

METALLERLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN TEMİZLENMESİNDE UYGULANAN TEKNOLOJİLER

*F. Olcay KOCAER**
Hüseyin S. BAŞKAYA

Özet: Ağır metallerin toprakta birikmesinin sadece toprak verimliliği ve ekosistem fonksiyonları üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstrinin ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atıksuyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla global bir problem halini almaktadır. Ağır metallerle kirlenmiş toprakları temizleme çalışmaları çevre mühendisliği alanındaki en zor konulardan biridir. Kirlenmiş toprağın kompleks fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, temizleme faaliyetlerinin maliyetlerinin yükselmesi yanısıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle toprak kirliliğinin giderilmesinde maliyeti düşük ve etkinliği yüksek uygulanabilir yeni teknolojilerin gelişimine acil olarak ihtiyaç vardır. İzolasyon, immobilizasyon, toksisitenin azaltılması, fiziksel ayırma ve ekstraksiyon toprak temizleme çalışmalarındaki ana yaklaşımlardır. Bu teknolojilerden pek çoğu arazi ölçeğinde kullanılmaktadır. Bu makalede hem arazi ölçeğinde uygulanan hem de gelişme aşaması devam eden teknolojiler incelenerek karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda metallerle kirlenmiş topraklar için en uygun temizleme metodunun seçiminde yöre karakteristikleri, konsantrasyon, giderilecek kirleticinin tipi, maliyet ve kirlenmiş ortamın sonraki kullanımı gibi pek çok faktörün gözönünde bulundurulması gerektiği vurgulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Toprak, ağır metaller, toprak temizleme teknolojileri.

Remediation Technologies For Metal-Contaminated Soils

Abstract: Heavy metal accumulation in soils has an important influence not only on the fertility of soils and functions of ecosystem but also on the health of animals and human beings via food chains. Heavy metal pollution of soils is increasingly becoming a global problem with the development of industry, mining activity, irrigation of wastewater and the application of sewage sludge. The clean-up of the soils contaminated with heavy metals is one of the most difficult tasks for environmental engineering. Some factors such as complex physical, chemical and biological properties of contaminated soils and limited information about behavior and relations of pollutants in soil media increase the cost of remediation processes and limit the use of conventional waste disposal technologies. Therefore, it is an urgent requirement to develop new technologies which are cheaper and more effective for the remediation of contaminated soils. The approaches in the clean-up studies include isolation, immobilisation, toxicity reduction, physical separation and extraction. Many of these technologies have been used full-scale. In this paper, both the full scale and developing technologies that are available are reviewed and compared. The results have emphasized that the selection of the most appropriate soil remediation method depends on the site characteristics, concentration and types of pollutants to be removed, last use of the contaminated medium and cost of the process.

Key Words: Soil, heavy metals, soil remediation technologies.

1. GİRİŞ

Ağır metaller kayaçların ve dolayısıyla toprakların doğal bileşenleridir ve topraklar bileşimlerine bağlı olarak farklı oranlarda ve formlarda ağır metal içerirler. Ağır metallerin çevredeki jeolojik nedenlerle oluşan doğal dağılım deseni son yıllarda antropojen etki ile önemli ölçüde değişmeye başlamıştır (Başkaya ve Teksoy, 1997). Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstrinin ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atıksuyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla global bir problem halini almaktadır. Toprak- bitki sistemi jeosfer ve biosferin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa

toprakta meydana gelen ağır metal kirliliği sadece verim ve ürün kalitesi üzerinde değil aynı zamanda atmosferik ve sucul çevre kalitesi hatta besin zinciri yoluyla insan sağlığı üzerinde de çok önemli etkiler yaratmaktadır.

Günümüzde ağır metallerin yol açtığı toprak kirliliği tüm dünyanın dikkatini çeken bir konu olmuştur. Topraktaki ağır metal kirliliğiyle ilgili çalışmalar ağır metallerin kaynakları ve davranışları, halk sağlığı ve çevre üzerindeki etkiler, kirlenmiş bölgelerin araştırılması ve analizlenmesi, remediasyon yönetimi ve risk değerlendirmesi ve remediasyon teknikleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada hem arazi ölçeğinde uygulanan hem de geliştirme çalışmaları devam eden teknolojiler özetlenmektedir.

2. TOPRAK KİRLİLİĞİ KONTROL YÖNTEMLERİ

Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur.

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

Toprağın temizlenmesi yani topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğünde ekonomik bir alternatif olabilmektedir. Toprağın arıtılması için fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içeren pek çok metod mevcuttur. Uygun toprak arıtım metodunun seçimi, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanan (in-situ) teknolojiler üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır.

2.1. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri

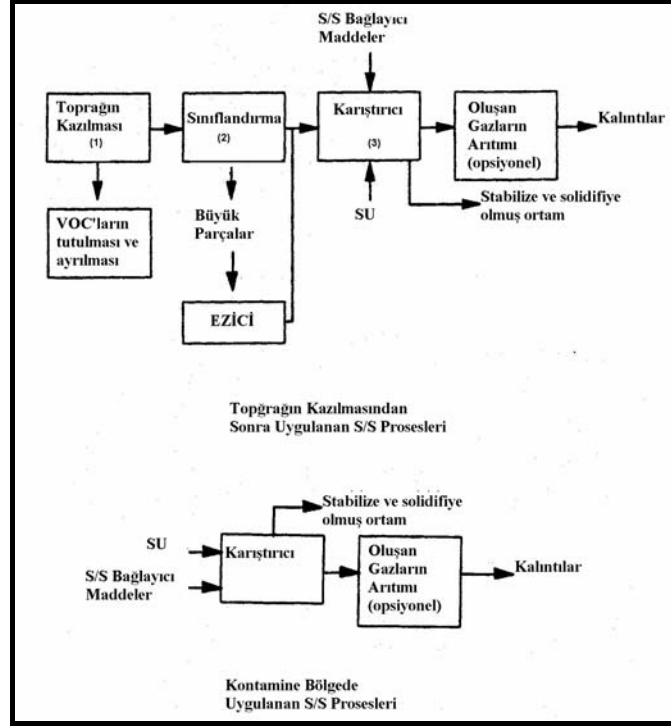
İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi, atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin 1.10^{-7} m/s'nin altına indirilmesi ve atığın dayanımının artırılması için uygulanmaktadır. Çelik, çimento, bentonit ve harç duvarlardan yapılan fiziksel bariyerler kirlenmiş bölgenin üzerini kaplamak ve kirleticinin toprak profilinde yatay ve düşey yöndeki hareketini sınırlamak için yaygın şekilde kullanılırlar. Bu bariyerlerin dizaynında, kirleticinin taşınım proseslerini engellemek üzere düşük hidrolik iletkenliğine sağlanması esastır (Rubin ve Rabideau, 2000).

Solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileri ise fiziksel bariyerler gibi kirlenmiş arazinin değil kirleticinin tutulmasını sağlarlar. S/S teknolojilerinde, kimyasal madde ilavesine dayanan uygulamalar ve termal bazlı teknolojiler olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur. Kimyasal madde ilavesine dayanan S/S teknolojileri kirleticilerin toprağı eklenen bağlayıcı bir katı matriks içinde enkapsüle olmasını ve kirleticinin mobilitesini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir (Conner, 1990). S/S uygulamaları, kazılan toprağın organik veya inorganik bağlayıcı maddelerle belirli oranlarda karıştırılması (ex situ) veya kirlenmiş arazide açılan kuyulara suda çözünmüş haldeki bağlayıcının basınçlı olarak pompalanması şeklinde olmaktadır (Ünlü 1998). Şekil 1'de 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 kirlili toprağı arıtılabilirken, daha büyük tesisler günde 500-1000 ton toprağı stabilize edebilmektedir (Mulligan ve diğ., 2001).

Termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olan vitrifikasyon, kirlenmiş toprakların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük elektrodların toprağı yerleştirilmesiyle 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 2). Kullanımı pek yaygın

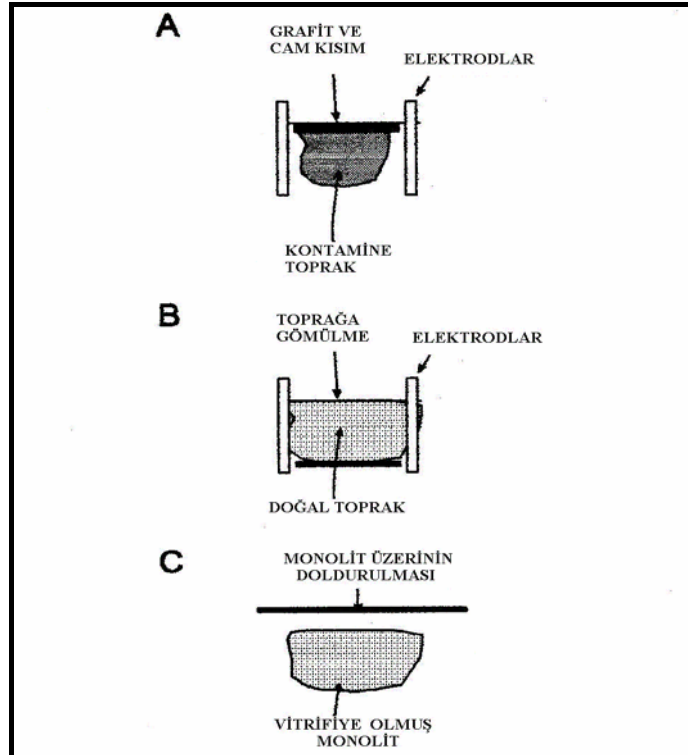
olmayan vitrifikasyon teknolojileri ile ilgili deneyimler bu yöntemin ağırlıkça %10'u aşan oranda organik madde

içeren bölgeler için uygun olmadığı yönündedir. Ayrıca topraktaki metal içeriğinin %25'i (ağırlıkça) geçtiği, inorganik kirletici içeriğinin %20'yi (hacimce) geçtiği bölgelerde de yöntem önerilmemektedir (Anonim, 1998). Yapılan bir laboratuvar çalışmasında kromla yapay olarak kirletilmiş bir toprağı vitrifiye etmek üzere mikrodalga enerjisi kullanılmış ve 60 dakikalık bir mikro dalga uygulamasıyla kirli toprakların %90'ından fazlasının vitrifiye olarak camsı materyale dönüşebildiği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmanın sonuçları çerçevesinde büyük ölçekli bir arazi testinde başarı sağlanırsa bu teknolojinin tehlikeli atıklar ve kirlenmiş topraklar için önemli bir arıtma yöntemi olarak yerini bulacağı bildirilmiştir (Tai ve Jou, 1999).



Şekil 1.

Kirlenmiş topraklara uygulanan stabilizasyon/solidifikasyon (S/S) teknolojileri.



Şekil 2.

Kirlenmiş araziye uygulanan vitrifikasyon prosesi.

2.2. Mekanik Ayırma Teknolojileri

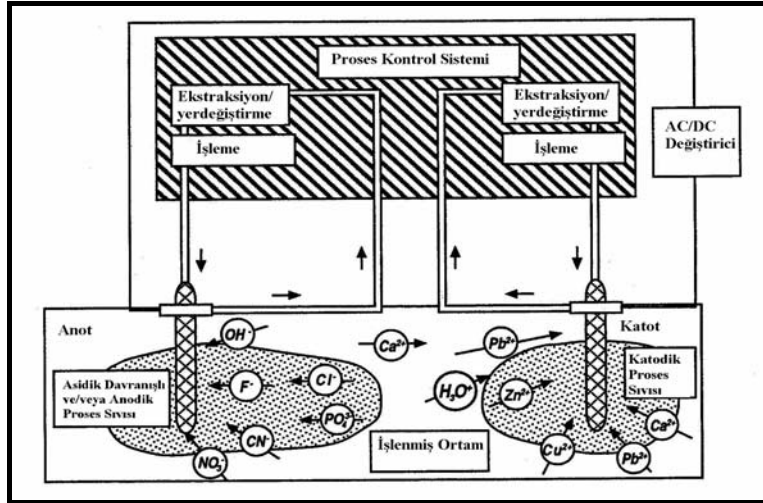
Kirlenmiş toprakların arıtılmasındaki diğer bir yaklaşım, daha büyük ve temiz partiküllerin daha küçük ve kirli olanlarından ayrıldığı büyüklük seçici proseslerin kullanımınıdır. Prosesin uygunluğunun belirlenmesindeki en önemli parametreler partikül büyüklüğünün ve her bir fraksiyondaki kirlilik seviyesinin karakterizasyonudur. Ayırma santrifüj gücüne dayalı hidrosiklonlar, gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcılar, kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerine dayanan flotasyon ayırıcılar ve metallerin manyetik özelliklerine dayanan manyetik ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel ayırma tekniklerinin, belirli bir formdaki metal kirliliğinin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilmesi ve arıtılacak toprağın hacmini azaltmaları nedeniyle diğer yöntemlerle kombine kullanım potansiyelleri yönünden gelecekteki uygulamaların artarak devam edeceği düşünülmektedir (Mulligan ve diğ., 2001).

2.3. Pirometalurjik Teknolojiler

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

2.4. Elektrokinetik Teknolojiler

Metallerle kirlenmiş toprakların elektrokinetik ıslahı, kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrodlar arasında 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 (yükü kimyasal türlerin bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroozmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradienti altında taşınımı), elektroforez (yükü 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.

Toprak ortamındaki ağır metallerin elektrokinetik yöntemle giderimi.

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirletici hareketinin yönü ve derecesi; kirleticinin tipi ve konsantrasyonu, toprağın tipi ve yapısı ve sistemin arayüzey kimyası gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir (Anonim, 1998). Teknolojinin verimini artırmak ve kirleticinin mobilitesini çoğaltmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrodla ulaşan kirleticiler elektroda elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrod yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir (Mulligan ve diğ., 2001).

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (in-situ) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (ex-situ) düşük maliyetli bir proses olma potansiyelidir. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği uygulamaya arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş yörede bulunan büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir (Acar ve Gale, 1995).

2.5. Biyokimyasal Teknolojiler

Günümüzde, metallerin mikrobiyolojik anlamda ekstraksiyonu için kullanılan teknikler oldukça sınırlıdır. Bu teknikler biyolojik sızmayı ve yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarını kapsamaktadır. Bu teknolojiler toprağın yerinde arıtılması şeklinde kullanılabilirdiği gibi reaktörlerde veya yığınlar haline getirilen toprakta da uygulanabilmektedir.

Biyolojik sızma, 15-55°C arasında asidik (pH 4) ve aerobik şartlarda sülfür bileşiklerini indirgeyebilen *Thiobacillus sp.* ile gerçekleştirilir. Sızma, metal sülfidlerin okside olarak sülfürik asit oluşturması ve topraktaki metallerin yerine protonların bağlanmasıyla metallerin desorbe edilmesi şeklinde doğrudan gerçekleşebildiği gibi, 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 sülfid minerallerini okside edebilen asidofilik kemolitotrofik bakterilerin aktivitesi, toprağın su, oksijen ve bitki besin maddesi içeriği 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 kompozisyonu, yapısı ve başlıca fiziksel özelliklerinde çok az bir değişim olmuştur (Groudev ve diğ., 2001). Ayrıca, metal sülfidler içeren anaerobik proses arıtma çamurlarının da bu yöntemle arıtılabildiği 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 biyoremediasyon teknolojilerinin gelecekteki uygulamalarını arttıracaklarını vurgulamıştır.

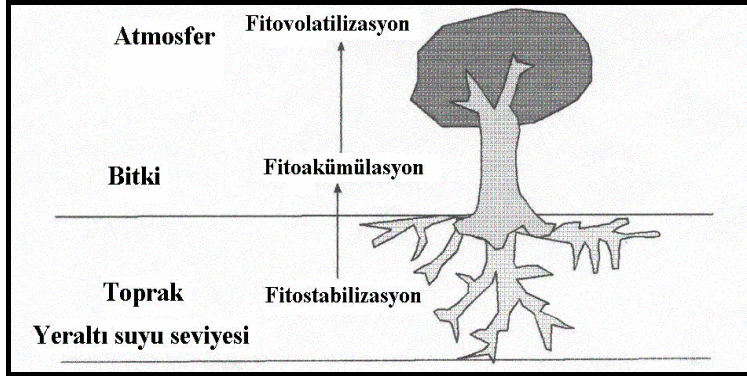
Metallerle kirlenmiş toprakların ıslahı için kullanım potansiyeline sahip diğer bir sızma tekniği de *Aspergillus niger* mantarları tarafından sitrik ve glukonik asitlerin üretilmesini içermektedir. Bu asitler, ortamın pH'ını düşürmekte (pH 3,5) ve şelatlaştırıcı madde gibi davranarak metal giderimini sağlamaktadır. Ancak, prosesin yaygın kullanımının sağlanması için proses maliyetini azaltmak üzere ucuz karbon substratlarına gereksinim vardır. Diğer bir biyolojik arıtım metodu ise, metallerin ölü veya 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).

2.6. Fitoremediasyon Teknolojileri

Thlaspi, *Urtica*, *Chenopodium*, *Polygonum sachalase* ve *Allyssim* gibi bazı bitkilerin kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkoyu bünyelerinde biriktirme yetenekleri vardır ve bu nedenle, söz konusu bitkilerin yetiştirilmesi kirlenmiş toprakların arıtılmasında indirekt bir yöntem olarak kabul edilmektedir

(Mulligan ve diğ., 2001). Örneğin, çoğu bitkiler yaklaşık 100 ppm'lik bir Zn birikiminde toksisite semptomları gösterirken, en yaygın metal hiperakümülatörü olarak bilinen *Thlaspi caeruledcens*'in 26000 ppm'in üzerinde bir birikimi sağlayabildiği literatürden bilinmektedir (Lasat, 2000). Şekil 4'te fitoremediasyon prosesinin mekanizmasını gösteren şematik diagram verilmiştir.

Fitoremediasyon teknolojilerini fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyon olmak üzere üç sınıfta incelemek mümkündür. 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 ise topraktaki metallerin mobilitelerini ve yarayışlılıklarını 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. Toprakta bulunan metalleri stabilize etmesinin yanısıra bu bitkiler aynı zamanda, toprak matriksindeki erozyonu ve sedimentin migrasyonunu da stabilize eder. Fitoremediasyonun diğer bir çeşidi olan rizofiltrasyon ise metalleri sorpsiyon yoluyla uzaklaştıran bitkilerin kullanımını içermektedir. Daha çok, atıksudaki metallerin bitki kökleriyle absorblanmasını, konsantrasyonunu ve presipitasyonunu içeren yöntem, toprak sızıntı suları için de uygulanabilmektedir. Fitoremediasyon teknolojisi, kirlenmiş toprakların temizlenmesinde biyolojik bazı 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 şekline dönüştürmekteyken, fitoremediasyon 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 4.

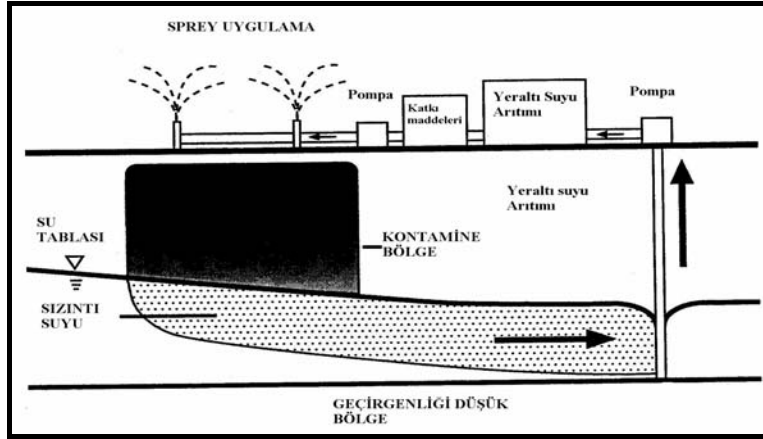
Fitoremediasyon prosesi ile metal gideriminde ana mekanizmalar

Chen ve diğ. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, Vetiver (Kabe samanı) 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'un topraktan uzaklaştırılmasında etkili olabileceği ancak hasat edilen materyalin ne şekilde artırılabileceğiyle ilgili detaylı çalışmaların yapılması gerekliliği vurgulanmıştır.

Fitoremediasyon yönteminin kullanımında iklim şartları ve metallerin yarayışlılık 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 ve bu nedenle performansı ve maliyetiyle ilgili veriler oldukça sınırlıdır. Kirlenmiş toprakların yüzeye yakın 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 metal miktarlarını arttırmak üzere genetik tür çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Mulligan ve diğ., 2001).

2.7. Toprağı su/sıvı ile yerinde (in-situ) temizleme teknolojileri

Kirlenmiş arazinin arıtımı için diğer bir yaklaşım da kirleticinin topraktan fiziksel olarak ayrılması ve uzaklaştırılmasıdır. Fiziksel ayırma, kirleticileri topraktan ayıracak bir sıvı uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde topraktaki kirleticiler su ile veya uygun sulu çözeltilerle ekstrakte edilirler. Kullanılan su veya uygun çözelti kirleticinin çözünmesini sağlayarak mobilitelerini ve migrasyonlarını artırır ve böylece ekstrakte olmalarını kolaylaştırır. Sıvı uygulaması toprağın yüzeyine yapılabileceği gibi kirlenmiş araziye enjekte de edilebilmektedir. Proses sonucu oluşan sızıntı suyu tipik olarak kirli bölgenin altındaki yeraltı suyundan pompalarla alınır ve arıtım uygulanır. Şekil 5'te suyun/sıvının sprej dağıtıcılarla kirli toprağa verildiği ve yeraltı suyunun pompalarla yüzeye çekilip arıtıldığı tipik bir uygulamanın şematik diyagramı görülmektedir. Cr VI gibi suda çözünebilir bazı kirleticilerin uzaklaştırılmasında sadece su uygulaması yeterli olurken kirleticilerin çözünürlüklerini arttırmak üzere genelde katkı maddelerinin kullanımı yaygındır. Bu katkı maddelerinin kullanımıyla toprak pH'nın ayarlanması, metal kirleticilerin şelatlaştırılması veya toksik katyonlarla toksik olmayan katyonların yer değiştirmesi sağlanmış olur.



Şekil 5.

Kirlenmiş arazide uygulanan toprak yıkama yöntemi.

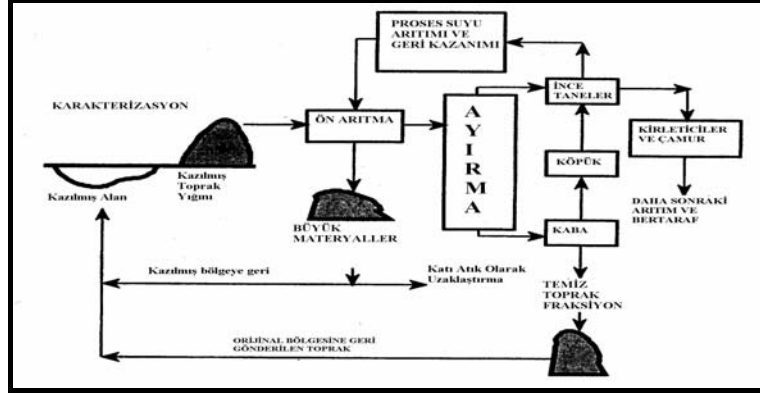
Böyle bir toprak temizleme sisteminin performansı büyük ölçüde kirleticiyle temizleme çözeltisi arasındaki temas miktarına bağlıdır. Prosesdeki diğer anahtar parametreler temizleme çözeltisinin uygunluğu, kirleticilerin toprak adsorbsiyon katsayıları ve toprağın geçirgenliğidir. Prosesin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için, toprak kimyasının, nisbi geçirgenliğin ve hidrojeolojinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Genellikle sıvı çözelti vererek toprağın yerinde temizlenmesi yöntemi homojen ve geçirgenliği 10^{-3} cm/sn'dan daha büyük olan kum ve siltli kum 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 mobilitelerini arttırdığı için bölgenin hidrolojisinin iyi anlaşılması çok önemlidir (Anonim,1998).

2.8. Toprak Yıkama (Kimyasal Sızma) Teknolojileri

Toprak yıkama teknolojisi, 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 orijinal toprak hacminin %5 ila %40'luk kısmında konsantrasyon olurlar ve bu konsantrasyon kısmı diğer arıtım yöntemleriyle işlem görmek veya deponi sahalarına gönderilmek üzere sistemden ayrılır. Diğer bir ifadeyle, proses kirleticileri yok eden bir proses değil, onları konsantrasyon ederek hacmini önemli derecede azaltan ve dolayısıyla daha sonraki işlemlerin maliyetini düşüren bir prosesdir (Anonim, 1997).

Şekil 6'da tipik bir toprak yıkama sisteminin akım şeması verilmiştir. Toprak yıkama prosesi toprağın kazılması ve besleme toprağının hazırlanmasıyla başlamaktadır. Toprak hazırlama safhası kaya, jeolojik birikimler ve diğer büyük materyallerin besleme toprağından ayrılması için uygulanan mekanik

elemeyi içermektedir. Kirleticileri içeren partikülleri ayırmak için ıslak ayırıcılar, mekanik tutucular ve eleme prosesleri kullanılmaktadır. Proseste ayrıca, yıkama için bir ünite ve ayrılan fraksiyonların tutulması için sistemler mevcuttur. Kazma ve hazırlık safhasından sonra besleme toprağı, topraktaki kirleticilerin ayrılması için suyla veya su bazlı bir çözeltiyle karıştırılır. Daha sonra, toprak kullanılan çözeltiden ayrılır ve nispeten yüksek hacimdeki kaba kum ve çakıl fraksiyonu ve tipik olarak kirleticiler yönünden zengin ince silt ve kil fraksiyonu olarak geri kazanılır. Kaba kum ve çakıl fraksiyonu genellikle yüzeysel kirliliğı uzaklaştırmak için bir bazik maddeyle, yüzey aktif maddeyle veya şelatlaştırıcı maddeyle muamele edilir. Son aşamada geriye kalan silt ve kil fraksiyonu ve kirlenmiş yıkama suyu çökeltim ve bekletme prosesleriyle arıtılır ve metaller ile ince toprak çamur olarak sistemden uzaklaştırılır.



Şekil 6.

Kirlenmiş arazinin kazılmasından sonra uygulanan toprak yıkama yöntemi

Kimi zaman, kirletici giderim verimini arttırmak üzere yıkama suyuna asitler, bazlar, şelatlaştırıcı maddeler, alkoller gibi kimyasal maddeler eklenmektedir. Bunlar arasında asidik sularla yıkama ve şelatlaştırıcı maddelerin kullanımına daha çok rastlanmaktadır. Ağır metallerle kuvvetli kompleks oluşturma ve yeraltı suyu sistemlerindeki biyolojik parçalanabilirliğinin nispeten düşük olması sebebiyle, yıkama suyu olarak EDTA (Etilen diammin tetraasetik asit) çözeltilerinin kullanılması literatürde daha çok çalışılmasına neden olmuştur (Peters, 1999). Kedziorek ve Bourg (2000) yaptıkları bir çalışmada, asidik yıkama sonucu toprak matriksinin bir kısmının çözülerek ağırlık kaybına yol açabileceğı düşüncesiyle, toprak yıkama çözeltisi olarak EDTA kullanımını tercih etmişler ve EDTA'nın kirlenmiş bir topraktaki Cd ve Pb mobilitesi ve ekstrakte edilebilirlikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, üzerinde çalışılan topraktaki ağır metallerin ekstrakte edilebilmesi için optimum EDTA konsantrasyonunun 10^{-2} ila 10^{-3} M olduğu belirlenmiş ve tam ölçekli çalışmalarda optimum ekstraksiyonun değerlendirilmesinden önce yapılan laboratuvar çalışmalarının önemi vurgulanmıştır. Yapılan diğer bir çalışmada, kadmiyum, kurşun, krom ve çinko eklenerek yapay olarak kirlenmiş kumlu siltli toprak, laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleri yapılarak değerlendirilmiş ve toprak yıkama yönteminin fizibilitesi yapılmıştır. Toprak örneklerine EDTA'nın disodyum tuzu ve sodyum meta bisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) çözeltisi ve her ikisinin karışımından oluşan bir çözelti kullanılarak şelat ekstraksiyonu uygulanmıştır. Test edilen yıkama çözeltilerinden EDTA disodyum çözeltisinin toprak örneklerinden ağır metallerin uzaklaştırılması açısından sodyum meta bisülfite göre genellikle daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, EDTA disodyum çözeltisinin özellikle kurşunu tercihli olarak ekstrakte ettiği ve çözeltiye eklenen sodyum meta bisülfidin kadmiyum ve çinkonun ekstrakte edilebilirliğini arttırdığı sonuçları bulunmuştur (Abumaizar ve Smith, 1999). Sun ve diğ. (2001), metallerin topraktaki karasızlığının, metal desorpsiyon/çözünürlük kinetiklerinin ve EDTA çözeltisini uygulama şeklinin, EDTA ile metal yıkama davranışlarını kontrol eden ana faktörler olduğunu bildirmişlerdir.

Toprak yıkama çözeltisi olarak kullanım potansiyeline sahip biyolojik olarak parçalanabilir biyo-yüzey aktif maddeler, 420 mg/kg bakır içeren ve %12.6 yağ-gres içeriğine sahip bir toprağı uygulanmış ve yapılan kesikli yıkama denemeleri sonucu %100'e varan bir giderim elde edilebilmiştir. Sonuçlar, değişebilir metal konsantrasyonu çok düşük olsa bile anyonik biyosürafaktanlarla ağır metal gideriminin etkin şekilde gerçekleşebileceğini göstermektedir (Mulligan ve diğ., 1999).

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

İncelenen toprak arıtım ve immobilizasyon teknolojileri içinde kirleticiyi arazide tutma prensibine dayalı fiziksel bariyerlerin kullanımı en ekonomik yaklaşım olarak değerlendirilebilir. Ancak, bu uygulamayla kirleticinin giderilmediği unutulmamalıdır. Kirleticilerin immobilizasyonunu sağlayan solidifikasyon/stabilizasyon prosesi ve vitrifikasyon prosesi maliyeti yüksek prosesler olmasına rağmen doğrudan araziye uygulanabilmeleri maliyeti düşürmektedir. S/S teknolojisinin maliyeti jeolojik birikimlerin varlığı, aşırı nem, kirletici derinliği ve toprağın homojenliğiyle bağlantılıdır. Özellikle, kirlenmenin çok derin olmadığı geniş araziler için uygun bir teknoloji olarak kabul edilebilirler. Ancak, solidifiye ve stabilize edilen toprak matrisinin uzun dönemdeki stabiliteleri teknoloji açısından en önemli bilinmeyi oluşturmaktadır. Vitrifikasyon ise, oldukça pahalı bir teknoloji olmasına karşın diğer teknolojilerin çok fazla etkili olamadığı karışık karakterli atıklar için iyi sonuçlar vermektedir.

Henüz araştırma ve geliştirme safhasındaki elektrokinetik ayırma ve arazide uygulanan toprak yıkama teknolojileri gelecek için ümit verici teknolojiler olarak anılabilir. Elektrokinetik ayırma, özellikle orta derinlikteki killi topraklar için etkili olurken elektrod konfigürasyonu ve gözenek sınırlarıyla ilgili detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir. Toprağın arazide yıkanması yöntemi ise, özellikle homojen, geçirgen, kumlu ve siltli topraklar için uygundur. Ancak, kirleticilerin istenmeyen bölgelere olan hareketini engellemek için arazi hidrolojisinin iyi anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Bölgede veya bölge dışında uygulanan toprak yıkama teknolojilerinde toksik olmayan katkı maddelerinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalarla bu teknolojilerin gelecekteki kullanımlarının artacağı düşünülmektedir. Biyo-yüzey aktif maddelerle yapılan toprak yıkama çalışmaları bu açıdan çok anlamlı ve ümit vericidir. Fitoremediasyon ve biyolojik prosesler arıtım için uzun zaman gerektirmesine rağmen, kirlenmenin düşük seviyede olduğu bölgeler için yararlı kabul edilmektedirler. Ancak bu teknolojiler için çözüm bekleyen, metallerin bitkilerdeki birikiminin artırılması, hasat edilen bitkilerden metallerin ekstrakte edilmesi için yeni yöntemlerin geliştirilmesi ve toprak bileşenleriyle biyolojik yararı arasındaki korelasyonların belirlenmesi gibi pek çok sorun olduğu unutulmamalıdır.

Günümüzde, evrensel bir problem haline alan toprak kirliliği için en iyi çözüm kuşkusuz toprak kirliliğini önleme çalışmalarıdır. Ancak, gelişmekte olan ülkemizde henüz yeterince önlem alınmadığı ve kirlenmiş topraklarla ilgili çalışmaların yeterli seviyede olmadığı görülmektedir. Öncelikle, kirlilik potansiyeline sahip yörelerin incelenmesi ve arıtım gerektirecek bölgelerin tespit edilmesi gerekmektedir. Daha sonra bölge özellikleri, kirletici özellikleri, hidrojeolojik özellikler ve ekonomik uygunluk gibi çok sayıda faktör göz önünde bulundurularak gerekli fizibilite çalışmaları ve laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılmalı ve uygun arıtım yöntemi bu doğrultuda seçilmelidir.

4. KAYNAKLAR

1. Abumaizar, R.J. and Smith, E.H. (1999) Heavy metal contaminants removal by soil washing, *Journal of Hazardous Materials*, B70, 71-86.
2. Acar, Y.B. and Gale, R.J. (1995) Electrokinetic remediation: basics and technology status, *Journal of Hazardous Materials*, 40, 117-137.
3. Anonim (1997) *Best Management Practices (BMP's) for Soil Treatment Technologies: Suggested Operational Guidelines to Prevent Cross-media Transfer of Contaminants During Clean-up Activities*, United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (5305W).
4. Anonim (1998) *Recent Development for in situ Treatment of Metal Contaminated Soils*. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G).
5. Başkaya, H.S. ve Teksoy, A. (1997) Topraklarda ağır metaller ve ağır metal kirliliği, *I. Uludağ Çevre Mühendisliği Sempozyumu*, Bursa, 763-771.
6. Blais, J.F., Tyagi, R.D. and Auclair, J.C. (1992) Bioleaching of metals from sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria, *Journal of Environmental Engineering*, 118(5), 690-707.
7. Bosecker, K. (2001) Microbial leaching in environmental clean-up programmes, *Hydrometallurgy*, 59, 245-248.

8. 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.
9. Conner, J.R. (1990) *Chemical Fixation and Solidification of Hazardous Wastes*, Van Nostrand Reinhold, New York.
10. Groudev, S.N. Spasova, I.I. and Georgiev, P.S. (2001) In situ bioremediation of soils contaminated with radioactive elements and toxic heavy metals, *International Journal of Mineral Processing*, 62, 301-308.
11. Kedziorek, M.A.M. and Bourg, A.C.M. (2000) Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 381-392.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Peters, R.W. (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, 66, 151-210.
17. Raskin, I. Kumar, N., Dushenkov, S and Salt, D. (1994) Bioconcentration of metals by plants, *Current Opinion in Biotechnology*, 5, 285-290.
18. Rubin, H. and Rabideau, A.J. (2000) Approximate evaluation of contaminant transport through vertical barriers, *Journal of Contaminant Hydrology*, 40, 311-333.
19. Sun, B., Zhao, F.J., Lombi, E. and McGrath, S.P. (2001) Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA, *Environmental Pollution*, 113, 111-120.
20. 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.
21. Ünlü, K. (1998) Toprak Kirliliği: Özellikleri, kontrolü ve temizlenmesi, *Çevre ve Mühendis*, 16, 20-29.