

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK KİRLETİCİLERİN YÜZEY
AKTİF MADDELERİN VARLIĞINDA
ELEKTROKİNETİK YÖNTEMLERLE
TOPRAKTAN GİDERİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI

Gülden KARASULOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK KİRLETİCİLERİN YÜZEY
AKTİF MADDELERİN VARLIĞINDA
ELEKTROKİNETİK YÖNTEMLERLE
TOPRAKTAN GİDERİLMESİNİN
ARAŞTIRILMASI

Güliden KARASULOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2007

ÖZET

**TEZİN BAŞLIĞI: Organik Kirleticilerin Yüzey Aktif Maddeler Varlığında
Elektrokinetik Yöntemlerle Toprakta Giderilmesinin
Araştırılması.**

YAZARIN ADI: Gülten KARASULOĞLU

Tehlikeli atıkların insanlar üzerindeki potansiyel riskinin anlaşılmasıyla birlikte bunların giderimi, kontrolü, taşınımı ve izlenilmeleriyle ilgili araştırmalar yoğun olarak sürdürülmeye başlanmıştır. Klasik ıslah (remediation) yöntemlerinin bir çok tehlikeli atık sahasını iyileştirmekte yetersiz kalmasıyla, yeni ıslah teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden biri elektrokinetik ıslah olup, özellikle hidrolik iletkenliği oldukça düşük olan metallerle kirletilmiş killi toprakların ıslahında yoğun olarak çalışılmıştır. Organik kirleticilerin bu yöntemle uzaklaştırılmaları bugüne kadar pek çalışılmış bir konu değildir. Organik kirleticiler yüksüz olduklarından bir elektrik alan altında hareket etmez sadece hidrolik veya elektroozmotik akımlar yardımı ile taşınırlar. Yüklü yüzey aktif madde varlığında organik kirleticiler bu maddelerle birleşip su fazındaki konsantrasyonlarını artırarak hem yüklü yüzey aktif madde ile hem de elektriksel akımdan kaynaklanan elektroozmotik akım ile taşınırlar. Ancak bu iki taşınım mekanizması anyonik yüzey aktif madde kullanıldığında ters taraflara doğru gerçekleşir. Bu çalışmada yüzey aktif maddelerin model organik olarak kullanılan DDT'nin sıvı faz konsantrasyonunu ciddi oranlarda artırdığını, toprağa adsorplanan DDT'nin artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile topraktaki oranının ciddi miktarda düştüğü bulunmuştur. Kritik misel derişimi düşük olan ve toprağa az adsorbe olan yüzey aktif maddelerin kullanımı daha başarılı sonuç vermektedir. Elektrokinetik taşınım çok uzun süreler gerektiren ve gerçekten başka metodların uygulanamayacağı koşullarda bir alternatif olarak kullanılabilir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: Surfactant enhanced electrokinetic remediation of organic contaminant from soils

NAME OF AUTHOR: Gülden KARASULOGLU

Due to potential risks of hazardous materials to human beings and to environment, numerous research has been initiated to investigate their removal, control transportation and monitoring. Since the traditional remediation methods were unsuccessful in cleaning up some problematic contaminated fields, new novel methods have been investigated. One of these techniques is electrokinetic remediation, which has been investigated extensively in the removal of heavy metals from the soil. However, there is very few research on the removal of hydrophobic organic contaminants (HOCs) by electrokinetic remediation. Most hydrophobic organic compounds do not carry an apparent charge, therefore, they do not move under electrical field. The transport mechanism may be hydraulic and electroosmotic flow. In the presence of ionic surfactants, micellar solubilization occurs and apparent solubility of HOCs increases. The HOCs are transported to respective electrode associated with surfactant micelle as well as with electroosmotic flow of the pore water. Unfortunately these two processes are reverse when anionic surfactant is used to enhance solubility. In this study, it was observed that the use of surfactant significantly increased the aqueous solubility of DDT, which was used as a model compound, and therefore sorbed amount decreased substantially. It was noted that the surfactant with smaller critical micelle concentration and low sorption with soil would yield better transport of HOCs. It was observed that the electrokinetic remediation of HOCs required long time periods, which may be feasible if non-conventional methods are available.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını esirgemeyen, büyük bir sabırla beni destekleyen tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e

Laboratuvar çalışmalarım sırasında zamanlarını ayırıp yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Aras GEZER ve Arş. Gör. Elif ŞENTÜRK'e

Tüm hayatım boyunca bana maddi ve manevi her konuda yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen sevgili aileme,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TOPRAĞIN TANIMI VE ÇEVRESEL ÖNEMİ	4
2.1. Toprak Nedir ?	4
2.2. Toprak Oluşumu	4
2.3. Toprak Özellikleri	6
2.3.1. Fiziksel Özellikler	6
2.3.1.1. Toprak Dane Boyutları	6
2.3.1.2. Yapı	7
2.3.1.3. Toprak Derinliği	7
2.3.1.4. Toprak Tabakaları ve Humus Tabakası	8
2.3.1.5. Toprağın Hidrolojik Yapısı	9
2.3.1.5.1. Geçirgenlik	9
2.3.1.5.2. Toprakta Su Varlığı ve Suyun Hareketi	9
2.3.1.5.3. Yeraltı Suyu	10
2.3.1.5.4. Kılcal Su	10
2.3.1.5.5. Üst Tabaka Nemliliği	11
2.3.2. Kimyasal Özellikler	11
2.3.2.1. Toprağın Besin Maddeleri	11
2.3.2.2. Toprak Kolloidleri	12
2.3.2.3. Toprakta Katyon Değişimi	12
2.3.2.4. Toprak Reaksiyonu (pH)	13
2.3.2.5. Toprak Karbonatlar	14
2.3.2.6. Toprak Ekosistemleri ve Karbondioksit (CO ₂)	14

2.3.2.7. Toprak Organik Maddeleri	15
3. TOPRAK KİRLİLİĞİ	16
3.1. Toprak Kirliliğinin Tanımı	16
3.2. Toprak Kirliliği Kontrol Yöntemleri	18
3.2.1. İzolasyon ve İmmobilizasyon Yöntemleri	19
3.2.2. Pirometalurjik Teknolojiler	22
3.2.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri	23
3.2.4. Elektrokinetik Teknolojiler	23
3.2.5. Biyokimyasal Teknolojiler	25
3.2.6. Fitoremediasyon Teknolojileri	26
3.2.7. Toprağın Su/Sıvı ile Yerinde Temizleme Teknolojileri	28
3.2.8. Toprak Yıkama (Kimyasal Sızma) Teknolojileri	30
4. YÜZEY AKTİF MADDELER	33
4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	34
4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Çalışma Prensibi	35
5. ELEKTROKİNETİK TAŞINIM PRENSİPLERİ	36
6. MATERYAL VE METOD	40
6.1. Materyal	40
6.1.1. Toprak	40
6.1.2. Yüzey Aktif Maddeler	42
6.1.3. Organik Kirletici	42
6.2. Deneysel Metodlar	43
6.2.1. DDT Analizi	43
6.2.2. Yüzey Aktif Madde Analizi	43
6.2.3. DDT Adsorpsiyon Deneyleri	44
6.2.4. DDT Çözünürlük Deneyleri	44
6.2.5. Miselli Çözünürlük Deneyleri	44
6.2.6. Yüzey Aktif Madde Adsorbsiyon Deneyleri	45
6.2.7. Hücre Deneyleri	45
6.2.8. Kolon Deneyleri	46
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	49
7.1. Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonu:	49
7.2. DDT Adsorpsiyonu	49

7.3. Micelli Çözünürlük	52
7.4. Faz Dağılımları	55
7.5. Hücre Deneyleri	60
7.6. Kolon Deneyleri	62
8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	83

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>	<u>Birim</u>
A	Kesit Alanı	[cm ²]
AÇO	Ağırlıksal Çözünürlük Oranı	[-]
b	Langmuir sabiti	[L/mg]
C_S	Sıvı fazdaki denge halinde yüzey aktif madde derişimi	[mg/L]
C_{DDT}	Sudaki DDT derişimi	[M/L ³]
C_{HOM}	Çözünen hidrofobik organik madde derişimi	[M/L ³]
C_{HOM(KMK)}	Kritik misel derişimlerdeki HOM derişimi	[M/L ³]
C_s	Yüzey aktif madde derişimi	[M/L ³]
C_{mc}	Yüzey aktif madde misellerinin derişimi	[M/L ³]
C_{mm}	Yüzey aktif madde monomerlerinin derişimi	[M/L ³]
C_{aq,DDT}	DDT nin sudaki çözünürlüğü	[M/L ³]
DDT	4,4'-(2,2,2-trikloroetan-1,1 -dil) bis(klorobenzen)	[-]
ECD	Elektron Tutuklayıcı Dedektör	[-]
GC	Gaz Kromatografi	[-]
HA	Humik asitler	[-]
HCB	Altıklorlubenzen	[-]
I	Akım	[Amp]
i_h	Hidrolik eğim	[cm/cm]
K	Hidrolik iletkenlik	[cm/s]
k	Permeabilite	[cm ²]
k_{ads}	Adsorplanma hız sabiti	[L ³ /M/T]
k_{des}	Desorplanma hız sabiti	[1/T]
k_e	Elektroozmotik akım sabiti	[cm ² /s.V]
k_i	Elektroozmotik su taşınım verimi	[cm ³ /Amp.s]
K_D	Toprak ve su fazı arasındaki dağılım katsayısı	[M/L] ³
K_{mc}	DDT'nin yüzey aktif madde miselleri ile su arasındaki dağılım katsayısı	[L ³ /M]
K_{mn}	DDT'nin yüzey aktif madde monomerleri ile su arasındaki dağılım katsayısı	[L ³ /M]

K_{ss}	DDT'nin adsorplanmış yüzey aktif madde ile su arasındaki dağılım katsayısı	[L ³ /M]
KMK	Kritik Misel Derişimi	[M/L ³]
MÇO	Molar Çözünürlük Oranı	[-]
NAPL	Suyla Karışmayan Sıvı Kirleticiler	[-]
n	Dinamik viskozite	[N.s/cm ²]
SDBS	Sodyum Dodesil Benzen Sülfonat	[-]
SDS	Sodyum Dodesil Sülfonat	[-]
S_{DDT}	Adsorplanmış DDT kütlesi	[M/M]
S_m	Maksimum adsorplanan yüzey aktif madde kütlesi	[mg/g]
S_{ss}	Adsorplanan yüzey aktif madde kütlesi	[mg/g]
q_e	Elektroozmotik akım hızı	[cm ³ /s]
q_h	Hidrolik akım	[cm ³ /s]
$\square$	Yoğunluk	[kg/cm ³]
$\square$	Elektriksel iletkenlik	[amp/V.cm]
$\square$	Gözeneklilik (veya toplam su hacmi)	[-]
YAM	Yüzey Aktif Madde	[-]

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kirlenmiş topraklara uygulanan stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojileri	21
3.2. Kirlenmiş araziye uygulanan vitrifikasyon prosesi	22
3.3. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle giderimi	24
3.4. Fitoremediasyon prosesi ile metal gideriminde ana mekanizmalar	27
3.5. Kirlenmiş arazide uygulanan toprak yıkama yöntemi	29
3.6. Kirlenmiş arazinin kazılmasından sonra uygulanan toprak yıkama yöntemi	31
4.1.(a) Yüzey aktif madde molekülünün yapısı	33
4.1.(b) Yüzey aktif maddenin sulu çözeltideki davranışı	34
4.2. Yüzey aktif maddelerin bulunduğu ortamdaki davranışı	35
5.1. Elektrokinetik taşınım modeli	37
6.1. DDT 'nin kimyasal yapısı	42
6.2.(a) Kolon deneyleri için tasarlanan deney düzeneği	47
6.2.(b) Kolonun içerisine doldurulan toprağın görünümü	48
7.1. SDBS Adsorpsiyonu	50
7.2. Tween 80 Adsorpsiyonu	51
7.3. DDT Adsorpsiyonu	51
7.4. SDBS'nin DDT'nin çözünürlüğüne olan etkisi	53
7.5. SDS'nin DDT'nin çözünürlüğüne olan etkisi	53
7.6. Tween 80'nin DDT'nin çözünürlüğüne olan etkisi	54
7.7. Görünür denge sabitinin SDS konsantrasyonu ile değişimi	57
7.8. Görünür denge sabitinin SDBS konsantrasyonu ile değişimi	57
7.9. DDT kütlesinin faz dağılımının SDBS ile değişimi	59
7.10. DDT kütlesinin faz dağılımının SDS ile değişimi	59
7.11. pH'nın anot ve katot bölmelerindeki zamanla değişimi	60
7.12. liğin anot ve katot bölmelerindeki zamanla değişimi	61
7.13. SDBS'nin zamanla anot bölümündeki değişimi	61
7.14. Kolondan çıkan debinin zamanla değişimi (Kolon #1)	63
7.15. DDT Dağılımı (Kolon #1)	65

7.16.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #2)	65
7.17.	DDT dağılımı (Kolon #2)	66
7.18.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #3)	67
7.19.	DDT dağılımı (Kolon #3)	68
7.20.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #4)	68
7.21.	DDT dağılımı (Kolon #4)	69
7.22.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #5)	70
7.23.	DDT dağılımı (Kolon #5)	71
7.24.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #6)	72
7.25.	Elektroozmotik akım (Kolon #6)	73
7.26.	DDT dağılımı (Kolon #6)	73
7.27.	Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #7)	74
7.28.	Elektroozmotik akım (Kolon #7)	74
7.29.	DDT dağılımı (Kolon #7)	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çapa Bağlı Toprak Tanecik Tanımlaması	7
2.2. pH ve Toprak Reaksiyonu	13
3.1. Toprak Kirlilik Parametreleri Sınır Değerleri	18
4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Gruplandırılması	34
6.1. Çayırova Tarım Toprağının Dane Boyu Dağılımı	41
7.1. Kolon Deneyleri	62

Yerel kayaçların ve organik maddelerin bozunmasından onbinlerce yıllık bir zaman diliminde oluşabilen toprak, besleyici unsurlar ve bu unsurların yeniden devredilebilmesi sayesinde yakın zamanlara kadar özelliklerini ve yaygınlığını koruyabilmiştir. Ancak son 100 yıldaki endüstrileşme ve daha yakın zamandaki hızlı nüfus artışları, insanoğlunun topraktan çok fazlasını beklemesine yol açmış ve ekosistemin diğer bileşenlerindeki dengelerin zorlanması getirdiği doğrudan olmayan olumsuzluklarla birlikte toprağın kullanılamaz hale gelmesi söz konusu olmaya başlamıştır.

Birkaç cm kalınlığındaki toprak 200-300 yılda oluşabilmekte, buna karşılık insan tarafından kolaylaştırılan ve çabuklaştırılan toprak erozyonu ile çok kısa bir süre içinde kalın bir toprak tabakası yok edilmektedir. Kentleşme ve sanayileşme sonucu ortaya çıkan katı, sıvı ve gaz atıkların toprakla karışması toprak kirliliğini oluşturmakta, tarım alanlarının kentsel ve sanayi kullanımlara açılması verimli toprakların kullanımına sebep olmaktadır. Toprak kirlenmesi sonucu yeraltı ve yerüstü kaynakları ciddi şekilde etkilenmektedir.

Günümüzde yeraltı suyu gerek evsel, gerekse de endüstriyel kullanımı açısından temel su kaynağı durumundadır. Endüstrileşme sürecinde, kimyasal maddeler bazen kontrol dışı ve bazen de kontrollü olarak toprağa verilmiştir. Bunun bir sonucu olarak yeraltı suyu, toprak ve sediment kirliliği ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu problem 1970'lere kadar keşfedilmemiş ve kirliliğin ciddi boyutlara ulaştığı New York'taki Love Canal ve Colorado'daki Denver Arsenal gibi kirliliğin oldukça yoğun olduğu bölgelerin keşfiyle ortaya çıkmıştır [Bedient v.d., 1994]. Ülkemizde de, son yıllarda ürün miktarı ve kalitesini artırmak için artarak kullanılan gübre, pestisid, hormon ilaçları gibi kirleticiler, yanlış kentleşme ve sanayileşme gibi nedenler ve kirletilmiş suların tarımsal sulamada kullanılması sonucu toprak ve sediment bünyesine dolayısıyla yeraltı ve yüzeysel sulara geçmektedir [Okay v.d., 2001; Telli-Karakoç v.d., 2002].

Tehlikeli atıkların insanlar üzerindeki potansiyel riskinin anlaşılmasıyla birlikte bunların giderimi, kontrolü, taşınımı ve izlenilmeleriyle ilgili araştırmalar yoğun olarak sürdürülmeye başlanmıştır. Klasik ıslah yöntemlerinin bir çok tehlikeli atık sahasını iyileştirmekte yetersiz kalmasıyla, yeni ıslah teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerden biri elektrokinetik ıslah olup, özellikle hidrolik iletkenliği oldukça düşük olan metallerle kirletilmiş killi toprakların ıslahında yoğun olarak çalışılmıştır.

Bir kaç yıl öncesine kadar, elektrokinetik metodların en popüler olarak kullanıldığı alan yüksek eğimli killi zeminlerin susuzlaştırılarak zemin stabilitesini artırılmasıydı. Killerin susuzlaştırması konusunda ilk rapor Casagrande tarafından 1939 yılında yayınlanmıştır [Acar v.d. 1993]. Toprağa direk elektrik akım uygulandığında, suyun katoda doğru ilerlediği ve anod bölgesinin susuzlaştığı ve böylece toprağın stabilitesinin arttığı gözlenmiştir. 1976 yılında O'Brian, deponi alanlarında kazılan toprağın elektrokinetik metodlarla stabilitesinin artırılarak dolgu malzemesi olarak kullanılmasını (yanal duvar ve üst dolgu) incelemiş ve başarılı sonuçlar elde etmiştir [Berton v.d., 1980]. Elektrokinetik metodların etkinliğinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar ve pilot ölçeğinde birçok çalışma yapılmıştır. Elektrokinetikle yeraltı suyundan yüksek konsantrasyonlarda bakır, çinko ve kadmiyum giderimi gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir [Acar, 1992]. Toprakta iki değerlikli kurşun (Pb(II)) giderimi Hamed ve Acar (1992) tarafından detaylı olarak sunulmuştur. 1500 µg/g derişime kadar kirletilmiş toprakta %75-%95 oranında Pb(II) giderimi gerçekleştirilmiş olup, enerji sarfiyatının 29 ila 60 kWh/m³ toprak olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada, Pb(II) gideriminin, anotta birincil elektroliz reaksiyonu olarak oluşan asitin taşınımı nedeniyle olduğu belirtilmiştir. Alshawabkeh ve Acar (1995) Georgia kaolinit ile yaptıkları denemelerde % 80-90 giderim elde etmişlerdir.

Elektrokinetik metodların, çamur çar çalışmaları ile karşılaştırıldığında daha az miktarda arazi uygulaması bulunmaktadır. Lageman (1989) 70 µg/g çinko içeren kumlu kilden %60 oranında, 90 µg/g arsenik ihtiva eden killi topraktan % 80 oranında ve 340 µg/g kurşun ihtiva eden sedimentten %75 oranında giderim veriminin elde edildiğini bildirmiştir. Ayrıca, ince kumdan %50 ile %91 arasında değişen Cr, Ni, Pb, Hg, Cu ve Zn giderimi gerçekleştirilmiştir. Nehir yatağındaki çamurda bulunan 10 ila 173 µg/g arasında değişen Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Cr, Hg ve As

için giderme verimleri %50 ile 71 arasında değişmiştir. Legaman (1989) 25mx15m lik bir alanda yapılan 12 haftalık çalışma sonucunda As konsantrasyonu 300 mg/L'den 30 mg/L'ye düşmüş olup enerji giderinin 150 kWh/ton olduğu belirlenmiştir.

Metallere kıyasla, organik kirleticilerin elektrokinetik metodlarla topraktan uzaklaştırılması, metodun doğası gereği çok daha az çalışılmıştır. Shapiro (1989) asetik asiti % 94 e varan oranlarda topraktan uzaklaştırmayı başarmıştır. Acar v.d. (1992) % 85-92 oranında fenol gideriminin gerçekleştiğini belirtmiştir. Bu çalışmada enerji tüketimi 19 ila 39 kWh/m³ arasında gerçekleşmiştir. Genellikle organik kirleticiler net yük taşımadıklarından, bu tür maddelerin giderimi adveksiyonla (elektroozmotik ve hidrolik akım) gerçekleşmektedir. Ayrıca, bir çok organik kirleticinin sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olduğundan elektrokinetik metodlar, klasik ıslah yöntemlerine (örneğin pompalama-arıtma) benzer kısıtlamalarla karşı karşıyadırlar. Organik maddelerin uzaklaştırma veriminin artırılması, hem bu maddelerin sudaki çözünürlüğünün hem de topraktaki taşınım hızının artırılmasına bağlıdır. Bu tür problemlerin çözümü yüzey aktif maddelerin elektrokinetik uygulamalarında kullanımı ile mümkün olabilir.

2. TOPRAĞIN TANIMI VE ÇEVRESEL ÖNEMİ

2.1. Toprak

Toprak, dünyadaki karasal ortamların yüzeyini ince bir tabaka halinde kaplayan, çeşitli kayaç ve minerallerin çevresel faktörlerin etkisiyle ayrışması sonucu oluşan, içerisinde inorganik ve organik materyaller ile birlikte belirli oranlarda hava ve su bulunduran, bitkilere tutunma yeri ve besin kaynağı olan üç boyutlu ve canlı bir doğal varlıktır. Bu tanımdan da anlaşılacağı üzere topraklar, başlı başına bir ekosistem olup, son derece karmaşık bir yapıya sahiptir. Dünyadaki kara parçalarının yüzeyini çepeçevre saran ve dünyanın yarıçapına kıyasla da önemsizmeyecek kadar az bir kalınlığa sahip olan topraklar, dünyadaki canlı beslenmesinde esas olan tüm bitkisel ve hayvansal besinleri doğrudan veya dolaylı olarak üretmekte ve canlı neslinin devamında vazgeçilmez bir görev yürütmektedir [Akalan, 1988].

Topraklar;

- Bütün canlıların beslenme, barınma ve giyinme ihtiyaçlarını karşılarlar, doğal ve kültür bitkilerinin üretiminde önemli bir görev üstlenirler.

- İçme suyu ve kullanma amaçlı su kaynaklarının oluşmasında ve devamlılıklarının sürdürülmesinde görev alırlar.

- Çeşitli yapıların oluşmasında (yol baraj, v.b.) dolgu maddesi ve geçirimsiz materyal olarak kullanılırlar.

- Endüstriyel alanda ham madde (seramik, kiremit, tuğla, v.b.) olarak kullanılırlar.

- Sanayi, şehir, turizm ve diğer yapılaşmalara zemin olurlar.

2.2. Toprak Oluşumu

Toprak oldukça kompleks bir yapıdır, ve bir çok oluşum aşamasından sonra meydana gelir. Bu aşamalardan birincisi fiziksel parçalanmadır. Parçalanma olayında su, karbondioksit ve azot etkili olur. Bu maddeler hidroliz ve oksidasyon ve erime olayları için oldukça gereklidir. Diğer toprak oluşum aşamaları ise ayrışma ve dönüşüm olaylarıdır. Ayrışma olayı fiziksel parçalanmanın ve ufalanmanın ardından

gerçekleşir. Bu aşamada kayaların bünyesinde bulunan mineraller parçalanır ve bağımsız duruma geçer. Bir dizi kimyasal olayın sonucunda ayrışma olayı gerçekleşir. Erime, hidroliz, oksidasyon gibi kimyasal olaylar ile çeşitli mineral maddeler açığa çıkar. Ortam şartlarının elverişli hale gelmesi ile birlikte bakteriyel faaliyetler başlar. Toprakta bitkilerin yetişmesi ile birlikte havanın azotu, nitrit ve nitrat formunda toprağa geçer. Bakır, çinko, manganez, ve demir katyonları ile organik bileşikler ve karbonatlar toprağı zenginleştirir.

Ayrışma olayı gerçekleştikten sonra bitki kalıntıları organik madde formuna dönüşür. Toprakta ayrışmaya ve çözünmeye uğramayan mineraller (silis v.b.) değişime uğramadan ortamda kalmaktadırlar. Eriyebilen mineraller toprağın tutabildiğı su içerisinde erimiş haldeki iyonlar halinde tutulmaktadırlar. Bunlar bitkinin kökleriyle emilerek bitkinin bünyesine geçmeye hazır duruma gelirler.

Toprak oluşumunda önemli olan yapılardan bir diğeri de kayalar üzerine tutunmuş halde bulunan kabuksu likenlerdir. Kuzey yamaçlarda, nemli bölgelerde ve üzerinde su tutabilen kayalar üzerinde yaşayan yosunlar toprak oluşumunda ilk işlemleri gerçekleştirirler. Yosunlar solunum yaparak ortama CO_2 salarlar bu karbondioksit ortamda bulunan su buharı ile birleşerek H_2CO_3 ü oluşturur. Ortamda seyreltik asit oluşur ve kaya yüzeylerinde oluşan bu asit aşınmaya neden olur. Gerçekleşen bu aşınma olayından sonra minerallerin bir bölümü canlılar tarafından daha kullanılabilir bir hale gelir. Oluşan yeni ve elverişli ortam yosunlara daha uygun bir yaşam ve faaliyet ortamı sağlar. Ölen yosunlar ortamda organik madde artışına neden olur. Ortamda biriken organik maddeler ve mineraller toprak oluşumunun ilk aşamasının gerçekleşmesini sağlar. Bu olayların çok uzun yıllar sürmesi sonucu toprak tabakalarının kalınlaşması sağlanır. Yaklaşık 1 cm kalınlığında toprak tabakasının oluşması için 200 yıl geçmesi gerekmektedir [Ayberk, 2002].

2.3. Toprak Özellikleri

Toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle laboratuvar ortamında çeşitli cihazlar ve analiz metodları kullanılarak belirlenmektedir.

2.3.1. Fiziksel Özellikler

Toprak katı, sıvı ve gaz fazlarından meydana gelir. Organik ve inorganik maddeler toprağın katı fazını meydana getirir. Çözülme ve taşınma sonucu oluşan inorganik toprak öğelerinin oransal payı toprak oluşumunda organik maddelerden daha fazladır. Mikroorganizmalar, solucanlar, mantarlar ve benzeri canlılar çürümüş dal ve yapraklar humus tabakası gibi yapılar organik maddeyi oluştururlar. Bunların topraktaki payı oldukça azdır.

Toprağın sıvı fazı, toprak suyu olarak ifade edilebilir. Erimiş haldeki kimyasal bileşikler toprağın sıvı fazını oluşturur. Toprak suyunda bulunan erimiş haldeki mineraller bitkilerin gelişiminde oldukça önemlidir. Bitkiler toprak suyunda erimiş olarak bulunan bu mineralleri kendi bünyelerine alarak besin olarak kullanırlar. Toprağın en üst katmanında uzanan yarı ayrılmış haldeki bitki parçacıklarından oluşan humus tabakası mineral maddelerin ana kaynağıdır.

Toprağın gaz fazı ise toprak tanecikleri arasında sıkışan havadan meydana gelir [Çepel, 1985].

2.3.1.1. Toprak Dane Boyutları

Toprak çeşitli boyutlara sahip taneciklerden meydana gelir. Bu taneciklerin bileşimi boyutu ve miktarı her yerde farklıdır. Anakayanın yapısı, jeolojik yapı, toprak oluşum koşulları ve süreci gibi özellikler toprağın dane boyutlarının birbirinden farklı olmasına neden olur. Topraktaki tanecik yapısı tanımlanırken tane boyutları incelenir ve sınıflandırılır. Çaplarına göre yapılan sınıflandırma sonucunda toprak taneciklerine verilen isimler aşağıdaki Çizelge 2.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Çapa Bağlı Toprak Tanecik Tanımlaması [Ayberk, 2002].

Tanecik Boyutu	Tanımlama
> 200	Taş
200-20	Kaba Çakıl
20-2	İnce Çakıl
2-0,2	Kaba Kum
0,2-0,02	İnce Kum
0,02-0,002	Toz
<0,002	Kil

Toprağı oluşturan taneciklerin boyut ve boyut grupları toprak verimliliği ve bitki yaşamı yönünden oldukça önemlidir. Çünkü toprağın havalanması, su tutma kapasitesi, tutulan suyun miktarı ve toprak sıcaklığı gibi özellikler, toprağı oluşturan taneciklerin boyut ve boyut gruplarının karışım oranlarıyla ilgilidir. Kum oranı yüksek ise bu gruba giren topraklara hafif, kil oranı yüksek topraklara ise ağır toprak adı verilir.

2.3.1.2.Yapı

Toprak tanecikleri birbirlerine çok yönlü etkiler ile bağlanırlar. Bu bağlanma sonucunda agregat adı verilen büyük parçacıklar oluşur. Toprak içerisinde agregatların dizilişine yapı adı verilir. Yapının oluşmasında etkili olan pek çok faktör vardır. Topraktaki yapıyı oluşturan faktörler donma, çözülme, iklime bağlı olaylar, nem artışı ve kuruma, kil oranı, demir ve alüminyum oksit kireç varlığı ve miktarı, kolloid maddeler, silis ve humus miktarı ve bunların çeşitleri, bakteriler, solucanlar ve benzeri hayvanlar ile bitki kökleri gibi topraktaki yapıyı oluşturmaktadırlar [Dinç ve Şenol, 1997].

2.3.1.3. Toprak Derinliği

Toprak derinliği, üzerinde yer alan gevşek ve yumuşak geçirgen tabaka olarak ifade edilir. Toprak derinliği iki farklı şekilde tanımlanır. Bunlardan birincisi mutlak

toprak derinliğidir. Mutlak derinlik toprak tabakasının üst kısmı ile üzerinde oturduğu anakayaya kadar olan kalınlık ile ifade edilir. Toprağın gözlenebilen derinliği şeklinde de tanımlanabilir. Fizyolojik derinlik ise köklerin beslendiği, geliştiği, yayıldığı derinlik olarak ifade edilir. Ayrıca belirtilmediği durumlarda toprak derinliğinden söz ederken mutlak toprak derinliği anlaşılmaktadır. Toprak derinliğini oluşturan organik ve inorganik yapı oluşumu ile birlikte iklim, bitki örtüsü ve biyolojik faaliyet sonucu oluşan fiziko-kimyasal reaksiyonlar ile kendi içinde tabakalanır. Buna toprak tabakaları adı verilmektedir. Toprak kalınlığı toprak oluşum sürecine veya etkileyen olaylara bağlıdır. Toprak erozyonu kalınlığın azalmasına neden olur [Dinç ve Şenol, 1997].

2.3.1.4. Toprak Tabakaları ve Humus Tabakası

Humus toprak üzerindeki bitkilerin yok olarak toprak altına geçmesi ve uzun yıllar beklemesiyle oluşmuştur. Toprakta yetişen bitki örtüsünün dökülen ve ölen parçaları toprağın üzerine yayılır. Sıcaklık ve nem gibi ekolojik koşulların etkisi ve mikroorganizma faaliyetleri sonucu bu materyaller parçalanır ve ayrışır. Bu olay sonunda ortaya koyu renkli bir tabaka çıkar. Bu tabakaya humus adı verilir ve zamanla gerek mikrobiyolojik gerekse yağış ile üst toprak katmanlarıyla kaynaşır.

Toprak tabakası toprak profilinde toprak oluşum süreçleri ile oluşan ve yüzeye az veya çok paralel olarak dizilmiş katmanlara denir. Bu katmanlar üstten itibaren A, B, C gibi harflerle ifade edilirler. Her tabakanın kendine ait fiziksel ve kimyasal özellikleri mevcuttur. Bu tabakalardan birincisi A katmanıdır ve bitkileri besleyen en üstteki tabakayı oluşturur. A katmanı en üst tabaka olduğu için aşınarak kaybolma özelliği çok fazladır. A tabakası aşınarak kaybolursa toprak azot yönünden zayıflar ve bitki gelişimi olumsuz etkilenir. Ayrıca hidrolojik dengesi bozulan toprağın su tutma kapasitesi azalır [Akalan, 1988].

2.3.1.5. Toprağın Hidrolojik Yapısı

Gözeneklilik, geçirimsizlik, su tutma kapasitesi ve kılcal kuvvetler yönünden toprağın taşıdığı özellikler toprağın hidrolik yapısına ait özelliklerdir [Dinç ve Şenol, 1997].

2.3.1.5.1. Geçirgenlik

Toprağın üzerine düşen yağış damlalarının toprak içerisindeki süzülüşü ve bu olaya karşı toprağın veya toprağın üzerine oturduğu anakayanın direnci geçirgenlik olarak ifade edilir. Gözenekleri az, sıkışmış topraklarda suyun özellikleri (özellikle akışkanlığı) ile sıcaklık, yoğunluk ve tuzluluk gibi koşullara bağlıdır. Geçirgenlik bir katsayı ile ifade edilmektedir. İnce kum tabakalarında yüksek bir geçirgenlik gözlenirken kil ve balçık tabakalarında bu durum azalmaktadır. Geçirgenlik ile gözeneklilik arasında önemli oranda ilişki vardır [Çepel, 1985].

2.3.1.5.2. Toprakta Su Varlığı ve Suyun Hareketi

Toprakta suyun varlığı oldukça önemlidir. Bitki yetişmesi için gerekli olan su toprak tarafından tutulur. Toprakta bulunan suyun varlığı ve tutuluş biçimi bitki gelişimini etkiler. Su toprak içerisinde yer alan çok küçük boşluklarda tutulur. Suyu tutan küçük zerreciklerin, türü miktarı, gözenek hacmi ve bu hacmi oluşturan faktörler topraktaki suyun miktarının belirlenmesinde etkili olur. Toprağın tutabileceği en yüksek su miktarına su kapasitesi veya su doygunluğu adı verilir. Toprakta yer alan suyun bitkiler tarafından kullanımı suyun tutulma basıncı ile bağlantılıdır. 15 atmosfer basıncının üzerinde bir güçle suyun tutulması halinde bitkiler bu sudan yararlanamaz. Bu suya higroskopik su adı verilir. Suyun tutulması toprak türü ile ilgilidir. Killi toprakların su tutma kapasitesi çok yüksek, kumlu toprakların ise oldukça düşüktür. Toprakta bulunan su molekülleri artı ve eksi değerlikli yükler taşırlar. Bu nedenle kil veya organik kolloidler negatif olarak yüklenir ve adsorbe edilmiş divalent katyonları taşırlar. Topraktaki su miktarı azaldıkça toprağın tuttuğu su miktarı azalır ve bağlı kolloidler birbirine daha sıkıca tutunurlar. Kil tanecikleri birbirleriyle yakın ilişki içinde olduklarından doğal bir

tutunma gücüne sahiptir. Toprak ekosistemini oluşturan etkenler ve bunların oluşum içerisindeki yüzde değerleri aşağıda gösterilmektedir [Ayberk, 2002].

♦Mineral maddeler	yaklaşık % 5
♦Organik maddeler	yaklaşık % 5
♦Toprak havası	yaklaşık % 2
♦Toprak suyu	yaklaşık % 22

2.3.1.5.3. Yeraltı Suyu

Kuyu açma işlemi sonucu görünen suya yeraltı suyu denir. Açılan bir kuyunun içinde suyun görüldüğü seviye yeraltı suyunun seviyesini göstermektedir. Bu suyun düzeyi mevsime ve zeminin özellikleri ile yeryüzü şekillerine bağlıdır. Mevsimlerin kurak geçtiği dönemlerde su seviyesi aşağıya doğru çekilir. Yağışların bol olduğu dönemlerde ise su seviyesi yükselir. Suyun bulunduğu tabakada toprağın sahip olduğu bütün boşluklar su ile doludur.

2.3.1.5.4. Kılcal Su

Toprakta suyun tutulması toprak taneciklerinin sahip olduğu çekim gücü ile sağlanmaktadır. Bitkiler toprakta tutulan bu sudan yararlanır. Toprağın yüzeyinden su buharlaştıkça aşağıdan yukarıya doğru su hareketi başlar. Suyun düşey doğrultuda gerçekleştirdiği harekete kılcal su hareketi adı verilir. Bu su kılcal gerilim ile tutulur. Kılcal bölge altında yeraltı suyu vardır. Kılcal bölgede hava kabarcıkları miktarı oldukça fazladır. Yağışla veya sulama ile gelen su öncelikle toprak tarafından emilir. Suyun miktarı arttıkça su toprak profili içinde aşağıya doğru hareket eder. Toprak doymun hale geldiğinde su yüzeysel akışa geçer. Su kesilip buharlaşma başlayınca toprak su kaybeder. Suyun bir bölümü bitkiler tarafından alınır ve terleme yoluyla atmosfere verilir. Toprağın alt tabakalarından yukarı kılcal hareket ile yükselen su alt tabakalarda bulunan ve su ile eriyik hale geçen diğer kimyasalları yukarı taşır. Üst katmanlara taşınan kimyasallar arasında kirleticiler de bulunabilmektedir [Ayberk, 2002].

2.3.1.5.5. Üst Tabaka Nemliliği

Toprağın üst katmanlarında görülen nemlilik suyun toprak tanecikleri tarafından tutulmasıdır. Az miktarda su tabakada tespit edilmektedir. Su tanecikleri en küçük toprak taneciklerinin birbirine yapışmasına katkı sağlamaktadır. Bu tabaka havanın ısınmasından çok kolay etkilenir ve sıcaklık artışına bağlı olarak buharlaşma ve su kaybı hızlanır [Dinç ve Şenol, 1997].

2.3.2. Kimyasal Özellikler

Çevrenin en temel yapılarından birisi olan toprak, çeşitli kimyasal özelliklerden oluşmaktadır. Bu özellikler, anakaya özellikleri, fiziksel yapı, canlı organizma faaliyetleri ve iklim gibi etkenlerden meydana gelmektedir. Toprak oluşumunda ilk olay anakayanın üst tabakasının çözülme ve ayrışmasıdır. Ortam koşullarının oluşmasıyla bitki örtüsü görülmeye başlar. Bitki örtüsünün kökleriyle toprağa tutunmaya başlamasıyla birlikte toprakta büyük bir hareketlenme başlar. Sıcaklık ve toprak nemi gibi etmenlerin de etkisiyle mikroorganizma faaliyetleri başlamakta ve yoğunlaşmaktadır. Mikroorganizmalar toprakta organik maddeleri ayrıştırma özelliklerine sahiptirler. Bir taraftan organik maddeler parçalanırken, diğer taraftan inorganik maddeler erimekte ve karmaşık biyolojik ve fizikokimyasal reaksiyonlar doğmaktadır. Toprak karmaşık bir yapıya sahiptir. Toprakta bir yandan basit yapılu tuzlar bulunurken, öte yandan çok karmaşık organik ve inorganik bileşikler toprağın bileşimini oluşturmaktadır. Toprakta kökler ve mikroorganizmalar fiziksel yönden toprağı etkilemekte, mikroorganizmalar ve yağışın etkileri ile erime, ayrışma ve parçalanma olayları sonucu kimyasal oluşumlar gerçekleşmektedir. Topraktaki kimyasal olaylar süreklilik gösterdiğinden toprağın kimyasal yapısı da değişim gösterir [Akalan, 1988].

2.3.2.1. Toprağın Besin Maddeleri

Toprakta pek çok besin maddesi bulunur. Bitkiler topraktan aldığı bu besin maddeleri ile beslenirler. Bitkilerin en çok ihtiyaç duyduğu besin maddeleri

potasyum, fosfor ve azottur. Bu besin maddelerinin toprakta az oluşu veya hiç bulunmaması bitkilerin gelişimini yavaşlatır veya durdurur.

2.3.2.2. Toprak Kolloidleri

Toprakta bulunan kolloidlerin başlıcaları organik maddeler ve kil mineralleridir. Doğada bulunan kil mineralleri içerdikleri bileşimlerine göre iki ana grupta yer alırlar. Bunlardan birincisi genellikle ılıman bölgede görülen silikat killeridir. İkincisi ise tropik ve yarı tropik bölgelerde görülen oksit killeridir. Killer ana kayada doğrudan bulunmazlar. Silikat minerallerinin ayrışımı sonucu ortaya çıkan ikincil nitelikteki minerallerdir. Kil parçacıkları negatif elektrik yükü taşır. Bu yönüyle pozitif yüklü katyonları kendine çeker ve bir iyon çifti oluşturur. Toprak çözeltisinde bir kil koloidi kendisine bağlı binlerce katyonu beraberinde taşır.

Organik toprak kolloidleri, toprakta organik maddelerin ayrışması sonucu bir kısım organik maddelerin $\square$ ampus $\square$ l duruma geçmesi ile ortaya çıkar. Organik kolloidlerin negatif elektrik yükü taşıması nedeniyle kil mineralleri gibi yüksek oranda katyon tutma özelliği vardır [Akalın, 1988].

2.3.2.3. Toprakta Katyon Değişimi

$\square$ ampus $\square$ l olarak bulunan kil ve organik maddeler, yapıları ve özellikleri nedeniyle su ve iyonları çekerler. Bu olay sonucu Al, Na, Mg, Ca, H gibi maddeler humus ve kil parçacıkları tarafından tutulur. Bu olay iki yönlü gerçekleşir. Toprakta pozitif yüklü iyonlar birbiri ile yer değiştirebilmektedirler. Kireç yönünden zengin olan nemli bölge topraklarında organik maddelerin ayrışmasıyla CO_2 oluşur ve H_2CO_3 (Karbonik asit) toprak çözeltisinde gözlenir. H ve Ca iyonları yer değiştirme özelliğine sahiptir. Koloidal maddeler pozitif ve negatif yükler taşır. Negatif yükler bitkinini gelişmesi açısından büyük öneme sahiptir. Katyon değiştirme kapasitesi toprağın besin elementlerini absorbe edebilme veya salıverme düzeyi olarak ifade edilebilir. Başka bir ifadeyle birim ağırlıktaki bir katyon değiştirme kapasitesi hem organik, hem de mineral kolloidlerin değişme durumunun toplam sayısıdır. Bu durum topraktaki kil ve organik madde türlerine göre değişim gösterir.

2.3.2.4. Toprak Reaksiyonu (pH)

Toprak suyunu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları arasındaki oran toprağın asit, alkalın ve nötr reaksiyonlarını belirler. H^+ iyonları asit, OH^- iyonları alkalın reaksiyonlarına neden olur. Toprak reaksiyonu pH olarak ifade edilir. Toprak suyunda H^+ iyonları fazla ise asit, OH^- iyonları fazla ise alkalın reaksiyon görülür. Yapılan çeşitli çalışmalardan edilen bilgiye göre dünya topraklarının pH değeri 2,9 ile 11 arasında değişmektedir. Çizelge 2.2 de çeşitli pH değerlerinin karşılığı olan toprak reaksiyonları görülmektedir.

Çizelge 2.2. pH ve Toprak reaksiyonu

pH	Reaksiyon
< 4,0	Çok kuvvetli asit
4,0-4,9	Kuvvetli asit
5,0-5,9	Orta derece asit
6,0-6,9	Hafif asit
7,0	Nötral
7,1-8,0	Hafifi alkalın
8,1-9,0	Orta derece alkalın
>10,0	Çok kuvvetli alkalın

Ülkemizdeki çoğu topraklar bazik reaksiyonlar gösterir. Kuvvetli asit reaksiyonu gösteren topraklar çoğunlukla Doğu Anadolu Bölgesinde bulunmaktadır.

Bitkilerin topraktan besin maddelerini alabilmesi toprak reaksiyonu ile sağlanmaktadır. Bitkiler tarafında bazı besin maddeleri düşük pH değerlerinde bazıları ise yüksek pH değerlerinde alınmaktadır. pH'nın düşük olduğu (asit) ortamlarda Mn, Al ve Fe elementleri bol miktarda alınır. Toprağın şiddetli asit reaksiyonu gösterdiği durumlarda ise asit ortam nedeniyle Al ve Fe topraktaki fosfor ile kimyasal reaksiyona girer ve çözünemez bileşiklerin oluşmasına neden olur ve fosforun alınması engellenir. Bu engelleme sonucu bitkilerde beslenme yetersizlikleri görülür. Şiddetli asit ortam nedeniyle K, Ca ve Mg gibi elementlerin alınması

güçleşir. Bitki için yaşamsal önemi bulunan bu maddelerin alınamaması bitkinin gelişimini engeller.

Toprak reaksiyonunun alkalen olması durumunda demir ve mangan alımı güçleşir. Toprakta bulunan kalsiyum, fosforu çözünemez bileşikler halinde bağlar. Böylece bitkilerin ihtiyacı olan fosforun alımı engellenir. Fosforun alımı için en uygun pH düzeyi 5,5-6,5'dir. Alkalen toprakta kalsiyum, magnezyum ve molibden kolayca alınabilir. Alkalen ve nötr topraklar mikroorganizma faaliyetleri için uygun bir ortamdır. Kolayca faaliyetini sürdüren mikroorganizmalar kendi yaşamları için bolca azot tüketirler.

Bitkiler tarafından besin maddelerinin topraktan alınması pH seviyesi ile ilgilidir. pH'nın 3'ün altına düşmesiyle alüminyum ve demir bulunduğu tabakada tutunamaz. Yıkama yoluyla alt katmanlara süzülür ve çöker. Böylece köklerin beslendiği ortamdan uzaklaşmış olur [Ayberk, 2002].

2.3.2.5. Toprak Karbonatları

Toprakta en çok bilinen ve en çok rastlanan karbonat kireç (CaCO_3) dir. Kireç dışında başta magnezyum karbonat (MgCO_3) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) olmak üzere diğer bazı karbonatlar bulunur. Arazi ve laboratuvar koşullarında karbonatlar %10 seyreltik hidroklorik asit (HCL) ile belirlenir. Hidroklorik asit (HCl) uygulamasıyla yalnızca kireç (CaCO_3) reaksiyona girer. Bu nedenle toprakta karbonat belirlenmesi ifadesi ile CaCO_3 ün tayini anlaşılmaktadır.

2.3.2.6. Toprak Ekosistemleri ve Karbondioksit (CO_2)

Atmosfer bileşiminde karbondioksit doğal olarak bulunmaktadır. Soluduğumuz havanın bileşiminde doğal olarak bulunan CO_2 oranı 0,003 olarak tespit edilmiştir. Bir başka ifadeyle bu oran 1 litre havada 0,57 mg CO_2 'e eşdeğerdir. Bu oranın mg/L eşdeğeri 322,0 dır. Canlıların solunum faaliyeti ile organik ayrışma olayları atmosferdeki karbondioksitin ana kaynaklarıdır. Toprak ekosistemlerinde yaşamını sürdüren mikroorganizmalar CO_2 üretiminde aktif rol oynarlar. Bozulmamış toprak

ekosistemlerinde ve özellikle orman topraklarında 1 saatlik zaman diliminde 20 kg dolayında CO₂ üretildiği saptanmıştır [Çepel, 1983]. Orman topraklarının yüzeyindeki hava bileşiminde bulunan CO₂ miktarı atmosferdeki normal oranının yaklaşık 6 katına kadar yükselebilir. Doğada normal olarak fotosentez ile tüketilenden fazla CO₂ üretilmektedir. Toprak mikroorganizmaları optimum koşullarda orman topraklarında saatte 25 kg CO₂ üretmektedirler.

2.3.2.7. Toprak Organik Maddeleri

Organik maddelerin toprak oluşumu ve verimliliği üzerinde oldukça önemli bir yeri vardır. Toprakta organik madde miktarları değişik oranlardadır. Toprakta % 0,5- % 12 arasındaki organik maddeler toprağı oluşturan katı maddelerin % 52'si dolayındadır [Dinç ve Şenol, 1997]. Organik maddeler iki ana grupta incelenir. Bir bölümü ayrıışmış, ancak ana özelliklerini kaybetmemiş organik atıklar ile humustur. Humus mikroorganizma faaliyeti sonucu ayrıışmaya başlamış ancak tümüyle ayrıışmamış siyah renkli organik tabakadır. Organik maddeler:

- Topraktaki biyolojik yaşam için elverişli bir ortam yaratır.
- Organik maddeler toprakta bitki besin elementlerinin deposu olarak nitelendirilir.
- Toprağı ve humus parçacıklarını birbirine bağlayarak granüler bir yapının oluşmasını sağlar.
- Toprağın su tutma kapasitesini artırır.
- Organik kolloidlerin katyon tutma ve değıştirme kapasiteleri kil minerallerine kıyasla daha yüksektir. Bu özelliğı ile organik kolloidler bitki besin elementlerinin tutulmasını sağlar.
- Kumlu ve ağır killi toprakların özelliklerini iyileştirir.
- Erozyon kontrolünde önemli rolü vardır [Ayberk, 2002].

3. TOPRAK KİRLİLİĞİ

3.1. Toprak Kirliliğinin Tanımı

Toprak kirliliği; toprağın, insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan çeşitli bileşikler tarafından bulaştırılmasını takiben, toprakta yaşayan canlılar ile yetişen ve yetiştirilen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkide bulunacak ve zarar verecek düzeyde anormal fonksiyonda bulunmasını ifade eder [Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2003].

Günümüzde sanayileşmenin hızlanması ve modern tarımın yaygınlaşması ile birlikte, toprak kirliliği her geçen gün daha da ciddi boyutlara ulaşan önemli çevre problemlerinden birisini oluşturmaktadır. Toprağın kirlenmesine neden olan pek çok kirleticisi mevcuttur. Toprak kirliliğine neden olan bu kirleticiler maddelerin toprakta birikmesi sadece toprağın özellikleri, verimliliği ve ekosistem üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla insan ve hayvan sağlığı üzerinde de ciddi problemler oluşturmaktadır. Toprakta kirliliğine sebep olan kirleticiler üç gruba ayrılabilir. Bunlar:

6.□.□. İnorganik kirleticiler

Endüstriyel: Ağır Metaller, ve diğer inorganik kirleticiler

Tarımsal: Nutrientler (azot ve fosfor)

2. Organik kirleticiler

Endüstriyel: TCE, PCE, BTEX, aceton, PAHs, PCBs, vs.

Askeri: Özel yakıtlar, patlayıcılar (TNT vs.)

Evsel: Pestisitler, yakıtlar, temizlik ürünleri, boya incelticileri vs.

Şehir Atıkları: Petrol hidrokarbonları, pestisitler, solventler vs.

Tarımsal: Pestisitler, bitki ilaçları

3. Radyoaktif kirleticilerdir.

Yukarıda sayılan kirleticiler çeşitli kaynaklardan topraklara ulaşmaktadır. Bunları kısaca aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

Yerleşim alanlarından çıkan atıklar, endüstri atıkları, egzoz gazları, tarımsal mücadele ilaçları ve kimyasal gübreler toprak kirliliğine sebep olan en önemli etkenlerdir.

Tarımsal mücadele ilaçlarının bilinçsiz ve aşırı kullanımı sonucu, toksik maddelerin toprakta birikimi artmakta ve doğal ortamın kirlenmesine sebep olmaktadır.

Sodyum, fosfor, potasyum, kalsiyum, magnezyum, demir, çinko, bakır, mangan, bor gibi besin maddelerini içeren suni gübreler de aşırı ve bilinçsiz kullanım sonucu toprağın yapısını bozmakta ve toprak kirliliğine yol açmaktadır.

Endüstri tesislerinden çıkan ve arıtılmaksızın havaya, suya ve toprağa verilen atıklar çevreyi kirletmektedir.

Yerleşim alanlarından çıkan çöplerin boşaltıldığı alanlar ile kanalizasyon şebekelerinin arıtılmaksızın doğrudan toprağa verildiği alanlarda toprak kirliliği meydana gelmektedir.

Egzoz gazları, ozon, karbon monoksit, kükürt dioksit, kurşun ve kadmiyum v.b. gibi zehirli maddeler havaya yayılmakta ve solunum yolu ile büyük bir kısmı canlılar tarafından alınmaktadır. Geriye kalanı ise, rüzgarlar ile uzak mesafelere taşınmakta ve yağışlarla yere inerek, toprak ve suları kirletmektedir.

Ayrıca, ormanların insanlar tarafından tahrip edilmesi, yakılarak tarla açılması, tarım topraklarının hatalı işlenmesi, mera ve çayırların bilinçsiz kullanımı, aşırı otlatma vb. sebeplerle oluşan toprak erozyonu, bugün dünyanın birçok bölgesinde olduğu gibi ülkemizde de en önemli çevre sorunlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır [Ünlü,1998]. Ülkemizde toprak kirliliği ciddi boyutlara ulaşmaya başlamıştır. Bu kirliliğin önüne geçebilmek için çeşitli yönetmelikler oluşturulmuştur. Bu yönetmeliklerin amacı, alıcı ortam olarak toprakların kirlenmesinin önlenmesi ve kirliliğin giderilmesi için gerekli tedbirlerin alınması esasını içermektedir. 2003 yılında hazırlanan Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliğinde toprak kirlilik parametreleri için çeşitli sınır değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Toprak Kirlilik Parametreleri Sınır Değerleri [Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, 2003]

Topraktaki Ağır Metal Sınır Değerleri

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

pH değeri 7'den büyük ise çevre ve insan sağlığına özellikle yer altı suyuna zararlı olmadığı durumlarda 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.

3.2. Toprak Kirliliği Kontrol Yöntemleri

Günümüzde çok ciddi bir problem haline dönüşen toprak kirliliği için en iyi çözüm, toprak kirliliğini önleme çalışmalarıdır. Bu nedenle kirlenmiş topraklar için geliştirilmiş dört önemli toprak kirliliği kontrol yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler aşağıda belirtilmektedir.

1. Kirlenmiş bölgede bulunan kirleticiyi olduğu şekilde bırakmak, o bölgenin kullanımını yasaklamak.
2. Kirlenmiş bölgeyi sürekli izleyerek kontrol altında tutmak ve kirleticiyi olduğu bölgede tutuklayarak diğer bölgelere geçişini engellemek.
3. Kirlenmiş toprağı bulunduğu yerden alarak özel bir bertaraf sahasında depolamak.
4. Kirlenmiş toprağı bulunduğu alan içinde veya başka bir alanda temizlemek.

Kirlenmiş bölgedeki toprağın temizlenmesi yani topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğünde ekonomik bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Kirlenmiş toprakların arıtılması için uygulanabilecek pek çok arıtım yöntemi mevcuttur. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içermektedir. Uygun toprak arıtım metodunun seçimi, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu, bölge karakteristikleri ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ancak son yıllarda farklı arıtım yöntemleri uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemler toprağı kazmadan toprağın bulunduğu bölgede doğrudan uygulanabilecek teknolojiler üzerine yoğunlaşmıştır [Kocaer ve Başkaya, 2003].

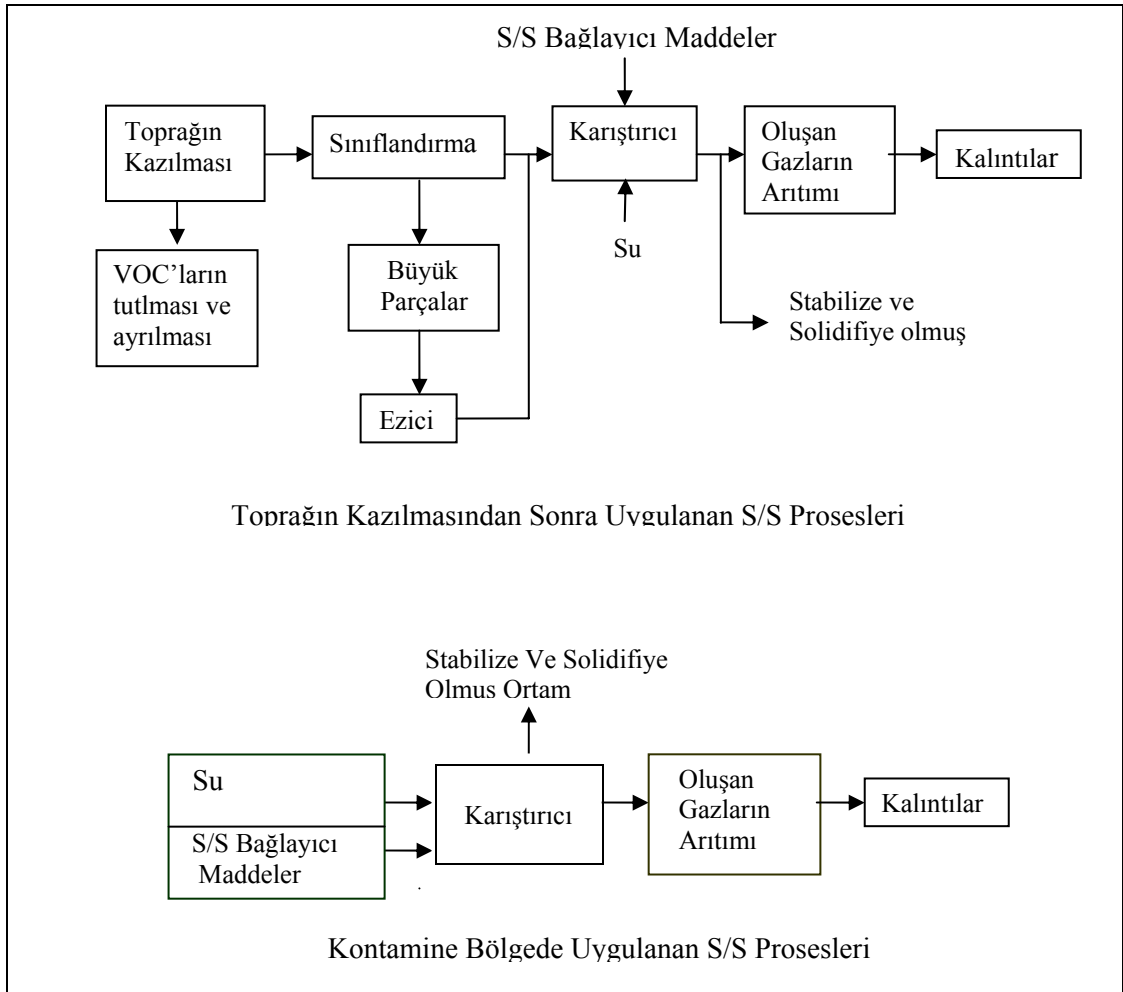
3.2.1. İzolasyon ve İmmobilizasyon Yöntemleri

İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerini minimize edilmesi, atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin 1.10^{-7} m/s'nin altına indirilmesi ve atığın dayanımının artırılması için uygulanmaktadır. Kirlenmiş bölgenin yüzeyini kaplamak ve kirleticinin topraktaki yatay ve düşey hareketlerini kısıtlamak için çimento, çelik, bentonit ve harç duvarlardan yapılan fiziksel bariyerler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu bariyerlerin dizaynı yapılırken kirleticinin taşınımının engellenmesi için düşük hidrolik iletkenlik sağlanmalıdır [Rubin ve Rabideau, 2000].

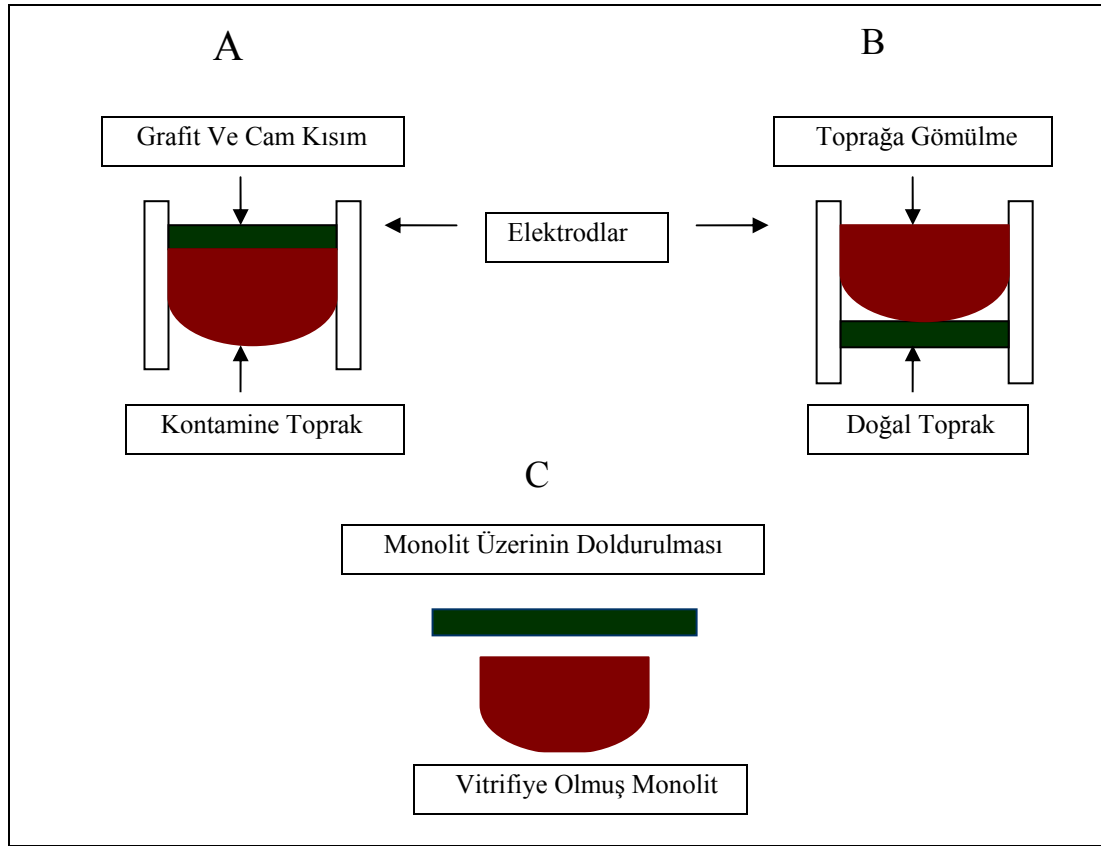
Solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileri ise fiziksel bariyerler gibi kirlenmiş bölgenin değil yalnızca kirleticinin tutulmasını sağlar. S/S teknolojilerinde, kimyasal madde ilavesine dayanan uygulamalar ve termal bazı teknolojiler olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur. Kimyasal madde ilavesine dayanan S/S teknolojileri kirleticilerin toprağı ilave edilen bağlayıcı bir katı matriks içinde enkapsüle olmasını ve kirleticinin hareketliliğini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir [Conner,1990]. S/S uygulamaları, kazılan toprağın organik veya inorganik bağlayıcı maddelere belirli oranlarda karıştırılması veya kirlenmiş arazide açılan kuyulara suda çözünmüş haldeki bağlayıcının basınçlı olarak pompalanması biçiminde olmaktadır

[Ünlü 1998]. Şekil 3.1’de bahsedilen her iki uygulamanın tipik akım şemaları verilmiştir. Toprağın yerinde arıtımı maliyet açısından tercih edilirken, toprağın bağlayıcı malzemelerle karıştırılmasında karşılaşılan problemler toprağın kazılarak arıtılması uygulamalarını daha yaygın hale getirmiştir. Küçük ölçekli pilot tesisler günde 100 ton kirli toprağı arıtabilirken, daha büyük tesisler günde 500-1000 ton toprağı stabilize edebilmektedir [Mulligan ve diğ., 2001].

Vitrifikasyon termal enerjiye dayalı bir solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileridir. Bu yöntem kirlenmiş bölgedeki toprakların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Toprak içerisine elektrodlar yerleştirilerek ortama elektrik akımı verilir. Yakılıp eritilen toprak, soğuduğunda sert, monolitik, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir. Bu uygulamayla organik kirleticiler tamamen yok edilmekte, inorganik maddeler ise düşük sızma özelliği gösteren camsı materyal içinde tutulmaktadır. Yüksek ısıya dayalı proses boyunca gaz fazına geçen kirleticiler ise filtrelerde tutulmak suretiyle toplanmaktadır (Şekil 3.2). Kullanımı pek yaygın olmayan vitrifikasyon teknolojileri ile ilgili çalışmalar bu yöntemin ağırlıkça % 10’u aşan oranda organik madde içeren bölgeler için uygun olmadığı yönündedir. Ayrıca topraktaki metal içeriğinin % 20 yi (ağırlıkça) geçtiği, inorganik kirletici içeriğinin % 20 yi (hacimce) geçtiği bölgelerde de yöntem önerilmektedir. Yapılan bir laboratuvar çalışmasında kromla yapay olarak kirlenmiş 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 olarak yerini bulacağı bildirilmiştir [Tai ve Jou, 1999].



Şekil 3.1. Kirlenmiş topraklara uygulanan stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojileri [Mulligan ve diğ., 2001].



Şekil 3.2. Kirlenmiş araziye uygulanan vitrifikasyon prosesi [Tai ve Jou, 1999].

3.2.2. Pirometalurjik Teknolojiler

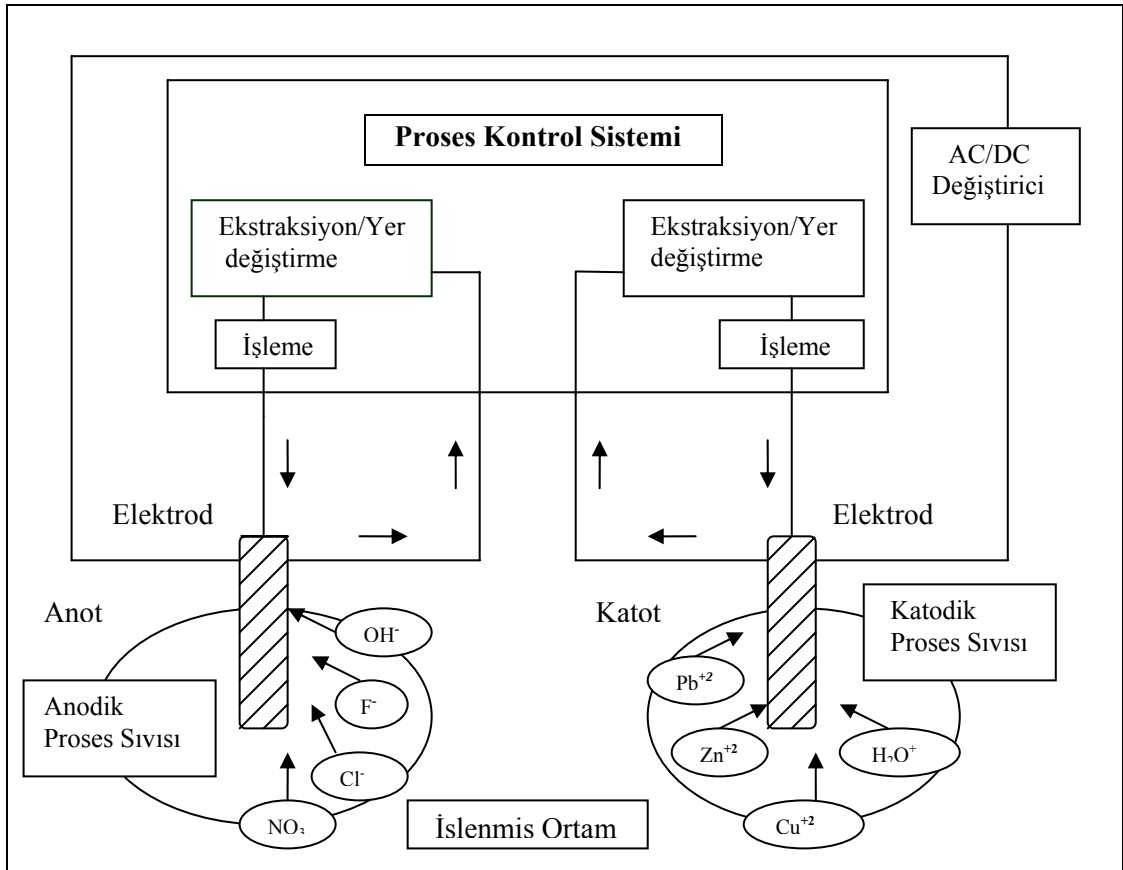
Pirometalurjik proseslerde kirlenmiş topraktaki metalleri buharlaştırmak için yüksek sıcaklık fırınları kullanılmaktadır. Kirleticilerin buharlaşması için 200-700 °C sıcaklık uygulanır, buharlaşmanın ardından metaller geri kazanılır ve immobilize edilir. Bu metodlar özellikle yüksek sıcaklıklarda metalik formuna kolayca dönüşen civa 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 ve fiziksel proseslerle topraktaki kirleticiler konsantre edilir. Ancak civa düşük konsantrasyonlarda bile kolayca geri kazanılabilmektedir [Mulligan ve diğ., 2001].

3.2.3. Mekanik Ayırma Teknolojileri

Kirlenmiş toprakların arıtılmasında uygulanabilen bir diğer arıtım yöntemi mekanik ayırma teknolojileridir. Bu proses daha büyük ve temiz partiküllerin daha küçük ve kirli olanlarından ayrılmasını sağlamaktadır. Prosesin uygunluğunun belirlenmesindeki en önemli parametreler partikül büyüklüğünün ve toprak kirlilik seviyesinin karakterizasyonudur. Ayırma santrifüj gücüne dayalı hidrosiklonlar, gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcılar, kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerine dayanan flotasyon ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel ayırma tekniklerinin, belirli kirliliğinin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilmeleri ve arıtılacak toprağın hacmini azaltmaları nedeniyle diğer yöntemlerle birlikte gelecekteki uygulamalarda kullanılacağı düşünülmektedir [Mulligan ve diğ.,2001].

3.2.4. Elektrokinetik Teknolojiler

Metallerle kirlenmiş toprakların elektrokinetik ıslahı, kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrodlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir. İyonlar ve küçük yüklü partiküller elektrodlar arasında suyla birlikte taşınırlar. Anyonlar pozitif yüklü elektroda doğru hareket ederken, katyonlar negatif yüklü elektroda doğru yol alırlar. Uygulanan akımın topraktaki yüklü türleri, partikülleri ve iyonları hareket ettirmesi elektromigrasyon (yüklü kimyasal türlerin bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroozmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroforez (yüklü partiküllerin bir elektrik gradienti altında taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanıyla ilgili kimyasal reaksiyonlar) prosesleri ile gerçekleşir. Şekil 3'te tipik bir elektrokinetik ıslah uygulamasının şematik diyagramı görülmektedir.



şekil 3.3. Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle giderimi [Mulligan ve diğ., 2001].

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, kirletici hareketinin yönü ve derecesi, toprağın tipi ve yapısı ve sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir. Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin hareketliliğini çoğaltmak için sisteme su veya bazı uygun tuz çözeltileri ilave edilebilmektedir. Elektrodla ulaşan kirleticiler elektroda, elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrod yakınındaki suyun yüzeye pompalanması ile veya iyon değiştirici reğineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir [Mulligan ve diğ., 2001].

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında düşük maliyetli bir proses olma potansiyelidir. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş

bölgede bulunan büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir [Acar ve Gale 1995].

3.2.5. Biyokimyasal Teknolojiler

Günümüzde, metallerin mikrobiyolojik anlamda ortamdan uzaklaştırılması için kullanılabilecek teknikler çok sınırlı sayıdadır. Bu teknikler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile biyolojik sızmayı içermektedir. Bu teknolojilerde toprak bulunduğu yerde arıtılabileceği gibi reaktörler içerisinde de işleme tabi tutulabilir.

Biyolojik sızma, 15-55 °C arasında asidik (pH 4) ve aerobik şartlarda sülfür bileşiklerini indirgeyebilen *Thiobacillus* sp. ile gerçekleştirilir. Sızma, metal sülfürlerin okside olarak sülfürik asit oluşturması ve topraktaki metallerin yerine protonların bağlanması ile metallerin desorbe edilmesi şeklinde gerçekleştirilebilir. Ayrıca bu yöntem Fe^{+2} 'nin Fe^{+3} 'e dönüştürülmesi şeklinde dolaylı olarak da gerçekleşebilmektedir. Çeşitli fizibilite çalışmaları, kirlenmiş toprakların *Thiobacilli* tarafından etkin bir şekilde ıslah edilebileceğini göstermiştir [Mulligan ve diğ., 2001]. Yapılan bir çalışmada radyoaktif elementler ve toksik ağır metallerle kirlenmiş bir tarım toprağındaki mikroflora aktivitesi özellikle de sülfür minerallerini okside edebilen asidofilik kemolitotrofik bakterilerin aktivitesi, toprağın su, oksijen ve bitki besin maddesi içeriğı gibi bazı önemli çevresel faktörlerde uygun değişiklikler yapılarak artırılmıştır. Mikroflora aktivitesi sonucu çözünür hale geçen metal iyonları toprağın periyodik olarak yıkanması sonucu topraktan uzaklaştırılmış ve uygulama sonucu topraktaki ağır metal seviyeleri makul seviyelere düşürülmüştür. Yapılan işlemler toprak mikroflorasında asidofilik kemolitotrofik bakterilerin artması ve heterotrof sayısının düşmesi gibi bazı değişikliklere yol açarken, toprağın kompozisyonunu, yapısı ve başlıca fiziksel özelliklerinde çok az bir değişim olmuştur [Groudev ve diğ. 2001]. Ayrıca, metal sülfürler içeren anaerobik proses arıtma çamurlarının da bu yöntemle arıtılabildiğı literatürden bilinmektedir [Blais ve diğ., 1992].

Bosecker (2001), toprak ve sedimentlerin, mineral endüstrisi atıklarının ve maden sahalarının arıtılmasında mikrobiyal sızma teknolojilerinin basit ve etkili

sistemler olduğuna dikkat çekmiş ve metalleri çözünebilir hale getirebilen mikroorganizmaların mutasyon ve seleksiyonla genetik anlamda geliştirilmesinin biyoremiasyon teknolojilerinin gelecekteki uygulamalarını arttıracaklarını vurgulamıştır.

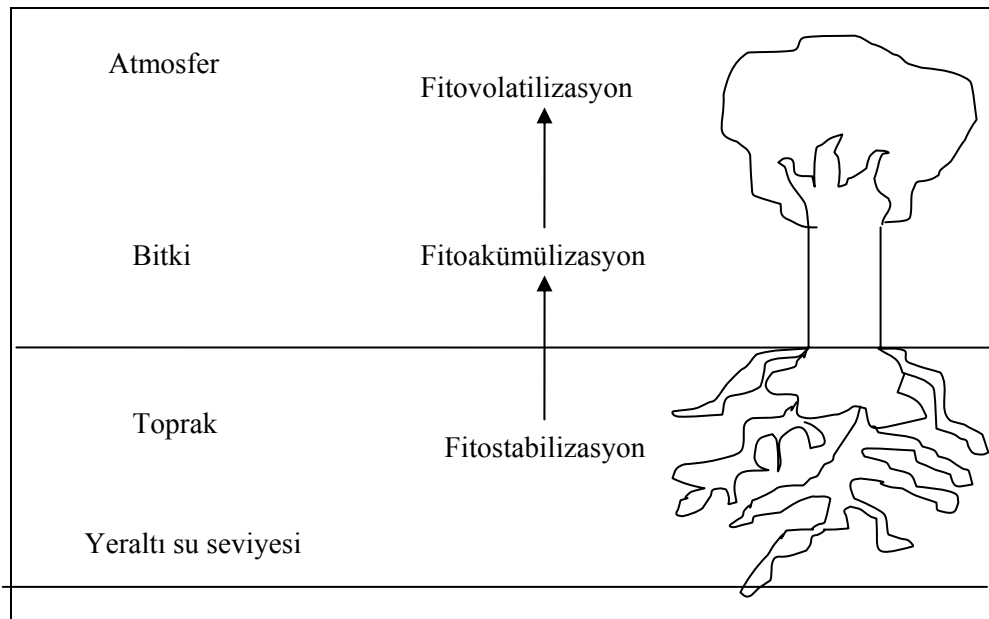
Kirlenmiş toprakların ıslahı için kullanım potansiyeline sahip diğer bir sızma tekniği de *Aspergillus niger* mantarları tarafından sitrik ve glukonik asitlerinin üretilmesini içermektedir. Bu asitler ortamın pH'ını düşürmekte (pH 3,5) ve şelatlaştırıcı madde gibi davranarak metal giderimini sağlamaktadır. Ancak prosesin yaygın kullanımının sağlanması için proses maliyetini azaltmak üzere ucuz karbon substratlarına gereksinim vardır. Diğer bir biyolojik arıtım metodu ise, metallerin ölü, canlı algal veya bakteriyel hücreler gibi biyokütleyle adsorbe olduğu biyosorpsiyondur. Biyokütlenin geliştirilmesi için ucuz üretim tekniklerinin geliştirilmesi durumunda, bu yöntemin de gelecek için ümit verici bir yöntem olduğu düşünülmektedir [Mulligan ve diğ., 2001].

3.2.6. Fitoremediasyon Teknolojileri

Toprak kirliliğinin giderilmesinde kullanılabilecek çok çeşitli bitkiler bulunmaktadır. *Allyssim*, *Chenopodium*, *Thlaspi* ve *Urtica* gibi bazı bitkiler kadmiyum, çinko, nikel, kurşun ve bakırı bünyelerinde biriktirme yeteneklerine sahiptirler. Bu nedenle, bu tür bitkilerin yetiştirilmesi kirlenmiş toprakların arıtılmasında indirekt bir yöntem olarak kabul edilmektedir [Mulligan ve diğ., 2001]. Bir çok bitki yaklaşık 100 mg/L'lik bir Zn birikiminde toksisite etkisi gösterirken, en yaygın metal hiperakümülatörü olarak bilinen *Thlaspi caeruledcens*'ın 26000 mg/L'nin üzerinde bir birikimi sağlayabildiği literatürden bilinmektedir [Lasat, 2000]. Şekil 4'te fitoremediasyon prosesinin mekanizmasını gösteren şematik diagram verilmiştir.

Fitoremediasyon teknolojileri fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyon olmak üzere üç grupta incelenebilir. Bunlardan birincisi olan fitoekstraksiyon teknolojilerinde, topraktaki metalleri köklerine ve hasat edilebilen kısımlara nakledebilen hiperakümülatör bitkiler kullanılmaktadır. Topraktaki metal konsantrasyonundan bağımsız olarak, yapraklarında kuru ağırlık bazında % 0,1 den fazla Ni, Co, Cu, Cr veya % 1 Zn ve Mn içeren bitkiler hiperakümülatör olarak

isimlendirilmektedir [Raskin ve diğ., 1994]. Fitostabilizasyon teknolojileri ise topraktaki metallerin hareketliliklerini ve yarıyışlılıklarını sınırlayan bitkilerin kullanımını kapsamaktadır. Fitostabilizasyon bitkileri, yüksek metal seviyelerini tolere edebilen ve metalleri sorpsiyon, çöktürme, kompleksleşme veya metal valanslarının indirgenmesiyle toprakta immobilize edebilen bitkilerdir. Aynı zamanda gövdelerinde düşük seviyede bir birikim gösterdikleri için, hasattan sonra kalıntıların tehlikeli atık haline gelmesi elimine edilmiş olmaktadır. Fitoremediasyon teknolojilerinin diğeri bir çeşidi olan rizofiltrasyon ise metalleri sorpsiyon yoluyla uzaklaştıran bitkilerin kullanımını içermektedir. Daha çok, atıksudaki metallerin bitki kökleriyle absorplanması, konsantre edilmesini içeren yöntem toprak sızıntı suları için de uygulanabilmektedir. Fitoremediasyon teknolojisi, kirlenmiş toprakların temizlenmesinde biyolojik bazlı ve düşük maliyetli bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Toprak arıtımı için kullanılan fizikokimyasal teknolojilerin çoğu topraktaki biyolojik aktiviteyi tamamen yok etmekte ve toprağı bitki büyümesi için uygun olmayan bir ortam biçimine dönüştürürken, fitoremediasyon teknolojileri toprağın biyolojik özelliklerini ve fiziksel yapısını korumaktadır. Ancak, teknolojinin ileride arazi ölçeğinde randımanlı olarak kullanılabilmesi için, ağır metallerin bitki bünyesinde birikimini karakterize eden moleküler, biyokimyasal ve fizyolojik proseslerin iyi anlaşılması gerekmektedir [Khan ve diğ. 2000].



Şekil 3.4. Fitoremediasyon prosesi ile metal gideriminde ana mekanizmalar [Khan ve diğ. 2000].

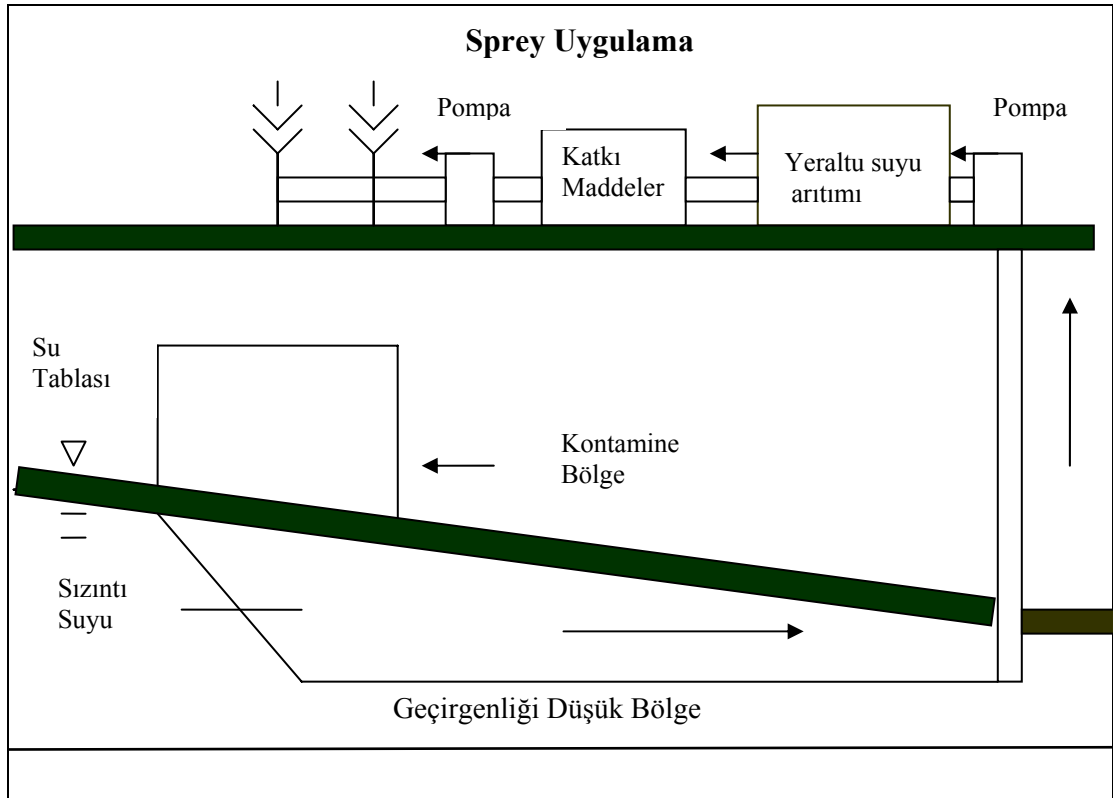
Fitoremediasyon yönteminin kullanımında iklim şartları ve metallerin yararışlılık durumları göz önünde bulundurulmalıdır. Yöntemin uygulanmasından sonra yüksek metal içeriğine sahip bitkiler kurutma, yakma, gazifikasyon, piroliz, asit ekstraksiyonları, anaerobik çürütme, gibi yöntemlerle uzaklaştırılmalıdır. Fitoremediasyon teknolojisi yeni bir teknoloji olup henüz gelişim safhasının başlarındadır. Bu nedenle performansı ve maliyetiyle ilgili veriler oldukça sınırlıdır. Topraktaki kirleticilerin yüzeye yakın bir yerde bulunduğu bölgeler için uygun bir teknoloji olarak geliştirilebileceği düşünülmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise diğer metodlarla karşılaştırıldığında prosesin çok daha uzun sürmesidir. Ayrıca bitki tarafından ekstrakte edilebilen kirletici miktarlarını arttırmak üzere genetik tür çalışmalarının yapılması gerekmektedir [Mulligan ve diğ., 2001].

Chen ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, Vetiver [Kabesamanı] çiminin Cd, Cu, Pb ve Zn ile kirlenmiş bir toprakta iyi büyüdüğü gözlemlenmiş ayrıca bitki gövdesinde yüksek konsantrasyonlarda Cd, Cu, Pb ve Zn tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda Vetiver çiminin özellikle Cd, Pb ve Zn'nin topraktan uzaklaştırılmasında etkili olabileceği ancak hasat edilen materyalin ne şekilde arıtılabileceğiyle ilgili detaylı çalışmaların yapılması gerekliliği vurgulanmıştır.

3.2.7. Toprağın Su/Sıvı ile Yerinde Temizleme Teknolojileri

Kirlenmiş bölgedeki toprağın arıtılmasında uygulanacak alternatif yöntemlerden bir diğeri ise kirleticinin topraktan fiziksel olarak ayrılması ve uzaklaştırılmasıdır. Fiziksel ayırmada, kirleticilerin bulundukları ortamdan ayrılması için sıvı uygulanması işlemi gerçekleştirilir. Bu giderim yönteminde topraktaki kirleticiler, suyla veya uygun sulu çözeltilerle ekstrakte edilirler. Kullanılan su veya uygun sulu çözelti ile kirleticinin çözünmesini sağlanarak, kirleticinin mobiliteleri ve migrasyonları artırılır ve böylece ekstrakte olmaları kolaylaşır. Sıvı uygulanması işlemi toprağın yüzeyine yapılabileceği gibi kirlenmiş araziye enjekte de edilebilmektedir. Proses sonucu oluşan sızıntı suyu kirli bölgenin altındaki yeraltı suyundan pompalarla alınır ve bu suya arıtım işlemi uygulanır. Şekil 5'te suyun veya sıvının sprej dağıtıcılarla kirli toprağa verildiği ve yeraltı suyunun pompalarla yüzeye çekilip arıtıldığı tipik bir uygulamanın şematik diyagramı görülmektedir. Cr⁺⁶

gibi suda çözünebilen bazı kirleticilerin uzaklaştırılmasında sadece su uygulaması yeterli olurken kirleticinin çözünürlüklerini arttırmak üzere genelde katkı maddelerinin kullanımı yaygındır. Bu katkı maddelerinin kullanımıyla toprak pH'sının ayarlanması ve toksik katyonlarla toksik olmayan katyonların yer değiştirmesi sağlanmış olur [Mulligan, 2001].



Şekil 3.5. Kirlenmiş arazide uygulanan toprak yıkama yöntemi

Kirlenmiş bölgedeki toprağa uygulanan böyle bir arıtım yönteminde kirletici ile temizleme çözeltisi arasındaki temas miktarı sistemin performansı açısından oldukça önemlidir. Prosesteki diğer önemli parametreler temizleme çözeltisinin uygunluğu, toprağın geçirgenliği ve kirleticinin toprak adsorbsiyon katsayılarıdır. Prosesin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için, toprak kimyasının, toprağın geçirgenliğinin ve hidrojeolojinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Genellikle sıvı çözelti vererek toprağın yerinde temizlenmesi yöntemi homojen ve geçirgenliği 10^{-3} cm/sn'den daha büyük olan siltli ve kumlu topraklarda en iyi sonucu vermektedir. Uygun temizleme çözeltisinin seçimi için kapiler prosesleri, su içeriği ve hidrolik geçirgenlik arasındaki ilişkilerin anlaşılması gerekmektedir. Ayrıca uygulanan yöntem

kirleticilerin hareketliliğini arttırdığı için bölgenin hidrolojisinin iyi anlaşılmış olması gerekmektedir.

3.2.8. Toprak Yıkama (Kimyasal Sızma) Teknolojileri

Toprak yıkama teknolojileri kazılmış toprağa uygulanan ve topraktaki çok sayıda organik, inorganik ve radyoaktif kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili, klasik kimyasal-fiziksel ekstraksiyon ve ayırma proseslerini içeren su bazlı bir arıtım teknolojisidir. Bu su bazlı teknoloji, kazılmış topraktaki kirleticileri ayırmak için mekanik prosesleri ve/veya kirleticilerin çözünürlük özelliklerini kullanmaktadır. Proses sonucu kirleticiler serbest hale geçerek orjinal toprak hacminin %5 ila %40'luk kısmında konsantre olurlar ve bu konsantre kısım diğer arıtım yöntemleriyle işlem görmek veya deponi sahalarına gönderilmek üzere sistemden ayrılır. Diğer bir ifadeyle, proses kirleticileri yok eden bir proses değil, onları konsantre ederek hacmini önemli derecede azaltan ve dolayısıyla daha sonraki işlemlerin maliyetini düşüren bir prosestir.

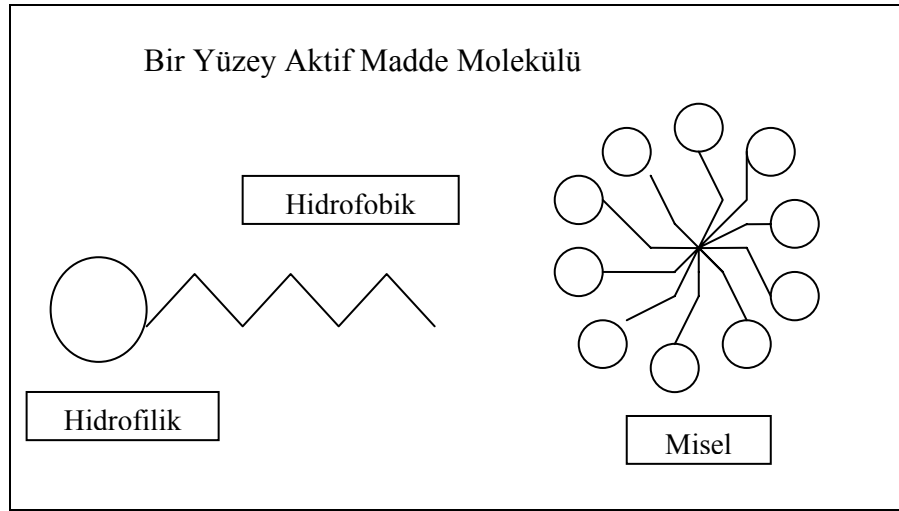
Tipik bir toprak yıkama sisteminin akış şeması Şekil 6'da gösterilmektedir. Toprak yıkama prosesi toprağın kazılması ve besleme toprağının hazırlanmasıyla başlamaktadır. Toprak hazırlama safhasında büyük materyaller, kaya ve jeolojik birikimler besleme toprağından mekanik elemeyele uzaklaştırılır. Kirleticileri içeren partikülleri ayırmak için ıslah ayırıcılar, mekanik tutucular ve eleme prosesleri kullanılmaktadır. Proseste ayrıca, yıkama için bir ünite ve ayrılan materyallerin tutulması için sistemler mevcuttur. Kazma ve hazırlık safhasından sonra besleme toprağı, topraktaki kirleticilerin ayrılması için suyla veya su bazlı bir çözeltiyle karıştırılır. Daha sonra, kirlenmiş toprak kullanılan çözeltiden ayrılır ve yüksek hacimdeki kaba kum ve çakıl tipik olarak kirleticiler yönünden zengin ince silt ve kil materyalleri olarak geri kazanılır. Kaba kum ve çakıl genellikle yüzeysel kirliliği uzaklaştırmak için bir bazik maddeyle ve yüzey aktif maddeyle muamele edilir. Son aşamada geriye kalan silt ve kil içeriği ve kirlenmiş yıkama suyu, çökeltim ve bekletme prosesleriyle arıtılır ve metaller ile ince toprak çamur olarak sistemden uzaklaştırılır [Mulligan, 2001].

10^{-3} M olduğu belirlenmiş ve tam ölçekli çalışmalardaki optimum ekstraksiyon değerlendirilmesinden önce yapılan laboratuvar çalışmalarını önemi vurgulanmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada, kadmiyum, kurşun, krom ve çinko eklenerek yapay olarak kirletilmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA'nın disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisi ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözelti kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Yapılan çalışmalarda yıkama çözeltisi olarak kullanılabilen EDTA disodyum çözeltisinin kirli topraklardan ağır metal gideriminde disodyum meta bisülfite göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca EDTA disodyum çözeltisinin özellikle kurşunu tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiye eklenen sodyum meta bisülfitin kadmiyum ve çinkonun ekstrakte edilebilirliğinin arttırdığı sonuçları bulunmuştur [Abumaizar ve Smith, 1999].

Toprak yıkama çözeltisi olarak kullanım potansiyeline sahip biyolojik olarak parçalanabilir biyoyüzey aktif maddeler, 420 mg/kg bakır içeren ve %12,6 yağ-gres içeriğine sahip bir toprağa uygulanmış ve yapılan kesikli yıkama denemeleri sonucu %100'e varan bir giderim elde edilebilmiştir. Sonuçlar, değişebilir metal konsantrasyonu çok düşük olsa bile Anyonik biyosüpfektanlarla ağır metal gideriminin etkin şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir [Mulligan ve diğ., 1999].

4. YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler pek çok endüstriyel uygulamada (tekstil, gıda, kozmetik, ilaç, kağıt sektörleri) yaygın olarak kullanılan çok amaçlı kimyasal bileşiklerdir [Ying, 2005]. Bunlar deterjanlarda kullanılan ve atık sularda bulunduğu anda alıcı ortam sularında köpürmeye yol açan kimyasal maddelerdir. Ayrıca etkin su kirliliği nedenlerinden biridir. Yüzey aktif maddeler, yapı olarak suyu seven hidrofilik baş ve suyu sevmeyen hidrofobik kuyruk kısmından oluşur. Aşağıdaki şekillerde bir yüzey aktif maddenin yapısı görülmektedir.

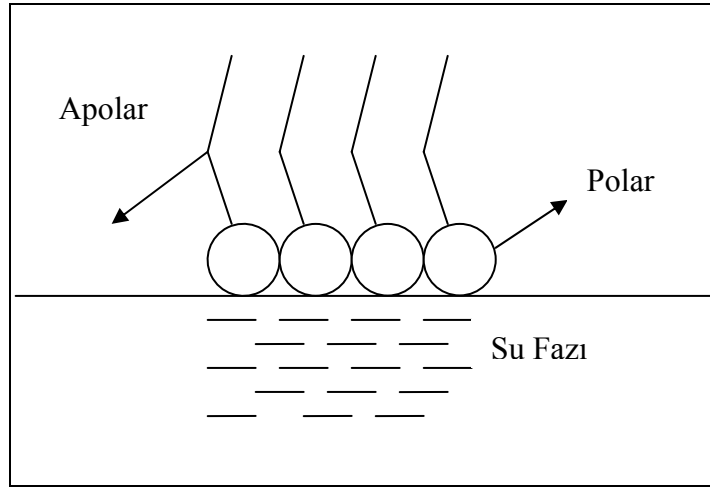


Şekil 4.1.(a) Yüzey Aktif Madde Molekülünün Yapısı

Yüzey aktif maddeler, hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşması nedeniyle, su içinde kendine özgü davranışlar gösterirler. Düşük derişimlerde ara yüzeylere (hava-su veya iki sıvı) taşınarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Sudaki yüzey aktif madde derişimi artıkça, su içindeki moleküller, birbirleriyle etkileşerek misel oluştururlar. Miseller, değişik şekillerde olup, genellikle küresel veya elipsoid şeklindedirler [Rosen, 1989]. Misellerin içi hidrofobik olup, hidrofilik başlar dışta suyla temas halindedir. Bu özelliği nedeniyle yüzey aktif maddeler, ıslah alanında oldukça yoğun olarak kullanılmışlardır.

Doğal ve sentetik olmak üzere pek çok yüzey aktif madde mevcuttur. Deterjanlar ve sabunlar sentetik olarak imal edilmiş yüzey aktif maddelerdir. Tabiatta

ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak bir çok doğal yüzey aktif madde suya salınır. Bu yüzey aktif maddelere en iyi örnek humik asittir [Myers, 1999].



Şekil 4.1. (b) Yüzey Aktif Maddenin Sulu Çözelti İçindeki Davranışı

4.1. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddeler, molekülün yüzey-aktif kısmıyla taşınan yüke göre anyonik, katyonik, ve iyonik olmayan olarak sınıflandırılır. Bazı yaygın örnekler Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Yüzey aktif madde içerdiği gruplara göre sınıflandırılır ve birbirinden farklı özellikler sahip olur. Hidrofilik grubun yapısına göre yüzey aktif maddeler aşağıdaki Çizelge 4.1.'de görüldüğü gibi gruplandırılırlar.

Çizelge 4.1.Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

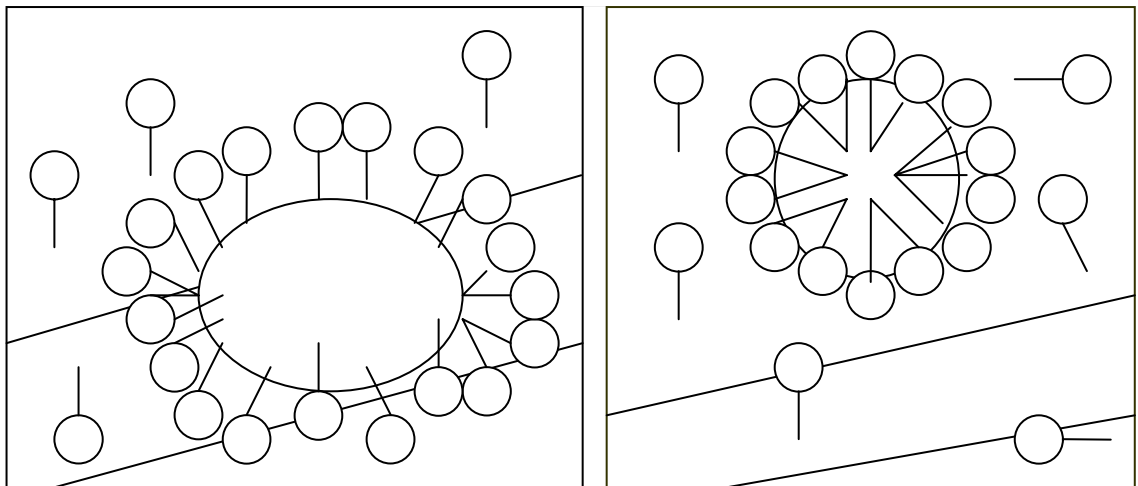
Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Sodyum dodesil benzen sülfonat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Sodyum dodesil sülfat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
Sodyum oleat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Sodyum stearat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^- \text{Na}^+$
Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Dodesilamin hidroklorür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-$
Hekzadesiltrimetil amonyum bromür	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)^+ \text{Br}^-$
Non-iyonik Yüzey Aktif Maddeler	
Polietilen oksit	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{OH}$

Anyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik grupları eksi, katyonik yüzey aktif maddelerin hidrofilik grupları ise artı yüklüdür. İyonik olmayanlar ise yüksüzdürler. Çok iyi çözünebilen yüzey aktif maddelerin (sabunlar, sentetik deterjanlar ve boyalar) hidrofilik kısmı, çoğunlukla iyonik gruptur.

Yüzey aktif maddeler, sık sık teknolojik uygulamalarıyla ilişkili olarak adlandırılır. Bu yüzden deterjan, ıslatıcı ajan, emülsiyecici ve dağıtıcı gibi adlarla kullanılır. Yüzey aktif maddelerin kullanımı ihtiyaca göre değişir. Anyonik yüzey aktif maddeler fiyatı ve performansı nedeniyle en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerdir. Anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler toprak yıkama işlemlerinde kullanılırlar. Katyonik yüzey aktif maddeler pahalıdır, fakat mikrop öldürücü özellikte olmaları, nedeniyle bazı uygulamalarda tercih edilmektedirler [Mulligan, 2001].

4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Çalışma Prensibi

Yüzey aktif maddeler, organik kirleticilerin sudaki çözünürlüğünü, dolayısı ile su fazındaki derişimini artırır. Suyla karışmayan sıvı kirleticiler (NAPL) ile su arasındaki faz gerilimini düşürerek, boşluklar arasında kalan sıvı haldeki çözünmemiş kirleticilerin hareketli hale geçmelerine neden olurlar.



Şekil 4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Kirleticinin Bulunduğu Ortamdaki Davranışı

5. ELEKTROKİNETİK TAŞINIM PRENSİPLERİ

Elektrokinetik ıslah, toprakların zararlı maddelerden arındırılması için geliştirilmiş yerinde arıtım teknolojilerinden birisidir. Bu yöntemde elektrotlar toprak içerisine yerleştirilir ve elektriksel bir alan oluşturulur [Probstein, 1994]. Bu prosesler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

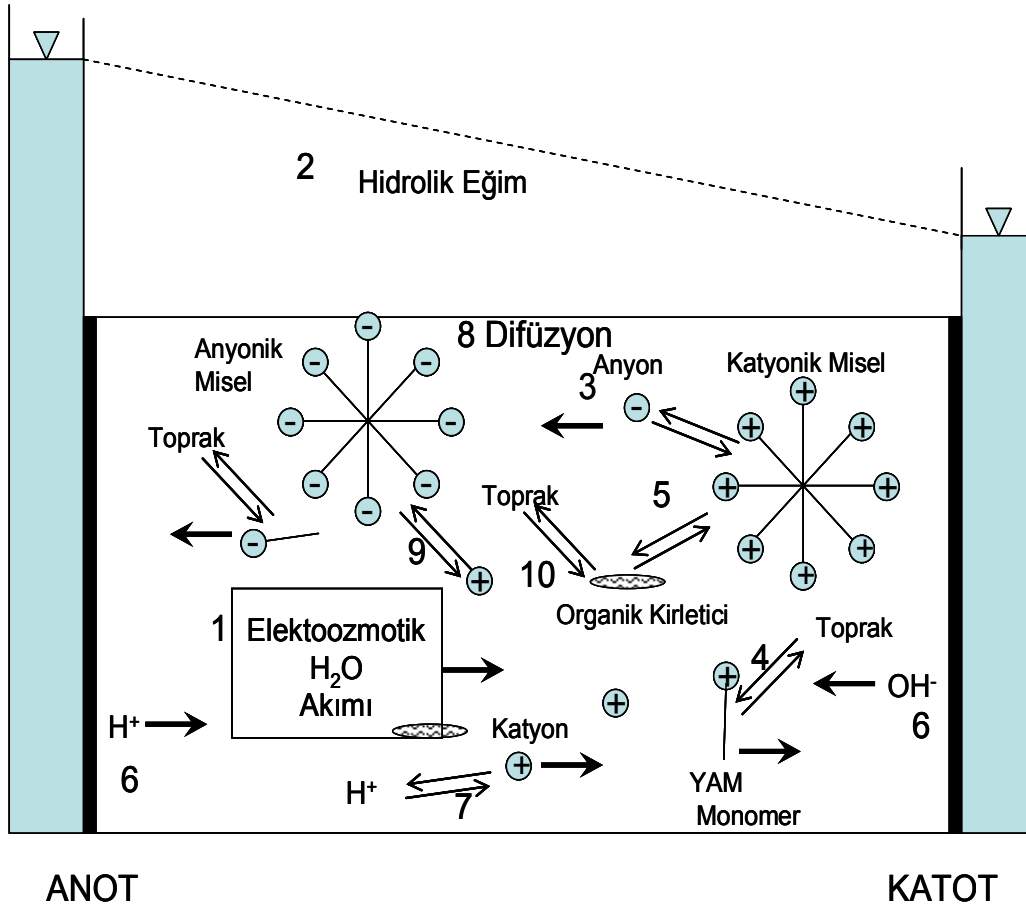
●**Elektroliz:** Yeraltı suyu veya topraktaki boşluklar içerisinde bulunan iyon komplekslerinin ve iyonların hareketidir.

●**Elektroozmoz:** Yeraltı suyu veya topraktaki boşluklarda bulunan suyun içinde serbest halde bulunan iyonların anoddan katoda doğru hareketi sırasında hidrate olan suyun iyonlarla birlikte hareketidir.

●**Elektroforez:** Yeraltı suyu veya topraktaki gözeneklerde bulunan yüklü partiküllerin hareketidir.

●**Elektromigrasyon:** Yeraltı suyu veya topraktaki yüklü türlerin, partiküllerin ve iyonların hareketinin bütünüdür.

Yüzey aktif maddelerin elektrokinetik yöntemlerle birlikte kullanımı henüz araştırılmayan, ancak hidrolik iletkenliği düşük killi toprak ve sedimentlerin ıslahında kullanımının çok önemli olabileceği bir alandır. Yüzey aktif maddelerle iyileştirilmiş elektrokinetik metodlarda hem suyun hem de kirleticilerin taşınımı oldukça kompleks olup basitleştirilmiş bir model Şekil 1’de sunulmuştur. Su hem elektroozmotik (1) hem de hidrolik eğim (2) nedeniyle hareket edebilir. Toprağa doğru elektrik akımı uygulandığında katyonlar katoda, anyonlarda anoda doğru hareket eder. İyonlar elektrotlara hareket ederlerken, iyonlara bağlanmış su molekülleri iyonlarla birlikte hareket eder. Genellikle toprak tanecikleri (kil, silt, kum) negatif yüklü olduklarından sistemde pozitif yüklü katyonlar daha fazladır. Bu nedenle katoda doğru net bir akım vardır.



Şekil 5.1. Elektrokinetik taşınım modeli

Bu elektroozmotik akım olarak bilinir ve miktarı toprağın elektroozmotik katsayısına bağlıdır (Mitchell, 1993). Elektroozmotik akımı, Helmholtz-Smoluchowski tarafından geliştirilen ampirik bağıntıyla ifade etmek mümkündür [Acar ve Hamed, 1990].

$$q_e = k_e i A = \frac{k_e}{\sigma} I = k_i I \quad (1)$$

Burada, q_e elektroozmotik akım hızı (cm^3/s), k_e elektroozmotik akım sabiti ($\text{cm}^2/\text{s.V}$), elektrik eğimi (V/cm), A kesit alanı (cm^2) elektriksel iletkenlik ($\text{amp}/\text{V.cm}$), I akım (Amp) ve k_i elektroozmotik su taşınım verimi ($\text{cm}^3/\text{Amp.s}$). Ayrıca, su enerjisinin yüksek olduğu yerden düşük olduğu yere doğru akar. Toprakta suyun akışı, Darcy yasasıyla ifade edilir [Hillel, 1998].

$$q_h = K i_h A = k \frac{\rho g}{n} i_h A \quad (2)$$

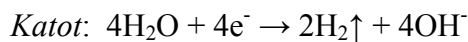
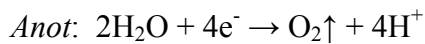
Burada, q_h hidrolik akım (cm^3/s), K hidrolik iletkenlik (cm/s), i_h hidrolik eğim (cm/cm), k permeabilite (cm^2), suyun yoğunluğu (kg/cm^3), n dinamik viskozite ($\text{N.s}/\text{cm}^2$).

Doymamış topraklarda, yüzey aktif maddeler su akımını önemli ölçüde etkilerler. Yüzey aktif maddeler suyun yüzey gerilimini düşürdüklerinden toprakta bunları ihtiva eden kısım ile içermeyen kısım arasında pozitif bir eğim olacaktır ve su, yüzey aktif madde içeren bölgeden içermeyen bölgeye hareket edecektir [Tschapek v.d., 1981; 1991; Karkare v.d., 1993; Karkare and Ford, 1993]. Karagündüz v.d. (2001) yüzey aktif maddelerden kaynaklanan bu değişikliğin yüzey gerilimine ilave olarak temas açısı ile de ilişkili olduğunu göstermiş ve hidrolik eğimi modifiye etmek için kritik misel derişiminin (KMK nın) altında ve üstünde geçerli olan basit bir ilişki geliştirmiştir.

Toprağa direk akım uygulandığında, topraktaki gözeneklerde bulunan suyun içinde serbest halde bulunan katyonlar katoda, anyonlar ise anoda hareket edeceklerdir (3). Metal gideriminin temel prensibi budur. Ancak organik maddelerin giderimi genellikle elektroozmotik akımla gerçekleşmektedir [Jacobs v.d., 1994]. Yüzey aktif maddeler ayrıca toprakla etkileşimde bulunarak adsorpsiyona uğrarlar (4). Önemli proseslerden birisi, organik kirleticilerin çözünürlüğünün yüzey aktif madde tarafından arttırılmasıdır (5). Monomerler genellikle çözünürlüğü önemli ölçüde arttırmazlar [Pennell ve diğerleri, 1993]. Ancak aşırı hidrofobik maddeler için (DDT ve HCB gibi) dimmer benzeri yapılar nedeni ile misel oluşumu olmadan organik maddenin çözünürlüğünü suda arttırabilir [Kile and Chiou, 1989].

Elektrodları saran su elektrolize uğrar. Anotta asit, katotta baz oluşur. Oluşan asit, katoda doğru ilerler (6). Asitin katoda ilerlemesi adveksiyon (elektroozmotik akım ve hidrolik eğim), difüzyon (8) (derişim farkından) ve elektriksel eğimden (4) kaynaklanır.

Temel elektrot reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonlara göre H^+ ve OH^- oluşumu nedeniyle, pH anotta düşer katotda ise yükselir. H^+ iyonları katoda, iyon hareketi, difüzyon ve hidrolik akımla ilerlerken, OH^- iyonları anoda iyon migrasyonu ve difüzyonla ilerlerler. Ancak elektroozmotik

akım OH^- iyonlarının ilerlemesine ters yönde etki eder. Bu nedenle oluşan asit, bazdan daha hızlı ilerler ve sistemin kimyasını H^+ iyonlarının hareketi belirler [Acar v.d., 1990]. Taşınan H^+ iyonu topraktaki diğer iyonlarla iyon değişimine uğrayacaktır (7). Eğer anotta asit kontrolü yapılmazsa topraktaki elektrolit derişimi artacak ve anot çevresindeki hidrolik iletkenliğin artmasına neden olacaktır. Bunun sonucunda elektroozmotik akım düşerek, suyun adveksiyonla akımı azalacaktır. Katot civarında, hidroksil iyonlarıyla karşılaşan katyonlar, çözünürlük değerlerinin üstüne çıkarak bu bölgede çökelti oluştururlar. Reaksiyon (10) organik maddelerin toprağa ve toprağa bağlanan yüzey aktif maddeye olan sorpsiyonunu göstermektedir. Hidrofobik organik maddelerin toprağa bağlanma prosesi bir çok araştırmacı tarafından incelenmiş ve yüzey aktif madde derişimiyle lineer adsorpsiyon katsayısının azaldığı gözlenmiştir [Sun v.d., 1995; Lee, v.d., 2000; Jafvert, 1991; Jafvert v.d., 1995; Ko v.d., 1988; Sun and Boyd, 1993; Edwards v.d., 1994].

6.MATERYAL-METOD

6.1. Materyal

6.1.1. Toprak

Çalışmaların ilk aşamasında iki farklı toprak seçilmiştir. İlk olarak Şişe Cam'dan ince kum alınmıştır. Bu toprak homojen bir dağılım göstermektedir. Diğer toprak ise Çayırova kampüs alanından getirilen tarım toprağıdır. Ön çalışmaları takiben ince kumla çalışmalar devam ettirilmemiş, bütün çalışmaların daha gerçekçi olması istendiğı için Çayırova tarım toprağı ile devam ettirilmiştir. Dane boyu dağılımları Malvern marka cihazla yapılmış olup, sonuçlar Şekil 2 de verilmiştir. Dane boyu dağılımı geniş bir aralıkta olup (~ 1 ila 150µm), ortalama dane boyu 9,74 µm olarak tespit edilmiştir. Toprağın organik madde içeriğı, organik maddenin 550 °C de yakılması sonucunda kaybolan ağırlık miktarından hesaplanmıştır. En az üç numuneden elde edilen sonuçların ortalaması belirlenerek, toprağın organik madde içeriğinin % 3.45 olduğu görülmüştür.

Çizelge 6.1. Çayırova tarım toprağının dane boyu dağılımı



MASTERSIZER 2000

Result Analysis Report

Sample Name: B
SOP Name: sir2
Measured: 16 Ocak 2004 Cuma 09:58:02
Sample Source & type: Factory = Paris
Measured by: user
Analysed: 16 Ocak 2004 Cuma 09:58:03
Sample bulk lot ref: 123-ABC
Result Source: Measurement

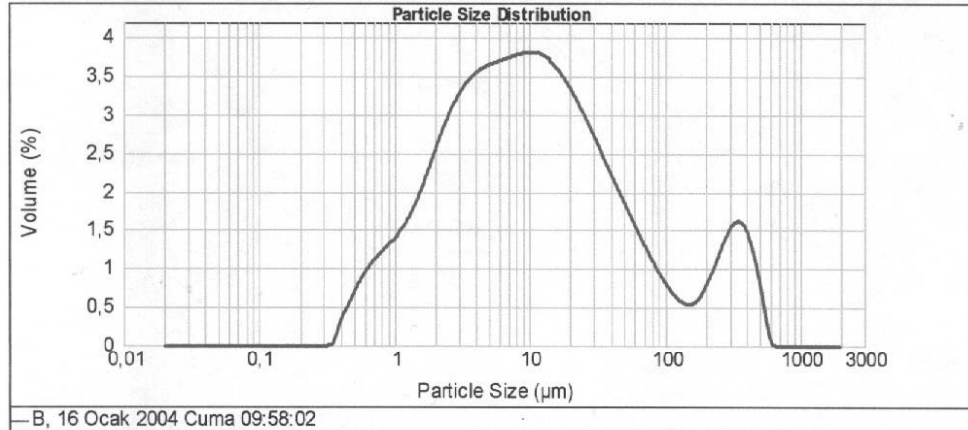
Particle Name: Default
Accessory Name: Hydro 2000G (A)
Analysis model: General purpose
Sensitivity: Enhanced
Particle RI: 1,520
Absorption: 0,1
Size range: 0,020 to 2000,000 um
Obscuration: 13,16 %
Dispersant Name: Water
Dispersant RI: 1,330
Weighted Residual: 1,470 %
Result Emulation: Off

Concentration: 0,0100 %Vol
Span : 12,934
Uniformity: 4,33
Result units: Volume
Specific Surface Area: 1,52 m²/g
Surface Weighted Mean D[3,2]: 3,945 um
Vol. Weighted Mean D[4,3]: 46,177 um

d(0.1): 1,483 um

d(0.5): 9,742 um

d(0.9): 127,482 um



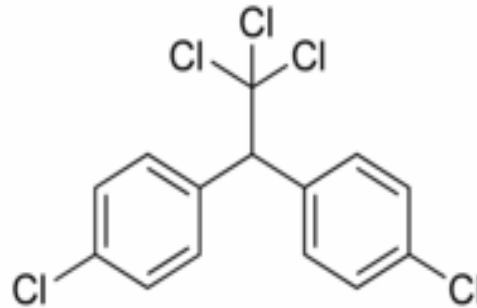
Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	1,39	11,482	3,41	120,226	0,52	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	1,56	13,183	3,34	138,036	0,48	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,136	0,00	1,445	1,78	15,136	3,24	158,489	0,52	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	2,04	17,378	3,11	181,970	0,64	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,00	1,905	2,32	19,953	2,94	208,930	0,85	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,00	2,188	2,58	22,909	2,76	236,883	1,10	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,00	2,512	2,80	26,303	2,56	275,423	1,33	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,00	2,884	2,98	30,300	2,35	316,238	1,45	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,01	3,311	3,11	34,674	2,13	363,078	1,40	3601,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,01	3,802	3,20	39,811	1,92	416,869	1,13	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,25	4,365	3,27	45,709	1,71	478,630	0,68	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,46	5,012	3,31	52,481	1,50	548,541	0,13	5754,369	0,00
0,052	0,00	0,550	0,66	5,754	3,35	60,256	1,30	630,957	0,00	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	0,84	6,607	3,36	69,183	1,11	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	0,98	7,586	3,41	79,433	0,92	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	1,09	8,710	3,43	91,201	0,76	954,953	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	1,18	10,000	3,44	104,713	0,62	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,096	1,27	11,482		120,226		1258,925	0,00		

6.1.2. Yüzey Aktif Maddeler

Deneyisel çalışmalarda iki çeşit Anyonik ve bir adet iyonik olmayan yüzey aktif madde kullanılmıştır. Anyonik yüzey aktif madde olarak sodyum dodecyl sulfonat (SDS) ve sodyum dodecyl benzene sulfonat (SDBS) kullanılmıştır. SDS ve SDBS'nin molekül ağırlıkları sırasıyla 288,38 g/mol ve 348,49g/mol olup Kritik misel derişimi (KMK) sırasıyla $8,2 \times 10^{-3}$ mol/L ve 8×10^{-4} mol/L dir. İyonik olmayan yüzey aktif madde olarak Tween 80 kullanılmıştır. Tween 80'nin molekül ağırlığı 1308 g/mol olup KMK'sı oldukça düşüktür (~ 35 mg/L). Deneyisel çalışmalarda kullanılan bütün yüzey aktif maddeler Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

6.1.3. Organik Kirletici

Deneyisel çalışmalarda kullanılması için model organik kirletici olarak DDT, 4,4'-(2,2,2-trichloroethane -1,1-diyl) bis(chlorobenzene), seçilmiştir. DDT Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. DDT'nin formülasyonu aşağıda verilmiştir.



Şekil.6.1. DDT'nin Kimyasal Yapısı

DDT ilk olarak Othmar Zeidler adında Alman bir kimyacı tarafından 1874 yılında bulunmuştur. Fakat DDT'nin zararlı bitki ve hayvanları yok etmekte kullanılan etkisi 1939 yılında bir bilim adamı olan Paul Müller tarafından keşfedildi. Başarısı nedeniyle mucidine 1948 yılında Nobel ödülü kazandıran 'mucize ilaç' yaklaşık 20 yıl dünyada yoğun olarak kullanıldı. II. Dünya Savaşı sırasında Napoli'de tifüs salgınına karşı etkili olunca tarihe geçti [Harrison, 1996]. Yapılan araştırmalar bu mucizenin beraberinde getirdiği yan etkileri açığa çıkardı. DDT, bitkilerde genetik bozulmalara neden olurken, ilaca karşı bağışıklık kazanan haşarat

kendi sürekliliğini sağlayabilecek savunma mekanizmaları geliştiriyordu. Hava ve su sayesinde toprağa ulaşabilen bu kimyasal 30 yıl doğada kaybolmayacak direnç sahiptir. Yüksek miktarda DDT'nin yiyeceklerle birlikte insan vücuduna alınması çok kısa bir sürede sinir sistemlerini tahrip etmektedir. Kolayca vücut dokusundaki yağlarda çözülen ve gıda zincirinde birikebilen DDT, 1970 yılında ABD'de yasaklandı. Türkiye'de uzun yıllar tarım ilaçlamalarında kullanılan DDT'ye 1978'de kısıtlama getirildi, 1985 yılında da yasaklandı .

6.2. Deneysel Metodlar

6.2.1. DDT Analizi

DDT analizleri, GC-ECD (Agilent 6890N) ile yapıldı. Giriş ve dedektör sıcaklıkları 250 °C olup taşıyıcı gaz olarak 104 mL/dakika sabit debide helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı başlangıçta 80 °C olup 15 °C/dak hızla 250 °C ye çıkmış ve 4 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Toplam analiz süresi yaklaşık 15 dakikadır. DDT kalibrasyonu 10 µg/L ile 250 µg/L arasında toplam beş noktadan hesaplanmış olup kalibrasyon doğrusunun R^2 0.99'dan büyük olduğu bulunmuştur. Her 20 ölçümde bir kalibrasyon kontrol edilmiş ve değişimin %5'den fazla olduğu durumlarda kalibrasyon tekrar edilmiştir.

6.2.2. Yüzey Aktif Madde Analizi

SDBS 232 nm de UV/VIS spektrofotometrede (GBC Cintra 20) doğrudan tayin edildi. SDBS yüksek oranda UV dalga boyunda ışık absorpladığından numuneler 1/10 ile 1/20 oranlarında seyreltildi. SDS ve Tween 80'nin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları ölçülerek, analizleri yapılmıştır. Gerek UV/VIS ve gerek TOK ölçümlerinde 5 noktadan kalibrasyon eğrileri hazırlanmış olup, kalibrasyon eğrilerinin R^2 'leri her yüzey aktif madde için 0.98'den büyük olarak hesaplanmıştır. Kalibrasyon doğruları belli aralıklarla kontrol edilmiş ve sonuçlar % 5'den fazla bir sapma gözlenmesi durumunda yeni kalibrasyon gerçekleştirilmiştir.

6.2.3. DDT Adsorpsiyon Deneyleri

Çayırova tarım toprağından 0,5 g tartılarak 10 adet 10 mL lik santrifüj tüplerine konulmuş ve üzerlerine 10 mL saf su ilave edilmiştir. Beş farklı derişim olacak şekilde (her derişimden iki adet) değışen oranlarda DDT metanol içinde (100 µL'yi geçmemek üzere) bu karışıma ilave edilerek tüpler 250 rpm'de oda sıcaklığında 24 saat çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Tüpler çalkalayıcıdan alınarak 3000 rpm'de 20 dakika santrifüjlendikten sonra üstte kalan berrak sıvıdan 4 mL alınarak temiz tüplere konulmuştur. Tüplerin üzerine 2 mL izooktan ilave edilip, karışım kuvvetli bir şekilde elle karıştırıldıktan sonra üstte kalan izooktan fazı cam pastör pipetleri yardımı ile GC viallerine alınıp, DDT analizleri yapılmıştır.

6.2.4. DDT Çözünürlük Deneyleri

1050 mg/L DDT çözeltisinden (izooktan içinde) 20 µL alınıp üç adet deney tüpüne konulmuştur. Tüpler bir gece çeker ocakta bekletilerek solvent fazının tamamen buharlaşması sağlanmıştır. Daha sonra tüplerin içerisine, 10 mL saf su ilave edilmiştir. 24 saat süreyle 200 rpm hızda karıştırılan örnekler daha sonra 3000 rpm hızda 10 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Tüpün üst kısmından alınan 1 mL numune üzerine 2 mL izooktan eklenerek DDT su fazından solvent fazına geçirilmiştir. Solvent fazında GC-ECD kullanılarak DDT analizi yapılmıştır. Sonuçlarda DDT'nin sudaki çözünürlüğünün ortalama 12,5 µg/L olduğu bulunmuştur.

6.2.5. Miselli Çözünürlük Deneyleri

10 g SDBS, 1 L saf suda çözülerek 10000 mg/L lik stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden seyreltme yapılarak 10000, 4000, 2000, 1000, 500, 200, 50 ve 0 mg/L lik SDBS çözeltileri hazırlandı. Benzer şekilde, 10 g SDS 1L saf suda çözülerek 10000 mg/L lik stok çözelti hazırlandı. Bu stok çözeltiden de seyreltme yapılarak 10000, 4000, 2000, 1000, 500, 200, 50 ve 0 mg/L lik SDS çözeltisi hazırlandı. Benzer şekilde Tween 80 için de 1000 mg/L lik stok çözelti hazırlandı. 16 tane cam deney tüpü temin edilerek, 1 den 16 ya kadar numaralandırıldı. Her bir deney

tüpünün içine 20µL, 1050 mg/L lik stok DDT çözeltisinden ilave edildikten sonra bir iki saat oda koşullarında bekletildi ve tüpteki sıvı fazın uçması ve DDT nin kristal forma dönüşmesi sağlandı. Bu işlem tamamlandıktan sonra sırasıyla ayrı ayrı tüm çözeltiler 16 tane deney tüpüne 10 ml ilave edildi. Tüpler 24 saat, 200 rpm de çalkalayıcıda bırakıldı. 24 saat sonunda her bir tüp 3500 rpm de 20 dakika santrifüj edildi. Santrifüj edilen tüplerdeki çözeltilerin üst yüzeyinden bir iki santim hemen altından 2 mL örnekler alındı. Bu örneklerle 5 mL saf su, 3 mL izooktan ilave edildikten sonra her biri tekrar 2500 rpm de 10 dakika santrifüj edildi. Santrifüj sonrası 10000 ve 4000 mg/L lik SDS ve SDBS çözeltilerinde sıvı-sıvı faz ayrımının oluşmamış olduğu gözlemlendi. Bu örneklerin emülsiyonlarının kırılması için tüplere 2 mL metanol eklenerek tekrar aynı şekilde santrifüj edilerek tüm örneklerin sıvı-sıvı faz ayrımının oluşması sağlandı. Üst kısımdaki faz pastör cam pipet yardımıyla alınarak gaz kromatografi viallerine konuldu ve GC de analizleri yapıldı.

6.2.6. Yüzey Aktif Madde Adsorbsiyon Deneyleri

Yüzey aktif madde adsorpsiyon deneyleri 15 mL cam santrifüj tüplerinde gerçekleştirilmiştir. 0 ile 3000 mg/L arasında değişen derişimlerde 10 mL yüzey aktif madde çözeltisi önceden tartılmış 0,5 g toprak numunelerinin üzerine ilave edilmiştir. Karışım 24 saat, 200 rpm de çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra yüzey aktif madde analizi yapılmıştır.

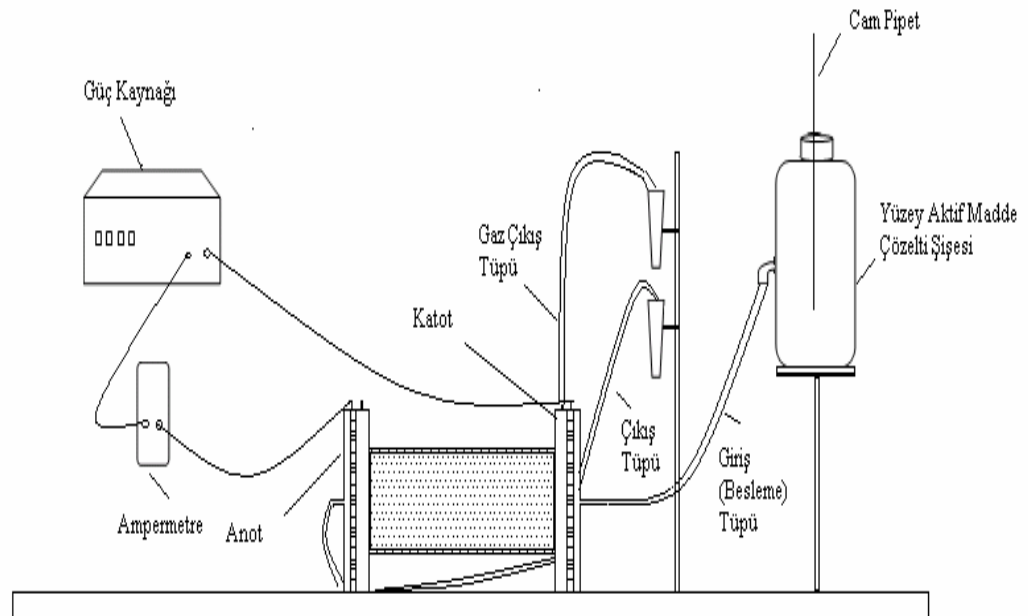
6.2.7. Hücre Deneyleri

Yüzey aktif maddelerin taşınımının test edilmesi amacıyla bir adet plexiglastan hücre yaptırılmıştır. Ön çalışmaları takiben kullanılacak kolon ise DDT adsorplanmasını minimize etmek için Teflondan imal ettirilmiştir. SDBS taşınımının izlenebilmesi amacıyla 500 mL, 1000 mg/L SDBS ve 500 mg/L NaCl çözeltisi plexiglass hücreye konulmuştur. Anot ve katot bölmelerine birer grafit elektrot (3 cm x 8 cm) yerleştirilmiştir. 20 V sabit voltaj uygulanarak pH'nın ve iletkenliğin anot ve katot bölmelerindeki değişimi zamanla izlenmiştir. Aynı zamanda belli aralıklarla anot bölmesinden 1 mL numune alınarak SDBS analizi yapılmıştır.

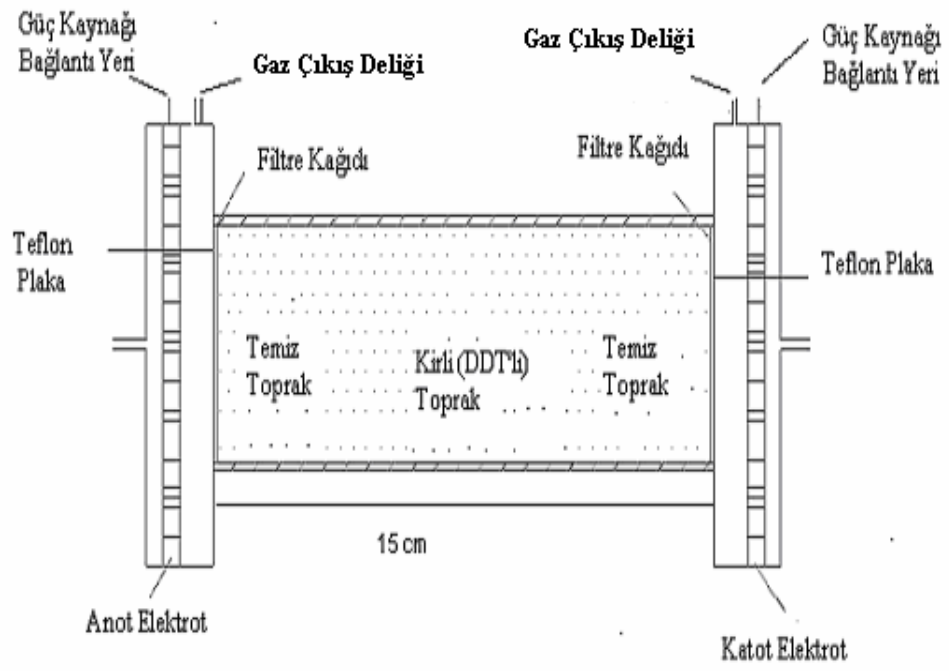
6.2.8.Kolon Deneyleri

DDT ile kirletilmiş toprak hazırlamak amacıyla, 500 g Çayırova tarım toprağının içine 2 mL izooktan içinde 480 mg/L DDT enjekte edilmiştir. Toprağın DDT'yi iyi adsorblayabilmesi için metanol ve saf su ile DDT'li toprak bir gün süre ile karıştırılarak 60 °C de etüvde kurutulmaya bırakılmıştır. Tamamen nemini kaybetmiş DDT'li toprak bir havanın vasıtasıyla tamamen toz haline getirilmeden parçalanmıştır. 15 cm uzunluğunda teflon silindir bir kolonun 1/3 lük alt kısmına temiz toprak, ortadaki 1/3 lük kısmına DDT'li toprak ve son 1/3 lük kısmına tekrar temiz toprak konularak, DDT'li toprak kolonun orta kısmına sıkıştırılmıştır. Kolonun alt ve üst kısmına kaba filtre kağıdı tam kolon çapında kesilerek delikli teflon plakalara yapıştırılarak kolonun altına ve üstüne monte edilmiştir. Kolonun alt ve üst kısmına, iç kısmında elektrot bulunan başlıklar takılarak paketleme işlemi tamamlanmıştır. Paketlenmiş kolondan, bir peristaltik pompa vasıtasıyla gerekli çözeltiler geçirilerek tamamen kolon içerisindeki toprağın boşluklarının bu çözelti ile doldurulması sağlanmıştır ve daha sonra kolon içerisinden çözelti geçişi durdurulmuştur. Kolon yatay pozisyona getirilerek deney türüne bağlı olarak anot veya katot hücrelerine yüzey aktif madde girişi sağlanmıştır. Hücrelere bağlanan rezervuarlar mariot şişesi prensibinde çalıştırılarak hidrolik yüklerin hem anot hem katot bölmelerinde aynı olmasına dikkat edilmiştir. Kolonun uç kısımlarında bulunan elektrotlar güç kaynağına bağlanmıştır. Kolonun hem anot hem de katot tarafında 2,9 cm çapına sahip paslanmaz titanyum elektrotlar kullanılmıştır. Deney başlatıldığında sisteme güç kaynağından 20 voltluk (DC) veya 30 voltluk sabit gerilim verilmiş ve akım değerleri deney boyunca gözlemlenmiştir. Kolonun anot ve katot hücrelerinde gaz çıkışını temin etmek amacıyla iki çeşit havalandırma deliği açılarak oluşan H₂ ve O₂ gazlarının sistemden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği düzenek Şekil 3'de verilmiştir. Deney süresi sona erdikten sonra, kolon içindeki toprak düzgün bir şekilde çıkarılmıştır. Çıkarılan toprak anottan başlayarak katoda doğru 9 parçaya ayrılmıştır. Bu her bir parça önceden darası alınmış 9 ayrı cam kaba konularak atmosfere açık koşullarda kurutulmuştur. Nemi tamamen giderilmiş toprakların her biri havanda dövülmüş ve her birinden 5 gram tartılarak 9 ayrı deney tüpüne konulmuştur. Bunların yanında ayrıca deneye başlarken hazırlanmış DDT'li toprak şahit numune olarak 5 gram tartılmış ve ayrı bir deney tüpüne konulmuştur.

Bu 10 deney түпүндө yer alan topraklar үзүрине 2 mL saf su ilave edilerek bir гүн dondurucuda bekletilerek donması sağланmıştır. Bir гүн sonra dondurucudan чыkarılarak, oda sıcaklığında donmuş toprağın çöзүнmesi beklenmiştir. Түplerin içindeki toprağın buzu tamamen çöзүнünce, her birine 2 mL metanol, 4 mL izooktan ilave edilmiş, түplerin аğıзı iyice kapatılıр etüvde 90 °C de 1 гүн bekletilmiştir. Bir гүн sonra etüvden alınan toprakların үзүрinden sıvı faz (izooktan) alınmış ve gaz kromatografi viallerine konularak analizleri yapılmıştır.



Şekil 6.2. (a) Kolon Deneyleri İçin Tasarlanan Deney Düzenegi



Şekil 6.2.(b) Kolonun İçerisine Doldurulan Toprağın Görünümü

7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

7.1. Yüzey Aktif Madde Adsorpsiyonu:

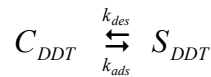
Yüzey aktif maddelerin toprağa denge adsorpsiyonu Langmuir tipi izotermle gösterilebilir.

$$S_{ss} = \frac{bC_s S_m}{1 + bC_s} \quad (3)$$

burada S_{ss} adsorplanan yüzey aktif madde kütlesini (mg/g), b Langmuir sabitini (L/mg), C_s sıvı fazdaki denge halinde yüzey aktif madde derişimini (mg/L) ve S_m ise maksimum adsorplanan yüzey aktif madde kütlesini (mg/g) göstermektedir. Şekil 7.1 ve Şekil 7.2 de SDBS ve Tween 80 adsorpsiyon dataları ve bunlara uygulanan doğrusal olmayan regresyon sonuçları verilmiştir. SDBS nin maksimum adsorpsiyonu 1.843 mg/g iken Tween 80 çok daha fazla oranda adsorplanma kapasitesine sahip olup, maksimum adsorpsiyon miktarı 7.99 mg/g'a ulaşmıştır. Toprak negatif yüklü olduğundan anyonik yüzey aktif maddelerin baş gurupları toprak tarafından itilir. Sadece yüzey aktif maddenin hidrofobik kuyruk ile toprağın içerdiği organik madde (humik ve fulvik asit) etkileşimi adsorpsiyona neden olurken, iyonik olmayan yüzey aktif maddelerde itme etkisi gözlenmez. Bu nedenle Tween 80'in adsorpsiyon miktarı, SDBS ye kıyasla çok daha fazladır.

7.2. DDT Adsorpsiyonu

DDT'nin toprağa adsorpsiyonu birinci derece reaksiyonla temsil edilebilir:

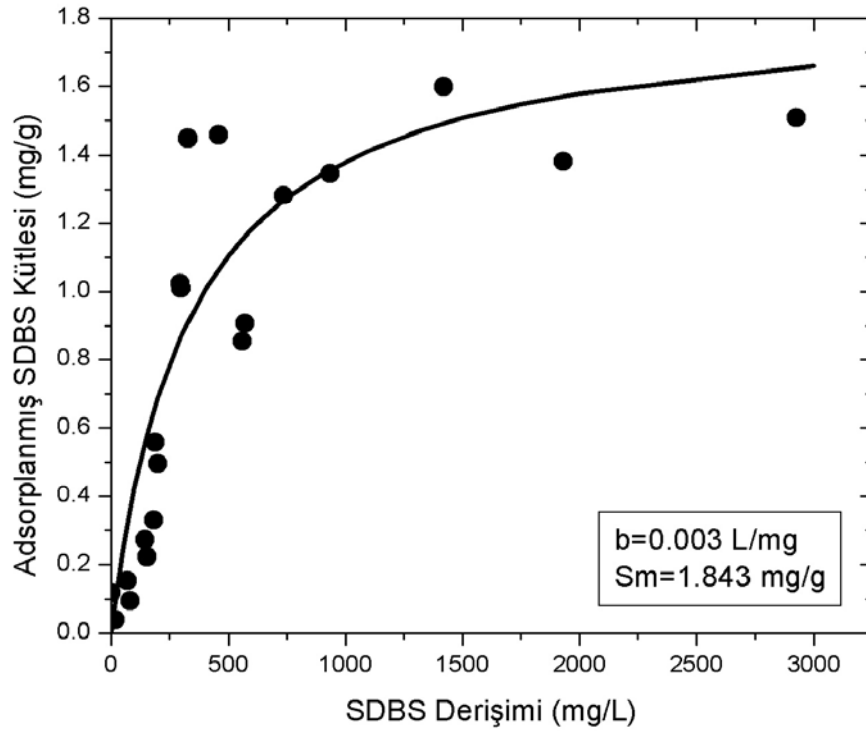


burada C_{DDT} sudaki DDT derişimi (M/L³), S_{DDT} adsorplanmış DDT kütlesini (M/M), k_{ads} ve k_{des} sırasıyla adsorplanma (L³/M/T) ve desorplanma (1/T) hız sabitlerini ifade etmektedir.

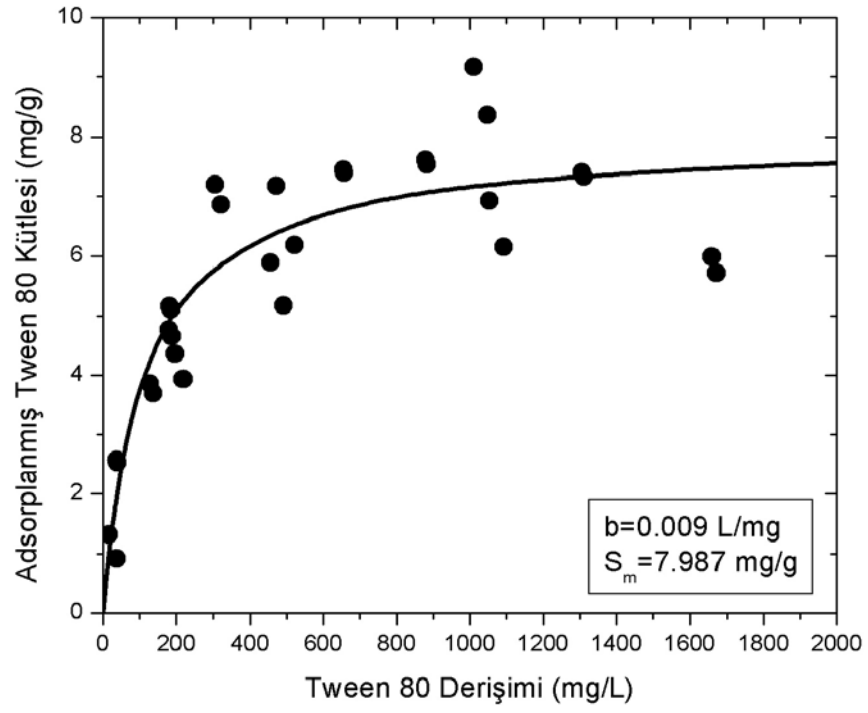
Denge halinde yukarıda verilen reaksiyon doğrusal adsorpsiyon modeli olarak yazılabilir:

$$S_{DDT} = K_D C_{DDT} \quad (4)$$

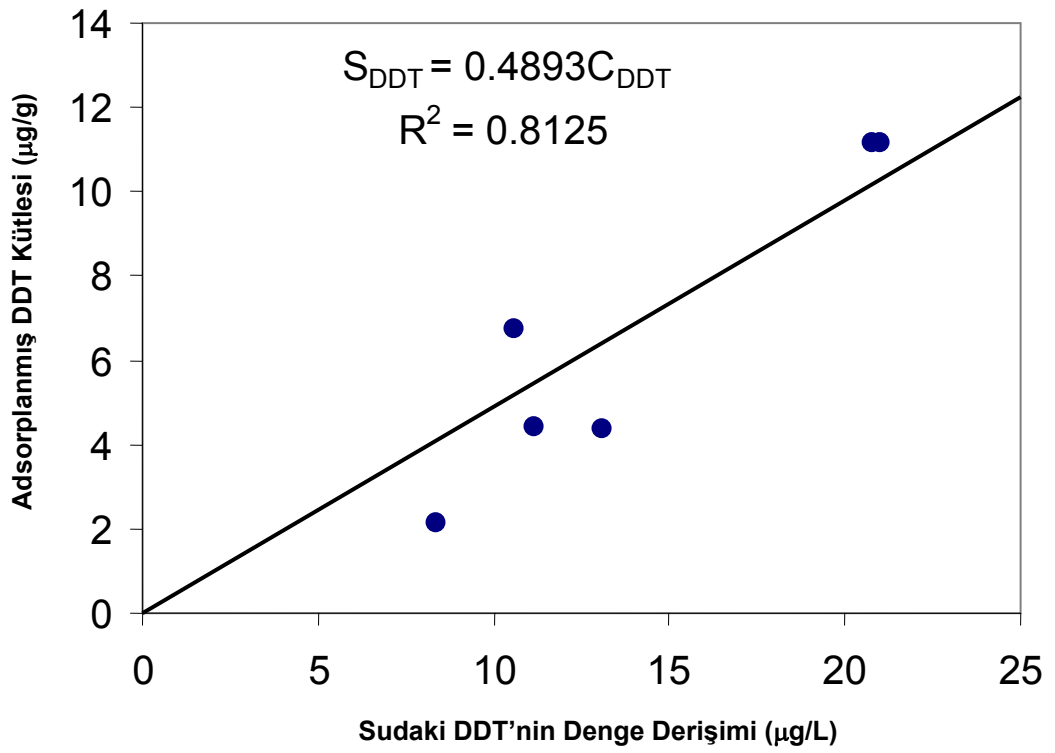
burada, K_D toprak ve su fazı arasındaki dağılım katsayısını ifade etmekte olup (M/L^3), k_{ads}/k_{des} ya eşittir. Şekil 7.3`de elde edilen deneysel DDT adsorpsiyonu ve bu dataya uygulanan doğrusal adsorpsiyon modeli verilmektedir.



Şekil 7.1. SDBS Adsorpsiyonu



Şekil 7.2. Tween 80 Adsorpsiyonu



Şekil 7.3. DDT Adsorpsiyonu

Deneyssel olarak elde edilen adsorpsiyon katsayısı, K_D , 0.4893 L/g olarak bulunmuştur. Bu değere göre DDT'nin K_{oc} 'si toprağın organik madde içeriğinin %3.45 olduğu bilindiğinden 14.2 L/g organik karbon olarak hesaplanabilir.

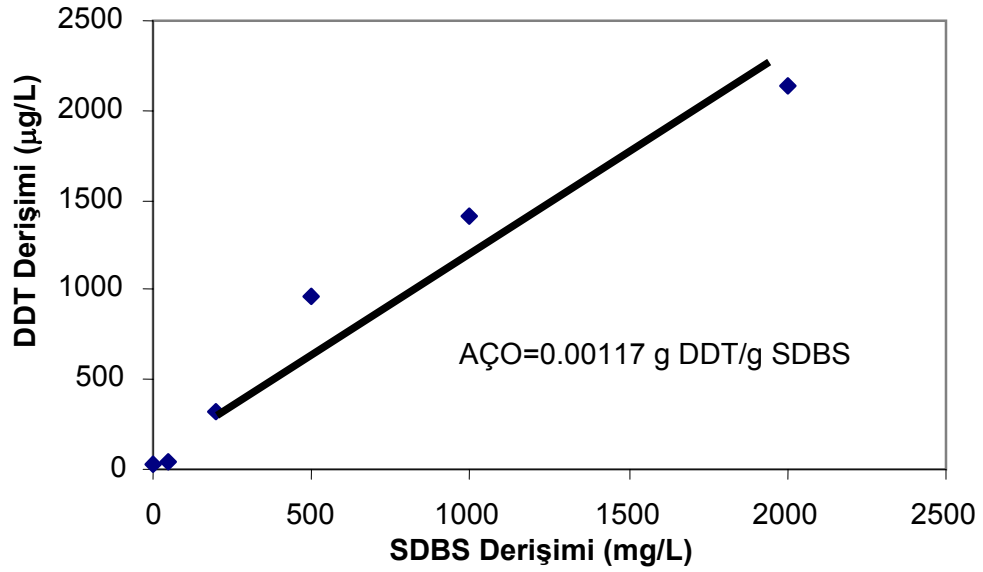
7.3. Micelli Çözünürlük

Yüzey aktif maddeler, hidrofilik kafa ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşması nedeniyle, su içinde kendine özgü davranışlar gösterirler. Düşük derişimlerde ara yüzeylere (hava-su veya iki sıvı) taşınarak suyun yüzey gerilimini düşürürler. Sudaki yüzey aktif madde derişimi arttıkça, su içindeki moleküller, birbirleriyle etkileşerek misel oluştururlar. Miseller, değişik şekillerde olup, genellikle küresel veya elipsoid şekildedirler. Misellerin içi hidrofobik olup, hidrifik kafalar dışta suyla temas halindedir. Misellerin iç yapısının hidrofobik olması nedeniyle, DDT bu kısımda birikerek sıvı fazdaki derişimi artan misel sayısı ile artış gösterir. Misel oluşumu kritik misel derişiminden (KMK) daha büyük değerlerde olacağından, DDT çözünürlüğündeki artış KMK'nın üzerinde gözlenir. Ancak DDT oldukça hidrofobik bir organik madde olduğundan KMK'nın altında ikili ve üçlü etkileşimi nedeniyle de artış gözlenebilir. Herhangi bir yüzey aktif maddenin hidrofobik bir organik maddenin çözünürlüğünü arttırma kapasitesi, ağırlıksal çözünürlük oranı (AÇO) ile belirlenir.

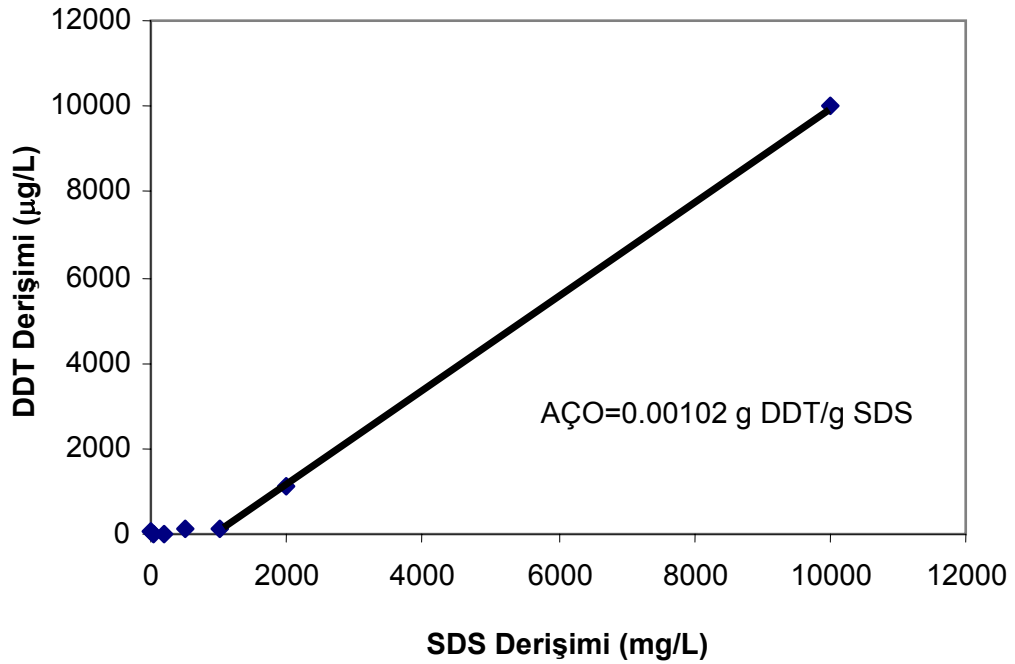
$$AÇO = \frac{C_{HOM} - C_{HOM(KMK)}}{C_s - KMK} \quad (5)$$

burada, C_{HOM} çözünen hidrofobik organik madde derişimi (M/L^3), $C_{HOM(KMK)}$ kritik misel derişimindeki HOM derişimi (M/L^3), C_s yüzey aktif madde derişimi (M/L^3) ve KMK ise kritik misel derişimini (M/L^3) ifade etmektedir. Şekil 7.4, 7.5 ve 7.6'da DDT derişiminin artan SDBS, SDS ve Tween 80 derişimleri ile değişimi verilmektedir. Bu şekillerde görüldüğü gibi her iki yüzey aktif maddenin DDT için ağırlıksal çözünürlük oranları (AÇO) hesaplanmıştır. Bu değer KMK'nın üzerindeki bölgede elde edilen verilerin eğimlerinden elde edilir. Her bir birim yüzey aktif madde için DDT çözünürlüğündeki artışı temsil etmektedir. AÇO, SDBS için 0.00117 g DDT/g SDBS çıkmış iken SDS için bu değer 0.00102 g DDT/g SDS Tween 80 için 0,001 g DDT/g Tween 80 olarak bulunmuştur. SDBS, DDT nin çözünürlüğünü, SDS ve Tween 80'e kıyasla çok daha az iyileştirmekte olup, aradaki

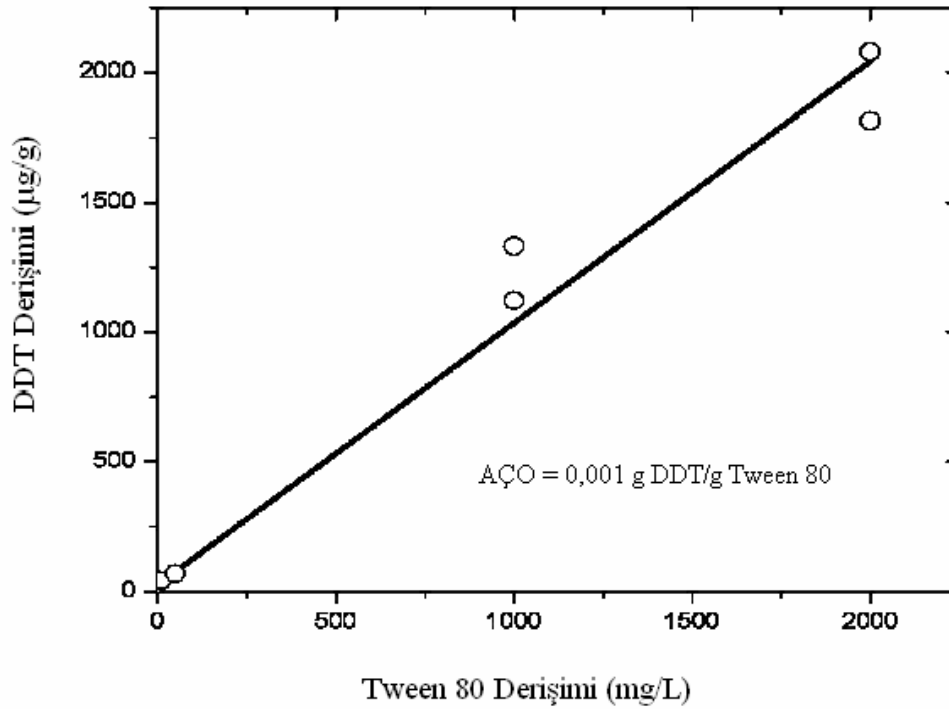
fark tamamen deneysel hata marjiniindendir (olarak kabul edilmektedir). Bu sonuçlar SDBS, SDS ve Tween 80 arasında çok önemli bir fark olmadığını göstermektedir.



Şekil 7.4. SDBS`nin DDT`nin çözünürlüğüne olan etkisi



Şekil 7.5. SDS`nin DDT`nin çözünürlüğüne olan etkisi



Şekil 7.6. Tween 80 in DDT'nin çözünürlüğüne olan etkisi

Ancak SDBS ve Tween 80 düşük derişimlerde bile DDT'nin çözünürlüğünü artırırken, SDS, DDT nin çözünürlüğünü ancak 1000 mg/L den sonra arttırmaktadır. Eğer düşük yüzey aktif madde derişimleri kullanılırsa SDBS ve Tween 80, SDS'ye kıyasla daha verimli olacaktır. Hidrofobik organik maddelerin, su ve yüzey aktif madde arasındaki dağılımları (K_{mc}) aşağıdaki ilişki ile belirlenebilir (Jafvert et. al., 1994).

$$K_{mc} = \frac{M\dot{C}O}{C_{aq}} \quad (6)$$

Burada, $M\dot{C}O$ molar çözünürlük oranı ve C_{aq} molar sıvı faz derişimlerini temsil eder. DDT, SDS, SDBS ve Tween 80'nin molekül ağırlıkları sırasıyla 354.5g/mol, 288.38 g/mol, 348,49 g/mol ve 1308 g/mol oldukları bilindiğinden SDS, SDBS ve Tween 80 için $M\dot{C}O$ değerleri 0,00083mol DDT/mol SDS, 0,0012 mol DDT/mol SDBS ve 0,0035,8 mol DDT/mol Tween 80 olarak hesaplanır. Ortalama DDT çözünürlüğü 12,5 mg/L olduğuna göre, DDT nin misel fazdaki dağılım katsayıları SDS, SDBS ve Tween 80 için sırasıyla $10^{4.37}$ $10^{4.53}$ ve $10^{4.77}$ olarak hesaplanır.

7.4. Faz Dağılımları

DDT'nin yüzey aktif madde varlığında katı sıvı arasındaki dağılımı aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$K^* = \frac{\text{Toprağa adsorplanmış DDT kütlesi}}{\text{Çözeltideki DDT kütlesi}} = \frac{S_{DDT}^*}{C_{DDT}^*} \quad (7)$$

Çözelti içindeki toplam DDT derişimi herhangi bir yüzey aktif madde derişiminde aşağıda verildiği şekilde bulunabilir (Kile and Chiou, 1989).

$$C_{HCB}^* = C_{aq,DDT} (1 + K_{mn} C_{mn} + K_{mc} C_{mc}) \quad (8)$$

burada, C_{mn} yüzey aktif madde monomerlerinin derişimi (M/L^3), C_{mc} yüzey aktif madde misellerinin derişimini (M/L^3), $C_{aq,DDT}$ DDT nin sudaki çözünürlüğünü (M/L^3), K_{mn} DDT'nin yüzey aktif madde monomerleri ile su arasındaki dağılım katsayısını (L^3/M), ve K_{mc} DDT'nin yüzey aktif madde miselleri ile su arasındaki dağılım katsayısını (L^3/M) ifade etmektedir.

DDT'nin toprağa adsorpsiyonu gerek sıvı fazdan toprağın yapısındaki organik madde ile etkileşmesiyle, gerekse de hali hazırda toprağa adsorplanmış yüzey aktif maddeye adsorplanması şekliyle gerçekleşir. Bu durumda DDT'nin toprağa adsorpsiyonunu şu iki bağıntı ile ifade etmek mümkündür.

$$S_{DDT} = K_D C_{aq,DDT} \quad (9)$$

$$S_{ss,DDT} = S_{ss} K_{ss} C_{aq,DDT} \quad (10)$$

burada S_{ss} adsorplanmış yüzey aktif madde kütlesini ve K_{ss} ise DDT'nin adsorplanmış yüzey aktif madde ile su arasındaki dağılım katsayısını ifade etmektedir. Bu bağıntıda DDT'nin adsorplanmış yüzey aktif maddeye adsorpsiyonunun doğrusal olacağı kabulü yapılmıştır.

Eğer yüzey aktif madde monomerleri DDT ile çözelti içinde etkileşirlerse ($K_{mn} > 0$), yukarıdaki bağıntılara ilave bir terim daha eklenmelidir. Bu durumda DDT'nin adsorplanmış yüzey aktif maddeye adsorpsiyonu doğrusal olmayan bir izotermle ifade edilebilir (örneğin Langmuir). Bu analizde adsorplanan yüzey aktif madde moleküllerinin adsorpsiyon esnasında DDT ile temasta olmadıkları kabul

edilmiştir. Yukarıdaki bağıntıları birleştirerek toplam adsorplanmış DDT kütlesi hesaplanabilir:

$$S_{HCB}^* = (K_D + S_{ss} K_{ss}) C_{aq,HCB} = K_D (1 + f_{ss/oc} K_{ss/oc}) \quad (11)$$

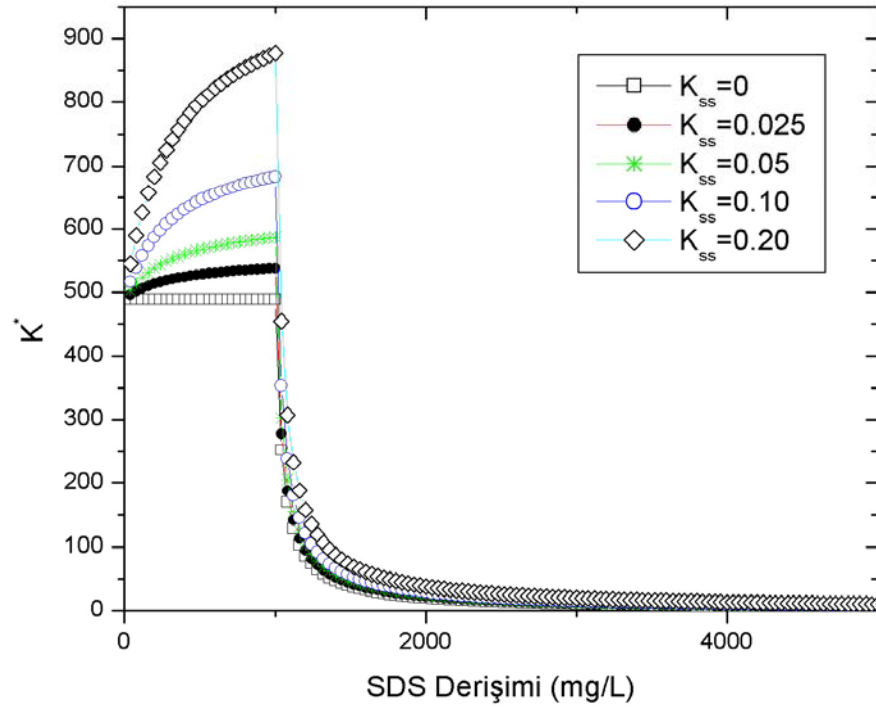
burada, $f_{ss/oc}$, S_{ss}/f_{oc} ya eşdeğerdir. $K_{ss/oc}$ ise K_{ss}/K_{oc} eşittir.

Denklem 7, 8 ve 11 birleştirerek Sun ve diğerleri (1995) tarafından önerilen bağıntı elde edilebilir.

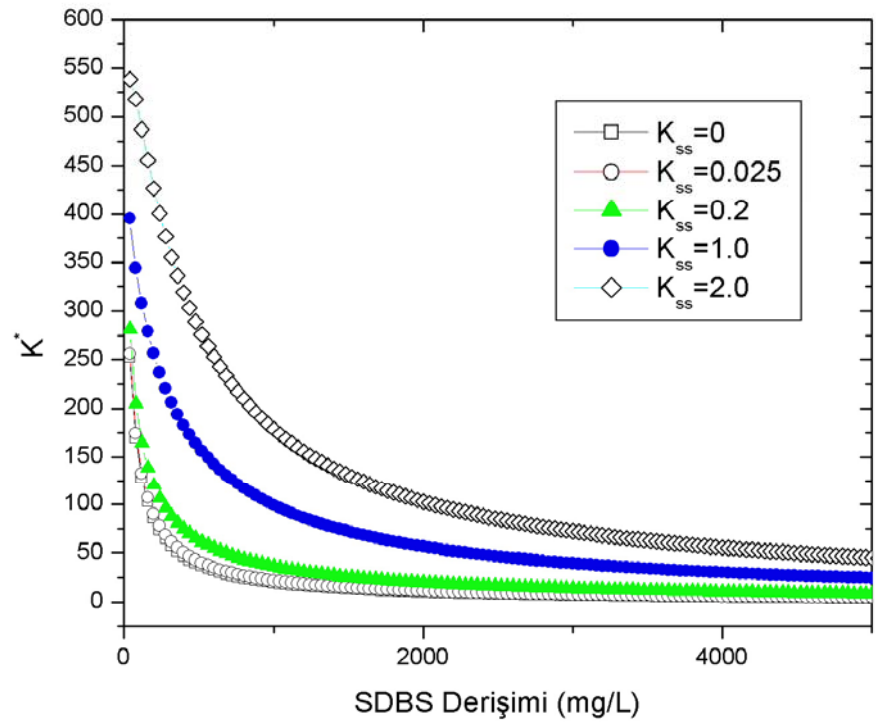
$$K^* = \frac{K_D + S_{ss} K_{ss}}{1 + C_{mn} K_{mn} + C_{mc} K_{mc}} \quad (12)$$

burada, K^* görünür toprak-su dağılım katsayısıdır (L^3/M). Buna benzer bir ilişki Jafvert ve diğerleri (1995) tarafından da önerilmiştir.

Şekil 7.4 ve 7.5`de görüldüğü gibi SDS`nin AÇO`ları birbirine çok yakın olup 0.001 g/g mertebesindedir. Ancak SDBS çok daha düşük derişimde çözünürlük artışına neden olmaktadır. Her iki yüzey aktif maddenin  $K_{mn}$  değerleri aynı olup bu değer AÇO`larının DDT`nin çözünürlüğüne (0.0125 mg/L) bölünmesiyle 81.6 L/g olarak bulunur. SDS için  $K_{mc}$  değeri 0 olarak kabul edilecektir. Bu KMK`nın altındaki SDS derişimlerinde DDT`nin çözünürlüğünde gözlenir bir artış olmadığı anlamına gelmektedir. SDBS için  $K_{mc}$  değeri, şekilde de görüldüğü gibi  $K_{mn}$  eşit alınabilir. Şekil 7.7 ve 7.8`de farklı K_{ss} değerlerine göre görünür toprak-su dağılım katsayılarının SDBS ve SDS derişimleri ile olan değişimi gösterilmiştir. K_{ss} değeri arttıkça DDT`nin toprağa adsorpsiyonu artacaktır. Bu artış daha çok KMK`nın altındaki SDS için daha belirgin olarak gözlemlenmektedir. Bu durumda, düşük SDS derişimlerinin varlığında adsorpsiyon çözünürlüğe oranla çok daha etkin olup elektrokinetik taşınım gibi proseslerin negatif olarak etkilenmesine neden olur.



Şekil 7.7. Görünür denge sabitinin SDS derişimleri ile değışimi



Şekil 7.8. Görünür denge sabitinin SDBS derişimleri ile değışimi

Bu nedenle SDS ve SDBS derişimlerinin yüksek tutulması, sıvı fazdaki DDT derişiminin artması anlamına geleceğinden yüksek taşınım verimleri elde edilmesi açısından gereklidir. DDT'nin değışen SDBS ve SDS derişimlerindeki faz dağılımları yukarıda belirtilen parametreler kullanılarak hesaplanabilir. Yüzey aktif madde varlığında ortamdaki toplam DDT derişimi

$$M_{T,HCB} = M_{s,HCB} + M_{aq,HCB} + M_{mn,HCB} + M_{mc,HCB} \quad (13)$$

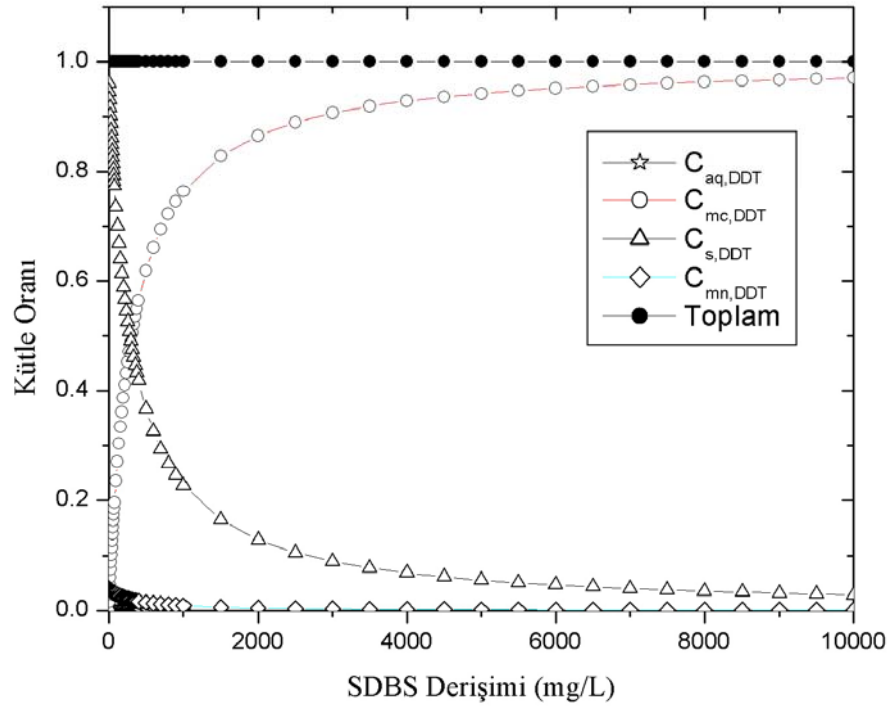
burada, $M_{s,HCB}$, $M_{aq,HCB}$, $M_{mn,HCB}$, $M_{mc,HCB}$ sırasıyla topraktaki, sudaki, yüzey aktif madde monomerlerindeki ve yüzey aktif madde misellerindeki DDT kütlelerini temsil etmektedir. Gerekli bağıntılar yerine konduğunda toplam DDT kütlesi sudaki DDT derişimi cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$(14)$$

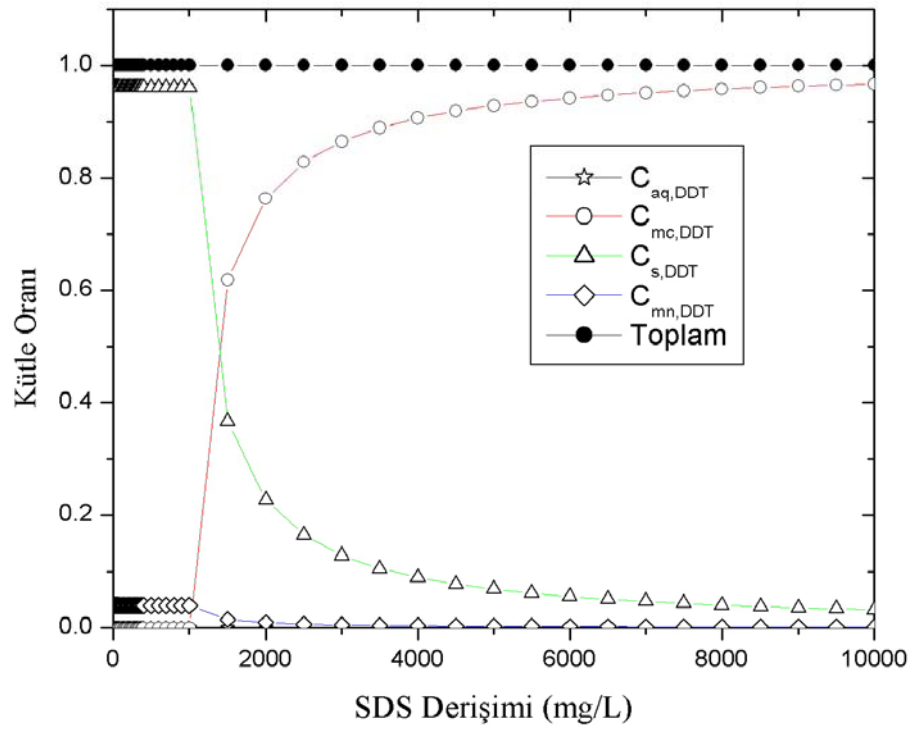
$$\begin{aligned} C_{T,HCB} &= \rho C_{s,HCB} + \theta C_{aq,HCB} + \theta C_{mn,HCB} + \theta C_{mc,HCB} \\ &= \rho(K_D + S_{ss} K_{ss}) C_{aq,HCB} + \theta(1 + K_{mn} C_{mn} + K_{mc} C_{mc}) C_{aq,HCB} \end{aligned}$$

burada, ρ ve θ sırasıyla bulk yoğunluğu (veya toprak miktarını) ve gözenekliliği (veya toplam su hacmini) temsil etmektedir.

DDT'nin farklı SDS ve SDBS derişimlerindeki dağılımı Şekil 7.8 ve 7.9'da verilmiştir. Genel olarak yüzey aktif madde derişimi arttıkça sıvı fazda (misel+monomer+su) çözünmüş halde bulunan DDT derişiminde oldukça büyük oranda artış gözlemlenmiş, buna karşılık adsorplanmış DDT oranı oldukça düşmüştür. Örneğin, elektrokinetik çalışmalarda kullanılan 7500 mg/L SDS varlığında adsorplanmış DDT kütlesinin oranı toplam miktarın %96'dan %4.5'ine düşmüştür. Buna karşılık miselin içine geçen DDT'nin kütle oranı %95'e çıkmıştır. Bu adsorplanan DDT miktarının düşmesi ve sıvı fazdaki oranın artması anlamına geleceğinden elektrokinetik yöntemlerle taşıma başarılı olabilecektir. Ancak sıvı fazın içinde su ile bağı olan DDT'nin oranında bir düşüş olmuştur. Hiç SDS olmadığı zaman su ile bağı DDT %4'lük bir orana sahip iken, 7500 mg/L SDS varlığında bu oran %0.2 ye düşmüştür. Elektrokinetik ıslah için bir problem olmasa da diğer yöntemlerde, özellikle biyolojik ıslahta problem olabilir. Eğer misel içindeki DDT mikrobiyal kütle tarafından kullanılamazsa, ayrışacak DDT derişiminde bir azalma gözlenebilir.



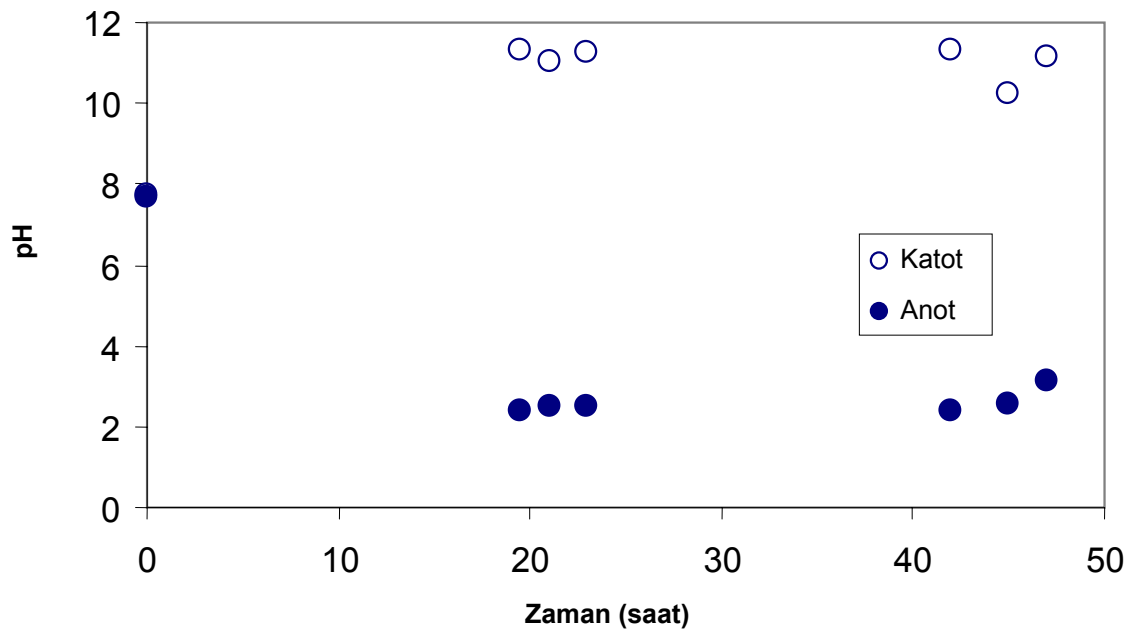
Şekil 7.9. DDT kütlesinin faz dağılımının SDBS ile değişimi



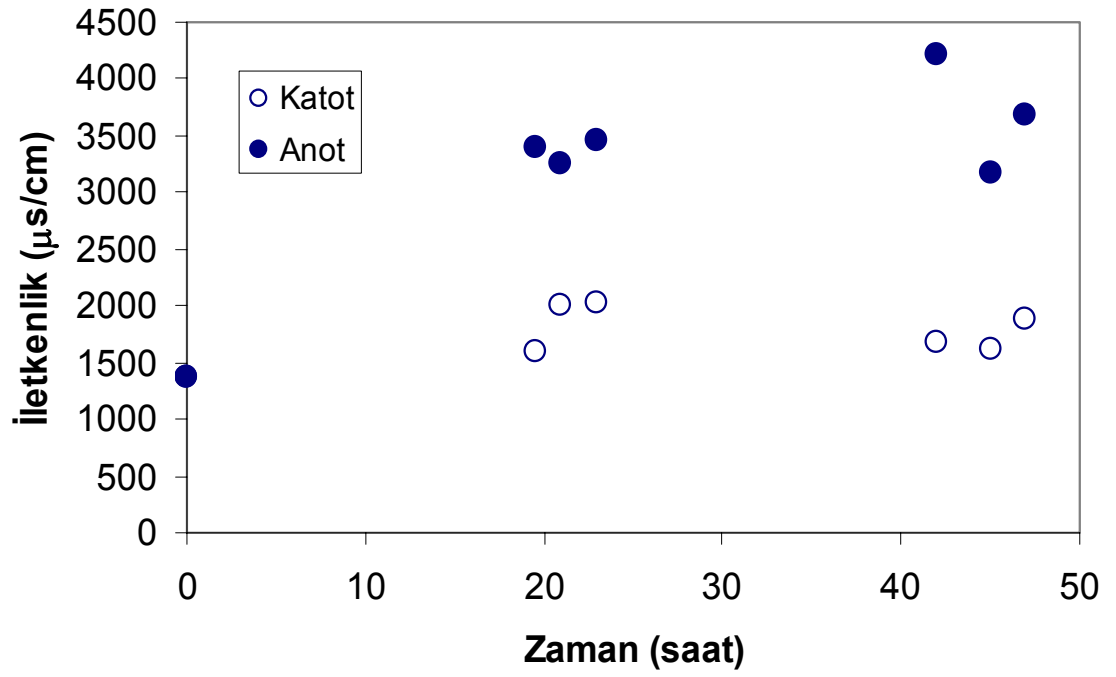
Şekil 7.10. DDT kütlesinin faz dağılımının SDS ile değişimi

7.5. Hücre Deneyleri

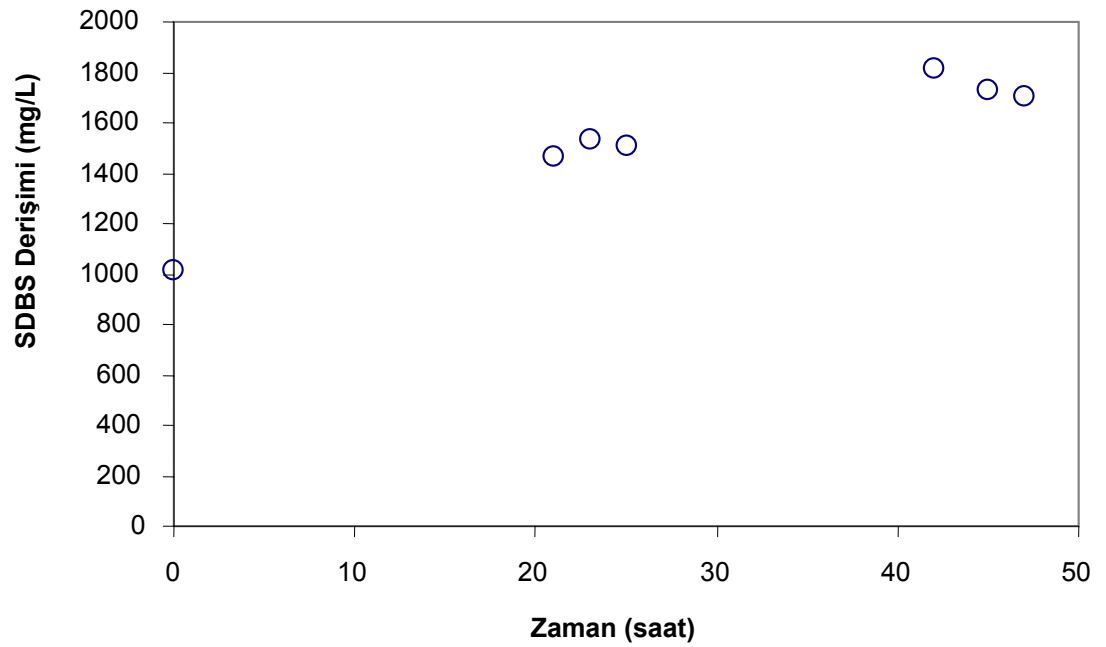
SDBS taşınımının izlenebilmesi amacıyla 500 mL, 1000 mg/L SDBS ve 500 mg/L NaCl çözeltisi plexiglass hücreye konmuştur. Anot ve katot bölmelerine birer grafit elektrot (3 cm x 8 cm) yerleştirilmiştir. 20 V sabit voltaj uygulanarak pH'nın ve iletkenliğin anot ve katot bölmelerindeki değişimi zamanla izlenmiştir. Aynı zamanda, belli aralıklarla anot bölgesinden 1 mL numune alınarak SDBS analizi yapılmıştır. Bu çalışmaya ait veriler Şekil 7.11, 7.12 ve 7.13'de verilmiştir. Suyun hidrolizi nedeniyle anot bölgesinde hidrojen ve katot bölgesinde hidroksil açığa çıkmıştır. Bu nedenle anot bölgesinde pH azalırken, katot bölgesinde pH artmaktadır. İletkenlikteki değişim anyonik SDBS nin taşınımından değil oluşan hidroksil ve hidrojen iyonlarının hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Hidrojenin hareketliliği hidroksil iyonuna kıyasla çok daha yüksek olduğundan anot bölgesinde iletkenlik artışı çok daha fazla olmuştur. Anot bölgesinden alınan numuneler, zamanla SDBS'nin anota taşındığını göstermiştir. Başlangıç derişimi 1000 mg/L den 1600 mg/L çıkmıştır. Bu sonuç, anyonik yüzey aktif maddelerin elektriksel akım altında anoda doğru taşındığını göstermekte olup topraklı kolon deneylerine başlanılmıştır.



Şekil 7.11. pH'nın anot ve katot bölmelerindeki zamanla değişimi



Şekil 7.12. İletkenliğin anot ve katot bölmelerindeki zamanla değişimi



Şekil 7.13. SDBS'nin zamanla anot bölümündeki değişimi

7.6. Kolon Deneyleri

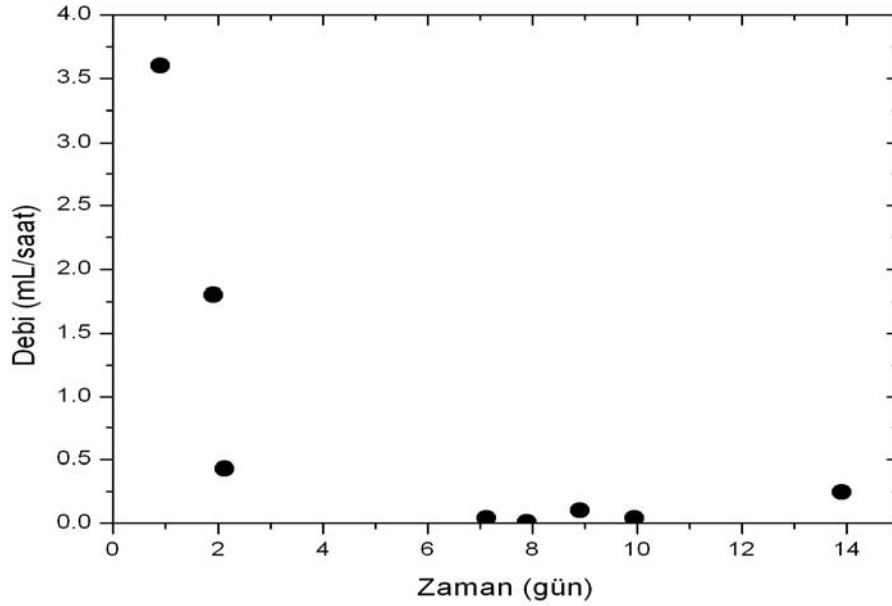
Elektrokinetik ıslah yönteminin organik kirleticileri taşıma potansiyeli kolon deneyleri yapılarak araştırılmıştır. Çizelge 7.1'de yapılan kolon deneyleri ve özellikleri özetlenmiştir

Çizelge 7.1. Kolon Deneyleri

Kolon #	Yüzey Aktif Madde Türü	Voltaaj	Deney Süresi (gün)	Hidrolik Akım
1	SDS	0	15	Var
2	SDS	20	15	Var
3	SDS	30	15	Var
4	Tween 80	20	20	Yok
5	Tween 80	30	12	Yok
6	SDBS	20	30	Yok
7	SDBS	20	30	Yok

SDS'nin DDT'yi değişik büyüklüklerdeki elektrik alanları altında taşıma potansiyelinin incelenmesi amacıyla üç ayrı kolon deneyi gerçekleştirilmiştir. Bunların ilkinde SDS katot bölgesinden anot bölgesine hareket edecek şekilde bir rezervuara konularak anot ile katot arasında 10cm/15cm'lik bir hidrolik eğimle taşınımı incelenmiştir. Bu deneyde elektrik akımı uygulanmamış ve taşınım tamamen hidrolik olarak gerçekleşmiştir. Kolon çıkışında toplanan su miktarının zamanla değişimi Şekil 7.14'de verilmiştir. Debi ilk gün 3.5 mL/saat mertebesinde iken ikinci günün sonunda debide ciddi oranda düşüş gözlenmiş ve hatta bazı zamanlarda kolondan hiç sıvı çıkmadığı olmuştur. Debideki önemli düşüşün iki nedeni olabilir. Birincisi, kolon içindeki ince partiküllerin (koloidal boyuttaki) hareket ederek efektif hidrolik iletkenliği düşürmüş olmalarıdır. Bu ihtimal SDS çözeltisi ile birlikte yüksek oranda bir veya iki değerlikli katyon bulunduğundan bu katyonların flokleştirme etkisi nedeniyle mümkün gözükmemektedir. İkinci ihtimal ise, SDS çözeltisinin hidrolik iletkenliği düşürmesidir. Yüzey aktif maddelerin hidrolik iletkenliği etkiledikleri bazı çalışmalarda gözlenmiştir (Allred ve Brown, 1996; Tumeo 1997; Renshaw ve diğerleri, 1997; Gardner ve Arias, 2000). Yüzey aktif

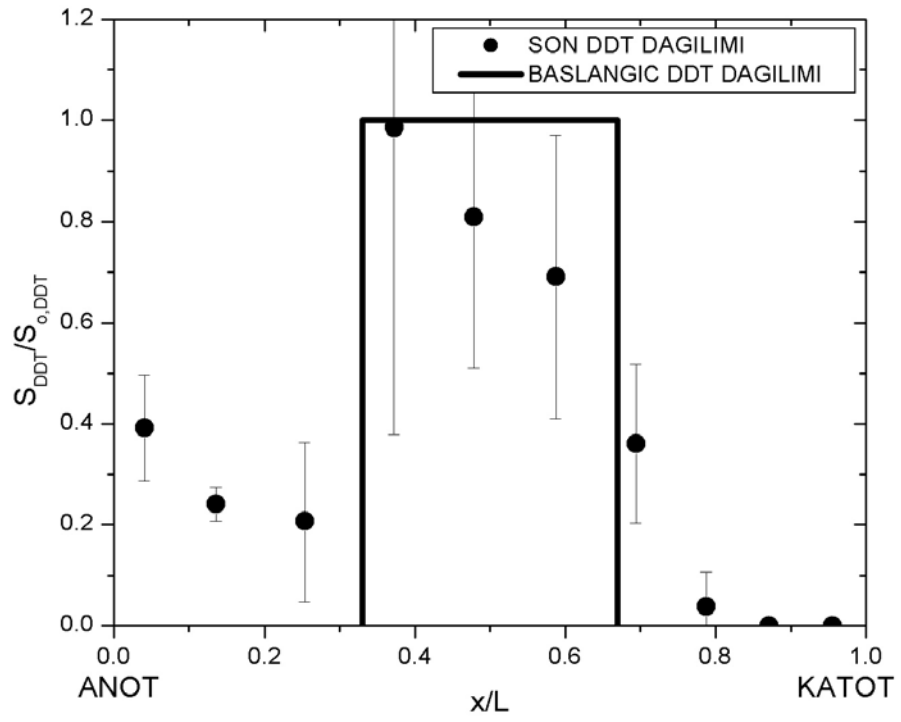
madde derişimi arttıkça, çözeltinin viskozitesi düşecek bu da hidrolik iletkenlikte azalmalara neden olabilecektir.



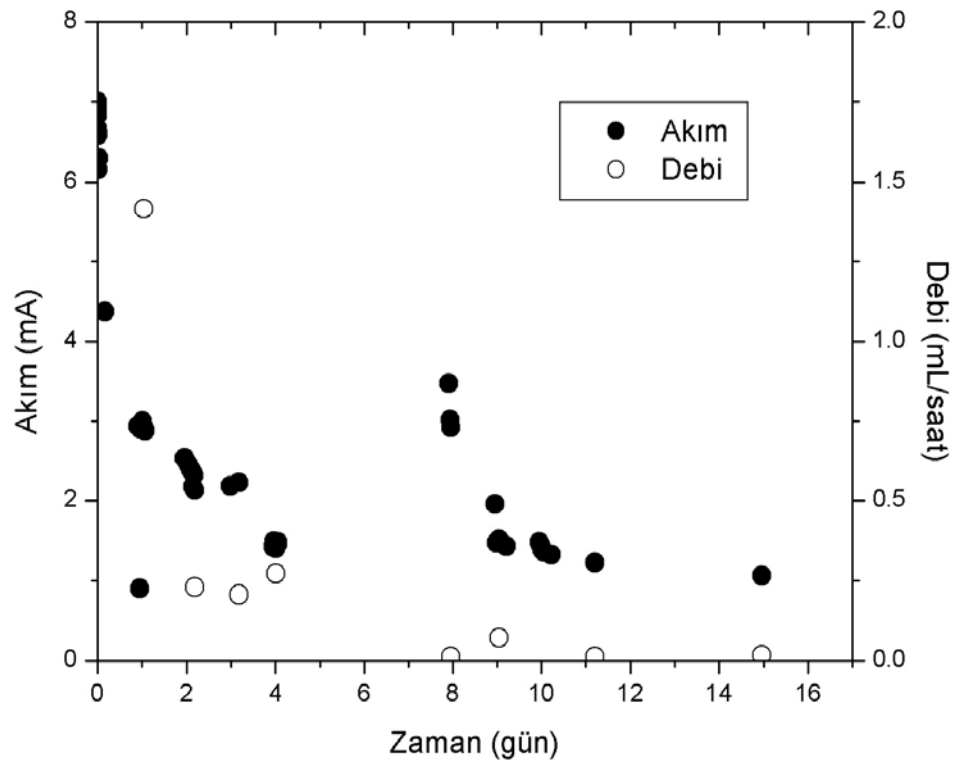
Şekil 7.14. Kolondan çıkan debinin zamanla değişimi (Kolon #1)

Kil oranının yüksek olduğu bazı topraklarda ise killerdeki şişmelerden kaynaklanabilecek hidrolik iletkenlikte düşüşler olabilecektir (Reshaw ve diğerleri, 1997; Gardner ve Arias, 2000). Bazı durumlarda kolon içindeki biyolojik faaliyet nedeniyle de hidrolik iletkenlik düşebilir. Ancak deneylerde biyolojik faaliyeti inhibe etmek amacıyla NaN_3 kullanılmıştır. Kolon içindeki DDT'nin taşınımı Şekil 7.15'de verilmektedir. Bu grafikte x/L (cm/cm), oranlanmış uzunluğu ve $S_{DDT}/S_{o,DDT}$ [$(\mu\text{g DDT/g toprak})/(\mu\text{g DDT/g toprak})$] ise deney sonunda toprakta adsorplanmış halde bulunan DDT kütlesinin başlangıçta toprağın ihtiva ettiği DDT oranını temsil etmektedir. Bu şekilde, kalın çizgilerle verilmiş olan dikdörtgen kutu DDT derişiminin, kolondaki başlangıç dağılımını göstermektedir. Yuvarlaklarla verilen veriler ise 15 gün sonraki ortalama DDT dağılımını temsil etmektedir. Hata çubukları ise her numunede ölçülen üç adet numunenin standart sapmasını vermektedir. Hiç elektrik akımı uygulanmadığında DDT'nin katot tarafından anot tarafına doğru taşındığı gözlenmektedir. Anoda yakın bölgede $S_{DDT}/S_{o,DDT}$ oranı 0.4 e kadar ulaşmaktadır. Bu deneyde taşınımın başarısı tamamen kolondan geçen yüzey aktif

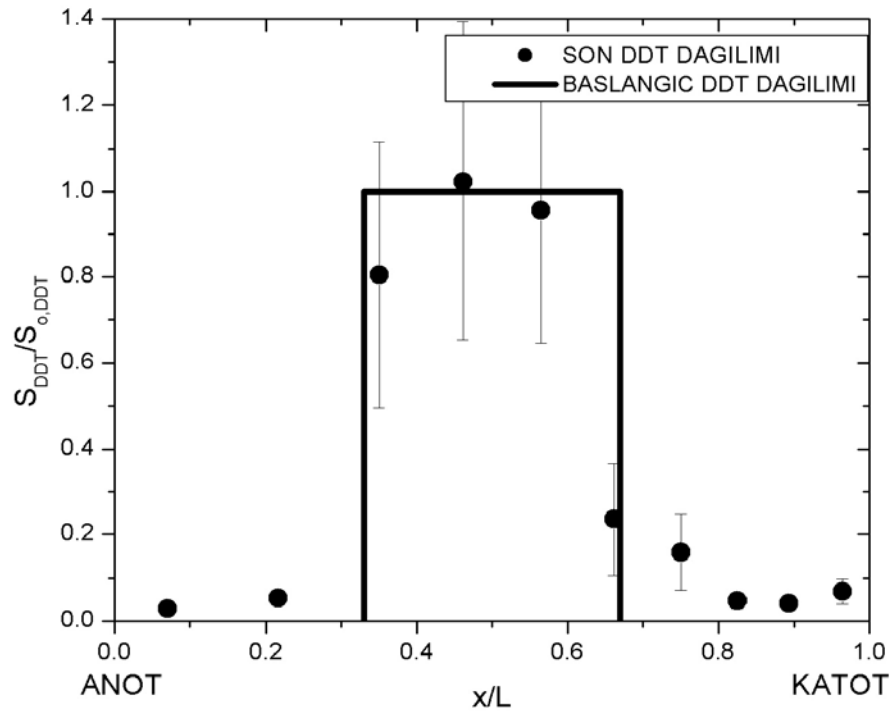
maddenin miktarına ve geçen debiye bağımlıdır. Kolondan geçen yüzey aktif madde çözeltisi debisinin ilk günden sonra önemli oranda azalması, taşınan DDT kütlesinin de önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. Hidrolik akımın katottan anoda doğru olmasına rağmen DDT kütlesinin katoda doğru geri taşındığı görülmektedir. Bu DDT kütlesinin, DDT içermeyen toprağa doğru difüzyonundan kaynaklanmıştır. Hidrolik akışın daha yüksek olması durumunda geri difüzyon minimize edilebilir. Şekil 7.16 ve 7.17 de 7500 mg/L SDS derişimi ile yapılan ve 20 V voltaj uygulanan deneyin akım ve debi sonuçları ile DDT dağılımı verilmektedir. Akım deney başlatıldığında ~8 mA mertebesinden hızla 3-4 mA mertebesine düşmüştür. Deney boyunca (15 gün) akım değeri 1 ile 3 mA arasında salınım göstermiştir. Bu deneyde hidrolik eğimi bir önceki deneye göre aynı tutulmuş olmasına rağmen deney başlatıldığında kolondan çıkan debinin çok daha az olduğu izlenmiştir. Hemen hemen bir hafta süresince debi yaklaşık 0.25 mL/saat mertebesinde kalıp daha sonra kolondan çok az çözelti akımı (~0.012 mL/saat) olmuştur. Bir önceki deneye kıyasla debideki azalmanın nedeni anottan katoda doğru olan elektroozmotik akımdır. Elektroozmotik akım hidrolik akıma ve yüzey aktif maddelerin taşınım yönüne ters olup hem hidrolik akımı hem de yüzey aktif madde taşınımını negatif yönde etkilemektedir. Şekil 7.17'deki DDT taşınımına bakıldığında bir önceki deneye kıyasla çok daha az taşınım olduğu hatta taşınımın daha çok katoda doğru gerçekleştiği görülmektedir. İlk bir hafta içinde kolona giren yüzey aktif madde daha sonraki haftada elektroozmotik akımla geriye taşınmış olabileceğinden katoda yakın bölgelerde daha yoğun DDT bulunmuştur.



Şekil 7.15. DDT Dağılımı (Kolon #1)



Şekil 7.16. Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #2)

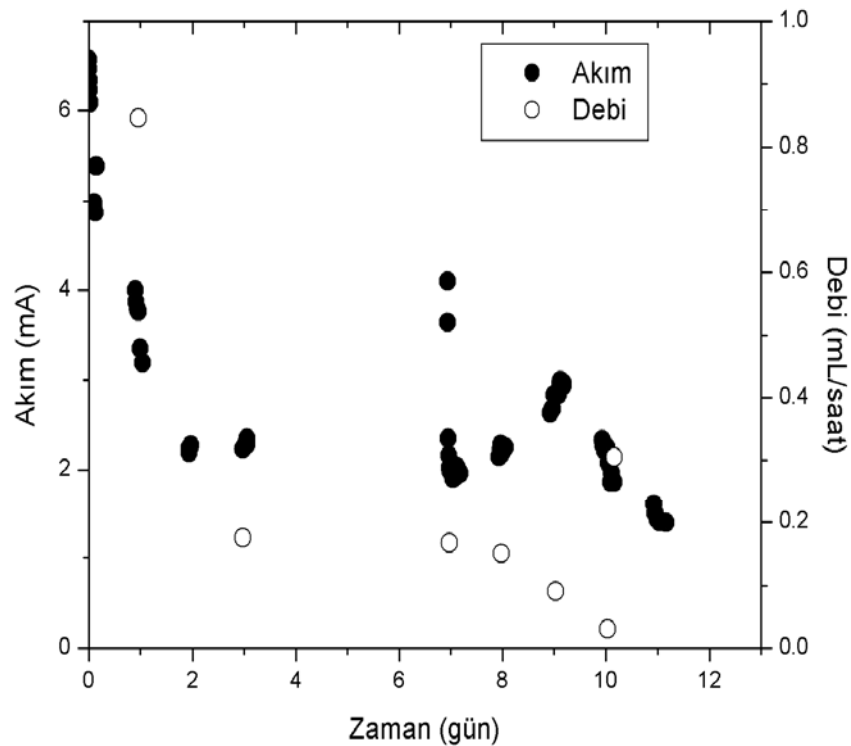


Şekil 7.17. DDT dağılımı (Kolon #2)

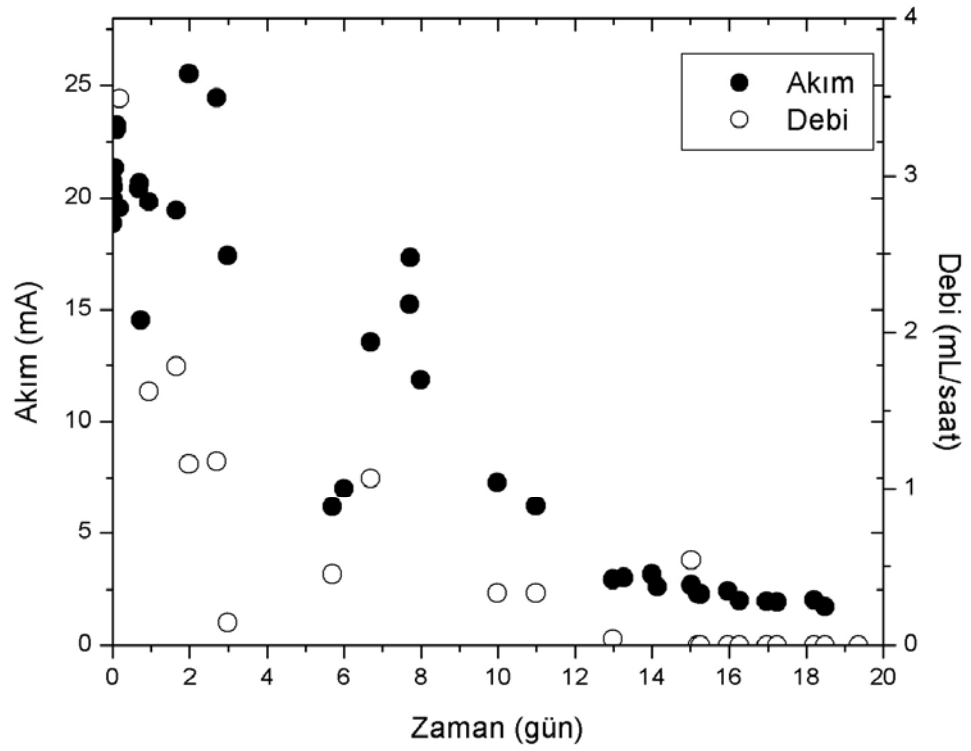
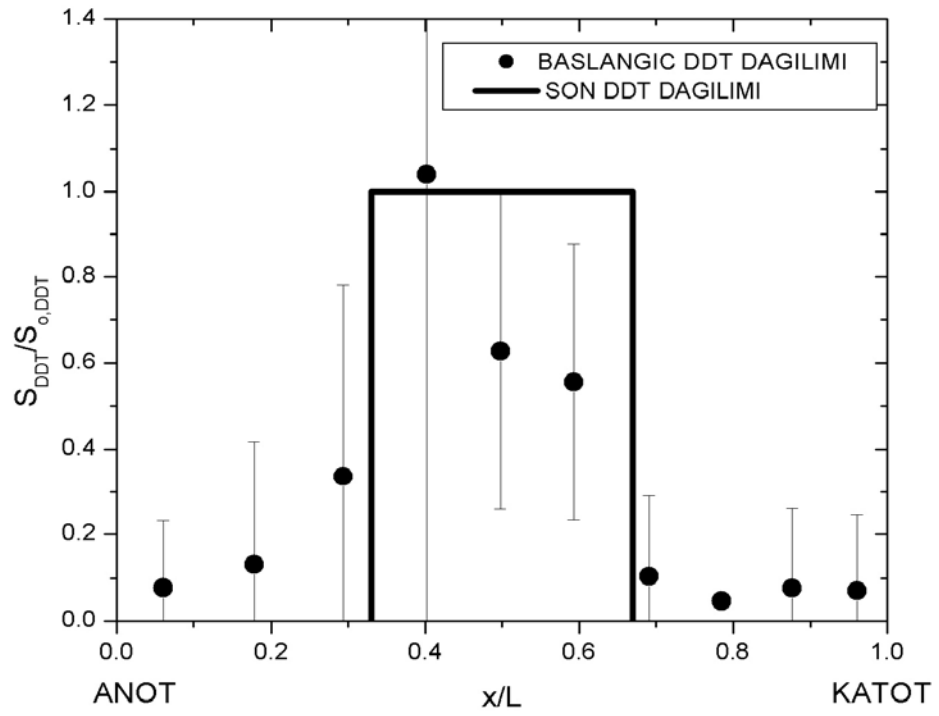
SDS'yi ve dolayısıyla DDT'yi anoda doğru daha kuvvetli taşıyabilmek amacıyla bir önceki deneyin bir benzeri 30 V'luk voltaj uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.18 ve 7.19'da debi ve akım ile DDT taşınım sonuçları sırası ile verilmiştir. Benzer şekilde elektriksel akım hemen deney başlangıcını takiben 2-3 mA değerine düşmekte ve küçük salınımlarla bu değerler etrafında kalmaktadır. İlk gün kaydedilen debi miktarı 20 V'luk deneye göre daha azdır ki bu daha yüksek voltaj uygulandığından daha kuvvetli bir elektroozmotik akım olmasından kaynaklanmaktadır. Onuncu günü takiben kolondan çıkan çözelti miktarı hemen hemen sıfıra yaklaşmıştır. Bu deneyde, anoda doğru çok daha fazla oranda DDT taşınımı gerçekleşmiştir. Elektroozmotik akımın negatif etkisini yenmek için voltajın 20 V dan 30 V a çıkartılması DDT taşınımını pozitif yönde etkilemiştir.

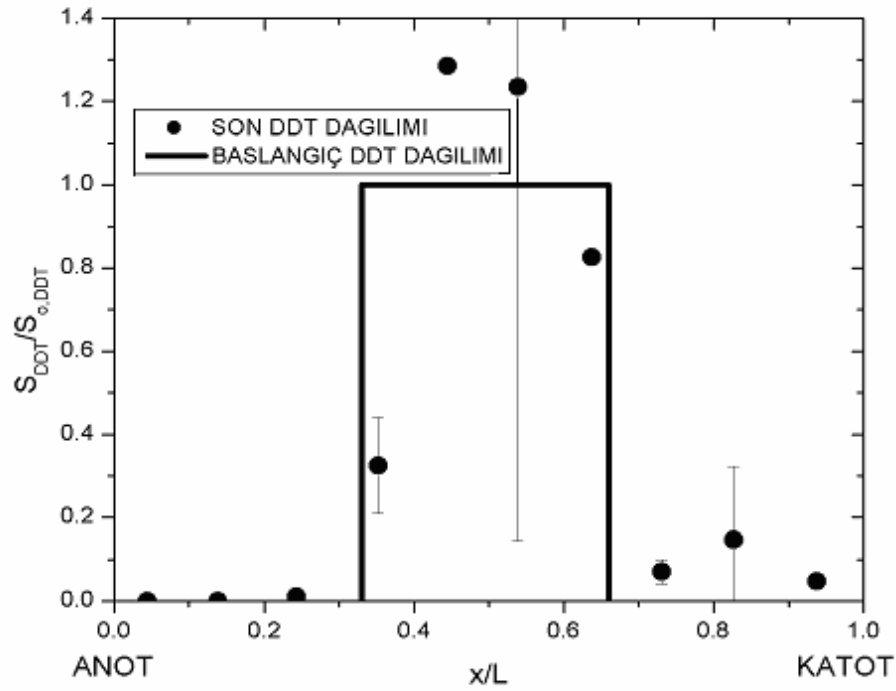
SDS ile yapılan denemelerde elektroozmotik akım ile anyonik yüzey aktif maddenin gittikleri yönler zıt olduklarından birbirleri ile yarışan iki proses nedeniyle elektrokinetik metodun verimliliği düşük olabilir. Bu nedenle elektroozmotik akım yönünde DDT'yi taşımaya çalışmak akılcı olacaktır. Bu işlem için ilk bakışta bir

katyonik yüzey aktif madde kullanılması ve DDT'nin bunlarla birlikte katot bölgesine doğru taşınması düşünülebilir. Ancak katyonik yüzey aktif madde kullanımı iki açıdan sakıncalı olabilir. Birincisi katyonik yüzey aktif maddeler genellikle toksiktir ve yeraltına verilmeleri sakıncalı olabilir. İkincisi ise, genellikle toprak negatif yüklü olduğundan katyonik yüzey aktif maddeler toprağa çok büyük oranda adsorbe olarak DDT yi daha fazla tutuklayacaktır. Bu nedenle nispeten daha az adsorplanabilecek ve elektik alandan da etkilenmeyecek iyonik olmayan bir yüzey aktif madde olarak Tween 80 seçilmiştir. Tween 80 ile DDT'nin katot bölmesine doğru taşınımı iki farklı voltajda test edilmiştir. 20 V uygulanan kolon deneyinde elde edilen sonuçlar Şekil 7.20 ve 7.21'de özetlenmiştir. Daha önceki deneylere oranla akım 25 mA a kadar çıkmış, ancak ilerleyen günlerde düşerek son bir hafta içinde 2.5 mA civarında bir değere ulaşarak sabit kalmıştır. Tween 80 ile yapılan denemelerde hidrolik eğim sıfır olarak ayarlanmış bu nedenle kolonda gerçekleşen akım tamamen elektroozmotik taşınım nedeniyle gerçekleşmiştir. Elektriksel akım azaldıkça debi miktarı da düşmüştür. Başlangıçta elektroozmotik akımdan kaynaklanan debi 3.5 mL/saat mertebesinde iken bu değer zaman içinde sıfıra kadar inmiştir.



Şekil 7.18. Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #3)



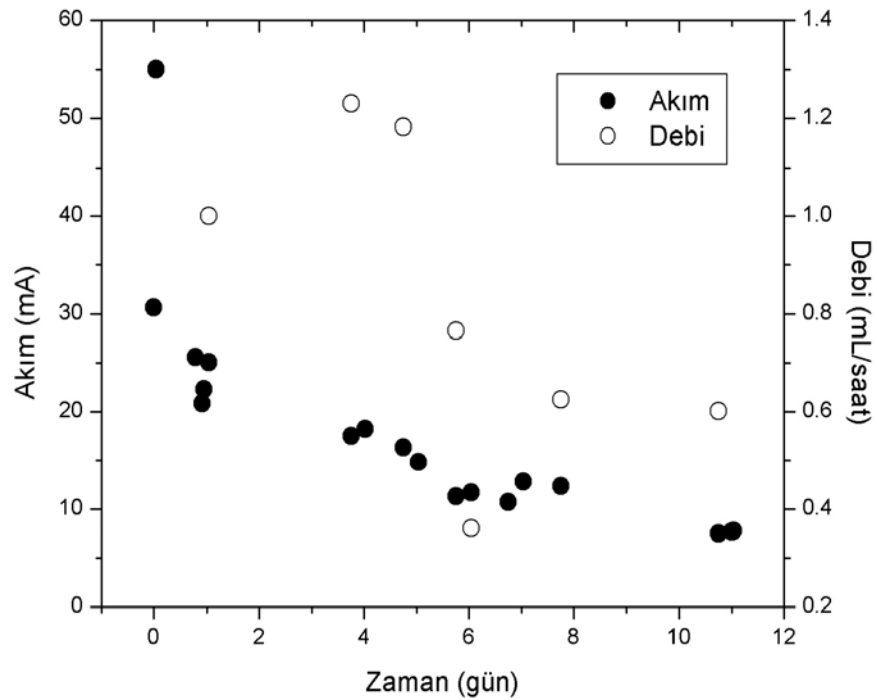


Şekil 7.21. DDT dağılımı (Kolon #4)

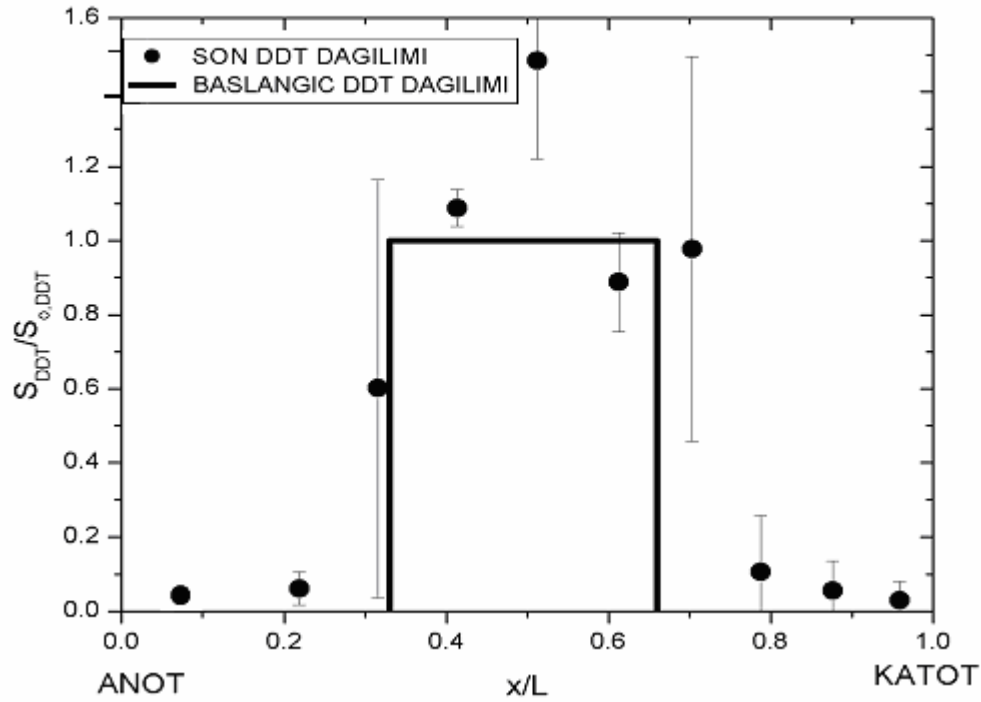
Debideki azalma elektriksel iletkenlikteki azalmadan ve yukarıda bahsedilen diğer nedenlerden kaynaklanır. DDT taşınımı beklendiği gibi katot bölümüne doğru gerçekleşmiştir. Ancak kolondan geçen çözelti miktarına kıyasla DDT taşınımı nispeten daha küçük oranlarda kalmıştır. Bunun nedeni olarak Tween 80'nin toprağa daha fazla adsorbe olması ve dolayısıyla çözelti toprak içinde ilerlerken sıvı fazdaki Tween 80 derişiminin kolona giren çözülden çok daha düşük olması ve DDT'nin çözünürlüğünü daha düşük oranlarda arttırması şeklinde açıklanabilir. Tween 80 ile yapılan ikinci kolon deneyi 30 V ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde elde edilen sonuçlar Şekil 7.22 ve 7.23'de gösterilmiştir. Ancak bir önceki kolon deneyine oranla teknik bir takım sebeplerden dolayı deney süresi sekiz gün kadar daha kısa sürmüştür. Elektriksel akım, deney başlangıcında 55 mA e kadar çıkmış ve daha sonra düşerek nispeten yüksek akım değeri olan 10 mA civarında sabitlenmiştir. Kolon debisi ise daha önceki deneylere oranla daha yüksek değerlerde olup 0.6 mL/saat mertebesine kadar düşmüştür. Kısmen daha yüksek debi elde edilmiş olmasının nedeni elektrotlar arasında göreceli olarak yüksek akım değerlerine ulaşılmış olmasıdır. Bir önceki deneye benzer olarak taşınım katoda doğru olmuş,

ancak mertebesi Tween 80'nin toprağa yüksek oranda adsorplanması nedeniyle düşük oranda kalmıştır.

Bu deneyler yüzey aktif maddelerin sıvı fazdaki derişiminin DDT taşınım verimini doğrudan etkilediklerini göstermektedir. Buna ilave olarak elektroozmotik akım DDTnin taşınması istenen yöne bağılı olarak negatif veya pozitif etki yapmaktadır. Elektroozmotik akım anottan katoda doğru olduğundan anyonik yüzey aktif maddelerin taşınımını minimize etmektedir. Elektroozmotik akımı minimize ederek sistemin performansını artırabilmek mümkündür. Bu amaçla iki adet kolon çalışması yapılmış ve bu çalışmalarda yukarıda tartışıldığı gibi düşük derişimlerde de etkili olan SDBS kullanılmıştır. Elektroozmotik akımı minimize etmek amacıyla anot bölgesinde pH değerini 7'de sabitleyecek fosfat tamponu bağlanarak anot bölgesinde oluşacak fazla hidrojen iyonlarının taşınması engellenerek elektroozmotik akımın çok düşük seviyelere çekilmesi amaçlanmıştır. Kolona öncelikle yaklaşık 200 mL SDBS çözeltisi anot bölgesinden katot bölgesine doğru enjekte edilmiş böylece boşluklarda SDBS olması temin edilmiştir. Bu deneylerde hidrolik eğim sıfır olup hidrolik akım minimize edilmiştir. Elektriksel ve ozmotik akımlardaki zamanla gerçekleşen değişiklikler Şekil 7.24'de verilmiştir



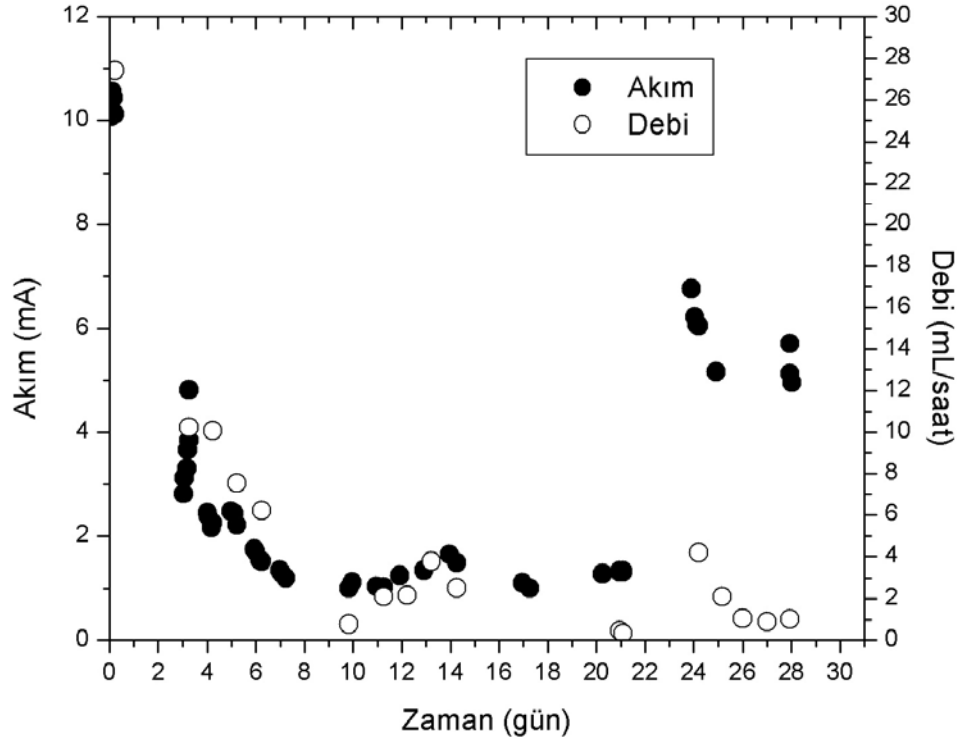
Şekil 7.22. Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #5)



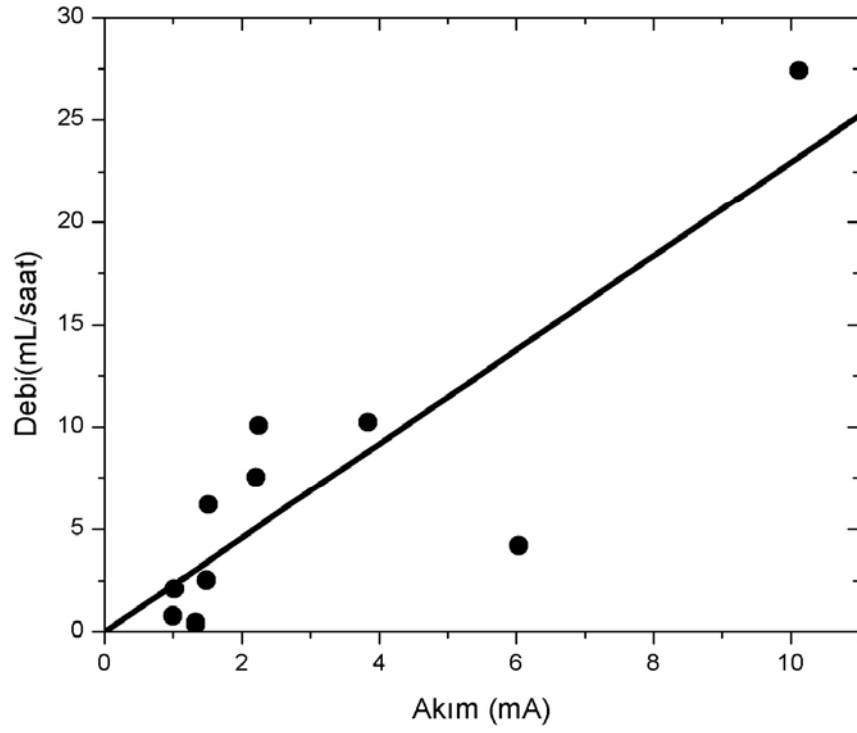
Şekil 7.23. DDT dağılımı (Kolon #5)

Akım deney başlangıcında 10 mA değerlerinden zaman içinde 1 mA'e kadar düşmüştür. Deneyin son bir haftasında diğer deneylerde gözlemlenmeyen bir artış olmuş ancak bunun neden kaynaklandığı konusu henüz açıklanabilmiş değildir. Kolondan çıkan debi akım ile doğru orantılı bir davranış göstermiş ve genellikle yüksek akım değerlerinde yüksek debi çıkışları gözlemlenmiştir. Bu deneyde suyun akımı anottan katoda doğru olup, anyonik yüzey aktif maddenin taşınımının tersi yönünde gerçekleşmektedir. Elde edilen bu sonuçlardan elektroozmotik iletkenlik sabiti bulunabilir. Şekil 7.25'de gösterildiği gibi elektroozmotik akım elektriksel akımla doğru orantılı olacağından bu iki datanın x ve y ekseninde çizilmesiyle elde edilecek doğrunun eğimi elektroozmotik iletkenlik sabiti olarak bulunur. Bu deneyde elektroozmotik akım sabiti $2.29 \text{ cm}^3/\text{saat/V}$ olarak bulunmuştur. Şekil 7.26'da deney sonucu elde edilen DDT dağılımı gösterilmektedir. Elektroozmotik akımın ters yönde olmasına rağmen ciddi oranda DDT anoda doğru taşınmıştır. Sürenin ve/veya çözelti derişiminin artırılması taşınım verimini arttıracaktır. Benzer bir deney pH'sı 9 olan fosfat tamponu ile gerçekleştirilmiştir. Akım ve debi değişimi 7.27'de verilmiştir. İlk bir hafta nispeten yüksek değerlerde kalan akım, ilerleyen haftalarda 2

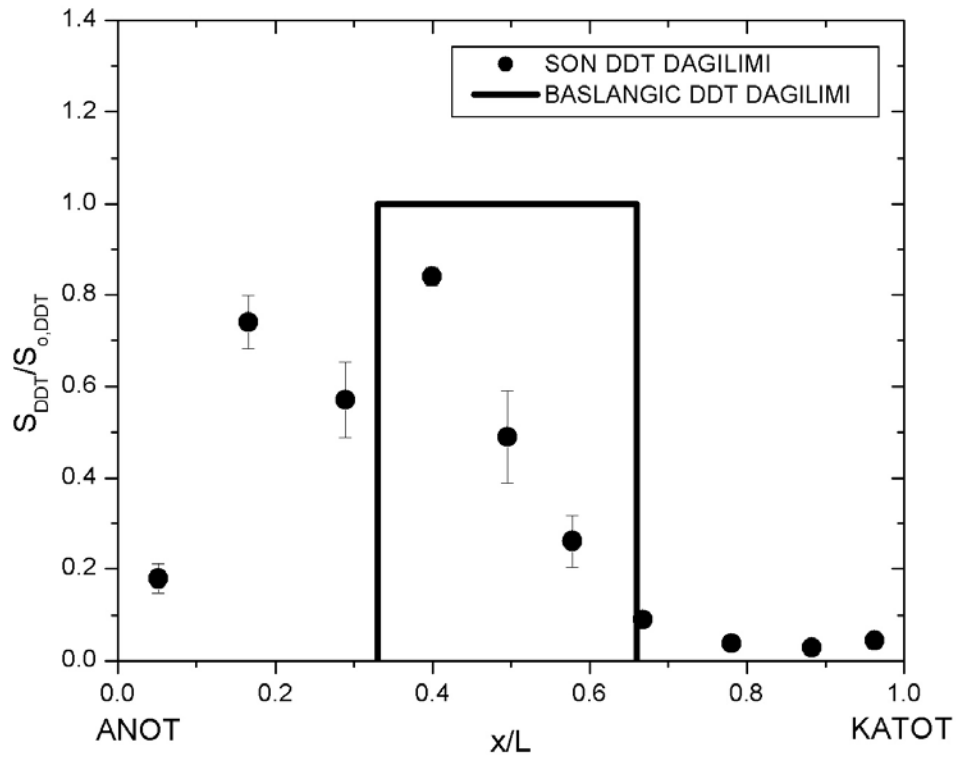
mA e kadar düşmüştür. Debi akımla orantılı olarak değişmiş olup elektroozmotik akım sabiti Şekil 7.28`de görüldüğü gibi  $0.402 \text{ cm}^3/\text{saat/V}$  olarak bulunmuştur. Yüksek pH tamponu elektroozmotik akımı çok daha düşük mertebelere ulaştırmıştır. Şekil 7.29`da DDT`nin dağılımı görülmektedir. Bir önceki deneye benzer sonuçlar elde edilmiştir.



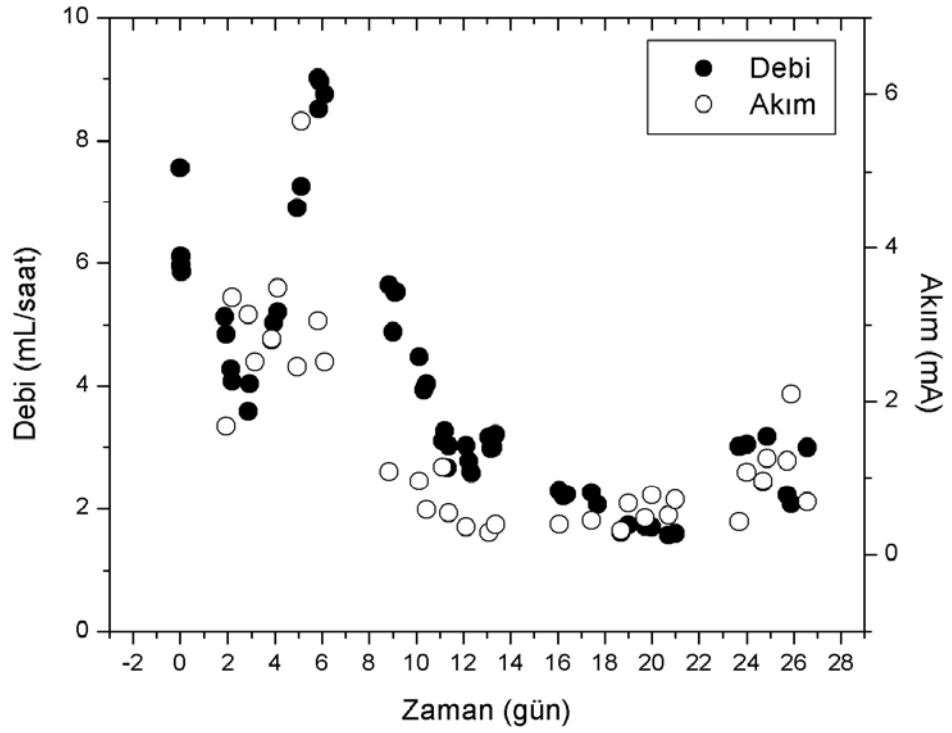
Şekil 7.24. Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #6)



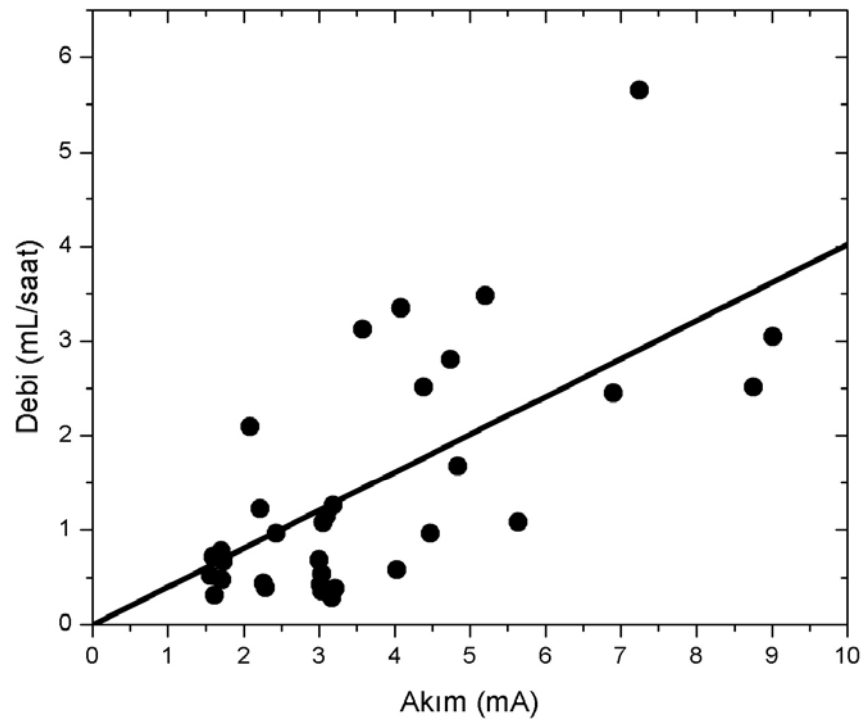
Şekil 7.25. Elektroozmotik akım (Kolon #6)



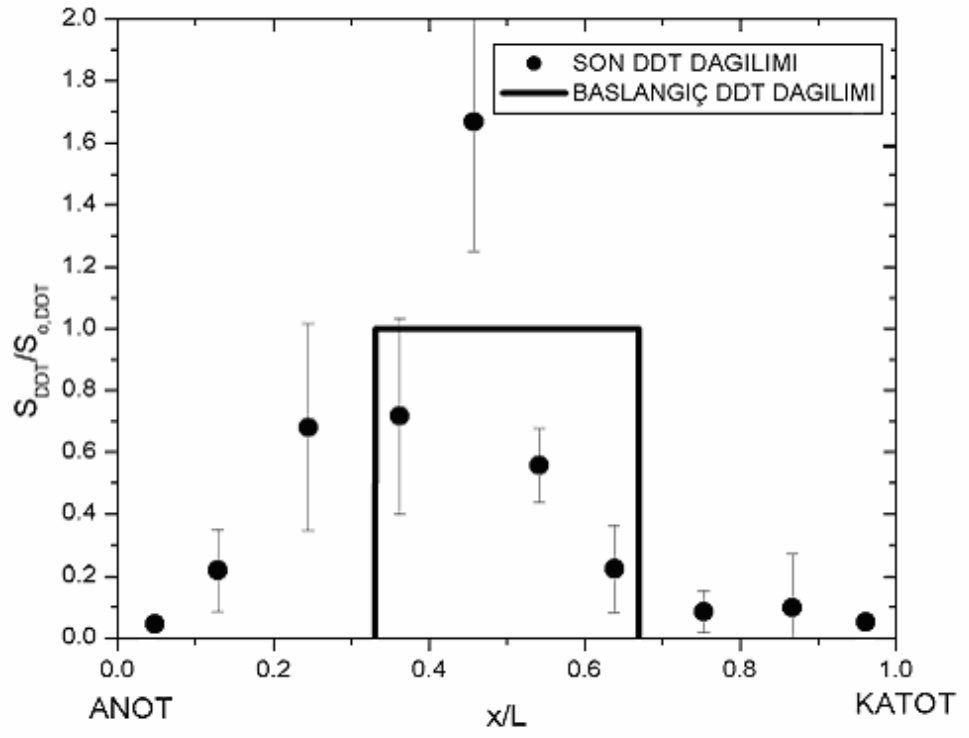
Şekil 7.26. DDT dağılımı (Kolon #6)



Şekil 7.27. Debi ve akımın zamanla değişimi (Kolon #7)



Şekil 7.28. Elektroozmotik akım (Kolon #7)



Şekil 7.29. DDT dağılımı (Kolon #7)

8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen spesifik sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Adsorpsiyon ve faz dağılım sonuçlarına göre kullanılacak yüzey aktif maddenin, elektrokinetik metodun başarıya ulaşması için en önemli etkenlerden birisi olduğunu göstermektedir. Kritik misel derişiminin (KMK'nın) düşük olması DDT çözünürlüğünün daha düşük derişimlerde de artacağını ve bu durumda taşınımın daha başarılı bir şekilde gerçekleşeceğini göstermektedir. Örneğin DDT'nin çözünürlüğünün hem SDBS hem de SDS ile aynı oranda artmasına (AÇO değerleri) rağmen SDBS çok daha düşük derişimlerde (yaklaşık 50 mg/L ye karşılık 1000 mg/L) bu artışa neden olmakta olup, aynı derişimlerde daha fazla DDT'nin çözünmesine neden olur. Sonuçlar, AÇO'su yüksek, toprağa adsorpsiyonu fazla olmayan ve KMK'sı düşük yüzey aktif maddelerin kullanılmasının verimi artıracağını göstermektedir.
- Faz dağılımları yüzey aktif madde derişimi arttıkça DDT'nin sıvı faza daha çok geçtiğini ve katı fazda daha az olduğunu göstermektedir. Ancak yüzey aktif madde derişiminin artması hidrolik iletkenliği düşüreceğinden burada optimal bir çözüm bulunması gerekmektedir.
- Hücre deneyleri yüzey aktif misellerinin sıvı ortamda taşınabildiğini ve elektrik alan altında kirlilik giderimi için kullanılabileceğini göstermiştir.
- Kolon deneyleri elektroozmotik akımın anyonik yüzey aktif madde ile ters yönde olduğunu göstermiş olup elektrokinetik akımın minimize edilmesi gerektiği görülmüştür. Bu amaçla anot bölmesinden fosfat tamponu deviri yapılarak pH kontrolü yapılması uygun bir çözüm olarak önerilmektedir.
- Voltajdaki artış hem elektroozmotik akımın, hem de iyonların anot ve katoda taşınım hızlarını arttırmaktadır. Elektroozmotik akım kontrol edilebilirse, yüksek voltajda daha yüksek taşınımlar elde edilmektedir.
- İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin verimlilikleri, anyonik yüzey aktif maddelere göre çok daha sınırlıdır. Bu durum iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin toprağa daha fazla adsorbe olmalarından kaynaklanmaktadır.

Elektrokinetik metod, oldukça uzun süreler isteyen bir metoddur. Bu nedenle başka alternatifin bulunamadığı koşullarda kullanılması uygun bir yöntem olarak öne çıkmaktadır

KAYNAKLAR

1. ABUMAİZAR, R.J. AND SMİTH, E.H. (1999) Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, B70, 71-86.
2. ACAR Y.B., J.L. Gale, J. Hamed, G. Putman, Acid base distribution in electrokinetic soil processing. *Transportation Research Record*. 1288:23-24 (1990).
3. ACAR, Y.B. J. Hamed, Electrokinetic soil processing in waste remediation and treatment: synthesis of available data. *Transportation Research Record*. 1312:153-161 (1990).
4. ACAR Y.B., Electrokinetic cleanups. *Civil Engineering*, 58-60 (1992).
5. ACAR, Y.B., H. Li, R.J. Gale, Phenol removal from kaolinite by elektrokineticks. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering* (1992).
6. ACAR, Y.B. AND GALE, R.J. (1995) Electrokinetic remediation: basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
7. ACAR, Y.B., A.N. Alshawabkeh, R.J. Gale, Fundamentals of extracting species from soils by electrokinetics. *Waste Management*. 13, 141-151 (1993).
8. AKALAN, İ Toprak Bilgisi. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları: 1058, (1988)
9. ALSHAWABKEH A.N., Y.B. Acar, Electrokinetic remediation: I. Pilot scale tests. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* (1995).
10. AYBERK, S Toprak Ekosistemlerinde Fiziksel Ve Kimyasal Bozulma (2002).
11. BAŞKAYA, H.S. VE TEKSOY, A. (1997) Topraklarda ağır metaller ve ağır metal kirliliği, *I.Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu*, Bursa, 763-771.
12. BBEDIENT, P.B., Rifai, H.S., Newell, C.J., Ground Water Contamination Transport and Remediation. PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ (1994).
13. BLAİS, J.F., TYAGİ, R.D. AND AUCLAİR, J.C. (1992) Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfuroxidizing bacteria, *Journal of Environmental Engineering*, 118(5), 690-
14. BOSECKER, K. (2001) Microbial leaching in environmental clean-up programmes, *Hydrometallurgy*, 59,245-248.131
15. BURTON, A.S., O'Bannon, J.A. Matthias (1980). Electroosmosis chemistry and water quality. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*. 1149-1152.

16. CHEN, H.M., ZHENG, C.R., TU, C. AND SHEN, Z.G. (2000) Chemical methods and phytoremediation of soil contaminated with heavy metals, *Chemosphere*, 41, 229-234
17. CONNER, J.R. (1990) *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York.
18. ÇEPEL, N. Orman Ekolojisi, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayını No:337, İstanbul (1983)
19. ÇEPEL, N. Toprak Fiziği İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayını No:374, İstanbul (1985)
20. DİNÇ, U.S. ŞENOL, S. Toprak Etüd ve Haritalama, Ç.Ü. Zir. Fak. Yay. No:161 Adana (1997)
21. EDWARDS, D.A., Z. Liu, and R.G. Luthy, Experimental data and modeling for surfactant micelles, HOCs, and soil. *Journal of Environmental Engineering*. 120:23-41(1994).
22. GROUDEV, S.N. SPASOVA, I.I. AND GEORGİEV, P.S. (2001) In situ bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals, *International Journal of Mineral Processing*, 62, 301-308.
23. HAMED, J., Y.B.Acar, R.J. Gale, Pb(II) removal from kaolinite by electrokinetics. *ASCE Journal of Geotechnical Engineering*. 106 (1991).
24. HARRİSON, Karl; DDT a Banned Insecticide. University of Oxford Chemistry Information Technology Centre. 1996.
25. HILLEL, D., Environmental Soil Physics. Academic Press, San Diago, CA (1998).
26. JAFVERT, C.T., Sediment- and saturated-soil-associated reactions involving an anionic surfactant (dodecylsulfate). 2. Partition of PAH compounds among phases. *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1039-1045 (1991).
27. JAFVERT, C.T., P.L. Van Hoof and J.K. Heath Solubilization of non-polar compounds by non-ionic surfactant micelles. *Wat. Res.*, 28:1009-1017 (1994).
28. JAFVERT, C.T., P.L. Van Hoof and W. Chu, The phase distribution of polychlorobiphenyl congeners in surfactant-amended sedimet slurries. *Wat. Res.*, 29:2378-2397 (1995).
29. KARAGÜNDÜZ, A., K.D. Pennell and M.H. Young, Influence of a nonionic surfactant on the water retention properties of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 65:1392-1399(2001).

30. KAKARE, H.T., T., Ford, Criteria for effectiveness of surfactants as water moving agents in unsaturated wet sand, *Langmuir* 9: 1684-1690(1993).
31. KAKARE, H.T., T. Fort. Determination of the Air-Water Interfacial Area in Wet "Unsaturated" Porous Media. *Langmuir*; 12(8); p. 2041-2044 (1996).
32. KEDZIOREK, M.A.M. AND BOURG, A.C.M. (2000) Solubilization of lead and cadmium during thepercolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 381-392.
33. KHAN, A.G., KUEK, C., CHAUDHRY, T.M. KHOO, C.S. AND HAYES, W.J. (2000) Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation, *Chemosphere*, 41, 197-207.
34. KILE, D.E. and C.T. Chiou, Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 23:832-838 (1989).
35. KOCAER, R.O. ve BAŞKAYA, S.H.Uludağ üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Dergisi, Cilt 8 Sayı 1, (2003).
36. KO, S.O., M.A. Schlautman and E.R. Carraway, Partitioning of hydrophobic organic compounds to sorbed surfactants. 1. Experimental studies. *Environ. Sci. Techol.*, 32:2769-2775(1998).
37. LASAT, M.M. (2000) Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/ metal interaction and assessment of pertinent Agronomic Issues. *Journal of Hazardous Substance Research*, 2(5), 1-25.
38. LEGEMAN, R., Contaminated soil, electro reclamation: theory and practice. *Chemistry and industry*. 585-590(1989).
39. LEE, J.F., P.M. Liao, C.C. Kuo, H.T. Yang and C.T. Chiou, Influence of a nonionic surfactant (Triton-X100) on contaminant distribution between water and several soil solids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 229:445-452 (2000).
40. MITCHELL, J.K. Fundamentals of soil behavior. John Wiley and Sons, Inc (1993).
41. MULLIGAN, C.N., YONG, R.N. AND GIBBS, B.F. (1999) On the use of biosurfactans for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil, *Environmental Progress*, 18(1), 50-54.

42. MULLIGAN, C. N., YONG, R. N. AND GIBBS, B. F. (2001) Remediation technologies for Metal contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Engineering Geology*, 60, 193-207.
43. MYERS, D., Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, third ed. Wiley-Vch, New York (1999)
44. OKAY, O.S., L. Tolun, F. Telli-Karakocak, V. Tufekci, H. Tufekci, E. Markoc. Izmit Bay (Turkey) ecosystem after marmara earthquake and subsequent refinery fire: the longterm data. *Marine Pollution Bulletin*, 42:361-369 (2001).
45. PETERS, R.W. (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, 66, 151-210.
46. PROBSTEN, R.F. (1994): Physicochemical Hydrodynamics - An Introduction.- 2nd Ed., New York(Wiley & Sons).
47. RASKIN, I. KUMAR, N., DUSHENKOV, S AND SALT, D. (1994) Bioconcentration of metals by plants, *Current Opinion in Biotechnology*, 5, 285-290.
48. ROSEN, M.J., Surfactant and Interfacial Phenomena. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY (1989).
49. RUBIN, H. AND RABIDEAU, A.J. (2000) Approximate evaluation of contaminant transport through vertical barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 311-333.
50. SAICHEK, R.E. ve K.R. Reddy Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere* (2003).
51. SAWADA A., S. Tanaka, M. Fukushima, K. Tatsumi Elektrokinetic remediation of clayey soils containing copper(ii)-oxinate using humic acid as surfactant. *Journal of Hazardous Materials*. B96, 145-154 (2002).
52. SHAPIRO P.A., P.C. Renaud, R.F. Probstien, Preliminary studies on the removal of chemical species from saturated porous media by electroosmosis. *Physico Chemical Hydrodynamics*. 11:785-802 (1989)..
53. SUN, S., W.P. Inskeep, and S.A. Boyd, Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant. *Environ. Sci. Techol.*, 29:903-913 (1995).

54. SUN, S. and S.A. Boyd, Sorption of organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants. *Environ. Sci. Techol.*, 27:1340-1346(1993).
55. SUN, B., ZHAO, F.J., LOMBI, E. AND MCGRATH, S.P. (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Enviromental Pollution*, 113, 111-120.
56. TAI, H. S. AND JOU, C.J.G. (1999) Immobilization of chromium-contaminated soil by means of microwave energy, *Journal of Hazardous Materials*, 65, 267-275.
57. TELLI-KARAKOÇ, F., L. Tolun, B. Henlelmann, C. Klimm, O. Okay, K.W. Schramm, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay. *Environmental Pollution*, 119:383-397 (2002).
58. TSCHAPEK, M., C. Wasowski, and R.M. Torres Sanchez. Tangential force and water migration in unsaturated disperse material. *Colloids and Surfaces*. 3:295-298 (1981).
59. TSCHAPEK, M., C. Wasowski, and S. Falasca, Boundary water (solution) as a medium for spreading of surfactants. *Colloids and Surfaces*. 55:1-8(1991).
60. ÜNLÜ, K. Toprak Kirliliği: Özellikleri, kontrolü ve temizlenmesi, *Çevre ve Mühendis*, 16, 20-29. (1998)

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Çorum'da doğan Gülden KARASULOĞLU ilk öğrenimini Çorum'da, orta ve lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2002 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde lisans öğrenimini tamamladı. 2004-2005 yılı güz döneminde Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans öğrenimine başladı.