şekil 4.7. Saf Su ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki.....	48
Şekil 4.8. EDTA ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki.....	49
Şekil 4.9. HCl ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki.....	49
Şekil.4.10. Toprakların SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.11. Çimlenme testi sonunda Lactuca sativa bitkisi.....	56
Şekil 4.12. Çimlenme testi sonunda Lactuca sativa bitkisinin kök ve gövdesi	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Topraklarda tuzluluk sınıfı.....	20
Çizelge 2.2. Toprak reaksiyonu sınıfları.....	23
Çizelge 2.3. Kireç değerlerine göre toprakların sınıflandırılması.....	24
Çizelge 2.4. Organik madde değerlerine göre toprakların sınıflandırılması.....	27
Çizelge 2.5. Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu.....	28
Çizelge 3.1. Toprak partikül büyüklüğü.....	32
Çizelge 4.1. Toprakların nem içeriği (%) değerleri.....	38
Çizelge 4.2. Toprakların partikül büyüklüğü dağılımı ve tekstür sınıfı.....	39
Çizelge 4.3. Toprakların kireç değerleri (%) ve sınıfı.....	40
Çizelge 4.4. Toprakların EC değerleri (µs/cm).....	40
Çizelge 4.5. Toprakların suya doygunlukları.....	41
Çizelge 4.6. Toprakların pH değerleri ve sınıfı.....	41
Çizelge 4.7. Toprakların OM miktarı ve sınıfı.....	42
Çizelge 4.8. Toprakların K miktarı ve sınıfı.....	43
Çizelge 4.9. Toprakların P miktarı ve sınıfı.....	43
Çizelge 4.10. Toprakların KDK miktarı ve sınıfı.....	44
Çizelge 4.11. Topraklarda toplam metal konsantrasyonları.....	45
Çizelge 4.12. Orijinal toprak örneğinin XRF analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.13. Saf su ile yıkanmış toprak örneğinin XRF analiz sonuçları.....	50
Çizelge 4.14. HCl ile yıkanmış toprak örneğinin XRF analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.15. EDTA ile yıkanmış toprak örneğinin XRF analiz sonuçları.....	51
Çizelge 4.16. Topraklarda öne çıkan mineraller.....	54
Çizelge 4.17. Toprakların toplam mikroorganizma sayısı.....	55
Çizelge 4.18. Bitki sayıları ve kök+gövde uzunluğu.....	56

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
μ	Mikro
g	Gram
mg	Miligram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
da	Dekar
cm ³	Santimetreküp
m	Metre
s	Saniye
cm	Santimetre
°C	Santigrat
h	Saat
EC	Elektriksel İletkenlik
μS	Mikro Simens
min	Dakika
EDTA	Etilen diamin tetra asetik 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
PDA	Patates Dekstroz Agar
DNAPL	Yoğunluğu Sudan Fazla Suyu Karışmayan Sıvı
DTPA	Bitkiye Yararışlı Metallerin Alınabilirliği
TCLP	Toksosite Karakteristik Yıkama Prosedürü
IARC	Kanser Araştırma Enstitüsü'ne
NTA	Nitrilotriasetik Asit
EDDS	Etilendiamindisüksinik Asit
ATMP	Metilenfosfonik Asit
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Çiftli Kütle Spektrometresi
SL	Kumlu Tın
F1	Değişebilir Form
SCLP	Asit Yağmuruyla Yıkabilirlik
TEA	Triethanolamine

1. GİRİŞ

Toprak, yeryüzünü birkaç milimetre ile birkaç metre arasında örten, çeşitli kayaçların ve organik materyalin ayrışmasıyla oluşan, içinde ve üstünde geniş bir canlılar alemi bulunduran, yaşayan organizmaların, topografyanın, yeryüzünün karasallaşma süreci içinde farklı zaman dilimlerinde karşılıklı etkileri sonucu ortaya çıkan ve çoğu kez birbirinden farklı katmanlardan kurulu canlı, dinamik ve üç boyutlu bir ortamdır. Toprak, su ve hava ile birlikte, doğadaki yaşam süreçlerinin en önemli temel taşlarından biridir.

Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Toprakların ağır metallere kirlenmesi, endüstriyel ve tarımsal faaliyetler sonucu olabildiği gibi, ağır metal içeren kayaçların çeşitli nedenlerle çözünerek su ve toprak ortamına taşınması ile de ortaya çıkabilmektedir.

Türkiye’de 31.05.2005 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanarak yürürlüğe giren ve alıcı ortam olarak toprak kirlenmesinin önlenmesini amaçlayan Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği’ne göre toprak kirliliği, ‘toprağın, insan etkinlikleri sonucu oluşan çeşitli bileşikler tarafından bulaştırılmasını takiben, toprakta yaşayan canlılar ile yetişen ve yetiştirilen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkide bulunacak ve zarar verecek düzeyde anormal fonksiyonda bulunmasını, toprağa eklenen kimyasal materyalin toprağın özümleme kapasitesinin üzerine çıkması, toprağın verim kapasitesinin düşmesi’ şeklinde tanımlanmaktadır.

Çevre Koruma Ajansı (EPA)’nın hazırladığı 129 tane öncelikli çevre kirleticiler arasında yer alan ağır metallere, en önemli çevre kirleticisi gruplarından birini oluşturmaktadır [Neilson vd., 2003]. Bu listede Cr, As, Cd ve Ni bileşikleri, Kanseri Araştırma Enstitüsü’ne (IARC) göre 1. Grup kanserojen maddeler arasındadır. Organik kirleticilerin aksine, ağır metallere 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].

Toprak yıkama teknolojisi, topraktaki çok sayıda organik, inorganik ve radyoaktif kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili, klasik, kimyasal-fiziksel ekstraksiyon ve ayırma proseslerini içeren su bazlı bir arıtım teknolojisidir. Toprak yıkama işlemi arazi içinde (*in situ*) ve arazi dışında (*ex situ*) uygulanabilmektedir.

Ağır metallerle kirlenmiş toprağın arıtımında bulunduğu bölgenin büyüklüğü önemlidir. Küçük alanlarda arazi dışında arıtım (*ex situ*) tercih edilirken, büyük alanlarda arazi içinde arıtım (*in situ*) yapmak tercih edilmektedir.

Arazi içinde uygulanan arıtım teknolojileri;

- i. Toprak yıkama
- ii. Toprak buhar ekstraksiyonu
- iii. Elektrokinetik arıtım
- iv. Biyolojik arıtım
- v. Fitoremediasyon gibi çeşitli yöntemlerle yapılır.

Arazi dışında uygulanan arıtım teknolojileri ise;

- i. Toprak yıkama
- ii. Kimyasal ekstraksiyon
- iii. Piroliz
- iv. Isıl desorpsiyon gibi yöntemlerdir.

Toprak iyileştirmede çoğunlukla toprak yıkama tekniği kullanılır. Kirlenmiş toprak hacminin azaltılmasında da toprak yıkama yöntemi büyük bir öneme sahiptir. Toprak yıkama metodu, genellikle katı fazdan sıvı faza metal uzaklaştırmak için kullanılır. Toprak partikülleri kimyasal toprak yıkamayla, kirleticilerin, topraktan çözeltinin içine transfer olması suretiyle temizlenir [GOC, 2003; Fawzy, 2008; Nouri vd., 2009; Kord vd., 2010].

Bu yöntem,

- i. Kirleticileri tamamen ortadan kaldırır.
- ii. Spesifik kriterleri karşılar.
- iii. Uzun dönemli yükümlülükleri ortadan kaldırır.
- iv. Maliyet açısından en verimli çözümdür.
- v. Geri dönüşebilir enerji veya madde üretebilir [GOC, 2003].

Yıkamanın etkinliği, topraktaki metal kirleticileri çözen çözeltiyi özütleyebilme (ekstrakte edebilme) kabiliyetiyle yakından alakalıdır. Bununla birlikte toprak ve metaller arasındaki kuvvetli bağlar kirleticilerin giderilmesini yani toprağın temizlenmesini zorlaştırmaktadır.

Kullanılacak yıkama çözeltileri toprağın fiziksel, kimyasal, mineralojik ve biyolojik özelliklerini önemli ölçüde değiştirebilirler ve olumsuz etkileyebilmektedir. [Tuin ve Tels, 1990]. Özellikle toprak mikroflorasına öldürücü etki yaptığı ve minerallerin çözünmesine neden olarak toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını bozduğu bildirilmiştir [Reed vd., 1996; Pichtel ve Pichtel, 1997; Davis ve Hotha, 1998]. Bu yüzden arıtılmış toprağın arıtım sonrası durumu (tarım amacıyla kullanımı, su kaynağına yakınlığı vb.) dikkate alınmalıdır.

Toprağın fiziksel yapısı ve tekstürü, makro ve mikro besin element içeriği, tuzluluk, kireç, organik madde, topraktaki hareketi (mobilitesi), bitkiye alımı, mikroorganizma sayısı ve pH değerleri gibi özellikler yıkanmış toprakların sonraki kullanımları açısından belirleyici etkiye sahiptirler. Toprak flora ve faunası, doğal ekosistemin sürdürülebilmesi için makro ve mikro besinler kadar gereklidir. Böcekler, solucanlar, bakteriler, mantarlar gibi mikroorganizmalar, toprak içindeki fiziksel ve biyolojik aktiviteleriyle topraktaki organik maddelerin parçalanmalarına, organik besinlerin bitkilerce kolay özümmlenebilmelerine, toprağın nem-sıcaklık-havalanma dengesini sağlamaya yardımcı olurlar. Bu nedenle yıkama sonrası toprakların analizleri yapılmalı ve olumlu ya da olumsuz yönde değişim gösteren özellikleri belirlenmelidir [http://www.izotar.com/tr_bilgibankasi.aspx?id=25].

Toprak yıkamada, yüzey aktif maddeler, siklodekstrinler, şelatlayıcı ajanlar ve organik asitleri de içeren birçok sınıfta kimyasal kullanılır [Wood vd., 1990; Chu ve Chan, 2003; Gao vd., 2003; Zvinowanda vd., 2009]. Bütün bu toprak yıkama özütleyicileri, kirletici tipine bağlı olay bazında geliştirilmiştir. Yapılan bazı çalışmalar gösteriyor ki ağır metallerin çözünmesi/özütlenmesi/yer değişmesi farklı toprak tipleri için oldukça farklılaşır. Güçlü asitler, uzatılmış etki süresince toprak kristal yapısını aşındırır ve harap eder. Organik asitler ve şelatlayıcı ajanlar ise daha az zarar veren yıkamalar için zayıf mineral asit kullanımına alternatif olarak önerilmektedir [Yu ve Klarup, 1994].

Toprak yıkama teknolojisinde yıkama çözeltisinin (reaktif) seçimi, kirletici olan metalin tipine, konsantrasyonuna, kimyasal formlarına (spesiasyon) ve toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mineralojik özelliklerine bağlıdır. Etilendiamintetraasetik asit (EDTA) ve Hidroklorikasit (HCl) gibi yıkama çözeltilerinin yıkama etkinliği, ucuz ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle kullanımı gittikçe artmaktadır [Davis ve Singh, 1995; Barona ve Romero, 1996]. Ancak çevre kirliliği açısından değerlendirildiğinde toprak yıkama yönteminde sadece yıkama çözeltisinin yıkama etkinliği hesaba katılmamalı aynı zamanda artırılmış toprağın daha sonraki kullanımları da dikkate alınmalıdır.

Bu tez kapsamında en yaygın kullanılan yıkama çözeltilerinden EDTA ve HCl'in toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mineralojik özelliklerini nasıl değiştirdiği araştırılmıştır. Kontrol amacıyla yalnızca saf su ile yıkanmış kirli toprak örneği de araştırmaya dahil edilmiştir. Literatürde toprak yıkama işleminin bazı toprak özellikleri üzerine etkisi daha önce incelenmiş ancak bu kadar parametre bu denli ayrıntılı araştırılmamıştır.

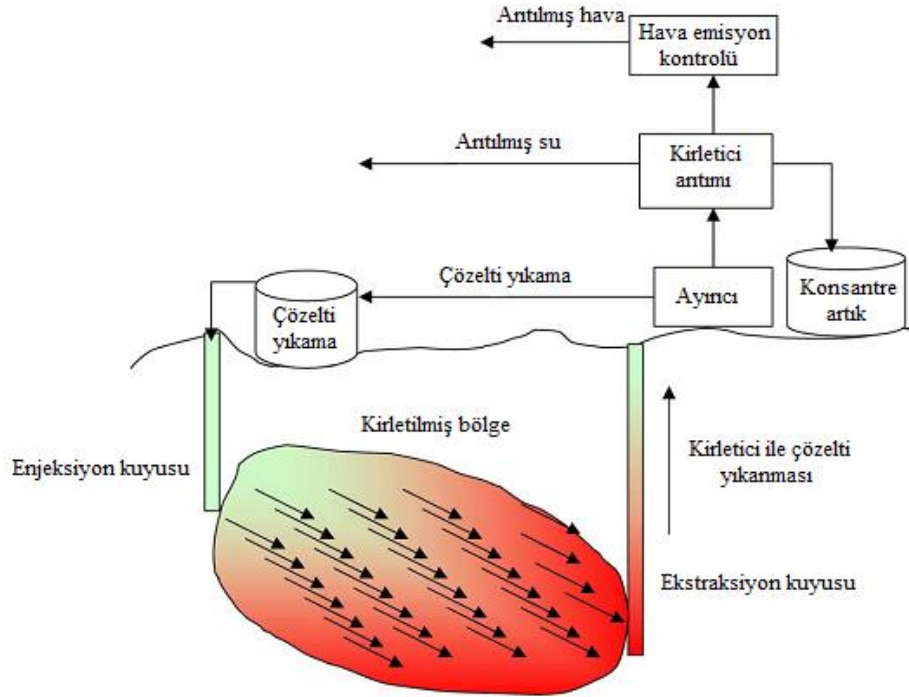
Bu araştırmada öne sürülen hipotez: HCl' in, toprağın bazı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve mineralojik özelliklerini EDTA' ya göre daha fazla olumsuz yönde etkileyeceğidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. TOPRAK KİRLİLİĞİ KONTROLÜNDE YIKAMA TEKNOLOJİLERİ

2.1.1. Arazi İçi Yıkama

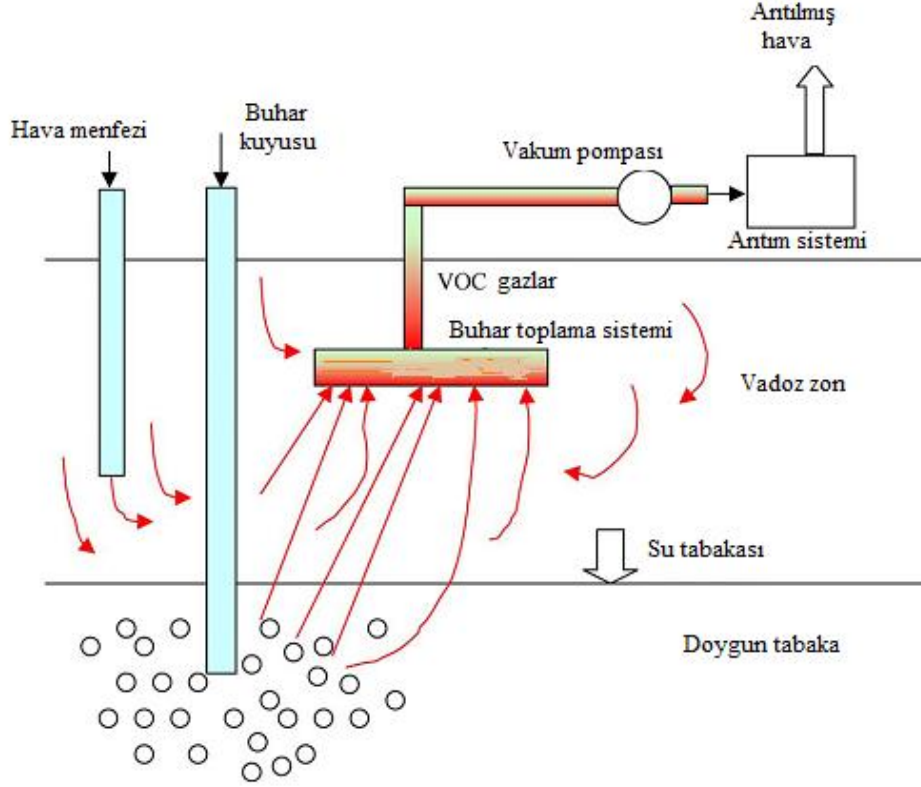
Arazi içinde toprak yıkama tekniğinde, kirleticilerin giderilmesi için, kirlenmiş toprağın yıkama solüsyonlarıyla yıkanarak, kirleticinin toprak suyuna geçmesi sağlanmaktadır. Yıkama işlemi, yıkama solüsyonunun enjeksiyon kuyularıyla toprak içerisine verilmesiyle veya toprak yüzeyine püskürtülmesi ile yapılabilmektedir. Yıkama sonucunda kirleticiler tutundukları yüzeylerden ayrılarak toprak suyuna geçmekte, kirlenmiş toprak suyu, yeraltı suyu akış yönüne yerleştirilen kuyular sayesinde dışarı alınarak taşınmakta ve daha sonra dışarı alınan su, uygun arıtım teknikleriyle arıtılmaktadır [Khan, 2004]. Yapılan işlem şekil Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1 In situ toprak yıkama prosesi

Yöntem kaynakta kirleticilerin çözünürlüğünü ve taşınabilirliğini artırmaya dayandığından, toprak ve yeraltı su seviyesi (YAS) iyileştirmesinde hızlı ve etkili bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Yöntem çoğunlukla yeraltı sularında yavaş eriyen ve toprakta kalan yoğun susuz faz sıvıları (DNAPL) gibi çözünürlüğü düşük

kimyasalların gideriminde kullanılmaktadır [Strbak, 2000]. Yöntem Şekil 2.2' de görülen şekilde uygulanmaktadır.



Şekil 2.2. Yoğun susuz faz sıvısı arıtımı

2.1.2. Arazi Dışı Yıkama

Arazi dışında toprak yıkama, toprak bileşenleri üzerinde tutunmuş bulunan bazı organik ve inorganik kirlenmelerin daha kontrollü ve verimli bir şekilde giderilmesini kapsamaktadır. Çoğunlukla, etkili bir toprak-kirlenme ayrımı için, toprak partiküllerinin oluşturduğu toprakların dağılmasına çalışılır. Bu amaçla, toprak araziden uzaklaştırılarak yüzey aktif maddelerle, şelat oluşturu kimyasallarla veya pH'sı ayarlanmış su gibi yıkama solüsyonlarıyla yıkanmaktadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Ex situ toprak yıkama prosesi

Arazi dışında uygulanmakta olan toprak yıkama işlemi için özel tasarlanmış ünitelerden yararlanır. Giderim yöntemlerin çoğuna eşlik eden toprak yıkama sistemlerinin, ağır metal, radyoaktif maddeler ve organik kirleticilerin giderimi gibi geniş uygulama alanları vardır [http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_21.html].

Toprak yıkama işleminde birinci basamak, kazılmış toprağın hazırlanmasıdır. Bir sonraki basamak toprak yıkama işlemidir. Tipik olarak toprak yıkama; karıştırmayı, yıkamayı, durulamayı ve madde ayırımı basamaklarını içerir.

Karıştırma esnasında yıkama sıvısı (su, yüzey aktif madde v.s) ölçülen oranda toprağa verilir. Karıştırma işlemi ile kirleticilerin yıkama solüsyonlarında erimesi veya solüsyona karışması sağlanır. Uygun temas süresi sonunda işlenen toprak, yıkama suyundan ayrılır. Son basamakta kalan küçük taneli toprak (kum, kil) ve kirli su karışımı işlenir [USEPA, 1991].

2.2. KİMYASAL EKSTRAKSİYON İŞLEMİ

Bir iyon, kompleks veya organik maddenin toprağın yüzeyine bağlanması toprak biliminde adsorpsiyon olarak tanımlanır. Bir iyon, kompleks veya organik maddenin toprağın yüzeyinden ayrılması ise desorpsiyondur. Yıkama olayı bir 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 (çözünebilir metal tuzları şekline getirerek) dönüştürerek ortamdaki uzaklaştırmaktır.

En çok kullanılan ekstraksiyon çözeltileri: asitler, tuz veya yüksek konsantrasyonda klorür çözeltileri, şelatlayıcı reaktifler, surfaktantlar ve indirgeyici veya oksitleyici (redoks) reaktiflerdir.

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

Kimyasal ekstraksiyon prosesleri ile metal ayrılma verimliliği, toprak jeokimyasına, (toprak yapısı, katyon değişim kapasitesi, tamponlama kapasitesi ve organik madde içeriği) metal kontaminasyon karakteristiğine (tip, konsantrasyon, fraksiyon ve metal türlerine) ekstraktlayıcı reaktifin kimyası ve dozajına ve proses şartlarına (çözelti pH'sı, zaman, ekstraksiyon basamak sayısı, reaktif ilavesi, sıvı/katı oranı vs) bağlıdır.

Kimyasal proseslerin uygulanabilirliğini ve etkinliğini sınırlayan faktörler yüksek kil/silt içeriği, yüksek humik madde içeriği, yüksek Fe ve Ca element içeriği, yüksek CaCO₃ miktarı veya yüksek tamponlama kapasitesi, hem katyonik hem de anyonik ağır metallerin birlikte kontaminasyonu, toprak farklılığı ve arta kalan toprak fraksiyonundaki metaller şeklinde sıralanabilir [Bakırcıoğlu, 2009].

2.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu, kirletici özelliğine uygun bir çözücüyü kullanarak kirleticiyi toprak bileşenlerinden ayırmak ve gidermek amacıyla uygulanır. Giderim veriminin yüksek olabilmesi için çözücü ekstraksiyonu kirletici için yüksek çözücülüğe ve atık matrisinde düşük çözücülüğe sahip olması gerekir. Genellikle çözücüler, sıvılaştırılmış gaz (propan, butan), karbon dioksit sıvısı, trietilamin veya propilen içerir. Çözücü, kirleticilerin çözücüye iletimini sağlamak için kirletilmiş toprak ile iyice karıştırılır. Temiz toprak ve çözücü daha sonra, yoğunluk boşaltma veya santrifüjleşme gibi fiziksel metotlarla ayrılır [http://www.frtr.gov/matrix2/section4 /4_17.html].

2.2.2. Asit Ekstraksiyonu

Asit ekstraksiyonu, hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃), fosforik asit (H₃PO₄) gibi kuvvetli mineral asitleri ve asetik asit (CH₃COOH) gibi zayıf organik asitleri içerebilir. Ayrılma verimliliğinde çeşitli asit kullanımı; metal tipine, toprak jeokimyasına ve reaktif konsantrasyonuna bağlıdır [Bakırcıoğlu, 2009].

Kontamine olmuş topraklardan metal (As, Cu, Pb ve Zn) ekstaksiyonu için HCl'in H₂SO₄ ve HNO₃ ile karşılaştırıldığında oldukça etken olduğu belirtilmiştir [Moutsatsou vd., 2006]. Fakat Zn ve Ni (katyonik) ekstraksiyonunda HCl'in, H₂SO₄ ve H₃PO₄ ile aynı olduğu diğer taraftan As'nın (anyonik)ekstraksiyon hızının H₂SO₄ ve H₃PO₄'de HCl den daha yüksek olduğu gösterilmiştir.

Topraktan ağır metallerin ekstrakte edilebilirliğinde yıkama çözeltisinin pH'sı önemli rol oynar. Topraktan ağır metallerin ekstraksiyonunda asidik çözelti kullanımına bazı mekanizmalar iştirak eder. Bunlar, iyon değiştirme ile metal kationlarının desorpsiyonu, metal bileşiklerin çözülmesi ve toprağın mineral kısmının çözülmesi (örneğin; Fe-Mn oksitleri) şeklinde sıralanabilir [Bakırcıoğlu, 2009].

Asitle ekstraksiyon topraklardan ağır metallerin giderimi için etkin olmasına rağmen, çok sayıda dezavantajı vardır. Bunlar,

- i. Toprağın doğasını ve yapısını bozar, bu da toprak mikrobiyolojisi ve gübrelemeyi etkiler;
- ii. Atık su ve prosten çıkmış toprak nötralleştirilmelidir;
- iii. Atık suyun nötralleştirilmesi sonucu yeni ve toksik atıkların miktarını artırır;
- iv. Katı/sıvı atıkların ve prosten geçmiş toprağın atılması problem teşkil edebilir ve atık su- toprak nötralleşme prosesleri ile maliyet artar [Ko vd., 2005].

2.2.3. Şelat Ekstraksiyonu

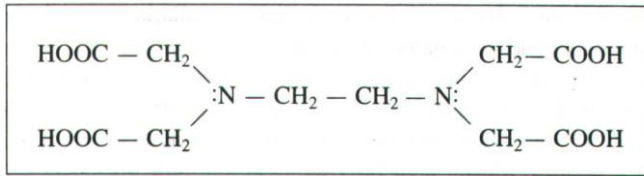
Bir metal iyonuna aynı ligand tarafından en az iki veya daha fazla elektron verilmesi ile oluşan halkasal yapılara şelat adı verilir. Şelat oluşturarak metal iyonlarının etkisini azaltan moleküllere de şelatlayıcı ajan denir.

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

Şelatlar doğal ya da sentetik olabilir. Doğal şelatlarla hümik asit ve fulvik asit bileşikleri örnek verilebilir. Sentetik şelatlarla ise,

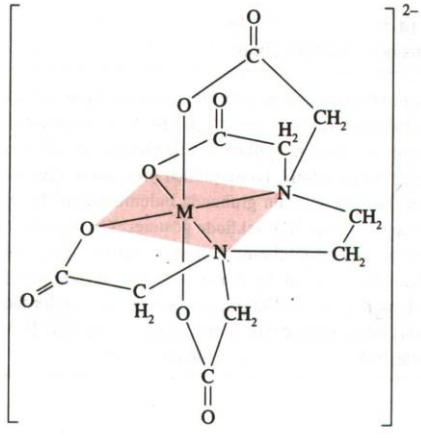
- i. EDTA (etilendiamintetraasetik asit)
- ii. DTPA (dietilentriaminpentaasetik asit)
- iii. NTA (nitrilotriasetik asit)
- iv. EDDS(etilendiamindisuksinik asit)
- v. ATMP (metilenfosfonik asit) gibi bileşikler örnek verilebilir [Polettini vd., 2006; Khodadoust vd., 2004; Bordas ve Bourg, 1998].

EDTA organik, kompleks yapıcı bir maddedir. Suda az çözünür, kristalli katı görünümündedir, erime noktası 240 derecedir. Toksikolojik olarak su yaşamına toksik etkide bulunmamaktadır. EDTA, 4 tane iyonlaşabilen protonu bulunan bir bileşiktir. (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 EDTA'nın açık formülü

Metal-EDTA kompleksinde, metal katyonunun değeri ne olursa olsun 1:1 oranında (1 M EDTA ve 1 M metal katyonu şeklinde) birleşir. Bu bağlar kıvrık halkaları şeklinde olduğundan sağlam bir yapı oluşur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Metal-EDTA kompleksinin yapısı

EDTA, topraklardan ağır metallerin (özellikle Pb, Cd, Cu, ve Zn) ayrılması için en etkin ve en çok bilinen şelatlayıcı reaktiftir. Çünkü, katyonik ağır metaller için EDTA'nın güçlü şelatlayıcı yeteneği, EDTA ekstraksiyon prosesleri geniş anlamda toprak tiplerine uygulanabilir olması, EDTA'nın tekrar tekrar kullanılabilirliği birer avantajdır [Sun vd., 2001, Lim vd., 2005]. EDTA'nın toprak partiküllerindeki bağlı metal katyonlarını ekstrakte etmede kullanımı birçok laboratuvar çalışmalarında başarılı bulunmuştur.

EDTA ile metal ayrılma verimliliği toprak karakteristiğine ve metal fraksiyonuna bağlıdır. EDTA genelde değişebilir, karbonat ve organik fraksiyona bağlı metal katyonlarının ayrılmasında etkindir, fakat indirgenbilir 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 (düşük konsantrasyonda) göre etkili olabilir fakat EDTA kalsiyum karbonatın çözülmesine katkıda bulunabilir ve bu da metallerin ayrılma verimliliğini düşürebilir [Bakırcıoğlu, 2009].

Buna ek olarak EDTA, topraklarda besinlerin biyoyararlılığını arttırdığından [Lindsay ve Norvell, 1978; Yu ve Klanup, 1994; Barona ve Romero, 1997; Streck ve Richter, 1997], metalleri topraktan desorplamakta hâlihazırda yaygın olarak kullanılmaktadır. Topraktan ağır metal gideriminde kullanılan fitoekstraksiyon yönteminde kullanılan hiperakümülatör bitkilerin topraktan daha fazla metal absorplamasını sağlamak amacıyla da toprağa EDTA uygulanmaktadır [Blaylock vd., 1997; Huang vd., 1997]. Diğer taraftan, arıtma esnasında ve sonrasında EDTA, toprağa adsorplanmış halde kalabildiğinden ve biyolojik olarak yavaş bozduğundan zararlı olduğuna dair son yıllarda literatürde bulgulara rastlanmaktadır [Wasay vd., 1998].

2.3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Reed vd., [1996] yapay olarak kirletilmiş kumlu tınlı bir topraktan Pb'nu uzaklaştırmak amacıyla 0,1 N HCl, 0,01 M EDTA, ve 1,0 M CaCl₂ çözeltilerini kullanmışlardır. Başlangıç Pb konsantrasyonu 500-600 mg/kg olan topraktan Pb 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.

Wuana vd., [2010], toprakta karışık halde bulunan Ni, Cu, Zn, Pb, Cd' un giderimi için ayrı ayrı 0,05 M şelatlayıcı organik (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.

Hessling vd., [1989] Pb ile kirlenmiş topraklardan Pb'u uzaklaştırma etkinliklerini test etmek amacıyla çeşme suyu (pH 7), çeşme suyu ve anyonik yüzey aktif maddesi (% 0,5 çözelti) ve EDTA (pH 7-8 ve molar oranı 3:1) kullanmışlardır. Çeşme suyu tek başına topraktan Pb'u uzaklaştıramazken anyonik yüzey aktif madde ve EDTA Pb'u uzaklaştırmada iyi bir potansiyel sergilemişlerdir.

Peters ve Shem [1992] % 70 silt ve kil içeren bir topraktan Pb'u uzaklaştırmak amacıyla pH 4.9-11.3 aralığında EDTA kullanarak Pb'un % 54-64'ünün uzaklaştırıldığını bildirmişlerdir.

Andrade vd., [2007] ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde EDTA kullanımının optimize edilmesi için yaptıkları çalışmada üç deney düzeneği kurmuşlardır. Araştırmacılar Na₂EDTA ile kıyaslandığında (NH₄)₂EDTA ile kumlu topraklardan % 60 oranla daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakte etmişlerdir. (NH₄)₂EDTA ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile ardarda yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan son yıkamanın toplam Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir. Yıkama solüsyonu ve deiyonize suyu 2:5 toprak:sıvı oranında

karıştırmışlardır. Eşit miktarlarda EDTA kullanılan 1:5 toprak:sıvı oranları için hedeflenen Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonunun arttığını belirlemişlerdir.

Kedziorek ve Bourg [2000] asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceği düşüncesiyle, toprak yıkama çözeltisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA' nin kirli bir topraktaki Cd ve Pb mobilitesi ve ekstrakte edilebilirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metallerin ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA konsantrasyonunun 0,01 ila 0,001 M olduğu belirlenmiş ve tam ölçekli çalışmalarda optimum ekstraksiyonun değerlendirilmesinde önceden yapılan laboratuvar çalışmalarının önemi vurgulanmıştır.

Cline ve Reed [1995] 8 farklı toprağı 10, 100 ve 1000 mg Pb ile yapay olarak kirletmişler ve 5 farklı yıkama çözeltisinin (su, HCl, EDTA, asetik asit ve CaCl₂) 15 ve 30 min, 1, 4, 8 saat ve 1 ve 7 gün süreyle Pb' u uzaklaştırma etkinliğini araştırmışlardır. Çeşme suyunun Pb' u uzaklaştırma etkinliği % 3' den daha az belirlenirken EDTA, HCl, asetik asit ve CaCl₂ sırayla % 92, 89, 45 ve % 36 olarak belirlenmiştir.

Peters vd., [1999] ağır metal ile kirlenmiş topraklardan ağır metallerin yıkanma potansiyelini belirlemek amacıyla şelat ekstraksiyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Kesikli test çalışmalarında elde edilen sonuçlar sitrik asitle karşılaştırıldığında EDTA' nın Cd, Cu, Pb ve Zn' yu uzaklaştırmada daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kirlenmiş toprakların *ex-situ* temizlenmesinde şelat ekstraksiyonunu önermişlerdir. Ağır metaller pH>7 ile kıyaslandığında pH 5-6' da daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Kolon denemelerinde ise ağır metallerin çözünmesinde en az etkili olan yıkama çözeltisi deiyonize su (% 3,7) iken 0,05 M EDTA' nın Pb' u uzaklaştırma etkinliğini % 50,6 olarak bildirilmiştir.

Abumaizar ve Smith [1999] tarafından yapılan diğer bir çalışmada, Cd, Pb, Cr ve Zn eklenerek yapay olarak kirletilmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA'nin disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisi ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözelti kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Test edilen yıkama çözeltilerinden EDTA disodyum çözeltisinin, toprak örneklerinden ağır metallerin uzaklaştırılması açısından sodyum meta bisülfite göre genellikle daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, EDTA disodyum çözeltisinin özellikle kurşunu tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiliye eklenen sodyum meta bisülfitin kadmiyum ve çinkonun ekstrakte edilebilirliğini artırdığı bulunmuştur.

Ellis vd., [1986] Cd, Cr, Cu, Pb ve Ni ile kirlenmiş toprakların EDTA, hidroksilamin hidroklorid 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. EDTA tüm metalleri uzaklaştırmada en iyi ekstraksiyon maddesi olarak belirlenirken hidroksilamin-HCl'ün, Cr'un 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'u uzaklaştırma etkinliği % 100, Cu için % 73, Cr için % 52 ve Ni için % 23 olarak belirlenmiştir.

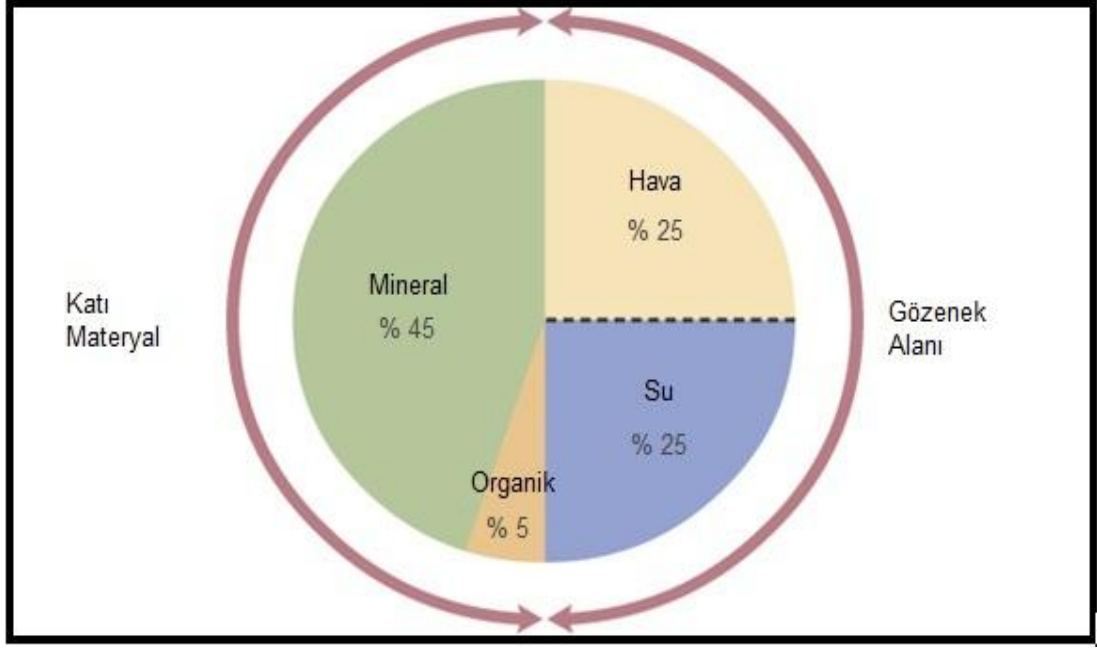
Elliot vd., [1989] EDTA kullanarak Pb ile kirlenmiş toprakların temizlenmesini değerlendirmek amacıyla bir seri kesikli test yapmışlardır. % 21 Pb içeren pil ıslah bölgesi toprağından Pb'un çözünürlüğüne EDTA'nın konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve elektrolit ilavesinin etki ettiği bildirilmiştir. 21 130 mg Pb/kg, 66 900 mg Fe/kg, 1 383 mg Cu/kg, 332 mg Cd/kg ve 655 mg Zn/kg metal içeren topraktan Pb'u 9 aşamalı ekstraksiyon metodu ile ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen bulgular artan EDTA konsantrasyonunun ve azalan pH'nın Pb uzaklaştırmasını artırdığını ortaya koymuştur.

Sun vd., [2001] ağır metallerle kirlenmiş toprakların EDTA ile yıkanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada Zn, Cd, Cu ve Pb ile kirlenmiş dört toprak numunesine kesikli yıkama ve kolon yıkama testleri uygulamışlardır. Kesikli yıkama testlerinde ekstrakte edilen metaller yaklaşık olarak 1:1 metal-EDTA komplekslerinden oluşmuştur. Ekstrakte edilen Zn, Cd, Cu ve Pb oranları EDTA'nın bu dört metali birbirine yakın oranlarda ekstakte ettiğini göstermiştir. Buna karşın 0.01 M EDTA kullanılarak yapılan kolon yıkama testinde Zn, Cd, Cu ve Pb için farklı elüsyon modelleri belirlenmiştir. Dört metal içerisinde Cu'nun diğerlerine oranla daha hareketli (mobil) olduğunu gözlemlemişlerdir. Zn ve Cd'nin mobilitesi Cu'dan biraz daha düşük iken Pb'yi mobilitesi en düşük metal olarak bulmuşlardır. Ayrıca metallerin topraktaki kararsızlığının, metal desorpsiyon/çözünürlük kinetiklerinin ve EDTA çözeltisini uygulama şeklinin, EDTA ile metal yıkama davranışlarını kontrol eden ana faktörler olduğunu bildirmişlerdir.

2.4. TOPRAKLARIN FİZİKSEL, KİMYASAL, BİYOLOJİK VE MİNEROLOJİK ÖZELLİKLERİ

Topraklar başlıca dört ana bileşenden oluşurlar,

- Farklı boyutlardaki mineraller
- Ölmüş bitki ve hayvan artıklarından oluşan organik maddeler
- Açık gözenekleri dolduran su
- Açık gözenekleri dolduran hava (Şekil 2.6)



Şekil 2.6 Toprağın bileşenleri

Toprağın kullanımı ve işlevleri bu bileşenlerin miktarına bağlıdır. Örneğin tarım yapmak için elverişli bir toprak % 45 mineral, % 5 organik madde, % 25 hava, % 25 de su içermelidir. Sulak alanda yetişen bitkiler daha fazla su isterler, tuğla yapımında kullanılacak toprakların hiç organik madde içermemesi gerekir. Toprağın özelliklerini belirleyen beş ana etken ise; ana kaya, iklim, organizmalar, yeryüzündeki konumu ve bu dört etkenin birbiri ile etkileşim süresi yani zamandır [[http://www.slidefinder.net/t/toprak_20b_b0lg_b0s_20ve/toprakblgsvebtksbesleme\(ne_slihanmazlum\)/30995593](http://www.slidefinder.net/t/toprak_20b_b0lg_b0s_20ve/toprakblgsvebtksbesleme(ne_slihanmazlum)/30995593)].

2.4.1. Fiziksel Özellikler

Toprağın fiziksel özelliklerini, toprağın katı fazını oluşturan maddelerin boyutları, bunların birbirlerine bağlanma durumları, agregat sistemleri, agregat veya toprak parçalarının diziliş ve duruş şekilleri teşkil etmektedir. Toprağın fiziksel özellikleri, toprakta havalanmasını, suyun toprağa sızması ve alıkonulmasını, köklerin nüfuzunu, toprakta bitki besin maddelerinin tutulmasını önemli ölçüde tayin etmektedir.

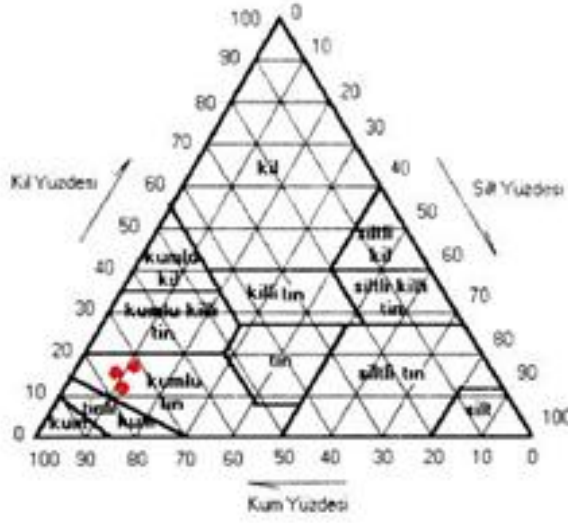
Örneğin kil gibi ince unsurlu maddelerden oluşan toprak kütlelerinin havalanması ve suyun sızması güç olmaktadır. Buna karşılık taneli bir yapı gösteren topraklarda havalanma ve su dolaşımı mükemmel olarak cereyan eder [<http://ziraattube.com/makale/272/topragin-fiziksel-ve-kimyasal-ozellikleri.html>].

İyi fiziksel yapıya sahip topraklar, su ve besin maddelerini tutar, iyi drenajlıdır, iyi havalanır, iyi bitki kök sistemi gelişimine olanak sağlar, çalışma kolaylığı sağlar, baharda hızlı ısınır, iyi biyolojik aktivite gösterir ve toprak kaybı ve sıkışmaya karşı dirençlidir.

Herhangi bir toprağın fiziksel özellikleri, toprak tekstürü (tane büyüklük dağılımı ya da bünye), toprak strüktürü (toprak yapısı), boşluklar hacmi (porozite), tane yoğunluğu, hacim ağırlığı, özgül yüzey alanı, rengi, kıvamı şeklinde sıralanabilir.

2.4.1.1. Toprak tekstürü (Bünye)

Bünye (tekstür) muhtelif çaptaki zerrelerin karışım oranını ifade eder. Topraklar bünye bakımından, üst tabakasındaki inorganik maddelerin yüzde oranlarına göre sınıflandırılırlar. Tek bir cins zerreten ibaret topraklara çok ender olarak rastlanır. Pratikte en önemli bünye sınıflarını tayin etmekte kullanılan tekstür üçgeni Şekil 2.7’de verilmiştir. Toprak tekstürünün (topraktaki kil, silt ve kum oranı) bilinmesi, toprağın pek çok önemli özellikleri ve bunların bitki yetiştirme ile ilişkileri üzerinde çok yakından etkilidir.



Şekil 2.7 Toprak tekstür üçgeni

Toprak tekstürü, toprağın geçirgenliğini, nem içeriğini ve hacim yoğunluğunu etkiler. Toprakta kil oranı arttıkça toprağın su tutma gücü artar, buna karşılık havalanması azalır, geç ısınır soğur ve biyolojik bakımından inaktif (aktif olmayan) hale gelir. Toprakta kum oranı arttıkça havalanma ve ısınma özellikleri düzelir, fakat su tutma kabiliyeti azalır, bitkiler su sıkıntısı çeker. Toprak bünyesi ile önemli toprak özellikleri arasındaki ilişki genel olarak yukarıdaki çizelgede verilmiştir.

İnce tanecikli topraklar kaba tanecikli topraklara göre daha az geçirgendir. Daha düşük geçirgenliğe sahip toprakların havalanması zordur ancak daha yüksek geçirgenliğe sahip toprağa nazaran daha iyi nem tutma yeteneğindedirler [Türkoğlu, 2006].

2.4.1.2. Elektriksel iletkenlik (Tuzluluk)

Toprak tuzluluğu, birim hacimdeki toprakta bulunan çözünebilir tuzların miktarını belirtir. Topraklarda en çok klor, sülfat, karbonat ve bikarbonat gibi anyonlarla, sodyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum gibi katyonlar bulunur. Toprakta bulunan bu anyon ve katyonlar birleşerek tuzları oluşturur. Bu anyon ve katyonlar, bitkiye zarar verecek kadar fazlaysa bu topraklara tuzlu topraklar denir.

Tuzluluk, toprakların strüktürünü olumsuz etkilediği gibi toprak suyunun ozmotik potansiyelini arttırarak bitki köklerinin su alımını engeller. Bunların dışında çözünebilir tuzların yapısında, yüksek oranda bulunan sodyum, klor ve bor gibi elementler bazı bitkiler için toksik etki gösterir. Bitkilerin en iyi yetiştikleri toprak tuzluluk sınırı 2,0 mmhos/cm'nin altındadır.

Tuzluluğa yol açan etmenler; ana materyal, topoğrafya, kapalı havzalar, iklim, taban suyu ve hatalı sulama ve gübrelemedir. Ayrıca tuz içeriği yüksek olan sulama suyu da zaman içerisinde, toprakta tuz birikimine yol açabilir. Tuzluluğun meydana getirdiği zarar, özellikle yıllık yağışın düşük olduğu kurak bölge topraklarında daha fazladır.

Toprağın tuz içeriği laboratuvar koşullarında, elektriksel geçirgenlik ölçüm cihazıyla belirlenir ve elde edilen verilerin değerlendirmesi aşağıdaki sınıflandırmaya göre yapılır. (Çizelge 2.1) Özellikle tuz problemi olan topraklar, içerdikleri tuz yüzdeleri veya tuzluluğun daha kolay ifadesi olan elektriksel kondaktivite (EC) değerlerine göre sınıflandırılır [http://www.genbilim.com/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=4340].

Çizelge 2.1 Topraklarda tuzluluk sınıfı

Tuzluluk Sınırı (mS/cm)	Tanımlanması
2	Tuzsuz
2-4	Az Tuzlu
4-8	Orta Tuzlu
8-16	Çok Tuzlu
16	Aşırı Tuzlu

2.4.2. Kimyasal ve Mineralojik Özellikler

Kimyasal bakımdan topraklar basit yapılı tuzlardan başlayarak çok karmaşık olan organik ve inorganik bileşiklere kadar çok sayıda maddeden oluşmuşlardır. Toprakta kimyasal olaylar, ardı arkası kesilmeyen bir surette devam etmekte olduğundan toprağın bileşimi de devamlı olarak değişmektedir. Bitkilerin yetişmesi ve beslenmesi bakımından önemli olan kimyasal olayların başında; topraktaki bitki besin maddelerinin miktarı, bu besin maddelerini depo eden adsorbsiyon ve iyon değiştirme kapasitesi ile toprağın reaksiyonu gelmektedir.

Toprağın kimyasal özelliklerini belirtmek bakımından, toprakta bulunan mineral besin elementleri, genellikle killerin oluşturduğu inorganik ve organik toprak kolloidleri, katyon değişimi, toprağın reaksiyonu ve bitki besin elementleri önemli parametrelerdir.

2.4.2.1. Toprak reaksiyonu (pH)

Toprak reaksiyonu herhangi bir toprağın sulu çözeltisinde bulunan hidrojen iyonlarını temsil eder. Toprak reaksiyonu, toprağın asitliliğini, alkaliliğini ve nötral durumunu ifade etmektedir.

Toprak reaksiyonu, pedojenezin seyrini veya özelliğini aksettirmesi yanında topraktaki bitki besin elementleri hakkında bilgi vermektedir. Nemli iklim şartları altında aşırı yıkanmaya bağlı olarak topraktaki bazlar (Na, Ca, Mg, K) önemli ölçüde serbest kalmış bunların yerini H iyonları almıştır. Özellikle vejetasyon devresinde hasil olan bol miktarda H⁺ iyonları topraktaki bazların yerine geçerek bazları serbest bırakır. Bu bazlar ya bitkiler tarafından alınır ya da taban suyu ile uzaklaşırlar. Bu durum da toprağın asitleşmesine sebep olur.

Kurak bölgelerde ise yağış topraktaki bazları yıkamaya yeterli gelmediğinden toprağın bazlarla olan doygunluğu yüksektir ve toprak nötr ve daha çok alkale reaksiyon gösterir. Buradan yola çıkarak toprak asitliğinde iklimin ana faktör olduğu söylenebilir.

Toprağın pH'sı bitki besin elementlerinin elverişliliğini ve alımını etkiler. Toprakta pH 6-7 arasında iken hemen tüm besin elementlerinin elverişliliği en yüksektir, pH asit ve alkaline koşullara kaydıkça, bazı besin elementlerinin çözünürlüğu azalırken, bazılarının toksik düzeyde artması söz konusu olur. Toprak pH'sı aynı zamanda topraktaki mikrobiyal aktiviteyi belirler. Asit koşullarda mantarlar, nötr ve alkaline koşullarda bakteriler etkindir. Toprak reaksiyon sınıfları Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Toprak reaksiyonu sınıfları [Benton ve Jones,1984]

Toprağın Reaksiyonu	pH sı	Toprağın Reaksiyonu	pH sı
Aşırı asit	<4,5	Nötr	6,6-7,3
Çok kuvvetli asit	4,5-5,0	Hafif alkalin	7,4-7,8
Kuvvetli asit	5,1-5,5	Orta derecede alkalin	7,9-8,4
Orta derecede asit	5,6-6,0	Kuvvetli bazik	8,5-9,0
Hafif asit	6,1-6,5	Çok kuvvetli bazik	9,1<

2.4.2.2. Toprak kireci

Kurak ve yarı kurak bölge topraklarında göreceli olarak fazlaca bulunan kireç, çoğunlukla kalsit (CaCO_3) yada dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) şeklindedir. Kireç içeriği yüksek topraklar, başta P, Zn ve Fe olmak üzere pek çok elementin çözünürlüğünü azaltır ve bitki besin elementi noksanlığına yol açar. Böyle topraklar genelde ince taneli yapıya sahip olup, kurdukları zaman gevşektirler. Bu oluşum yüzey toprağında rüzgar erozyonundan çok kolay etkilenirken, yüzey toprağın hemen altında suyun toprak profilindeki hareketini ve bitki kök gelişimini olumsuz yönde etkiler. Kireç miktarının yüksek olması kadar, çok düşük olması da bitki beslenmesi açısından sakıncalıdır. Çünkü kalsiyum bitki hücre duvarlarının yapısında yer almaktadır.

Kireç kapsamlarına göre toprakların sınıflandırılması Çizelge 2.3' de verilmiştir [Kaçar, 1997].

Çizelge 2.3 Kireç değerlerine göre toprakların sınıflandırılması

Toprak Kireç İÇeriği	% CaCO ₃
Az Kireçli	0-4
Orta Kireçli	4-8
Kireçli	8-15
Çok Kireçli	15-30
Çok Fazla Kireçli	30-55
Marn	55

2.4.2.3. Katyon değişim kapasitesi

Toprakta mevcut organik ve inorganik kolloidler sahip oldukları negatif yükler dolayısıyla Ca, Mg, Na, K, NH₄, H ve Al gibi katyonları adsorbe ederler. Bir toprağın sahip olduğu negatif yükler nedeniyle tutabildiği toplam katyon miktarına “Katyon Değişim Kapasitesi” (KDK) denir. Değişebilir durumda tutulan bu elementlerin tamamına yakını bitki besin elementi olduğundan KDK toprağın besin elementi tutma kapasitesi olarak düşünülebilir. Farklı topraklar için verilen KDK 1-100 me/100 g toprak arasındadır.

KDK yüzey alanıyla ilişkilidir. Büyük yüzey alanına sahip katı-toprak fazı genelde büyük KDK dolayısıyla büyük adsorpsiyon ve tamponlama kapasitesine sahiptir [Bakırcıoğlu, 2009].

2.4.2.4. Toprak organik maddesi

Toprak organik maddesi, taze ya da değişik düzeylerde çürümüş bitki, hayvan, mikrobiyal kalıntı atıklar ile göreceli olarak dayanıklı toprak humusunu içeren toprağın organik fraksiyonu şeklinde tanımlanmaktadır. Toprak organik maddesinin (OM) yaklaşık % 5’ini azot (N), % 45-50’sini karbon (C) oluşturur.

Organik maddedeki N kaynağı mikroorganizmalar, C kaynağı ise temelde bitkisel materyallerdir.

Organik maddenin toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine olumlu etkileri vardır.

Mineral topraklarda yeterli miktarda ayrılmış organik maddenin varlığı toprakların fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri üzerine önemli etkiler yapar. Bu etkileri şu şekilde sıralamak mümkündür

Organik maddenin toprağın fiziksel özelliklerine etkileri:

- i. Organik madde toprağın su tutma kapasitesini artırır. Organik madde, ağırlığının birkaç misli suyu bünyesinde tutabilecek yapıdadır. Böylece bitkinin ihtiyacı olan su toprakta tutulmuş olur. Ayrıca yağmur sularının tutulmasını sağlayarak hızla toprak yüzeyinden akıp gitmesini ve toprak erozyonunu önlenmiş olur.
- ii. Organik madde toprağın iyi bir strüktür kazanmasına yardım eder. Yağışlardan sonra killi toprakların yüzeyinde oluşan ve çimlenmiş bitkilerin toprak yüzüne çıkmasını engelleyen kaymak tabakası fazla organik madde içeren topraklarda görülmez.
- iii. Organik madde kumlu toprakların ve ağır killi toprakların kötü özelliklerini düzeltir. Kumlu topraklarda taneleri birbirine bağlayarak toprağın su tutma kapasitesini artırır. Rüzgar erozyonunun etkisinde bulunan kumlu topraklarda fazla miktarda organik madde uygulaması ile erozyon kontrolü bir dereceye kadar sağlanabilir.
- iv. Organik madde ağır killi toprakların taneleri arasına girerek gevşek bir yapı kazanmalarını, buna bağlı olarak iyi havalanmalarını ve kolay tava gelmelerini sağlayarak işlenmelerini kolaylaştırır.

Organik maddenin toprağın kimyasal özellikleri ve verimliliğine etkisi

- i. Organik kolloidlerin katyon tutma ve değiştirme kapasiteleri kil minerallerinden çok yüksek olduğundan topraktaki bitki besin elementlerinin toprakta tutulmalarına geniş ölçüde yardım eder.
- ii. Organik madde topraktaki bitki besin elementlerinin deposu vazifesini görür. Toprak organik maddesindeki en önemli element azottur. Toprak organik maddesindeki azot bileşikleri ayrışarak bitkilerin faydalanabileceği nitratlara ve amonyum tuzlarına çevrilir. Toprak organik maddesi genellikle kültür bitkilerinin azot ihtiyaçlarının yarısından fazlasını sağlar.
- iii. Organik madde topraktaki inorganik fosfor, demir, manganez ve diğer elementlerin bitkilere faydalı şekillere çevrilmelerine yardım eder. Organik maddenin devamlı surette mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılması sırasında karbondioksit açığa çıkar. Karbonik asit diğer elementlerin çözünürlüğünü artırır.
- iv. Organik madde toprak reaksiyonundaki ani değişimleri tamponluk özelliği sayesinde önler.

Organik maddenin toprağın biyolojik özelliklerine etkileri:

- i. Mikroorganizmalar toprak verimliliğinde önemli rol oynarlar. Toprak organik maddesi ise mikroorganizmaların besin ve enerji kaynağıdır. Organik maddedeki artış mikroorganizmaların faaliyetini de artırır. Mikroorganizmaların faaliyetinin artması da yüksek oranda bitki besin elementinin açığa çıkmasını sağlar.
- ii. Toprakta organik madde, iyi havalanma ve su tutmayı sağlayarak toprakta mikroorganizmaların gelişmelerine uygun bir ortam oluşturur.
- iii. Bitki köklerinin gelişmesi için iyi bir ortam hazırlar [<http://www.bahcesel.net/feed/kutuphane/temel-tarimsal-bilgiler-ortak-konular/3075-humus.txt>].

Etki şekli ve derecesi OM miktarı ve türü ile ilişkilidir. OM kapsamına göre toprakların sınıflandırılması Çizelge 2.4 'de verilmiştir [Kaçar, 1997].

Çizelge 2.4 Organik madde değerlerine göre toprakların sınıflandırılması

OM, %	Sınıfı
<1	Çok az
1-2	Az
2-3	Orta
3-4	İyi
4-5	Yüksek
>5	Çok yüksek

2.4.2.5. Toprakların ağır metal içeriği ve spesiasyonu

Topraklarda ağır metallerin konsantrasyonları büyük değişiklikler göstermektedir. Çeşitli topraklarda Cu, Zn, Ni, Pb, Cd ve Cr'un ortalama konsantrasyonları 20, 10-300, 40, 10-150, 0.06 ve 20-200 mg kg⁻¹ olarak verilmiştir (Tablo 2.5).

Ağır metaller toprak tabakasına aerosollerden, yüzeyde bitkilerin bozunması veya süzülmesiyle, atıkların kullanılması, pestisit ve gübre uygulamaları ve ırmak suyu ve sediment uygulamaları içeren çeşitli yollarla girerler. Topraklarda ağır metallerin özellikleri komşu metaryellerin kimyasına ve zamana bağlıdır. Topraklar organik ve orgono-mineral maddelerin karışımı, kil mineralleri, Fe, Al ve Mn oksitleri, diğer katı bileşenleri ve aynı zamanda çözünebilir maddeleri içeren heterojen karışımlardır. Topraklara eser elementlerin bağlanması toprakların kompozisyonuna ve fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Çizelge 2.5 Topraktaki bazı metallerin ortalama konsantrasyonu [Bakırcıoğlu, 2009]

Elementler	Çin Toprakları (mg/kg)	Dünya Toprakları (mg/kg)	Metalce zengin topraklar (mg/ kg)	Toprak metal kriteri (mg/kg)
Cd	0.097	0.06	20-800	4
Pb	13-42	10-150	> 1%	100
Zn	< 3-790	10-300	> 1%	370

Topraklarda bulunan metallerin türleri, suda çözünebilir (serbest iyon şeklinde veya inorganik anyon ve organik ligantlarla kompleksleşmiş (çözünebilir), değişebilir (kil, organik madde ve amorf minerallerin yüzeyindeki negatif yüklere elektrostatik kuvvetlerle bağlı), organik-bağlı (mikrobiyal aktivitelerin sentezi ve çürümesiyle oluşan materyellere kompleksleşerek, şelatlanarak veya adsorplanarak), inorganik-bağlı (Fe, Al ve Mn oksitleri, fosfatları, karbonatları ve kil mineralleri yüzeyinde adsorpsiyon), artakalan (residual) ekstrakte-olmayan şekilde sıralanmıştır [Bakırcıoğlu, 2009].

Toprakta metal türleri (kimyasal türlerin dağılımı) ve fraksiyonu (toprağa bağlı fraksiyonlar) kimyasal muamele ile metal ayırma verimliliğini belirleyen önemli parametrelerdir. Metal türleme analizi (özellikle toprak metal bileşiklerinin karışımı ile kontamine olduğunda) kompleks olabilir ve toprak örneği ardışık ekstraksiyon yöntemiyle analiz edilmelidir. Toprak tabakası ile birleşik durumdaki metallerin ayrılması için genelde basamaklı ekstraksiyon prosesleri kullanılır. Bu amaçla genelde beş fraksiyon içeren analitiksel protokol vardır. Bunlar, (F1) değişebilir, (F2) asitte çözünebilir/karbonat bağlı; (F3) indirgenebilir/Fe-Mn bağlı; (F4) oksitlenebilir/organik madde ve sülfid bağlı; (F5) arta kalan kısım şeklinde sıralanabilir. En yaygın kullanılan ardışık ekstraksiyon yöntemi Tessier metodu ve BCR yöntemidir [Bakırcıoğlu, 2009].

2.4.3. Biyolojik özellikler

Toprak mikroskopla görülemeyecek kadar küçük formlardaki türlerden, solucanlara, büyük sincap türlerine kadar çok çeşitli canlı içerir. Toprak mikroorganizmaları toprakta çok sayıda ve çok çeşitli formlar ve fonksiyonlar meydana getirir.

Toprak mikroorganizmaları bugün belki de küresel çevre konuları da dahil olmak üzere toprak verimliliğinin önemli unsurlarından olan karbon, azot, kükürt ve fosfor döngülerini kontrol etmektedir.

Organik maddelerin mineralizasyonu sırasında organik maddeler toprak mikroorganizmaları tarafından karbondioksit, amonyak, sülfat, fosfat ve diğer elementlerin inorganik formlarına dönüştürülürler. Bu, dünyanın tüm önemli ekosistemleri içinde besin döngüsünün temelini oluşturmaktadır.

Mikrobiyal solunum yoluyla karbondioksit salınımı alg ve yeşil bitkiler tarafından organik madde üretimi için gerekli olan ve doğal denge için şart olan fotosentez döngüsünün devamını mümkün kılmaktadır.

Dünyadaki gıda tedarik kaynağı olan tarım topraklarında toprak mikroorganizmaları tarafından gerçekleştirilen azot mineralizasyonu çok önemli bir süreçtir. Dışardan azot gübresi girişi olmayan topraklarda organik parçalanmayla amonyum salınımı toprakta yeni bitkisel alanların gelişimini mümkün kılar.

Azot ve kükürdün inorganik formlarının oluşum oranlarında kontrol rolü bulunan, toprak bakterileri ayrıca, toprakta diğer canlılar için besin elementlerini meydana getiren iyon formlarını da kontrol ederler. Örneğin amonyum (NH_4) toprakta genellikle hızlı bir şekilde *Nitrosomonas* ve *Nitrobacter* tarafından oksitlenerek nitrit (NO_2) ardından nitrat (NO_3) formuna dönüştürülürler. Benzer şekilde, tiyosülfat, elementel kükürt ve hatta demir pirit gibi indirgenmiş sülfür bileşikleri, toprakta bakteriler tarafından sülfürik aside okside edilebilir.

Kükürt ve sülfür bileşiklerini okside ederek indirgeyen bakteriler, bu materyalleri metabolizmaları için gerekli olan enerji kaynağı olarak kullanırlar. Organik maddeyi kullanarak hücresel enerji elde eden canlıların aksine (heterotroflar), kemoototroflar olarak adlandırılan bakteriler topraktan karbondioksiti veya çözülmüş karbonatı alarak hücre sentezi için gerekli olan karbonu elde ederler [<http://organiclifestyles.tamu.edu/soilbasics/soilbiological.html>].

Toprakta yaşayabilen makroorganizmalar ve mikroorganizmalar topraktaki ölü bitkisel ve hayvansal artıkları organik materyalleri biyokimyasal olarak parçalayarak humusa dönüştürürler. Humus toprak strüktürü oluşumunda önemli bir madde olduğundan topraklarda makro ve mikro organizmaların sayısı ve aktivitesi arttıkça agregalaşma ve strüktür gelişiminde daha iyi olur. Bunlara ilave olarak makro ve mikroorganizmalar organik materyallerinden humus oluştururken ara ürün olarak ortama reçine, zamk benzeri maddeler gibi salgı salgırlar. Bu yapıştırıcı salgırlar primer toprak taneciklerini ve mikro agregatları birbirine yapıştırarak iyi bir strüktür oluşmasına yardımcı olurlar. Diğer taraftan ipliksi bir gövde yapısına sahip olan funguslar ve algler bir ağ gibi kum, kil, silt taneciklerinin etrafını sararak fiziksel bağlanma yaparlar ve iyi bir agregat oluşumuna yardımcı olurlar [<http://trakyazoder.org/makale/Makale2/Toprak%20dersi%20notlar%C4%B1.pdf?go=y&catid=303&seo=ISTATISTIK-VE-ARASTIRMA-DENEME-MET.-COZ-KITAPLARI>].

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

Bu araştırmanın amacı, Kayseri-İncesu'da ÇİNKUR yakınından alınan ve ağır metalle kirlenmiş bir toprağın yıkama öncesi ve sonrasında bazı fiziksel, kimyasal, minerolojik ve biyolojik özelliklerini araştırmaktır. Toprak örneği, noktasal olarak alınmış olup Kayseri-İncesu'dan 0-30 cm toprak derinliğinden alınarak, plastik torbalar içinde laboratuara getirilip, temiz bir naylon üzerine serilerek taş ve bitki parçacıkları ayıklanmış, doğal ortamda kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan toprak örnekleri, 2 mm'lik elekten geçirilmiş ve analize hazır hale getirilmiştir. Elenen toprak örnekleri toprak analizleri yapılmak üzere temiz polietilen bir kaba konarak laboratuvarında muhafaza edilmiştir. Alınan ve analize hazır hale getirilen toprak örneği 'orijinal toprak örneği' olarak adlandırılmıştır. Çalışma alanında 0-30 cm derinlikten alınan toprak örneğinin 1'er kg'ı, saf su, 0.05 M EDTA ve 0.05 M HCl ile 1:10 katı:sıvı oranında 3 paralel olarak yıkanmıştır. Yıkama sonrası tekrar kurutulmuş 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örnekleri sırayla 'Saf su, EDTA ve HCl ile yıkanmış toprak örnekleri' olarak adlandırılmıştır. Böylece orijinal toprak örneği ile birlikte toplam 4 toprak örneği araştırma boyunca materyal olarak kullanılmıştır.

3.2. YÖNTEM

Yıkama işlemi uygulandıktan sonra araştırmada kullanılan toprağın başlangıç ve yıkama sonrası bazı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve minerolojik özellikleri aşağıdaki yöntemlere göre belirlenmiştir.

3.2.1. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Fiziksel Analizler ve Uygulama Metotları

3.2.1.1. Nem (%)

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

3.2.1.2. Toprak tekstürü

Toprakların bünye analizleri (kum, silt ve kil fraksiyonları), Bouyoucous [1952] tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Elde edilen bulgular dikkate alınarak toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

Çizelge 3.1 Toprak partikül büyüklüğü (Wentworth tane boyu ölçeği)

Toprak Partikülü	Partikül çapı, mm
Çakıl	>2,0
Kum	0,05-2.0
Silt	0,002-0,05
Kil	>0,002

3.2.1.3. Elektriksel iletkenlik (EC) analizi

Toprağın doymun ekstraktındaki iletkenliğin, iletkenlik ölçer (kondaktivimetre) aletiyle ölçülmesiyle bulunmuştur Kondüktivimetre cihazı, elektrotlar vasıtasıyla içerisine daldırılan sıvının içerdiği anyon ve katyonların elektriği iletme kabiliyetlerinden faydalanılarak iletkenlik derecesinin ölçülmesi prensibine göre çalışır [Richards, 1954].

3.2.2. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Kimyasal ve Mineralojik Analizler ve Uygulama Metotları

3.2.2.1. Toprak tepkimesi (pH) analizi

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

3.2.2.2. Titrimetrik kireç tayini

Scheibler kalsimetresi ile belirlenmiştir [Kacar, 1995]. 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.

3.2.2.3. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Kacar [1995]'a göre sodyum asetat metoduna göre belirlenmiştir. Sonuçlar meq/100 g toprak olarak ifade edilmiştir.

3.2.2.4. Organik madde tayini ve toplam karbon

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 oksitlenmesini (yükseltgenmesini) sağlamak ve 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. Organic C, toplam organik maddenin % 58 ini oluşturur. Organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır.

3.2.2.5. Alınabilir fosfor ve potasyum analizi

Alınabilir fosfor Olsen vd., [1954] tarafından geliştirilen metoda göre 0,5 M sodyum bikarbonat (pH 8,5) ile ekstrakt edilerek tayin edilmiştir.

Alınabilir potasyum ise Richards [1954] tarafından bildirildiği gibi ekstrakt çözeltisi olarak 1 N NH₄OAc (pH 7,0) kullanılarak çözeltilmeye geçen potasyum alev fotometresi ile okunmuştur.

3.2.2.6. Toplam metal tayini ve bitkiye yarayışlı metal analizi (DTPA Metodu)

Toplam metal analizleri, EPA 3050 metoduna göre yapılmış ve metallerin konsantrasyonları HP Agilent model ICP-MS cihazı belirlenmiştir. Yöntemin doğruluğu, laboratuvarımızda mevcut olan standart sertifikalı bir toprak numunesi (CRM 7003) ile test edilmiştir [USEPA, 1987].

Bitkiye yarayışlı metal analizi, metallerin bitkiye yarayışlı formları ise Lindsay ve Norvell [1978] tarafından bildirildiği şekilde toprağın 0.005 M DTPA + 0.01 M CaCl₂ + 0.1 M TEA (pH 7,3) çözeltisiyle (10 g toprak: 20 mL DTPA) ekstrakte edilmesiyle belirlenmiştir.

3.2.2.7. Yıkanabilirlik (TCLP) testi

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

3.2.2.8. Ardışık ekstraksiyon (BCR) yöntemi

Değişebilir fraksiyon: 50 mL'lik polipropilen tüpe 1 g toprak örneği konmuş ve 40 mL 0.11 mol/L asetik asit ilave edilerek 16 h 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 h süreyle 22 ± 3 °C' de 400 rpm'de çalkalanmıştır. Çözeltiyi katı fazdan ayırmak için 20 dak 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 h elle çalkalanmış ve su banyosunda 1 h 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 yönteminin doğruluğu, laboratuvarımızda mevcut olan standart sertifikalı toprak numunesi (BCR 483) ile test edilmiştir.

3.2.2.9. Toprak yıkama testi

Metal ile kirlenmiş bir toprağın 1 kg'ı 0.05 M HCl ve 0.05 M EDTA ile 1:10 katı sıvı oranında (w/v) oda sıcaklığında (~25°C) 24 saat süreyle 230 rpm'de yıkama işlemine maruz bırakılmıştır. Yıkama sonrası filtre edilerek katı faz (toprak) kurutulmuştur. Yıkama çözeltisinin pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiştir. Daha sonra metal analizi için 1:1'lik HNO₃ ile pH 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Yıkama öncesi ve yıkama sonrası kurutulmuş haldeki toprağın bazı fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir.

3.2.2.10. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi (XRF)

Toprağın SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ve diğer kimyasal bileşenleri İzmir İleri teknoloji Enstitüsü laboratuvarında X-Ray Floresans cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.2.11. Mineral içeriğinin belirlenmesi (XRD)

Toprağın mineral içeriği İzmir İleri teknoloji Enstitüsü laboratuvarında X-Ray Diffraction cihazı ile belirlenmiştir.

3.2.2.12. Taramalı elektron mikroskopu ile yüzey değişimleri görüntüleri (SEM)

Yıkama öncesi ve sonrası toprağın yüzeyinde gerçekleşen değişimler İzmir İleri teknoloji Enstitüsü laboratuvarında SEM mikroskobunda belirlenmiştir.

3.2.3. Toprak Örneğinde Yapılan Bazı Biyolojik Analizler ve Uygulama Metotları

3.2.3.1. Toplam mikroorganizma sayısı

Yıkama öncesi ve sonrası topraktaki toplam bakteri sayısı King-B besi yerinde test edilmiştir. King B besi yeri için 20 g proteose pepton 10 mL gliserin, 1,5 g K_2HPO_4 , 1,5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 15 g agar kullanılmıştır. 121 °C de 15 dak otoklav edildikten sonra petrilere dökülmüştür.

Yıkama öncesi ve sonrası topraktaki toplam fungus sayısı ise Medium-2 besi yerinde test edilmiştir.

Patates dekstroz agar (PDA) için 20 g sucrose, 15 g agar, 200 g patates, 1000 mL su, 0.06 g streptomycine sülfat kullanılmıştır. 121 °C de 15 dak otoklav edildikten sonra petrilere dökülmüştür.

Toprak 10 g tartılmış, 100 mL olana kadar steril saf su ilave edilmiş, iyice çalkalanarak 100 mL her petriye konulmuştur. Böylece 1 petriye 0,01 g toprak

konmuş olmaktadır. 25°C’ de 7 gün inkübe edildikten sonra yapılan sayım ortalaması, 100 ile çarpılmış ve çıkan sonuç spor/g toprak olarak hesaplanmıştır [Watanabe, 2002].

3.2.3.2. Çimlenme testi

Yıkama öncesi ve sonrası toprakların verimliliğini belirlemek amacıyla çimlenme testi Greene vd., [1989]’e göre test edilmiştir. Her petri kabına 10 g toprak örneği tartılmış ve 15 *Lactuca sativa* tohumu ekilmiş, fotoğraflanarak kök ve gövde uzunlukları ölçülmüştür.

Araştırmada çözeltilerin metal içeriklerinin belirlenmesi için Varian Model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ve çözeltilerin multi element içeriklerinin belirlenmesi için HP Agilent model ICP-MS cihazı kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. FİZİKSEL ANALİZLER VE BULGULAR

4.1.1. Nem İçeriği

Araştırılan toprak örneği yıkama öncesi ve sonrasında % nem içerikleri belirlenerek tüm analiz sonuçları 105°C fırın kurusu toprak kütlesi üzerinden verilmiştir. Toprakların nem içerikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Toprakların nem içeriği (%) değerleri

Toprak Örneği	Nem, %
Orijinal Kirli Toprak	1,05
Saf Su ile Yıkanmış Toprak	1,15
EDTA ile Yıkanmış Toprak	1,42
HCl ile Yıkanmış Toprak	0,2

4.1.2. Toprak Partikül Büyüklüğü Dağılımı (Tekstür)

Toprakların toprak partikül büyüklüğü dağılımı (kum, silt ve kil içerikleri), Bouyoucus hidrometre yöntemiyle belirlenmiş ve tekstür üçgeninden tekstür sınıfları kumlu tın (SL) olarak bulunmuştur (Çizelge 2.10). Toprak tekstürü toprağın en değişmez özelliğidir. Bu nedenle yıkama öncesi ve yıkama sonrası toprakların tekstürü değişmemiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Toprakların partikül büyüklüğü dağılımı ve tekstür sınıfı

Toprak Örneği	Kum %	Silt %	Kil %	Tekstür Sınıfı
Orijinal Kirli Toprak	74	16	10	Kumlu Tın (SL)
Saf Su ile Yıkanmış Toprak	74	16	10	Kumlu Tın (SL)
EDTA ile Yıkanmış Toprak	76	13	11	Kumlu Tın (SL)
HCl ile Yıkanmış Toprak	72	15	13	Kumlu Tın (SL)

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 kirlenmelerin kil ve silt yüzeyine adsorbe olması nedeniyle etkili olmayabilir. Topraktaki heterojenlik ve atık kompozisyonu birçok arıtım prosesinde üniform olmayan akışa sebebiyet verebilir bu da kirlenici uzaklaştırma oranında tutarsızlık yaratır. Yüksek kil ve silt oranına sahip topraklar düşük permabiliteye sahiptir. Bu yüzden kirlenici uzaklaştırma etkinliği de düşük olmaktadır. Araştırılan toprakların tekstürü kumlu tınlı olduğundan metal giderim verimi yüksek bulunmuştur.

4.1.3. Kireç İçeriği

Toprağın başlangıç kireç içeriği % 8,8 oranında olup kirli toprak kireçlidir [Kaçar, 1997]. Yıkama sonrası ekstrakte edilen topraklarda gerek saf su ile yıkanan örnekte gerekse yıkama çözeltileri ile kireç içeriğinde azalma olasılıkla serbest Ca varlığı ile ilgilidir. Eğer toprakta serbest kalsiyum varsa toprağın pH 'sı 7 nin altına düşmez. Çizelge 4.3' de de görüleceği üzere, yıkama çözeltilerinin her ikisi de asit karakterli olmasına rağmen toprak pH' sını fazla değiştirmemesi de serbest Ca varlığını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.3 Toprakların kireç değerleri (%) ve sınıfı

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
Kireç	8,8	8,2	6,5	3,8
Kireç sınıfı	Kireçli	Orta Kireçli	Orta Kireçli	Az Kireçli

4.1.4. Elektrik İletkenliği

Eğer toprakta Na hakim ise, veya zaman içinde hakim katyon haline gelirse tuzlulukla beraber veya ayrı olarak alkalilik problemi ortaya çıkar. Özellikle sodyum dispers edici etkisi nedeniyle toprak strüktürünün bozulmasına ve altta geçirimsiz bir katman oluşumuna neden olur.

Tuzluluk teşhisi için elektriksel iletkenlik (veya % tuz) özelliği belirlenen topraklarda yıkama öncesi az tuzlu olarak belirlenen kirli toprak, yıkama sonrası tuzsuz olarak nitelendirilmiştir.

Çizelge 4.4 Toprakların EC değerleri ($\mu\text{s}/\text{cm}$)

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
EC	2430	2309	1146	824
Sınıfı	Az Tuzlu	Tuzsuz	Tuzsuz	Tuzsuz

4.1.5. Suya Doygunluk

Yıkama öncesi ve sonrasında toprakların suya doygunluklarında ciddi bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 Toprakların suya doygunlukları

Toprak Örneği	Suya Doygunluk (cm ³ su / cm ³ toprak)
Orijinal Kirli Toprak	0,41
Saf Su ile Yıkanmış Toprak	0,41
EDTA ile Yıkanmış Toprak	0,42
HCl ile Yıkanmış Toprak	0,41

4.2. KİMYASAL VE MİNERALojİK ANALİZLER VE BULGULAR

4.2.1. Toprağın pH' ısı

Toprak pH ısı ağır metallerin tutulması, çözünmesi ile metal hidroksitler, karbonat ve fosfatların hidrolizinde büyük rol oynar. Toprak pH'ısı aynı zamanda iyon çiftleri formları, organik madde çözünümü ve yüzey yüklerini de doğrudan etkilemektedir [Wuana, 2010].

Başlangıç toprak reaksiyonu (pH) 7,8 olarak belirlenmiş olup alkalın karakterlidir. Yıkama sonrası beklenen pH azalması gözlenmemiş olup HCl ile yıkanmış toprak alkalın karakterli iken, EDTA ile yıkanan toprakta yaklaşık 0,5 birimlik bir pH azalması gözlenmiş ve toprak reaksiyonu nötr olarak belirlenmiştir. Gerek EDTA gerekse HCl çözeltisi asit karakterli olmasına rağmen toprağın kireç içeriği çok yüksek olduğundan tampon etkisi gözlenmiştir.

Çizelge 4.6 Toprakların pH değerleri ve sınıfı

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
pH	7,87	7,77	7,41	7,72
pH sınıfı	Alkalın	Alkalın	Nötr	Alkalın

4.2.2. Organik Madde ve Organik C

Toprağın iyi bir strüktür kazanması, agregatların stabil hale gelmesi, toprağın su tutma kapasitesi, havalanması ve iyi tav durumunu muhafaza etmesi gibi fiziksel özellikleri geniş ölçüde organik madde ile ilgilidir. Toprakların katyon değiştirme kapasitelerinin büyük bir kısmı organik maddelerden ileri gelmektedir. Organik maddenin ayrışmasıyla birçok bitki besin elementleri açığa çıkar. Bu yüzden organik madde toprağın verimliliği ile yakından ilgilidir.

Orijinal toprak örneğinde organik madde ve organik C yüksek sınıfta bulunmuş olup saf su ile yıkama işlemi değerlerde değişiklik yaratmamıştır. EDTA ile toprak yıkama işlemi % toprak organik maddesini 4,15 seviyesinden, 5,68 e yükselterek toprakta iyileştirmeye sebep olurken, HCl ile yıkama işlemi toprak organik maddesini % 4,15 seviyesinden % 3,89' a düşürmüştür. Bu düşüş, organik madde sınıfını değiştirmemiş olup, yüksek düzeyden iyi düzeye gelmiştir.

Çizelge 4.7 Toprakların OM miktarı ve sınıfı

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
OM, %	4,15	4,15	5,68	3,89
Organik C, %	2,41	2,41	3,30	2,26
OM sınıfı	Yüksek	Yüksek	Yüksek	İyi

4.2.3. Alınabilir P ve K

Toprakların alınabilir K değeri, kirli toprak ve saf su ile yıkanan toprak örneğinde 46 kg/da, EDTA ile yıkanan toprakta 130 kg/da, HCl ile yıkanan toprakta ise 43 kg/da bulunmuştur. EDTA ile yıkama işlemi toprakta K alınabilirliğini artırmış, HCl ile yıkama işleminde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Çizelge 4.8 Toprakların K miktarı ve sınıfı

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
K, kg/da	46	46	130	43
K ₂ O, kg/da	55,2	54,7	156,0	51,1
Sınıfı	Yeterli	Yeterli	Çok fazla	Yeterli

Alınabilir P miktarı, kirli toprak için 13,1 kg/da tespit edilmiştir. Bu değer, EDTA ile yıkanan toprakta değişmezken, saf su ile yıkanan toprakta 12,5 kg/da, HCl ile yıkanan toprakta 7,3 kg/da bulunmuştur.

Genel olarak asidik ortam koşullarında bitki besin elementleri toprakta serbest hale geçtiğinden bitkiye yararlı formların alınabilirliği de artış göstermiştir.

Çizelge 4.9 Toprakların P miktarı ve sınıfı

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
P kg/da	13,1	12,5	13,1	7,3
P ₂ O ₅ kg/da	30,09	28,72	30,09	16,81
Sınıfı	Yeterli	Yeterli	Yeterli	Az

4.2.4. Katyon Değişim Kapasitesi

Topraklarda katyon değişim kapasitesi toprakların yüzey yükleri ve pH' ları ile doğrudan ilişkilidir. KDK, toprakta organik madde miktarı ve kil içeriğinin bir fonksiyonudur. Kil içeriği yüksek toprakların KDK değeri 10-80 meq/100 g arasındadır. Araştırılan orijinal toprak kum içeriği yüksek olduğundan KDK değeri oldukça azdır (1,8 meq/100 g). Yıkama sonrası da KDK değeri değişmemiştir.

Çizelge 4.10 Toprakların KDK miktarı ve sınıfı

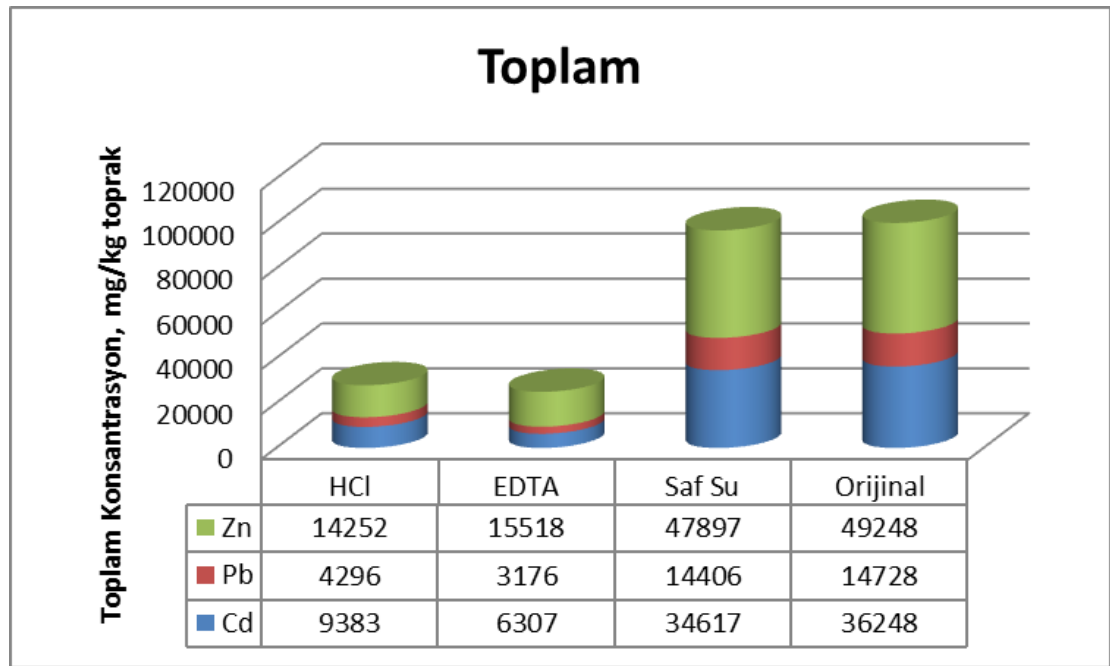
Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT
KDK, meq/100 g toprak	1,8	1,9	1,6	1,7

4.2.5. Toplam Metal Analizi

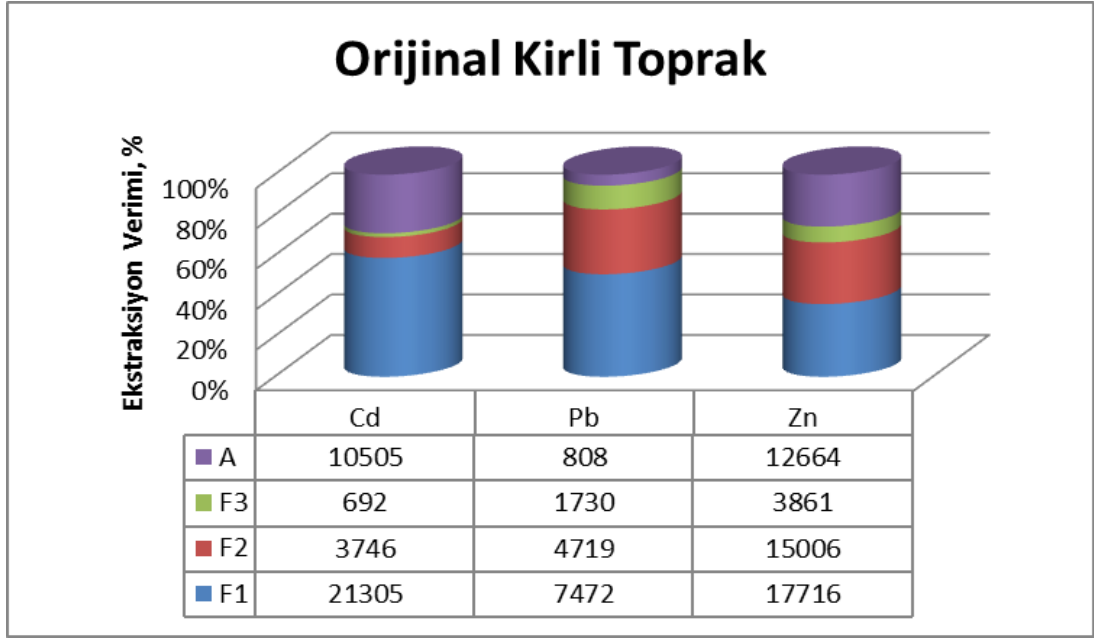
Orijinal toprakta ağır metal konsantrasyonu 36248 mg/kg Cd, 14728 mg/kg Pb, 49248 mg/kg Zn olarak bulunmuştur. Ağır metal konsantrasyonlarında, EDTA ve HCl ile toprak yıkama işlemi sonrasında yaklaşık % 70-75 civarında azalma gözlenmiştir. Saf su ile yıkama işlemi metal gideriminde ciddi bir değişime neden olmamıştır.

Çizelge 4.11 Topraklarda toplam metal konsantrasyonları

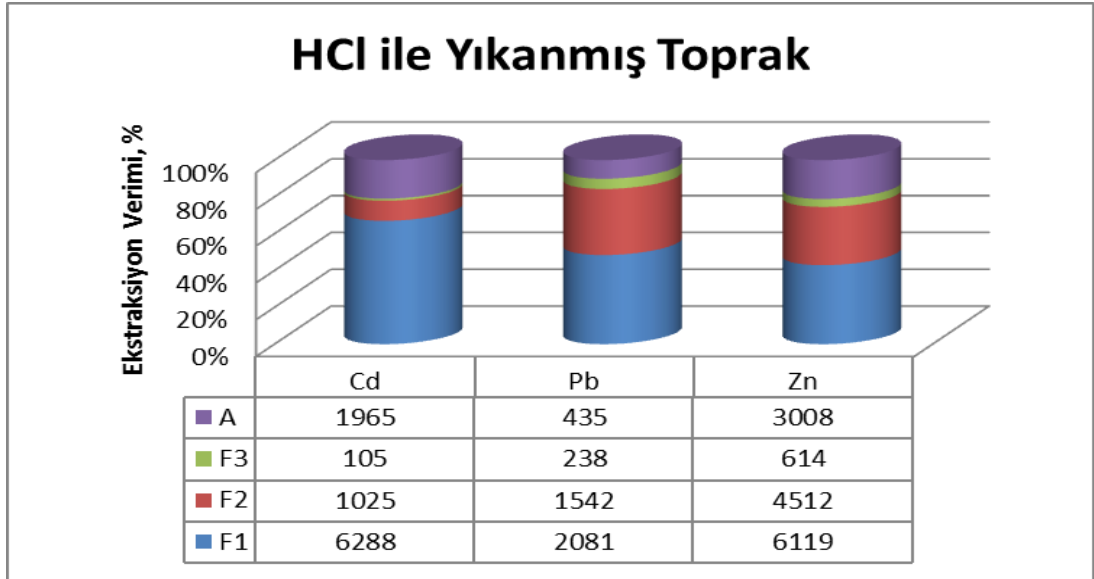
Toprak Örneği	Toplam Konsantrasyon, mg/kg			Ekstraksiyon Verimi (Metal Giderim) %		
	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
HCl	9383±811	4296±261	14252±1034	74	71	71
EDTA	6307±6	3176±115	15518±1563	83	78	68
Saf Su	34617±2695	14406±729	47897±4160	4,5	2,1	2,7
Orjinal	36248±2964	14728±434	49248±5948	-	-	-



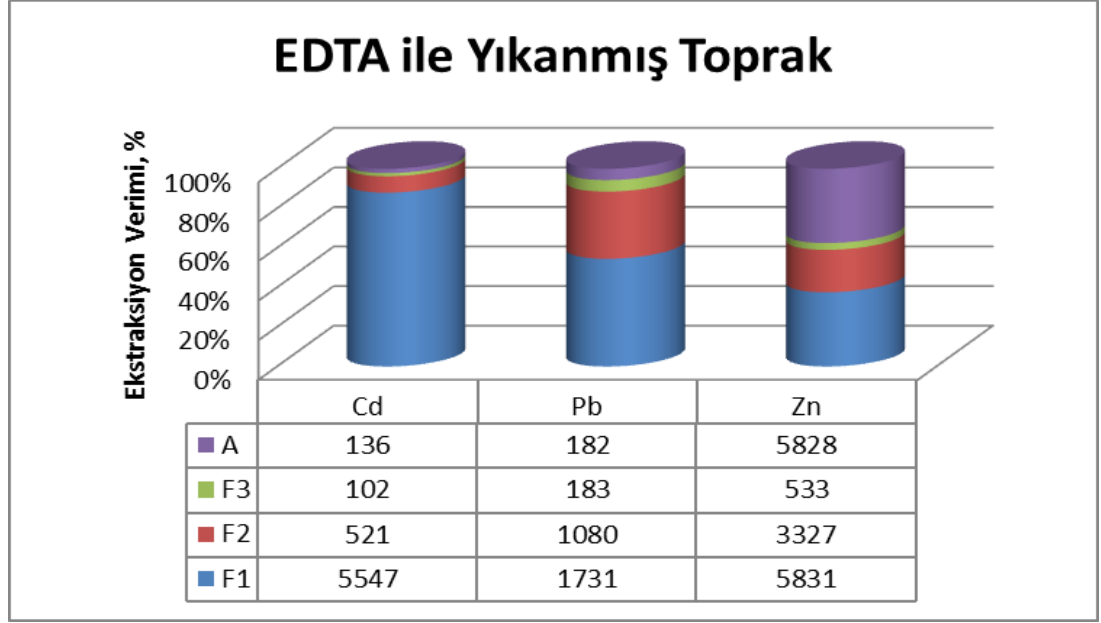
Şekil 4.1 Farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları



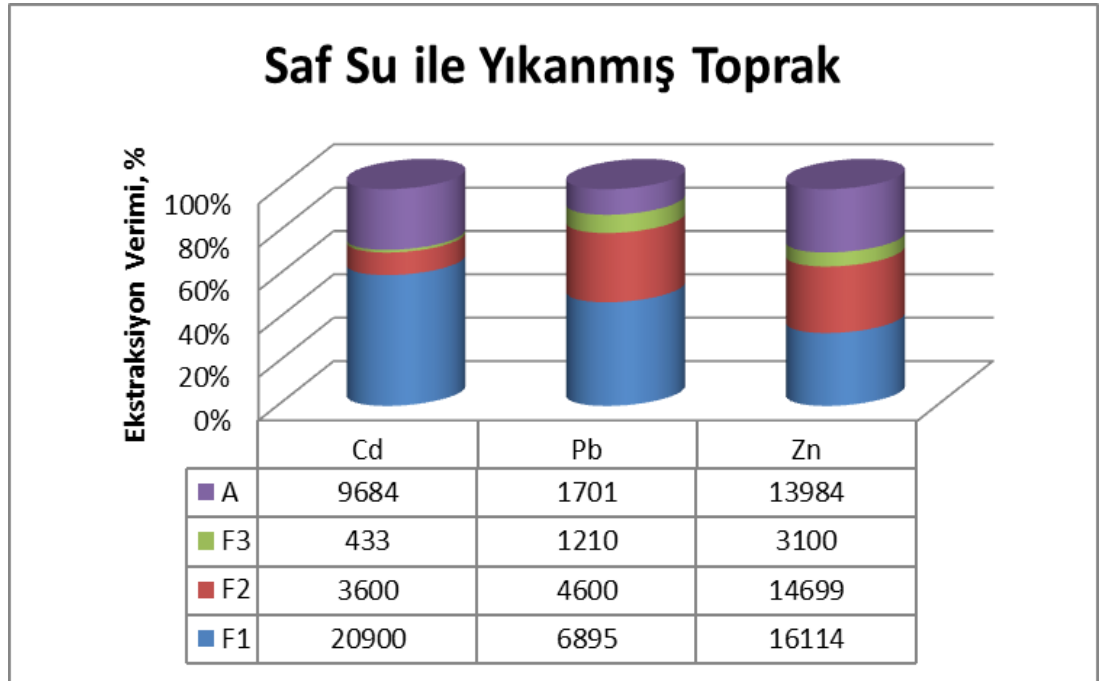
Şekil 4.2 Orijinal kirli toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları



Şekil 4.3 HCl ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları

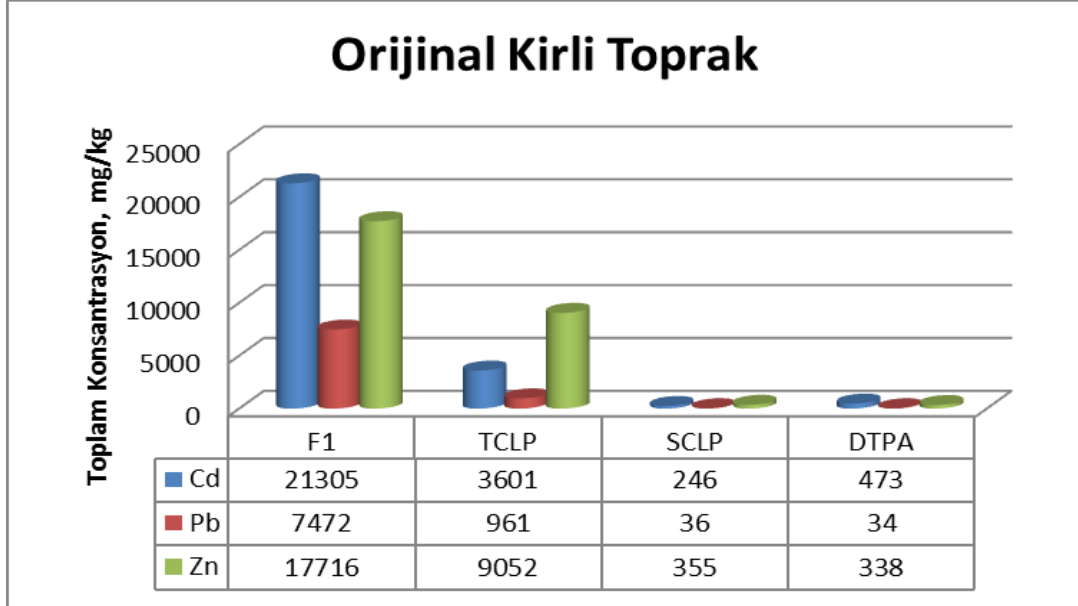


Şekil 4.4 EDTA ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları

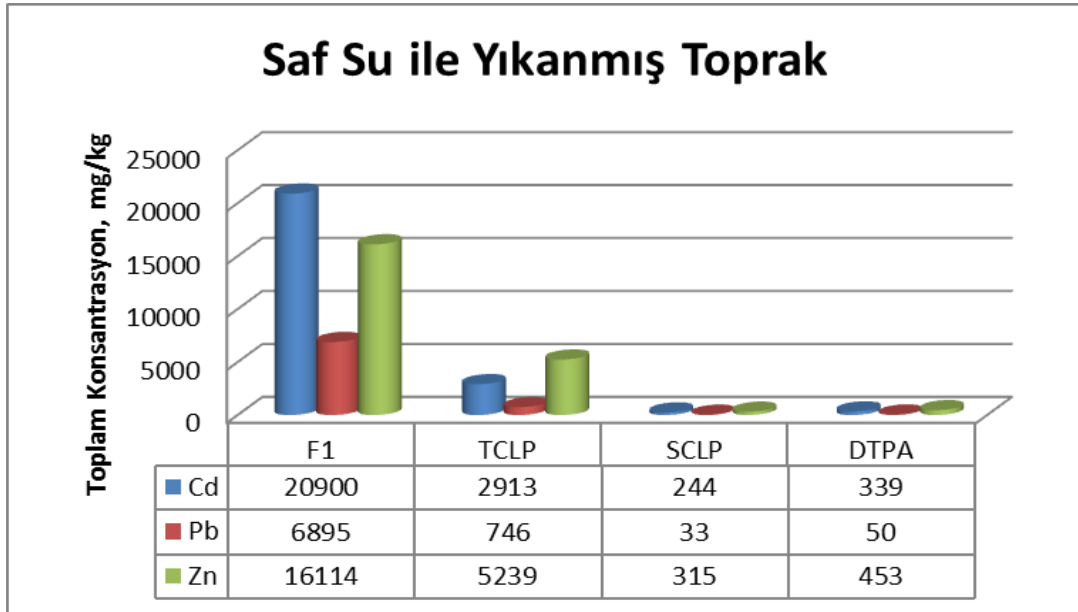


Şekil 4.5 Saf Su ile yıkanan toprakta farklı fraksiyonlar için toplam metal konsantrasyonları

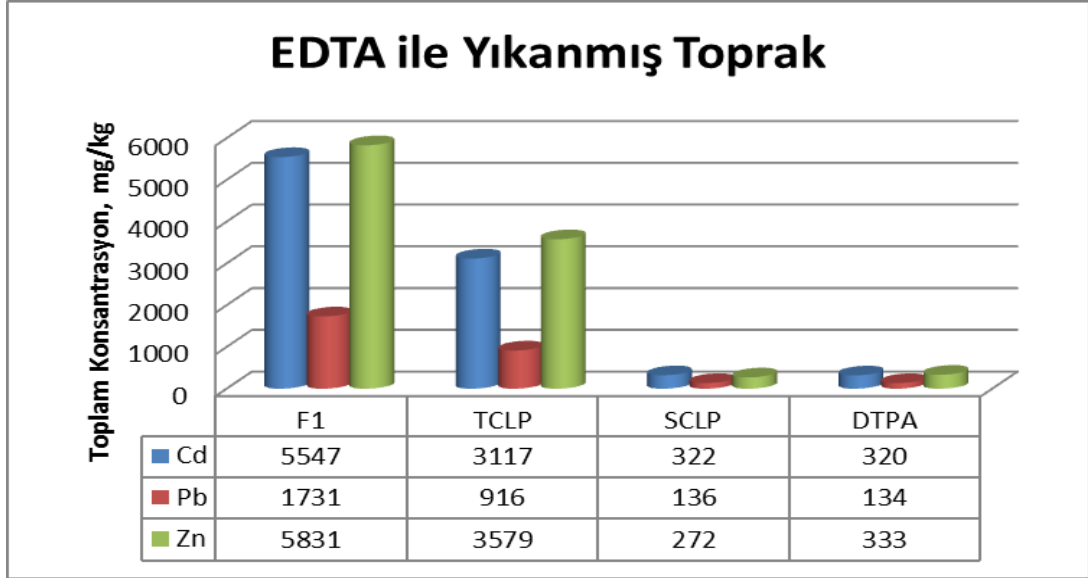
4.2.6. Değişebilir form (F1), Yıkanabilirlik (TCLP), Asit yağmuruyla yıkanabilirlik (SCLP) ve Bitkiye yararlılı metallere alınabilirliği (DTPA) arasındaki ilişki



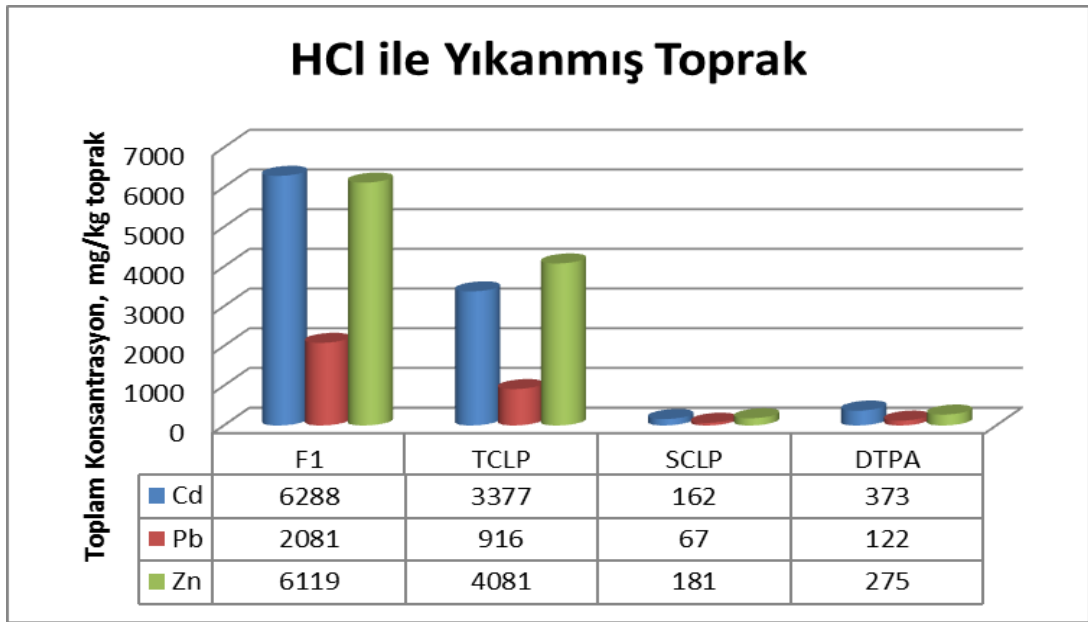
Şekil 4.6 Orijinal kirli toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki



Şekil 4.7 Saf Su ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki



Şekil 4.8 EDTA ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki



Şekil 4.9 HCl ile yıkanmış toprakta F1, TCLP, SCLP ve DTPA arasındaki ilişki

4.2.7. Toprağın Kimyasal Bileşenlerinin Belirlenmesi (XRF Sonuçları)

Kirli toprak örneğinde öne çıkan metaller için başlangıç konsantrasyonları sırayla % 4,52 Cd, % 8,96 ZnO, % 5,90 Fe₂O₃, % 2,78 PbO olarak tespit edilmiştir. Kirli toprak örneğinin saf su, HCl ve EDTA ile yıkama işlemi sonrasında tüm metal konsantrasyonlarında düşüş gözlenmiştir. Benzer şekilde başlangıç CaO konsantrasyonu yıkama işlemleri sonrasında azalmıştır.

Çizelge 4.12 Orijinal toprak örneğinin XRF analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim	%	Kimyasal Bileşim	%
Na ₂ O	4,33	Fe ₂ O ₃	5,90
MgO	2,90	ZnO	8,96
Al ₂ O ₃	6,75	Cd	4,52
SiO ₂	25,75	PbO	2,78
MnO	0,09	Diğerleri	3,72
K ₂ O	2,65	Kızdırma Kaybı	23
CaO	8,65	Toplam	100

Çizelge 4.13 Saf su ile yıkanmış toprak örneğinin XRF analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim	%	Kimyasal Bileşim	%
Na ₂ O	2,72	Fe ₂ O ₃	4,90
MgO	2,18	ZnO	6,83
Al ₂ O ₃	5,49	Cd	3,19
SiO ₂	20,77	PbO	1,96
MnO	0,08	Diğerleri	22,05
K ₂ O	1,31	Kızdırma Kaybı	22
CaO	6,52	Toplam	100

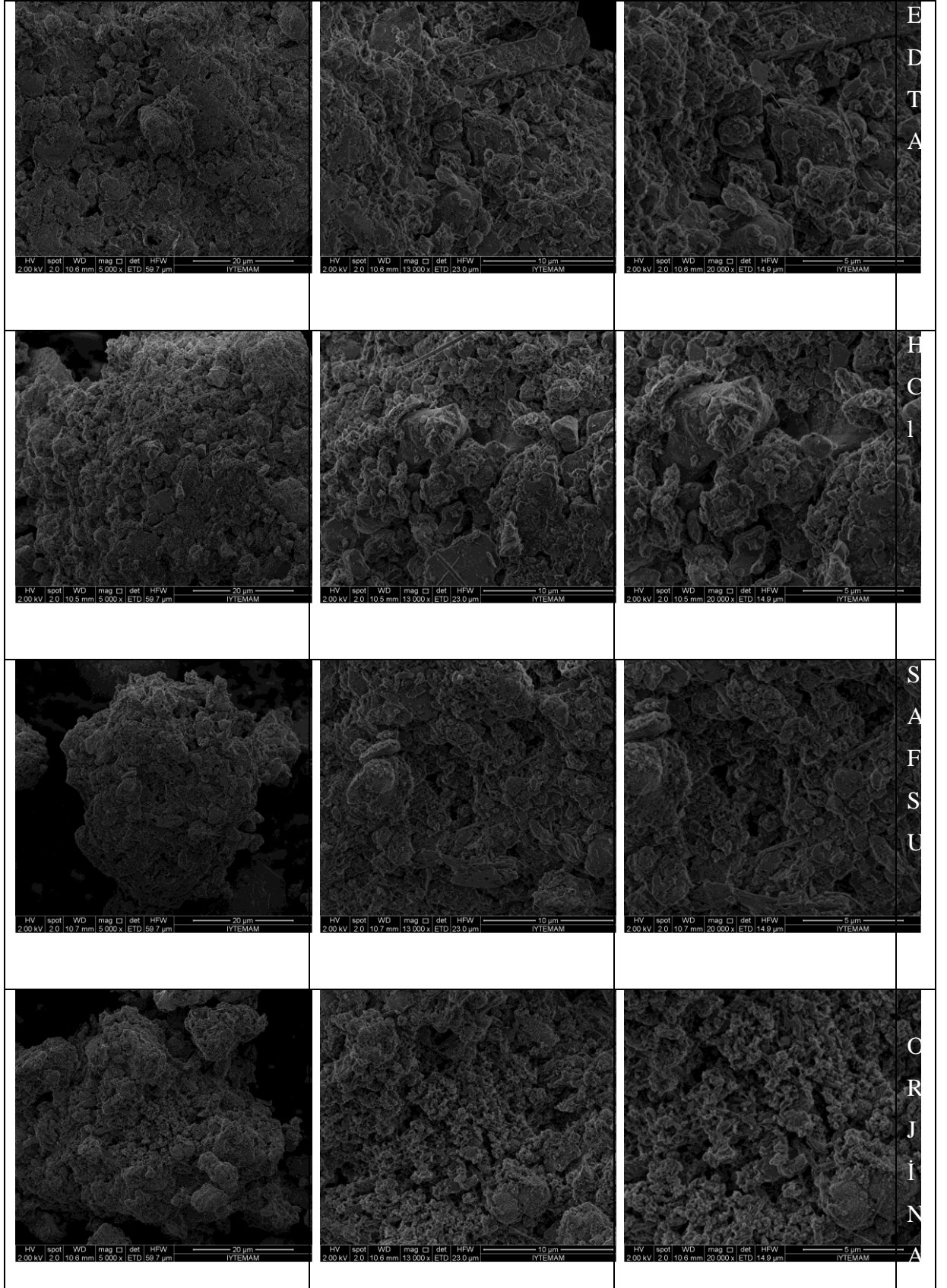
Çizelge 4.14 HCl ile yıkanmış toprak örneğinin XRF analiz sonuçları

Kimyasal Bileşim	%	Kimyasal Bileşim	%
Na₂O	3,85	Fe₂O₃	6,27
MgO	2,99	ZnO	7,74
Al₂O₃	7,85	Cd	3,69
SiO₂	29,74	PbO	2,62
MnO	0,09	Diğerleri	3,48
K₂O	2,28	Kızdırma Kaybı	23
CaO	6,40	Toplam	100

Çizelge 4.15 EDTA ile yıkanmış toprak örneğinin 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

4.2.8. Toprakların Yüzey Görüntüleri (SEM)



Şekil.4.10 Toprakların SEM görüntüleri

4.2.9. Toprak Minarallerinin Belirlenmesi (XRD Sonuçları)

Ruşen [2007] tarafından yapılan çalışmada, ÇİNKUR yıkama atıklarında XRD sonuçlarına göre angelisit minerali ($PbSO_4$) ve $CaSO_4$ hemihidrat ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$) majör kompenant olarak tanımlanmıştır. Demir silikat (Fe_2SiO_4), gaslarit minerali ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), villemite minerali (Zn_2SiO_4), hematit minerali (Fe_2O_3), larnit minerali (Ca_2SiO_4) ve kuvars (SiO_2) minör komponentlerdir. Ancak yapılan XRD sonuçları literatürdeki bu verilerle uyumlu değildir (Çizelge 4.16). XRD ölçümlerinde orijinal kirli toprak, saf su ile yıkanmış kirli toprak ve EDTA ile yıkanmış toprakta SiO_2 öne çıkan mineral iken, HCl ile yıkanan toprakta potasyum sodyum alüminyum silikat hidrat ($K_{0.4} Na_{1.6} Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 6 H_2O$) öne çıkan mineral olmuştur.

Çizelge 4.16 Topraklarda öne çıkan mineraller

Toprak Örneği	Öne Çıkan Mineraller	Mineralin Adı
Orijinal Kirli Toprak	SiO ₂	Tridimit
	Al (PO ₄)	Alüminyum fosfat
	Ca (Mn ⁺² , Ca) Si ₂ O ₆	Bustamit, kalsiyan
	Pb ₅ (P O ₄) ₃ Cl	Piromorfit
Saf Su ile Yıkanmış Toprak	SiO ₂	Tridimit
	Mn O O H	Manganez(III) oksit hidroksit
	Al P O ₄	Berlinit
	(K. ₆₆₇ Na. ₃₃₃) (Al Si O ₄)	Potasyum sodyum alumosilikat
EDTA ile Yıkanmış Toprak	SiO ₂	Tridimit
	C ₄ H ₅ N ₃	Iminodiasetonitril
	Na (Al Si ₃ O ₈)	Albit
HCl ile Yıkanmış Toprak	K _{0,4} Na _{1,6} Al ₂ Si ₄ O ₁₂ · 6 H ₂ O	Potasyum sodyum alüminyum silikat hidrat
	Mg. ₃₁₈ Fe. ₆₆₆ Ca. ₀₁₆ Si O ₃	Ferrosilit magnezyan
	K Al Si O ₄	Potasyum alüminyum silikat
	Na _{6,8} (Al _{6,3} Si _{9,7} O ₃₂)	Sodyum alumosilikat

4.3. BİYOLOJİK ANALİZLER VE BULGULAR

4.3.1. Topraklarda Mikroorganizma Sayımı

Toprak yıkama öncesi ve sonrası yapılan mikroorganizma sayımında orijinal kirli toprağın 1 gramında 400 spor ve $2,1 \times 10^5$ tane bakteri hücresi tespit edilmiştir. Orijinal örnekte başlıca *Penicillium Trichoderma* ve *Alternaria* bulunmuştur. Toprağın yalnızca saf su ile yıkanması toplam bakteri sayısında ufak bir azalmaya neden olurken toprağın HCl ve EDTA ile yıkanması toprakta bakteri sayısını önemli ölçüde düşürmüştür. Fungus sayısındaki önemli değişim ise 140 spor/g olup, EDTA ile yıkanan toprakta meydana gelmiştir. Bu sonuçlardan yola

çıkarak, özellikle asitle muamelenin mikrobiyal yaşamı olumsuz yönde etkileyerek sayıca azalmaya neden olduğu, bununla birlikte fungus çeşitliliğini düşürdüğü gözlenmiştir.

Çizelge 4.17 Toprakların toplam mikroorganizma sayısı

Uygulama	Fungal		Bakteriyel
	Toplam spor sayısı	Funguslar ve spor sayıları	Toplam Bakteri Hücresi
Kirli Toprak (KT)	400 spor/g toprak	Penicillium 320 Trichoderma 60 Alternaria 20	2,1 x10 ⁵
Saf su ile Yıkanmış KT	300 spor g/toprak	Penicillium 220 Trichoderma 60 Alternaria 20	1,9 x10 ⁵
HCl ile Yıkanmış KT	140 spor/g toprak	Penicillium 140	3 x 10 ⁴
EDTA ile Yıkanmış KT	320 spor/g toprak	Penicillium 200 Aspergillus 120	2 x 10 ⁴

4.3.2. Toprakta Çimlenme Testi

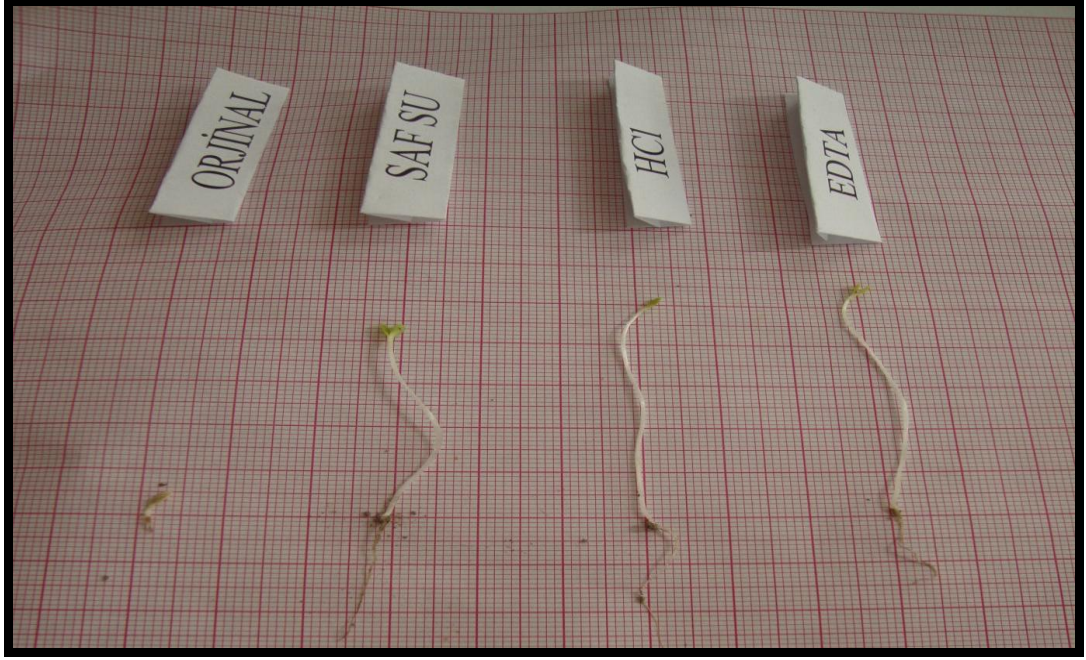
Her bir petri kabına 10 g toprak örneği tartılmış ve 15 *Lactuca sativa* tohumu ekilmiştir. Topraklarda 7 gün süre ekili kalan toplam 15 tohumdan çimlenen bitkilerin kök ve gövde uzunlukları ölçülmüş, sayılmıştır. EDTA ile yıkanan toprak örneğinde bitki gelişimi sayıca ve uzunluk bakımından en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Ağır metalle kirlenmiş toprağa ekilmiş bitkinin gelişimi olumsuz yönde etkilenmiş, EDTA ve HCl ile muamele görmüş toprakta bitki gelişimi daha yüksek seviyelere ulaşmıştır.

Çizelge 4.18 Bitki sayıları ve kök+gövde uzunluğu (cm)

Parametre	Kirli Toprak (KT)	Saf Su ile Yıkanmış KT	HCl ile Yıkanmış KT	EDTA ile Yıkanmış KT
Çimlenen bitki sayısı	5	8	11	14
Kök+Gövde uzunluğu, cm	1-3	1-4	0-5	2-6



Şekil 4.11 Çimlenme testi sonunda Lactuca sativa bitkisi



Şekil 4.12 Çimlenme testi sonunda *Lactuca sativa* bitkisinin kök ve gövdesi

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Toprak yıkama işlemi toprağın tekstüründe herhangi bir değişikliğe neden olmamıştır. Toprak tekstürü toprağın en değişmez özelliklerindedir.
2. Orjinal toprağın kireç oranı yüksek olduğundan kireç toprakta tampon etkisi göstermiş, asit ekstraksiyonlarında yüksek verimi engellemiştir.
3. Ağır metal gideriminde EDTA, HCl'e göre daha başarılıdır.
4. EDTA toprak yapısında HCl'e göre, toprakta daha az tahribata neden olmuştur (Kireç, pH, OM vs)
5. Hem EDTA hem de HCl ile yıkama işlemleri toprakta metal hareketliliğini artırdığından bitkilere yararlı alınabilir P ve K miktarını artırmıştır.
6. Birden fazla ağır metalle kirlenmiş ve çok kirli topraklarda özellikle *ex situ* arıtmalarda birden fazla yıkama yapılmalıdır. Kirlilik parametreleri sınır değerinin altına düşürülmeli ve toprak daha sonraki kullanım amacına göre verimlilik testine tabi tutularak toprağın değişen fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ortaya konmalıdır.
7. Toplam metal konsantrasyonu kirleticinin genel potansiyeli hakkında bilgi verebilir ancak BCR gibi ardışık ekstraksiyon yöntemi ile metalin topraktaki hareketliliği test edilmelidir. Arıtım sonrası topraklarda TCLP ve SCLP testi yapılarak metallerin yıkanabilirliği hakkında bilgi edinilmelidir.
8. EDTA ve HCl ile yıkama işleminin mikrobiyal yaşamı olumlu yönde etkilediği ortaya çıkmış ve hem bitki gelişiminde hem de mikroorganizma sayısında artış gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Abumaizar, R.J. and Smith, E.H. “Heavy metal contaminants removal by soil washing”, *Journal of Hazardous Materials*, B70: 71-86, (1999).
- 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).
- Bakırcıoğlu, D., “Toprakta Makro ve Mikro Element Tayini” *Trakya Üniv. Fen Edebiyat Fak., Kimya Bölümü, Doktora Tezi, Edirne, (2009).*
- Barona, A. and Romero, F. “Relationships among metals in the solid phase of soils and in wild plants”, *Water Air Soil Pollut*, 95: 59–74, (1997).
- Barona, A. and Romero, F. “Fractionation of lead in soils and its influence on the extractive cleaning with EDTA” *Environmental Technology* 17: 63-70, (1996).
- Benton J. and Jones R., “Developments in the measurement of trace metal in foods” *Analytical Food Contrum.*, 157-206, (1984).
- Black, C.A., “Methods of Soil Analysis”, *Agronomy No 9, Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI, USA. (1965).*
- Blaylock, M. J., Salt, D., Dushenkov, S., Zaharova, O., Gussman, C., Kapulnik, I., Ensley, B. D., Raskin, I. “Enhanced Accumulation of Pb in Indian Mustard by Soil-Applied Chelating Agents”, *Environment Sci. Technol.* 31: 860-865, (1997).

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).

Bouyoucos, G. J., “Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analysis of Soil”, *Agron. J.*, 54 (5): 466-465, (1952).

Carter, D.L., Heilman, M.D. and Gonzalez, C.L. “Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals”, *Soil Science*, 100: 356–360, (1965).

Chu, W., 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).

Cline, S.R. and Reed, B.R. “Lead removal from soils via bench-scale soil washing techniques”, *J. Environment Eng. Cultured Fungi and Key to Species*, CRC Press, 486. 121 (10): 700-705, (1995)

Çepel, N., “Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar”, TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, (1997).

Davis, A. P. and Singh, I. “Washing of Zinc(II) from Contaminated Soil Column”, *ASCE Journal of Environmental Engineering*, 121: 2, 174-184, (1995).

Davis, A.P., and B.V. Hotha. “Washing of various lead compounds from a contaminated soil column”, *Environ. Eng.* 124: 1066–1075, (1998).

Elliott, H. A. and Brown, G. A. “Comparative Evaluation of NTA and EDTA for Extractive Decontamination of Pb-polluted soils”, *Water, Air and Soil Pollution*, 45: 361-369, (1989).

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).

Fawzy, E. M., "Soil remediation using in-situ immobilization techniques" Chem. Eco., 24 (2): 147-156, (2008).

Gao, Y., He, J., Ling, W., Hu, H., Liu, F. "Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils" Environ. Int., 29 (5): 613-618, (2003).

GOC, Site Remediation Technologies, A Reference Manual, Contaminated Sites Working Group, Ontario, Chapter 6, (2003).

Greene, J.C., Bartels, C.L., Warren-Hicks, W.J., Parkhurst, B.R., Linder, G.L., Peterson, S.A., Miller, W.E., Protocols for Short-Term Toxicity Screening of Hazardous Waste Sites, EPA/600/3-88/029, United States Environmental Protection Agency, Corvallis, Oregon, (1989).

Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. "Hydrometallurgy in Extraction Processes" Vol. II, 228-242, CRC Press, (1990)

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).

Hessling, J.L., Esposito, M.P., Traver, R.P., Snow, R.H. "Results of bench-scale research efforts to wash contaminated soils at battery-recycling facilities" in: J.W. Patterson, R. Passino Eds., Metals Speciation, Separation, and Recovery, Vol. II, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 497-514, (1989).

Huang, J. W., Chen, J., Berti, W. R., Cunningham, S. D. “Phytoremediation of lead-contaminated soils : Role of synthetic chelates in lead phytoextraction”, *Environmental science and technology*, 31: 800-805, (1997).

Kacar, B., “Toprak Analizleri”, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, 3: 705, (1995).

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).

Khan F.I. et al., ”An overview and analysis of site remediation Technologies”, *Journal of Environmental Management*, 71: 95–122, (2004).

Khodadoust, A. P., Reddy, K. R., and Maturi, K. “Removal of nickel and phenanthrene from kaoline soil using different extractants.” *Environ. Eng. Sci.*, 21(6), 691–704 (2004).

Ko, D.G., Kirsch, L.J. and King, W.R. “Antecedents of knowledge transfer from consultants to clients in enterprise system implementations”, *MIS Quarterly*, 29(1): 59-86, (2005).

Kocaer, F. O. ve Başkaya, H. S. “Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler” *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 8, Sayı 1, Bursa (2003).

Kord B., Mataji A., Babaie S. “Pine (*Pinus eldarica* Medw.) needles as indicator for heavy metals pollution”, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (1): 79-84, (2010).

Köleli, N., Altındışli Atağ, G., Kuşvuran, K., Kantar, Ç., Demir, A. ve Seyhanlı, İ. “Mersin-Fındıkpınarı Topraklarının Ağır Metal İçeriği”, Mersin Sempozyumu, Mersin, (2008).

Lim, T.T., Chui, P.C., 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).

Lindsay, W.L. and Norvell W.A. “Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper”, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 421-428, (1978).

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).

Neilson, J. W., Artiola, J. A. And Maier, R. M. “Characterization of Lead Removal from Contaminated Soils by Nontoxic Soil-Washing Agents”, *J. Environ. Qual.* 32: 899–908, (2003).

Nouri, J.; Khorasani, N.; Lorestani, B.; Karami, M.; Hassani, A.H.; Yousefi, N. “Accumulation of heavy metals in soil and uptake by plant species with phytoremediation potentia”, *Environ. Earth Sci.*, 59 (2): 315-323, (2009).

Olsen, S.R., Cole, C.V., Watanabe, F.S. and Dean, L.A. “Estimation of available phosphorus in soils by extraction with sodium bicarbonate”, *US Dept. of Agric. Cric.* 939, (1954).

Peters, R. W., “Chelant Extraction of Heavy Metals From Contaminated Soils”, *Journal of Hazardous Materials*, 66: 151-210, (1999).

Peters, R.W., “Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil”, *ACS Symp. Series 509 on Environmental Remediation: Removing*

Organic and Metal Ion Pollutants, 509, American Chemical Society, Washington, DC, 70-84, (1992).

Pichtel, J., 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).

Polettini, A., Pomi, R., Rolle, E., and Ceremigna, D. "A kinetic study of chelant-assisted remediation of contaminated dredged sediment." *J. Hazard. Mater.*, B137, 1458-1465, (2006).

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, soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.* 60, 193–207, (1954).

Ruşen, A., "Recovery of zinc and lead from çinkur leach residues by using hydrometallurgical techniques", *Metallurgical and Materials Engineering*, Middle East Technical University, (2007).

Strbak, L., In Situ Flushing With Surfactants and Cosolvents, National Network of Environmental Management Studies Fellow From United States Environmental Protection Agency, Washington, (2000).

Streck, T., Richter, J. "Heavy metal displacement in a sandy soil at the field scale", I. Measurements and parameterization of sorption. *J. Environ. Qual.* 26: 49-56, (1997).

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).

Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals .*Analytical Chemistry*, 51 (7): 844-851, (1979).

Tuin, B.J.W. and Tels, M. “Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning”, *Environ. Technol.* 11: 935–948, (1990).

Türkoğlu, B., “Toprak kirlenmesi ve kirlenmiş toprakların ıslahı” Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Ana Bilim Dalı, Adana (2006).

USEPA, Clean up the Nation's Waste Sites: Markets and Technology Trends., U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC EPA/542/R/96/005, (1987).

USEPA, “Contaminants and Remedial Options at Select Metals - Contaminated Sites” , EPA/540/R-95/512, (1995).

USEPA, Engineering bulletin: Soil washing treatment, EPA/540/2-90/017, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D.C. (1990).

USEPA, Guide to Conducting Treatability Studies Under Cercla: Soil Washing, Office of Emergency and Remedial Response Washington, EPA 540/2-91/020A, (1991).

Wasay, S.A. Bioremediation of soils polluted by heavy metals using organic acids. PhD thesis, McGill University, Montreal, Canada. (1998).

Watanabe, T., Pictorial Atlas of Soil and Seed Fungi: Morphologies of fungi species (2002).

Wood, A. L., Bouchard, D. C., Brusseau, M. L., Rao, S. C. “Cosolvent effect on sorption and mobility of organic contaminants in soils”, *Chemosphere*, 21 (4-5): 575-587, (1990).

Hessling, R. A., Okieimen F. E., Imborvungu J. A. “Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids”, *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 7 (3): 485-496, (2010).

Yu J. and Klarup D. “Extraction kinetics of copper, zinc, iron, and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate” *Water Air Soil Pollut.*, 75: 205–225, (1994).

Zvinowanda, C.M., Okonkwo, J.O., Shabalala, P.N., Agyei N.M. “A novel adsorbent for heavy metal remediation in aqueous environments” *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 6 (3), 425-434, (2009)

<http://organiclifestyles.tamu.edu/soilbasics/soilbiological.html> (03.09.2010)

<http://www.bahcesel.net/feed/kutuphane/temel-tarimsal-bilgiler-ortak-konular/3075-humus.txt>

http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_17.html (15.06.2011)

http://www.frtr.gov/matrix2/section4/4_21.html (22.12.2009)

http://www.genbilim.com/index2.php?option=com_content&do_pdf=1&id=4340
(20.11.2011)

http://www.izotar.com/tr_bilgibankasi.aspx?id=25 (15.12.2011)

[http://www.slidefinder.net/t/toprak_20b_b0lg_b0s_20ve/toprakblgsvebtksesleme\(neslihanmazlum\)/30995593](http://www.slidefinder.net/t/toprak_20b_b0lg_b0s_20ve/toprakblgsvebtksesleme(neslihanmazlum)/30995593) (07.07.2011)

<http://trakyazoder.org/makale/Makale2/Toprak%20dersi%20notlar%C4%B1.pdf?go=y&catid=303&seo=ISTATISTIK-VE-ARASTIRMA-DENEME-MET.-COZ-KITAPLARI> (10.10.2012)

<http://ziraattube.com/makale/272/topragin-fiziksel-ve-kimyasal-ozellikleri.html> (20.11.2011)

ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

Adı Soyadı: Begüm Sezin DOĞAN

Doğum Tarihi: 15/07/1987

Öğrenim Durumu:

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Matematik-Fen Bölümü		2001-2004
Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2004-2008
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Mersin Üniversitesi	2008-2012

ESERLER (Makaleler ve Bildiriler)

1. Dogan B. S., DüNDAR B. S. “Pirit Reaktif Bariyer ile Atıksularda Cr (VI) Gideriminin Araştırılması” Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mersin, (2008).
2. 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).