

**KURŞUN İLE KİRLENMİŞ TOPRAKTAN Pb(II)
İYONLARININ EKSTRAKSİYONU VE SABİT
YATAKLI BİR ELEKTROKİMYASAL REAKTÖRDE
GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

AYDENİZ DEMİR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
HAZİRAN - 2007**

**KURŞUN İLE KİRLENMİŞ TOPRAKTAN Pb(II) İYONLARININ
EKSTRAKSİYONU VE SABİT YATAKLI BİR ELEKTROKİMYASAL
REAKTÖRDE GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

AYDENİZ DEMİR

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Doç.Dr. Nurcan Köleli**

**MERSİN
Haziran - 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Rezzan AYDIN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu çalışmada kirlenmiş topraklardan Pb'nin giderimi için bir kombine sistem tasarlanmıştır. Sistem ilk olarak kirlenmiş topraktan Pb'nin Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA ile kesikli testlerle yıkanmasına ve daha sonra yıkama çözeltisinden Pb(II)'nin elektroliz ile çökmesine olanak sağlamaktadır.

Bu amaçla çalışmada ikisi yapay olarak kirletilmiş (Toprak 1 ve Toprak 2) diğeri doğal olarak kirlenmiş 3 toprak örneği kullanılmıştır. Deneysel işlemler sonucunda, kullanılan yıkama çözeltilerinin topraktan Pb giderim etkinliği, Na₂EDTA > FeEDTA > ZnEDTA şeklinde bulunmuştur. Maksimum Pb giderimi 0.1 M Na₂EDTA ile 1:20 katı-sıvı oranında elde edilmiştir. 0.05 M Na₂EDTA ile 1:10 katı sıvı oranında yapılan 3 ardışık yıkama ile Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için Pb giderimi sırayla % 96, % 92 ve % 100 olarak bulunmuştur.

Yapılan elektroliz işleminde maksimum giderim -2,0 V'da sağlanmıştır. Bu potansiyelde Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırasıyla % 57, % 76 ve % 69 Pb(II) giderimi sağlanmıştır. Ayrıca -2,0 V'da zamana bağlı olarak yapılan Pb(II) giderim testinde çözeltideki Pb(II)'nin zamana bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Toprak 3 için -2,5 V'da giderim testi yapılmış ve Pb giderimi % 78'e ulaşmıştır. Uygulanan farklı potansiyelerde elektroliz öncesi ve sonrası pH değerlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Anahtar kelimeler: kurşun, EDTA, toprak yıkama, elektroliz, *ex-situ* arıtım

ABSTRACT

In this study, a combined process (washing and electrodeposition) for Pb removal of contaminated soil is tested. The process provides initially Pb removal with Na₂EDTA, FeEDTA and ZnEDTA from contaminated soil and followed by deposition with electrolysis of Pb(II) from washig solution.

A natural soil and two synthetically contaminated soils were used in the experiments. The results show that the Pb removal efficiency using chelating agents decreases in the order: Na₂EDTA > FeEDTA > ZnEDTA. Maximum Pb removal will be accomplished using 0.1 M Na₂EDTA a soil:solution ratio of 1:20. As a result of three subsequent washing with 0.05 M Na₂EDTA and a soil solution ratio of 1:10, the Pb removal were 96 %, 92 % ve 100 % for Soil 1, Soil 2 and Soil 3, respectively.

In electrolysis experiments, the maximum Pb removal was accomplished at -2.0 V electrode potential. The Pb removal was 57 %, 76 % ve 69 % for Soil 1, Soil 2 and Soil 3, respectively. In addition, our results also suggest that the Pb removal was highly time dependent, and decreased with decreasing time. In Soil 3, the Pb removal was 78 % at -2.5 V potential. No changes were observed in pH values of washing solution and after the electrolysis tests.

Key words: lead, EDTA, soil washing, electrolysis, ex situ treatment.

TEŞEKKÜR

Çalışma konusunun belirlenmesinden sonuçlandırılmasına kadar geçen süre içerisinde katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen, her konuda beni destekleyen ve her türlü olumsuz koşulları lehime çeviren Tez Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Toprak örneklerinin kıvam limitlerinin belirlenmesinde yardımcı olan Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Teknisyeni Kemal BOZTAŞ'a, toprakların kimyasal bileşenlerinin belirlenmesinde yardımlarını esirgemeyen Trakya Cam A.Ş. çalışanlarından Atilla CEBİ ve Halil İbrahim YÜKSEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımın bir kısmını oluşturan elektroliz deneylerinde bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen Kimya Bölümü Araştırma Görevlilerinden Derya DÜNDAR'a, denge reaksiyonlarının belirlenmesinde yardımcı olan Bölümümüz öğretim elemanlarından Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR'a, toprak-çözelti örneklerinin Atatürk Üniversitesi Toprak Bölümü'ndeki AAS'da okunmasını sağlayan Atatürk Üniversitesi öğretim elemanlarından Prof. Dr. Nesrin YILDIZ'a teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarım ve örneklerin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen Çevre Mühendisliği Bölümü'ü yüksek lisans öğrencilerinden Ferhat Sadi Yimsek'e ve Müzeyyen Eke'ye teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan, beni maddi ve manevi olarak destekleyen sevgili aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Mersin Üniversitesi Araştırma fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP-FBE ÇM (AD) 2005-3 YL).

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. KURŞUN VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	6
2.2. KURŞUN KAYNAKLARI VE TAŞINMASI.....	7
2.3. KURŞUN TOKSİSİTESİ.....	9
2.4. KURŞUNUN BAĞLANMA FORMLARI VE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ	11
2.5. ETİLEN DİAMİN TETRA ASETİK ASİT VE GENEL	
ÖZELLİKLERİ.....	14
2.6. TOPRAK KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNTEMLERİ.....	16
2.7. METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIMINDA	
KULLANILAN YÖNTEMLER.....	16
2.7.1. İzolasyon ve İmmobilizasyon Teknolojileri.....	17
2.7.1.1. Bariyerle alıkoyma.....	17
2.7.1.2. Katılaştırma-kararlı hale getirme	
(Solidifikasyon-Stabilizasyon).....	18
2.7.1.3. Vitrifikasyon (Camlaştırma).....	19
2.7.2. Pirometalurjik Teknolojiler.....	20
2.7.3. Hava Enjeksiyonuyla Vadoz Bölgede Kirletici Arıtımı.....	21
2.7.4. Toprak Buhar Ekstraksiyonu.....	21
2.7.5. Biyolojik İndirgeme (Biyodegradasyon).....	21
2.7.6. Hava Enjeksiyonuyla Yer altı Suyunda Kirletici Arıtımı.....	22
2.7.7. Bitkisel Arıtım (Fitoremediasyon).....	22
2.7.8. Toprak Yıkama.....	22

2.7.9. Elektrokimyasal Teknolojiler.....	23
2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	26
2.8.1. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Araştırmalar.....	26
2.8.2. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi ile İlgili Araştırmalar.....	29
3. MATERYAL VE METOT.....	33
3.1. MATERYAL.....	33
3.1.1. Toprağın Yapay Olarak Kirletilmesi İşlemi.....	33
3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar.....	33
3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör.....	33
3.1.2.2. Çalışma elektrodu.....	33
3.1.2.3. Referans elektrot (Kalomel elektrot).....	34
3.1.2.4. Güç Kaynağı Cihazı.....	34
3.1.2.5. Multimetre Cihazı.....	34
3.1.2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi.....	35
3.2. METOT.....	35
3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprakların Başlangıçtaki Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	35
3.2.1.1. Nem (%).....	35
3.2.1.2. Suya doygunluk (%).....	35
3.2.1.3. Özgül ağırlık.....	35
3.2.1.4. Tane boyu analizi (Hidrometre yöntemi).....	35
3.2.1.5. Atterberg limitleri.....	36
3.2.1.6. Tuz.....	36
3.2.1.7. Spesifik yüzey alanı (EGME yöntemi).....	36
3.2.1.8. Toprak pH'sı.....	36
3.2.1.9. Organik madde tayini (Walkley Black Yöntemi).....	36
3.2.1.10. Toplam karbon.....	36
3.2.1.11. Titrimetrik kireç tayini.....	36
3.2.1.12. Katyon değişim kapasitesi (KDK).....	37

3.2.1.13. Toplam Pb tayini.....	37
3.2.1.14. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi.....	37
3.2.2. Toprak Yıkama Deneyleri (Kesikli Desorpsiyon Testi).....	37
3.2.3. Elektroliz Deneyleri.....	38
4. BULGULAR ve TARTIŞMASI.....	40
4.1. TOPRAK ÖRNEKLERİNİN BAZI FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ.....	40
4.2. FARKLI KATI:SIVI ORANI VE YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	44
4.3. YIKAMA SÜRESİNİN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	51
4.4. ARDIŞIK YIKAMANIN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	53
4.5. % KATI-SIVI ORANININ Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	54
4.6. DEİYONİZE SUYUN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	55
4.7. YIKAMA ÇÖZELTİSİ pH' SININ Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ.....	56
4.8. ELEKTROLİZ İLE Pb(II) GİDERİMİ.....	62
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
5.1. SONUÇLAR.....	67
5.2. ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	79

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE	SAYFA
Çizelge 2.1. Kurşuna İlişkin Temel Bilgiler.....	6
Çizelge 2.2. Kurşunun Kullanım Alanları.....	9
Çizelge 2.3. Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri.....	11
Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	41
Çizelge 4.2. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Kimyasal Özellikleri.....	43
Çizelge 4.3. Farklı Katı –Sıvı Oranı ve EDTA Konsantrasyonunun Çözelti, Toprak Pb Konsantrasyonu ve Pb Giderimi Üzerine Etkisi.....	45
Çizelge 4.4. Farklı Katı –Sıvı Oranında Deiyonize Suyun Denge Çözeltisi, Toprak Pb Konsantrasyonu ve Pb Giderimi Üzerine Etkisi.....	56
Çizelge 4.5. Pb'nin Tür ve Denge Reaksiyonları (T= 25 °C, I= 0.00 M).....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Topraktaki Ağır Metal Reaksiyonlarının Sistematik Gösterimi.....	12
Şekil 2.2. Toprak Çözeltisindeki Pb İyonlarının Ortam Koşullarına Bağlı Olarak Meydana Getirebileceği Kimyasal Davranışlar.....	13
Şekil 2.3. EDTA Molekülünün Yapısı.....	14
Şekil 2.4. Bariyerle Alıkoyma.....	18
Şekil 2.5. Vitrifikasyon.....	20
Şekil 2.6. Toprak Ortamındaki Ağır Metallerin Elektrokinetik Yöntemle Giderimi.....	25
Şekil 3.1. Araştırmada Kullanılan Sabit Yataklı Cam Reaktör.....	34
Şekil 4.1. 1:10 Katı-Sıvı Oranında Farklı Dozda Na ₂ EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın Pb(II) Giderimine Etkisi.....	48
Şekil 4.2. Farklı Na ₂ EDTA Konsantrasyonunda Katı-Sıvı Oranının Pb(II) Giderimine Etkisi.....	50
Şekil 4.3. Farklı Na ₂ EDTA Konsantrasyonlarında ve 1:10 Katı-Sıvı Oranında Zamanın Pb Giderimine Etkisi.....	52
Şekil 4.4. 0.05 M Na ₂ EDTA ile Ardışık Üç Yıkamanın Pb(II) Giderimine Etkisi.....	54
Şekil 4.5. % Katı-Sıvı Oranının Pb(II) Giderimine Etkisi.....	55
Şekil 4.6. 1:10 Katı-Sıvı Oranında Yıkama Çözeltisi pH'sının ve Konsantrasyonunun Pb(II) Giderimine Etkisi.....	57
Şekil 4.7. Toprak 2 için 0.05 M Na ₂ EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Pb Türlerinin Dağılımı.....	60
Şekil 4.8. Toprak 3 için 0.05 M Na ₂ EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Pb Türlerinin Dağılımı.....	61

Şekil 4.9. Sabit Yataklı Bir Reaktörde Toprak Çözeltisine Uygulanan Potansiyelin Pb(II) Giderimine Etkisi.....	64
Şekil 4.10. Uygulanan -2,0 V'luk Potansiyelde Çözelti Denge Konsantrasyonuna Zamanın Etkisi.....	65

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
μ	Mikro
g	Gram
Pb(II)	Kurşun İyonu
k	Denge Oluşum Sabiti
mg	Miligram
kg	Kilogram
mL	Mililitre
L	Litre
m ³	Metreküp
m	Metre
s	Saniye
cm	Santimetre
°C	Santigrat
E°	Standart İndirgenme Potansiyeli
M	Molarite
V	Volt
h	Saat
T1	Toprak 1
T2	Toprak 2
T3	Toprak 3
EC	Elektriksel İletkenlik
TDS	Toplam Çözünmüş Tuz
μ S	Mikro Simens
Ce	Çözelti Denge Konsantrasyonu
q	Adsorplanan Miktar
Eh	Redoks Potansiyeli

Kısaltmalar	Açıklama
DTPA	Dietilen Triamin Penta Asetik Asit
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit
NTA	Sodyum nitrilo triasetat
HCL	Hidroklorik Asit
Me	Metal Katyonu
D.C.	Doğru Akım
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrofometresi
EGME	Etilen glikol mono etil eter
KDK	Katyon Değişim Kapasitesi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
SiCL	Siltli Killi Tın
SiL	Siltli Tın
S/S	Solidifikasyon/Stabilizasyon

1. GİRİŞ

Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin hızlanması ile birlikte, toprak kirliliği de bir çevre sorunu olarak ortaya çıkmaya başlamıştır. Toprak kirliliği, toprağın fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklerinde meydana gelen ve arzu edilmeyen değişimlerdir. Toprak, su ve hava ile birlikte doğadaki yaşam süreçlerinin en önemli temel taşlarından biridir [1]. Doğal ve insan aktivitelerine bağlı olarak topraklara karışan kirleticiler arasında ağır metaller önemli yer tutmaktadır [2].

Toprak, jeosfer ve biyosferin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle toprakta meydana gelen ağır metal kirliliği verim ve ürün kalitesi bakımından, atmosfer ve sucul çevre kalitesi ve besin zinciri yoluyla insan sağlığı üzerinde çok önemli etkiler yaratmaktadır [3].

Ağır metaller kayaçların ve dolayısıyla toprakların doğal bileşenleridir ve topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler [4]. Organizmaların, yaşamlarını sürdürebilmeleri için karbonhidratlar, yağlar, aminoasitler ve vitaminlerin yanı sıra çok küçük miktarlarda da olsa Na, K, Mg, Mn, Cu, Co, Zn, Ca, Se, Fe ve Mo gibi bazı elementlere gereksinimleri vardır. Birçoğu metalik özellik gösteren ve atom ağırlıkları 5 g/cm^3 ' den daha fazla olan metaller "ağır metal" (Ag, As, Cd, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn gibi) olarak tanımlanmaktadır. Ağır metal iyonlarının insan ve diğer canlı organizmalar tarafından yüksek miktarlarda alınması durumunda kronik ve akut etkiler görülebilmektedir [5].

İnsan aktivitesi, endüstriyel gelişmeye paralel olarak çevredeki ağır metal iyonu sirkülasyonunun düzeyini sürekli olarak arttırmaktadır [6-10]. Arıtma çamurlarının uygulanması, pestisit ve aşırı gübre kullanımı gibi tarımsal etkinlikler, metal endüstrisi ve madencilik aktivitelerinin artması, araba egzozları, atık su deşarjları ve belediye atıklarının yanmasından kaynaklanan emisyonlar nedeniyle topraklar ve yer altı suları ağır metallerle kirlenmektedir [11].

Ağır metalller, yıkıma uğramamaları ve ekosistem için toksik olmaları nedeniyle ekosistemden uzaklaştırılmadıklarında, uzun zaman çevre kirliliği yaratmaya devam etmektedir [12]. Ağır metal iyonları, en zararlı toprak kirleticileri arasında yer almaktadır. Topraklarda en sık rastlanan metal kirleticiler Pb, Hg, As, Cr, Cd, ve Cu' dur. Bu ağır metal iyonlarından Pb, önemli bir toprak kirleticisidir ve insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme en çok zarar veren ilk metal olma özelliği taşımaktadır [13].

Kurşun, yoğun endüstriyel kullanım nedeniyle çevrede yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Yüksek toksisitesi yüzünden düşük konsantrasyonlarda bile biyolojik zincire dahil olmasıyla tehlike oluşturmaktadır. Bununla beraber antropojenik yolla ekosisteme Pb iyon girişinin, doğal yolla Pb iyon girişinden yaklaşık 100 kat daha fazla olduğu bilinmektedir [14]. Topraklarda Pb kirlenmesi, kurşun içeren yakıtları kullanan araçların egzoz gazlarından, katı ve sıvı fosil yakıtların yakılmasından, madenlerin işletilmesi ve arıtılması sırasında çıkan baca gazlarından, endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık çamurlardan ve kurşun arsenat içeren pestisitlerden ileri gelmektedir [15].

Kurşun, özellikle tetraetil kurşun halinde oktan artırıcı olarak benzine katılmakta ve motordaki yanma sonucu çeşitli bileşikler halinde egzoz gazlarıyla çevreye atılmaktadır. Özellikle trafiğin yoğun olduğu yollara yakın topraklarda Pb kirliliğinin yoldan yaklaşık 100 m uzaklıkta 700 µg/g değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir [16]. Bu nedenle benzine Pb katılması son zamanlarda bazı ülkelerde azaltılmakta veya tamamen kaldırılmaktadır. Kurşun, doğal olarak tüm topraklarda 1-200 µg/g arasında bulunmaktadır. Kurşun, nehir, yağmur ve kar sularıyla yeryüzü sularına (deniz, göl, gölet, baraj vs.) ya da topraktan sızmak suretiyle yer altı sularına karışabilmektedir. Ayrıca bitkiler tarafından alınmak suretiyle gıdalarda da birikebilmektedir [16,17].

Kurşun, yer kabuğundaki konsantrasyonu az olmasına rağmen (16 µg/g) eski zamanlardan beri en çok kullanılan elementlerden biridir. Başlıca filizi galen (PbS) olan kurşun gri renkli yumuşak bir metaldir. Mısırlılar ve Babilliler zamanından beri

kullanılan Pb günümüz endüstrisinde de lehim yapımında, kablo kaplanmasında, matbaa harflerinin dökümünde, metalik levha ve yağlı boya yapımında en çok kullanılan elementlerden biridir [15]. Ayrıca porselen ve seramik sanayinde sır yapımında da kurşun kullanılmaktadır. Kurşun, hemoglobinin çok önemli bir kısmı olan hemin sentezlenmesini önler ve kansızlığa sebep olur. İnsanlar ve hayvanlar tarafından alınan Pb(II), karaciğer, böbrek, özellikle de kemik ve dişlerde birikmekte ve kalsiyumun yerine geçebilmektedir [15].

Son yıllarda ağır metallerin özellikle de Pb'nin yol açtığı toprak kirliliği tüm dünyanın ortak problemi haline gelmiştir [3, 13]. Bu yüzden topraktan Pb'nin giderilmesi için büyük çaba harcanmaktadır.

Toprak yıkama teknolojisi, kirlenmiş toprakların arıtılması için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem hem kalıcıdır hem de ağır metallerle kirlenmiş bölgenin toksisitesini ve kirliliğin hacmini önemli miktarda azaltmaktadır. Kirlilik çoğunlukla ince taneli topraklar üzerinde tutulmaktadır. Araştırmacılar toprağa bağlı kirleticileri, desorpsiyon ve çözünme ile sıvı faza transfer eden toprak yıkama teknolojisini geliştirmek için çabalamaktadırlar. Bu amaçla su, alkol, sitrik asit, dietilentriaminpentaasetik asit (DTPA), etilendiamintetraasetik asit (EDTA), sodyumnitriilotriasetat (NTA), hidroklorik asit (HCl) gibi pek çok kimyasal yıkama çözeltileri kullanılmıştır. Bu kimyasal maddelerden hazırlanan yıkama çözeltileri metallerin topraktan desorpsiyonu için kullanılmaktadır. Metal ve yıkama çözeltilisinin (ligand) davranışı aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi ifade edilebilir.



Burada Me; bir metal katyonu, L; bir ligand anyonu ve k; denge oluşum sabitini göstermektedir [18].

Ağır metallerle kuvvetli şelat oluşturma yeteneği ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle yıkama çözeltisi olarak literatürde en yaygın kullanılan şelatlayıcı madde EDTA'dır

[19]. Diğer asidik çözeltilerle toprak yıkanması sonucu, toprak matriksinin bozunması ve asitin bir kısmının toprakta kütle kaybına yol açması nedeniyle toprak yıkama çözeltisi olarak EDTA tercih edilmektedir. EDTA, toprağın fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerini bozmadığı ve ortamın asitleşmesine neden olmadığından üzerinde en fazla çalışılan şelatır [19].

Taban suyunun pompalanarak arıtımı, biyoremediasyon ve toprak yıkamanın da dahil olduğu toprak arıtım sistemlerinde, ince taneli topraklardan kirlenici giderimi etkin değildir. Bu teknolojiler, özellikle yüksek oranda kil minerallerine sahip olan toprakların geçirgenliklerinin düşük olması ve adsorpsiyon yeteneklerinin yüksek olması nedeniyle arıtımda pek etkili olamamaktadırlar. Bu durumlarda elektrokimyasal teknikler önerilmektedir. Son yıllarda, arazi ve laboratuvar ölçeğinde yapılan bir çok çalışma, ağır metallerle kirlenmiş zeminlerin arıtımında “elektrokimyasal arıtım”ın verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir [20]. Elektrokimyasal proses, düşük geçirgenliğe sahip topraklarda, yüksek uzaklaştırma etkinliği ve zaman kazanımına sahip olduğundan kirlenmiş toprakların remediasyonu için ümit vericidir.

Elektrokimyasal ekstraksiyon tekniğinde, metal iyonları içeren çözeltiler üretilmektedir. Arıtımları için çöktürme, elektrolitik çöktürme ya da iyon değişimi gibi yöntemler kullanılmaktadır [21]. Elektrokimyasal arıtma teknikleri elektrokimyasal ya da elektrodialitik (elektrodialize dayalı) olabilir. Geçirgenliği düşük toprakların *in situ* temizlenmesinde elektrokimyasal arıtım tekniği başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [8,22]. *In situ* (yerinde) ya da *ex situ* (izole edilerek taşındığı yerde) yapılan elektrokinetik arıtım teknolojisi ile maksimum giderim sağlanmakta ancak giderim uzun zaman almaktadır [21,23,24].

Bu araştırmanın amacı üç farklı dozda uygulanan ZnEDTA, FeEDTA ve Na₂EDTA'nın topraktan Pb'nin giderim etkinliğini test etmek ve maksimum yıkama verimi elde edilen doz ve çözeltide Pb(II) iyonlarını elektroliz ile çöktürmektir. Bu amaçla biri doğal olarak Pb ile kirlenmiş diğer ikisi yapay olarak kirlenmiş toplam üç farklı toprak örneği kullanılmıştır. Geleneksel olarak kullanılan Na₂EDTA

çözeltilisine alternatif olarak FeEDTA ve ZnEDTA yıkama çözeltilerinin de Pb(II) iyonu giderim etkinliği test edilmiştir. FeEDTA ve ZnEDTA çözeltileri Fe ve Zn'nin canlılar için mutlak gerekli bir besin elementi olması, ve Türkiye'de toprakların her iki elementce de noksan olması, Zn ve Fe'nin toprakta toksik olduklarına dair bir verinin olmaması dikkate alınarak denemeye alınmıştır [25, 26] .

Yapılan bu uygulamayı iki aşamada gerçekleştirmek amacıyla Pb ile kirlenmiş topraklardan EDTA ile Pb iyonlarının yıkanması ve yıkama çözeltilerine elektroliz uygulamak suretiyle Pb(II) iyonlarının elektrokimyasal olarak çöktürülmesi hedeflenmiştir. İlk aşamada hedef, topraklar için sınır değer kabul edilen 300 mg/kg'ın konsantrasyonuna ulaşmak iken ikinci aşamada ise çözeltiliye alınan Pb(II) miktarını deşarj standartlarında verilen 0,05 mg/L Pb konsantrasyonuna ulaştırmaktadır. Literatürde yaklaşık 250-500 saatte gerçekleştirilen ve doğrudan toprakta yapılan elektrokimyasal Pb giderim verimini yaklaşık 4-5 saat gibi bir zamanda gerçekleştirmek hedeflenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KURŞUN VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Kurşun ve bileşikleri 8000 yılı aşkın bir süredir boru, oluk, tabak, para ve boya, dekoratif nesnelerin süslenmesi, kaselerin parlatılması ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılmış; çeşitli gıda maddelerine, onları daha tatlı hale getirmek için katılmıştır. Bugün ise, organizmada hiçbir biyokimyasal ve fizyolojik görevi olmayan toksik bir metal olması nedeniyle, kurşuna giderek artan bir kuşkuyla yaklaşılmaktadır [27].

Kurşun, periyodik cetvelin 4A grubunda yer alır. Doğada daha çok, galen adlı kurşun sülfür formunda veya demir, bakır, çinko, antimon ve gümüş metalleriyle birleşik olarak bulunmaktadır [27].

Çizelge 2.1. Kurşuna İlişkin Temel Bilgiler

İsim	Kurşun
Sembol	Pb
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207,2 atomik kütle birimi
Erime Noktası	327,5 °C (600,65 °K, 621,5 °F)
Kaynama Noktası	1740,0 °C (2013,15 °K, 3164,0°F)
Proton ve Elektron Sayısı	82
Nötron Sayısı	125
Sınıflandırma	Ağır metal
Yoğunluk	11,34 g/cm ³
Renk	Mavimsi

Doğada yaygın olarak bulunan ve endüstride fazlaca tüketilen kurşun, insan ve hayvanlarda zehirlenme kaynağı oluşturan metallerin başında gelmektedir. Genellikle kolay çözünen kurşun bileşiklerinin toksisitesi daha yüksektir. Buna göre kurşun nitrat, kurşun klörür, kurşun asetat, kurşun oksit, kurşun sülfür ve kurşun fosfat bileşiklerinin toksik etkileri çoktan aza doğru sıralanabilir. Bir defada verilince akut kurşun zehirlenmesi doğuran dozlar, küçük dozlara bölünerek verildiğinde de aynı canlı türünde kronik zehirlenmeye neden olabilmektedir [28].

2.2. KURŞUN KAYNAKLARI VE TAŞINMASI

Yerkabuğunun ortalama Pb içeriği 15 mg/kg dolayındadır, ancak bazı yerlerde bu 70 mg/kg'ı bulabilmektedir. Yüksek kurşun içeriğine özellikle, Pb bakımından zengin ana materyallerden oluşmuş ve özellikle de antropojen olarak kontaminasyona uğramış topraklarda rastlanmaktadır. Yer kabuğunun Pb konsantrasyonunun artmasında kurşun işletilen endüstriyel kuruluşların ve motorlu araç trafiğinin etkisi çok büyüktür. Dünyadaki yaklaşık yıllık Pb tüketimi $5,3 \times 10^6$ ton olarak tahmin edilmektedir ve bunun % 25-40'ı Pb ile ilgili atıkların resirkülasyonundan kaynaklanmaktadır [29].

Kurşun özellikle hava hareketi ile toprağa ulaşmaktadır. Kurşun içeren toz partikülleri ve aerosoller 1 μm 'den daha küçük olmaları nedeniyle; rüzgarla oldukça uzak mesafelere taşınmaktadır. Böylece endüstriden uzak bölgelerde dahi yüksek konsantrasyonlarda Pb birikimi meydana gelmektedir [29].

Atmosferdeki kurşunun temel konsantrasyonu 5×10^{-5} $\mu\text{g}/\text{m}^3$ olarak tahmin edilmekte ve yaklaşık % 80-90'ı yakıtlara katkı maddesi olarak ilave edilen alkil kurşunun yanması sonucunda meydana gelmektedir. Ayrıca kurşun cevherinin çıkarılması amacı ile yapılan çalışmalar, endüstriyel faaliyetler, kurşun içeren eşya ve maddelerin insineratörlerde yakılması gibi işlemler de atmosferik kurşun emisyonunu artırmaktadır [30].

Kentsel alanlara yakın veya kentsel alanlardaki kurşun konsantrasyonu yaklaşık $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ tür. Kırsal alanlarda ise bu konsantrasyon $0,1-0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ değerleri arasında değişim göstermektedir.

Motorlu araçlarda kurşunlu benzin kullanılmasından dolayı trafik yoğunluğunun fazla olduğu kentsel topraklardaki kurşun konsantrasyonu, kırsal alandaki toprakların kurşun konsantrasyonundan daha fazladır [31, 32].

Elliot ve Brown yol kenarına yakın yerlerdeki kurşun konsantrasyonunun yoldan uzak yerlerdeki kurşun konsantrasyonundan % 21 daha fazla olabileceğini belirtmişlerdir. Austin eski maden ocaklarının etrafındaki kurşun miktarının $30\ 000 \text{ mg}/\text{kg}$ 'dan daha yüksek olabileceğini rapor etmiştir [12].

Işık ve ark.'nın Eskişehir'de trafiğin yoğun olduğu ve trafikten uzak parklarda toprak ve bitki örneklerinde yaptıkları çalışmada, trafiğin yoğun olduğu yol kenarlarındaki toprak ve bitki örneklerinde kurşun düzeyi kontrol bölgelerine göre yüksek bulunmuştur [33].

Topraktaki kurşun kirliliği kaynaklarını; maden ocakları ve eritme aktiviteleri, kurşun bazlı boyaların kullanımı ve akü imalatı oluşturmaktadır. Yeraltı haberleşme kablolarının kurşunla izolasyonu diğer önemli tüketim alanı olarak göze çarpar. Korozyonu önleyen kurşun oksit boyalar çelik yapılarda kullanılmaktadır. Kurşun radyasyonu en az geçiren metal olması nedeniyle bu ışıklardan korunmada, renkli televizyon tüplerinin yapımında ve mühimmat imalinde de önemli miktarlarda kullanılmaktadır [34].

Kurşun ve kurşun bileşiklerinin toprak ve sedimentlerde düşük çözünürlük göstermesi ve mikrobiyal aktivitelerle parçalanması zor olduğundan, kurşun ve kurşunlu bileşikler diğer kirleticilere oranla doğada daha uzun süre kalabilmektedirler [35].

Çizelge 2.2’de kurşunun kullanım alanları ve bu kullanım alanlarının oluşturduğu tüketim oranı yüzde olarak verilmiştir [34].

Çizelge 2.2. Kurşunun Kullanım Alanları

Kullanım Alanı	Tüketim Oranı, %
Akü imali	60
Kimyasal maddeler ve pigmentler	13
Hadde ve diğer ürünler	8
Kablo izolasyonu	5,5
Alaşımlar	4
Diğer	4
Benzin katkısı	3
Mühimmat	2,5
Toplam	100

2.3. KURŞUN TOKSİSİTESİ

Kurşun toksisitesi tümüyle moleküler ve hücresele düzeyde meydana gelmektedir. Kurşun iyonu değişik enzim sistemleri üzerinde etkili olmaktadır. Kurşun, proteinin sülfidril (-SH) grubuna bağlanarak veya diğer metal iyonları ile yer değiştirerek bazı enzimlerin aktivitesini azaltmaktadır. Özellikle ferrokelatase enziminin normal fonksiyonunu bozmakta ve hemoglobin sentezinde görev alan aminolavulinasit-dehidraz, porfirinsentez enzimlerini engellemekte ve bunun sonucunda anemi meydana getirmektedir [28,29].

Kurşun zehirlenmesinin ilk belirtisi olan aneminin nedeni, eritrosit yaşam süresinin normale göre kısalması ve hem (demir) sentezindeki bozukluklardır. Kurşunun en belirgin etkisi kendini hematopoezis ve hem biosentezinde göstermektedir [28].

Kurşun kontaminasyonunda gösterge olarak kandaki kurşun içeriği ölçülmektedir. Kandaki kurşun konsantrasyonunun 0,2 µg/mL limitini aşması durumunda olumsuz sağlık etkileri gözlenir. Kan kurşun konsantrasyonunun; 0,2 µg/mL limitini aşması ile kan sentezinin inhibasyonu, 0,3-0,8 µg/ml sınırının aşılması durumunda duyu ve motor sinir iletişim hızında azalma, 1,2 µg/mL limitinin aşılmasından sonra ise yetişkinlerde geri dönüşü mümkün olmayan beyin hasarları meydana geldiği belirlenmiştir [28].

Kurşunun farklı enzim sistemleri ile etkileşim göstermesi nedeniyle bir çok organ veya sistem, kurşun birikimi için odak noktalarını oluştururlar. Çeşitli yollarla alınan kurşun, kanda yeterli bir düzeye ulaştıktan sonra çeşitli organ ve dokularda birikmeye başlar. İnsanlar ve hayvanlar tarafından alınan kurşun; ciğer, böbrek özellikle de kemik ve dişlerde birikmektedir ve kalsiyumun yerine apatitin yapısına girmektedir. Kurşunun yarılanma ömrü; kanda 20-40, kemiklerde 10 yıldır. Yarı ömrünün fazla olması nedeniyle endüstrinin yoğun olduğu yerlerde yaşayan insanlarda yaş ilerlemesine bağlı olarak vücuttaki kurşun miktarı da artmaktadır [29].

Toprağın Pb içeriğinin yüksek olması durumunda bitkide çeşitli klorozlar kök ve kök üstü organlarda büyüme zararları ortaya çıkar. Ayrıca mikrobiyal aktivite olumsuz olarak etkilenir. Ancak diğer ağır metallere oranla Pb daha az toksisite göstermektedir.

Kontamine olmamış topraklarda bitkilerin Pb içeriği genellikle < 10 mg/kg kuru maddedir. Besin çözültisi ve toprak ile yapılan saksı denemelerinde, ortamdaki Pb artışına bağlı olarak bitkinin Pb içeriğinin de kg kuru maddede birkaç yüz mg kadar arttığı bulunmuştur. Kurşun önce bitkinin kök yüzeyinde ya da içinde birikmekte yüksek Pb uygulamasında ise üst organlara doğru taşınmaktadır. Kurşun işleyen kuruluşların yakınlarında, karayolları yakınında ve yoğun yerleşim yerlerine yakın bölgelerde bitkilerin Pb içeriği normal değerlerden birkaç kat daha fazladır [29].

Kurşunun biyolojik fonksiyonu tam olarak bilinmediğinden toprak ve bitkideki konsantrasyonunun artması istenmemektedir [36]. Bu nedenle toprak ve bitkide bulunması gereken Pb(II) miktarına bir sınır getirilmiştir.

Ülkemizde 2 Aralık 2001’de yürürlüğe giren Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre tarım topraklarındaki ağır metal sınır değerleri Çizelge 2.3’te bildirilmiştir.

Çizelge 2.3. Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri

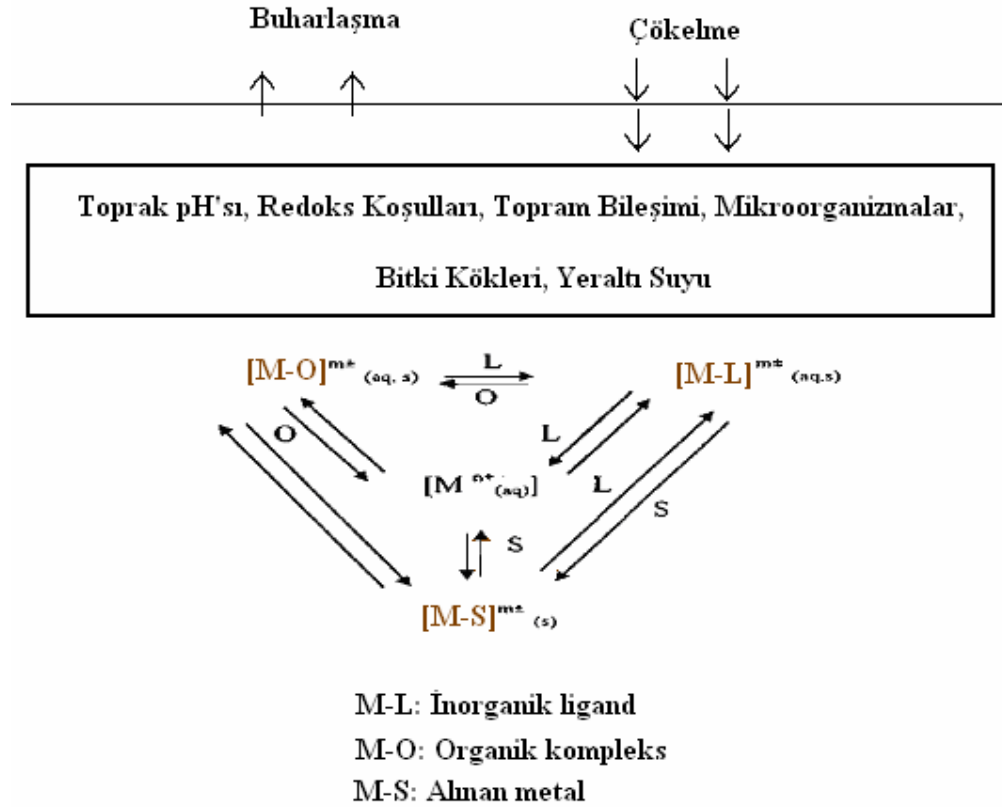
Ağır Metal (Toplam)	PH 5- 6 mg/kg Fırın Kuru Toprak	pH>6 mg/kg Fırın Kuru Toprak
Kurşun	50 **	300 **
Kadmiyum	1 **	3 **
Krom	100 **	100 **
Bakır*	50 **	140 **
Nikel*	30 **	75 **
Çinko *	150 **	300 **
Civa	1 **	1,5 **

* pH değeri 7’den büyük ise Bakanlık sınır değerleri % 50’ye kadar artırabilir.

**Yem bitkileri yetiştirilen alanlarda çevre ve insan sağlığına zararlı olmadığı bilimsel çalışmalarla kanıtlandığı durumlarda, bu sınır değerlerin aşılmasına izin verilebilir.

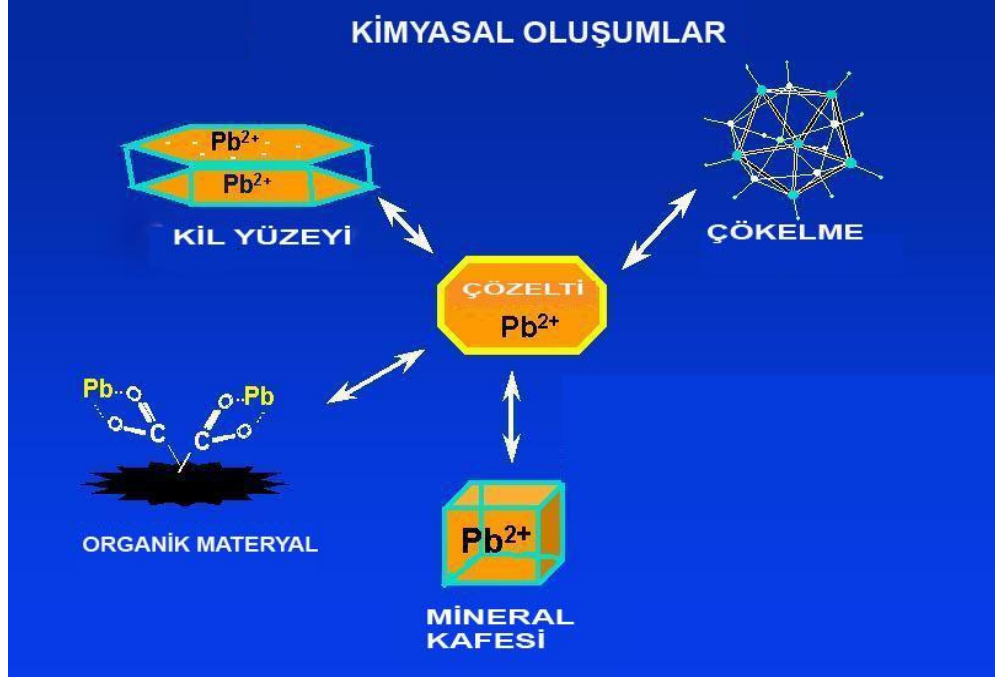
2.4. KURŞUNUN BAĞLANMA FORMLARI VE ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Evans [37] metallerin toprakta tutunma mekanizmalarını i) metal iyonlarının killer, organik maddeler gibi toprak bileşenlerinin yüzeyine adsorbe olması ii) oksit, karbonat, sülfid, fosfat gibi farklı metal bileşiklerinin çökmesi şeklinde iki temel kategoride sınıflandırmıştır. Topraktaki ağır metallerin reaksiyonlarının genel gösterimi Şekil 2.1’de verilmiştir [38].



Şekil 2.1. Topraktaki Ağır Metal Reaksiyonlarının Sistematiik Gösterimi [38].

Topraktaki Pb iyonu çoğunlukla toprak fazına bağlı bir halde bulunduğundan çözünmemektedir. Bu nedenle topraktaki Pb' nin türleri (spesiasyonu) ve kimyası ile ilgili pek fazla bilgi bulunmamaktadır. Pb' nin farklı toprak bileşenlerinde geçirdiği reaksiyonlar çözünürlüğünü, hareketliliğini ve bitkilere ulaşmasını etkilemektedir. Topraktaki Pb' nin kimyası i) Mineral ara yüzeyinde adsorpsiyon reaksiyonlarına, ii) Çözünmüş bileşiklerin ayrılarak çökmesine, iii) Nispeten durağan olan kompleks iyonların ve şelatların özelliklerine bağlıdır [39]. Topraktaki Pb' nin çözünürlüğü ve davranışı ortamın pH' sı, toplam Pb içeriği, topraktaki organik maddelerin varlığı ve redoks koşulları gibi özelliklerden de etkilenmektedir. Şekil 2.2'de toprak çözeltilisindeki Pb iyonlarının ortam koşullarına bağlı olarak meydana getirebileceği kimyasal davranışlar görülmektedir.



Şekil 2.2. Toprak Çözeltisindeki Pb İyonlarının Ortam Koşullarına Bağlı Olarak Meydana Getirebileceği Kimyasal Davranışlar

Kurşun spesifik adsorbsiyon özelliği nedeniyle toprağa, diğer tüm metallere göre daha kuvvetli bağlanmaktadır. Özellikle demir oksit, mangan oksit ve alüminyum oksitler Pb için pH artışı ile birlikte artan bağlanma kapasitesi göstermektedir [35].

Kurşun, Cd, Zn ve Ni'in aksine topraklarda son derece immobil bir elementtir ve pH >5'te genel olarak çok az çözünürlük göstermektedir. Ancak pH 4-4,5'ta Pb'nin çözünürlüğü ve buna bağlı olarak da bitkiye yararlılığı artmaktadır. Bu pH aralığında aynı zamanda humin maddelerinin de bağlanma kapasitesi artmaktadır [35].

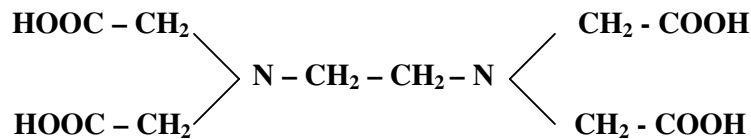
Organik madde içeriği fazla olan topraklarda, organik madde içeriği az olan topraklara oranla daha düşük Pb çözünürlüğü görülmektedir. Topraklardaki organik madde, mineral komponentlere nazaran, asidik ortamda Pb çözünürlüğünü önemli ölçüde azaltmaktadır. Pb'nin toplam miktarındaki artış ise Pb çözünürlüğünü artırmaktadır [35].

Kurşunun organik maddelerle hareketsiz forma dönüşmesi özellikle yüksek stabiliteye sahip çözünmez metal-organik komplekslerinin meydana gelmesiyle olmaktadır. Diğer taraftan çözünebilir organik kompleks oluşturucular Pb'nin hareketli forma geçmesini (mobilizasyon) etkilemektedir. Özellikle pH>6'da Pb çözünürlüğü çözünebilir şelat oluşturucular tarafından belirlenmektedir. İndirgen koşullar altında önemli ölçüde Pb mobilizasyonunu etkileyebilen oldukça fazla organik kompleks oluşturucular meydana gelmektedir [35].

2.5. ETİLEN DİAMİN TETRA ASETİK ASİT VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Toprak matriksinin yapısını bozmadan, toprakta kirlilik yaratan ağır metal iyonlarının şeklini değiştirip metal iyonlarını hareketli kılmak ve topraktan almak zordur. Farklı ağır metal iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama çözeltisi olarak EDTA, üzerinde daha çok çalışılan şelatlayıcı madde özelliğini kazanmıştır [40,41].

Bir iyon, düzenli olarak bir veya daha fazla elektron türüne bağlanır, iyonun bağlandığı gruba ligand adı verilir. Çoklu ligandlar iki veya daha fazla elektron çiftiyle merkez atoma bağlanır. Metal atomun birleşmesiyle ya da çoklu ligand şeklinde oluşan kompleksler şelat olarak adlandırılır. Oluşan bu şelatın stabilitesi yüksektir. R-N (CH₂-COOH)₂ genel formülü ile gösterilip amino polikarboksilli asitler ismi ile bilinen kompleks yapıcı bileşiklerden EDTA, en çok tanınan önemli şelat yapıcı maddelerdendir. EDTA molekülünün yapısı Şekil 2.3'te gösterildiği gibidir [42].

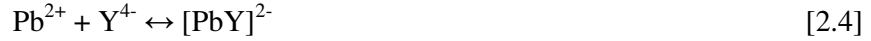


Şekil 2.3. EDTA Molekülünün Yapısı

EDTA literatürde H_4Y ile gösterilmektedir. Aşağıdaki sıralı reaksiyonlarla iyonlaşarak çözeltiliye proton veren ve bu suretle çözeltinin pH'sını düşüren EDTA özellikle toprak alkali metaller ile çok güçlü kompleks meydana getirmektedir.



Tamamen deprotone olmuş EDTA (Y^{4-}) şeklinde gösterilir. Deprotone olmuş EDTA (Y^{4-}) Pb^{2+} ile reaksiyonu ve Pb-EDTA denge oluşum sabiti aşağıdaki gösterilmiştir [42].



$$K_{olş} = [PbY^{2-}]/[Pb^{2+}][Y^{4-}] \quad [2.5]$$

$$K_{olş} = 1,1 * 10^{18} \text{ dir.} \quad [2.6]$$

EDTA proton verdiğiinde, karboksil gruba bağlı olan 2 azot ve 4 oksijen atomunu kullanarak Pb(II) ile oldukça stabil anyonik kompleks oluşturmaktadır. EDTA, metallerle yükleri ne olursa olsun 1:1 yapıda kompleks oluşturur. Ancak oluşan metal komplekslerinin kararlılık sabitleri farklıdır. Aşağıda EDTA'nın bazı metal kationlarıyla oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitleri verilmiştir. Bu kationlar içinde Mg, EDTA ile en az kararlı kompleksi oluşturur [42].

$$Na-EDTA : K_{olş} = 45,7 \quad [2.7]$$

$$Mg-EDTA : K_{olş} = 4,9 * 10^8 \quad [2.8]$$

$$Fe-EDTA : K_{olş} = 1,3 * 10^{25} \quad [2.9]$$

$$Cu-EDTA : K_{olş} = 5,0 * 10^{10} \quad [2.10]$$

$$Pb-EDTA : K_{olş} = 1,1 * 10^{18} \quad [2.11]$$

$$Zn-EDTA : K_{olş} = 3,2 * 10^6 \quad [2.12]$$

$$Cd-EDTA : K_{olş} = 2,9 * 10^{16} \quad [2.13]$$

2.6. TOPRAK KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNTEMLERİ

Ağır metal iyonları ile kirlenmiş zeminlerin iyileştirilmesine yönelik ilk çalışmalar, kirlenmiş bölgenin yerinden alınarak herhangi bir depolama sahasına veya daha az kirlenme riski bulunan bölgelere taşınmasıyla başlamıştır. Ancak bu yaklaşımın kirlenme risklerini ortadan kaldıramaması ve taşındıkları bölgelerde de benzer kirlenme sorunlarına neden olması, sorunun çözümü için yeni yaklaşımların geliştirilmesini zorunlu kılmıştır.

Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur [3,41].

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

Toprağın arıtılması için fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içeren pek çok metot mevcuttur. Uygun toprak arıtım metodunun seçimi; i) Bölge karakteristikleri, ii) Giderilecek kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, iii) Kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi faktörlere bağlıdır [9].

Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanan (*in-situ*) teknolojiler üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır [3, 43].

2.7. METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Kurşun, arsenik, bakır, demir ve mangan gibi metallerin halk sağlığı açısından önemli çevresel tehlikeler yarattığı bilinmektedir. Yoğun endüstriyel aktiviteler sonucunda ağır metallerin toprakta yüksek konsantrasyonlarda birikmesi

ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bu maddeler toprakta doğal süreçler tarafından parçalanamamakta ve formu değişmiş olsa bile ekosistemde sürekli olarak kalmaktadır. Bu yüzden topraktan kirleticileri uzaklaştırmak için büyük çaba harcanmaktadır. Kirilenmiş toprakların temizlenmesi amacıyla kimyasal arıtım, toprak yıkama, elektrokinetik arıtım, biyoremediasyon ve fitoremediasyon gibi bazı iyileştirme teknikleri geliştirilmiştir [44]. Bu bölümde hem arazi ölçeğinde uygulanan hem de geliştirme çalışmaları devam eden teknolojiler özetlenmiştir.

2.7.1. İzolasyon ve İmmobilizasyon Teknolojileri

İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi, atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin $1 \cdot 10^{-7}$ m/s' nin altına indirilmesi ve atığın dayanımının artırılması için uygulanmaktadır.

2.7.1.1. Bariyerle Alıkoyma

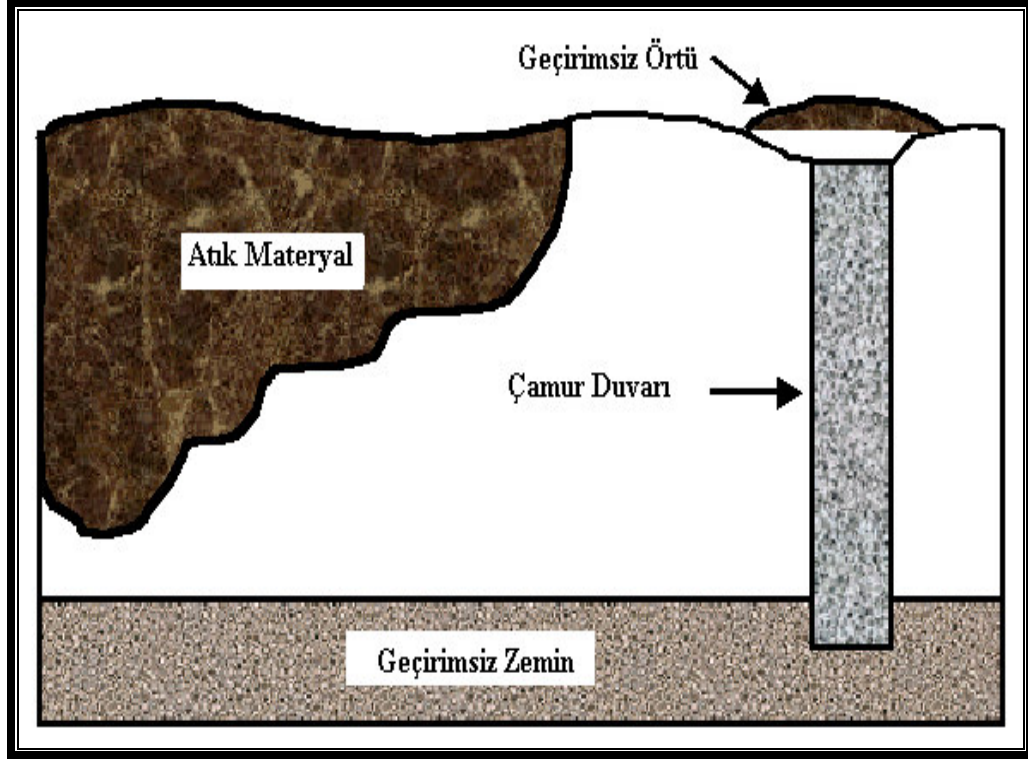
İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri kapsamında bulunan bariyerle alıkoyma teknolojisi, kirleticilerin hareketini sınırlamak ve içme suyu amacıyla kullanılan kaynaklara ulaşmasını önlemek veya yer altı suyu kaynaklarının kirilenmiş bölgelere akışını engellemek amacıyla kullanılmaktadır.

Yöntemde bariyerler, dikey olarak yeterli derinlikte hendeklerin kazılması ve bu hendeğe sulu bentonit çamuru veya çimento karışımlarının doldurulması ile oluşturulmaktadır. Bu çamur hem hendeğin yıkılmasını engellemekte, hem de yer altı suyu akımının azaltılmasını sağlamaktadır.

Şekil 2.4'te topraktaki kirleticinin bariyerle alıkonması gösterilmiştir. Bu bariyerlerin dizaynında, kirletici taşınım proseslerini engellemek üzere düşük hidrolik iletkenliğin sağlanması esastır [45].

Ancak, kimi özel kirletici maddelerin bariyer bileşimini bozabilme olasılığı, teknolojinin kullanım alanını veya kullanım süresini kısıtlamaktadır. Bu nedenle bu teknolojinin daha çok küçük kirlenmelerin bulunduğu bölgelerde veya kirlenme

büyükse yakın zamanda arıtılması düşünülen bölgelerde kullanılması tavsiye edilmektedir.



Şekil 2.4. Bariyerle Alıkoyma [45]

2.7.1.2. Katılaştırma-kararlı hale getirme (Solidifikasyon-Stabilizasyon)

Solidifikasyon/stabilizasyon (S/S) teknolojileri ise fiziksel bariyerler gibi kirlenmiş arazinin değil, kirleticinin tutulmasını sağlarlar. Bu teknoloji daha çok toprağın içindeki organiklerin mobilitesi ve metallerin sızdırmalarını azaltmak için kullanılmaktadır.

S/S uygulamaları, kazılan toprağın organik veya inorganik bağlayıcı maddelerle belirli oranlarda karıştırılması (*ex situ*) veya kirlenmiş arazide açılan kuyulara suda çözülmüş haldeki bağlayıcının basınçlı olarak pompalanması şeklinde olmaktadır [46].

Kimyasal madde ilavesine dayanan S/S teknolojileri kirleticilerin toprağa eklenen bağlayıcı bir katı matris içinde enkapsüle olmasını ve kirleticinin mobilitesini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir [47].

Katılaştırma kısmında sıvıları absorblama ve kuvveti arttırmak için uçucu kül, portland çimento, fırınlanmış kireç tozu ve fırınlanmış çimento tozu gibi bağlayıcılar eklenmektedir. Stabilleştirme kısmında ise; kirleticiyi dönüştürmek, çözülmeyi ve mobil formu azaltmak için karbonatlar, fosfatlar ve sülfid kimyasalları eklenmektedir.

2.7.1.3. Vitrifikasyon (Camlaştırma)

Termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olan vitrifikasyon işlemi kirlenmiş bir zemindeki kirleticilerin hareketsizleştirilmesi ya da yok edilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir prosestir.

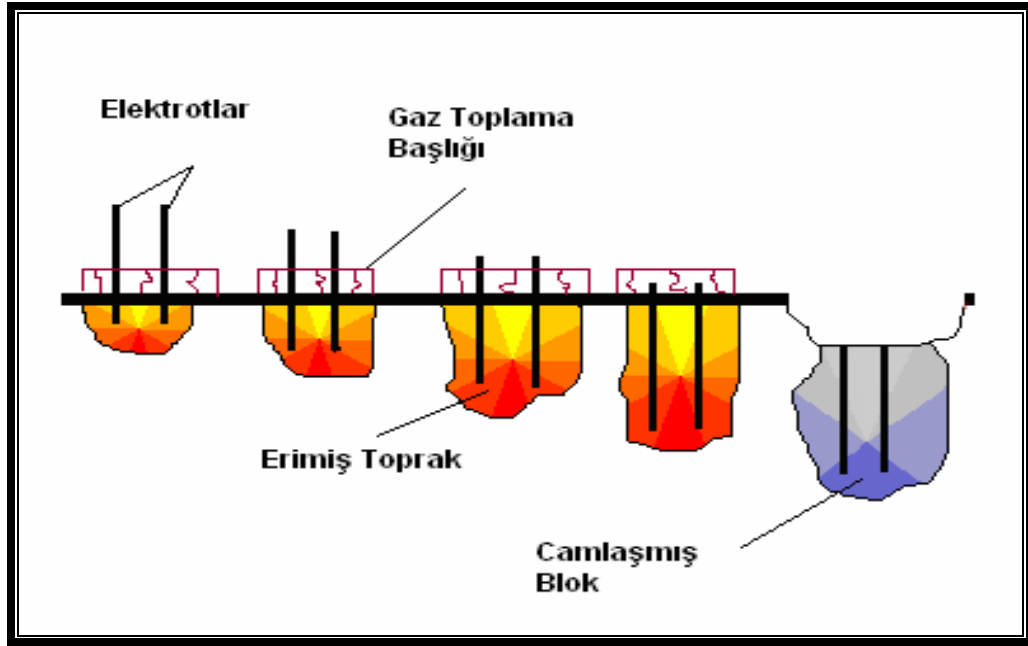
Büyük elektrotların toprağa yerleştirilmesiyle 1600-2000 °C' de yakılıp eritilen toprak, soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir. Ani soğuma sonrası radyonükleidler, fizyon ürünleri, metaller vb. inorganik materyallerin çoğu camsı kristal yapı içerisinde hareketsizleştirilirken, organik maddeler de pirolize uğrayarak yok olmaktadır.

Tipik vitrifikasyon prosesi için bir alt yüzey işlem hücresine ihtiyaç vardır. İşlem görececek atık, hücreye koyulduktan sonra hücre içine elektrotlar yerleştirilir. Uçucu atıkların alınması için hücre üzerine bir vakum başlığı eklenir.

Erimenin ardından problemler çıkarılır; daha sonra hidrolik çekiçler vasıtasıyla kırılıp istenen agrega boyutuna getirilecek olan cama benzer kütle, soğumaya bırakılır. Bu agrega inşaat malzemesi olarak kullanılabilir.

Yüksek ısıya dayalı proses boyunca gaz fazına geçen kirleticiler ise filtrelerde tutulmak suretiyle toplanmaktadır. Şekil 2.5'te teknolojinin uygulama biçimi gösterilmektedir.

Yapılan bir laboratuvar çalışmasında kromla yapay olarak kirletilmiş bir toprağı vitrifiye etmek üzere mikrodalga enerjisi kullanılmış ve 60 dakikalık bir mikro dalga uygulamasıyla kirli toprakların % 90'ından fazlasının vitrifiye olarak camsı materyale dönüşebildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları çerçevesinde büyük ölçekli bir arazi testinde başarı sağlanırsa bu teknolojinin tehlikeli atıklar ve kirlenmiş topraklar için önemli bir arıtma yöntemi olacağı düşünülmektedir [3,48].



Şekil 2.5. Vitrifikasyon [48]

2.7.2. Pirometalurjik Teknolojiler

Pirometalurjik proseslerde kirlenmiş topraktaki metalleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklık fırınları kullanılmaktadır. Kirleticilerin buharlaşması için 200-700°C sıcaklık uygulanır ve buharlaşmanın ardından metaller geri kazanılır veya immobilize edilir. Bu metotlar özellikle yüksek sıcaklıklarda metalik formuna kolayca dönüşen cıva için uygundur.

Kurşun, arsenik, kadmiyum ve krom gibi diğer metaller için erimeye yardımcı olacak ve uniform bir besleme sağlayacak indirgeyici maddeler ile bir ön arıtımın yapılması gerekebilir.

Kirleticinin buharlaştırılmasına ve geri kazanılmasına dayalı bu yöntem özellikle kirliliğin yoğun olduğu (% 5-20) ve metal geri kazanımının kazançlı olduğu yerlerde kullanılmaktadır. Bazı durumlarda pirometalurjik proseslerden önce toprak yıkama prosesleriyle veya fiziksel proseslerle topraktaki kirleticiler konsantre edilir [43].

2.7.3. Hava Enjeksiyonuyla Vadoz Bölgede Kirletici Arıtımı

Bioventing organik kirleticilerle kirlenmiş zeminlerin biyolojik olarak arıtımı için zemine düşük miktarlarda hava verilmesi işlemidir. Bu yöntemde biyolojik parçalama işlemi toprakta mevcut olan mikroorganizmalar gerçekleştirmektedir. Zemine enjeksiyonla verilen hava veya O₂'nin biyolojik parçalanmaya yardımcı olmasının yanı sıra, burada bulunan uçucu organik maddeleri ve CO₂ 'yi hava akımıyla birlikte yüzeye taşınması gibi bir işlevi de mevcuttur. Bu sistemin özellikle petrol hidrokarbonları, klorlanmış çözücüler, bazı pestisitler, bitki koruyucuları ve diğer organik kimyasallarla kirlenmiş zeminlerin arıtımında başarıyla uygulanabildiği bilinmektedir. Mevcut bazı deneme çalışmaları haricinde genel olarak inorganik kirleticiler için kullanılmamaktadır [49].

2.7.4. Toprak Buhar Ekstraksiyonu

Genellikle vadoz zonda bulunan uçucu ve yarı uçucu organik maddelerin arıtımında kullanılan bu yöntemde kirletici, zemin içerisine enjekte edilen havanın kirletici buharıyla birlikte vakum ventilleri yardımıyla vakumlanması ile ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Bazı durumlarda uçucu organiklerin hareketliliğinin artırılması için ısıtılmış hava enjeksiyonu da uygulanabilmektedir. Ancak bu durumda işletme giderleri oldukça artmaktadır [49].

2.7.5. Biyolojik İndirgeme (Biyodegradasyon)

Biyolojik indirgeme teknolojisi, toprakta veya yeraltı suyunda bulunan düşük ve orta konsantrasyondaki organik maddelerin mikroorganizmalarla (fungi, bakteri ve diğer organizmalar) parçalanmasına dayanmaktadır. Bu işlemde, kirlenmiş

bölgeye biyolojik aktivitenin maksimuma getirilmesi için oksijene doyurulmuş ve besin maddesi eklenmiş temiz sıvıların yüzeye serpilmesi veya enjekte edilmesi söz konusudur. Bazen enjeksiyon suyuna özel iklimatik mikroorganizmalar veya hidrojen peroksit gibi oksitleyiciler de eklenebilmektedir. Yöntem çoğunlukla petrol hidrokarbonları solventler, pestisitler, bitki koruyucuları ve diğer organik kimyasallarla kirlenmiş zeminlere başarıyla uygulanmaktadır [49].

2.7.6. Hava Enjeksiyonuyla Yeraltı Suyunda Kirletici Arıtımı (Hava Sıyırıcı)

Bu yöntem kirlenmiş bir akiferde bulunan yarı uçucu veya uçucu organik maddelerin ortama kabarcık halinde hava verilmesiyle uzaklaştırılması olarak tanımlanabilir. Yeraltı suyunda tanecikler arasında bulunan kirleticiler değişik mekanizmalarla kabarcık bünyesine alınarak yüzeye taşınmakta ve burada tesis edilmiş gaz toplama ekipmanları ile gaz arıtımına gönderilmektedir. Ayrıca sistemde kısmen de olsa biyolojik arıtım da gözlenmektedir. Yöntem yeraltı suyundaki hem klorlu ve hem de petrol hidrokarbonlarının arıtımında kullanılabilir [49].

2.7.7. Bitkisel Arıtım (Fitoremediasyon)

Bitkisel arıtım, kirlenmiş bölgede yetiştirilecek bitkiler yardımıyla kirleticilerin bitki bünyesine alınması (fitoekstraksiyon) veya bitkinin yetiştiği toprağın pH'ını değiştirerek kirleticinin çözünürlüğü düşük bileşikler haline dönüştürülmesi (fitostabilizasyon) ile yapılabilmektedir . Yöntem kök bölgesinde bulunan hareketsiz toksik organiklerin, metallerin ve diğer inorganik kirleticilerin arıtımında kullanılabilir [3, 49].

2.7.8. Toprak Yıkama

Ağır metaller toprakta binlerce yıl kalabilmektedir. Kirlenmiş topraklardan ağır metallerin uzaklaştırılması için *ex-situ* ve *in-situ* yıkama tekniği geliştirilmiştir. *Ex-situ* yıkama yöntemi, şelatlayıcı maddeler ya da asitlerin toprağa uygulanmasıyla topraktan ağır metal giderimini artırma işlemi olarak tanımlanmaktadır. EDTA farklı metallerle kuvvetli şelat yapabilme yeteneği nedeniyle toprak yıkama yönteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ekstraksiyon etkinliğinin ağır metal mobilitesi,

EDTA'nın gücü, elektrolit, pH ve toprak matriksi gibi birçok özelliğe bağlı olmasına rağmen, laboratuvar çalışmaları kirlenmiş topraklardan Pb, Zn, Cu ve Cd'un EDTA ile etkili bir şekilde giderildiğini göstermiştir [40].

Toprak yıkama, topraktaki kirleticilerin toprak matriksinden yıkama çözeltisi ile çözünür hale getirilip uzaklaştırılmasını kapsamaktadır [19].

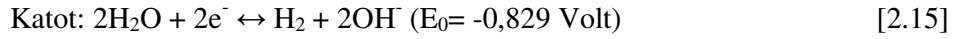
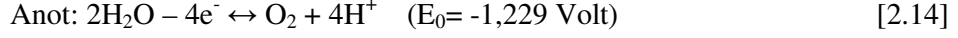
Bu yöntem ağır metaller ve hidrokarbonlarla kirlenmiş toprakların arıtımında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Suda düşük çözünürlüğe sahip ağır metal gibi kirleticiler, asitler ya da şelat yapıcı maddelerin varlığında topraktan etkili bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Topraktaki ağır metalleri hareketli hale getirmede, i) maddenin asiditesi, ii) çözeltinin iyonik gücü, iii) redoks potansiyeli, iv) kompleks oluşumu etkilidir. Topraktan ağır metalleri etkin bir şekilde uzaklaştırmak, toprak ve metalin karakteristik özelliklerine, proses koşullarına ve kullanılan çözeltinin kimyasal özelliklerine bağlıdır [44].

2.7.9. Elektrokimyasal Teknolojiler

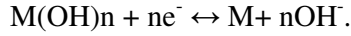
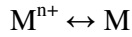
Elektrokimyasal teknoloji, hem organik hem de inorganik kirleticilerle kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılmaktadır. "Elektrokimyasal", bir elektriksel alan uygulamasıyla iki elektrot arasında meydana gelen su, iyon ve yüklü partikül hareketi olarak tanımlanabilir. Bu olay toprakların ve çamurların sıkıştırılması, yapılaşma alanlarının susuzlaştırılması, kirletici arıtımı (*elektrokinetik arıtım*), toprağa kimyasal madde enjeksiyonu gibi pek çok alana uygulanabilmektedir [50,51]. Kirlenmiş bir zemine doğru akım (DC) elektrik alanı uygulandığında, yüklü iyonlarda bir hareket meydana gelir. Bu hareket negatif yüklü kirleticiler için anot, pozitif yüklü kirleticiler için katot yönündedir [52].

Elektrokimyasal arıtım ile ilgili yapılmış olan çalışmalar kirletici hareketini sağlayan ana mekanizmaların "*elektroozmoz, elektromigrasyon, adveksiyon ve difüzyon*" olduğunu göstermiştir [51,52,53]. Elektroozmoz kısa tanımıyla,

elektrotlar arasında potansiyel farkı nedeniyle oluşan su akımıdır ve kirleticiler suyun hareketiyle taşınmaktadır. Elektroozmoz nedeniyle oluşan iyon taşınımı; anotta yükseltgenme, katotta ise indirgenme reaksiyonlarına neden olur. Bu durumda aşağıda verilen reaksiyonlar uyarınca katot bölgesinde bazik koşullar anot bölgesinde ise asidik koşullar meydana gelmektedir [52].

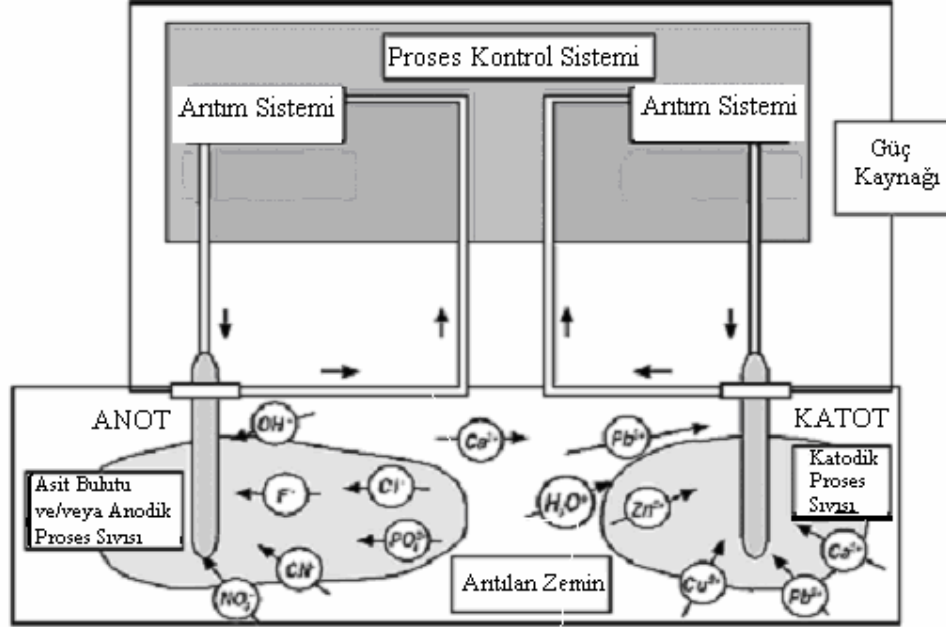


Ayrıca sistemde ortamdaki türlerin derişimine bağılı olarak aşağıda verilen ikincil reaksiyonların oluşması da olasıdır [54].



M: Ortamdaki Metalik Türler

Elektromigrasyon ise elektrik akımı uygulaması ile boşluk suyundaki iyonik türlerin polaritelerine bağılı olarak pozitif ve negatif elektrotlara doğru hareketini sağlayan bir mekanizmadır [22]. Adveksiyon, yeraltı suyu akışının neden olduğu harekettir. Difüzyon ise toprak çözeltisinde çözünen bir kirleticinin belli bir gözenek boşluğunda uniform konsantrasyona erişmek için akışkan içerisinde konsantrasyon gradienti boyunca taşınımıdır [18]. Toprağı düşük doğrusal bir akım uygulandığında, elektrik akımı, elektrotlarda elektroliz reaksiyonlarına yol açmaktadır. Bu reaksiyonlar sonucunda anotta asidik bir ortam oluşurken katotta da alkalın bir ortam oluşmaktadır [18]. Elektrokimyasal teknikler kirli topraklardaki kirletici materyalin hacmini, toksisitesini ve mobilitesini önemli ölçüde azaltmaktadır [21,22]. Şekil 2.6' da tipik bir elektrokinetik ıslah uygulamasının şematik diyagramı görülmektedir.



Şekil 2.6. Toprak Ortamındaki Ağır Metallerin Elektrokinetik Yöntemle Giderimi

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrotlara ulaşan kirleticiler elektroda elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrot yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir [43].

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (*in-situ*) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (*ex-situ*) diğer arıtma yöntemlerine kıyasla düşük maliyetli bir proses olmasıdır. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir.

2.8. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.8.1. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin EDTA Ekstraksiyonu ile İlgili Araştırmalar

Toprak yıkama gibi sistemler, metal iyonları ile kirlenmiş toprağın toksisitesini ve hacmini önemli ölçüde azaltabilir. Geleneksel olarak kullanılan kimyasal çözücüler, şelat yapıcı maddeler ya da kuvvetli asitlerdir. Sitrik asit, DTPA (Dietilenetriaminpentaasetik asit), EDTA (Etilendiamintetraasetik asit), NTA (Sodyumnitritotriasetat) gibi kompleks yapıcı ya da HCl (Hidroklorik asit) gibi kuvvetli asitlerin sulu çözeltileri, topraktan metal iyonlarını desorplamak için en fazla kullanılan kimyasal maddelerdir [55,56]. Ağır metal iyonları ile kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama suyu olarak EDTA çözeltilerinin kullanılması literatürde daha çok çalışılmasına neden olmuştur [19, 55, 56].

Andrade ve ark., [57] ağır metallerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesinde EDTA kullanımının optimize edilmesi için yaptıkları çalışmada üç deney düzeneği kurmuşlardır. Na₂EDTA ile kıyaslandığında (NH₄)₂EDTA ile kumlu topraklardan % 60 daha fazla Zn ve eşit miktarlarda Cd, Cu ve Pb ekstrakte edilmiştir. (NH₄)₂EDTA ile yıkandıktan sonra dört defa deiyonize su ile ardışık yıkanan ve kurutulan kumlu toprak numunelerinde yapılan son yıkamanın toplam Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb ve Zn ekstraksiyonuna büyük katkı yaptığını belirlemişlerdir.

Sun ve ark. [40], Zn, Cd, Cu ve Pb iyonları ile yapay olarak kirletilmiş dört ayrı toprak örneği üzerinde kesikli kolon testleri yapmışlardır. Toprak örnekleri 0.01 M EDTA (etilendiamintetraasetik asit) çözeltisi ile ekstrakt edilmiştir. Laboratuvarında yapılan bu çalışmalar sonucunda Pb, Zn, Cu ve Cd iyonlarının topraktan desorpsiyonunda EDTA' nın etkin olduğu belirlenmiştir. Yapılan araştırmalar sonunda, 4 ayrı yerden alınan ve Pb, Zn, Cu ve Cd iyonları ile yapay olarak kirletilen toprak örneklerinin 0.01 M EDTA ile ekstraksiyonu sonucunda en az mobiliteye sahip olan ağır metal iyonunun Pb(II) olduğu görülmüştür. Mobilitesi en fazla olan ağır metal iyonu ise Cu(II)' dir [58].

Kedziorek ve Bourg [58], asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceği düşüncesiyle, toprak yıkama çözültisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA' nın kirli bir topraktaki Cd ve Pb iyonlarının mobilitesi ve ekstrakte olabilirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metal iyonlarının ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA konsantrasyonunun 0.01-0.001 M arasında olduğu belirlenmiş ve tam ölçekli çalışmalardaki optimum ekstraksiyonun değerlendirilmesinde önceden yapılan laboratuvar çalışmalarının önemi vurgulanmıştır [58].

2000 yılında Kanada' da yapılan bir çalışmada ise Pb(II) iyonları ile kirlenmiş toprakların arıtımında, kil minerallerinin ve H^+ iyonlarının rolü araştırılmış olup çalışma için kaolinit ve illit içeren toprak örnekleri kullanılmıştır. Çalışmanın sonucunda kaolinit ve illitin Pb(II) iyonlarını adsorbe etme kapasiteleri incelenmiş ve illitin Pb(II) iyonlarını kaolinite göre daha fazla adsorbladığı tespit edilmiştir. Alınan bu toprak örneklerinden Pb(II) iyonlarının ekstraktı için sitrik asit, dietilen triamin penta asetik asit (DTPA), Na_2EDTA ve kuvvetli asit olarak da HCl kullanılmıştır. Sözü geçen çözültülerle farklı konsantrasyon ve pH' da ardışık olarak 12 yıkama yapılmış olup Pb(II) iyonlarını, giderme verimi belirlenmiştir. Buna göre 2680 mg Pb/kg toprak başlangıç konsantrasyonuna sahip olan kaolinitteki en iyi giderme verimi 1.0 M NaOAc/HOAc ile pH 4,8' de elde edilmiştir. 5250 mgPb/kg toprak başlangıç konsantrasyonuna sahip olan illit için ise en iyi desorpsiyon verimi 0.4 M NaOAc/HOAc ile pH 4,8' de elde edilmiştir [59].

Abumaizer ve Smith [41], tarafından yapılan diğer bir çalışmada, Cd, Pb, Cr ve Zn iyonları eklenerek, yapay olarak kirlenmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA' nın disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfite ($Na_2S_2O_5$) çözültisi ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözülti kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Test edilen yıkama çözültülerinden EDTA disodyum çözültisinin, toprak örneklerinden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması açısından sodyum meta bisülfite göre genellikle daha

etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, EDTA disodyum çözeltisinin, özellikle Pb(II) iyonlarını tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiliye eklenen sodyum meta bisülfidin kadmiyum ve çinko iyonlarının ekstrakte edilebilirliğini arttırdığı bulunmuştur [41].

Peters [19], ağır metal iyonları ile kirlenmiş topraklardan, ağır metal iyonlarının yıkanma potansiyelini belirlemek amacıyla şelat ekstraksiyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Kesikli test çalışmalarında elde edilen sonuçlar sitrik asitle karşılaştırıldığında EDTA' nın Cd, Cu, Pb ve Zn iyonlarını uzaklaştırmada daha etkin olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, kirlenmiş toprakların *ex situ* temizlenmesinde şelat ekstraksiyonunu önermişlerdir. Ağır metal iyonları pH>7 ile kıyaslandığında pH 5-6'da daha etkin bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Kolon denemelerinde ise ağır metal iyonlarının çözünmesinde en az efektif olan yıkama çözeltisi deiyonize su (% 3,7) iken, 0.05 M EDTA' nın Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinliğini % 51 olarak bildirilmiştir [19].

Reed ve ark. [60], yapay olarak kirlenmiş kumlu tınlı bir topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 0.1 N HCl, 0.01 M EDTA, ve 1.0 M CaCl₂ çözeltilerini kullanmışlardır. Başlangıç Pb(II) iyonları konsantrasyonu 500-600 mg/kg olan topraktan Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma etkinliği 0.1 N HCl ve 1.0 M CaCl₂ için sırayla % 85 ve % 78 iken 0.01 M EDTA için % 100 olarak belirlenmiştir [60].

Elliot ve ark. [39], EDTA kullanarak Pb(II) iyonları ile kirlenmiş toprakların temizlenmesini değerlendirmek amacıyla bir seri kesikli test yapmışlardır. % 21 Pb(II) iyonlarını içeren pil ıslah bölgesi toprağından Pb(II) iyonlarının çözünürlüğüne EDTA'nın konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve elektrolit ilavesinin etki ettiği bildirilmiştir. 211300 mg Pb/kg, 66900 mg Fe/kg, 1383 mg Cu/kg, 332 mg Cd/kg ve 655 mg Zn/kg metal içeren topraktan Pb(II) iyonlarını 9 aşamalı ekstraksiyon metodu ile ekstrakte etmişlerdir. Elde edilen bulgular, artan EDTA konsantrasyonunun ve azalan pH'nın, Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasını arttırdığını ortaya koymuştur [39].

Ellis ve ark. [61], 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'yi uzaklaştırma etkinliği % 100, Cu için % 73, Cr için % 52 ve Ni için % 23 olarak belirlenmiştir.

2.8.2. Kirlenmiş Topraklardan Metallerin Elektrokimyasal Yolla Giderimi ile İlgili Araştırmalar

Yeşilkaynak ve ark. [62], toprak ekstraktındaki Pb'nin sabit yataklı elektrokimyasal reaktörde giderilmesi amacıyla yaptıkları araştırmada 4 M HNO₃ içeren toprak ekstraktında % 99 Pb giderimi elde ederken 0.1 M EDTA ile % 85 giderim verimi elde etmişlerdir [64].

Altın ve Degirmenci [24], yaptıkları bir çalışmada Kayseri' deki Kumarlı ve Beştepeler bölgesinden ayrı iki toprak örneği ve Çanakkale yakınlarından bir toprak örneği (kaolinit) olmak üzere toplam üç farklı toprak örneği üzerinde elektrokinetik yolla Pb(II) iyonlarını giderme verimini araştırmışlardır. Yapılan araştırmalar sonucunda alkalın ve sorpsiyon kapasitesi yüksek olan toprak örnekleri için uygulanacak arıtım tekniği belirlenmiştir. Buna göre en iyi sonucu, toprağa 3 M AcOH ekleyerek ve 220 h boyunca 20 V'luk akım uygulayarak elde etmişlerdir. Bu uygulamalar sonucunda Kumarlı ve Beştepeler' den alınan toprak örneklerinden % 60-70 oranında Pb(II) iyonu giderme verimi elde etmişlerdir. Aynı koşullar altında Çanakkale yakınlarından alınan kaolinit örneğinde ise bu verim % 50-90 oranında bulunmuştur [24].

2005 yılında Kore’ de yapılan bir çalışmada araştırmacılar kirlenmiş topraklardan Pb(II) iyonlarını giderilemek, elektrokinetik arıtım yöntemini ve giderim verimini arttırmak için, elektrokinetik arıtım tekniğiyle beraber ultrasonik tekniği de kullanmışlardır. 500 mg/kg Pb(II) iyonları içeren killi toprak örneklerine, deneyin birinci aşamasında sadece 50 mA’ lik akım uygulanmış olup, akımın uygulanmasıyla topraktan giderilen Pb(II) iyonlarının miktarı tespit edilmiştir. Elektrokinetik yöntem ile ultrasonik yöntemin birlikte kullanıldığı ikinci aşamada ise toprağa 50 mA’ lik akımla birlikte 30 kHz’ lik frekans uygulanmıştır. Bu işlemler sonucunda topraktan giderilen Pb(II) iyonları belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda toprağa sadece elektrokinetik arıtım tekniğinin uygulanmasıyla 250 h sonunda Pb(II) iyonlarının % 88’ inin uzaklaştırıldığı görülmüştür. Elektrokinetik arıtım ile ultrasonik prosesin birlikte kullanıldığı sistemde ise 360 h sonunda topraktan uzaklaştırılan Pb(II) iyonları miktarının % 91 oranında olduğu görülmüştür [63].

Zhou ve ark. [64], in’ de yaptıkları bir çalışmada Cu-Zn iyon konsantrasyonu fazla olan kırmızı topraktan elektrokinetik arıtım tekniğiyle, bu ağır metal iyonlarının giderimini araştırmışlardır. Aynı toprak üzerinde, kullanılan çözelti, uygulanan akım ve süre parametreleri değiştirilerek 5 ayrı deney gerçekleştirilmiş ve bu deneylerin sonucunda en iyi giderme verimini bulmuşlardır. Buna göre, çözelti olarak deiyonize su, 0.5 M laktik asit (pH 3,50) ve 0.5 M laktik asit ile CaCl₂’ nin (pH 3,48) kullanıldığı deneylerde, en iyi giderme verimi, 0.5 M laktik asit ile 10 mM CaCl₂’ nin (pH 3,48) birlikte kullanıldığı, akımın 20 V olduğu, beşinci deneyde ortaya çıkmıştır. Bu işlemler 554 h süresince uygulanmış olup sonunda Cu ve Zn iyonlarının uzaklaştırılma yüzdeleri sırasıyla % 63 ve % 65 olarak hesaplanmıştır [64].

Giannis ve Gidarokos [18], kirlenmiş topraklardan Cd giderimi için yıkama ve elektrokinetik işlemin kombinasyonunu değerlendirmek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada elektrokinetik işlem altındaki numunelere uygulanan farklı yıkama çözeltilerinin etkinliğini gözlemlenmişlerdir. Bunun için iki farklı deney düzeneği kurmuşlar. Musluk suyu, asetik asit, hidroklorikasit ve EDTA ile yıkadıkları birinci hücre toprağında pH’ın yükselmesiyle hücrenin ortasında

kadmiyum konsantrasyonunda ciddi bir artış olurken anod çevresinde ise bir azalma olmuş, sitrik asit, nitrik asit ve asetik asit kullandıkları ikinci hücrede ise % 85 oranında bir kadmiyum giderimine ulaşmışlardır. Sonuç olarak elektrokinetik işlem altındaki kirlenmiş topraktan Cd gideriminde pH ve yıkama çözeltilerinin en önemli faktör olduklarını göstermişlerdir.

Yapılan bir başka çalışmada, % 80 oranında kum ve % 20 oranında illit karışımından oluşan toprak numunesi kullanılmıştır. Toprak numunesi, Pb(II) iyonlarını içeren Pb(NO₃)₂ çözeltisiyle muamele edilerek yapay yolla kirletilmiştir. Yapay olarak kirletilen toprağa, elektrokinetik arıtım yönteminin uygulanması amacıyla elektrotlar yerleştirilmiş ve 20-30 V' luk doğru akım uygulanmıştır. Akımın uygulanmasıyla yüklü taneciklerin anot ve katotta biriktirilmesi amaçlanmıştır. Akımın toprak içinde hareket edebilmesi için toprağa ilk deneyde deiyonize su (pH 4), ikinci deneyde ise sodyum asetat çözeltisi (pH 5) verilmiştir. Kimyasal çözelti olarak deiyonize suyun kullanıldığı birinci deneyde, Pb(II) iyonları giderimi % 80 iken sodyum asetatın kullanıldığı ikinci deneyde ise giderim % 92 olarak rapor edilmiştir [65].

Benzer uygulama Pb ve Hg iyonları ile kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılmıştır. Pb iyonlarını uzaklaştırmak için sitratın kullanımını öneren araştırmalar pH 5'de Pb iyonlarının % 98' inin yıkama ile geri kazanıldığını bildirmişlerdir [21].

Elektrokinetik arıtım genellikle bir tek sabit anotla yapılmaktadır. Ancak Shen ve ark. [66] tek sabit anot ve yaklaşım anotlarından oluşan yeni bir katyon değişim membranı kullanarak elektrokinetik toprak arıtım metotlarını karşılaştırmışlardır. Böylece % 44 oranında enerji ve % 40 oranında zaman tasarrufu sağlamışlardır [68].

Mascia ve ark. [67] kadmiyum ile kirlenmiş kaolinitin arıtılması için deneysel ve matematiksel model çalışması yapmışlardır. Çalışmalarında kadmiyumun kaolinitik killerden elektrokinetik yöntem ile giderilmesi ve yüzey reaksiyonlarının elektrokinetik işleme etkisini araştırmışlardır. Deneysel sonuçlara göre kadmiyumun elektrik alanı altındaki taşınımı tek boyutlu bir difüzyon-adveksiyon modeli ve bir jeokimyasal modelin birleştirilmesi ile simule edilmiştir. Bu birleşim modeli kimyasal ve elektriksel olaylar etkisinde gerçekleşen kirlenici taşınımını ve yüzey reaksiyonlarını ifade etmektedir. Jeokimyasal modelin parametreleri literatürden elde edilmekle birlikte yapılan sorpsiyon ve titrasyon deneyleri ile de geçerliliği gösterilmiştir. Araştırmacılar yapılan tüm deneysel çalışma sonuçlarıyla modelden elde edilen sonuçlar arasındaki farkın % 5' i geçmediğini gözlemlemişlerdir [69].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. MATERYAL

Araştırmada, biri doğal olarak Pb(II) iyonları ile kirli, ikisi yapay olarak Pb(II) iyonları ile kirletilmiş toplam 3 adet yüzeyden alınmış (0-30 cm) toprak örneği kullanılmıştır. Kullanılan toprak örnekleri Toprak 1 (T1), Toprak 2 (T2) ve Toprak 3 (T3) olarak adlandırılmıştır.

3.1.1. Toprağın Yapay Olarak Kirletilmesi İşlemi

Yaklaşık 1 kg fırın kurusu toprak örneği 1000 mg Pb(II) /kg [Pb(NO₃)₂] derişimli çözelti ile sürekli karıştırılmıştır. Oluşan çamur, oda sıcaklığında 3 ay süre ile (~25°C) inkübasyona bırakılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurutulmuş örnekler 2 mm'lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir.

3.1.2. Araştırmada Kullanılan Araç ve Cihazlar

3.1.2.1. Sabit yataklı cam reaktör

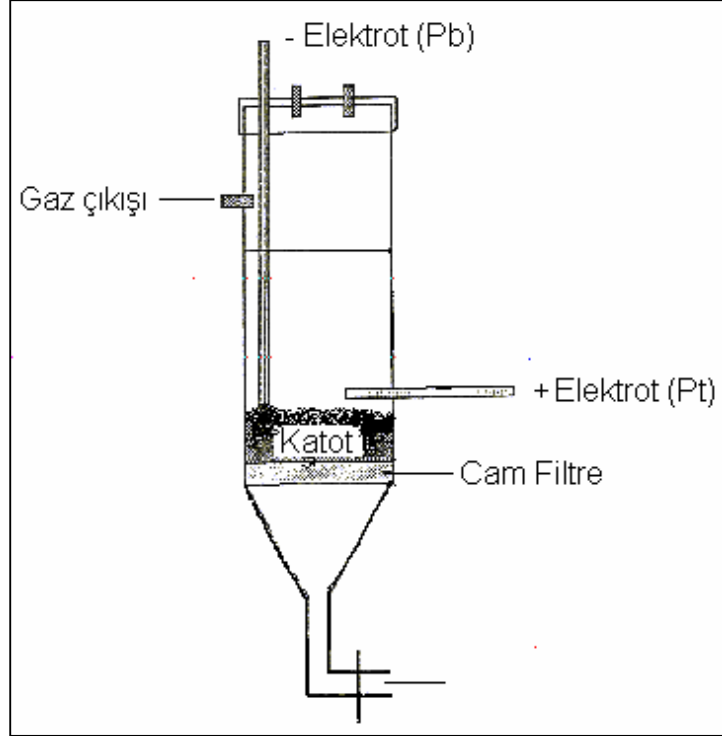
Elektroliz işlemi laboratuvarında, sabit akımı sağlayan bir güç kaynağı ve sistemden geçen akımı ölçen multimetre cihazına bağlı sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt ve çalışma elektrotu olarak da granül Pb kullanılmıştır. Sabit akımı sağlamak için ise güç kaynağı kullanılmıştır. Elektroliz işleminin gerçekleştirildiği sabit yataklı cam reaktör Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

3.1.2.2. Çalışma elektrodu

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

3.1.2.3. Referans elektrot (Kalomel elektrot)

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



Şekil 3.1. Araştırmada Kullanılan Sabit Yataklı Cam Reaktör

3.1.2.4. Güç kaynağı cihazı

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

3.1.2.5. Multimetre cihazı

Güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için ESCORT EDM-2347 marka ve model multimetre cihazı kullanılmıştır.

3.1.2.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Çözeltilerin Pb(II) konsantrasyonunu belirlemek için SENSAA AAS kullanılmıştır. Kullanılan AAS'ın Pb için dedeksiyon limiti 1 µg/L'dir.

3.2. METOT

3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprakların Başlangıçtaki Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Toprak 1 (T1), Toprak 2 (T2) ve Toprak 3 (T3) olarak adlandırılan ve araştırmada kullanılan toplam 3 adet toprak örneğinin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

3.2.1.1. Nem (%)

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105 °C' de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 saat kurutularak hesaplanmıştır. Geride kalan kütle, fırın kurusu toprak kütlesi olarak ifade edilmiştir [68].

3.2.1.2. Suya doygunluk (%)

Richards [69] tarafından bildirildiği şekilde toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilerek tayin edilmiştir.

3.2.1.3. Özgül ağırlık

Black [70] tarafından belirtilen yöntemle göre bulunmuştur.

3.2.1.4. Tane boyu analizi (Hidrometre yöntemi)

Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucus [71] tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

3.2.1.5. Atterberg limitleri

Çalışma kapsamında seçilen toprak örneklerinin mühendislik özelliklerinin belirlenmesi için, örneklerin kıvam limitleri; likit limit (wl), plastik limit (wp), plastiklik indisi (Ip), ASTM D4318 [72] standardına göre belirlenmiştir.

3.2.1.6. Tuz

Öztan ve Ülgen [73], tarafından ifade edildiği gibi saturasyon ekstraktındaki iletkenliğin, iletkenlik ölçer (kondaktivimetre) aletiyle ölçülmesiyle bulunmuş ve çözünebilir tuz konsantrasyonu (mg/kg) olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.7. Spesifik yüzey alanı (EGME Yöntemi)

Carter ve ark., [74] tarafından belirtilen etilen glikol mono etil eter (EGME) yöntemine göre belirlenmiştir.

3.2.1.8. Toprak pH'sı

Toprak örnekleri 1:1 toprak-su oranında sulandırılmış, süspansiyon cam baget ile zaman zaman 1 saat süreyle karıştırılmış ve pH metre ile potansiyometrik olarak saptanmıştır [68].

3.2.1.9. Organik madde tayini (Walkley Black Yöntemi)

Kacar [68] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilerek, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.10. Toplam karbon

Toplam organik maddenin % 58'inin organik karbondan oluştuğu varsayımıyla, organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır [68]

3.2.1.11. Titrimetrik kireç tayini

Scheibler kalsimetresi ile belirlenmiştir [68]

3.2.1.12. Katyon değişim kapasitesi (KDK)

Kacar [68]'a göre sodyum asetat metoduna göre belirlenmiştir. Sonuçlar meq/100 g toprak olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.13. Toplam Pb tayini

Toplam Pb analizi EPA 3050b [75] metoduna göre yapılış olup bu metallerin konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi' nde (AAS) analizlenmiştir. Analizin doğruluğu standart sertifikalı siltli killi tın toprak (CRM 7003) ile doğrulanmıştır. Kullanılan AAS'ın Pb için dedeksiyon limiti 1 µg/L'dir.

3.2.1.14. Kimyasal bileşenlerinin belirlenmesi

Toprağın SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve diğer kimyasal bileşenleri Trakya Cam A.ř' de XRF RIGAKU RIX 2000 marka ve model X-Ray Floresans cihazı ile belirlenmiştir. Analizin doğruluğu standart sertifikalı siltli killi tın toprak (CRM 7003) ile doğrulanmıştır.

3.2.2. Toprak Yıkama Deneyleri (Kesikli Desorpsiyon Testi)

Başlangıçta, optimum toprak:çözelti oranını (1:5, 1:10 ve 1:20 kütle/hacim oranı) ve farklı dozda Na₂EDTA (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O), FeEDTA (C₁₀H₁₂FeN₂NaO₈) ve ZnEDTA (C₁₀H₁₂N₂O₈ZnNa₂) zeltisinin Pb giderimine etkisini tespit etmek amacıyla oda sıcaklığında (~25°C) 2 h süre ile 175 rpm'de yıkama yapılıştır. Çalkalanan rnekler 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpten alınan berrak sıvının pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiştir. Daha sonra Pb(II) analizi için 1:1'lik HNO₃ ile pH 2 olacak şekilde asitlendirilmiştir.

Optimize edilen Na₂EDTA zeltisinin farklı iki dozu ile yukarda kullanılan sürenin doğruluğunu teyit etmek amacıyla 0.01 ve 0.05 M Na₂EDTA ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 175 rpm'de 24 h süreyle (0, 0,25, 0,50, 1, 2, 4, 8, 16 ve 24 h) 1:10 katı sıvı oranında yıkama yapılıştır. Çalkalanan rnekler yukarda belirtildiği şekilde analize hazır hale getirilmiştir.

Optimize edilen çalkalama süresi ve toprak:ozelti oranında 15 mL'lik plastik tüplerde fırın kurusu olarak 1 g toprak rneği, 0.05 M Na₂EDTA ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 175 rpm'de 2 h çalkalanmıştır. Çalkalanan rnekler yukarda belirtildiği şekilde işleme tabi tutulmuş ve berrak sıvının tümü alınmıştır. Tüpte kalan toprak numunesi üzerine tekrar ekstrakt ozeltisi ilave edilerek işlem iki kez daha ardışık olarak yinelenmiştir. Santrifüj edilen ekstrakt ozelteleri I. II. ve III. yıkama ozelteleri olarak değerlendirilmiştir. Bu deney Pb'nin suda oznrlğn ortaya koymak amacıyla saf su ile de yapılmıştır.

Yıkama ozeltisi içinde artan toprak kütlesinin Pb giderimine etkisini test etmek amacıyla 20 mL yıkama ozeltisine sırayla 1, 2, 4, 6, 8 ve 10 g fırın kurusu toprak kütlesi ilave edilerek oda sıcaklığında (~25°C) 2 h süre ile 175 rpm'de yıkama yapılmıştır. Çalkalanan rnekler yukarda belirtildiği şekilde analize hazır hale getirilmiştir.

Yıkama ozeltilerinin Pb(II) konsantrasyonu, SENSAA Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde belirlenmiştir. Kalibrasyon standartları Titrisol stok Pb(II) ozeltisinden hazırlanmıştır.

İçerdikleri toplam Pb konsantrasyonu dikkate alınarak Toprak 2 (1047 mg/kg) ve Toprak 3 (28130 mg/kg) için 0.05 M Na₂EDTA, 0.05 M ZnEDTA ve 0.05 M FeEDTA yıkama ozelteleri ile Pb'nin toprakta yapması muhtemel kompleksler Herbalin ve Westall [76] tarafından geliştirilen FITEQL programı ile elde edilmiştir. Geliştirilen model, kesikli olarak yapılan deney sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Denge reaksiyonları ve oluşum sabitleri PHREEQC bilgisayar programı veri bankasından alınmıştır [77].

3.2.3. Elektroliz Deneyleri

Elektroliz işlemi laboratuvarında sabit yataklı cam bir reaktörde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Elektroliz işlemi için karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve çalışma elektrodu olarak da granül Pb elektrot kullanılmıştır.

Sabit akımı sağlamak için bir güç kaynağı, güç kaynağından çıkan akım ve direnci ölçmek için multimetre cihazı kullanılmıştır. Elektroliz deneyleri, yıkama deneylerinde tespit edilen Pb uzaklaştırma etkinliğinin maksimum olduğu I. yıkama çözeltileri esas alınarak yapılmıştır. Yıkama çözeltilerinin miktarı az olduğundan aynı toprak:çözelti oranında (1:10) olmak üzere 750 mL'lik plastik şişelerde fırın kurusu olarak 50 g toprak örneği, 500 mL 0.05 M Na₂EDTA ile oda sıcaklığında (~25°C) ve 175 rpm'de 2 h çalkalanmıştır. Çalkalanan örnekler Whatman No 42 filtre kağıdında filtre edilmiştir. Filtre edilen berrak sıvının pH'sı ve EC'si ölçülerek kayıt edilmiş ve çözelti elektroliz çözeltisi olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal indirgenme işlemleri 2 h süre ile -1,5 V, -1,7 V ve -2,0 V olmak üzere üç farklı potansiyelde kurşun elektrotta gerçekleştirilmiştir. Elektroliz öncesi ve elektroliz sonrasında (2 h) alınan çözeltilerde Pb(II) konsantrasyonu belirlenmiştir. En fazla giderimin gerçekleştiği potansiyelde zamana bağlı Pb giderimini ortaya koymak amacıyla her 15 dakikada bir (0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120. dak) hücreden 1 mL elektrolit çözeltisi alınarak yukarıda belirtildiği şekilde Pb(II) analizi yapılmıştır. Elektrolit çözeltilerinin Pb(II) iyon konsantrasyonu SENSAA Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi'nde belirlenmiştir. Kalibrasyon standartları Titrisol stok Pb(II) çözeltisinden hazırlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. TOPRAK ÖRNEKLERİNİN BAZI FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Araştırmada kullanılan toprakların başlangıçtaki bazı fiziksel özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Bouyoucous hidrometre yöntemiyle belirlenen toprak tekstürü toprağın en değişmez özelliği olup toprağın dane büyüklük dağılımını belirlemektedir [71]. Çizelge 4.1’de gösterilen toprakların kum, kil ve silt yüzdelere göre tekstür üçgeninde belirlenen tekstür sınıfları Toprak 1 ve Toprak 2 için siltli killi tın (SiCL) iken Toprak 3 için siltli tın (SiL)’dir.

Toprakların ince daneli olması nedeniyle yapılan Atterberg limitlerine göre belirlenen kıvam limitlerinden likit limit (toprağın daha fazla su muhtevasında akışkan bir sıvı gibi davrandığı haldeki su içeriği) Casagrande aletinde tespit edilmiştir. Likit limit değeri Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 66, % 62,4 ve % 18,4 olarak belirlenmiştir. Toprağın daha düşük su muhtevasında plastik malzeme gibi davranamayacağı ve katı hale geleceği su içeriğini gösteren plastik limit değerleri ise Toprak 1 ve Toprak 2 için yaklaşık % 33 iken Toprak 3 için plastik limit % 0 olarak tespit edilmiştir. Plastisite diyagramında Birleştirilmiş Toprak Sınıflandırma Sistemi’ne göre Toprak 1 ve Toprak 2 yüksek plastisiteli inorganik siltler ve killi siltler (MH) sınıfında iken Toprak 3 düşük plastisiteli inorganik siltler ve killi siltler (ML) sınıfına girmiştir.

Topraktaki mevcut su kütesinin aynı kütenin 105 °C’deki kuru kütesine oranından tespit edilen toprakların nem içeriği dikkate alınarak tüm analiz sonuçları 105 °C’de fırın kurusu toprak kütesi olarak verilmiştir. Elektriksel iletkenlik cihazında suya doygun toprakta belirlenen toprağın elektriksel iletkenliğine göre çözünebilir tuz konsantrasyonu hesap yoluyla belirlenmiş olup tuzluluk derecesi Toprak 1 ve Toprak 2 için tuzsuz, Toprak 3 için ise hafif tuzlu şeklinde

sınıflandırılmıştır. EGME yöntemiyle belirlenen spesifik yüzey alanı Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla 177, 185 ve 119 cm²/g olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Özellikler	T ₁	T ₂	T ₃
Tekstür (%)			
Kum (0.06-2 mm)	16,08	19,78	49,28
Silt (0,002-0,06 mm)	51,75	45,1	50,72
Kil (<0,002 mm)	32,17	35,12	0
Toprak Sınıfı	SiCL	SiCL	SiL
Likit Limit (%)	66	62,4	18,4
Plastik Limit (%)	33,59	33,3	-
Plastisite İndisi (%)	32,47	29,1	18,4
Opt. Nem İçeriği (%)	5	5	5
Suyla Doygunluk (%)	67	71	27
Elektriksel İletkenlik (µs/cm)	1381	1100	7750
Toplam Çözünmüş Tuz (mg/kg)	925	737	5192
Spesifik Yüzey Alanı (cm ² /g)	177	185	119

Araştırmada kullanılan toprakların kimyasal özellikleri ise Çizelge 4.2’de verilmiştir. Toprak pH’sı, Toprak 1 ve Toprak 2’de nötr (6,9-7,6) iken Toprak 3’de hafif asidik (6,1-6,8) karakterdedir.

Organik madde miktarı, Toprak 1’de az (% 1-2), Toprak 2’de orta (% 2-3) ve Toprak 3’de yüksek (>% 4) düzeydedir. Kireç içeriği Toprak 1 ve Toprak 2’de fazla iken (% 15-50), Toprak 3’de azdır (% 4-8). Toprağın değişim komplekslerindeki negatif elektrik yüklerini nötrale eden, kolaylıkla değişebilir durumda bulunan katyonların toplam miktarını gösteren katyon değiştirme kapasitesi (KDK), Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla; 27,96; 34,53 ve 5,58 meq/100 g olarak belirlenmiştir. Killerin katyon değişim kapasiteleri, Al ve Fe hidroksit gibi mineral maddelerin varlığına bağlı olarak önemli ölçüde artabilmektedir [78]. Gerek KDK değeri ve alüminyum ile demir oksit miktarı gerek spesifik yüzey alanı, gerekse tekstür analiz sonuçları Toprak 2’nin adsorplama kapasitesinin diğer iki topraktan daha fazla olduğunu göstermektedir.

Toprakların başlangıç Pb(II) içerikleri Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla; 19,7; 48 ve 28130 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği’ne göre $Pb \geq 6$ olan topraklarda müsaade edilebilir sınır değer 300 mg/kg olup Toprak 1 ve Toprak 2 için başlangıçtaki Pb içeriği bu değerin altındadır. Toprak 3’teki Pb konsantrasyonu ise bu sınır değerinin oldukça üzerindedir.

Çizelge 4.2’de de görüldüğü üzere toprakların XRF’de belirlenen kimyasal bileşimleri toprağın önceden belirlenen bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarını doğrulamaktadır. Toprak 1 ve Toprak 2 için analiz sonuçları yaklaşık benzer iken, Toprak 3 oldukça farklı bir karakter göstermiştir. SiO_2 , Na_2O ve kızdırma kaybı değerleri Toprak 3’te diğer 2 toprağa göre daha fazla bulunmuştur. Diğer 2 topraktan farklı özellik gösteren Toprak 3 için SiO_2 ’nin fazlalığı pH’nın daha düşük olduğunu, Na_2O içeriğinin fazlalığı tuz içeriğinin fazlalığını, kızdırma kaybının fazlalığı ise

organik madde miktarının fazla olduğuna ilişkin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.2. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Kimyasal Özellikleri

Özellikler	T ₁	T ₂	T ₃
pH (1:1)	7,36	7,50	6,7
Organik Madde (%)	1,41	2,82	6
Organik Karbon (%)	0,82	1,32	3,5
Kireç (%)	21,6	24,64	4,29
KDK (meq/100 g)	27,96	34,53	5,58
Pb (mg/kg)	19,7	48,0	28130
Bileşimi (%)			
SiO ₂	42,72	43,22	63,37
Al ₂ O ₃	10,73	10,89	0,52
Fe ₂ O ₃	5,56	6,81	2,4
TiO ₂	0,55	0,64	0,03
CaO	15,73	13,73	0,43
MgO	3,65	4,5	0,36
Na ₂ O	0,68	0,56	3,05
K ₂ O	2,14	1,95	0,25
Kızdırma Kaybı (900 °C)	18,21	17,7	29,59

4.2. FARKLI KATI-SIVI ORANI VE YIKAMA ÇÖZELTİLERİNİN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

Toprak-çözelti oranının (1:5, 1:10 ve 1:20 kütle/hacim oranı) ve farklı dozda Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltilerinin Pb giderimine etkisini belirlemek amacıyla 1 g toprağın kullanıldığı desorpsiyon testinde elde edilen bulgular Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi katı-sıvı oranı azaldıkça Pb(II) konsantrasyonu artmış, Pb(II) giderimi ise % olarak azalmıştır. Maksimum Pb(II) giderimi 1:20 katı-sıvı oranında elde edilmiş olup 1:20 katı-sıvı oranında çözeltideki Pb(II) konsantrasyonu azalmıştır. Na₂EDTA yıkama çözeltisiyle yapılan desorpsiyon testinde Pb gideriminin, FeEDTA ve ZnEDTA ile yapılandır daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Yıkama çözeltilerinin başlangıç ve ekstraksiyon sonrası pH, EC ve TDS ölçümleri (1:5 katı-sıvı oranı hariç) yapılmıştır. Çizelge 4.3’ den de görüldüğü gibi Pb giderimi, çözeltilerin başlangıç pH’ları ile yakından ilgilidir. 0.1 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA’nın başlangıç pH’ları sırasıyla; 4,4; 4,5 ve 9,0 olarak ölçülmüştür. Pb giderimi, çözeltilerin başlangıç pH’ları ile ters orantılı olarak değişmiştir. Yani pH azaldıkça çözeltilerdeki Pb giderimi de artmıştır. EC ve TDS değerlerindeki artış ise pH’nın azalmasıyla doğrudan ilgilidir.

Bununla beraber her üç yıkama çözeltisi için de EDTA molar konsantrasyonu azaldıkça Pb giderimi azalmıştır. T1, T2 ve T3 için en fazla Pb giderimi Na₂EDTA ile elde edilirken en az Pb giderimi ZnEDTA ile elde edilmiştir. 1:10 katı-sıvı oranında farklı dozda Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA’nın Pb giderimine etkisi Şekil 4.1’de gösterilmiş olup % Pb giderim verimi Na₂EDTA>FeEDTA>ZnEDTA şeklinde sıralanmıştır.

Çizelge 4.3. Farklı Katı –Sıvı Oranı ve EDTA Konsantrasyonunun, Çözelti, Toprak Pb Konsantrasyonu ve Pb Giderimi Üzerine Etkisi

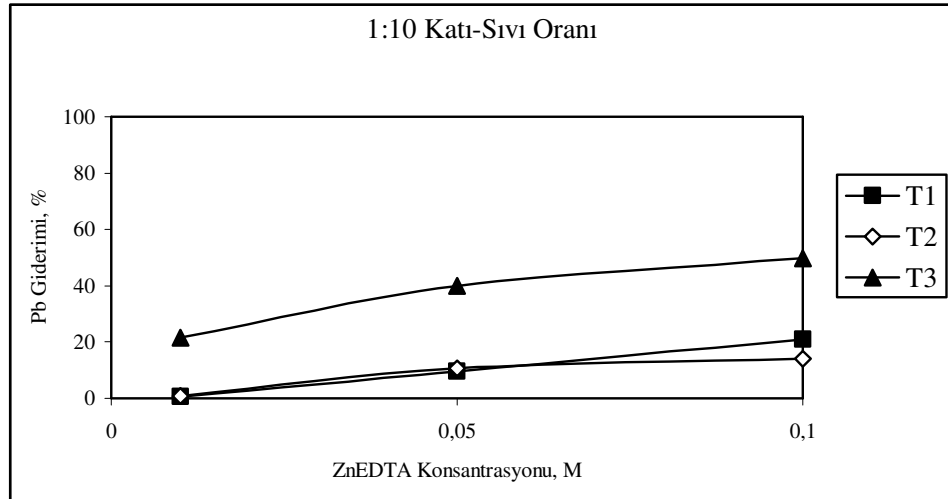
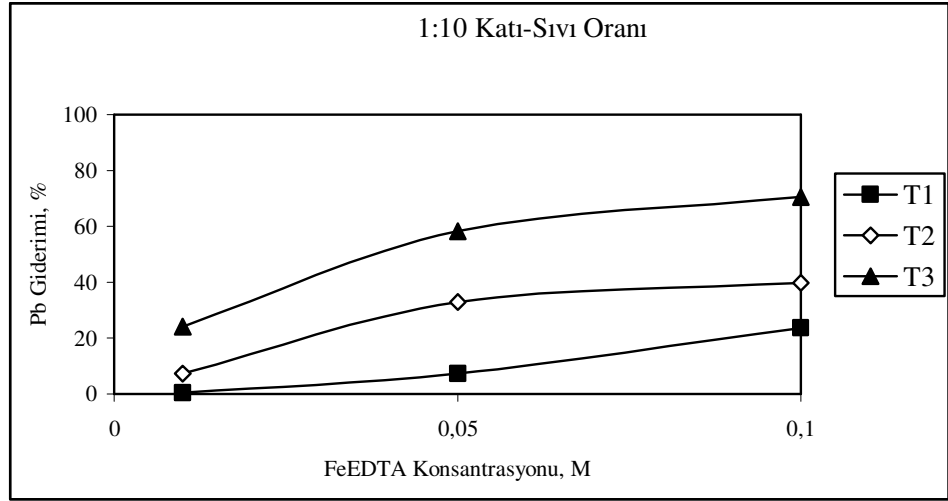
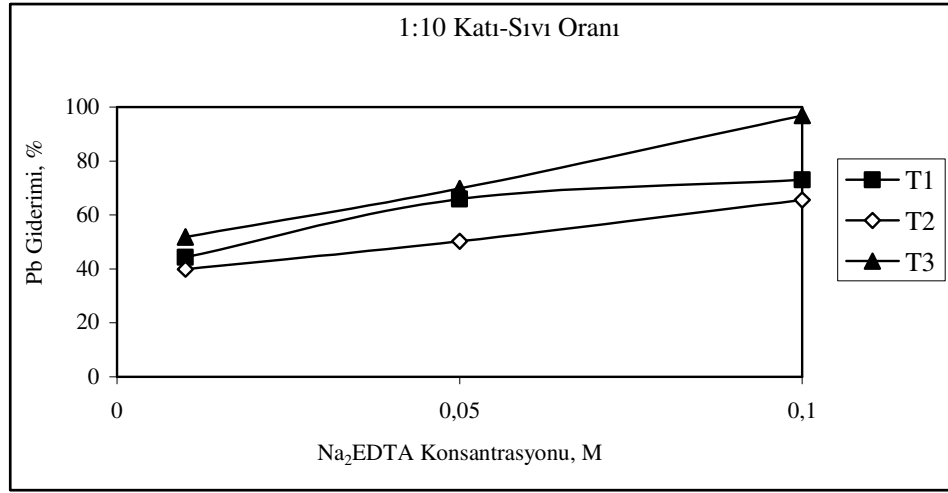
Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak		pH _{çöz}	EC _{çöz} (µS/cm)	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Pb giderimi (%)
		Kütlesi (g)	Oranı								
T1	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	147	286	72
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	105	493	52
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,5	1210	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	47	784	23
T2	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	116	466	56
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	95	574	45
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,5	1210	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	50	797	24
T3	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	3898	8642	69
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,4	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	3217	12047	57
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:05	4,5	1210	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	1312	21570	23
T1	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	6,1	>1990	>1990	75	275	73
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	6,2	>1990	>1990	67	347	66
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,5	480	6,6	1620	790	45	568	44
T2	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	6,1	>1990	>1990	69	360	66
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	6,2	>1990	>1990	53	521	50
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,5	480	6,6	1480	720	42	630	40
T3	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	3,0	>1990	>1990	2726	870	97
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,4	>1990	3,6	>1990	>1990	1966	8473	70
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:10	4,5	480	5,8	>1990	>1990	1459	13542	52
T1	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	5,0	>1990	>1990	39	233	77
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	5,1	>1990	>1990	34	335	67
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,5	1070	6,8	1580	770	31	398	61
T2	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	4,9	>1990	>1990	36	333	68
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	5,9	>1990	>1990	29	462	56
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,5	1070	6,6	1480	730	15	749	29
T3	0.1 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	3,4	>1990	>1990	1396	219	99
	0.05 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,4	>1990	2,9	>1990	>1990	1298	2165	92
	0.01 M Na ₂ EDTA	1	01:20	4,5	1070	5,6	>1990	>1990	1164	4851	83

Çizelge 4.3'ün devamı

Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak		pH _{çöz}	EC _{çöz} (µS/cm)	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Pb giderimi (%)
		Kütlesi (g)	Oranı								
T1	0.1 M FeEDTA	1	01:05	4,5	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	34	851	17
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	4,6	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	29	875	14
	0.01 M FeEDTA	1	01:05	4,7	480	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	6	990	3
T2	0.1 M FeEDTA	1	01:05	4,5	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	43	832	21
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	4,6	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	35	871	17
	0.01 M FeEDTA	1	01:05	4,7	480	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	2	1036	1
T3	0.1 M FeEDTA	1	01:05	4,5	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	1396	21150	25
	0.05 M FeEDTA	1	01:05	4,6	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	1312	21570	23
	0.01 M FeEDTA	1	01:05	4,7	480	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	374	26258	7
T1	0.1 M FeEDTA	1	01:10	4,5	>1990	6,5	>1990	>1990	24	778	24
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	4,6	>1990	6,7	>1990	>1990	7	946	7
	0.01 M FeEDTA	1	01:10	4,7	480	7,2	840	400	0	1016	0
T2	0.1 M FeEDTA	1	01:10	4,5	>1990	6,5	>1990	>1990	42	632	40
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	4,6	>1990	6,7	>1990	>1990	34	703	33
	0.01 M FeEDTA	1	01:10	4,7	480	7,2	800	390	8	972	7
T3	0.1 M FeEDTA	1	01:10	4,5	>1990	5,0	>1990	>1990	1984	8294	71
	0.05 M FeEDTA	1	01:10	4,6	>1990	4,9	>1990	>1990	1637	11758	58
	0.01 M FeEDTA	1	01:10	4,7	480	5,3	1760	860	675	21381	24
T1	0.1 M FeEDTA	1	01:20	4,5	>1990	6,5	>1990	>1990	15	725	29
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	4,6	>1990	6,8	>1990	>1990	7	880	14
	0.01 M FeEDTA	1	01:20	4,7	480	7,2	800	390	5	916	10
T2	0.1 M FeEDTA	1	01:20	4,5	>1990	6,5	>1990	>1990	21	623	41
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	4,6	>1990	6,6	>1990	>1990	10	840	20
	0.01 M FeEDTA	1	01:20	4,7	480	7,1	800	390	5	956	9
T3	0.1 M FeEDTA	1	01:20	4,5	>1990	4,9	>1990	>1990	1161	4911	83
	0.05 M FeEDTA	1	01:20	4,6	>1990	5,0	>1990	>1990	1060	6921	75
	0.01 M FeEDTA	1	01:20	4,7	480	5,2	1280	630	504	18052	36

Çizelge 4.3'ün devamı

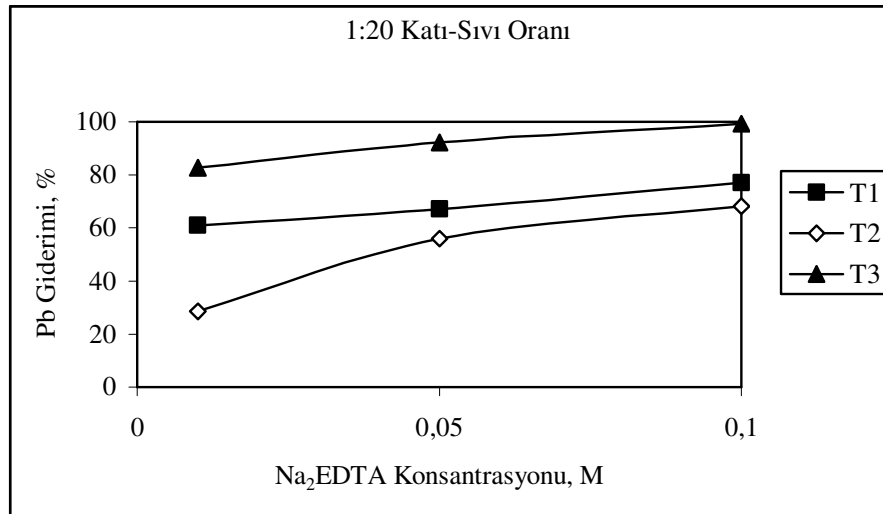
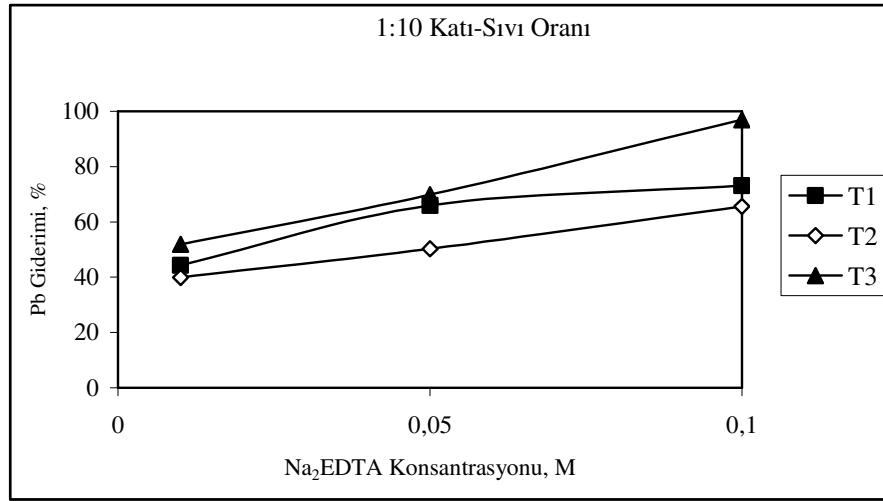
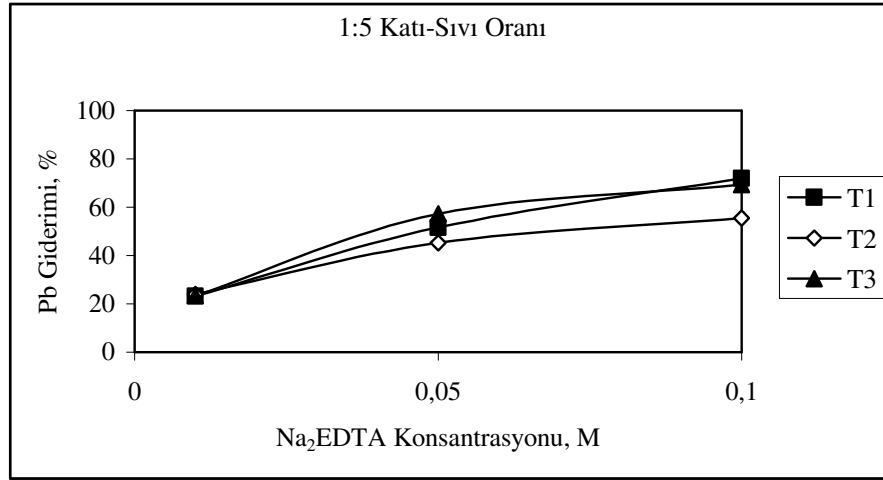
Örnek No	Yıkama çözeltisi	Toprak Kütleli (g)	Toprak Oranı	pH _{çöz}	EC _{çöz} (µS/cm)	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Pb giderimi (%)
T1	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	9,0	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	21	914	10
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	18	932	9
	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	6,6	1070	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	2	1010	1
T2	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	9,0	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	37	864	18
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	33	883	16
	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	6,6	1070	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	3	1035	1
T3	0.1 M ZnEDTA	1	01:05	9,0	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	672	24772	12
	0.05 M ZnEDTA	1	01:05	7,9	>1990	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	511	25576	9
	0.01 M ZnEDTA	1	01:05	6,6	1070	ölçülemedi	ölçülemedi	ölçülemedi	353	26363	6
T1	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	9,0	>1990	7,9	>1990	>1990	21	806	21
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	7,9	>1990	8	>1990	>1990	10	921	10
	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	6,6	1070	8,1	>1990	530	1	1013	1
T2	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	9,0	>1990	7,7	>1990	>1990	15	900	14
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	7,9	>1990	7,3	>1990	>1990	11	937	11
	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	6,6	1070	7,6	>1990	530	1	1039	1
T3	0.1 M ZnEDTA	1	01:10	9,0	>1990	6,9	>1990	>1990	1403	14101	50
	0.05 M ZnEDTA	1	01:10	7,9	>1990	6,8	>1990	>1990	1127	16864	40
	0.01 M ZnEDTA	1	01:10	6,6	1070	6,5	1760	860	606	22075	22
T1	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	9,0	>1990	7,7	>1990	>1990	12	775	24
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	7,9	>1990	7,6	>1990	>1990	8	855	16
	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,6	1070	8,3	1100	540	0	1020	0
T2	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	9,0	>1990	8,0	>1990	>1990	8	880	16
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	7,9	>1990	8,0	>1990	>1990	7	904	14
	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,6	1070	8,0	1100	530	1	1028	2
T3	0.1 M ZnEDTA	1	01:20	9,0	>1990	7,0	>1990	>1990	780	12526	55
	0.05 M ZnEDTA	1	01:20	7,9	>1990	6,8	>1990	>1990	703	14066	50
	0.01 M ZnEDTA	1	01:20	6,6	1070	6,3	1550	760	591	16303	42



Şekil 4.1. 1:10 Katı-Sıvı Oranında Farklı Dozda Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın Pb(II) Giderimine Etkisi

Farklı konsantrasyonlarda (0.1, 0.05 ve 0.01 M) Na₂EDTA yıkama çözeltisi ve farklı katı-sıvı oranının (1:5, 1:10 ve 1:20) Pb giderimi üzerine etkisi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Her üç yıkama çözeltisinin farklı dozlarında yapılan kesikli desorpsiyon testinde maksimum Pb giderimi 0.1 M Na₂EDTA ile elde edilmiştir. Toprak 1 için 0.1, 0.05 ve 0.01 M Na₂EDTA ile yapılan yıkama sonunda 1:5 katı-sıvı oranında Pb giderimi sırayla, % 72, % 52 ve % 23; 1:10 katı-sıvı oranında % 73, % 66 ve % 44 iken 1:20 katı-sıvı oranında % 77, % 67 ve % 61 olarak elde edilmiştir. Benzer bulgular Toprak 2 için sırayla 1:5 katı-sıvı oranında % 56, % 45 ve % 24; 1:10 katı-sıvı oranında % 66, % 50 ve % 40; 1:20 katı-sıvı oranında ise % 68, % 56 ve % 29 olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere T2’deki Pb giderimi T1’e göre daha azdır. Bunun nedeni T2’nin adsorplama kapasitesinin T1’e göre daha fazla olması şeklinde açıklanabilir. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikler yönünden Toprak 1 ve Toprak 2’den farklı bir karakter gösteren Toprak 3 için bu değerler sırayla 1:5 katı-sıvı oranında % 69, % 57, % 23; 1:10 katı-sıvı oranında % 97, % 70, % 52; 1:20 katı-sıvı oranında ise % 99, % 92 ve % 83 olarak kayıt edilmiştir. Elde edilen bulgular en fazla Pb(II) gideriminin T3’te sağlandığını göstermektedir. Bu durum T3’te kil içeriğinin bulunmaması, toprağın asidik karakterde olması, KDK değerinin ve alüminyum oksit (Al₂O₃) ile demir oksit (Fe₂O₃) içeriğinin düşük olması gibi faktörlerle ilişkilendirilebilir. Toprağın kil içeriği, katyon değiştirme kapasitesi, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ içeriği adsorplama kapasitesinde etkili olan parametrelerdir. Elde edilen Pb giderim %’si daha önce yapılan araştırmalar ile kıyaslandığında Allen ve Chen [79], Evangelista ve Zownir [80]’in bulguları ile uyumluluk göstermektedir.

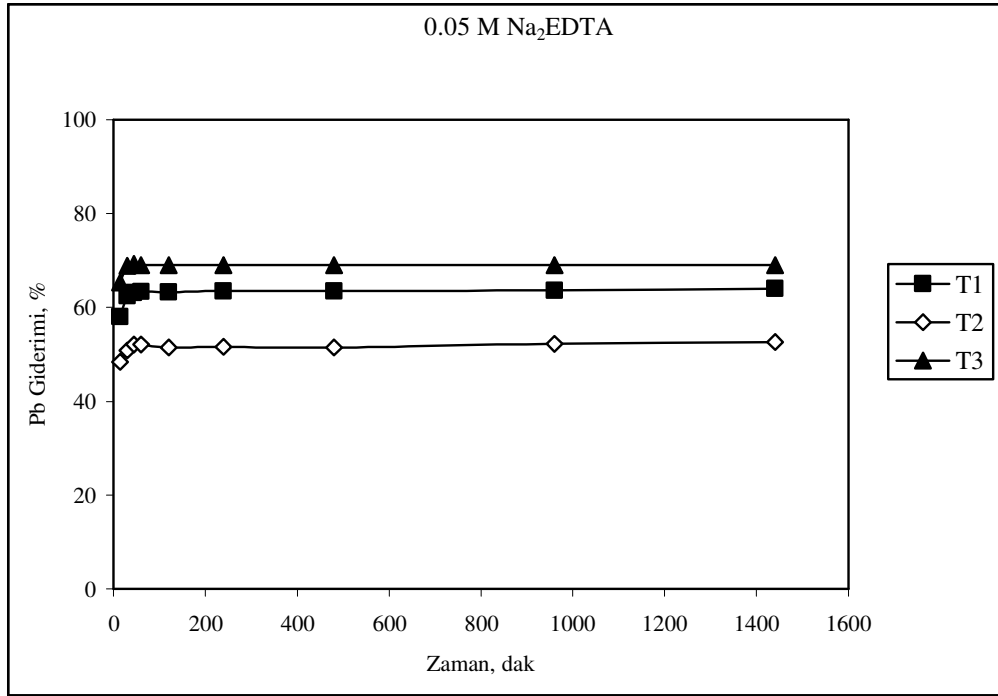
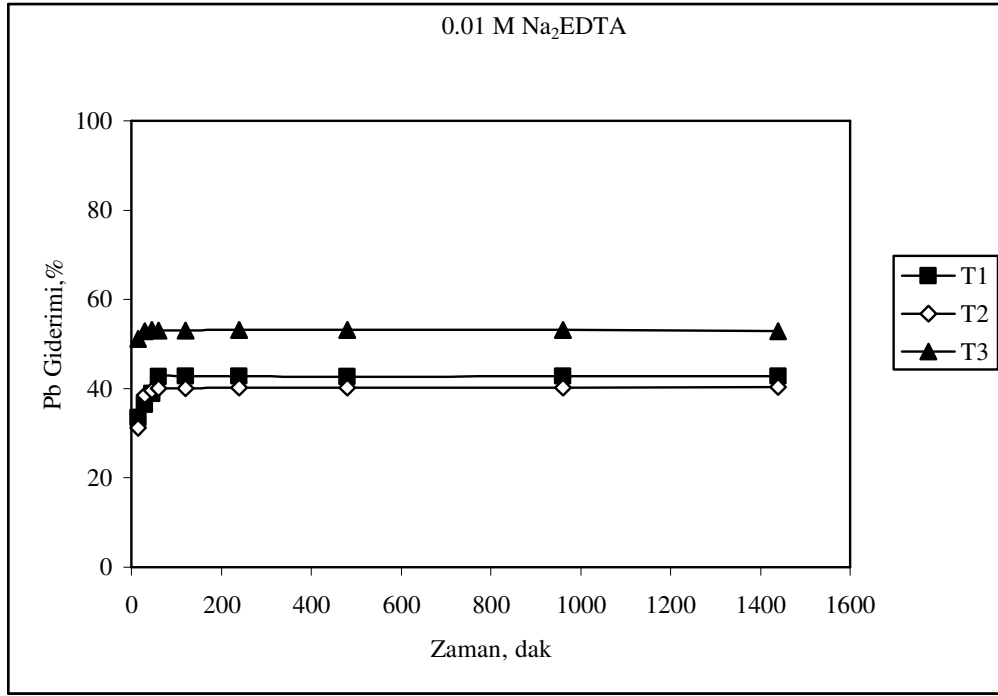


Şekil 4.2. Farklı Na₂EDTA Konsantrasyonunda Katı-Sıvı Oranının Pb(II) Giderimine Etkisi

4.3. YIKAMA SÜRESİNİN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

Araştırmada toprak-çözelti temas süresi 2 h olarak uygulanmıştır. Toprak matriksinden Pb'nin serbestlenmesi için bu araştırmada uygulanan 2 h'lik sürenin uygun olup olmadığını belirlemek amacıyla 0.01 ve 0.05 M Na₂EDTA ile 175 rpm'de 24 h (1440 dak) süreyle (0, 15, 30, 45, 60, 120, 240, 480, 960 ve 1440 dak) 1:10 katı-sıvı oranında yıkama yapılmıştır. Farklı Na₂EDTA konsantrasyonlarında ve 1:10 katı-sıvı oranında yıkama süresinin Pb(II) giderimine etkisi Şekil 4.3'de gösterilmiştir.

0.01 ve 0.05 M Na₂EDTA yıkama çözeltisi ile yapılan testler, çözeltinin dengeye gelmesi için 1 saatlik temas süresinin yeterli olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 4.3). Evangelista ve Zownir [81] tarafından Pb(II) ile kirletilmiş topraktan Na₂EDTA ile Pb'nin 15 dakika gibi kısa bir sürede uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir. Evangelista ve Zownir'in çalışmaları esas alınarak başlangıçta uygulanan yıkama süresine paralellik göstermesi açısından daha sonra yapılan çalışmalarda da toprak-çözelti temas süresi 2 h olarak uygulanmıştır.

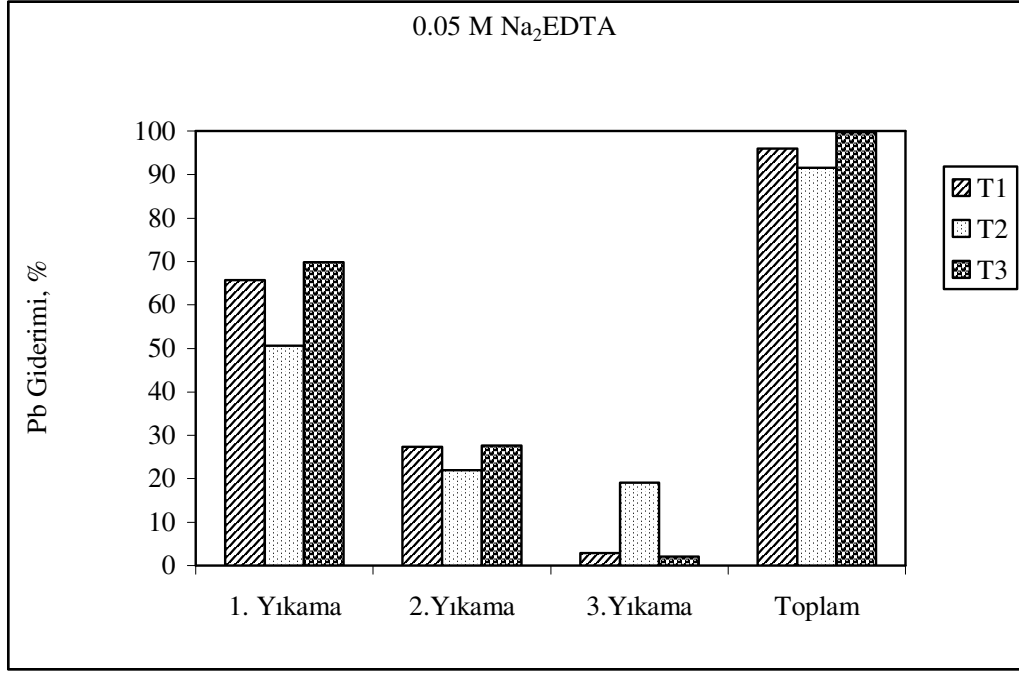


Şekil 4.3. Farklı Na₂EDTA Konsantrasyonlarında ve 1:10 Katı-Sıvı Oranında Zamanın Pb(II) Giderimine Etkisi

4.4. ARDIŞIK YIKAMANIN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

Her 3 toprak için 1 g toprak ile yapılan yıkama testinde, maksimum giderim 1:20 katı-sıvı oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ile elde edilmiş olup katı-sıvı oranı arttıkça Pb(II) giderimi artmıştır (Şekil 4.2 ve Çizelge 4.3). Ancak 0.1 M Na₂EDTA için çok fazla kimyasal madde kullanımı gerektiği dikkate alınarak, daha az kimyasal madde kullanmak ve maliyeti azaltmak amacıyla 0.05 M Na₂EDTA dozu ve 1:10 katı-sıvı oranı esas alınmıştır. Bununla beraber 0.1 M Na₂EDTA ile elde edilen verime ulaşmak için yıkama sayısı artırılmıştır. Üç ardışık yıkama sonundaki toplam Pb giderim verimi Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 95,98; 91,65 ve 99,75 olarak bulunmuştur (Şekil 4.4). Üç yıkama sonunda toprakta kalan Pb konsantrasyonu Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla 41, 98 ve 70 mg /kg'a ulaşmıştır.

2005 tarihinde yürürlüğe giren Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre toprakta müsaade edilebilir Pb konsantrasyonu maksimum 300 mg/kg'dır. Bu çalışmada topraklardaki Pb(II) konsantrasyonlarının sınır değerin altına düşürülmesi amaçlanmış olup, ardışık yıkama ile 0.05 M Na₂EDTA ile tüm topraklarda bu değerin altına inilerek hedefe ulaşılmıştır.

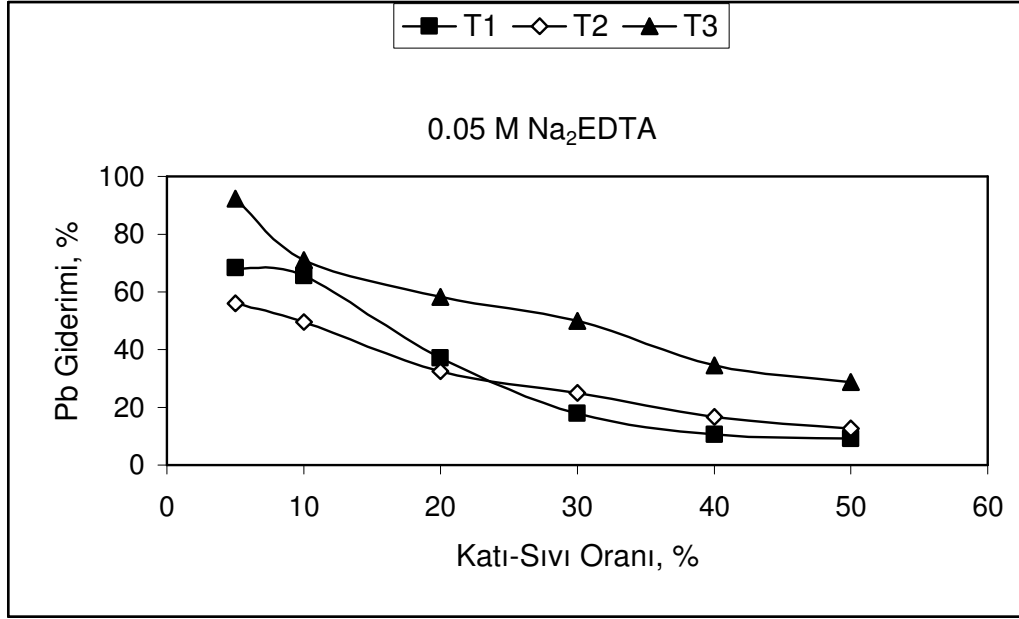


Şekil 4.4. 0.05 M Na₂EDTA ile Ardışık Üç Yıkamanın Pb(II) Giderimine Etkisi

4.5. % KATI-SIVI ORANININ Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

1 g toprağın kullanıldığı kesikli desorpsiyon testlerinde toprak yoğunluğu suyun yoğunluğuna (1 g/cm³) eşdeğer alınmıştır. Ancak çözelti miktarının sabit kalıp toprak miktarının arttığı durumlarda böyle bir kabul yapılması söz konusu değildir. Normalde toprak yoğunluğu (özgül ağırlık) suyun yoğunluğundan daha fazladır. Bu durum gözönüne alınarak yıkama çözeltisi miktarı (20 mL) sabit tutulmuş ve yıkama çözeltisi içine 1, 2, 4, 6, 8, ve 10 g toprak ilave edilerek 2 h süreyle 0.05 M Na₂EDTA ile yıkama yapılmıştır (Şekil 4.5).

Uygulanan katı-sıvı oranı, % olarak [toprak miktarı/çözelti hacmi*100] ifade edilmiştir. Bu değer sırayla % 5, % 10, % 20, % 30, % 40 ve % 50'ye tekabül etmektedir. Şekil 4.5'de de görüldüğü üzere her üç toprak için % katı-sıvı oranı arttıkça Pb(II) giderimi azalmıştır. Bu sonuç, 1:20 katı-sıvı oranında yapılan yıkama testlerinin Pb giderimi üzerine etkisinin doğruluğunu ispatlamaktadır.



Şekil 4.5. % Katı-Sıvı Oranının Pb(II) Giderimine Etkisi

4.6. DEİYONİZE SUYUN Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

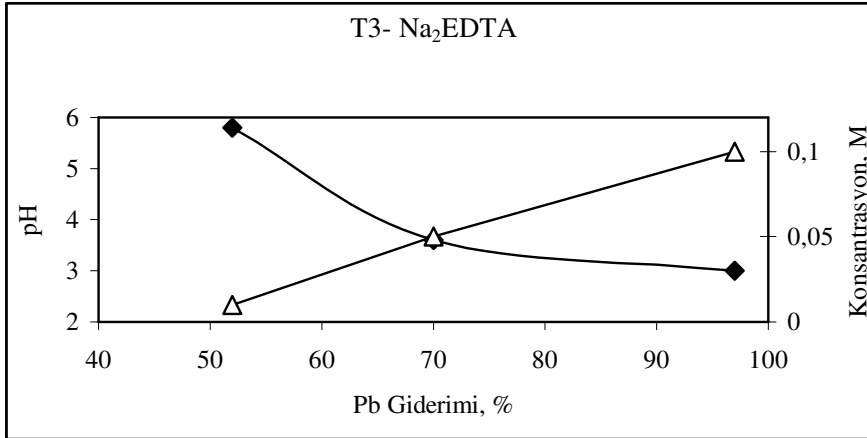
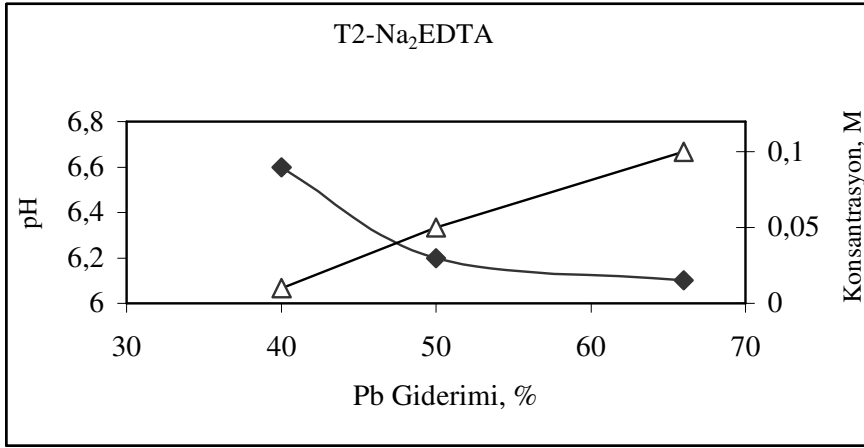
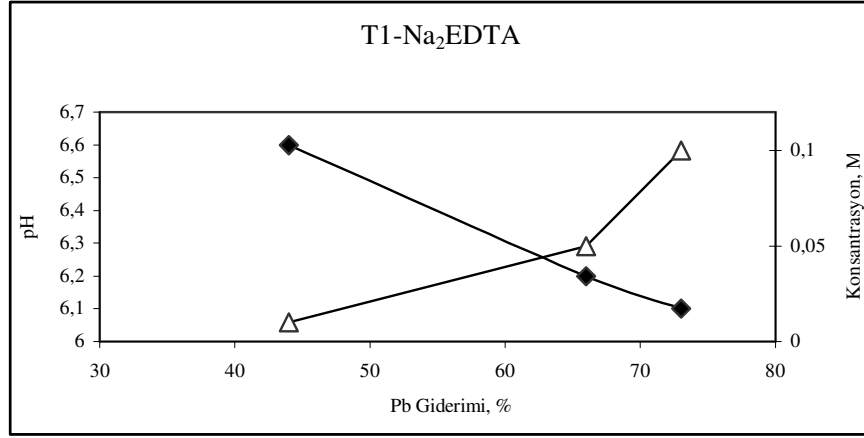
Toprakta zayıf bağlı Pb fraksiyonunu (suda çözünebilir fraksiyon) belirlemek amacıyla yıkama testleri deiyonize su ile de yapılmıştır. Deiyonize su ile Pb serbestlenmesi % 1-9 arasında değişmekte olup, toprak matrisine güçlü bir şekilde bağlanan Pb' nin 1:20 katı-sıvı oranında daha fazla desorplandığı görülmüştür (Çizelge 4.4). Bu durum, Toprak 1 ve Toprak 2'nin yapay olarak kirletilmiş olmasına rağmen Toprak 3'e göre Pb'nin toprak matrisine çok güçlü bir şekilde adsorplanmış olduğunu ortaya koymuştur. Bunun nedeni; olasılıkla kil içeriği, KDK, spesifik yüzey alanı, Al_2O_3 ile Fe_2O_3 'in Toprak 1 ve Toprak 2'de oldukça fazla olmasıdır.

Çizelge 4.4. Farklı Katı-Sıvı Oranında Deiyonize Suyun Denge Çözeltisi, Toprak Pb(II) Konsantrasyonu ve Pb(II) Giderimi Üzerine Etkisi

Örnek No	Toprak Kütlesi(g)	Toprak:Çözelti Oranı	Ce (mg/L)	q (mg/kg)	Pb Serbestlenmesi (%)
T1	1	01:05	20	1000	2
T2	1	01:05	10	1038	1
T3	1	01:05	1407	26724	5
T1	1	01:10	31	989	3
T2	1	01:10	21	1027	2
T3	1	01:10	1969	26161	7
T1	1	01:20	51	969	5
T2	1	01:20	42	1006	4
T3	1	01:20	2532	25598	9

4.7. YIKAMA ÇÖZELTİSİ pH'sının Pb(II) GİDERİMİNE ETKİSİ

Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için 1:10 katı-sıvı oranında Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın farklı konsantrasyonlarına bağlı olarak denge çözelti pH'sının Pb giderimine etkisi Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere pH'nın azalmasıyla ve EDTA çözeltilerinin konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte toprak çözeltilerinden uzaklaştırılan Pb(II) miktarı artmıştır. Yüksek pH koşullarının Pb'nin çözünürlüğünü azalttığı bilinmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar, topraktan metal ekstraksiyonunun çözelti pH'sı ile yakından ilgili olduğunu ve asidik ortamlarda metal gideriminin arttığını ortaya koymuştur [81, 82].



Şekil 4.6. 1:10 Katı-Sıvı Oranında Yıkama Çözeltisi pH'sının ve Konsantrasyonunun Pb(II) Giderimine Etkisi

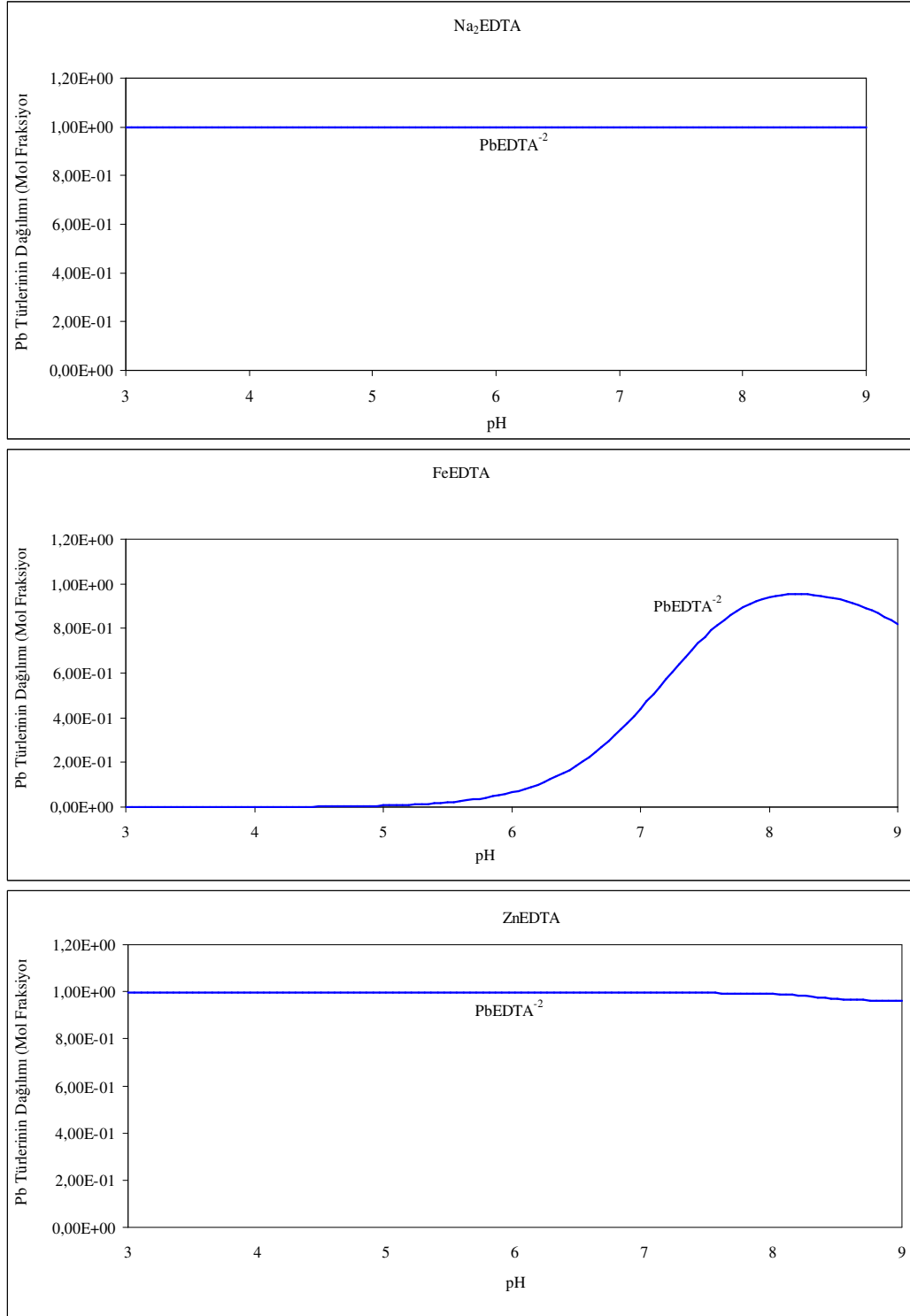
Elde edilen bulguların doğruluğunu teyit etmek amacıyla yıkama çözeltileri ile Pb'nin toprak çözeltilisinde yapması muhtemel kompleksler Herbalin ve Westall tarafından geliştirilen FITEQL programı ile karşılaştırılmıştır. Kullanılan bu programla Na₂EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA (0.05 M) yıkama çözeltileri ile Pb'nin pH'ya bağlı olarak yapması muhtemel denge reaksiyonları belirlenmiş olup Çizelge 4.5'te PHREEQC programıyla elde edilen denge reaksiyonları ve denge oluşum sabitleri (Log K) gösterilmiştir. Elde edilen veriler şematik olarak Toprak 2 için Şekil 4.7'de ve Toprak 3 için Şekil 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. Pb'nin Tür ve Denge Reaksiyonları (T= 25 °C, I= 0.00 M) [77]

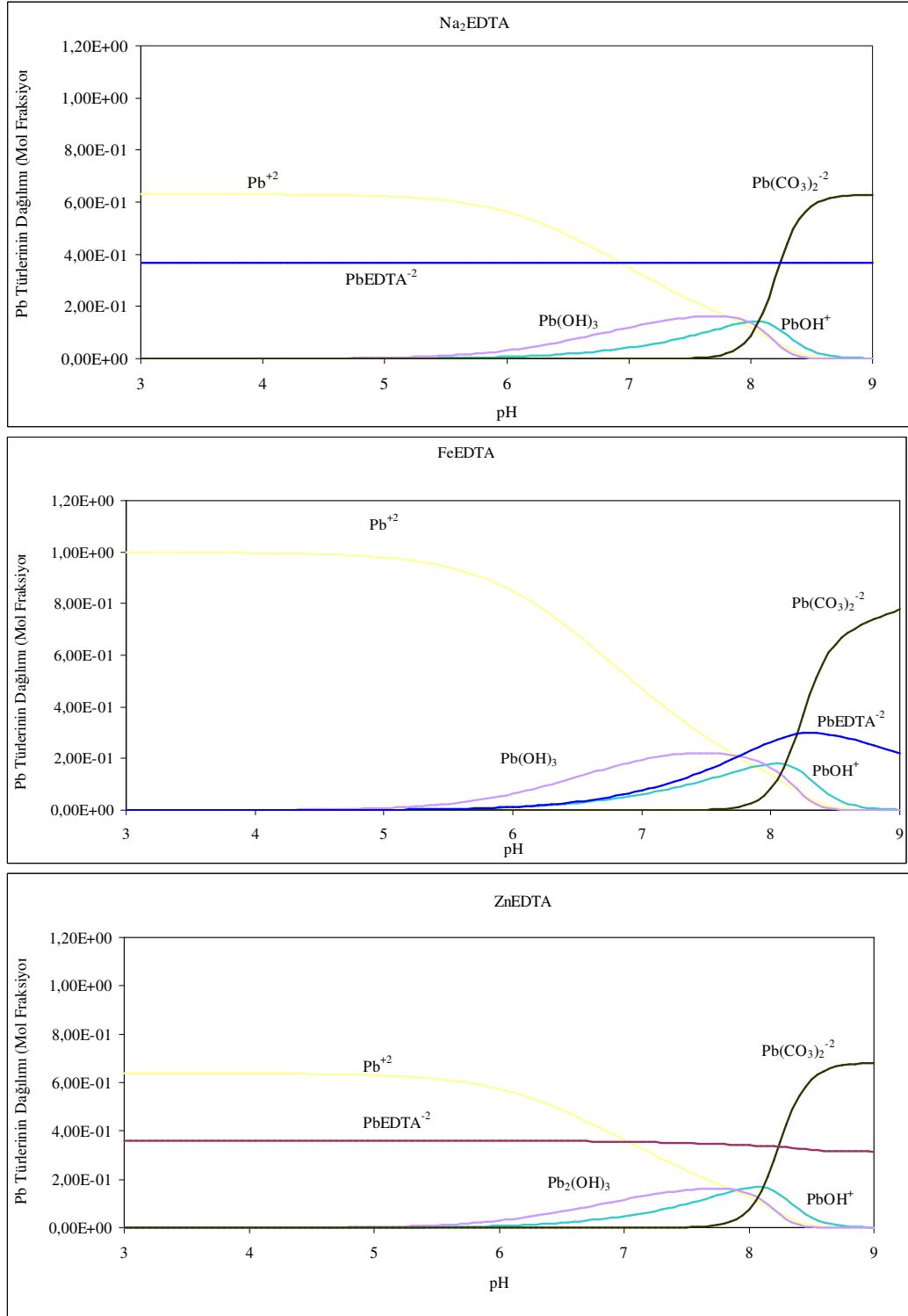
Reaksiyon	Log K
$Pb^{+2} + 2CO_3^{-2} \leftrightarrow Pb(CO_3)_2^{-2}$	10,64
$Pb^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrow PbCO_3$	7,24
$Pb^{+2} + EDTA^{-4} \leftrightarrow PbEDTA^{-2}$	17,88
$Pb^{+2} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow PbHEDTA^{-}$	9,68
$Pb^{+2} + EDTA^{-4} + 2H^+ \leftrightarrow PbH_2EDTA$	6,22
$Zn^{+2} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$	-8,96
$Zn^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	-16,899
$Zn^{+2} + 3H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_3^{-} + 3H^+$	-28,399
$Zn^{+2} + 4H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_4^{-2} + 4H^+$	-41,199
$Zn^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow ZnHCO_3^+$	12,4
$Zn^{+2} + CO_3^{-2} \leftrightarrow ZnCO_3$	5,3
$Zn^{+2} + 2CO_3^{-2} \leftrightarrow Zn(CO_3)_2^{-2}$	9,63
$Zn^{+2} + EDTA^{-4} \leftrightarrow ZnEDTA^{-2}$	16,44
$Zn^{+2} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow ZnHEDTA^{-}$	9,0
$Fe^{+3} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{+2} + H^+$	-2,19
$Fe^{+3} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$	-5,67
$Fe^{+3} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	-13,6
$Fe^{+3} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^{-} + 4H^+$	-21,6
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} \leftrightarrow FeEDTA^{-}$	27,7
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + H^+ \leftrightarrow FeHEDTA$	29,2
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + H_2O \leftrightarrow FeOHEDTA^{-2} + H^+$	19,8
$Fe^{+3} + EDTA^{-4} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2EDTA^{-3} + 2H^+$	9,7
$Na^+ + CO_3^{-2} \leftrightarrow NaCO_3^{-}$	1,268
$Na^+ + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow NaHCO_3$	10,08
$Na^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow NaEDTA^{-3}$	2,5
$H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH^{-3}$	9,96
$2H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_2^{-2}$	16,21
$3H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_3^{-}$	18,86
$4H^+ + EDTA^{-4} \leftrightarrow EDTAH_4$	20,93
$Pb^{+2} + H_2O \leftrightarrow PbOH^+ + H^+$	-7,71
$Pb^{+2} + 2H_2O \leftrightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+$	-17,120

Şekil 4.7’de görüldüğü üzere Toprak 2 için Na₂EDTA ve ZnEDTA ile yapılan yıkamada Pb(II), EDTA ile tüm pH’larda kuvvetli kompleks oluşturmuştur. EDTA çözeltideki Pb(II)’nin tamamıyla 1:1 kompleks oluşturmuştur. Oluşan kompleks çok kuvvetli olduğundan ortamda Pb²⁺ kalmamıştır. Şekil 4.7’den de görüldüğü üzere FeEDTA ile Pb(II) düşük pH’larda kompleks oluşturamamıştır. Pb(II) ile FeEDTA’nın pH≥6’da kompleks yapabildiği görülmüştür. FeEDTA ile Pb(II)’nin oluşturduğu kompleks pH 8’de en yüksek değerine ulaşmıştır. Bu durum, FeEDTA yıkama çözeltisinin pH’sını değiştirerek Pb(II) gideriminin artırılabilirliğini göstermektedir. Hiçbir pH değişimi yapılmaksızın doğal toprak çözelti pH’sında elde edilen deneysel bulgular uygulanan modelin sonuçlarıyla uyum göstermektedir. Toprak 1 ve Toprak 2 benzer karakter gösterdiğinden sadece Toprak 2 için Pb türlerinin dağılımı belirlenmiştir.

Toprak 3 için, Na₂EDTA ve FeEDTA ile yapılan kesikli desorpsiyon testinde, Pb(II)’nin EDTA ile pH değişimine bağlı olmaksızın kompleks yaptığı Şekil 4.8’den görülmektedir. Ancak FeEDTA ile Pb’nin kompleks yapması pH’ya bağlı olup, pH 8’de kompleks oluşumu maksimum düzeydedir. Toprak 3’deki Pb(II) konsantrasyonu Toprak 2’den daha fazla olduğundan Toprak 3 ile yapılan yıkama çözeltilerinde Pb’nin iyonik formuna rastlanmıştır. Her üç ortamda da iyonik Pb konsantrasyonu, pH’nın artmasıyla birlikte azalmıştır.



Şekil 4.7. Toprak 2 için 0.05 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Pb Türlerinin Dağılımı (I:0.00 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)



Şekil 4.8. Toprak 3 için 0.05 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'a Bağlı Olarak Değişen Pb Türlerinin Dağılımı (1:0.00 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)

4.8. ELEKTROLİZ İLE Pb(II) GİDERİMİ

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

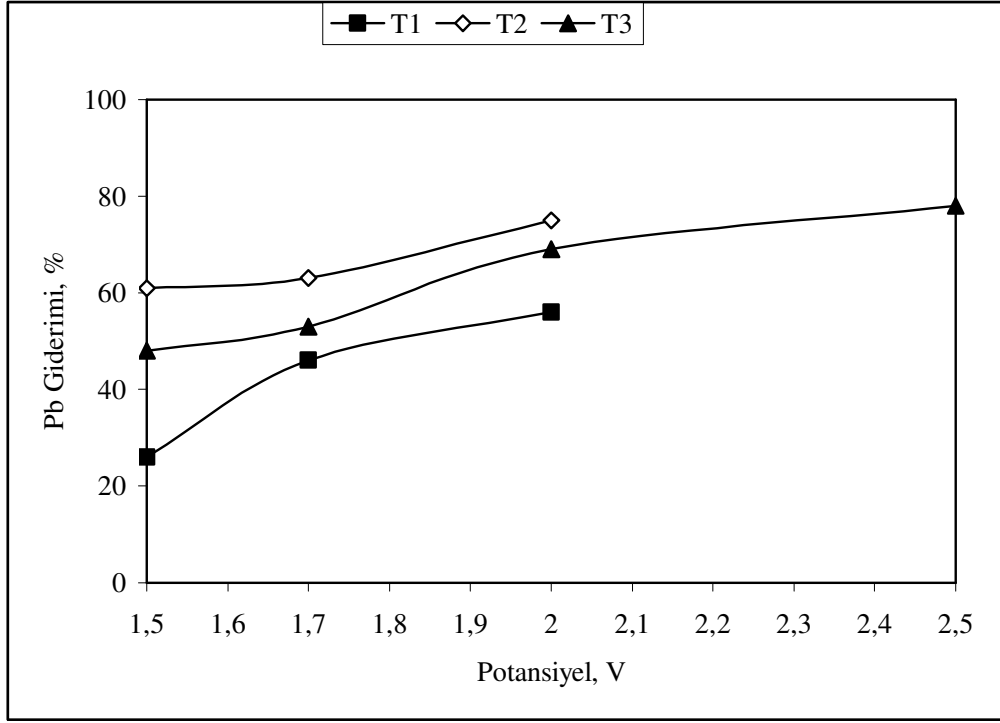
Bu yöntemler dışında özel hallerde ve ileri arıtma gerektiğinde iyon değişimi, membran filtrasyonu, evaporasyon, ters ozmoz gibi yöntemler uygulanmaktadır. Son yıllarda kimyasal arıtma yöntemlerinin yerini elektroozmoz, elektroliz, elektrodializ, elektroforez, elektroçöktürme gibi elektrokimyasal arıtma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

Bu tez çalışmasında toprak çözeltisi, su gibi değerlendirilerek çözeltiliye alınan Pb(II) iyonları Şekil 3.1'de şematik olarak gösterilen sabit yataklı bir reaktörde elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Bir güç kaynağı ve akım ölçerin kullanıldığı deney düzeneğinde çalışma elektrodu olarak daha fazla yüzey alan elde etmek amacıyla granüle Pb elektrot, karşıt elektrot olarak Pt elektrot ve elektrot potansiyelini belirlemek amacıyla kalomel (Ag/AgCl₂) elektrot kullanılmıştır.

Çözelti denge konsantrasyonunun yüksek olması dikkate alınarak elektrokimyasal çöktürme testlerinde 0.05 M Na₂EDTA yıkama çözeltisi ve 1:10 katı-sıvı oranı (50 g toprak-500 mL çözelti) kullanılmıştır. Denge çözeltisinin başlangıcında hiçbir pH değişikliği yapılmamış olup doğal pH'larda Pb(II) giderimi üzerinde çalışılmıştır. Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için elektroliz öncesi çözelti pH'sı sırayla 8,4; 8,5 ve 5,7 iken elektroliz sonrası çözelti pH'sı uygulanan potansiyele bağlı olarak azalmıştır. -1,5 V'da elektroliz sonrası toprak çözelti pH'sı

sırayla Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için 8,1; 7,1 ve 3,9 iken -2,0 V'da 8,1; 7,4 ve 3,7 olarak kayıt edilmiştir. Elektroliz işleminde uygulanan farklı potansiyeller sonunda, toprak yıkama çözeltilerinin pH'larında önemli farklılıklar gözlenmemiştir.

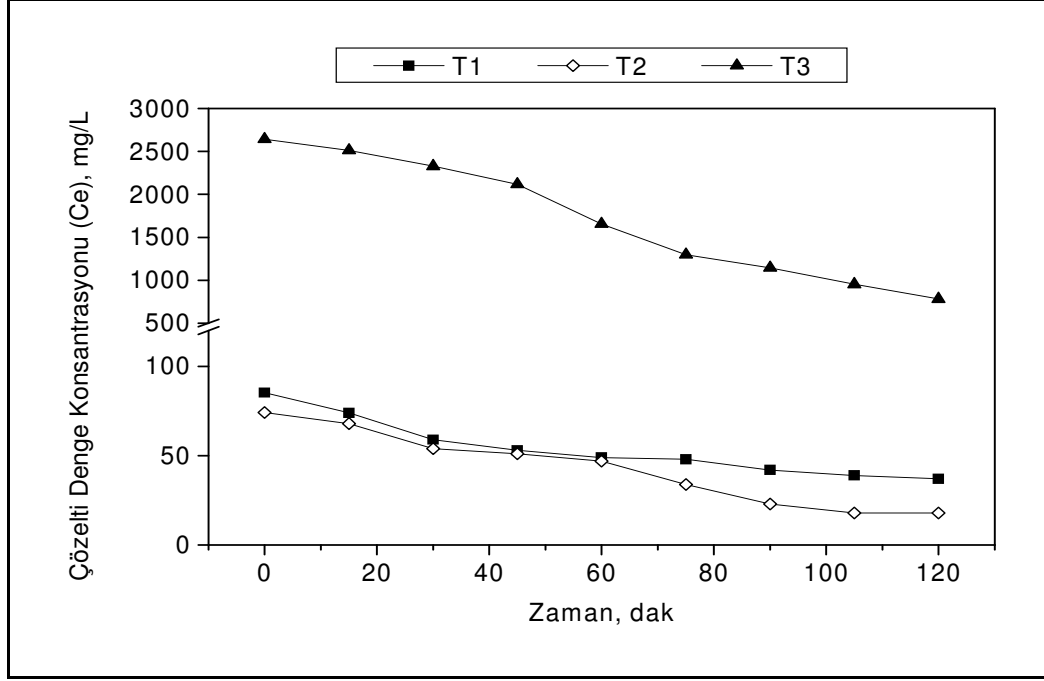
Yapılan yıkama sonrasında çözeltilerin denge Pb(II) konsantrasyonu sırayla Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için yaklaşık 85, 74 ve 2644 mg/L olarak tespit edilmiş olup bu toprak çözeltileri 2 h süreyle 3 farklı potansiyelde elektrolize tabi tutulmuştur. Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 yıkama çözeltileri için -1,5 V; -1,7 V ve -2,0 V sabit elektrot potansiyelinde elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrot potansiyelinin seçiminde Yeşilkaynak ve ark. [62] tarafından daha önce toprak çözeltilerinden Pb(II) giderimi amacıyla yapılan çalışmadaki potansiyeller esas alınmıştır. Elektroliz sonrası hücreden numune alınmış ve Pb(II) konsantrasyonu AAS'da belirlenmiştir. Yıkama çözeltilerinin elektroliz öncesi ve elektroliz sonrası Pb konsantrasyonu üç toprak numunesi için ayrı ayrı belirlenerek % Pb giderimi hesaplanmıştır. Benzer işlem Pb içeriği fazla olan Toprak 3 için -2,5 V'da da yapılmış ve bu potansiyelde Pb(II) gideriminin maksimum düzeyde olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.9). Yapılan testlerde elektrot potansiyeli arttıkça Pb(II) gideriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.9). En az Pb(II) giderimi Toprak 1 için elde edilirken en fazla Pb(II) giderimi Toprak 2 için elde edilmiştir. -1,5 V'da Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 26 , % 61 ve % 48 Pb giderimi sağlanırken , -1,7 V'da % 46, % 64 ve % 53 oranında Pb giderimi sağlanmıştır. Toprak 3 için -2,5 V'daki Pb giderimi % 78'e ulaşmıştır.



Şekil 4.9. Sabit Yataklı Bir Reaktörde Toprak Çözeltisine Uygulanan Potansiyelin Pb(II) Giderimine Etkisi

Yalnızca -2,0 V'ta 2 h süreyle elektrolize tabi tutulan üç toprak çözeltisinden (100 mL), 15 dakikada bir 1 mL numune alınarak zamana bağlı Pb(II) giderimi belirlenmiştir. Zaman testinde her 15 dakikada 1 mL numune alındığı için azalan hacim, Pb gideriminin hesaplanmasında ihmal edilmiştir. Şekil 4.10'da gösterildiği gibi Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için -2,0 V'da yapılan elektroliz esnasında çözelti denge Pb konsantrasyonu zamana bağlı olarak azalmış olup 2 h sonraki Pb giderim verimi sırayla % 57, % 76 ve % 69 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan -2,0 V'luk potansiyelde çözelti denge konsantrasyonuna zamanın etkisi Şekil 4.10'da her üç toprak için gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi Pb giderimi zamana bağlı olarak artış göstermektedir.

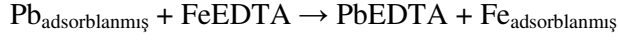
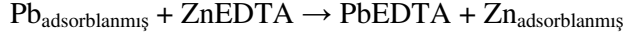
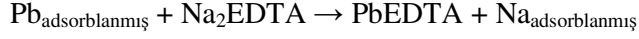


Şekil 4.10. Uygulanan -2,0 V'luk Potansiyelde Çözelti Denge Konsantrasyonuna Zamanın Etkisi

Son yıllarda ağır metallerin özellikle de Pb'nin yol açtığı toprak kirliliği tüm dünyanın ortak problemi haline gelmiştir [3, 13]. Bu yüzden topraktan Pb'nin giderilmesi için büyük çaba harcanmaktadır. Metallerin toprak yüzeyinden gideriminde meydana gelen mekanizmalar şunlardır: (i) asitleşme, (ii) diğer metal iyonlarının ve anyonların rekabet edici sorpsiyonu, (iii) katı fazın çözünmesi yada indirgenme, (iv) ligandlarla metal iyonlarının kompleks yapması [83].

Metaller ile çok güçlü bir kompleks yapması ve toprağın özelliklerini bozmaması nedeniyle geleneksel olarak en fazla kullanılan EDTA çözeltilsinin, metali topraktan desorpladığı yada çözdüğü bilinmektedir [84].

Bu araştırmada toprağa adsorbe olmuş Pb'yi, desorpsiyon ve çözünme ile sıvı faza transfer etmek amacıyla EDTA kullanılmıştır. Toprak yüzeyine adsorplanmış Pb'nin; Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA ile desorpsiyonu (değişim reaksiyonu) aşağıdaki şekilde olabilir.



Toprağın minerolojik kompozisyonu, topraktaki dane büyüklüğü dağılımı, organik maddeler ve bunların topraktaki konsantrasyonu, toprak çözeltisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, organik ve mineral bileşenlerin katyon değişim kapasiteleri, kirletici konsantrasyonu ve kimyasal yapısı adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerdir.

Toprak 1 ve Toprak 2 ince tekstüre sahip olup siltli killi tın sınıfına girmektedir. Killerin KDK'ları Al ve Fe hidroksit gibi mineral maddelerin varlığına bağlı olarak önemli ölçüde artabilmektedir. Toprak 1 ve Toprak 2'nin alüminyum oksit (Al_2O_3) ve demir oksit (Fe_2O_3) içeriği Toprak 3'den yüksek olduğu için bu toprakların KDK'ları Toprak 3'den daha fazladır. Katyon değiştirme kapasitesinin fazla olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir. Elde edilen bu veriler, Toprak 1 ve Toprak 2'nin adsorplama kapasitesinin Toprak 3'den daha fazla olduğunu göstermektedir. Kurşun iyonlarıyla yapay olarak kirletilmiş olmalarına rağmen T1 ve T2'deki Pb'nin toprak matriksine T3'den daha güçlü bağlanması da saydığımız bu nedenlerle açıklanabilir.

Hiç kil içermeyen ve plastik limit göstermeyen Toprak 3' de, Pb'nin desorpsiyon mekanizması ile değil çözünme mekanizması ile topraktan giderildiği söylenebilir. Toprak 3'de SiO_2 oranının yüksek (% 65) olması, kil içeriğinin olmaması, KDK değerinin diğer iki toprağa göre düşük olması bu bulguyu desteklemektedir. Yaklaşık Toprak 1 ve Toprak 2'den 28 kat daha fazla Pb(II) içeren Toprak 3'ün, suda çözünebilir formununun 1:20 katı-sıvı oranında % 9'lara (Çizelge 4.4) ulaşması da bu bulguyu desteklemektedir. Çözünmede katı fazdan bir çözelti faza geçiş söz konusudur. Bu durumda çözünme, açık biçimde mobilitede artış meydana getirmektedir. Toprak ortamında bir maddenin çözünürlüğü o maddenin doğasına bağlı olduğu kadar sıcaklık, basınç, pH, ve Eh (redoks potansiyeli) gibi fiziksel parametrelere de bağlıdır.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu araştırmada, yıkama ve elektroliz işlemlerinin birlikte yapıldığı kombine bir sistem tasarlanmıştır. Tasarlanan bu kesikli sistem ile daha önce yapılan çalışmalarda 270-550 saatte sağlanan Pb giderimine çok daha kısa bir sürede (yaklaşık 10 saatte) ulaşılmıştır.

Çalışma, kurşun iyonlarıyla yapay olarak kirletilmiş olmalarına rağmen Toprak 1 ve Toprak 2'deki Pb(II)'nin toprak matriksine Toprak 3'dekinden daha güçlü bir şekilde adsorplanmış olduğunu ortaya koymuştur.

Kullanılan yıkama çözeltilerinin topraktan Pb giderim etkinliği sırasıyla Na₂EDTA > FeEDTA > ZnEDTA şeklinde bulunmuştur. Metal-EDTA kompleksleriyle sediment ve Fe oksitlerden metallerin giderimini inceleyen Nowack ve ark'da giderim etkinliğinin Na₂EDTA > CaEDTA > CuEDTA > FeEDTA şeklinde sıralandığını ortaya koymuştur [85].

Farklı EDTA çözeltilerinin 3 ayrı dozunda yapılan kesikli desorpsiyon testlerinde maksimum Pb giderimi 0.1 M Na₂EDTA ile 1:20 katı-sıvı oranında elde edilmiştir. 1:20 katı-sıvı oranında Toprak 1'de 0.1, 0.05, 0.001 M Na₂EDTA ile sırayla % 77, % 67 ve % 61, Toprak 2'de % 68, % 56 ve % 29 ve Toprak 3'de Pb giderimi sırayla; % 99, % 92 ve % 83 olarak kaydedilmiştir.

Gerek 0.01 M gerekse 0.05 M Na₂EDTA ile yapılan ve yıkama süresinin Pb(II) giderimine etkisinin araştırıldığı yıkama testlerinde, 1 saatlik temas süresi sonunda çözeltideki Pb konsantrasyonunun dengeye geldiği, dolayısıyla 1 saatlik temas süresinin Pb(II) giderim veriminde yeterli olduğu ortaya konmuştur.

0.05 M Na₂EDTA dozu ve 1:10 katı sıvı oranı esas alınıp aynı verimi elde etmek amacıyla yapılan üç ardışık yıkama sonunda toplam Pb giderimi Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla % 95,98; 91,65 ve 99,75 olarak bulunmuştur. Üç yıkama sonunda toprakta kalan Pb konsantrasyonu Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için sırayla 41, 98 ve 70 mg Pb/kg'a ulaşmıştır. Bu çalışmada 2005 tarihinde yürürlüğe giren Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'ne göre maksimum müsaade edilebilir Pb konsantrasyonu (300 mg/kg) hedeflenmiştir. Ardışık yıkama ile tüm topraklarda sınır değer altına inilerek bu hedefe ulaşılmıştır.

Çalışmada, yıkama çözeltisi miktarının 20 mL'de sabit tutulup, yıkama çözeltisi içine eklenen toprak miktarının değiştirilmesiyle % katı-sıvı oranının Pb(II) giderimine etkisi de incelenmiştir. Yapılan testler sonrasında her üç toprak için % katı-sıvı oranı arttıkça Pb gideriminin azaldığı görülmüştür.

Toprakta zayıf bağlı yani suda çözünebilir Pb fraksiyonunu belirlemek amacıyla deiyonize su ile yapılan testlerde Pb serbestlenmesinin katı-sıvı oranına bağlı olarak % 1-9 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Deiyonize su ile yapılan testler sonunda Toprak 1 ve Toprak 2'den Pb(II) gideriminde desorpsiyon mekanizmasının etkili olduğu, Toprak 3'de ise desorpsiyon ile birlikte çözünme mekanizmasının da söz konusu olduğu düşünülmüştür. Toprak 3'de KDK, kil içeriği, plastik limit değerlerinin düşük çıkmış olması bu toprak örneğinde çözünme mekanizmasının gerçekleşmiş olabileceğini desteklenmektedir.

Na₂EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA (0.05 M) yıkama çözeltileri ile Pb'nin toprakta yapması muhtemel komplekslerin dağılımını ortaya koymak amacıyla kullanılan FITEQL programına göre Na₂EDTA ve ZnEDTA ile yapılan yıkamada Pb, EDTA ile pH değişimine bağlı olmaksızın kompleks yaparken FeEDTA ile Pb'nin kompleks yapmasının pH'ya (~pH 8) bağlı olduğu görülmüştür. Toprak 2, Toprak 3'e göre daha az Pb içerdiğinden EDTA'nın tamamı çözeltideki Pb ile güçlü kompleks oluşturmuş ve ortamda Pb iyonları kalmamıştır.

50:500 katı-sıvı oranında çözelti denge Pb konsantrasyonu sırayla Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 için yaklaşık 85, 74 ve 2644 mg/L olarak tespit edilmiş olup bu toprak çözeltileri 2 h süreyle elektrolize tabi tutulmuştur. Yapılan testlerde elektrot potansiyeli arttıkça Pb gideriminin arttığı gözlenmiştir. -2,0 V'da % 56,5; % 75,80 ve % 69 Pb giderimi sağlanmıştır. Toprak 3 için -2,5 V'daki Pb giderimi % 78'e ulaşmıştır. Uygulanan farklı potansiyelerde elektroliz öncesi ve sonrası pH değerlerinde önemli bir farklılık gözlenmemiştir.

Toprak 1, Toprak 2 ve Toprak 3 çözeltilerine -2,0 V potansiyel uygulanarak zamanın çözelti denge konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir. Yapılan bu teste, toprak çözeltilisine potansiyel uygulama süresinin artmasıyla Pb(II) giderim veriminin arttığı görülmüştür.

5.2. ÖNERİLER

Gelecekte toprak kirliliği ile ilgili yapılacak çalışmalara yön vermesi için göz önünde bulundurulması gereken öneriler aşağıda sıralanmıştır.

Topraktan ağır metallerin giderilmesi için yapılmış olan laboratuvar ölçekli yıkama ve elektroliz testlerinin, kesikli sistem yerine sürekli sistem şeklinde yapılması yöntemin arazide uygulanabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Yapılan yıkama işlemi sonunda, toprağın başlangıçta belirlenen fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bozulup bozulmadığı aynı parametreler için benzer testlerin tekrarlanmasıyla anlaşılabilir. Böylece topraktan Pb giderimi için kullanılan EDTA'nın, toprağın doğal yapısını ne yönde etkilediği ortaya çıkacaktır.

Yapılan testler sonunda EDTA'nın toprağın doğal yapısını bozduğu kanaatine varıldığı takdirde EDTA yerine daha az kimyasal gerektiren ve toprağın doğal yapısını bozmayacak alternatif organik asitlerin kullanımı araştırılabilir.

Yapılan araştırmanın maliyet hesabı çıkarılarak çalışmada uygulanan toprak arıtım teknolojisinin maliyet açısından uygunluğu ortaya konulabilir. ıkan maliyet hesabı diğer arıtma yöntemlerinin maliyetleriyle karşılaştırılabilir. Boyece topraklardan ağır metal giderimi için en uygun toprak arıtım yöntemi belirlenmiş olur.

Araştırmada uygulanan elektroliz işleminin süresi artırılarak Pb giderimi açısından daha fazla verim elde edilebilir. Kullanılan Pb elektrodun yüzey alanı ve miktarı gibi parametreler değiştirilerek bu parametrelerin elektroliz verimini ne yönde etkileyeceği araştırılabilir.

Elektrot kütleindeki artış hesaplanarak elektrot yüzeyine çökelen Pb(II)'nin ne kadarının geri kazanıldığı bulunabilir.

Toprakta çözeltiye yıkama ile alınan Pb(II)'nin elektroliz işlemi uygulanarak ağır metallerin giderilmesi için yapılmış olan elektroliz yıkama testlerinin, kesikli sistem yerine sürekli sistem şeklinde yapılması yöntemin arazide uygulanabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Yapılan çalışmada, kesikli desorpsiyon testi ve elektroliz işleminde pH değiştirilmemiş olup doğal toprak-çözelti pH'sında çalışılmıştır. Bu durum göz önünde bulundurularak değişen pH koşullarının toprak çözeltisinden Pb giderimini nasıl ve ne yönde etkileyeceğinin araştırılması çalışmaya farklı bir bakış açısı kazandırması açısından etkili olabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Çepel, N. “Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar”, TEMA Vakfı Yayınları, İstanbul, (1997).
- [2] Sengupta, S. “Electro-Partitioning with Composite Ion-Exchange Material: An Innovative In-situ Heavy Metal Decontamination Process”, *Reactive and Functional Polymers*, **40**: 263-273, (1999).
- [3] Başkaya, H. ve Kocaer, O. “Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, **8(1)**: 121-130, (2003).
- [4] Başkaya, H. ve Teksoy, A. “Topraklarda Ağır Metaller ve Ağır Metal Kirliliği”, I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu Kitabı, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, (1997).
- [5] Altın, A., “Ağır Metallerle Kirlenmiş Zeminlerin Elektrokinetik Yöntemle Artılabilirliğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 151s., (2003).
- [6] Baraud, F., Tellier, S. and Astruc, M. “Temperature Effect on Ionic Transport During Soil Electrokinetic Treatment at Constant pH”, *Journal of Hazardous Materials*, **64**: 263-281, (1999).
- [7] Baker, A. J. M., McGrath, S. P., Sidoli, C. M. D. and Reeves, R. D. “The Possibility of In-situ Heavy Metal Decontamination of Polluted Soils Using Crops of Metal-Accumulating Plants”, *Resources Conservation and Recycling*, **11**: 41-49, (1994).
- [8] Hamed, J., Acar, Y. B. And Gale, R. J. “Pb(II) Removal from Kaolenite by Electrokinetics”, *Journal of Geotechnical Engineering*, 117(2): 241-271, (1991).
- [9] Lo, I. M. C. And Yang, X. Y. “EDTA Extraction of Heavy Metals From Different Soil Fractions and Synthetic Soils”, *Water, Air and Soil Pollution*, **109**: 219-236 (1999).
- [10] Ready, K. R. and Shirani, A. B. “Electrokinetic Remediaton of Metal Contaminated Glacial Tills”, *Geotechnical and Geological Engineering*, **15**: 3-29, (1997).

- [11] McGrath, S. P. “Long-term Studies of Metal Transfers Following Applications of Sewage Sludge in Coughtrey”, Martin, P. J. and Unsworth, M. H (ed), “Pollutant Transport and Fate in Ecosystems”. Special Publication, No 6 of the British Ecological Society, Blackwell Scientific, Oxford, 301-317, (1987).
- [12] Kim, C., Lee, Y. and Ong, S. K. “Factors Affecting EDTA Extraction of Lead From Lead-Contaminated Soils”, **51**: 845-853, (2003).
- [13] 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, & Soil Pollution **113**: 77-95, (1999).
- [14] Campbell, P. G. C., Stokes, P. M. and Galloway, J. N. “The Effect of Atmospheric Deposition on the Geochemical Cycling and Biological Availability of Metals. In: Heavy Metals in Environment”, 760-763, Heidelberg International Conference, CEP Consultants, Edinburgh, (1983).
- [15] Gündüz, T. “Çevre Sorunları”, Bilge Yayıncılık, Ankara, 200 s., (1994).
- [16] Kloke, A., Sauerbeck, D.R., and Vetter, H. “The Contamination of Plants and Soils with Heavy Metals and Transport of Metals in Terrestrial Food Chains”, In : Nriagu, J.O. (ed), “Changing Metal Cycles in Human Health”, Springer Verlag, Berline, 113-141, (1984).
- [17] Blume, H. and Hellriegel P. T. “Blei- und Cadmium-Status Berliner Böden. Z. Pflanzenernähr”, Bodenkunde., **144**: 181-196, (1981).
- [18] Giannis, A. and Gidarakos, E. “Washing Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal Cadmium From Real Contaminated Soil”, Journal of Hazardous Materials **123**: 165–175, (2005).
- [19] Peters, R. W. “Chelant Extraction of Heavy Metals From Contaminated Soils”, Journal of Hazardous Materials, **66**: 151-210, (1999).
- [20] Yang, G. C. and Lin, S. L. “Removal of Lead From a Silt Loam Soil by Electrokinetic Remediation”, Journal of Hazardous Materials, **58**:285– 99, (1998).
- [21] Thöming, J., Stichnothe, H., Mangold, S. and Calmano, W. “Hydrometallurgical Approaches to Soil Remediation - Process Optimization Applying Heavy Metal Speciation”, Land Contamination & Reclamation **8(1)**: (2000).

- [22] Acar, Y. B., Hamed, J. T., Alshwabkeh, A. and Gale, R. G. "Removal of Cd(II) from Saturated Kaolinite by the Application of Electrical Current", *Geotechnique*, **44 (2)**: 239-254, (1994).
- [23] Hansen, H. K., Ottosen, L. M., Kliem, B. K., and Villumsen, A. "Electrokinetic Remediation of Soils Polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn", *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, **70**: 67-73, (1997).
- [24] Altın A., Değirmenci M. "Lead (II) Removal from Natural Soils by Enhanced Electrokinetic Remediation", *Science of the Total Environment*, **337**: 1-10, (2005).
- [25] Marschner, H. "Mineral Nutrition of Higher Plants", *Field Crops Research*, **(46)**: 184-185, 1996.
- [26] Eyupoglu, F., Kurucu, N. ve Talaz, S. "Türkiye Topraklarının Bitkiye Yararışlı Mikro Elementler Bakımından Genel Durumu", *Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü, 620/A-002 Projesi Toplu Sonuç Raporu*, (1995).
- [27] DüNDAR, Y. ve ASLAN, R. "Yaşamı Kuşatan Ağır Metal Kurşunun Etkileri", *Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kocatepe Tıp Dergisi* **6**: 1-5, (2005).
- [28] Özçelik D., Toplan S., Darıyerli N., Gülyaşar T. ve Dursun Ş. "Dietle Alınan Kurşunun Eritrosit Osmotik Direnç ve Kan Viskozitesine Etkilerinin Araştırılması", *Cerrahpaşa Tıp Dergisi*, **31**: 129-133, (2000).
- [29] Özbek, H., Kaya, Z., Gök, M. ve Kaptan, H. "Toprak Bilimi", Çeviri: Schachtschabel, P., Blume, H. P., Brümmer, G., Hartge, K. H., und Schwertmann, U., Çukurova Üniversitesi Yayınları, No 135, (1993).
- [30] "Hava Kirliliğine Genel Bakış", Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı Çevre Sağlığı Araştırma Müdürlüğü.
- [31] Davies, B.E. "Lead in Soils: Its Sources and Typical Concentration", In: Davies, B.E., Wixson, B.G. (ed), "Lead in Soil: Issues and Guidelines", Whistable Litho Printers, Whistable, Great Britain, 65-72, (1988).
- [32] World Health Organization, "Inorganic Lead Environmental Health Criteria", 165, 300 p., Geneva, (1995).
- [33] Işıklı B, Demir TA, Berber A. ve Kalyoncu C. "Yol Kenarı Toprak ve Bitkilerinde Kurşun Birikimi", VI.Ulusal Halk Sağlığı Kongresi, Adana, 414, (1998).

- [34] Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S. “Metallerin Çevresel Etkileri I”, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, (2003).
- [35] Alloway B. J. “Heavy Metals in Soils”, Second Edition, Chapman & Hall, New York, p., 368, (1995).
- [36] Badawy, S. H., Helal, M. I. D., Chaudri, A. M., Lawlor, K. and McGrath, S. P. “Soil Solid-Phase Controls Lead Activity in Soil Solution”, Journal of Environmental Quality, **31**:162-167, 2002.
- [37] Evans, L.J. “Chemistry of Metal Retention by soils-several Processes are Explained”, Environmental Science Technology, **23**:1046–1056, (1989).
- [38] Fergusson, J.E. “The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact, and Health Effects”, Pergamon Pr, Oxford, 515-550, (1990).
- [39] Elliott, H.A., Liberati, M.R. and C.P. Huang. “Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils”, Journal Environmental Quality, **15**:214–217, 1986.
- [40] 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).
- [41] Abumaizer, R.J. and Smith, E.H. “Heavy Metal Contaminants Removal by Soil Washing”, Journal of Hazardous Materials, **70**:71-86, (1999).
- [42] Gabas, P. “Extraction of Lead From Contaminated Soil using EDTA”, (1998).
- [43] Mulligan, C. N., Yong, R. N. and Gibbs, B. F. “Remediation Technologies for Metal Contaminated Soils and Groundwater: an Evaluation”, Engineering Geology, **60**: 193-207, (2001).
- [44] 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).
- [45] Rubin, H. and Rabideau, A.J. “Approximate Evaluation of Contaminant Transport Through Vertical Barriers”, Journal of Contaminant Hydrology, **40**: 311-333, (2000).
- [46] Ünlü, K. “Toprak Kirliliği Özellikleri, Kontrolü ve Temizlenmesi”, Çevre ve Mühendis, **16**:20-29, (1998).
- [47] Conner, J.R. “Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes”, Van Nostrand Reinhold, p. 692, New York, (1989).

- [48] Tai, H. S. and Jou, C.J.G. “Immobilization of Chromium-Contaminated Soil by Means of Microwave Energy”, *Journal of Hazardous Materials*, **65**: 267-275, (1999).
- [49] Altın, A. “Yeraltısuyu ve Toprak Kirliliği Arıtımında Kullanılan Yöntemler”, *I. Ulusal Çevre Kongresi Bildiri Kitabı*, 173-182, Sivas, (2004).
- [50] Altın, A. ve Değirmenci, M. “Çanakkale Kaolininden Elektrokinetik Arıtım Yöntemi İle Kurşun (II) Giderimi”, *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, **19(2)**: 99-104, (2002).
- [51] Chung, H.I. and Kang, B.H. “Lead Removal from Contaminated Marine Clay by Electrokinetic Soil Decontamination”, *Engineering Geology*, **53**: 139-150, (1999).
- [52] Acar, Y. B. and Alshawabkeh, A. N. “Principles of Electrokinetic Remediation”, *Environmental Sciences and Technology*, **27(13)**: 2938-2947, (1993).
- [53] Puppala, S. K., Alshawabkeh, A. N., Acar, Y. B., Gale, R. J. and Bricka, M. “Enhanced Electrokinetic Remediation of High Sorption Capacity Soil”, *Journal of Hazardous Materials*, **55**: 203-220, (1997).
- [54] Zagury, G. J., Dartiguenave, Y. and Setier, J. C. “Ex-situ Electro Reclamation of Heavy Metals Contaminated Sludge: Pilot-Scale Study”, *Journal of Environmental Engineering*, **125(10)**: 972-978, (1999).
- [55] Hong, J. and Pintauro, P.N. “Selective Removal of Heavy Metals from Contaminated Kaolin by Chelators”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **87**: 73-91, (1996).
- [56] Steele, M.C. and J. Pichtel. “Ex-situ Remediation of a Metal-Contaminated Superfund Soil Using Selective Extractants”, *Journal of Environmental Engineering*, **124**: 639-645, (1998).
- [57] 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).
- [58] 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).

- [59] Loretta, Y. L. and Raymond, S. L. “The Role of Clay Minerals and the Effect of H^+ Ions on Removal of Heavy Metal (Pb^{2+}) from Contaminated Soils”, Canadian Geotechnical Journal, **37**: 296-307, (2000).
- [60] Reed, B.E., Carriere, P.C. and Moore, R. “Flushing of a Pb(II) Contaminated Soil Using HCl, EDTA, and $CaCl_2$ ”, Journal of Environmental Engineering, **122(1)**: 48-50, (1996).
- [61] 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).
- [62] Yeşilkaynak, T., Köleli, N. ve Gizir, M. A. “Toprak Ekstraktındaki Kurşunun Sabit Yataklı Elektrokimyasal Reaktörde Giderilmesi”, IV. Elektro Kimya Günleri, Adana, (2003).
- [63] Chung H. I. and Kamon, M. “Ultrasonically Enhanced Electrokinetic Remediation for Removal of Pb and Phenanthrene in Contaminated Soils”, Engineering Geology, **77**: 233-242, (2005).
- [64] Zhou D.M., Deng C.F, Cang L. and Alshawabkeh A.N. “Electrokinetic Remediation of a Cu–Zn Contaminated Red Soil by Controlling the Voltage and Conditioning Catholyte pH”, Chemosphere **61(4)**: 519-27 2005.
- [65] Mohamed, A. M. O. “Development of a Novel electro-Dialysis Based Technique for Lead Removal from Silty Clay Polluted Soil”, Journal of Hazardous Materials, **B90**: 297-310, (2002).
- [66] Shen, Z., Chen, X., Jia, J., Qu, L. and Wang. W. “Comparison of Electrokinetic Soil Remediation Methods Using one Fixed Anode and Approaching Anodes”, Environmental Pollution, in press, 1-7 (2007).
- [67] Mascia, M., Palmas, S., Polcaro. A. M., Vacca, A. and Muntoni A. “Experimental Study and Mathematical Model on Remediation of Cd Spiked Kaolinite by Electrokinetics”. Electrochimica Acta **52**: 3360–3365, (2007).
- [68] Kacar, B. “Toprak Analizleri”, Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No 3, 705 s., Ankara (1995).
- [69] Richards, L. A. “Diagnosis And Improvement Saline and Alkaline Soils”, U.S.Dep. Agr. Handbook 60, (1954).

- [70] Black, C. A. "Methods of Soil Analysis", Agronomy No 9, Part 2. American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, (1965).
- [71] Bouyoucos, G. J. "Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analysis of Soil", Agron. J., **54 (5)**: 466-465, (1952).
- [72] ASTM D4318, Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils, (2000).
- [73] Öztan, B. ve Ülgen, H. "Saturasyon Macununda ve Ekstraktında Tuz Tayinleri", Toprak ve Gübre Araştırma Ens. Müdürlüğü Teknik Yayınları, Sayı 7, Ankara, (1961).
- [74] 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).
- [75] USEPA, "Test Methods for Evaluating Solid Wastes", Physical/Chemical Methods, SW-846 2nd Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, D.C., (1984).
- [76] Herbalin, A.L. and Westall, J.C. "FITEQL, A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data", Rep., 96-01, Oregon State Univ., Corvallis, (1996).
- [77] Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. "User's guide to PHREEQC (version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, one-dimensional transport, and Inverse Geochemical Calculations", U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report, 99-4259, 312 p (1999).
- [78] Terce, M. and Calvet, R. "Some Observations on the Role of Al and Fe and Their Hydroxides in the Adsorption of Herbicides by Montmorillonite", Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz, **8**: 237-243, (1977).
- [79] Allen, H. E.; Chen, P. H. "Remediation of Metal Contaminated Soil by EDTA Incorporating Electrochemical Recovery of Metal and EDTA", Environmental Progress, **12(4)**: 284-293, (1993).
- [80] Evangelista, R. A. and Zownir, A. P. "Lead Contamination Removal by Soil Washing", Air and Waste Management Assoc., The 82nd Annual Meeting and Exhibition, Anaheim, CA, 2-16, (1989).

- [81] 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).
- [82] Yu, J. and Klarup, D. "Lead Contamination Removal by Soil Washing", *Water, Air and Soil Pollution*, **75**: 205–225, (1994).
- [83] Coughline, B. R. and Stone, A. T. "Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn[II], Co[II], Ni[II], Cu[II], and Pb[II]) onto goethite : effects of acidification, Fe[II] addition, and picolinic acid addition", *Environmental Science and Technology* , **29**: 2445-2455, (1995).
- [84] Papassiopi, N., Tambouris, S. and Kontopoulos, A. "Removal of Heavy Metals from Calcareous Contaminated Soils by EDTA Leaching", *Water Air and Soil Pollution*, **109**: 1-15, (1999).
- [85] Nowack B., Karı F. G. and Krüger, H. G. "The Remobilization of Metals From Iron Oxides And Sediments By Metal-Edta Complexes", *Water, Air and Soil Pollution*, **125**: 243–257, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

16.08.1981 yılında Mersin’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladıktan sonra 1999 yılında Akdeniz Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nü kazandı. 2003 yılında Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı üniversitede Araştırma Görevlisi olarak eğitimine devam etmektedir.