

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR METAL KATKILI PETROL HİDROKARBONLARI KİRLİLİĞİ OLAN
TOPRAKLARIN NANO/BİO YÖNTEMİYLE ARITIMI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

BEKİR FATİH KAHRAMAN

ARALIK 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR METAL KATKILI PETROL HİDROKARBONLARI KİRLİLİĞİ OLAN
TOPRAKLARIN NANO/BİO YÖNTEMİYLE ARITIMI

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Bekir Fatih KAHRAMAN

DANIŞMAN: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

ZONGULDAK

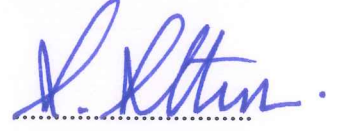
Aralık 2019

KABUL:

Bekir Fatih KAHRAMAN tarafından hazırlanan “Ağır Metal Katkılı Petrol Hidrokarbonları Kirliliği Olan Toprakların Nano/bio Yöntemiyle Arıtımı” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 20/12/2019

Danışman: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. Görkem AKINCI

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



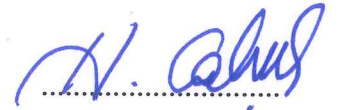
Üye : Prof. Dr. Osman Nuri AĞDAĞ

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



Üye : Doç. Dr. Hasan ÇABUK

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Nizamettin ÖZDOĞAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

....../....../2019



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Bekir Fatih KAHRAMAN

ÖZET

Doktora Tezi

AĞIR METAL KATKILI PETROL HİDROKARBONLARI KİRLİLİĞİ OLAN TOPRAKLARIN NANO/BİO YÖNTEMİYLE ARITIMI

Bekir Fatih KAHRAMAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

Aralık 2019, 169 sayfa

İnorganik ve organik kirleticilerle kirlenmiş toprak ve yeraltısuları, günümüzün çözümü zor çevre problemlerinden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu iki kirletici grubunun birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri sorunun çözümünü zorlaştırmaktadır. Ağır metal ve petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş sahalar bu sorunun yaygın örneklerinden biridir. Kirleticilerin sahip olduğu farklı fiziksel ve kimyasal özellikler, bu tür sahaların arıtımında farklı ve yenilikçi yöntemler üzerinde çalışılmasını zorunlu kılmaktadır. Bu tür ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği olan sahaların arıtımında, geleneksel yöntemlere göre daha verimli, düşük maliyetli ve çevre dostu yeni yöntemlerin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Nano/bio yöntemi, sıfır değerlikli demir nano taneciklerinin (SDDN) biyolojik arıtım yaklaşımlarıyla beraber uygulandığı bir toprak arıtım yöntemidir. Son yıllarda SDDN ve biyolojik arıtımın beraber uygulanmasıyla özellikle halojenli organik kirleticilerin giderimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Ancak ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği olan sahaların nano/bio yöntemi ile arıtımı ile ilgili az sayıda çalışma bulunmaktadır.

ÖZET (devam ediyor)

Bu çalışmanın amacı ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği olan toprakların nano/bio yöntemi kullanılarak arıtılabilirliğinin araştırılmasıdır. Nano/bio yöntemiyle SDDN tarafından ağır metalin etkili bir şekilde hareketsizleştirilmesi ve biyolojik arıtım süreçleriyle petrol hidrokarbonlarının parçalanması istenmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalar iki ana aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada SDDN uygulamasıyla Pb, Ni, Cr ve Cd metalleri için en yüksek hareketsizleştirme performansları 2^4 tam faktöriyel tasarımıyla belirlenmiştir. Dört parametre (SDDN derişimi, sıcaklık, SDDN süspansiyonu pH değeri ve kirletici derişimi) tasarım faktörleri olarak kullanılmıştır. Toprak ağır metal fraksiyonları SDDN uygulamasından önce ve sonra analiz edilmiştir ve değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki yüzdesel azalma cevap değişkeni olarak kullanılmıştır. Sonuçlar her metal için SDDN'nin hareketsizleştirme performansının belirlenmesinde kullanılmıştır. Ağır metallerin hareketsizleşme verilerinin karşılaştırılması sonucunda deneylerin ikinci aşamasında kullanılmak üzere Pb seçilmiştir. Deneylerin ikinci aşamasında, Pb ve dizel ile kirletme işlemlerine tabi tutulmuş topraklara nano/bio yöntemi uygulanmıştır. Nano/bio yöntemi dört farklı biyolojik arıtım yaklaşımıyla (doğal azalma ile arıtım, iyileştirici müdahalelerle arıtım, özel mikroorganizma türleriyle arıtım ve iyileştirici müdahaleler+özel mikroorganizmalarla arıtım) uygulanmıştır. İyileştirici müdahalelerle arıtımda toprağa N ve P ilavesi yapılmıştır. Özel mikroorganizmalarla arıtımda toprağa aktif çamur ilavesi yapılmıştır. Arıtım performansı deney süresi boyunca (90 gün) toplam n-alkan (C10-C25) derişimleri üzerinden takip edilmiştir.

SDDN uygulamasıyla, değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonların toplamı için elde edilen en yüksek azalma oranları Pb, Ni, Cr ve Cd için sırasıyla % 52,4, 43,8, 43,4 ve 28,1'dir. Pb, Ni ve Cr için istatistiksel olarak anlamlı modeller elde edilmiştir (R^2 değerleri sırasıyla 0,87, 0,87 ve 0,58). Bu çalışmadaki deneysel koşullar altında; SDDN derişimi, SDDN süspansiyon pH değeri, SDDN derişimi – süspansiyon pH değeri ve süspansiyon pH değeri – kirletici derişimi faktörlerinin Pb'nin hareketsizleştirilmesi sürecinde etkili olduğu belirlenmiştir. Ni ve Cr için ise; SDDN derişimi, sıcaklık ve kirletici derişimi faktörlerinin anlamlı düzeyde etkileri tespit edilmiştir. Pb ve dizel içeren toprağa uygulanan nano/bio yöntemi dört farklı biyolojik arıtım yaklaşımıyla uygulanmıştır. Doğal azalma ile arıtım, iyileştirici müdahalelerle arıtım, özel mikroorganizma türleriyle arıtım ve iyileştirici müdahaleler+özel mikroorganizmalarla arıtım ile uygulanan nano/bio yönteminde 90 günde sırasıyla % 38,1, 69,3, 74,2 ve 91,1 toplam n-alkan giderimleri

ÖZET (devam ediyor)

elde edilmiştir. Elde edilen bulgular, SDDN uygulamasının Pb ve dizel içeren toprak ortamını aktif çamur mikroorganizma popülasyonu için daha elverişli duruma getirdiğini göstermektedir. SDDN uygulaması, özellikle iyileştirici müdahaleler+özel mikroorganizmalarla arıtım ile uygulanan nano/bio yönteminde kurşunun toksik etkisini hafifleterek n-alkanların etkili bir şekilde giderimini sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler: Nano/bio yöntemi, Sıfır değerlikli demir nanotanecekleri, Biyolojik toprak arıtımı, Ağır metal, Petrol hidrokarbonları

Bilim Kodu: 615.02.00



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

REMEDIATION OF SOILS CO-CONTAMINATED WITH HEAVY METALS AND PETROLEUM HYDROCARBONS USING NANO/BIO PROCESS

Bekir Fatih KAHRAMAN

Zonguldak Bülent Ecevit University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Ahmet ALTIN

December 2019, 169 pages

Co-contamination of soil and groundwater with inorganic and organic pollutants is one of the challenges facing environmental scientists nowadays. The different physical and chemical properties of these two contaminant groups makes it harder to overcome this problem. The co-contamination of soils with heavy metals and petroleum hydrocarbons is such a problem that requires a different and innovative approach to remediate these kinds of sites. More efficient, cost effective and eco-friendly new processes should be developed to cleanup sites co-contaminated with heavy metals and petroleum hydrocarbons as compared to traditional remediation technologies. Nano/bio process is utilization of nano zero valent iron (nZVI) particles together with bioremediation for remediation of contaminated sites. Recently, nano zero valent iron particles integrated with bioremediation have been used for remediation of halogenated organics. However there are limited number of studies dealing with the use of nano/bio process for the remediation of sites co-contaminated with heavy metals and petroleum hydrocarbons.

ABSTRACT (continued)

The aim of this study was to investigate the applicability of the nano/bio process for the treatment of soils co-contaminated with heavy metals and petroleum hydrocarbons. Using nano/bio process, it was aimed to facilitate effective immobilization of heavy metals by nZVI and biodegradation of petroleum hydrocarbons by bioremediation. Laboratory scale experiments were conducted in two stages. In the first stage, maximum nZVI immobilization performances were determined for Pb, Ni, Cr and Cd heavy metals using 2^4 two level full factorial design. Four parameters (nZVI concentration, temperature, nZVI suspension pH and contaminant concentration) were regarded as factors in the factorial design. Soil heavy metal fractions were analyzed before and after nZVI application and percent decrease in the exchangeable and carbonate bound fractions was used as response variable. The results were used to determine the immobilization performance of nZVI for each heavy metal. The immobilization data of heavy metals was compared and Pb was chosen according to immobilization efficiency for the second stage of the experiments. In the second stage of the experiments, nano/bio process was used on soil which was spiked with Pb and diesel fuel. Four different bioremediation approaches (bioattenuation, biostimulation, bioaugmentation and biostimulation+bioaugmentation) was used as a part of the nano/bio process. Biostimulation was applied by adding N and P and bioaugmentation was applied by adding activated sludge to the soils. Total n-alkane (C10-C25) concentrations were analyzed during the experimental period (90 days) for determination of the process performance.

Exchangeable and carbonate-bound fractions of Pb, Ni, Cr and Cd were reduced by 52.4, 43.8, 43.4 and 28.1 %, respectively, by nZVI application. Statistically significant models were obtained for Pb, Ni and Cr (R^2 values are 0.87, 0.87 and 0.58, respectively). Under the experimental conditions in this study; the effects of nZVI concentration, nZVI suspension pH, nZVI concentration-suspension pH interaction and suspension pH-contaminant concentration interaction were significant for Pb immobilization. The effects of nZVI concentration, temperature and contaminant concentration were significant for Ni and Cr. Nano/bio processes with four different bioremediation approaches were applied to Pb and diesel fuel spiked soils. Nano/bio process with bioattenuation, biostimulation, bioaugmentation and biostimulation+bioaugmentation resulted in 38.1, 69.3, 74.2 and 91.1 % total n-alkane removal in 90 days, respectively. The results showed that, nZVI application enhanced the condition of the Pb and diesel contaminated soil for the activity of microbial population of

ABSTRACT (continued)

the activated sludge. The nZVI application mitigated the toxic effects of Pb which led to effective biodegradation of n-alkanes especially for nano/bio process with the biostimulation+bioaugmentation treatment.

Keywords: Nano/bio process, Nano-zero valent iron, Bioremediation, Heavy metal, Petroleum Hydrocarbons.

Science Code: 615.02.00





TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda büyük emeği olan, doktora eğitimim süresince büyük ilgi ve anlayışını gördüğüm, tez çalışmasının başlamasından bitimine kadar her konuda bana yardımcı olan, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTIN’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yardımlarını esirgemeyen, tecrübeleriyle bana yol gösteren tez izleme komite üyeleri Sayın Doç. Dr. Hasan ÇABUK ve Dr. Öğr. Üyesi Nizamettin ÖZDOĞAN’a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma hayatım ve lisansüstü öğrenimim boyunca bana birçok konuda yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen, asistanlık yükünü beraber omuzladığımız değerli mesai arkadaşlarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman maddi ve manevi benim yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, hayatımın sonuna kadar minnettar kalacağım, başta annem ve babam olmak üzere tüm aileme en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu zorlu sürecin her aşamasını benimle paylaşan ve beni destekleyen, gösterdikleri sabır ve anlayışla çalışmalarımın ilerlememi sağlayan sevgili eşim ve çocuklarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından “Ağır Metal Katkılı Petrol Hidrokarbonları Kirliliği Olan Toprakların Nano/Bio Yöntemiyle Arıtımı” adlı ve 2016-77047330-02 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	iii
ÖZET	iii
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxiii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxvii
 BÖLÜM 1 GİRİŞ	 1
1.1 SORUNUN TANIMI.....	1
1.1 TEZİN AMACI VE KAPSAMI.....	2
 BÖLÜM 2 AĞIR METAL VE ORGANİK KİRLETİCİLERİN BİR ARADA OLDUĞU TOPRAK KİRLİLİĞİ	 5
2.1 AĞIR METALLERİN TOPRAK İÇERİSİNDEKİ DAVRANIŞLARI	6
2.1.1 Adsorpsiyon	8
2.1.2 Çökelme	9
2.1.3 Kompleksleşme	10
2.1.4 Yükseltgenme/İndirgenme	10
2.2 PETROL HİDROKARBONLARININ TOPRAK İÇERİSİNDEKİ DAVRANIŞLARI..	11
2.2.1 Sorpsiyon.....	14
2.2.2 Çözünme.....	15
2.2.3 Buharlaştırma.....	15
2.2.4 Biyolojik Parçalanma	16

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

2.3 AĞIR METAL KATKILI PETROL HİDROKARBONLARI KİRLİLİĞİ VE KONUSUYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR	17
BÖLÜM 3 SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOTANECİKLERİ (SDDN)	21
3.1 NANOMATERYALLER	21
3.2 SDDN’NİN YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	22
3.3 SDDN’YE UYGULANAN MODİFİKASYONLAR	25
3.4 AĞIR METAL KAYNAKLI TOPRAK KİRLİLİĞİNDE SDDN’NİN KULLANIMI	27
3.5 ORGANİK KİRLİLETİCİ KAYNAKLI TOPRAK KİRLİLİĞİNDE SDDN’NİN KULLANIMI.....	31
3.6 SDDN ÖZELLİKLERİNİ VE VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER.....	32
3.6.1 SDDN Derişimi	32
3.6.2 pH	32
3.6.3 Organik Madde.....	32
3.6.4 Yükseltgenme/İndirgenme Potansiyeli (ORP)	33
3.6.5 Sıcaklık.....	33
3.6.6 İyon Şiddeti	34
3.7 SDDN’NİN MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ	34
BÖLÜM 4 TOPRAK VE YERALTISUYU ARITIMINDA NANO/BİO YÖNTEMİ.....	37
BÖLÜM 5 MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
5.1 DENEYLERDE KULLANILAN TOPRAK VE SDDN.....	39
5.1.1 Toprak Numunesinin Alınması	39
5.1.2 Sıfır Değerlikli Demir Nanotaneçikleri (SDDN)	40
5.2 TOPRAK, SDDN VE AKTİF ÇAMURUN KARAKTERİZASYONU AMACIYLA YAPILAN ANALİZLER	41
5.2.1 pH ve İletkenlik	41
5.2.2 Nem İçeriğı.....	41

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.2.3 Su Tutma Kapasitesi.....	42
5.2.4 Organik Madde.....	42
5.2.5 Toplam Katı Madde (TKM), Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)	42
5.2.6 Çamur Hacim İndeksi (ÇHİ)	43
5.2.7 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	43
5.2.8 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN).....	44
5.2.9 Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH).....	45
5.2.10 Heterotrofik Koloni Sayımı.....	45
5.2.11 Elek Analizi.....	46
5.2.12 Hidrometre	46
5.2.13 Likit Limit	46
5.2.14 Plastik Limit	47
5.2.15 X-ışını Difraksiyonu (XRD).....	48
5.2.16 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	48
5.2.17 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR).....	48
5.2.18 Brunauer Emmet Teller Yüzey Alanı (BET)	48
5.2.19 Eşzamanlı Enstrümental CHN(OS) Analizi	48
5.2.20 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)	49
5.2.21 Toplam Organik Karbon – Toplam Azot (TOC-TN).....	49
5.3 SDDN UYGULAMASI İLE KURŞUN, NİKEL, KROM VE KADMİYUMUN HAREKETSİZLEŞTİRİLMESİ DENEYLERİ	50
5.3.1 Faktöriyel Deney Tasarımı Yöntemiyle Deney Programlarının Oluşturulması.....	50
5.3.2 Toprak Numunelerini Pb, Ni, Cr ve Cd ile Kirletme İşlemleri	54
5.3.3 SDDN Aktifleştirme İşlemi ve SDDN Uygulaması.....	54
5.3.4 Topraktan Toplam Ağır Metal Ekstraksiyonu Prosedürünün Belirlenmesi.....	55
5.3.5 Ardışık Ekstraksiyon ile Toprak Ağır Metal Fraksiyonları Analizi.....	58
5.3.6 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile Ağır Metal Ölçümü	59
5.4 NANO/BİO YÖNTEMİYLE Pb VE DİZEL İLE KİRLETİLMİŞ TOPRAĞIN ARITILMASI DENEYLERİ.....	60
5.4.1 Toprak Numunelerini Pb ve dizel ile Kirletme İşlemleri	60
5.4.2 Deney Setlerinin Planlanması ve İnkübasyon Süreci.....	61

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5.4.3 Toprakta n-Alkanların Ekstraksiyonu	66
5.4.4 Temizleme İşlemi	67
5.4.5 Gaz Kromatografisi Analizleri	68
BÖLÜM 6 BULGULAR VE TARTIŞMA	71
6.1 TOPRAK VE SDDN ÖZELLİKLERİ	71
6.1.1 Toprak Özellikleri	71
6.1.2 SDDN Özellikleri	76
6.2 SDDN UYGULAMASI İLE KURŞUN, NİKEL, KROM VE KADMİYUMUN HAREKETSİZLEŞTİRİLMESİ DENEYLERİ	81
6.2.1 Pb Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli	81
6.2.2 Pb Deneyleri Model Grafikleri	90
6.2.3 Pb Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü	94
6.2.4 Ni Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli	95
6.2.5 Ni Deneyleri Model Grafikleri	103
6.2.6 Ni Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü	105
6.2.7 Cr Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli	107
6.2.8 Cr Deneyleri Model Grafikleri	117
6.2.9 Cr Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü	119
6.2.10 Cd Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	120
6.2.11 Nano/bio Yöntemi Deneylerinde Kullanılacak Olan Ağır Metalin Seçimi	127
6.3 NANO/BİO YÖNTEMİYLE Pb VE DİZEL İLE KİRLİTİLMİŞ TOPRAĞIN ARITILMASI	128
6.3.1 Toprak Pb Fraksiyonlarının Nano/bio Uygulamasıyla Değişimi	128
6.3.2 Toplam n-Alkan Derişimlerinin Nano/bio Yöntemi Kapsamında Gerçekleştirilen SDDN Uygulamasıyla Değişimi	132
6.3.3 Biyolojik Arıtım Safhası: Doğal Azalma ile Arıtım Süreci	133
6.3.4 Biyolojik Arıtım Safhası: İyileştirici Müdahalelerle Arıtım Süreci	136
6.3.5 Biyolojik Arıtım Safhası: Özel Mikroorganizma Türleriyle Arıtım Süreci	138
6.3.6 Biyolojik Arıtım Safhası: İyileştirici Müdahalelerle Arıtım + Özel Mikroorganizma Türleriyle Arıtım Süreci	140

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

Sayfa

6.3.7 Nano/bio Yönteminin Genel Arıtım Performansının Değerlendirilmesi	142
BÖLÜM 7 SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	145
KAYNAKLAR.....	151
EK AÇIKLAMALAR	165
ÖZGEÇMİŞ	169



ŞEKİLLER DİZİNİ

No	Sayfa
Şekil 2.1 Avrupa’da toprak ve yeraltısuyu kirleticilerinin dağılımı (PAH: Poliaromatik hidrokarbonlar; BTEX: Benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen; KHK: Klorlu hidrokarbonlar)	5
Şekil 2.2 Metallerin toprak içerisindeki hareketliliğinin pH değerine bağlı değişimi	7
Şekil 2.3 Petrol hidrokarbonları kirliliği ve yeraltında dağılımının basitleştirilmiş gösterimi	12
Şekil 2.4 Hafif susuz faz sıvı (LNAPL) kirleticilerinin vadoz ve doymuş bölgelerdeki durumları.....	13
Şekil 2.5 Toprak içerisindeki hareketli durumdaki kirleticinin gösterimi (a) Toprak içerisindeki kalıntı durumdaki kirleticinin gösterimi (b).....	13
Şekil 3.1 Sıfır değerlikli demir nanotaneçığının (SDDN) çekirdek-kabuk formundaki yapısı ve kirleticiler giderim mekanizmaları.....	23
Şekil 3.2 SDDN modifikasyon türlerinin şematik gösterimi (A) İki metalli yapı (B) Stabilizatör malzemeyle kaplama C) emülsiyonlaştırılmış SDDN (D) SDDN’nin destek malzemesi yapısı içerisinde gömülmesi (E) SDDN’nin destek malzemesi yüzeyinde birikmesi.....	26
Şekil 5.1 Numune alım noktası bulduru haritası.	40
Şekil 5.2 Her seferinde tek faktörün ele alındığı yöntem ile faktöriyel tasarımın karşılaştırılması.....	50
Şekil 5.3 SDDN uygulaması ve toprak numunelerinin işlemin ardından görünüşleri.....	55
Şekil 5.4 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) analizleri kalibrasyon grafikleri. .	59
Şekil 5.5 Hazırlanan reaktör setlerinden görünüşler.....	66
Şekil 5.6 Temizleme işlemlerinde kullanılan kolon düzenekleri.	67
Şekil 5.7 Toplam n-Alkanlar için elüsyon profili.	68
Şekil 5.8 Standart kalibrasyon çözeltisinin (100 mg.L ⁻¹) GC kromatogramı.....	69
Şekil 6.1 Toprak numunesinin granülometre eğrisi.	71
Şekil 6.2 Numunenin USDA üçgenine göre toprak sınıfı.	72
Şekil 6.3 Toprak numunesinin XRD görüntüsü ve olası mineral içeriği.	73
Şekil 6.4 Numune içerisindeki temel mineral türlerine ait SEM görüntüleri ve EDS sonuçları a) Kalsit mineralleri b) Kil mineralleri.....	74
Şekil 6.5 Toprak numunesinin FTIR spektrumu ve olası bağ yapıları.....	74
Şekil 6.6 Üretici firma tarafından elde edilen SEM görüntüleri, partikül boyut dağılımı ve oksit tabaka kalınlığı dağılımı	77
Şekil 6.7 SDDN’ye ait çalışmada elde edilen SEM görüntüleri ve EDS pikleri.....	78
Şekil 6.8 Üretici firma tarafından elde edilen XRD difraktogramı	79
Şekil 6.9 Çalışmada elde edilen SDDN’ye ait XRD difraktogramı	80

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 6.10 Çalışmada kullanılan SDDN ürününe ait FTIR analizi grafiği.	80
Şekil 6.11 Standart deney sıralamasına göre 8, 16 ve 20 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Pb fraksiyonları dağılımları.....	81
Şekil 6.12 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.....	87
Şekil 6.13 Pb deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Süspansiyon pH değeri.	90
Şekil 6.14 Pb deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ikili etkileşimlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi – pH b) pH – Pb derişimi.	93
Şekil 6.15 Pb deneyleri sonucunda elde edilen modelin küp grafiği.	93
Şekil 6.16 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.	94
Şekil 6.17 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.....	95
Şekil 6.18 Standart deney sıralamasına göre 3, 16 ve 22 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Ni fraksiyonları dağılımları.	95
Şekil 6.19 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.....	100
Şekil 6.20 Ni deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Sıcaklık c) Ni derişimi.....	104
Şekil 6.21 Ni deneyleri sonucunda elde edilen modelin küp grafiği.	105
Şekil 6.22 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.	106
Şekil 6.23 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.....	107
Şekil 6.24 Standart deney sıralamasına göre 7, 12 ve 19 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Cr fraksiyonları dağılımları.	108
Şekil 6.25 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.....	114
Şekil 6.26 Cr deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Sıcaklık c) Cr derişimi.....	117
Şekil 6.27 Cr deneyleri sonucunda elde edilen modelin kübik grafiği.	118
Şekil 6.28 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.	119
Şekil 6.29 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.....	120
Şekil 6.30 Standart deney sıralamasına göre 4, 10 ve 20 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Cd fraksiyonları dağılımları.	120
Şekil 6.31 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde SDDN uygulaması sonrasında Pb fraksiyonlarında meydana gelen değişimler.	129

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

Şekil 6.32 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde deney süresi boyunca Pb fraksiyonlarında meydana gelen değişimler: a) SDDN uygulaması sonrası b) biyolojik arıtım safhası başlangıcı (nütrient ve/veya aktif çamur ilavesinden sonra) c) 30. gün d) 60. gün e) 90. gün.....	131
Şekil 6.33 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde SDDN uygulaması sonrasında toplam n-alkan (C10-C25) derişimlerinde meydana gelen değişimler.....	132
Şekil 6.34 Doğal azalma ile arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.	134
Şekil 6.35 İyileştirici müdahalelerle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.	137
Şekil 6.36 Özel mikroorganizma türleriyle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.	138
Şekil 6.37 İyileştirici müdahalelerle arıtım + özel mikroorganizma türleriyle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.	141
Şekil 6.38 Nano/bio yöntemiyle deney süresi sonunda elde edilen toplam n-alkan (C10-C25) giderim verimleri.....	143



ÇİZELGELER DİZİNİ

No	Sayfa
Çizelge 2.1 Toprak ve yeraltısuyunda kirlletici taşınımı ve akıbetini belirleyen önemli süreçler hakkında özet bilgiler	14
Çizelge 2.2 Ağır metal ve petrol hidrokarbonları (burada TPH ve PAH) ile kirlenmiş toprakların arıtımı ile ilgili literatür çalışmaları.....	18
Çizelge 3.1 SDDN üretiminde kullanılan veya üzerinde çalışılan üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	25
Çizelge 3.2 Toprakta ağır metallerin SDDN uygulaması ile hareketsizleştirilmesi konulu bazı laboratuvar ölçekli çalışmalar ile ilgili bilgiler	30
Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan SDDN'nin genel özellikleri	41
Çizelge 5.2 Tahmin edilen azot derişimine göre seçilecek numune hacimleri.	44
Çizelge 5.3 ICP-MS analizi öncesinde toprağa uygulanan mikrodalga fırında parçalama işlemi programı.	49
Çizelge 5.4 Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri.....	51
Çizelge 5.5 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı.	52
Çizelge 5.6 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programının kodlanmış değerlerle gösterimi.	53
Çizelge 5.7 Prosedür 1 deney koşulları.	56
Çizelge 5.8 Prosedür 2 deney koşulları	56
Çizelge 5.9 Prosedür 3 deney koşulları	56
Çizelge 5.10 Referans toprak analizlerinden elde edilen geri kazanım oranları (Ortalama sonuçlar “ortalama±standart sapma” şeklinde verilmiştir.)	57
Çizelge 5.11 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) çalışma koşulları ve ölçüm sınırları.	60
Çizelge 5.12 Çalışmada kullanılan dizel yakıtının genel özellikleri.	61
Çizelge 5.13 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve doğal azalma ile arıtım (bio-attenuation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:Dizel, sd: SDDN).....	62
Çizelge 5.14 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:Dizel, sd: SDDN, n:nütrient).....	63
Çizelge 5.15 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:dizel, sd: SDDN, a:aktif çamur).	64
Çizelge 5.16 Deneylerde kullanılan ve evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesinden alınan aktif çamurun genel özellikleri (*Tayin sınırının altında).	64

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

No

Sayfa

Çizelge 5.17 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) + özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:dizel, sd: SDDN, n:nütrient, a:aktif çamur).....	65
Çizelge 5.18 GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.	68
Çizelge 5.19 GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.	70
Çizelge 6.1 Toprak numunesi içerisindeki element içeriği ve ilgili elementlerin dünya ortalamaları (mg kg ⁻¹).	75
Çizelge 6.2 Çalışmada kullanılan toprakta bulunan Cd, Cr, Ni ve Pb içeriklerinin karşılaştırılması.	75
Çizelge 6.3 Toprak numunesinin fiziko-kimyasal parametreleri.	76
Çizelge 6.4 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.	85
Çizelge 6.5 Pb deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu.....	86
Çizelge 6.6 Pb deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.	88
Çizelge 6.7 Pb deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.....	88
Çizelge 6.8 Ni numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.	99
Çizelge 6.9 Ni deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu.....	100
Çizelge 6.10 Ni deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	101
Çizelge 6.11 Ni deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.....	102
Çizelge 6.12 Cr numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.	113
Çizelge 6.13 Cr deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu.....	114
Çizelge 6.14 Cr deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	115
Çizelge 6.15 Cr deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.....	116
Çizelge 6.16 Cd numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.	124
Çizelge 6.17 SDDN uygulamasıyla ağır metallerin hareketsizleştirilmesi deneylerinde elde edilen sonuçlarla ilgili özet bilgiler.	127
Çizelge A.1 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Pb fraksiyonları analiz sonuçları.	165
Çizelge A.2 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Ni fraksiyonları analiz sonuçları.	166
Çizelge A.3 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Cr fraksiyonları analiz sonuçları.	167
Çizelge A.4 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Cd fraksiyonları analiz sonuçları.....	168

EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

No

Sayfa

EK A: Faktöriyel tasarım tabloları ve toprak ağır metal fraksiyonları analiz sonuçları.... 165





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

As	: Arsenik
Hg	: Cıva
Se	: Selenyum
Eh	: Redoks potansiyeli
Mo	: Molibden
Fe	: Demir
Pb	: Kurşun
Al	: Aluminyum
Cu	: Bakır
Cr	: Krom
Co	: Kobalt
Mn	: Mangan
Ni	: Nikel
Zn	: Çinko
Cd	: Kadmiyum
Si	: Silisyum
SO_4^{2-}	: Sülfat
CO_3^{2-}	: Karbonat
OH^-	: Hidroksil
HPO_4^{2-}	: Hidrojen fosfat
U	: Uranyum
Ca	: Kalsiyum
Ks	: Çözünürlük çarpımı
$C_{10}H_{22}$	: Dekan
O_2	: Oksijen
CO_2	: Karbondioksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

H ₂ O	: Su
Fe ⁰	: Sıfır değerlikli demir
FeOOH	: Demir oksit
R-	: Fonksiyonel grup
Cl	: Klor
Me	: Metal
H ₂	: Hidrojen
Fe ₂ O ₃	: Magemit
Fe ₃ O ₄	: Manyetit
γ-FeOOH	: Lepidokrosit
α-FeOOH	: Goetit
NaBH ₄	: Sodyum borohidrit
CO	: Karbonmonoksit
Pd	: Paladyum
Pt	: Platin
Ag	: Gümüş
E ⁰	: Standart redoks potansiyeli
C ₁₆ H ₁₀	: Piren
γ-HCH	: 1,2,3,4,5,6-hekzaklorosikloheksan
K	: Kelvin
H ₂ SO ₄	: Sülfürik asit
N	: Azot
HCl	: Hidroklorik asit
λ	: Dalga boyu
HNO ₃	: Nitrik asit
HF	: Hidroflorik asit
y _{ijk}	: A faktörünün i'nci seviyesinin ve B faktörünün j'nci seviyesinin k'nci gözlem değeri
μ	: Genel ortalama
τ _i	: A faktörünün i'nci seviyesinin etkisi
γ _j	: B faktörünün j'nci seviyesinin etkisi

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

$\tau\gamma_{ij}$	: A ve B faktörlerinin etkileşim etkileri
ε_{ijk}	: Rastgele hata terimleri
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	: Kurşun (II) asetat
$\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	: Nikel (II) sülfat heksahidrat
K_2CrO_4	: Potasyum kromat
$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	: Kadmiyum sülfat
MgCl_2	: Magnezyum klorür
NaOAc	: Sodyum asetat
$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	: Hidroksilamin hidroklorür
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
NH_4OAc	: Amonyum asetat
S_n	: Sinyal değerlerinin standart sapması
m	: Kalibrasyon grafiği eğimi
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	: Amonyum sülfat
K_2HPO_4	: Dipotasyum fosfat
Na_2SO_4	: Sodyum sülfat
N_2	: Azot
R^2	: Korelasyon katsayısı
C_{10}	: Efektif çap
C_u	: Üniformluk katsayısı
C_c	: Eğrilik katsayısı
SM	: İyi derecelenmiş siltli kum
Sb	: Antimon
Br	: Brom
Ti	: Titanyum
CaCO_3	: Kalsiyum karbonat
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	: Kurşun (II) hidroksit
$\alpha\text{-PbO}_2$	: Kurşun dioksit
HNiO_2^-	: Hidroksi(okso)nikel
$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	: Nikel (III) hidroksit
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	: Nikel (II) hidroksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

NiSO_4	: Nikel (II) sülfat
Cr(OH)_3	: Krom (III) hidroksit
CdSO_4	: Kadmiyum sülfat
CdCO_3	: Kadmiyum karbonat
Mn_2O_3	: Mangan (III) oksit
Al_2O_3	: Alüminyum oksit
Cd(OH)_2	: Kadmiyum hidroksit

KISALTMALAR

IAEA	: Uluslararası Atom Enerjisi Kurumu
SDDN	: Sıfır değerlikli demir nanotanecekleri
EEA	: Avrupa Çevre Koruma Ajansı
PAH	: Poliaromatik hidrokarbonlar
BTEX	: Benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen
KHK	: Klorlu hidrokarbonlar
LNAPL	: Hafif susuz faz sıvısı
USEPA	: Amerikan Çevre Koruma Örgütü
DNAPL	: Ağır susuz faz sıvısı
EK	: Elektrokinetik arıtım
TPH	: Toplam Petrol Hidrokarbonları
TPAH	: Toplam Poliaromatik Hidrokarbonlar
SDD	: Sıfır değerlikli demir
PLFA	: Fosfolipid yağ asidi analizi
EDTA	: Etilen diamin tetra asetik asit
DTPA	: Dietilen triamin penta asetik asit
TCE	: Trikloroetilen
DDT	: Dikloro difenil trikloroetan
PCE	: Perkloroetilen
DCE	: Dikloro-eten
VC	: Vinil klorür

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

DCA	: Dikloro asetik asit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRF	: X – Işını Difraksiyonu
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
BET	: Brunauer Emmet Teller
TKM	: Toplam katı madde
AKM	: Askıda katı madde
UAKM	: Uçucu askıda katı madde
Çİİ	: Çamur hacim indeksi
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
DAS	: Demir amonyum sülfat
TKN	: Toplam Kjeldahl Azotu
ICP-MS	: İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
TOC-TN	: Toplam organik karbon-toplam azot
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
GC	: Gaz kromatografisi
USCS	: Birleştirilmiş Zemin Sınıflama Sistemi
PL	: Plastik limit
LL	: Likit limit
PI	: Plastisite indeksi
USDA	: Amerika Tarım Bakanlığı
TEM	: Transmisyon Elektron Mikroskopisi
AFM	: Atomsal Kuvvet Mikroskopisi
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
XAS	: X-Işını Absorpsiyon Spektroskopisi
XPS	: X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
CEC	: Katyon değişim kapasitesi
DOM	: Doğal organik madde
ANOVA	: Varyans analizi
DMAOL	: Düşük molekül ağırlıklı organik ligand
EXAFS	: Genişletilmiş X-ışını soğurma spektroskopisi



BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 SORUNUN TANIMI

Sanayileşmenin giderek daha fazla yaygınlaştığı günümüzde, beşeri faaliyetlerin sebep olduğu toprak ve yeraltısuyu kirliliği insan ve çevre sağlığını ciddi manada tehdit etmektedir. Araştırmalara göre Avrupa’da yaklaşık 2,5 milyon potansiyel kirlenmiş saha bulunmaktadır ve bunların yaklaşık 340.000 tanesinin mutlaka arıtım süreçlerine tabi tutulması gereken sahalar olduğu tahmin edilmektedir (Van Liedekerke vd. 2014). Terkedilmiş veya artık kullanılmayan, bir kısmı yerleşim yerlerine oldukça yakın durumda olan bu tür endüstriyel sahalar, yüksek derişimlerde organik ve inorganik maddelerle kirlenmiş topraklar içerebilmektedir (Galdames vd. 2017).

Toprak ve yeraltısularında farklı özelliklerde birden fazla kirleticinin bir arada bulunması halinde; kirlilik durumunun tespiti, kirletici davranışlarının anlaşılması ve uygun arıtım yönteminin seçimi zorlaşmaktadır. Birden fazla kirleticinin birarada olduğu sahalarda ağır metaller, organik bileşikler, biyolojik tehlike unsuru maddeler, radyoaktif atıklar, asbest gibi birçok tehlikeli madde bulunabilir (IAEA 2006). Kirleticiler çoğunlukla uygunsuz atık depolama faaliyetleri, madencilik, metalurji, tarımsal faaliyetler, fosil yakıtların kullanımı, petrol ürünlerinin taşınması sırasında gerçekleşen kazalar ve dökülmeler gibi yollarla çevreye yayılmaktadır (Lacalle vd. 2018; IAEA 2006). Organik kirleticiler arasında petrol kaynaklı kirleticiler ve inorganik kirleticiler arasında ağır metaller toprak kirleticileri arasında en yaygın olanlarıdır (Van Liedekerke vd. 2014). Organik ve inorganik kirleticilerin birarada bulunduğu toprakların arıtımı konusu, deneysel süreçlerin karmaşıklığı ve kirleticilerin arıtımında kullanılacak olan uygun arıtım yöntemini belirlemenin zorluğu nedeniyle üzerinde az çalışılan bir konudur (Lacalle vd. 2018). Geçirdikleri fiziksel/kimyasal/biyolojik süreçlerin ve arıtım yaklaşımlarının farklı olması nedeniyle, sözkonusu kirleticilerin kirlenmiş sahalarda

çoğunlukla bir arada bulunması bu tür sahaların iyileştirilmesini zorlaştırmaktadır (Chen vd. 2016b).

1.1 TEZİN AMACI VE KAPSAMI

Farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan çok sayıda kirleticinin bir arada olduğu organik ve inorganik kirleticilerle kirlenmiş araziler, karmaşık ve üstesinden gelinmesi zor bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Geleneksel toprak arıtım yöntemlerinin, bu tür sahaların arıtımında çoğunlukla yetersiz kalması, yeni yaklaşımların ve teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Sıfır değerlikli demir nanotanecikleri (SDDN), yüksek reaktivlik özelliği ve yeraltında hareketli olabilmesi gibi özellikleriyle, toprak ve yeraltısuyu arıtımında kullanımı giderek yaygınlaşan bir malzemedir. Son yıllarda SDDN uygulamasının farklı amaçlar doğrultusunda geleneksel arıtım yöntemleriyle entegre edilmesi yönünde çalışmalar artmıştır. Bu bağlamda SDDN uygulamasının biyolojik arıtım yöntemleriyle beraber uygulanması olarak tanımlanan nano/bio hibrid yöntemi, organik ve inorganik kirleticilerin birarada bulunduğu sahaların arıtımı için iyi bir alternatif seçenek olabilir.

Bu tez çalışmasının amacı, ağır metal ve petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş toprakların nano/bio yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Ağır metalin sıfır değerlikli demir nanotanecikleri (SDDN) ile hareketsizleştirilmesi (immobilization), biyoelverişliliğinin ve toksik etkisinin azaltılması; takip eden süreçte ise mikrobiyal faaliyeti artırmaya yönelik uygulamalarla (iyileştirici müdahaleler (bio-stimulation) ve özel mikroorganizma türleri ile arıtım (bio-augmentation)) petrol hidrokarbonlarının biyolojik olarak gideriminin sağlanması hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında ağır metal kirleticileri olarak Pb, Ni, Cr ve Cd; petrol hidrokarbonlarını temsilen ise dizel seçilmiştir. Seçilen ağır metaller, petrol ve türevleri ile kirlenmiş sahalarda ve petrol rafinerilerinden atık madde olarak üretilen petrol çamurunda (oily sludge) yüksek oranda bulunma ihtimali olan metallerdir. Metallerin seçiminde yüksek toksik etkileri de gözönünde bulundurulmuştur. Dizel ise yaygın kullanım alanı olan, içeriği nedeniyle yarı uçucu sınıfına giren ve deneysel çalışmalar için uygun bir petrol türevidir.

Laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalar iki ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada SDDN ile ağır metallerin hareketsizleştirilmesi süreçleri karşılaştırılmıştır. Bu aşamada, faktöriyel tasarım kullanılarak süreç üzerinde etkili olduğu düşünülen parametreler (SDDN derişimi, sıcaklık, SDDN süspansiyonu pH değeri, ağır metal derişimi) incelenmiş ve metallerin hareketsizleşme verimleri karşılaştırılmıştır. SDDN uygulaması sonucunda hareketsizleşme sürecine en olumlu cevap veren ağır metal deneylerin ikinci aşamasında kullanılmak üzere seçilmiştir.

İkinci aşamada ağır metal ve dizel ile kirletilen toprak numunelerine SDDN uygulamasını takiben, farklı biyolojik arıtım yaklaşımları (doğal azalma ile arıtım (bio-attenuation), iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation), özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation), iyileştirici müdahalelerle arıtım + özel mikroorganizma türleriyle arıtım) uygulanmıştır. İyileştirici müdahalelerle arıtım kapsamında toprağa azot ve fosfor ilavesi yapılmıştır. Özel mikroorganizma türleriyle arıtım kapsamında toprağa aktif çamur ilavesi yapılmıştır. Deneylerde ağır metallerin hareketsizleştirilmesi süreci ardışık ekstraksiyon yöntemiyle toprak ağır metal fraksiyonları ölçülerek izlenmiştir. Dizel giderimi ise toplam n-alkan (C10 – C25) derişimi analizleri üzerinden takip edilmiştir.

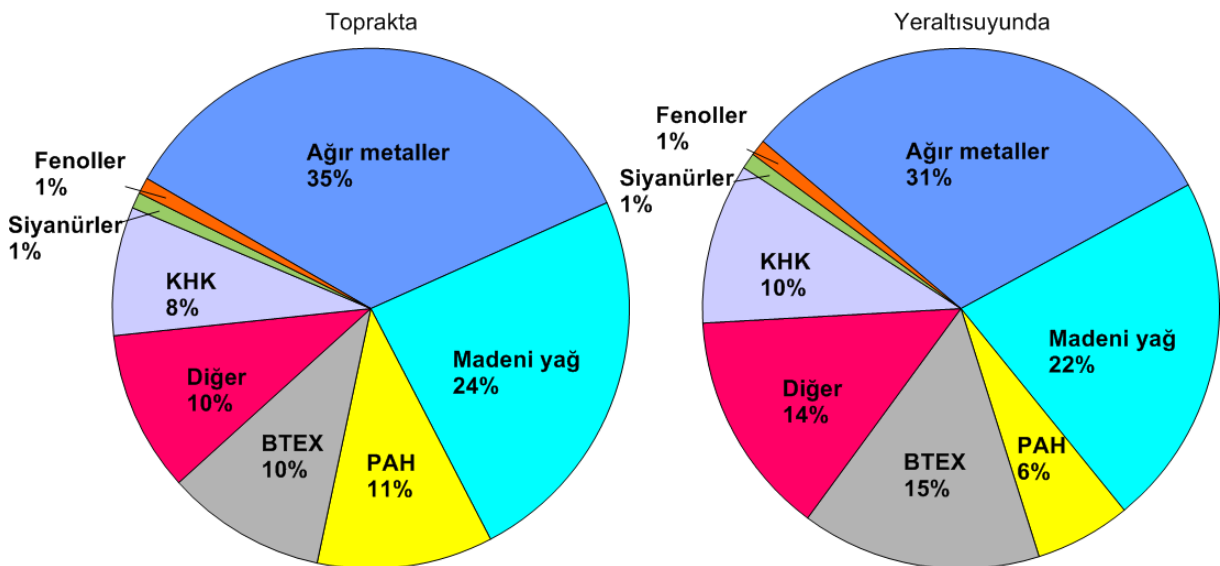


BÖLÜM 2

AĞIR METAL VE ORGANİK KİRLETİCİLERİN BİR ARADA OLDUĞU TOPRAK KİRLİLİĞİ

Sanayi kaynaklı çevre kirliliği, kentleşme ve sanayileşmenin hızlanmasıyla giderek daha önemli bir sorun haline gelmektedir. Toprak ve yeraltı suyu kirliliği ise bu sorunun önemli bir alt başlığı olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle endüstriyel faaliyetler sonucu kirlenmiş sahalar insan sağlığına veya çevreye zarar verebilir. Bu tür etkiler çoğunlukla doğal toprak mekanizmalarıyla hafiflediği için gözlemlenmesi genellikle zordur (Perez ve Eugenio 2018). Bu noktada kirlenmiş sahaların temizlenerek farklı amaçlar için kullanılabilir duruma getirilmesi veya en azından insan sağlığını ve ekosistemi tehdit etmeyecek bir yapıya kavuşturulması önem arz etmektedir.

Yeraltısuyu ve toprak kirliliğine neden olan farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerde çok sayıda kirleticisi bulunmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Avrupa'da toprak ve yeraltısuyu kirleticilerinin dağılımı (PAH: Poliaromatik hidrokarbonlar; BTEX: Benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen; KHK: Klorlu hidrokarbonlar) (Liedekerke vd. 2014).

Tüm bu kirleticiler en genel anlamda organik ve inorganik olarak sınıflandırılabilirler. Kirlenmiş sahalar kirletici türleri bakımından incelendiğinde sahaların yüksek oranda birden fazla türde kirleticiyi bir arada barındırdığı görülmektedir. Bu durumun en yaygın örneği de organik ve inorganik kirleticilerin birarada bulunmasıdır. Organik ve inorganik kirleticilerin bir arada olduğu toprak kirliliği önemli bir çevresel sorun olarak değerlendirilmektedir (Garcia-Delgado vd. 2015). Örneğin, bir araştırmada toprak ve yeraltısuyu kirliliği olan sahaların % 67'sinde ağır metal ve organik kirleticilerin bir arada bulunduğu tespit edilmiştir (USEPA 2004). Farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan çok sayıda kirleticinin bir arada olduğu kirlenmiş araziler, karmaşık ve üstesinden gelinmesi zor bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır (Jiang vd. 2015, Perez-de-Mora vd. 2011, Perez vd. 2010, Thavamani vd. 2011). Şekil 2.1 incelendiğinde, organik kirleticiler sınıfından petrol hidrokarbonlarının ve inorganik kirleticiler sınıfından ağır metallerin en yaygın kirleticiler olduğu görülmektedir. Birden fazla kirletici içeren, organik ve inorganik kirleticilerin bir arada olduğu sahalarda da yüksek oranlarda ağır metal – petrol hidrokarbonları kirletici çiftine rastlanmaktadır. Geleneksel toprak arıtım yöntemlerinin, bu tür sahaların arıtımında çoğunlukla yetersiz kalması, yeni yaklaşımların ve teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

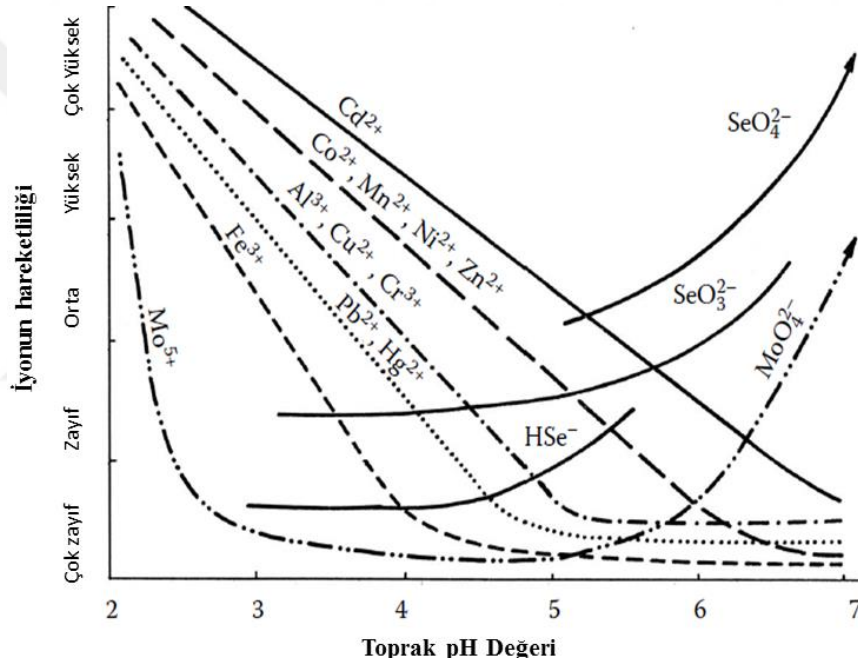
2.1 AĞIR METALLERİN TOPRAK İÇERİSİNDEKİ DAVRANIŞLARI

Ağır metal kirliliği, endüstriyel ve teknolojik ilerlemelere bağlı olarak günümüze kadar yaygınlaşmıştır. Ağır metallerin yaşayan tüm canlılar üzerindeki toksik etkileri sorunun ciddiyetle ele alınmasını zorunlu kılmaktadır. Sınır değerlerin üzerinde ağır metal içeren sahalarda ağır metallerin bitki, hayvan ve insanlar tarafından alımı engellenerek besin zincirine katılması önlenmelidir. Yine yüzey ve yeraltı suyu kaynaklarının doğrudan veya toprak vasıtasıyla dolaylı olarak ağır metallerle kirlenmesi ciddi bir risktir. Bu tür risklerin ortadan kaldırılması veya azaltılması amacıyla ağır metal kirliliği olan sahaların arıtım veya hareketsizleştirme süreçlerine tabi tutulması gereklidir (Bhandari vd. 2007). Ağır metallerin toprak içerisindeki davranışlarının anlaşılması ve takip edilmesi söz konusu arıtım ve hareketsizleştirme uygulamalarının başarılı olması noktasında önemlidir.

Toprak sistemine giren yüksek seviyelerdeki ağır metallerin akıbeti ve toprak üzerindeki etkisi, metal ile toprağın diğer bileşenleri (katı, sıvı ve gaz fazları) arasındaki karmaşık reaksiyonlara bağlıdır. Ağır metaller topraktan bitkiler tarafından alınarak, sızma (leaching) yoluyla veya buharlaşarak ayrılırken; sorpsiyon, çökelme ve kompleksleşme reaksiyonlarıyla

tutulurlar. Metallerin çoğu buharlaşmamasına rağmen, yarı metaller As, Hg ve Se gaz formuna geçebilir (Bolan vd. 2014). Toprağa girdikten sonra yer değiştirmeyen ve toprak bileşenleriyle etkileşime giren metal fraksiyonunun maruz kalabileceği süreçlerin en önemlileri çözünme, sorpsiyon, kompleksleşme, çökeltme ve organik maddelere bağlanma olarak sıralanabilir. Tüm bu süreçler başta pH ve redoks potansiyeli (Eh) olmak üzere toprak özelliklerine bağlıdır.

Doğada genelde toprak pH değeri 5 - 7 ve Eh değeri 400 – 2200 mV arasında değişir. Her metalin iyonik türlerinin özellikleri farklı olmakla beraber, çoğunlukla pH ve Eh değerleri düştükçe en hareketli formların arttığı şeklinde bir genelleme yapılabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Metallerin toprak içerisindeki hareketliliğinin pH değerine bağlı değişimi (Kabata Pendias 2011).

Artan pH değeri metal katyonlarının çözünürlüğünü düşürmektedir. Bunun yanında pH'ın adsorpsiyon süreçleri üzerindeki etkisi de önemlidir. Örneğin Fe/Mn hidroksitler, aluminosilikatlar ve humus üzerindeki yüzey yükleri ve elektriksel potansiyel, pH değeri yükseldikçe daha negatif olacaktır (Young 2013). Bu nedenle ağır metallerin çözünürlükleri genellikle pH değerinin bir fonksiyonu olarak (organik madde içeriğine de bağlı olarak) gösterilir. Toprak Eh değerinin düşmesi temel olarak karbon substratların erişilebilirliğine, oksijen girişinin sınırlanma derecesine ve alternatif elektron alıcıların varlığına bağlıdır. Anaerobik koşulların hakim duruma geçtiği bu tür topraklarda, bazı ağır metallerin

çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir (Young 2013). Diğer önemli toprak özellikleri katyon değişim kapasitesi, karbonatlar, Fe ve Mn oksitler, kil mineralleri ve ince tane boyutlu malzeme oranıdır (Kabata Pendias 2011).

Ağır metallerin toprak içerisinde çözünürlüğü, hareketliliği ve toksisitesini belirleyen en önemli unsur ağır metalin jeokimyasal dağılımıdır Genel anlamda ağır metalin toprak içerisinde dağıldığı gruplar şu şekilde sıralanabilir:

- 1) Kolaylıkla iyon değişimi süreçlerine maruz kalabilen veya suda çözünebilir gruplar
- 2) Karbonat veya fosfat gibi türlere bağlı gruplar
- 3) Fe/Mn oksit ve hidroksitlerine bağlı gruplar
- 4) Organik maddeye bağlı gruplar
- 5) Mineral yapısında bulunan gruplar

Ağır metal toprak sistemine girdiğinde belirli oranlarda boşluk suyunda çözünmüş durumda olabileceği gibi; kil minerallerine, oksit/hidroksitlere (Fe, Mn, Al) veya organik maddeye adsorpsiyon yoluyla bağlanabilir; karbonatlar, oksi/hidroksitler veya sülfidlerle çökebilir; organik maddeyle kompleksleşebilir veya birincil minerallerin kristal yapısına katılabilir. Ağır metalin sıralanan gruplara hangi oranlarda dağıldığı, katı ve sıvı fazlar arasındaki geçişkenliğini belirleyen önemli bir unsur olduğu gibi, hareketlilik ve biyoelverişlilik derecesini de yansıtır (Bhandari vd. 2007). Biyoelverişlilik (bioavailability), bir maddenin herhangi bir organizmanın sistemik dolaşımına girme hızı ve miktarının ölçüsü olarak tanımlanabilir. Bir başka deyişle maddenin (burada ağır metalin, tuzlarının veya bileşiklerinin) canlı bünyesine alımının derecesidir (Mirsal 2008).

2.1.1 Adsorpsiyon

Ağır metallerin toprak bileşenlerinin yüklü yüzeylerine adsorpsiyonu genel anlamda spesifik ve spesifik olmayan adsorpsiyon olarak gruplandırılır. Spesifik olmayan adsorpsiyonda iyonun yükleri ile yüzey yükleri dengelenir ve elektrostatik çekim kuvveti etkindir. Spesifik adsorpsiyonda ise kimyasal bağ oluşumu söz konusudur (Bolan vd. 2014). Metallerin toprak içerisindeki adsorpsiyonu temel olarak pH ve adsorban maddeye bağlıdır. Örneğin kil mineralleri genelde oksitler ve organik maddelerden daha az metal tutarlar. Çözünmüş organik madde, metalin çözünürlüğünü artırır ve reaktif mineral yüzeylerini etkinleştirerek adsorpsiyonu iyileştirebilir. Metaller organik maddeyle humik ve fulvik asitler başta olmak

üzere kompleksler oluşturabilirler (Mirsal 2008). Metallerin sorpsiyonunda rol alan toprak bileşenleri şunlardır:

- 1) Çoğunlukla Fe/Mn oksitler ve daha az miktarda Al/Si oksitler
- 2) Kil mineralleri
- 3) Organik madde
- 4) Karbonatlar, fosfatlar, sülfidler ve bazik tuzlar

Bunlar arasında kil mineralleri, hidroksitler ve organik maddeye sorpsiyon daha ağırlıktadır (Kabata Pendias 2011). Metaller bağlanma kapasiteleri yönünden şu şekilde sınıflandırılabilir:

- a) Organik maddeye çok güçlü bağlananlar Cr, Fe, Pb ve Hg; güçlü bağlananlar Cd, Ni ve Co; zayıf bağlananlar Mn ve Zn
- b) Kil minerallerine çok güçlü bağlanan Fe; güçlü bağlananlar Cd, Co ve Ni
- c) Oksitler/hidroksitlere çok güçlü bağlananlar Cr, Hg, Pb; güçlü bağlananlar diğer metaller (Kabata Pendias 2011)

Sorpsiyon türleri şu şekilde sınıflandırılabilir:

- 1) Elektrostatik çekim kuvvetiyle tutulanlar – iyon değişimine yatkın türler
- 2) Zayıf adsorpsiyon kuvvetleriyle tutulanlar (spesifik olmayan adsorpsiyon) (etkin çekim kuvvetleri daha az tanımlanmıştır) – asetik asit veya asidik tampon çözeltilerle alınabilen katyonlar
- 3) Güçlü adsorpsiyon kuvvetleriyle tutulanlar (spesifik adsorpsiyon) – Katyon ve substrat arasında bağlanmanın güçlü olduğu ve katyonun serbest kalması için matriksi parçalamanın gerekebileceği bir tür kimyasal tutunma (chemisorption) (Kabata Pendias 2011).

2.1.2 Çökelme

Çökelmenin baskın mekanizma olduğu durumlar genelde pH'ın yüksek olduğu; SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , OH^- ve HPO_4^{2-} gibi anyonların bulunduğu ve metal derişiminin yüksek olduğu durumlardır (Bolan vd. 2014). Metaller karbonatlarla beraber çökebilirler, onların yapısına katılabilirler veya karbonatlar üzerine çökelmiş oksitler (çoğunlukla Fe ve Mn) veya diğer toprak bileşenleri tarafından tutulabilirler. Karbonatlarla reaksiyona girme eğilimi en yüksek elementler Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U ve Zn olarak tespit edilmiştir. Bu tespitler ağırlıklı olarak metal kirliliği olan topraklarda elde edilmiştir (Kabata Pendias 2011). Metaller Ca tuzlarına, kalsiyuma benzerlikleri (Cd gibi) veya tuz ligandına olan yüksek bağlanma

eğilimleri (Pb - PO₄ örneği gibi) nedeniyle bağlanırlar. Bunun yanında Ca mineral yüzeyinde çökebilirler.

Ağır metallerin toprakta kararlı bir formda çökerek münferit metal bileşikleri oluşturması için, boşluk suyundaki iyon aktivite katsayısının bileşiğin çözünürlük çarpımından (K_s) yüksek olması gerekir. Bu durum Fe, Mn, Al gibi yapısal katyonlar haricinde, ağır metal kirliliği olmayan topraklarda genellikle gerçekleşmez. Ancak yüksek derişimlerde metal kirliliğine maruz kalmış topraklarda boşluk suyundaki derişimin artması bu duruma yol açabilir (Young 2013).

2.1.3 Kompleksleşme

Ağır metallerin toprak içerisindeki dağılımını etkileyen bir diğer mekanizma, metaller ve organik/inorganik ligandlar arasında gerçekleşen kompleksleşme reaksiyonlarıdır. Toprak içerisindeki organik yapılar; Cu, Cd, Pb gibi metallerle şelatlaşma eğilimi yüksek gruplara sahip olduğundan, metallerin organik maddelerle kompleksleşmesi beklenen bir durumdur. Özellikle pH değerinin yükselmesi; karboksil, fenol, alkol, karbonil fonksiyonel gruplarının metallere karşı eğilimini artırmaktadır. Metal – organik madde kompleks oluşumu sıcaklık, derişim, pH, iyonik kuvvet, metalin türü ve boşluk suyunda baskın durumda olan organik/inorganik ligandlar ve katyonlardan etkilenen bir süreçtir (Bolan vd. 2014).

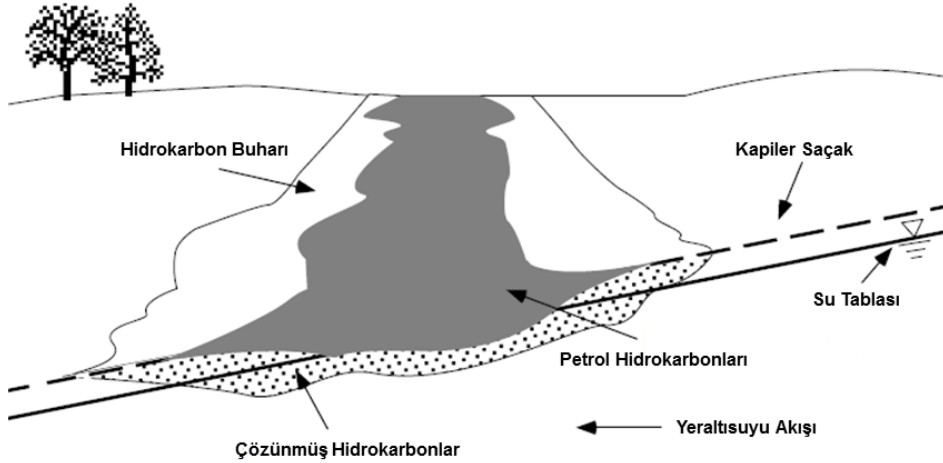
2.1.4 Yükseltgenme/İndirgenme

Yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları ağır metallerin toprak içerisindeki hareketliliğini belirleyen bir diğer unsurdur. Örneğin As, Cr, Hg ve Se mikrobiyal indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarına katılan elementlerdir. As bakteriler tarafından daha az hareketli formu olan As(V)'e yükseltgenir. Cr(III) biyolojik olmayan faktörlerle (Mn(IV), Fe(III) gibi) daha hareketli ve biyoelverişli Cr(VI)'ya yükseltgenirken, Cr(VI)'nın indirgenmesi hem biyolojik hem kimyasal yollarla (Fe(II)) olabilir (Bolan vd. 2014).

2.2 PETROL HİDROKARBONLARININ TOPRAK İÇERİSİNDEKİ DAVRANIŞLARI

Petrol hidrokarbonları, ham petrol başta olmak üzere benzin ($C_4 - C_{12}$), kerosen ($C_{11} - C_{13}$), jet yakıtı ($C_{11} - C_{13}$), dizel ($C_{10} - C_{20}$), fuel oil ($C_{19} - C_{25}$), motor yağları vb. yağlar ($C_{20} - C_{45}$) gibi petrol ürünleri ve solvent olarak kullanılan tek bileşenli benzen gibi sıvıları içeren kirletici grubudur (Davis vd. 2006, MacLaughlan vd. 2006). Genel olarak “Hafif Susuz Faz Sıvısı (LNAPL)” olarak da adlandırılırlar. Hafif susuz faz sıvıları, su ile kararlı bir arakesit ile ayrılan, su ile karışmayan ve yoğunlukları sudan daha düşük olan sıvılardır. Bu nedenle metinde petrol hidrokarbonları ve hafif susuz faz sıvısı terimleri birbirinin yerine kullanılmıştır. Ham petrol ve petrolden elde edilen yakıtlar yüzlerce hidrokarbon bileşiği ve az miktarda farklı çeşitli kimyasallardan oluşan karışımlardır (Davis vd. 2006). Temel hidrokarbon bileşikler alifatikler (düz (parafinler) ve dallı (isoparafinler) zincirli bileşikler), monoaromatikler (benzen, toluen, etilbenzen, ksilen (BTX)) ve poliaromatiklerdir (iki veya daha fazla benzen halkasından oluşurlar) (MacLaughlan vd. 2006). Petrolden elde edilen yakıtlar ağırlıklı olarak % 55 – 75 oranında n-alkanlar, isoalkanlar ve sikloalkanlardan oluşurlar (Johnston 2010). Petrol hidrokarbonları doğada havaya, suya, toprağa ve biyolojik sistemlere dahil olabildiği gibi, münferit bir şekilde sıvı fazda da varlığını sürdürebilir (Davis vd. 2006).

Petrol hidrokarbonları toprağa sızıntı, dökülme, saçılma vb. yollarla girdiğinde, kirleticinin bir bölümü vadoz bölgede yerçekiminin etkisiyle hareket halinde olur ve/veya bir bölümü de kapiler saçakta veya geçirimsizliği düşük bölgelerde birikmeye başlar (Şekil 2.3). Hareket halindeki kirleticinin bir bölümü kapiler kuvvetlerin etkisiyle vadoz bölgede hareketsiz “kalıntı” formuna dönüşür. Kalıntı hidrokarbon uzun süreler boyunca yeraltı suyu seviyesinde yaşanacak değişimlerle veya buharlaşma nedeniyle kirlilik kaynağı olarak kalabilir. Zamanla kapiler saçakta kaldırma kuvveti yerçekimine karşı bir direnç oluşturur ve kirletici yeraltı suyu akımı doğrultusunda yatay olarak birikmeye ve yayılmaya başlar. Tüm bu süreçler esnasında kirletici, adsorpsiyon yoluyla toprak bileşenlerine tutunma, boşluk suyu veya yeraltı suyunda çözünme ve buharlaşma süreçleriyle dağılır (Clements vd. 2009). Geçirimli zeminlerde sisteme hidrokarbon girişi devam ettikçe, kirletici de hareket etmeye devam eder. Ortama kirletici girişi durduğunda, harekete neden olan kuvvetler zayıflar ve azalan basınç yüküyle birlikte hareket yavaşlar. Zamanla kirleticinin basıncı boşluk suyunu porlarda hareket ettiremeyecek düzeye iner ve hareket durur (CRC CARE 2015).



Şekil 2.3 Petrol hidrokarbonları kirliliği ve yeraltında dağılımının basitleştirilmiş gösterimi (Newell vd. 1995)

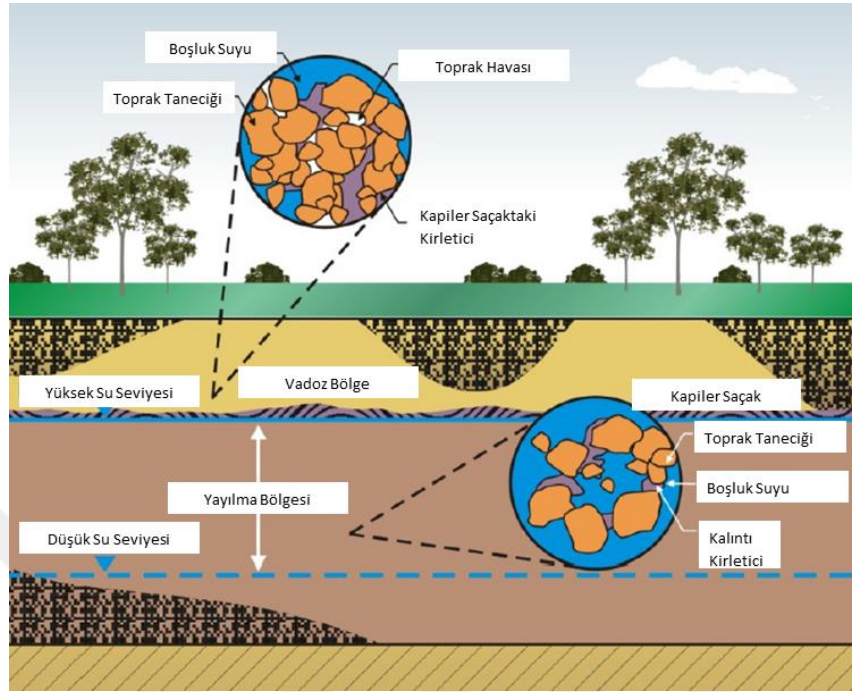
Petrol hidrokarbonlarını da içeren hafif susuz faz sıvılar (LNAPL), yeraltında dört farklı fazda bulunabilirler (Şekil 2.4):

- Parçalı ve karışmayan yapıdaki sıvı faz (LNAPL),
- Yeraltı suyu veya boşluk suyunda çözülmüş faz,
- Buharlaşıma sonucu oluşan gaz fazı,
- Toprak taneciklerine tutunan (adsorpsiyon) katı faz.

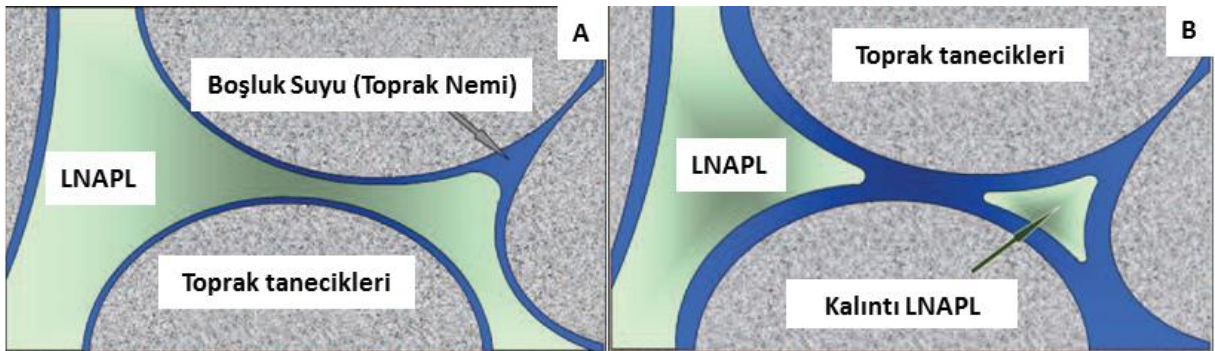
Burada önemli bir nokta tüm bu fazların aynı anda doymamış (vadoz) bölgede bulunabilmesidir. Doymuş bölgede su mevcut havanın yerini aldığı için gaz fazında kirlenici bulunmaz. Kirleniciler aynı zamanda sıvı olmayan fazlar arasında denge halinde dağılmış durumda da olabilir (buhar – çözülmüş; çözülmüş – adsorbe olmuş) (CRC CARE 2015).

Petrol hidrokarbonlarının toprak altındaki hareketi kirlenicinin özelliklerine (yoğunluk, viskozite) ve zemin özelliklerine (geçirimsizlik, porozite, fiziksel ve kimyasal yapı gibi) bağlıdır. Bu faktörler kirlenicinin zemin içerisindeki varlığını, dağılımını ve hareketliliğini belirleyen kapiler basınç ve kirlenicinin doygunluğu ilişkisi üzerindedir (CRC CARE 2015). Ham petrol ve petrol yakıtlarının genel anlamda viskoziteleri sudan daha yüksek ve yoğunlukları sudan daha düşüktür (Davis vd. 2006). Örneğin yoğunluğu ve viskozitesi motor yağlarından daha düşük olan benzin, yeraltında çok daha kolay yayılabilir ve yeraltısuyunda daha hızlı çözünebilir. Hareketli LNAPL birbiriyle bağımlı durumda olan ve bütün olarak yer değiştiren kirlenici parçalarını ifade eder. Kalıntı durumunda olan kirlenici ise hareket eden

kirleticiden geriye kalan bağımsız damlacıklar ve filmler, ya da doymun bölgede su tarafından sıkıştırılmış damlalar olabilir (Şekil 2.5) (Clements vd. 2009).



Şekil 2.4 Hafif susuz faz sıvı (LNAPL) kirleticilerinin vadoz ve doymuş bölgelerdeki durumları (CRC CARE 2015).



Şekil 2.5 Toprak içerisindeki hareketli durumdaki kirleticinin gösterimi (a) Toprak içerisindeki kalıntı durumdaki kirleticinin gösterimi (b) (Clements vd. 2009).

Toprak ve yeraltı suyu sistemlerinde bulunan petrol hidrokarbonlarının taşınımı, dağılımı ve akıbetini etkileyen süreçler Çizelge 2.1’de özetlenmiştir. Dispersiyon, adveksiyon ve difüzyon gibi süreçler kirleticinin kaynaktan uzaklaşmasını ve dolayısıyla seyrelmesini sağlayabilir ve yeraltı suyuyla karışmasına neden olabilir. Fakat bu tür fiziksel süreçler kirleticinin form değiştirmesini veya kütlece azalmasını sağlamaz. Sorpsiyon kirleticinin hareketliliğinin düşmesi bakımından önemlidir. Aşınma (weathering) ise kirleticinin zamanla doğal koşullar altında çözünme, buharlaşma ve biyolojik parçalanma süreçleriyle ham kütesinin azalması

veya form değiştirerek ortamdan uzaklaşmasıdır. Kirletici hacmi çözünme, buharlaşma veya arıtımla yeterince azaldığında, kirleticinin kapladığı boşluk hacmi de azalmış olur. Bir başka deyişle doğgunluğun azalması olan bu durumda, kirleticinin hareketi de zorlaşır. Zamanla kirletici bölünmüş ve hareketsiz sıvı fazda parçalar (ganglia) halini alır (CRC CARE 2015).

Çizelge 2.1 Toprak ve yeraltısuyunda kirletici taşınımı ve akıbetini belirleyen önemli süreçler hakkında özet bilgiler (MacLaughlan vd. 2006).

Süreç	Tanım	Etkileyen koşullar	Muhtemel etkiler
Adveksiyon	Kirleticinin yeraltı suyu hareketiyle yer değiştirmesi	Hidrolik iletkenlik, efektif geçirimlilik, hidrolik eğim gibi akifer özellikleri (Kirletici özelliklerinden bağımsızdır)	Çoğu sahada kirletici hareketinin ana mekanizmasıdır.
Dispersiyon	Değişken yeraltı suyu hareketi ve akım özellikleri ile karışma	Akifer özellikleri (Kirletici özelliklerinden bağımsızdır)	Kirliliğin her doğrultuda yayılmasına neden olur, kirletici ile elektron alıcıların etkin bir şekilde temas etmesini sağlar.
Difüzyon	Moleküler difüzyon ile dağılma ve seyrelme	Kirleticinin difüzyon katsayısı ve derişim farkları (Fick Kanunu)	Kirleticinin yüksek derişimli bölgelerden düşük derişimli bölgelere dağılmasıdır, çoğunlukla dispersiyonun yanında etkisi ihmal edilebilir.
Sorpsiyon	Hidrofobik bileşiklerin organik madde veya kil minerallerine tutunması	Organik madde, kil minerali içeriği ve kirletici özellikleri (çözünürlük, hidrofobiklik, oktanol-su ayrılma katsayısı)	Kirletici hareketliliğini azaltır, çözünmüş durumdaki kirletici miktarını azaltır.
Biyolojik parçalanma	Mikroorganizmalar aracılığıyla gerçekteşen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonlarıyla parçalanma	Mikrobiyal populasyon, kirletici özellikleri ve jeokimyasal özelliklere bağlıdır.	Genellikle kirletici kütlesinin azalmasında en önemli süreçtir.
Çözünme ve buharlaşma	Kaba haldeki kirleticideki çözünebilir bileşiklerin yeraltı suyu veya boşluk suyunda çözünmesi veya buharlaşması	Akifer özellikleri (geçirimlilik, kapiler basınç gibi) ve kirletici özellikleri (çözünürlük, uçuculuk, yoğunluk, arayüzey gerilimi)	Kaba haldeki kirleticiden çözünme, yeraltı suyunda oluşan kirletici içeriğinin temel kaynağıdır.

2.2.1 Sorpsiyon

Sorpsiyon katı yüzeyine adsorpsiyon, katının kristal yapısı içerisine adsorpsiyon, organik maddeye adsorpsiyon veya katının yüzeyine moleküler bir kaplama şeklinde çökeltme yollarından biriyle olabilir. Hidrokarbon bileşiklerinin hareketini azaltan önemli bir unsurdur (MacLaughlan vd. 2006). Susuz faz sıvıdan veya buharından olabileceği gibi, ağırlıklı olarak

su fazından toprak bileşenlerine adsorpsiyon şeklinde gerçekleşir (Fine vd. 1997). Birçok çalışmada organik bileşiklerin su, buhar veya solvent fazlarından kil yüzeylerine sorpsiyonunun, Langmuir veya daha kompleks kompozit izotermlemlerle açıklanabileceği gösterilmiştir (Fine vd. 1997). Çözünürlük, polarite, iyon yükü, pH, redoks potansiyeli ve oktanol-su ayrılma katsayısı süreç üzerinde etkili parametreler olarak sayılabilir. Genelde hareketli veya kalıntı fazında kirletici bulunan bölgelerde adsorpsiyon yoluyla tutulan kirletici oranı, toplam kirletici kütlesinin düşük bir oranına tekabül eder. Ancak düşük oranda olmasına rağmen susuz faz sıvısı formundadır ve özellikle arıtım süreçlerinde kirleticinin desorpsiyonu hız sınırlayıcı adım olarak önemlidir (Newell vd. 1995).

2.2.2 Çözünme

Petrol hidrokarbonları birikimi yeterince büyükse, kirletici yeraltı suyuna ulaşabilir ve yanal genişlemeye başlayarak yeraltı suyunda çözünmeye başlar. Çözünmenin derecesi kirleticiyi meydana getiren bileşenlerin çözünürlükleri ve oranlarına bağlıdır (CRC CARE 2015). Çözünen bileşiklerden düz veya dallı zincirli alkanların çözünürlükleri düşüktür. Karbon sayısı ve moleküler ağırlık arttıkça çözünürlük düşer. Örneğin n-propan (C_3) ve n-bütan (C_4) için çözünürlük yaklaşık 60 mg.L^{-1} dolayındayken, dekandan (C_{10}) daha fazla karbonlu n-alkanların toplam çözünürlüğünün $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$ 'i geçmesi beklenmez (Johnston 2010). Monoaromatik bileşikler ve poliaromatik hidrokarbonların (PAH) çözünürlüğü daha yüksektir (Davis vd. 2006). Yeraltı suyu seviyesi değiştiğinde kirleticinin geçirimli zemin içerisindeki dağılımı da buna bağlı olarak değişir ve çoğunlukla “yayılma bölgesi” olarak adlandırılan bölge oluşur. Yayılma yeraltı suyu seviyesinin düştüğü bir dönemde olursa, seviye tekrar yükseldiğinde su tablasının altında kirletici sıkışabilir (CRC CARE 2015).

2.2.3 Buharlaşma

Petrol hidrokarbonlarının gaz fazına geçmesi doğrudan kirleticiden, toprağa tutunmuş partiküllerden veya yeraltı suyunda çözünmüş fazdan olabilir. Hidrokarbon buharları toprak profili boyunca taşınarak yeryüzüne kadar çıkabilir. Bu tür organik buharların hareketi temel olarak difüzyon ile olsa da, yerel rüzgârlar ve farklı koşullar derinliğin az olduğu yerlerde advektif taşınmaya neden olabilir. Buharların atmosfere ulaşması yüzeydeki koşullara bağlıdır. Taşınım süreçlerinin büyüklüğü, biyolojik parçalanma ve yüzeyde bulunabilecek bina vb. yapılar, hidrokarbon buharının atmosfere taşınımını etkileyen unsurlardır (Davis vd.

2006). Kirleticinin su ve buhar fazları arasındaki dağılımı kirletici derişimine ve Henry sabitine bağılıdır. Genelde petrol hidrokarbonları kirleticilerinin azalmasında buharlaşmanın etkisi ihmal edilir ancak vadoz bölgede etkisi yüksek olabilir (MacLaughlan vd. 2006).

2.2.4 Biyolojik Parçalanma

Birçok çalışmada biyolojik parçalanmanın hidrokarbon yakıtlarının kütlece azalmasında en önemli unsur olduğu gösterilmiştir (MacLaughlan vd. 2006). Petrol hidrokarbonları parçalayan mikroorganizmalar doğada yaygın olarak bulunurlar ve kirlilik koşullarında popülasyonları kolaylıkla büyüyebilir. Mikroorganizmalar karbon kaynağını kullanabilmeleri ve ihtiyaçları olan enerjiyi sağlayan kimyasal reaksiyonları devam ettirebilmeleri için bir elektron alıcıya ihtiyaç duyarlar. Çoğu zaman en uygun elektron alıcı organik bileşiklerin aerobik parçalanmasını sağlayan moleküler oksijendir (O₂):



Ancak oksijen temini genellikle toprak yüzeyinden vadoz bölgesi boyunca gaz difüzyonu ile sınırlıdır. Yeraltı suyunda da çözülmüş oksijen derişimlerinin düşük olması beklenir (Johnston 2010).

Ortamda oksijen seviyesi yetersiz olduğunda nitrat, demir, sülfat gibi diğer elektron alıcılar uygun mikroorganizmalar tarafından kullanılabilir (anoksik veya anaerobik şartlarda). Genelde elektron alıcılar enerji verimliliğine göre azalan bir sıralamada tercih edilirler (yukarıdaki sıralamadaki gibi) (Johnston 2010).

Biyolojik parçalanmayı sınırlayabilen diğer faktörler nütrientler (azot, fosfor ve eser elementler), sıcaklık ve nem içeriği olabilir (Johnston 2010). Özellikle aşırı kirlilik durumlarında azot ve fosfor sınırlayıcı nütrient durumuna geçerek biyolojik faaliyeti sınırlayabilir.

2.3 AĞIR METAL KATKILI PETROL HİDROKARBONLARI KİRLİLİĞİ VE KONUSYLA İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Ağır metal ve organik kirleticilerin beraber bulunduğu sahalar, dünya genelinde acilen çözüm üretilmesi gereken toprak kirliliği sorununun önemli bir bileşeni haline gelmiştir (Dong vd. 2013). Amerikan Çevre Koruma Örgütü'ne (EPA) göre, kirlenmiş sahaların % 67'si hem ağır metal hem organik kirletici içermektedir (USEPA 2004). Bu kirleticilerin çoğu toksik, mutajenik ve karsinojenik özellikler göstermektedir ve doğada zor parçalandıkları için tehlike arz etmektedir. Bu nedenle bu tür kirleticilerle kirlenmiş sahalar için uygun arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir (Perez vd. 2010).

Kirleticilerin fiziksel ve kimyasal yapılarının birbirinden oldukça farklı olması bu gibi sahaların arıtımını zorlaştırmaktadır. Ağır metaller; çoğunlukla suda/asitte çözünebilen, yeraltında hareketli, toprak Fe-Mn oksitlerine ve organik maddesine bağlanır özelliktedir. Bunun aksine organik kirleticilerin büyük bir kısmı hidrofobik olup, topraktaki organik maddelerle kolayca entegre olan ve arıtılması zor maddelerdir (Cang vd. 2013). Metal ve organik kirletici karışımlarının bulunduğu sahaların arıtımını zorlaştıran bir diğer etken, ağır metallerin organik kirleticilerin biyolojik parçalanma süreçlerini inhibe etmesidir (Al-Saleh ve Obuekwe 2005, Sneath vd. 2013, Sprocati vd. 2012).

Metal ve organik kirletici karışımlarının bulunduğu sahaların arıtımında çoğunlukla termal prosesler (Biache vd. 2008), toprak yıkama, katılaştırma/kararlı hale getirme (solidifikasyon/stabilizasyon) gibi yöntemlerin yanında, yerinden çıkartma ve deponi alanlarında depolama seçeneği de uygulanabilmektedir (Maturi ve Reddy 2006; Thavamani vd. 2011). Ancak bu yöntemler toprağın yeniden kullanılma imkânını kısıtlamaları, toprağın doğal yapısını kalıcı olarak deforme edebilmeleri veya yüksek maliyetleri gibi nedenlerle önemli dezavantajlara sahiptir. Ağır metallerle bir arada bulunan organik kirleticiler hafif susuz faz sıvılar (LNAPL) (petrol hidrokarbonları) ve ağır susuz faz sıvılar (DNAPL) (halojenli alkanlar, alkenler ve aromatikler; poliklorlu bifeniller, kömür katranı, kreozot, eterler) olarak ikiye ayrılır. Ağır metal ve LNAPL kirleticilerinin bir arada olması, ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği olarak adlandırılabilir. Ağır metaller en yaygın inorganik kirletici sınıfı, petrol ve türevleri ise en yaygın organik kirletici sınıfıdır. Kirlenmiş sahalarda ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği de bu nedenle oldukça sık karşılaşılan bir durumdur.

Konu ile ilgili yapılan çalışmalar genellikle sadece metal veya sadece organik kirleticiler üzerine yoğunlaşmıştır ve her iki kirletici türünün aynı anda bulunduğu sahaların arıtımı üzerine daha az sayıda laboratuvar ve saha çalışması mevcuttur (Sneath vd. 2013). Çizelge 2.2’de toprakta ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliği arıtımı ile ilgili son beş yılda yapılan çalışmalar sunulmuştur.

Çizelge 2.2 Ağır metal ve petrol hidrokarbonları (burada TPH ve PAH) ile kirlenmiş toprakların arıtımı ile ilgili literatür çalışmaları.

Çalışma	Yöntem	Kirleticiler*
Falciglia vd. 2019	Kimyasal destekli mikrodalga ışınları	Hg, TPAH
Huang vd. 2019	Biyolojik arıtım (Bioaugmentation)	Cr, Fenantren
Li vd. 2019	Biyolojik arıtım (Bioaugmentation)	Pb, Floranten
Robichaud vd. 2019	Bitkisel arıtım (Phytoremediation) + Mantar ve kompost ilavesi	As, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, TPH
Jeelani vd. 2018	Bitkisel arıtım (Phytoremediation)	Cd, TPAH
Wang vd. 2018	Kalsinasyon (Calcination) yöntemi	Zn, Cu, Naftalen, Floranten
Agnello vd. 2016	Bitkisel arıtım (Phytoremediation) + Biyolojik arıtım (Bioaugmentation)	Cu, Pb, Zn, TPH
Montenegro vd. 2016	Bitkisel arıtım (Phytoremediation) + Biyolojik arıtım (Bioaugmentation)	Cu, TPH
Tang vd. 2016	Biyolojik arıtım (Mantar türü <i>Pleurotus eryngii</i>)	Ni, Floranten
Chen vd. 2016b	Bitkisel arıtım (Phytoremediation) + Biyolojik arıtım (Bioremediation)	Cd, Zn, TPAH
Chen vd. 2016a	Ultrason destekli toprak yıkama ve özel bakteri türleri aşılama	Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, As, Cr, TPAH
Wang vd. 2015	Bitkisel arıtım (Phytoremediation) + Yardımcı kimyasal	Pb, Fenantren
Chirakkara ve Reddy 2015	Bitkisel arıtım (Phytoremediation)+Yüzey aktif madde+Biyokütle ilavesi	Pb, Cd, Cr, Naftalen, Fenantren
Ammami vd. 2015	EK(Şelatlaştırıcı madde+Yüzey aktif madde)	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, TPAH
Seo vd. 2015	EK + Fenton + Yıkama	Zn, TPH, PAH

*EK: Elektrokinetik arıtım, TPH: Toplam Petrol Hidrokarbonları, TPAH: Toplam Poliaromatik Hidrokarbonlar

Genel anlamda çalışmaların bitkisel arıtımı da içine alan biyolojik arıtım metotları ve elektrokinetik arıtım üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Ağır metallerden çoğunlukla Pb, Zn, Cd, Cu, Cr ve Ni alışılmıştır. Organik kirletici olarak ise toplam petrol hidrokarbonları ve toplam veya münferit PAH bileşikleri giderimi incelenmiştir.





BÖLÜM 3

SIFIR DEĞERLİKLİ DEMİR NANOTANECİKLERİ (SDDN)

Nanoteknolojinin günümüzde ulaştığı nokta üstün fiziko-kimyasal, optik ve manyetik özelliklere sahip nano boyutlu malzemelerden faydalanmamızı sağlamaktadır. Nanoteknolojinin sunduğu imkânların kullanıldığı alanların bazıları elektronik, kozmetik, farmasötik, inşaat, ulaşım, enerji, tıp ve tarım olarak sıralanabilir (Trujillo-Reyes vd. 2014). Son dönemde yapılan çalışmalarla birlikte nanoteknolojinin çevre kirliliği ve kontrolünde de etkin bir şekilde kullanılmaya başlandığı görülmektedir.

Nano boyutlu malzemelerin çevresel teknolojilerde kullanımında en önemli örneklerden biri SDDN'dir. Sıfır değerlikli demir (SDD) geçmişte, özellikle geçirgen reaktif bariyer teknolojisi ile birlikte yeraltı suyu arıtımında kullanılmış bir malzemedir. Ancak kirletici kaynağına müdahaleye imkân vermemesi ve inşasında karşılaşılan zorluklar (bariyer derinliği gibi) geçirgen reaktif bariyerlerin uygulama alanlarını sınırlandırmaktadır. Sıfır değerlikli demirin (SDD) temel laboratuvar teknikleri ile nano boyutta sentezlenmesi (Wang ve Zhang 1997), SDD'nin kirletici gideriminde kullanımı alanında bir dönüm noktası olmuştur. Bu sayede çok yüksek yüzey alanı/ağırlık oranına ulaşan sıfır değerlikli demir nanotaneçikleri (SDDN), mikron boyutlulara göre çok daha reaktif ve çoğu geçirgen yüzeyin boşluklarında hareket edebilir hale gelmişlerdir. Dolayısıyla yeraltında kirleticinin yoğunlaştığı bölgeye SDDN enjeksiyonu yapılarak doğrudan kirletici kaynağına ulaşabilme imkânı doğmuştur (O'Carroll vd. 2013).

3.1 NANOMATERYALLER

Uzunluğu nanometre mertebesinde ölçülen ve iki veya üç boyutlu olarak 100 nm'den küçük ölçülere sahip malzemeler nanomateriyal olarak adlandırılmaktadır (Song vd. 2019). Farklı kullanım amaçlarına göre üretilen nanomateriyaller dört grupta toplanabilir:

- 1) Karbon-tabanlı malzemeler: Genellikle oyuk küre, elipsoit ve tüp formlarında ve ağırlıklı olarak karbondan oluşan malzemelerdir. Küre ve elipsoit karbon nanomateriyaller fulleren, silindirik olanlar ise nanotüpler olarak adlandırılırlar.
- 2) Metal-tabanlı malzemeler: Nano boyutlu metaller ve metal oksitler (nanodemir, nanogümüş, titanyum dioksit vb.) ve kuantum noktalar (quantum dots) bu gruba dahildir. Kuantum noktaları yüzlerce atomdan binlerce atoma kadar atom barındırabilen yarı iletken kristallerdir.
- 3) Dendrimerler: Dallı bir yapıya sahip nanoboyutlu polimerlerdir. Dendrimer yüzeyi belirli kimyasal fonksiyonları yerine getirebilecek çok sayıda zincir uçlarına sahiptir.
- 4) Kompozitler: Nanopartiküllerin diğer nanopartiküllerle veya daha büyük boyutlu malzemelerle bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir (Neumann 2010).

Nanomalzemeler ayrıca fiziksel özelliklerine göre nanotanecikler, nanoteller, nanolevhalar, nanotüpler, nanomembranlar ve kuantum noktalar olarak da sınıflandırılabilir (Li vd. 2016). Nanomateriyallerin sahip olduğu özellikler boyuta bağlı, yüzey özelliklerine bağlı ve kuantum temelli özellikler olarak gruplandırılabilir. Nanometre mertebesindeki boyutlar ve yüzey özellikleri nanomateriyallere katalitik özellikler sağlarken, aynı zamanda yüksek reaktivite ve adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Üstün optik ve elektronik fonksiyonları ise kuantum temelli özelliklerdir (Li vd. 2016).

Nanomateriyaller yaygın bir şekilde, çevresel risk değerlendirme ve izleme alanında kullanıldığı gibi, giderek artan oranda su ve toprak arıtımında da kullanılmaktadır (Li vd. 2016). Toprak ve yeraltı suyu arıtımında Avrupa ve Amerika’da en çok kullanılan nanomateriyal SDDN’dir (Lefevre vd. 2016).

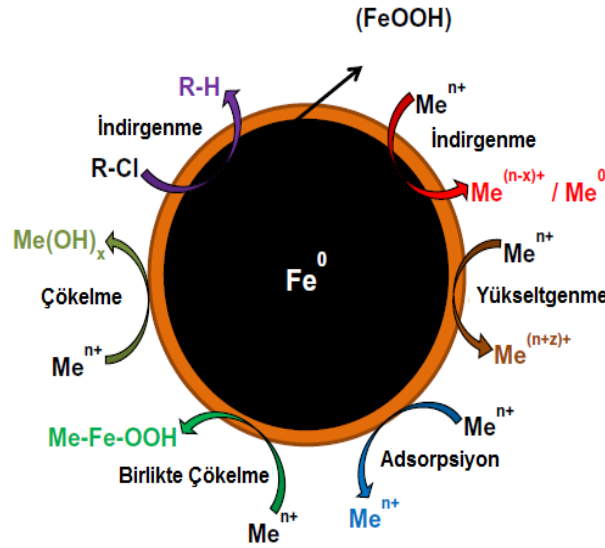
3.2 SDDN’İN YAPISI, ÖZELLİKLERİ VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

SDDN tipik olarak 100 nm’den küçük çaplara sahip, Fe^0 kabuk ve onu saran demir (hidro)oksit kabuktan oluşan bir malzemedir (Şekil 3.1). Fe^0 etrafındaki kabuk, malzeme sentezlendikten hemen sonra yüzeyde gerçekleşen oksitlenme nedeniyle oluşur ve en az 3 nm kalınlığındadır (Lefevre vd. 2016). Aynı şekilde sulu çözeltilerinde, su ve oksijen ile reaksiyona girmesiyle dış yüzeyinde demir (hidro)oksit kabuk oluşumu gerçekleşir. Araştırmalar kabuğun magnetit, goethite, wuestit gibi bileşenlerden oluştuğunu göstermiştir (Tosco vd. 2014). Çekirdek elektron verici olarak maddeleri indirgeme kapasitesine sahiptir.

Kabuk ise daha çok elektron alıcı rolündedir. Adsorpsiyon ve kompleksleşme reaksiyonları kabukta gerçekleşir (Cai vd. 2019). İnce ve biçimsiz kabuk, metalden elektron transferine üç yolla izin verir (Carroll vd. 2013):

- 1) Kabuğun oyuk ve gözenekli bölgelerinden doğrudan,
- 2) İletim bandından dolaylı olarak,
- 3) Adsorbe olmuş veya yapısal olarak bulunan Fe^{2+} vasıtasıyla.

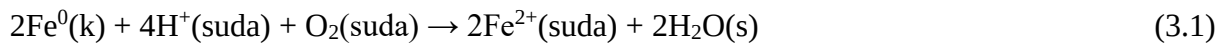
Bu sayede SDDN dış kabuk yüzeye rağmen kirleticileri indirgeme potansiyelini korur. Kabuk aynı zamanda birçok metal için iyi bir adsorbent olarak da görev yapar (O'Carroll vd. 2013).

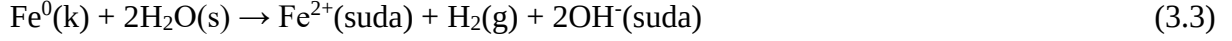
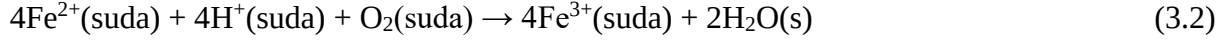


Şekil 3.1 Sıfır değerlikli demir nanotaneçığının (SDDN) çekirdek-kabuk formundaki yapısı ve kirlenici giderim mekanizmaları (O'Carroll vd. 2013).

SDDN çevre dostu, geniş yüzey alanına sahip, yeraltında hareket kabiliyeti yüksek, reaktivliği yüksek, yüzeyi bağlanma bölgeleri bakımından zengin ve düşük maliyetli bir malzemedir (Wu 2019). SDDN'nin boyut dağılımı ağırlıklı olarak 10 – 100 nm aralığındadır ve yüzey alanı yaklaşık $10 - 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ seviyelerindedir (Tosco vd. 2014).

SDDN sulu ortamda yüksek derecede korozyona eğilimlidir. Oksijen varlığında Fe^0 yükseltgenerek Fe^{2+} (hızlı süreç) ve Fe^{3+} (yavaş süreç) halini alır (Denklem 3.1 ve 3.2). Ayrıca korozyon anaerobik koşullarda suyun yükseltgeyici olduğu ve ürün olarak moleküler hidrojenin oluştuğu reaksiyonla da gerçekleşebilir (Denklem 3.3).





Fe^{2+} ve Fe^{3+} sadece belirli çevresel koşullarda kararlı oldukları için, ilerleyen süreçte Fe_3O_4 (maghemite), Fe_3O_4 (magnetite), FeOOH (lepidocrocite) veya $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) gibi çözünmeyen demir türlerine yükseltgenebilirler (Lefevre vd. 2016). Yukarıdaki reaksiyonlar incelendiğinde, SDDN'nin korozyonunun sadece SDDN'nin kimyasal ve yüzey özelliklerini etkilemediği, aynı zamanda içinde bulunduğu ortamın pH, iyonik kompozisyon gibi parametrelerini etkileyebileceği anlaşılmaktadır (Zhao vd. 2016).

SDDN yüksek reaktivlik özelliği nedeniyle halojenli bileşikler, nitroaromatik bileşikler, ağır metaller, PAH'lar, nitrat, fosfat, boyalar, fenoller gibi çok sayıda kirletici grubu üzerinde etkilidir (Lefevre vd. 2016; Fu vd. 2014). Kirletici türüne göre indirgenme/yükseltgenme, adsorpsiyon ve çökeltme temel giderim mekanizmalarıdır (Şekil 3.1) (O'Carroll vd. 2013). Toprak altında hareketliliği yüksek olduğu için, SDDN uygulaması kazı işlemi gerektirmemektedir. Derişik SDDN sulu süspansiyonu doğrudan yeraltına veya kirlilik kaynağı yakınına pompalanmaktadır (Lefevre vd. 2016).

SDDN sentez yöntemleri arasında kimyasal indirgeme yöntemleri en çok kullanılan yöntemlerdir. Ancak tanecik boyutu, yüzey alanı, kristallik derecesi, kabuk kalınlığı/yapısı ve nanotanecik davranışları üretim yöntemine göre değişkenlik gösterebilmektedir. SDDN sentez yöntemleri şu şekilde sıralanabilir (Stefaniuk vd. 2016):

- 1) Litografik Ögütme: Kaba demir parçalarının öğütülerek nanotanecik haline getirilmesidir.
- 2) Hassas öğütme: Mikro demir parçalarının çelik bilyelere sahip döner bir haznede yüksek hızlarda parçalanmasıdır.
- 3) Kimyasal indirgeme: Demir tuzlarının indirgeyici kimyasallar (en fazla kullanılan NaBH_4) kullanılarak Fe^0 'a indirgenmesidir.
- 4) Karbotermal indirgeme: Fe^{2+} yüksek sıcaklıklarda ($>500\text{ }^\circ\text{C}$) ve gaz fazında indirgeyici maddelerin (H_2 , CO_2 , CO gibi) varlığında Fe^0 'a indirgenir.
- 5) Ultrasonik yöntem: İndirgeyici maddeler (NaBH_4) ve ultrases kullanılmasıdır.

- 6) Elektrokimyasal yöntem: Demir tuzlarının elektroliz vasıtasıyla indirgenmesidir. Fe^{2+}/Fe^{3+} tuzları, elektrotlar ve elektrik akımı kullanılır.
- 7) Yeşil üretim yöntemi (Green synthesis)

Yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 3.1’de verilmiştir. Bu yöntemler arasında en fazla sıvı fazda indirgeme yöntemi metal tuzları kullanılarak uygulanmaktadır (Li vd. 2016). SDDN’nin kimyasal yollarla sentezlenmesi kaçınılmaz şekilde toksik kimyasalların oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda bitki ekstraktları kullanılarak gerçekleştirilen düşük maliyetli ve çevre dostu yeşil üretim yöntemi öne çıkmıştır. Yeşil üretimde yan ürün olarak toksik olmayan ve biyobozunur maddeler (enzim, protein, polisakkarit, organik asitler, polifenol) oluşmaktadır (Li vd. 2016).

Çizelge 3.1 SDDN üretiminde kullanılan veya üzerinde çalışılan üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Stefaniuk vd. 2016)

Yöntem	Avantajlar	Dezavantajlar
Litografik öğütme	Düşük maliyet	Tanecik boyutu ve dağılımının kontrolü sınırlı
Hassas öğütme	Toksik kimyasal yok, hızlı üretim, düşük enerji sarfıyatı	-
Kimyasal indirgeme	Temel laboratuvar koşullarında kolay üretim imkanı	Toksik kimyasal kullanımı
Karbotermal indirgeme	Küre formunda nanotanecik üretimi, ucuz indirgeyici maddeler	Henüz yeterli bilgi yok
Ultrasonik yöntem	Küçük boyutlu nanotanecik üretimi	Toksik kimyasal kullanımı
Elektrokimyasal yöntem	Düşük maliyet	Nanotaneciklerin kümelenme eğilimi yüksek
Yeşil üretim	Toksik kimyasal yok	Nanotanecik formu düzensiz

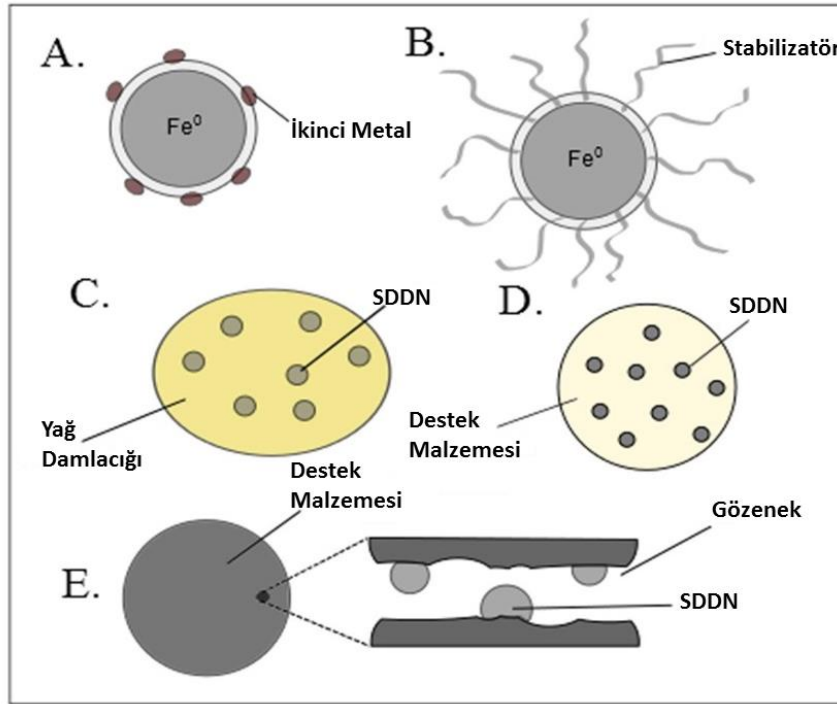
3.3 SDDN’YE UYGULANAN MODİFİKASYONLAR

Çıplak SDDN bir araya gelerek birleşme eğilimindedir ve yüksek reaktivlikleri nedeniyle kolayca oksitlenirler. Bu durum yüzey alanlarının ve toprak altındaki hareketliliklerinin düşmesine neden olmaktadır. Bu durumu önlemek ve SDDN uygulamasını iyileştirmek amacıyla çeşitli modifikasyonlar yapılmaktadır (Şekil 3.2). Örneğin SDDN’nin yüzeyleri elektrostatik itme veya sterik stabilizasyon özelliklerine sahip maddelerle kaplanabilmektedir. Bunlar genelde polielektrolitler, anyonik veya noniyonik surfaktanlar veya biyopolimer gibi malzemeler olmaktadır (Li vd. 2016). Yüzey kaplamaları SDDN’nin yüzey yükünü değiştirerek moleküller arasındaki elektrostatik çekimi önlemektedir (Stefaniuk vd. 2016).

Kullanılan stabilizatörün toksik olmaması ve biyobozunur özellikte olması önem arz etmektedir (Cai vd. 2019).

Bazı durumlarda ise SDDN yüzeyi katalizör görevi gören ikinci bir metalle kaplanarak reaktivlik artırılmaktadır. Pd, Pt, Ag, Cu ve Ni bu amaçla kullanılan ve reaktivliği önemli ölçüde artıran katalizörlerdir (Stefaniuk vd. 2016, Tosco vd. 2014). İki metalli sistemler uzun dönemde pasifleşme sorununu da hafifletmektedir (Li vd. 2016).

Ayrıca silikon dioksit, zeolit, kil, chitosan, aktif karbon, karbon nanotüpler, grafen, fulleren gibi malzemelerin özelliklerinden faydalanmak için destekli SDDN denemeleri de yapılmaktadır (Li vd. 2016). SDDN yukarıdaki taşıyıcı malzemelerin yüzeyine tutunarak veya gözeneklerine hapsedilerek sabitlenmektedir. Bu uygulamanın bir diğer faydası da özellikle su arıtımında SDDN'nin arıtım yapılan ortamdan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmasıdır (Stefaniuk vd. 2016).



Şekil 3.2 SDDN modifikasyon türlerinin şematik gösterimi (A) İki metalli yapı (B) Stabilizatör malzemeyi kaplama (C) emülsiyonlaştırılmış SDDN (D) SDDN'nin destek malzemesi yapısına gömülmesi (E) SDDN'nin destek malzemesi yüzeyinde birikmesi (Stefaniuk vd. 2016).

Emülsiyonlaştırılmış SDDN, ağır susuz faz sıvısı (DNAPL) sınıfına giren kirleticilere SDDN'nin daha verimli bir şekilde ulaşması ve reaksiyona girebilmesi amacıyla

geliştirilmiştir. Gıda olarak kullanılan bitkisel yağlar veya ticari yüzey aktif maddeler içeren yağlar kullanılmaktadır. SDDN yağ damlacıklarının içine hapsedilerek etrafı yağdan oluşan bir filmle kaplanmaktadır. Hidrofobik yağ tabakasında biriken kirletici SDDN tarafından giderilmektedir. Yağ tabakası aynı zamanda SDDN'nin korozyon reaksiyonlarıyla veya diğer toprak bileşenleriyle reaksiyona girerek pasifleşmesini önlemektedir (Zhao vd. 2016).

3.4 AĞIR METAL KAYNAKLI TOPRAK KİRLİLİĞİNDE SDDN'NİN KULLANIMI

SDDN'nin özellikle su kaynaklarından ağır metal gideriminde kullanılması, üzerinde uzun süredir çalışılan bir konudur. Son yıllarda toprak ve yeraltı suyundan ağır metal gideriminin, söz konusu bölgeye SDDN enjeksiyonu ile gerçekleştirilmesi üzerinde durulmaktadır. Ağır metallerin doğada dönüşümü, çözünürlüğü, hareketliliği ve dolayısıyla toksisitesi; redoks, çökelme/çözünme ve adsorpsiyon/desorpsiyon tepkimelerine bağlıdır. Ağır metal arıtımında uygulanan temel strateji, söz konusu mekanizmalar kullanılarak, metalin hareketliliğinin, biyoelverişliliğinin ve toksisitesinin kontrol edilmesine dayanmaktadır (Trujillo-Reyes vd. 2014). Bu bağlamda ağır metal kirliliği olan topraklarda SDDN uygulaması ile ağır metallerin hareketsizleştirilmesi (immobilization) amaçlanmaktadır.

Çoğunlukla çevresel tehdit unsuru olan metallerin çözünürlüğü, hareketliliği ve toksisitesi yükseltgenme basamağına bağlıdır (Trujillo-Reyes vd. 2014). SDDN ile ağır metal gideriminde standart redoks potansiyeli (E°) en temel etkidir. Redoks potansiyeli Fe^{0^+} a yakın veya ondan daha negatif olan metaller (Cd, Zn gibi) yüksek oranda demir (hidr)oksit kabuğa adsorbsiyon yoluyla giderilir. E° değeri Fe^{0^+} 'dan daha yüksek olan metaller (Cr, As, Cu, U ve Se gibi) yüksek oranda indirgenme ve çökelme yoluyla giderilir. E° değeri Fe^{0^+} 'dan daha yüksek ama yine de Fe^{0^+} a yakın olan metallerin (Pb, Ni gibi) gideriminde hem indirgenme hem adsorpsiyon mekanizmaları etkilidir. Ortamın jeokimyasal özelliklerine göre (pH, redox potansiyeli (E°), kirletici derişimi ve dağılımı gibi), oksidasyon ve demir oksitlerle eş-çökelme mekanizmaları da giderimde etkili olabilir (O'Carroll vd. 2013).

SDDN kullanılarak toprakta ağır metallerin hareketsizleştirilmesi, son yıllarda çalışmaların yoğunlaştığı bir alandır. Cr ve Pb üzerinde yoğunlaşan çalışmaların yanı sıra; Zn, Ni ve Cd ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Çizelge 3.2). Ayrıca bir yarı metal olan As ile ilgili de çalışmalar yapılmaktadır. Xu ve Zhao (2007) laboratuvar ölçekli kesikli ve kolon deneyleriyle su ve toprak ortamında Cr(VI)'nın SDDN ile indirgenmesini incelemiştir. Cr ile kirletilmiş kumlu

toprakta kromun sızıntı suyuna karışma oranı (leachability) % 50'den fazla azaltılmış ve daha az toksik Cr(III)'e dönüşmüştür. Alidokht vd. (2011) nişasta ile stabilize edilmiş SDDN kullanarak kirletilmiş toprakta, kromun sabitlenmesinde iyi sonuçlar elde etmiştir. Singh vd. (2011) sentezledikleri ve karakterize ettikleri karboksimetil-selüloz ile stabilize edilmiş SDDN'yi kullanarak, Cr(VI) ile kirletilmiş toprakta kesikli deneyler gerçekleştirmişlerdir. Cr(VI) içeriği %100'e varan oranlarda indirgenmiş ve pH, temas süresi, stabilize edici madde ve hümkik asit içeriği faktörlerinin prosesi etkilediği görülmüştür. Aynı araştırmacılar deri tabaklama atıklarıyla kirlenmiş toprak numunesiyle yaptıkları pilot ölçekli çalışmada da benzer başarılı sonuçlar elde etmişlerdir (Singh vd. 2012). Karboksimetil-selüloz ile stabilize edilmiş SDDN ile yapılan diğer çalışmalarda da, Cr(VI) arıtımı başarılı bir şekilde gerçekleşmiş; in vitro toksisite testleri ve fitotoksisite testleri ile topraktaki toksik etkinin düştüğü gözlenmiştir (Wang vd. 2014b; Wang vd. 2014c). Chrysochoou vd. (2012) kolon deneyleriyle kalsiyum polisülfid ve yeşil çay ekstraktı ile stabilize edilmiş SDDN'nin, Cr(VI) giderim performanslarını karşılaştırmıştır. Arıtma performansları ve yeraltı suyu kalitesine olası etkilerini değerlendiren araştırmacılar, kalsiyum polisülfidin daha fazla öne çıktığı sonucuna varmışlardır. Demir sülfat ve SDDN'nin karşılaştırıldığı bir diğer çalışmada ise endüstriyel bir sahadan alınan toprakta, Cr(VI) içeriğinin SDDN ile daha hızlı ve etkili şekilde indirgeniği belirlenmiştir (Di Palma vd. 2015).

Nemcek vd. (2014) eski bir deri tabaklama tesisi sahasında SDDN enjeksiyonu ile doymuş zonda Cr(VI) giderimi gerçekleştirmişlerdir. Yeraltı suyu Cr(VI) ve toplam Cr içeriğinin hızla düştüğü ve yeraltı suyunun kimyasal ve toksisite yönünden olumsuz etkilenmediği belirlenmiştir. Toprak numuneleri üzerinde yapılan fosfolipid yağ asidi analizlerinde (PLFA), yerel mikroorganizma popülasyonunun süreçle birlikte canlandığı ortaya konmuştur. Nemcek vd. (2014)'nin bu çalışması, bu alandaki ender arazi çalışmalarından bir tanesidir. Fajardo vd. (2012)'nin yaptığı çalışmada Pb %25 ve Zn % 20 oranlarında hareketsizleştirilmiş ve SDDN'nin mikrobiyal popülasyon ve biyolojik aktivite üzerinde olumsuz etkisinin az olduğu ancak bakteri kompozisyonunda değişimlerin olduğu görülmüştür. Araştırmacılar SDDN toksisitesinin yüksek oranda doza ve canlı türüne bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Aynı çalışmanın bir diğer ayağında yöntemin uygulanmasıyla oluşabilecek sızıntı suyunun fiziko-kimyasal karakterizasyonu ve ekotoksikolojik etkileri incelenmiştir. SDDN uygulanarak arıtılan toprağın sızıntı suyunun arıtılmayan toprağa göre daha az toksik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Zn kirliliği olan toprağın sızıntı suyu, *V. fischeri* ve *C. elegans* üzerinde Pb ile kirletilmiş toprağın sızıntı suyuna göre daha toksik etki gösterirken; *A.*

franciscana için tam tersi bir durum gözlenmiştir (Gil-Diaz vd. 2014a). Gil-Diaz vd. (2014b) SDDN kullanarak kireçli ve kalkerli iki farklı toprakta Pb ve Zn'yi sabitlemeye çalışarak aynı zamanda bu işlemin toprağın fiziko-kimyasal ve biyolojik özelliklerine etkilerini de incelemişlerdir. SDDN'nin Pb üzerinde daha iyi sonuçlar verdiğini belirlemişler ve işlemin toprak özellikleri üzerinde herhangi bir olumsuz etkisine rastlamamışlardır. Aksine toprak respirasyonu ve dehidrojenaz aktivitenin arttığını vurgulamışlardır. Wang vd. (2014a) kesikli toprak yıkama deneylerinde, SDDN ve düşük molekül ağırlıklı organik asit kullanımı (sitrik asit) sonucu % 83'e varan Pb giderim verimleri elde etmiştir. Bu çalışmada düşük molekül ağırlıklı organik asitler şelatlaştırıcı madde olarak kullanılmıştır. Gil-Diaz vd. (2016) SDDN ile Cd, Cr ve Zn'nin biyoelverişliliğinin düşürülmesini arpa bitkilerinin büyümesi ve gelişimi üzerinden incelemiştir. Çalışma sonucunda tüm metallerin biyoelverişliliğinin düştüğü ve özellikle Cr deneylerinde fitotoksitenin azalarak bitki büyümesinin olumlu etkilendiği görülmüştür.

Vitkova vd. (2017) Pb, Zn ve As ile kirlenmiş toprağa SDDN uygulamasında pH (4-8) ve sürenin (48-192 saat) etkisini incelemiştir. Cd, Pb ve Zn'nin topraktan ayrılma oranına pH etkisi U biçimli bir grafik şeklinde elde edilirken, As yüksek oranda alkali koşullarda ayrılmıştır. Moazallahi vd. (2017) SDDN, SDDN_{EDTA} ve SDDN_{DTPA}'yı karşılaştırmış ve SDDN_{EDTA}'nın Pb'nin hareketsizleştirilmesinde en yüksek verimi (% 70,1 – 86,4) sağladığını bulmuştur. SDDN/Ni nanotancikleriyle Cr(VI) indirgenmesi üzerine yapılan bir başka çalışmada reaksiyon süresi, sıcaklık ve başlangıç pH değeri parametrelerinin Box-Behnken yöntemiyle optimizasyonu yapılmıştır. pH değeri ve sıcaklık değerlerinin süreç üzerinde etkili olduğu ve optimum koşullarda (pH=5, sıcaklık=35°C, süre=20 dk) % 99,36 giderim elde edilmiştir (He vd. 2018). Gil-Diaz vd. (2018) asidik bir toprakta Pb hareketsizleştirilmesini SDDN, kompost ve fosfat ile yaparak en verimli yöntemi belirlemeye çalışmıştır. Sonuçlara göre fosfat, kompost ve SDDN'ye göre Pb'nin hareketsizleştirilmesinde daha etkili olmuştur. Zhou vd. (2019) ise SDDN uygulamasının, topraktaki Pb içeriğini hareketsizleştirdiğini ve bunun yanında toprağın mukavemetini artırdığını tespit etmiştir.

Tüm bu çalışmalar değerlendirildiğinde SDDN'nin toprak ortamında ağır metallerin hareketsizleştirilmesi (sabitlenmesi ve biyoelverişliliklerinin düşürülmesi) ve toksik etkilerinin azaltılması için son derece uygun olduğu sonucuna varılmaktadır. Bunun yanında SDDN'nin mikroorganizmalar üzerinde kanıtlanmış toksik etkileri olmasına rağmen, bu etkilerin türe göre değiştiği ve kompleks toprak mikroorganizma popülasyonlarının saf

kültürlere göre daha dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle ağır metal kirliliği olan yerlerde SDDN'nin, toksik etkilerinin aksine, mikrobiyal faaliyeti artırmasıyla sonuçlanabilmektedir. Çalışmalardan çıkarılabilecek bir diğer sonuç ise SDDN'nin toprak ve toprak türü ile etkileşimleri konusunda sınırlı bilgi bulunmasıdır. Var olan çalışmaların çoğu mikrobiyal etkileri üzerine yapılmıştır ve toprağın işlevselliğine etkisi hakkında daha fazla araştırma yapılmalıdır.

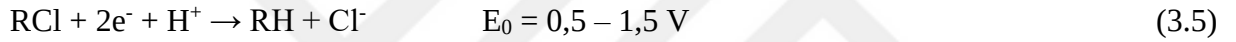
Çizelge 3.2 Toprakta ağır metallerin SDDN uygulaması ile hareketsizleştirilmesi konulu bazı laboratuvar ölçekli çalışmalar ile ilgili bilgiler

Ağır metal	Kirletici derişimi (mg kg ⁻¹)	SDDN derişimi (g/g toprak)	pH	Sıcaklık (C°)	Reaksiyon süresi	Çalışma
Pb	400	⁻¹ (ağırlıkça 0,2-1-5-10%)	8	⁻¹	⁻¹	Zhou vd. 2019
Pb	418	⁻¹ (ağırlıkça 2,5%)	12,2	25	15-45 gün	Gil-Diaz vd. 2018
Cr	118	0,05	4-5-6	25-30-35	2-11-20 dk	He vd. 2018
Pb	250	0,005 – 0,02	⁻¹	25	90 gün	Moazallahi vd. 2017
Pb Zn As	3539 4002 296 -817	⁻¹ (ağırlıkça 1%)	4-5-6-7-8	22±3	48-192 saat	Vitkova vd. 2017
As Cd Cr Pb Zn	100 100 200 200 200	0,001 – 0,2	12,2	25	72 saat	Gil-Diaz vd. 2017
Cd Cr Zn	30 230 11.700	0,007 – 0,009	12,2	⁻¹	72 saat	Gil-Diaz vd. 2016
Cr Ni Pb	155 156 21	⁻²	⁻¹	20	3 saat	Di Palma vd. 2015
Pb Zn	192 250	0,014 – 0,008	12,2	⁻¹	⁻¹	Gil-Diaz vd. 2014a
Pb Zn	195 – 189 158 - 108	0,008 – 0,036	12,2	⁻¹	72 saat	Gil-Diaz vd. 2014b
Pb	564 - 46	0 – 0,004	3 - 9	25	0,5 – 24 saat	Wang vd. 2014a
Cr	200	0,0015	⁻¹	⁻¹	72 saat	Wang vd. 2014b
Cr(VI)	54 - 143	0,045 – 1,35	⁻¹	⁻¹	24 – 144 saat	Wang vd. 2014c
Pb Zn	200 200	0,034	⁻¹	⁻¹	72 saat	Fajardo vd. 2012
Cr(VI)	43,3	0,0001 – 0,0015	⁻¹	⁻¹	⁻¹	Singh vd. 2012
Cr(VI)	100	0,0001 – 0,003	4 - 11	⁻¹	3 saat	Singh vd. 2011
Cr(VI)	83	0,0012	5 - 9	⁻¹	24 saat	Xu ve Zhao 2007

¹Bilgi verilmeyen veya parametrenin kontrol edilmediği çalışmalar.² Numunenin kirletici içeriğine göre stokiometrik olarak hesaplanan değişen dozlarda kullanılmıştır.

3.5 ORGANİK KİRLLETİCİ KAYNAKLI TOPRAK KİRLİLİĞİNDE SDDN'İN KULLANIMI

SDDN güçlü indirgeyici özelliği nedeniyle klorlu organik bileşikler (trikloroetilen (TCE), tetrakloroetilen, poliklorlu bifeniller vb.) gibi halojenli kirleticilerin yanında; pestisitler (DDT, lindan), fenoller ve organik boyalar gibi farklı kirleticiler üzerinde denenmiştir. Bunlar arasında SDDN'nin en eski ve en yaygın kullanımı PCE, TCE, DCE, VC, DCA gibi klorlu hidrokarbonların arıtımında olmuştur (Zhao vd. 2016). SDDN korozyon reaksiyonu ile yükseltgenirken, klorlu bileşikler indirgeyici dehalojenasyon (reductive dehalogenation) yoluyla daha az zararlı bileşiklere dönüştürülürler. Burada klor atomları bileşikten çok adımlı bir süreçle birbirine paralel veya ardışık yürüyen farklı yollarla ayrılır (Tosco vd. 2014).



SDDN uygulamasının petrol hidrokarbonları üzerindeki etkisi ile ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır. Yapılan çalışmalar bir PAH bileşiği olan piren ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$) üzerinde yapılmıştır. Chang vd. (2005) sentezledikleri SDDN ile toprak ortamında laboratuvar koşullarında 60 dk içinde % 70 oranında piren giderimi gerçekleştirdiklerini bildirmiştir ve hız sabitinin SDDN dozuyla doğrusal bir ilişkisi olduğunu bildirmiştir. Benzer bir laboratuvar ölçekli çalışmada Chang ve Kang (2009) yaptıkları kesikli deneylerde piren ile kirlittikleri toprakta optimum koşullarda % 44 giderim verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar kirletici gideriminin SDDN'nin yol açtığı güçlü redoks koşulları sonucunda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde SDDN'nin petrol hidrokarbonları üzerindeki etkisi ve olası giderim mekanizmaları konusunda henüz yeterli bilgi bulunmadığını göstermektedir.

3.6 SDDN ÖZELLİKLERİNİ VE VERİMİNİ ETKİLEYEN FAKTÖRLER

3.6.1 SDDN Derişimi

SDDN derişimi arttıkça, SDDN uygulamasının veriminin yükseldiği birçok çalışmada tespit edilmiştir. Bu durumun sebebi, SDDN miktarı arttıkça reaksiyona girebilecek mevcut aktif bölge sayısının artmasıdır. Ancak aşırı SDDN kullanımının olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla tüm etkili faktörler değerlendirilerek optimum SDDN dozu belirlenmelidir (Jiang vd. 2018).

3.6.2 pH

SDDN ile kirleticiler arasındaki reaksiyon süreçleri üzerinde pH değerinin büyük etkisi vardır. pH değerı SDDN'nin pasifleşmesini (reaktif özelliğinin azalması) hızlandıran veya yavaşlatan, dolayısıyla SDDN'nin reaktif ömrünü ve kirleticiler üzerindeki etkinliğini kontrol eden parametrelerden biridir (Cai vd. 2019, Zhao vd. 2016). Düşük pH değerlerinde daha fazla SDDN protonlarla reaksiyona girecektir ve bu durum pH değerini yükseltir. SDDN'nin çekirdek-kabuk yapısı gözönüne alındığında, pH değerı yüzey yükünü ve proton seviyesini değerştirebildiği için iyonik kirleticilerle olan etkileşimlerinde belirleyici olmaktadır (Zhao vd. 2016).

pH değerı sadece nanotaneceklerin yüzey yükünü değeril, aynı zamanda örneğin ağır metal iyonları gibi kirleticilerin dağılımını da değerştirerek aralarındaki elektrostatik etkileşimi etkileyebilmektedir. Ekstrem pH koşullarında oluşan güçlü elektrostatik itme nedeniyle ağır metallerin sorpsiyonu azalmaktadır. pH değerı nötr bölgeye yaklaştıkça güçlü yüzey koordinasyonu, elektrostatik çekim ve çökeltme reaksiyonları sonucu verim iyileşmektedir (Wu vd. 2019).

3.6.3 Organik Madde

Humik ve fulvik maddeler SDDN'ne güçlü bir şekilde bağlanırlar. Reaktif yüzey alanları için rekabete girerek SDDN'nin verimliliğini düşürürler. Bunun yanında SDDN yüzeyindeki stabilizatör malzemelerle rekabete girerek etkinliklerini azaltabilirler. Böylece SDDN kararlılığını düşürebilirler ve boyutunu büyütebilirler (Cai vd. 2019). Öte yandan organik maddenin SDDN'nin hareketliliğini artırdığı yönünde bulgular elde edilmiştir. Bu durumun

muhtemel sebebi, SDDN yüzeyine tutunan organik maddenin nanotaneciklerin kümelenmesini engellemesidir (Jiang vd. 2018). Organik maddenin SDDN uygulaması üzerinde kirletici ile olan etkileşimleri üzerinden dolaylı etkileri de olabilir. Örneğin organik madde, hidrofobik organik kirleticilerin çözünürlüğünü artırarak SDDN ile temasını artırabilir. Ağır metallerin organik maddeyle güçlü kompleksler oluşturması ağır metallerin adsorpsiyonunu/hareketsizleştirilmesini olumsuz etkileyebilir (Zhao vd. 2016).

3.6.4 Yükseltgenme/İndirgenme Potansiyeli (ORP)

Redoks koşulları kirleticilerin hareketliliği, biyoelverişliliği, kimyasal formları, toksisitesi gibi birçok özelliği üzerinde etkilidir. Benzer şekilde kirleticilerin SDDN ile giderimi veya hareketsizleştirilmesi sürecinde de yükseltgenme/indirgenme potansiyelinin etkisi önemlidir. SDDN yapısındaki Fe^0 ve reaksiyonlarla oluşan Fe^{2+} gibi elektron vericilerle, kirleticilerin yanı sıra doğal ortamda bulunan çok sayıda elektron alıcı da reaksiyona girecektir (Cai vd. 2019).

3.6.5 Sıcaklık

SDDN'nin reaktiflik derecesi, SDDN sentezinin gerçekleştiği veya reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklığa bağlıdır. Sentez reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklık, daha fazla Fe^0 çekirdeği oluşmasını, nanotanecik oluşumunun iyileşmesini ve tanecik dağılımının daha dengeli olmasını sağlamaktadır (Zhao vd. 2016). Sıcaklığın SDDN'nin kirleticilerle reaksiyonları üzerinde, kirletici türüne bağlı olarak etkisi vardır. Örneğin toprakta bulunan DDT'nin SDDN ile giderilmesi sıcaklığın artırılmasıyla iyileşmiştir. SDDN ile giderilen 1,2,3,4,5,6-hekzaklorosikloheksan (γ -HCH)'ın giderim verimi, sıcaklık 298 K'dan 303 K'ya çıkarıldığında %89'dan %99'a çıkmıştır. Sıcaklık daha fazla artırılıp 308 K'a çıkarıldığında ise verim %78'e düşmüştür (Jiang vd. 2018).

Sıcaklık reaksiyon sisteminin enerjisini, reaksiyon hızını ve sorpsiyon miktarını etkiler. Sorpsiyon izotermi sıcaklığın sorpsiyon davranışları üzerindeki etkisini açıklar. Örneğin ağır metallerin nanomateriyaller üzerinde adsorpsiyonu, farklı çalışmalarda diğer modeller de olmakla birlikte ağırlıklı olarak Langmuir modeliyle uyumludur (Wu vd. 2019).

3.6.6 İyon Şiddeti

Çift tabaka teorisi temel alındığında, katyonların varlığının SDDN taneciklerinin kararlılığını etkileyebileceği bilinmektedir. Araştırmalar ortamda Ca^{2+} bulunduğunda tanecik boyutlarının büyüdüğünü (daha fazla kümelenme), yüzey alanının azaldığını ve topraktaki hareketliliğin düştüğünü göstermiştir. Stabilizatör ilave edilmiş nanotaneciklerde, çift tabaka sıkıştırması elektrosterik etkileşimler nedeniyle daha zayıf olduğundan, katyonların etkisi önemli ölçüde azalabilir (Zhao vd. 2016).

3.7 SDDN’İN MİKROORGANİZMALAR ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Nanomateriyallerin arıtım faaliyetlerinde kullanımı, sunduğu avantajların yanında, olası toksik etkileri nedeniyle canlılar üzerinde birtakım riskler de oluşturmaktadır. Nanomateriyallerin toksik özellikleri ağırlıklı olarak yüksek reaktivliklerinden ileri gelmektedir. Araştırmalar SDDN’nin hücre zarına adsorpsiyon yoluyla tutunduğunu veya zardan geçtiğini; bunun sonucunda da hücresel işleyişte dengesizliklere yol açtığını göstermiştir. Hücre zarına tutunan nanotaneciklerin hücresel kanalların tıkanması, zar yapısının bozulması, hücrenin hareketinin azalması gibi etkileri olmaktadır. Bunların yanında nütrient alımını engelleyerek hücre ölümüne sebep olabilmektedir. SDDN’nin mikroorganizmalar üzerindeki olumsuz etkilerinin bir diğer sebebi de oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan reaktif oksijen türleridir (Stefaniuk vd. 2016).

Yapılan çalışmalarda bakteri türünün SDDN’ye karşı hassasiyeti etkileyen bir faktör olduğu görülmüştür. Örneğin yüksek SDDN derişimlerinin *Klebsiella planticola* veya *Klebsiella oxytoca* üzerinde toksik etkisi görülmemiştir. Ancak *Bacillus nealsonii* üzerinde yüksek toksik etkisi belirlenmiştir (Lefevre vd. 2016). Ayrıca, SDDN’nin olumsuz etkilediği mikrobiyal kompozisyonun, SDDN uygulaması tamamlandıktan sonra eski durumuna dönebildiği de görülmüştür. Öte yandan, SDDN’nin mikroorganizmalar üzerinde pozitif etkilerinin tespit edildiği çalışmalar da bulunmaktadır (Stefaniuk vd. 2016).

SDDN’nin bakteriler üzerindeki etkisinin SDDN dozuyla yakın ilişkisi olduğu belirlenmiştir. Araştırma sonuçları 500 mg SDDN kg^{-1} üzeri derişimlerde, toprak organizmaları üzerinde akut olumsuz etkileri görüldüğünü ve yüzeyinde kaplama olan SDDN türlerinde etkinin azaldığını göstermiştir (Li vd. 2016). Çıplak SDDN’nin bakteriler üzerinde inhibe edici

etkileri olsa da, birçok çalışmada SDDN'nin toksik etkilerinin diğer nanomateriyallere göre sınırlı olduğu bildirilmiştir (Tosco vd. 2014). Ayrıca polimer kaplamalı SDDN kullanılan çalışmalarda, polimerin biyoelverişliliği nedeniyle mikroorganizma aktivitesinin iyileştiği görülmüştür. Birçok çalışmada SDDN uygulaması sonucunda oluşan indirgeyici koşulların anaerobik biyolojik parçalanmayı artırdığı belirlenmiştir (Tosco vd. 2014).





BÖLÜM 4

TOPRAK VE YERALTISUYU ARITIMINDA NANO/BİO YÖNTEMİ

SDDN uygulaması toprak ve yeraltı suyu arıtım yöntemleri arasında yaygınlaşması beklenen potansiyeli yüksek bir yöntem olarak addedilmektedir. Ancak SDDN kullanımı yaygınlaşırken, doğaya bırakılan nanotaneciklerin toprak canlıları üzerinde uzun vadede oluşturabileceği riskler de gözönüne alınmalıdır. Bu bağlamda aşırı SDDN kullanımının önüne geçmek ve yöntemin verimini artırmak amacıyla, farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler SDDN uygulamasıyla birlikte kullanılmaya çalışılmaktadır (Jiang vd. 2018). Söz konusu hibrit yöntemlerin bir diğer fonksiyonunun, farklı özelliklerde birden fazla kirleticinin bir arada olduğu sahaların arıtımı olması düşünülmektedir. Ultrasonik yöntem, UV ışınları, elektrokinetik yöntem, ileri oksidasyon bu yöntemlerden bazılarıdır. Bu yöntemlerin ise yüksek enerji maliyetleri ve/veya neden oldukları ikincil kirlilik gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu tür olumsuzlukların önüne geçmek amacıyla son yıllarda biyolojik arıtım yöntemlerinin SDDN ile birlikte uygulandığı nano/bio yöntemi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Nano/bio yöntemlerinin, bitkisel arıtımın (phytoremediation) SDDN ile birlikte uygulanması ve mikroorganizmalarla biyolojik arıtımın SDDN ile birlikte uygulanması şeklinde iki yolu vardır (Jiang vd. 2018).

Nano/bio yönteminin çıkış noktasının, sıfır değerlikli demirin (SDD) nitroaromatikler, azo boyaları ve 2,4,6-triklorofenol içeren atıksuların ön arıtımında denendiği çalışmalar olduğu söylenebilir. Bu çalışmalarda indirgenme potansiyeli olan, zor parçalanabilen bileşiklerin SDD tarafından sonraki oksidasyon proseslerine uygun hale getirilmesi amaçlanmıştır (He vd. 2009). Örneğin azo boyasının SDD uygulamasının ardından aktif çamur prosesinde aerobik şartlarda giderildiği gözlenmiştir (Perey vd. 2002). Toprak ve su ortamlarında PCB giderimini inceleyen araştırmacılar (He vd. 2009, Thao Thanh vd. 2015), laboratuvar ortamında ardışık bir sistemde ilk önce Pd/Fe nanotanecikleri ile PCB'yi düşük klorlu bileşiklere indirgemeyi ve ardından izole ettikleri özel bir aerobik PCB parçalayıcı bakteri türü aşılıyarak giderimi tamamlamayı hedeflemişlerdir. Bakteri türünün PCB indirgenmesi sonucu oluşan ürünleri

etkili bir şekilde giderdiği görülmüştür. Kişisel bakım ürünleri başta olmak üzere geniş bir kullanım alanı olan triklosanın (2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter) sulu ortamda nano/bio prosesiyle arıtımı üzerine çalışmalar yapılmıştır (Bokare vd. 2010; Murugesan vd. 2011). Sulu ortamda benzer çalışmalar bromlu difenil eter (Kim vd. 2012), 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (Bokare vd. 2012) ve fenol (Kuang vd. 2013) üzerinde de gerçekleştirilmiştir. Singh vd. (2013) bir pestisit türü olan γ -HCH (1,2,3,4,5,6-hekzaklorosikloheksan) üzerinde toprak ortamında yaptığı çalışmada belli derişimlerde kirleticiyi % 100'e kadar gidermeyi başarmış ve SDDN'nin kullanılan bakteri türünün faaliyetini artırdığını vurgulamıştır. Tilston vd. (2013) doymamış toprak bölgesinde klorlu aromatik giderimini ele aldığı çalışmasında, SDDN'nin bakteri topluluğunun yapısını değiştirdiğini ve kirleticinin biyolojik olarak parçalanma potansiyelini düşürdüğünü tespit etmiştir.

Literatürde önceki çalışmaların çoğunun biyolojik olarak zor parçalanan, halojenli organik bileşiklerin arıtımı üzerine yapıldığı görülmektedir ve çalışmaların henüz laboratuvar ölçekli araştırmalarla sınırlı olduğu anlaşılmaktadır. Nano/bio yönteminin organik ve inorganik kirleticilerin bir arada bulunduğu kirletici grupları için bir arıtım yöntemi olarak değerlendirildiği çalışmalar ise sınırlı sayıdadır. Bu çalışmalardan bir tanesi SDDN ve kompost ilavesiyle biyolojik arıtımın, ağır metaller ve petrol hidrokarbonları kirliliği olan toprakta denendiği çalışmadır. As, Cr ve petrol hidrokarbonları (dizel kaynaklı alifatik ve aromatik hidrokarbonlar) içeren topraklara SDDN uygulanmış ve evsel atıklardan elde edilmiş kompost ilavesi yapılmıştır. Toprak ve kompostla hazırlanan biyoyığınlarda (biopile), kontrolsüz şartlarda, sızıntı sularındaki As ve Cr değerlerinin anlamlı düzeyde azaldığı ve alifatik hidrokarbonların yaklaşık % 60 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Ayrıca ekotoksisite testleri (solucan ve tohum büyümesi) sonucunda, toksisitenin anlamlı düzeyde azaldığı bildirilmiştir (Galdames vd. 2017). Lacalle vd. (2018) ise, organik atıklarla karıştırdığı Zn, Cu, Cd gibi ağır metaller ve dizel ile kirletilmiş toprağa SDDN uygulamış ve ardından toprağa kanola (*Brassica napus*) bitkisi dikmiştir. Sonuçlara göre organik atık destekli bitkisel arıtımın, ağır metal ve dizel arıtımında iyi sonuçlar verdiğini ancak SDDN'nin ağır metallerin hareketsizleştirilmesi veya hidrokarbon gideriminde etkisinin tespit edilemediğini bildirmiştir. Araştırmacılar kullanılan toprağın karbonat içeriğinin yüksek olmasının bu durumda belirleyici olabileceğini belirtmiştir. Ayrıca SDDN'nin süreç üzerinde toksik etki göstermediği görülmüştür (Lacalle vd. 2018).

BÖLÜM 5

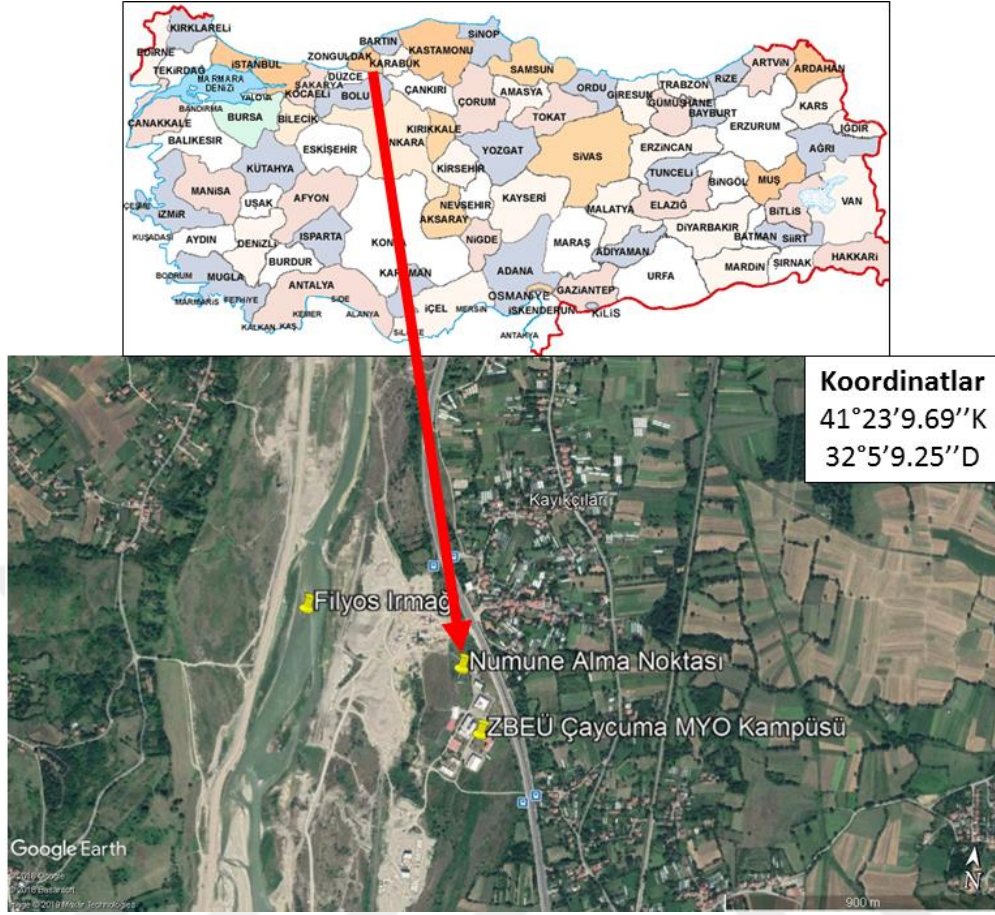
MATERYAL VE YÖNTEM

5.1 DENEYLERDE KULLANILAN TOPRAK VE SDDN

5.1.1 Toprak Numunesinin Alınması

Çalışma kapsamında kirletme işlemine tabi tutulacak olan toprağın doğal toprak örneği olması planlanmıştır. Bu kapsamda, örneklem yeri olarak daha önce tarım amaçlı kullanılmamış ve yerleşimden uzak olan Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Çaycuma Meslek Yüksekokulu kampüs arazisi seçilmiştir (Şekil 5.1).

Toprak örnekleri yüzeyden yaklaşık 20 cm derinlikten ve 4 parça halinde alınmıştır. Numune alımı öncesinde arazi yüzeyindeki bitki kalıntıları ve organik maddece daha zengin 5 cm kadarlık kısım sıyırılmıştır. Alınan toprak laboratuvarda havada kurutulup karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve 2 mm açıklığa sahip elekten geçirilmiş, ardından deneylerde kullanılmak üzere plastik torbalarda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir. Toprak özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analizler Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı, Çevre Mühendisliği Laboratuvarı ve İnşaat Mühendisliği Laboratuvarı'nda yapılmıştır.



Şekil 5.1 Numune alım noktası bulduru haritası.

5.1.2 Sıfır Değerlikli Demir Nanotanecikleri (SDDN)

Deneyisel çalışmalarda, araştırma-geliştirme ve endüstriyel amaçlarla kullanım amacıyla üretilen ticari SDDN ürünleri tercih edilmiştir. Nanoiron (Çek Cumhuriyeti) firmasının Çizelge 5.1’de genel özellikleri verilen, NanoferStar adlı kuru toz formundaki ürünü kullanılmıştır. Satın alınan ürünün özellikleri SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), XRD (X – Işını Difraksiyonu), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve BET (Brunauer Emmet Teller) yüzey alanı ölçümleri ile daha detaylı belirlenmiştir.

Çizelge 5.1 Deneylerde kullanılan SDDN'nin genel özellikleri (URL-1).

Özellik	Değer
Demir (Fe)	> %65-80
Demir oksit (FeO, Fe ₃ O ₄)	< %35-20
Ortalama tanecik boyutu	50 nm
Yüzey alanı	>25 m ² .g ⁻¹
Özgül Ağırlık	1,15-1,25 g cm ⁻³ (20°C)

5.2 TOPRAK, SDDN VE AKTİF ÇAMURUN KARAKTERİZASYONU AMACIYLA YAPILAN ANALİZLER

5.2.1 pH ve İletkenlik

Toprak numunelerinin pH değerleri USEPA 9045D yöntemine göre belirlenmiştir. Ölçümlerde öncelikle 20 g toprak numunesine 20 mL saf su eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra elde edilen süspansiyon santrifüj cihazı (Nüve NF200) yardımıyla 4000 rpm hızda, 10 dakika süre ile santrifüj edilmiş ve süzüntü suyunun pH değeri (Thermo-Orion 5 Star pH ve iletkenlik ölçer) ölçülmüştür. İletkenlik ölçümleri de aynı yöntem ve cihazla yapılmıştır.

5.2.2 Nem İçeriği

Numunelerin kurutulacağı boş kaplar 105 °C'de 2 saat bekletilip desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Daha sonra yaklaşık 5 gram numune konulan bu kaplar etüvde (Termal Lab. Aletleri, Türkiye) 103 – 105 °C'de 4 saat bekletilmiş, sabit tartıma (ATX224, Shimadzu, Japonya) getirildikten sonra nem içeriği gravimetrik olarak hesaplanmıştır (Pansu vd. 2006).

$$\% \text{ Nem İçeriği} = 100 \times \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \quad (5.1)$$

m_0 = Boş kap ağırlığı (105 °C de 2 saat bekletildikten sonra)

m_1 = Yaklaşık 5 g toprak kaba konduktan sonraki ağırlık

m_2 = Kuruduktan sonraki ağırlık

5.2.3 Su Tutma Kapasitesi

Su tutma kapasitesi yerçekimi dışında harici basınç uygulanmayan bir yöntemle tespit edilmiştir. Kuru ağırlıkları tartılan toprak örnekleri tabanlarına cam yünü sıkıştırılmış kolonlara (30 x 3 cm) yerleştirildikten sonra suyla doymun duruma getirilmiştir. Ardından fazla su, yerçekimi etkisiyle süzölünceye kadar numunelerin dengeye ulaşması beklenmiştir. Dengeye ulaşan numunelerin su içerikleri üzerinden su tutma kapasitesi hesaplanmıştır (URL-2).

5.2.4 Organik Madde

550 ± 50 °C’de 2 saat süre ile yakılan önceden nem içeriği ölçölmüş kuru numunelerin başlangıç ve son ağırlıkları farkından organik madde içeriği tespit edilir. Yakma işleminde Nüve MF140 kül fırını kullanılmıştır (Franson vd. 1998).

5.2.5 Toplam Katı Madde (TKM), Askıda Katı Madde (AKM) ve Uçucu Askıda Katı Madde (UAKM)

TKM ölçümünde önceden sabit tartıma getirilmiş olan porselen numune kabı tartılmıştır. 2,5 – 200 mg arasında kalıntı bırakabilecek uygun bir numune hacmi seçilerek numune kabına aktarılmıştır. Numune kabı bir etüvde 103 – 105 °C’de bir saat bekletilmiştir. Ardından desikatörde soğuduktan sonra tartılmıştır (Franson vd. 1998).

$$TKM (mg L^{-1}) = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad (5.2)$$

A: Kurutma sonrası numune kabı ağırlığı (g)

B: Kurutma öncesi numune kabı ağırlığı (g)

V: Numune hacmi (mL)

AKM’nin belirlenmesi için önceden sabit tartıma getirilmiş olan filtre kağıdı süzme setine yerleştirilir. Numune kabı çalkalandıktan sonra numune durumuna göre uygun hacimde örnek süzme setine boşaltılır. Pompa çalıştırılarak süzme işlemi gerçekleştirilir. Saf suyla süzme setinin cidarlarında kalan numune kalıntıları yıkanır. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra filtre düzeneği sökülerek filtre kağıdı bir pens yardımıyla alınır. Filtre kağıdı 103 – 105 °C’de bir saat kurutulur. Ardından desikatörde soğuması beklendikten sonra tartılır. UAKM tayini

için bu filtre kağıdı üzerindeki kalıntıyla beraber 550 °C’de kül fırınında yakılır ve kalıntılar tekrar tartılır (Franson vd. 1998).

$$AKM (mg L^{-1}) = \frac{(A - B) \times 1000}{V} \quad (5.3)$$

$$UAKM (mg L^{-1}) = \frac{(A - C) \times 1000}{V} \quad (5.4)$$

A: Süzme ve kurutma sonrası filtre kağıdı ağırlığı (g)

B: Süzme öncesi filtre kağıdı ağırlığı (g)

C: 550 °C’de yakma işleminden kalan kalıntı (g)

V: Numune hacmi (mL)

5.2.6 Çamur Hacim İndeksi (ÇHI)

Numune çalkalandıktan sonra İmhoff hunisine boşaltılır ve 30 dk bekletildikten sonra huni üzerinden çöken aktif çamur hacmi değeri okunur. AKM değeri de belirlendikten sonra aşağıdaki formülle çamur hacim indeksi değeri hesaplanır (Franson vd. 1998).

$$\text{ÇHI} = \frac{V_{\text{çamur}} \times 1000}{AKM} \quad (5.5)$$

$V_{\text{çamur}}$: Çöken çamur hacmi (mL.L⁻¹)

AKM: Askıda katı madde (mg.L⁻¹)

5.2.7 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Deney tüplerine (16x100 mm) 2,5 ml numune ve 1,5 ml potasyum dikromat parçalama çözeltisi (0,0167 M) eklenerek tamamen karışmaları sağlanır. Tüpler önceden 150 °C’ye ısıtılmış KOİ reaktörüne yerleştirilerek 2 saat bekletilir. 2 saatlik reaksiyon süresi sonunda tüpler reaktörden çıkarılarak soğumaya bırakılır. Oda sıcaklığına kadar soğuyan numuneler erlenlere aktarılır. 0,05 – 0,1 ml ferroin belirteci ilave edilen numuneler standart demir

amonyum sülfat (DAS) (0,1 M) titrantına karşı titre edilir. Dönüm noktası mavi-yeşil rengin kırmızı-kahverengiye döndüğü noktadır (Franson vd. 1998).

$$KOİ(mg O_2 L^{-1}) = \frac{(A - B) \times M \times 1000}{V} \quad (5.6)$$

A: Şahidin DAS sarfiyatı (mL)

B: Numunenin DAS sarfiyatı (mL)

M: DAS'ın molaritesi

V: Numune hacmi (mL)

5.2.8 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN)

Numuneler tahmin edilen azot derişimine göre Çizelge 5.2'de verilen hacimlerde parçalama tüplerine alınır. Ardından tüplere kaynama taşları, 5 g katalist ve 10 ml H₂SO₄ eklenir. Tüpler parçalama ünitesine (K435, Buchi, İsviçre) yerleştirilerek işlem başlatılır. Kaynamadan bir süre sonra beyaz buhar oluşumu gözlenir ve parçalama işlemine 30 dk daha devam edilir. Bu süreçte bulanık veya renkli numunelerin saydam hale geldiği ve soluk yeşil renk aldığı görülür. Sürenin sonunda tüpler parçalama ünitesinden ayrılarak soğumaya bırakılır.

Çizelge 5.2 Tahmin edilen azot derişimine göre seçilecek numune hacimleri.

Tahmin edilen azot derişimi	Numune hacmi
(mg N.L⁻¹)	(mL)
< 5	200
5 – 10	100
20 – 50	50
50 – 100	25
> 100	10

Tüpler soğuduktan sonra distilasyon ünitesine (K350, Buchi, İsviçre) alınır. Numuneler 20 ml saf su ile seyreltilir ve ardından 30 ml NaOH eklenerek distilasyona başlanır. Distilat karışık indikatör ve 50 mL %4'lük borik asit çözeltisi içeren erlenlerde birikir. Distilasyonun ardından numuneler 0,02 M HCl ile leylak rengi oluşana kadar titre edilir (Franson vd. 1998).

$$TKN (mg L^{-1}) = \frac{(A - B) \times M \times 14000}{V} \quad (5.7)$$

A: Numunenin HCl sarfiyatı (mL)

B: Şahitin HCl sarfiyatı (mL)

M: HCl'nin molaritesi

V: Numune hacmi (mL)

5.2.9 Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH)

Toprak numunesinin TPH analizi için gravimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntem yarı uçucu olan veya uçucu olmayan organik maddelerin topraktan ultrasonik ekstraksiyon metodu olan USEPA Metot 3550C'nin değiştirilmiş halidir ve hızlı TPH ölçümleri yapmaya uygun niteliktedir.

Yöntemde 5 g numune, 5 g Na₂SO₄ ile karıştırılır. Üzerine 20 mL hekzan eklenerek ultrasonik banyoda (Daihan WiseClean WUC-D06H) 20°C ve %70 güç ayarında 10 dakika ekstrakte edilir. Ekstrakten 10 mL çekilir ve darası alınmış bir cam kaba alınır. Su banyosunda 50 °C'de ortamdaki hekzan uçurulduktan sonra tartım yapılarak ağırlık farkı bulunur ve TPH hesaplanır (Gök 2012).

5.2.10 Heterotrofik Koloni Sayımı

Heterotrofik bakteri sayımı işlemi Pepper vd. (2004) tarafından verilen yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Yöntemde besiyerinin hazırlanması için, 23 g nütrient agar 1 L ultra saf suda kaynar vaziyette çözündürülmüş ve 15 dakika 121 °C de otoklavda (Nüve Steamart OT32V) sterilize edilmiştir. Daha sonra 20 mL besiyeri petrilere dökülmüş ve ters şekilde 30 °C de 24 saat süresince nemi alınmıştır. Ekstraksiyon için 10 g kuru toprak 95 mL suda 20 dk süresince karıştırılmış ve bir süspansiyon oluşturulmuştur. Daha sonra 1 mL süspansiyon alınmış ve üzerine 9 mL su eklenmiştir. Bu işlem her seferinde tekrar edilerek 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ g toprak/mL seyreltmeleri elde edilmiştir. 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ g toprak.mL⁻¹ olan örneklerden 0,1 mL alınarak daha önce hazırlanmış olan petrilere ekim yapılmıştır. 25 °C de 5 gün ters şekilde inkübe edildikten sonra sayım işlemi gerçekleştirilmiştir.

5.2.11 Elek Analizi

Çalışma sırasında elek analizi işlemlerinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri yöntemi kullanılmıştır. Analiz sırasında öncelikle 2 kg numune, 105 °C’de 24 saat etüvde kurutulup sabit tartıma getirilmiş, daha sonra kuru numune 0,01 g doğrulukla tartılmıştır. En büyük gözlü eleğe (20 mm) bir tava takılmış, numune eleğe boşaltılmış ve elenmiştir. Elekte kalan malzeme bir havan içinde ovulduktan sonra yeniden elenmiş ve en son elekte kalan miktar tartılmıştır. Alt kapta kalan malzeme, metal bir tepsiye aktarılmış ve sıradaki eleğe boşaltılmıştır. İşlemler deneyde kullanılan bütün elekler için tekrarlanmıştır. Her elek için elek üzerinde kalan malzeme yüzdesi ve kümülatif olarak elek üzerinde kalan malzeme yüzdeleri hesaplanmıştır.

5.2.12 Hidrometre

Hidrometre deneyinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır. Deney aşamasında ilk önce numunenin 50-100 g’ı alınmış ve 125 mL % 4’lük $(\text{NaPO}_3)_6$ numune içerisine dökülmüştür. Numune bu çözelti içerisinde bekletilerek kil ve silt boyutundaki tanelerin tamamen ayrışması sağlanmıştır. 16 saat sonunda çözelti karıştırılmış, 1000 ml’lik süspansiyon silindire dökülmüş ve saf su ile 1000 ml’ye tamamlanmıştır. Daha sonra silindirin ağzına elin içi kapatılarak, 1 dakika süre ile çalkalanmış ve tam süspansiyon haline getirilmiştir. Silindir daha önceden hazırlanmış olan 20°C deki sabit sıcaklıktaki su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Bu işlemten hemen sonra; hidrometre süspansiyon silindiri içerisine daldırılarak 15. saniyede ilk okuma yapılmıştır. Bu şekilde 30.saniye; (1, 2, 4, 8, 15, 30. dakikalar) ve (1, 2, 4, 8, 12, 24. saatler) de yapılan hidrometre okumaları kaydedilmiştir.

5.2.13 Likit Limit

Likit limit deneyinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır. Numuneden 400 mikronluk elekten geçen malzemeden en az 200 g ağırlığında numune alınmıştır. Numune karıştırma kabına konduktan sonra, damıtık su katılarak pek ve homojen bir hamur durumuna gelinceye kadar spatula ile iyice karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışım suyun numunenin her tarafına işlemesini sağlamak amacıyla hava geçirmez bir kap içerisinde 24 saat süreyle bekletilmiştir. 24 saat sonunda numune kaptan çıkartılmış ve en az 10 dakika

süreyle yeniden karıştırılmıştır. Elde edilen zemin-su karışımından bir miktar alınarak likit limit cihazının kabı içine konulmuştur.

Oluk açma bıçağı, menteşenin ortasından geçen çap boyunca kap içinde hareket ettirilerek, numune ikiye bölünmüştür. Böylece numunenin ortasında V kesitli bir oluk açılmış olur. Krank kolu saniyede 2 devirlik bir hızla çevrilerek iki yanda kalan zemin oluğun dip kısmında 13 mm boyunca birbirine değinceye kadar kap kaldırılıp düşürülmüştür. Temasın sağlandığı kesimin uzunluğu cetvelle ölçülmüş ve oluktaki bu kapanmayı sağlayan düşüş sayısı kaydedilmiştir. Oluğun kapanmış olan kesiminin çevresinden palet bıçağıyla alınan yaklaşık olarak 10 g ağırlığında bir numune deney kabına konmuş ve su içeriği belirlenmiştir. Aynı numune kullanılarak ve su içeriği arttırılarak işlemler tekrarlanmıştır.

Her denemede elde edilen su içeriğine karşı düşüş sayısı, yarı logaritmik bir grafik kâğıdı üzerine işaretlenmiştir. Bu işlem için su içeriği değerleri aritmetik düşey eksen, düşüş sayısı ise logaritmik olarak yatay eksene işaretlenmiştir. Elde edilen noktalardan geçen en iyi doğru çizilmiş ve bu akış doğrusu üzerinde 25 düşüş karşısındaki su içeriği likit limit değeri olarak kaydedilmiştir.

5.2.14 Plastik Limit

Plastik limit deneyinde TS 1900-1 Zemin Laboratuvar Deneyleri standardı esas alınmıştır. Likit limit deneyi için hazırlanan, 425 μm 'lik elekten geçen malzemeden yaklaşık 20 g numune alınmıştır. Numunenin 425 μm elekten geçen kısmının yüzdesi kaydedilmiştir. Numune homojen bir duruma gelene ve küçük bir top biçimini alabilecek kadar plâstik olana kadar, cam plâka üzerinde, damıtık su ile iyice karıştırılıp yoğrulmuştur. Numune yaklaşık olarak iki eşit parçaya bölünmüş, bunlardan bir tanesi, 3 mm çapında silindirik bir çubuk şeklini alana kadar cam plâka ile el ayası arasında yuvarlanmıştır. Numunenin çapı yaklaşık 3 mm olduğu anda çatlama ve kopma olup olmadığı kontrol edilmiştir. Çatlama veya kopma olmamışsa numune tekrar topak haline yoğrulmuş ve yeniden yumrulanmıştır. Çap tam 3 mm'ye indiği anda, yuvarlanan zeminde çatlayıp dağılmalar görülene değin bu işlem sürdürülmüştür. Daha sonra numunenin dağılan parçaları toplanıp bir numune kabına konmuş ve su muhtevası ölçülmüştür. Ölçüm için alınan numunenin yaş haldeki kütlesi en az 10 g olmalıdır.

5.2.15 X-ışını Difraksiyonu (XRD)

Bu çalışma sırasında toprak numuneleri ve SDDN için XRD analizleri, 3D piksel yarı iletken dedektör ile çalışan, Panalytical Empyrean (Hollanda) X-ışını difraktometresi (voltaj 45 kV, akım 40 mA, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) ile yapılmıştır. Toz numuneler 3 °/dk hızla 10 – 90° arasında taranmıştır.

5.2.16 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Çalışmada toprak numuneleri ve SDDN'nin SEM görüntülemeleri FEI Quanta FEG 450 ile; EDS analizi ise EDAX SDD Apollo X cihazı ile yapılmıştır. Numuneler altın film ile kaplanmış ve SEM görüntüleri İkincil Elektron Dedektörü (SED) ile elde edilmiştir. Cihaz 15 – 25 kV arasındaki enerji değerlerinde çalıştırılmıştır.

5.2.17 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Toprak numuneleri ve SDDN'nin FTIR analizlerinde ATR sistem 2000 FT-IR spektrometresi (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Kanada) kullanılmıştır. Spektral aralık 500-4000 cm^{-1} ve çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir.

5.2.18 Brunauer Emmet Teller Yüzey Alanı (BET)

SDDN'nin BET analizleri Quantochrome (ABD) Autosorp IQ2 model BET cihazında gerçekleştirilmiştir. 0,1 gram örnek 250 °C'de 5 saat ve 400 °C'de 10 saat degas işlemine tabi tutulduktan sonra analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.19 Eşzamanlı Enstrümental CHN(OS) Analizi

Tam otomatik bir elementel analiz cihazında kuru yakma yöntemiyle eşzamanlı olarak C, N, H ve ayrıca uygun işletme şartlarında O ile S tayini gerçekleştirilebilmektedir. Bu çalışmada toprakta organik ve toplam karbon tayininde standart yöntem olarak ISO 10694:1995 kullanılmıştır. Analizler TruSpec CHN (LECO Cooperation; ABD) cihazı ile doğrudan yakma ve kızılötesi algılama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.20 İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektroskopisi (ICP-MS)

Analizlerde PerkinElmer Nexion 300 D (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Kanada) İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometresi kullanılmıştır. Ön işlem olarak toprak numunelerine parçalama işlemi uygulanmıştır. Parçalama işlemi mikrodalga fırın (Berghof Microwave MWS-4, Almanya) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan program Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Ön işlem sırasında önce numuneden 0,5 g alınmış ve teflon parçalama kabına konmuş, üzerine 6 mL %65’lik HNO₃ ve 2 ml %40’lık HF eklenerek dikkatli bir şekilde karıştırılmıştır ve mikrodalga cihazında Çizelge 5.3’de verilen 1. adımdaki 3 basamaklı işlemle parçalanmıştır.

Çizelge 5.3 ICP-MS analizi öncesinde toprağa uygulanan mikrodalga fırında parçalama işlemi programı.

Parametre	1. Adım			2. Adım	
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	1. Basamak	2. Basamak
T (°C)	140	160	175	160	100
Güç	75	85	90	80	70
Zaman (dk)	5	5	20	15	15

İlk parçalama işlemi tamamlandıktan sonra, parçalama kapları cihazdan çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, sonra 20 mL borik asit çözeltisi ile söndürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numunelere Çizelge 5.3’de verilen, programın 2. adımındaki iki basamaklı mikrodalga parçalama işlemi uygulanmıştır.

5.2.21 Toplam Organik Karbon – Toplam Azot (TOC-TN)

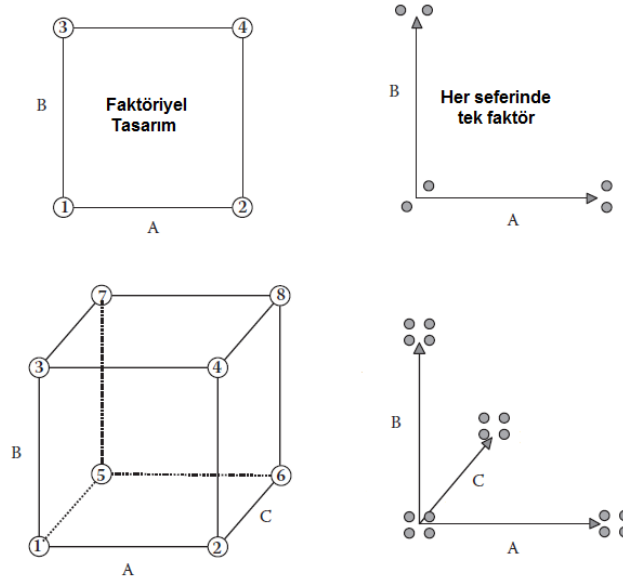
Numunelerin toplam organik karbon (TOC) ve toplam azot değerleri (TN) yüksek sıcaklıkta (680-720 °C) katalitik yakma yöntemine göre çalışan bir TOC-TN analizörü (Shimadzu TOC-L-TNM-L, Japonya) ile ölçülmüştür.

5.3 SDDN UYGULAMASI İLE KURŞUN, NİKEL, KROM VE KADMİYUMUN HAREKETSİZLEŞTİRİLMESİ DENEYLERİ

Bu bölümde deneysel çalışmaların ilk ana aşaması olan SDDN uygulamasıyla Pb, Ni, Cr ve Cd'un hareketsizleştirilmesi deneyleri anlatılmıştır. Her metal için hareketsizleştirme verimlerinin belirlenmesi ve en yüksek verim elde edilen metalin deneylerin ikinci aşamasında, nano/bio yöntemi ile arıtım deneylerinde kullanılması amaçlanmıştır. Ayrıca SDDN uygulaması üzerinde etkili olan faktörlerin süreç üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesi ve optimum değerlerinin tespit edilmesi hedeflenmiştir.

5.3.1 Faktöriyel Deney Tasarımı Yöntemiyle Deney Programlarının Oluşturulması

Deneyisel tasarım, bir prosesi etkileyen faktörler üzerinde istenilen değişikliklerin sistematik bir şekilde yapılmasıyla, tepki değişkenlerinde oluşan değişimlerin izlenmesi ve yorumlanması olarak tanımlanan bir kalite geliştirme tekniğidir. Deneyisel tasarımın amacı bir sürecin gösterdiği davranışlar hakkında bilgi toplayarak, bu sürecin kalite karakteristiklerini etkileyen faktörleri belirlemek ve sürecin kalitesinin iyileştirilebilmesi için hangi faktörlerin hangi seviyede olması gerektiğini belirlemektir (Sarıkaya vd. 2016).



Şekil 5.2 Her seferinde tek faktörün ele alındığı yöntem ile faktöriyel tasarımın karşılaştırılması (Anderson ve Whitcomb 2007).

Faktöriyel deney tasarımları her defasında tek bir faktörün etkisinin incelendiği geleneksel deney metoduna göre daha etkindir (Şekil 5.2). Deney sayısının azaltılmasına olanak tanımaktadır ve faktörler arasında etkileşim olduğu durumlarda yanıltıcı sonuçlar elde

edilmesini engellemektedir. Ayrıca faktöriyel tasarımlar bir faktörün etkisinin diğer faktörlerin farklı seviyelerinde tahmin edilebilmesine imkan tanımaktadır (Demir 2004).

A ve B iki faktör ve bu faktörlerin seviyeleri a ve b olarak alınırsa; bu faktöriyel tasarımın matematiksel modeli (Şenoğlu ve Acıtaş 2010):

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \gamma_j + \tau\gamma_{ij} + \varepsilon_{ijk}, \quad i=1,2,\dots,a; \quad j=1,2,\dots,b; \quad \text{ve } k=1,2,\dots,n \quad (5.8)$$

şeklinde ifade edilir.

y_{ijk} : A faktörünün i'nci seviyesinin ve B faktörünün j'nci seviyesinin k'nci gözlem değeri

μ : Genel ortalama

τ_i : A faktörünün i'nci seviyesinin etkisi

γ_j : B faktörünün j'nci seviyesinin etkisi

$\tau\gamma_{ij}$: A ve B faktörlerinin etkileşim etkileri

ε_{ijk} : Rastgele hata terimleri

Faktöriyel tasarımlar arasında 2^k faktöriyel tasarımı yaygın olarak kullanılmaktadır. Burada “k” faktör sayısını ve “2” seviye sayısını ifade etmektedir. Zaman ve kaynakların daha verimli kullanılması ve faktöriyel deney tasarımının avantajlarından faydalanmak amacıyla deney programları Pb, Ni, Cr ve Cd deneyleri için ayrı ayrı, iki seviyeli ve dört faktörlü 2^4 tam faktöriyel tasarıma göre hazırlanmıştır. Faktörler (bağımsız değişkenler); SDDN derişimi (X_1), sıcaklık (X_2), SDDN süspansiyonu pH değeri (X_3) ve kirletici derişimi (X_4); cevap yüzeyi (bağımlı değişken) ise toprak ağır metal fraksiyonlarından değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki toplam oransal azalma (%) (Y_1) olarak belirlenmiştir. Çizelge 5.4'te bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.4 Bağımsız değişkenlerin kodlanmış ve gerçek değerleri.

Bağımsız Değişkenler	Kodlanmış ve gerçek değerler		
	-1	0	+1
SDDN derişimi (X_1)($g\ g^{-1}$ toprak)	0,001	0,005	0,009
Sıcaklık (X_2), (°C)	5	15	25
Süspansiyon pH değeri (X_3)	5	7	9
Kirletici derişimi (X_4), ($mg\ kg^{-1}$)			
Pb	400	700	1000
Ni	50	100	150
Cr	50	100	150
Cd	10	50	90

Deney programlarının belirlenmesi ve sonuçların analizleri Design Expert 7.0.0 programı kullanılarak yapılmıştır. Çizelge 5.5’de örnek olarak Pb deneyleri için oluşturulan deney programı sunulmuştur. Diğer metallerin programları Bulgular ve Tartışma bölümünde verilmiştir. Çizelge 5.6’da ise faktör seviyelerinin kodlanmış değerlerle gösterildiği deney programı çizelgesi verilmiştir. Elde edilecek modelin birinci dereceden model olması nedeniyle, eğrisellik içeren deneysel veriler bu modeli açıklamak için yeterli olmayabilir. Bu nedenle faktöriyel tasarımdan gelen 16 deneye ilave olarak deneysel verilerin eğrisellik içerip içermediğinin belirlenebilmesi için merkez noktasında 6 deney ilave edilmiştir. Bu sayede deney sonuçlarının değerlendirilmesi sonrasında, ilave deneylerle sürecin cevap (tepki) yüzeyi yöntemleri kullanılarak incelenme ihtimali olup olmadığı da belirlenebilecektir. Merkez noktalar aynı zamanda bağımsız hata payının belirlenebilmesini sağlamaktadır. Çizelgelerde standart sıralamada verilen deneyler program tarafından oluşturulan rastgele sıralama takip edilerek gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.5 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp. pH değeri	D:Pb Derişimi (mg kg ⁻¹)
1	22	0,001	5	5	400
2	19	0,009	5	5	400
3	11	0,001	25	5	400
4	5	0,009	25	5	400
5	2	0,001	5	9	400
6	6	0,009	5	9	400
7	7	0,001	25	9	400
8	8	0,009	25	9	400
9	21	0,001	5	5	1000
10	13	0,009	5	5	1000
11	3	0,001	25	5	1000
12	15	0,009	25	5	1000
13	4	0,001	5	9	1000
14	1	0,009	5	9	1000
15	10	0,001	25	9	1000
16	12	0,009	25	9	1000
17	16	0,005	15	7	700
18	18	0,005	15	7	700
19	9	0,005	15	7	700
20	17	0,005	15	7	700
21	14	0,005	15	7	700
22	20	0,005	15	7	700

Deney programlarındaki metal derişimlerine göre kirletme işlemi uygulanan toprak numunelerinin, başlangıç toprak ağır metal fraksiyonları belirlenmiştir. Bu işlemin ardından deney programındaki koşullar altında topraklara SDDN uygulanmıştır. SDDN uygulaması sonrasında tekrar metal fraksiyonları analiz edilerek, SDDN uygulamasıyla birlikte fraksiyon dağılımlarında gerçekleşen değişimler hesaplanmıştır. SDDN uygulamasının ağır metalleri hareketsizleştirme performansının, değişebilir (F1) ve karbonatlara bağlı (F2) fraksiyonlardaki toplam oransal azalma üzerinden takip edilmesi planlanmıştır. Bu nedenle cevap değişkeni olarak seçilen, değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki toplam oransal azalma (%) (Y_1), deneylerin tamamlanmasının ardından yapılan regresyon analizlerinde kullanılmıştır.

Çizelge 5.6 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programının kodlanmış değerlerle gösterimi.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp. pH değeri	D:Pb Derişimi (mg kg ⁻¹)
1	22	-1	-1	-1	-1
2	19	+1	-1	-1	-1
3	11	-1	+1	-1	-1
4	5	+1	+1	-1	-1
5	2	-1	-1	+1	-1
6	6	+1	-1	+1	-1
7	7	-1	+1	+1	-1
8	8	+1	+1	+1	-1
9	21	-1	-1	-1	+1
10	13	+1	-1	-1	+1
11	3	-1	+1	-1	+1
12	15	+1	+1	-1	+1
13	4	-1	-1	+1	+1
14	1	+1	-1	+1	+1
15	10	-1	+1	+1	+1
16	12	+1	+1	+1	+1
17	16	0	0	0	0
18	18	0	0	0	0
19	9	0	0	0	0
20	17	0	0	0	0
21	14	0	0	0	0
22	20	0	0	0	0

5.3.2 Toprak Numunelerini Pb, Ni, Cr ve Cd ile Kirlendirme İşlemleri

Ağır metallerle kirlendirilmiş toprak numunelerini hazırlamak amacıyla; Pb için $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözeltisi, Ni için $\text{Ni}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, Cr için K_2CrO_4 çözeltisi ve Cd için $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi hazırlanmıştır. İstenen kirlendirici derişimlerini ($400, 700, 1000 \text{ mg kg}^{-1}$ Pb; $50, 100, 150 \text{ mg kg}^{-1}$ Ni; $50, 100, 150 \text{ mg kg}^{-1}$ Cr ve $10, 50, 90 \text{ mg kg}^{-1}$ Cd) sağlayacak miktarlarda ağır metal içeren çözeltiler, toprak numuneleri ile homojen dağılımı sağlayacak şekilde karıştırılmış ve alüminyum folyolara sarılarak bir ay kapalı ortamda bekletilmiştir.

5.3.3 SDDN Aktifleştirme İşlemi ve SDDN Uygulaması

SDDN üretildiklerinde kümelenmiş yığınlar halinde bulunurlar. Bu nedenle yüksek verim elde etmek için kullanımdan önce “aktifleştirme” işlemi uygulanarak SDDN’nin sulu süspansiyon formunda hazırlanması gerekmektedir. Bu işlem kümelenmiş SDDN’nin ayrılarak daha yüksek yüzey alanına sahip olmasını amaçlamaktadır. SDDN süspansiyonu, 1 birim SDDN tozunun 4 birim deiyonize suda karıştırılmasıyla elde edilir (Minimum SDDN oranı % 20, maksimum deiyonize su oranı % 80 olmalıdır). Karıştırma işleminde her tipte yüksek hızlı karıştırıcı kullanılabilir. Karıştırma işleminin hava girişini engelleyecek şekilde kapalı bir kapta yapılması daha uygundur. Karıştırma işlemi en az 10 dakika sürmelidir. Nanofer Star sulu ortamda aşırı reaktif hale gelmektedir. Su ile reaksiyonu sonucu hidrojen açığa çıkarken, SDDN demir oksit ve demir hidroksitlere dönüşmektedir. Bu nedenle hazırlanan süspansiyonun kısa sürede kullanılması gerekmektedir. Bununla birlikte ürünle yapılan deneylerde, maksimum aktivitenin süspansiyonun hazırlanmasından 48 saat sonra gerçekleştiği belirlendiğinden, hazırlanan süspansiyon oda sıcaklığında kapalı ortamda 48 saat bekletildikten sonra kullanılmıştır. Aktifleştirme işleminin SDDN’nin arıtım performansı üzerinde doğrudan etkisi bulunmaktadır (URL-1).

Aktifleştirme işleminin ilk aşamasında SDDN oranı %20 olacak şekilde deiyonize suyla toz formunda bulunan SDDN (NanoferStar, NanoIron, Çekya) karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi mutfak tipi karıştırıcı (Vestel Mix&Go Blender 300 Watt) kullanılarak 20 dakika boyunca sürdürülmüştür. Karıştırma işleminin ardından süspansiyon 48 saat oda sıcaklığında kapalı ortamda bekletildikten sonra kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyon toprak numunelerine istenen SDDN derişimini sağlayacak oranlarda seyreltilerek eklenmiş ve homojen dağılımı

sağlayacak şekilde karıştırılmıştır (Şekil 5.3). Seyreltilmiş SDDN süspansiyonlarının pH ayarlamaları HCl veya NaOH çözeltileriyle yapılmıştır.



Şekil 5.3 SDDN uygulaması ve toprak numunelerinin işlemin ardından görünüşleri.

5.3.4 Toprakta Toplam Ağır Metal Ekstraksiyonu Prosedürünün Belirlenmesi

Toprakta ağır metal ekstraksiyonunda, EPA3051A “Sedimanda, Çamurda, Toprakta ve Petrolde Mikrodalga Destekli Asitle Parçalama Yöntemi” esas alınmıştır. Ancak yöntemde tavsiye edilen asit türleri, oranları ve parçalama süreleri ile farklı deneyler yapılarak optimum koşullarda en yüksek geri kazanım oranlarının elde edildiği prosedür elde edilmeye çalışılmıştır. Geri kazanım oranları Standart Toprak Referans Materyali CRM052 (Sigma-Aldrich) kullanılarak kontrol edilmiştir. Referans materyal içerisindeki toplam metal derişimleri: Cd için $256 \pm 6,94 \text{ mg kg}^{-1}$, Cr için $334 \pm 4,64 \text{ mg kg}^{-1}$, Ni için $395 \pm 9,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ve Pb için $108 \pm 2,42 \text{ mg kg}^{-1}$ ’dır. Bu kapsamda üç farklı prosedür karşılaştırılmıştır:

Prosedür 1:

EPA3051A Sedimanda, Çamurda, Toprakta ve Petrolde Mikrodalga Destekli Asitle Parçalama Yöntemi herhangi bir değişiklik yapılmadan uygulanmıştır. Bu yöntemde teflon parçalama kabına alınan 1 g numune üzerine 9 mL derişik HNO_3 ve 3 mL derişik HCl eklenerek dikkatli bir şekilde karıştırılmış ve mikrodalga (Berghof Speedwave Mikrodalga Fırın) cihazında Çizelge 5.7’de verilen işlemlerle parçalanmıştır.

Çizelge 5.7 Prosedür 1 deney koşulları.

Aşama	1. Basamak	2. Basamak
Kimyasal	9 mL % 65 HNO ₃ ve 3 ml % 37 HCl	9 mL % 65 HNO ₃ ve 3 ml % 37 HCl
T (°C)	175	100
Zaman (dakika)	10	10

Prosedür 2:

HCl:HNO₃ oranı 3:1 olarak değiştirilmiş ve 1 g numune üzerine 3 mL derişik HNO₃ ve 9 mL derişik HCl eklenerek dikkatlice bir şekilde karıştırılmıştır. EPA3051A yönteminin sıcaklık programı mikrodalga cihazında uygulanmıştır (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 Prosedür 2 deney koşulları

Aşama	1. Basamak	2. Basamak
Kimyasal	3 mL % 65 HNO ₃ ve 9 ml % 37 HCl	3 mL % 65 HNO ₃ ve 9 ml % 37 HCl
T (°C)	175	100
Zaman (dakika)	10	10

Prosedür 3:

Numuneden 0,5 g alınmış ve teflon parçalama kabına konmuş, üzerine 6 mL % 65'lik HNO₃ ve 2 ml % 40'lık HF eklenerek dikkatli bir şekilde karıştırılmıştır ve mikrodalga cihazında Çizelge 5.9'da verilen programın 1. adımındaki 3 basamaklı işlemle parçalanmıştır.

Çizelge 5.9 Prosedür 3 deney koşulları

Parametre	1. Adım			2. Adım	
	1. Basamak	2. Basamak	3. Basamak	1. Basamak	2. Basamak
Kimyasal	6 mL % 65 HNO ₃ ve 2 ml % 40 HF	6 mL % 65 HNO ₃ ve 2 ml % 40 HF	6 mL % 65 HNO ₃ ve 2 ml % 40 HF	20 mL borik asit	20 mL borik asit
T (°C)	140	160	175	160	100
Zaman (dk)	5	5	20	15	15

İlk parçalama işlemi tamamlandıktan sonra, parçalama kapları cihazdan çıkarılıp oda sıcaklığına kadar soğutulmuş, sonra 20 mL borik asit çözeltisi ile söndürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numunelerin parçalama işlemi Çizelge 5.8’de verilen programın 2. adımındaki 2 basamaklı işlemle tamamlanmıştır.

Parçalama işlemlerinden elde edilen çözeltilerin ağır metal analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Thermo Scientific AAS ICE 3300) kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri üretici firma tarafından temin edilen standart stok çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Parçalama işlemleri dahil olmak üzere tüm deney prosedürleri her örnek için üç tekrarlı gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

Referans toprak üzerinde, belirlenen üç ekstraksiyon prosedürü uygulanarak gerçekleştirilen ağır metal analizleri sonucu elde edilen geri kazanım oranları Çizelge 5.10’da verilmiştir. Geri kazanım oranları %83,6 – 117,1 aralığında çıkmıştır. Sonuçların ortalamalarına bakıldığında ağırlıklı olarak güven aralıklarının (%95 güven derecesinde) %100 geri kazanım oranını kapsadığı görülmektedir. Tüm metaller için geri kazanım ortalamaları incelendiğinde, Prosedür 2 ile elde edilen geri kazanım oranlarının diğer prosedürlere göre düşük olduğu görülmektedir. Prosedür 1 ve Prosedür 3 arasında ise Ni sonuçları haricinde anlamlı bir fark yoktur. Bu nedenle, deney prosedürünün daha kısa ve pratik olması da gözönünde bulundurularak Prosedür 1 seçilmiştir. Bu yöntemde parçalama çözeltisi olarak kullanılan $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ çözeltisi silikatları tamamen parçalayamadığı için bu yöntemle elde edilen sonuçlar literatürde “yalancı toplam metal derişimi” (pseudo-total metal concentration) olarak da verilebilmektedir (Gasparatos vd. 2015).

Çizelge 5.10 Referans toprak analizlerinden elde edilen geri kazanım oranları (Ortalama sonuçlar “ortalama±standart sapma” şeklinde verilmiştir.)

Metal	Prosedür 1 Geri Kazanımları (%)				Prosedür 2 Geri Kazanımları (%)				Prosedür 3 Geri Kazanımları (%)			
	1	2	3	Ortalama	1	2	3	Ortalama	1	2	3	Ortalama
Cd	100.1	117.1	90.8	102.7±13.3	93.0	91.8	98.9	94.6±3.8	105.3	96.2	94.7	98.7±5.8
Cr	103.9	114.2	89.2	102.4±12.6	106.2	83.6	92.7	94.2±11.4	96.2	102.9	94.5	94.2±4.5
Ni	97.4	94.9	86.9	93.1±5.5	87.7	86.7	93.7	89.3±3.8	108.2	99.0	96.2	101.1±6.2
Pb	111.8	99.0	97.7	102.9±7.8	102.7	86.6	97.1	95.5±8.2	92.1	106.4	96.8	98.4±7.3

5.3.5 Ardışık Ekstraksiyon ile Toprak Ağır Metal Fraksiyonları Analizi

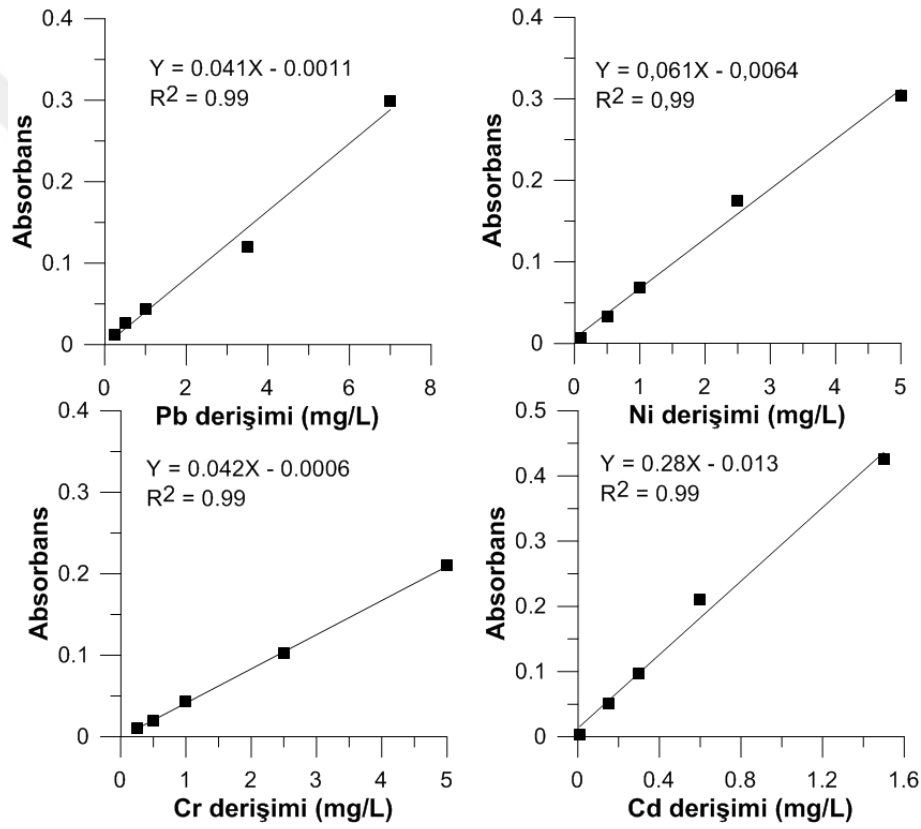
Metallerin toprak içerisinde bulunduğu farklı kimyasal fazlara hangi oranlarda dağıldığının belirlenmesinde ardışık ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır. Ardışık ekstraksiyon yöntemlerinde numune artan kuvvette ekstraksiyon çözeltilerine maruz bırakılarak her adımda söz konusu fraksiyonun derişimi ölçülmektedir. Bu çalışmada literatürde en çok kullanılan yöntemlerden biri olan, Tessier vd. (1979)'nın önerdiği yöntemin değiştirilmiş hali kullanılmıştır (Gasparados vd. 2015, Yin vd. 2016). Yöntemin özeti aşağıda verilmiştir:

- 1) Değişebilir fraksiyon (F1): 1 g toprak örneğine 8 ml 1 M $MgCl_2$ konularak (pH=7) oda sıcaklığında 1 saat çalkalanmıştır.
- 2) Karbonatlara bağlı fraksiyon (F2): 1. adımdan geriye kalan kalıntıya, 1 M 8 mL NaOAc (asetik asitle pH 5'e indirildi) ilave edilerek oda sıcaklığında 5 saat çalkalanmıştır.
- 3) Fe-Mn oksitlerine bağlı fraksiyon (F3): 2. adımdan geriye kalan kalıntıya, 0,04 M 20 mL $NH_2OH \cdot HCl$ çözeltisi ilave edilerek 96 ± 3 °C'de 6 saat aralıklı olarak karıştırılarak ısıtılmıştır.
- 4) Organik maddeye bağlı fraksiyon (F4): 3. adımdan geriye kalan kalıntıya, 3 ml 0,02 M HNO_3 ve 5 ml % 30'luk H_2O_2 ilave edilerek (pH 2'ye HNO_3 ile ayarlandı), 85 ± 2 °C'de 2 saat aralıklı olarak karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra, 3 ml %30'luk H_2O_2 ilave edilerek, 3 saat 85 ± 2 °C'de aralıklı olarak karıştırılarak ısıtılmıştır. Son olarak, karışım soğuduktan sonra, 5 mL 3,2 M NH_4OAc çözeltisi eklenerek 30 dakika oda sıcaklığında karıştırılmıştır.
- 5) Kalıntı fraksiyon (F5): İlk dört fazın toplamının toplam metal içeriğinden çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Her adımda toprak-çözelti karışımı önce 15 dakika 4000 rpm'de santrifüjlenerek (Nüve NF200, Türkiye) katı ve sıvı fazlar birbirinden ayrılmıştır. Sıvı faz PTFE şırınga filtresinden (0,45 μm) geçirilerek daha sonra ağır metal analizi yapılmak üzere cam numune şişesine alınarak +4 °C'de muhafaza edilmiştir. Katı faz, üzerine 8 ml saf su eklenerek yıkanmış, santrifüjlendikten sonra sıvı faz atılarak bir sonraki ekstraksiyon çözeltisi eklenmiştir. Ağır metal analizleri Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Thermo Scientific AAS ICE 3300) kullanılarak yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri üretici firma tarafından temin edilen standart stok çözeltileri kullanılarak hazırlanmıştır. Analizler her örnek için üç tekrarlı gerçekleştirilmiş ve sonuçlar ortalama olarak verilmiştir.

5.3.6 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile Ağır Metal Ölçümü

Ağır metal ölçümleri öncesinde yapılan kalibrasyon işlemlerinde üretici firmadan alınan 1000 mg L⁻¹'lik Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺ ve Cd²⁺ standart stok çözeltileri (Chemlab Ionex, Almanya) kullanılmıştır. Stok çözeltilerden seyreltme yöntemiyle hazırlanan kalibrasyon çözeltileri kullanılarak her metal için Şekil 5.4'te verilen kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur. Kalibrasyon çözeltilerinin derişimleri cihaz kılavuzunda verilen, sözkonusu metalin verebileceği maksimum absorbans değeri gözönüne alınarak hazırlanmıştır. Tüm kalibrasyon çözeltileri, numuneler ve seyreltmeler % 5'lik HNO₃ çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 5.4 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) analizleri kalibrasyon grafikleri.

Analizler sırasında kullanılan cihaz çalışma şartları ve ölçüm sınırları her metal için Çizelge 5.11'de verilmiştir. Belirleme ve tayin sınırları 7 tekrarlı ölçümler ve 95 % güven seviyesinde aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır (Gündüz 2010):

$$BS = \frac{3,143 \times S_n}{m}$$

$$TS = \frac{10 \times S_n}{m}$$

BS: Belirleme Sınırı (mg.L⁻¹)

TS: Tayin Sınırı (mg.L⁻¹)

S_n : Sinyal değerlerinin standart sapması

m : Kalibrasyon grafiği eğimi

Çizelge 5.11 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) çalışma koşulları ve ölçüm sınırları.

Cihaz İşletme Koşulları	Pb	Ni	Cr	Cd
Dalga boyu (nm)	217	232	357,9	228,8
Yarık genişliği (nm)	0,5	0,2	0,5	0,5
Alev türü	Hava/asetilen	Hava/asetilen	N ₂ O/asetilen	Hava/asetilen
Yakıt debisi (L.dk ⁻¹)	1,1	0,9	4,2	1,2
Background lambası	Açık	Açık	Kapalı	Açık
Belirleme Sınırı (mg.L ⁻¹)	0,09	0,06	0,09	0,01
Tayin Sınırı (mg.L ⁻¹)	0,29	0,20	0,28	0,04

5.4 NANO/BİO YÖNTEMİYLE Pb VE DİZEL İLE KİRLETİLMİŞ TOPRAĞIN ARITILMASI DENEYLERİ

Bu bölümde deneysel çalışmaların ikinci ana aşaması olan, nano/bio yöntemiyle ağır metal katkılı petrol hidrokarbonları kirliliğinin topraktan arıtılması ile ilgili deneyler anlatılmıştır. Önceki bölümde elde edilen sonuçlara göre SDDN uygulaması ile hareketsizleştirme verimi en yüksek olan metal Pb olarak belirlenmiştir. Dolayısıyla çalışmaların bu aşamasında toprak numuneleri Pb ve dizel ile kirlenilerek, farklı biyolojik arıtım yaklaşımları kullanılan nano/bio prosesi uygulamaları ile arıtım süreçleri incelenmiştir.

5.4.1 Toprak Numunelerini Pb ve dizel ile Kirletme İşlemleri

Deneylerin bu aşamasında numuneler Pb, dizel veya her ikisiyle kirlenilmiştir. Deneylerin birinci aşamasında Pb için en yüksek hareketsizleştirme verimi elde edilen koşullar bu aşamada uygulanmıştır. Dolayısıyla numuneler yaklaşık 400 mg kg⁻¹ Pb derişimini sağlayacak

şekilde $Pb(CH_3COO)_2$ çözeltisiyle karıştırılarak bir ay kapalı ortamda bekletilmiştir. Petrol hidrokarbonlarını temsil eden kirletici türü olarak dizel yakıtı seçilmiştir. Dizel kullanım alanı oldukça geniş bir petrol türevi kirleticidir ve uçuculuğunun örneğin benzine göre daha az olması deneysel çalışmalarda tercih edilme sebeplerinden biridir. Deneylerde yerel bir akaryakıt istasyonundan satın alınan dizel yakıtı (Opet Zonguldak, Ultra Force motorin) kullanılmıştır. Yakıtın genel özellikleri Çizelge 5.12 'de sunulmuştur.

Çizelge 5.12 Çalışmada kullanılan dizel yakıtının genel özellikleri.

Tanım	Çoğunlukla C10-C28 karbon ihtiva eden hidrokarbonlardan oluşan kompleks hidrokarbon karışımı
Görünüm	Ortam sıcaklığında sıvı halde, açık sarı renkli
İlk kaynama noktası ve kaynama aralığı	160 – 360 °C
Parlama noktası	> 55 °C
Yoğunluk	820 – 845 kg/m ³ (15 °C'de)
Kinematik vizkosite	2 - 4,5 mm ² .s ⁻¹ (40 °C'de)

Dizel ile toprak kirletme işlemleri kirletici derişimi 20.000 mg kg⁻¹ olacak şekilde yapılmıştır. İstenen kirletici derişimini sağlayacak miktarda dizel, 100 mL petrol eterinde çözülmüştür. Elde edilen çözelti dizelin toprak mikroorganizma popülasyonu üzerindeki olumsuz etkilerini minimum seviyede tutmak amacıyla ilk önce toplam toprak miktarının dörtte biriyle karıştırılmış ve kirleticinin homojen olarak dağılması sağlanmıştır. Numune, petrol eterinin buharlaşması için 12 saat çeker ocakta oda sıcaklığında bekletildikten sonra kalan toprakla karıştırılmıştır (Gök 2012). Pb ve dizelin her ikisiyle kirletilen numuneler ilk önce Pb ile kirletilerek 30 gün bekletilmiş ve ardından dizel ile kirletme işlemi uygulanmıştır.

5.4.2 Deney Setlerinin Planlanması ve İnkübasyon Süreci

Çalışma kapsamında hazırlanacak olan deney setleri, nano/bio yöntemi çerçevesinde uygulanacak olan biyolojik arıtım yaklaşımlarına göre gruplandırılmıştır.

1. Set SDDN uygulaması ve doğal azalma ile arıtım (bio-attenuation)
2. Set SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation)
3. Set SDDN uygulaması ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation)
4. Set SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) + özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation)

Çizelge 5.13’de SDDN uygulaması ve doğal azalma ile arıtım (bio-attenuation) deney setinde hazırlanan numuneler ile ilgili bilgiler verilmiştir. Doğal azalma (bio-attenuation), kirleticinin dışarıdan herhangi bir müdahale olmadan; biyo-bozunma ve diğer kimyasal ve fiziksel süreçlerle azalması olarak tanımlanabilir. Bu kapsamda dizel, Pb veya her ikisiyle kirletilen toprak numuneleri reaktör olarak kullanılan beherlere yerleştirilerek önce SDDN uygulaması (SDDN derişimi: 0,009 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 25 °C; pH:9; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹) yapılmıştır. Ardından sadece toprak nem oranlarını eşit seviyeye (20 %) getirecek miktarda su ilavesi yapılarak reaktörler beklemeye bırakılmıştır.

Çizelge 5.13 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve doğal azalma ile arıtım (bio-attenuation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:Dizel, sd: SDDN).

Reaktör kodu	Reaktör içeriği			
	Pb	Dizel	SDDN	Sterilizasyon
d	-	+	-	-
d_sd	-	+	+	-
Pb_d	+	+	-	-
Pb_d_sd	+	+	+	-
d_steril	-	+	-	+
d_sd_steril	-	+	+	+
Pb_d_steril	+	+	-	+
Pb_d_sd_steril	+	+	+	+
Pb	+	-	-	-
Pb_sd	+	-	+	-

Çizelge 5.14’de SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) deney setinde hazırlanan numuneler ile ilgili bilgiler verilmiştir. İyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation), kirletici giderimini gerçekleştirecek olan mikroorganizma popülasyonunun gelişimini desteklemek ve faaliyetini hızlandırmak amacıyla nütrientler başta olmak üzere gerekli maddelerin ortama verilmesidir. Özellikle petrol hidrokarbonları kirliliğinde C/N/P dengesi bozulduğundan, N ve P ilavesi sıklıkla tercih edilmektedir (Abena vd. 2019). Bu kapsamda dizel, Pb veya her ikisiyle kirletilen toprak numuneleri reaktör olarak kullanılan beherlere yerleştirilerek önce SDDN uygulaması (SDDN derişimi: 0,009 g/g toprak; sıcaklık: 25 °C; pH:9; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹) yapılmıştır. Ardından numunelere

azot kaynağı olarak C:N oranı 10:1 olacak şekilde $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; fosfor kaynağı olarak C:P oranı 100:1 olacak şekilde K_2HPO_4 eklenmiştir. Nutrient içeren çözeltiler aynı zamanda toprak nem oranlarını eşit seviyeye (20 %) getirecek miktarda su ile hazırlanarak, nemlendirme işlemi de nutrient ilavesiyle beraber gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.14 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:Dizel, sd: SDDN, n:nutrient).

Reaktör kodu	Reaktör içeriği				
	Pb	Dizel	SDDN	Sterilizasyon	Nutrient
d_n	-	+	-	-	+
d_sd_n	-	+	+	-	+
Pb_d_n	+	+	-	-	+
Pb_d_sd_n	+	+	+	-	+
d_steril_n	-	+	-	+	+
d_sd_steril_n	-	+	+	+	+
Pb_d_steril_n	+	+	-	+	+
Pb_d_sd_steril_n	+	+	+	+	+
Pb_n	+	-	-	-	+
Pb_sd_n	+	-	+	-	+

Çizelge 5.15’de SDDN uygulaması ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deney setinde hazırlanan reaktörler ile ilgili bilgiler verilmiştir. Özel mikroorganizma türleriyle arıtmada (bio-augmentation), kirleticiyi parçalama özelliğine sahip olan mikroorganizmalar (tek tür veya birden fazla türden oluşan topluluk (consortia) olabilir) sahaya dışardan yerleştirilirler. Birden fazla türden oluşan mikrobiyal grupların, daha dirençli olmalarından dolayı yalnızca tek türün kullanılmasından daha etkili olduğu birçok çalışmada görülmüştür (Abena vd. 2019). Bu nedenle bu çalışmada özel mikroorganizma türleriyle arıtım uygulamasında aktif çamur kullanılmıştır. Zonguldak Atıksu Arıtma Tesisi geri devir hattından temin edilen aktif çamurun özellikleri Çizelge 5.16’te verilmiştir. Tesisten alınan aktif çamurun bir bölümü analizler için ayrıldıktan sonra geriye kalan çamur 4000 rpm’de 30 dk santrifüjlenerek nem içeriği %20’ye düşürülmüştür. Dizel, Pb veya her ikisiyle kirletilen toprak numuneleri reaktör olarak kullanılan beherlere yerleştirilerek önce SDDN uygulaması (SDDN derişimi: 0,009 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 25 °C; pH:9; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹)

yapılmıştır. Ardından topraklara %10 (kuru ağırlık) oranında çamur ilave edildikten sonra karıştırılarak homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır.

Çizelge 5.15 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:dizel, sd: SDDN, a:aktif çamur).

Reaktör kodu	Reaktör içeriği				
	Pb	Dizel	SDDN	Sterilizasyon	Aktif Çamur
d_a	-	+	-	-	+
d_sd_a	-	+	+	-	+
Pb_d_a	+	+	-	-	+
Pb_d_sd_a	+	+	+	-	+
d_steril_a	-	+	-	+	+
d_sd_steril_a	-	+	+	+	+
Pb_d_steril_a	+	+	-	+	+
Pb_d_sd_steril_a	+	+	+	+	+
Pb_a	+	-	-	-	+
Pb_sd_a	+	-	+	-	+

Çizelge 5.16 Deneylerde kullanılan ve evsel atıksu arıtma tesisi havalandırma ünitesinden alınan aktif çamurun genel özellikleri (*Tayin sınırının altında).

Analiz	Sonuç
pH	7,4
İletkenlik ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	1638
Toplam Katı Madde (g.L^{-1})	11,8
Askıda Katı Madde (g.L^{-1})	10,4
Uçucu Askıda Katı Madde (g.L^{-1})	7,2
Çamur Hacim İndeksi	25,6
Nem İçeriği (%)	98,2
KOİ (mg.L^{-1})	4844
TKN (mg.L^{-1})	234
Pb (mg.kg^{-1})	34
Ni (mg.kg^{-1})	46
Cr (mg.kg^{-1})	21
Cd (mg.kg^{-1})	TSA*

Çizelge 5.17’de SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) + özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deney setinde hazırlanan reaktörler ile ilgili bilgiler verilmiştir. Bu deney setinde iyileştirici müdahalelerle arıtım ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım yaklaşımları beraber uygulanmıştır. Bu kapsamda dizel, Pb veya her ikisiyle kirletilen toprak numuneleri reaktör olarak kullanılan beherlere yerleştirilerek önce SDDN uygulaması (SDDN derişimi: 0,009 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 25 °C; pH:9; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹) yapılmıştır. Ardından topraklara % 10 (kuru ağırlık) oranında aktif çamur ilave edildikten sonra karıştırılarak homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Bu işlemlerin ardından numunelere azot kaynağı olarak C:N oranı 10:1 olacak şekilde (NH₄)₂SO₄; fosfor kaynağı olarak C:P oranı 100:1 olacak şekilde K₂HPO₄ eklenmiştir. Nütrient içeren çözeltiler aynı zamanda toprak nem oranlarını eşit seviyeye (%20) getirecek miktarda su ile hazırlanarak, nemlendirme işlemi de nütrient ilavesiyle beraber gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.17 Nano/bio Prosesi: SDDN uygulaması ve iyileştirici müdahalelerle arıtım (bio-stimulation) + özel mikroorganizma türleriyle arıtım (bio-augmentation) deneylerinde hazırlanan reaktörler (d:dizel, sd: SDDN, n:nütrient, a:aktif çamur).

Reaktör kodu	Reaktör içeriği					
	Pb	Dizel	SDDN	Sterilizasyon	Nütrient	Aktif Çamur
d_n_a	-	+	-	-	+	+
d_sd_n_a	-	+	+	-	+	+
Pb_d_n_a	+	+	-	-	+	+
Pb_d_sd_n_a	+	+	+	-	+	+
d_steril_n_a	-	+	-	+	+	+
d_sd_steril_n_a	-	+	+	+	+	+
Pb_d_steril_n_a	+	+	-	+	+	+
Pb_d_sd_steril_n_a	+	+	+	+	+	+
Pb_n_a	+	-	-	-	+	+
Pb_sd_n_a	+	-	+	-	+	+

Bütün deneyler üç özdeş numune hazırlanarak gerçekleştirilmiştir ve analiz sonuçları ortalama olarak hesaplanmıştır. Hazırlanan bütün reaktörlerin ağzı nem oranlarının kontrol altında olması amacıyla parafilm ile kaplanmıştır (Şekil 5.5). Reaktörler daha sonra

inkübatörlere yerleştirilerek 25 °C’de 90 gün beklemeye bırakılmıştır. İnkübasyon süresi boyunca reaktörlerden 15 günde bir toplam n-alkan analizleri için, 30 günde bir ise toprak Pb fraksiyonları analizi için numuneler alınmıştır. Numune alınması esnasında ve belirli aralıklarla reaktörler açılarak numuneler havalandırılmış ve nem oranları kontrol edilmiştir. Bütün steril numunelerin sterilizasyon işlemleri, kirletme işleminden önce otoklav (Nüve Steamart OT32V) ile yapılmıştır. Aktif çamur eklenen numunelere, aktif çamur ilavesinden sonra tekrar kimyasal sterilizasyon (0,5 mg HgCl₂ g⁻¹ toprak) uygulanmıştır (Trevors 1996). Steril numunelerle ilgili tüm işlemlerde steril malzemeler kullanılmıştır.



Şekil 5.5 Hazırlanan reaktör setlerinden görünümeler.

5.4.3 Topraktan n-Alkanların Ekstraksiyonu

Toprak numunelerindeki C10-C25 n-alkanlarının ekstraksiyonu işlemi için USEPA 3550C ultrasonik ekstraksiyon yöntemi esas alınmıştır. Öncelikle 1 g toprak numunesi 1 g Na₂SO₄ ile karıştırılmış, çözücü olarak 10 mL DCM eklendikten sonra 10 dakika süreyle 25 °C’de ultrasonik banyoda (Daihan WiseClean WUC-D06H) ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından çözücü 10 dk ve 4000 rpm’de santrifüj (Nüve NF200, Türkiye) ile topraktan ayrılmıştır. Bu işlemin üç defa tekrarlanması ve her seferinde elde edilen çözücülerin birleştirilmesiyle n-alkanların çözücü fazına alınması işlemi tamamlanmıştır. Ekstraksiyon yönteminin geri kazanım oranının belirlenmesi amacıyla standart kalibrasyon çözeltisi (Restek, Diesel Range Organics (DRO) Mix (TENN/MISS), 1000 µg mL⁻¹) ile hazırlanan farklı derişimlerdeki çözeltiler (20, 50 ve 100 µg mL⁻¹) toprak kirletme prosedürüyle toprak numunelerine eklenmiştir. Ekstraksiyon işlemi sonrasında cam yünü ile filtrelendikten sonra gaz kromatografisi analizleri yapılan numunelerin toplam n-alkan geri kazanım oranları sırasıyla % 88±4,2, % 95±7,3 ve % 94±5,9 olmuştur.

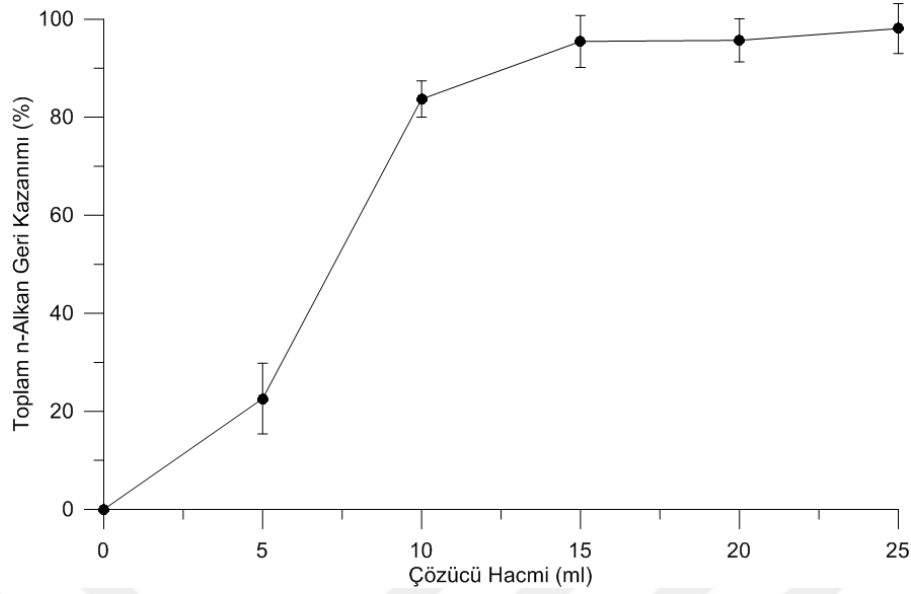
5.4.4 Temizleme İşlemi

Safsızlıkların giderilmesi ve kromatografi kolonunun performansının korunması amacıyla gaz kromatografisi analizlerinden önce ekstraksiyonla elde edilen numunelere temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizleme işlemi öncesinde çözücüler döner buharlaştırıcı kullanılarak veya N_2 gazı altında uçurularak numune hacmi yaklaşık 1 mL'ye düşürülmüştür. Kolonlar (100 mm x 10 mm) tabana yerleştirilen yaklaşık 0,5 cm cam yünü üzerine 3 g silika jel (0,063 – 0,2 mm) ve 1 g Na_2SO_4 eklenerek hazırlanmıştır (Şekil 5.6). Silika jel kullanılacak olan çözücü (hekzan) ile süspansiyon haline getirilerek kolona boşaltılmıştır. Silika jelin kolon içerisinde oturması sağlandıktan sonra çözücü boşaltılmış, kolona ortamdaki suyun uzaklaştırılması amacıyla Na_2SO_4 eklenmiştir. Son olarak kolondan 20 mL daha hekzan geçirilerek dolgu maddelerinin oturması sağlanmıştır. Hacmi 1 mL'ye düşürülen numune kolona yerleştirildikten sonra, 15 mL hekzan geçirilerek n-alkanlar çözücü fazına alınmıştır. Fazla çözücüler N_2 gazı altında uçurularak numune hacmi 1,5 mL'ye düşürüldükten sonra kromatografik analizler yapılmıştır.



Şekil 5.6 Temizleme işlemlerinde kullanılan kolon düzenekleri.

Temizleme işleminde sistemden geçirilecek ve n-alkan bileşiklerini toplayacak çözücü hacminin ve geri kazanım oranının belirlenmesi amacıyla elüsyon profili çıkarılmıştır. Bu kapsamda 100 mg L^{-1} 1 mL standart kalibrasyon çözeltisi kolona yerleştirilerek hekzan ile yıkama yapılmıştır. Kolondan geçen toplam 30 mL hekzan her 5 mL'de bir ayrılarak gaz kromatografisinde analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre 15 mL'deki toplam geri kazanım $95,5 \pm 5,3\%$ 'e ulaşmış ve daha sonra büyük değişimler olmamıştır (Şekil 5.7). Bu nedenle temizleme işleminde kullanılacak olan çözücü hacmi 15 mL olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.7 Toplam n-Alkanlar için elüsyon profili.

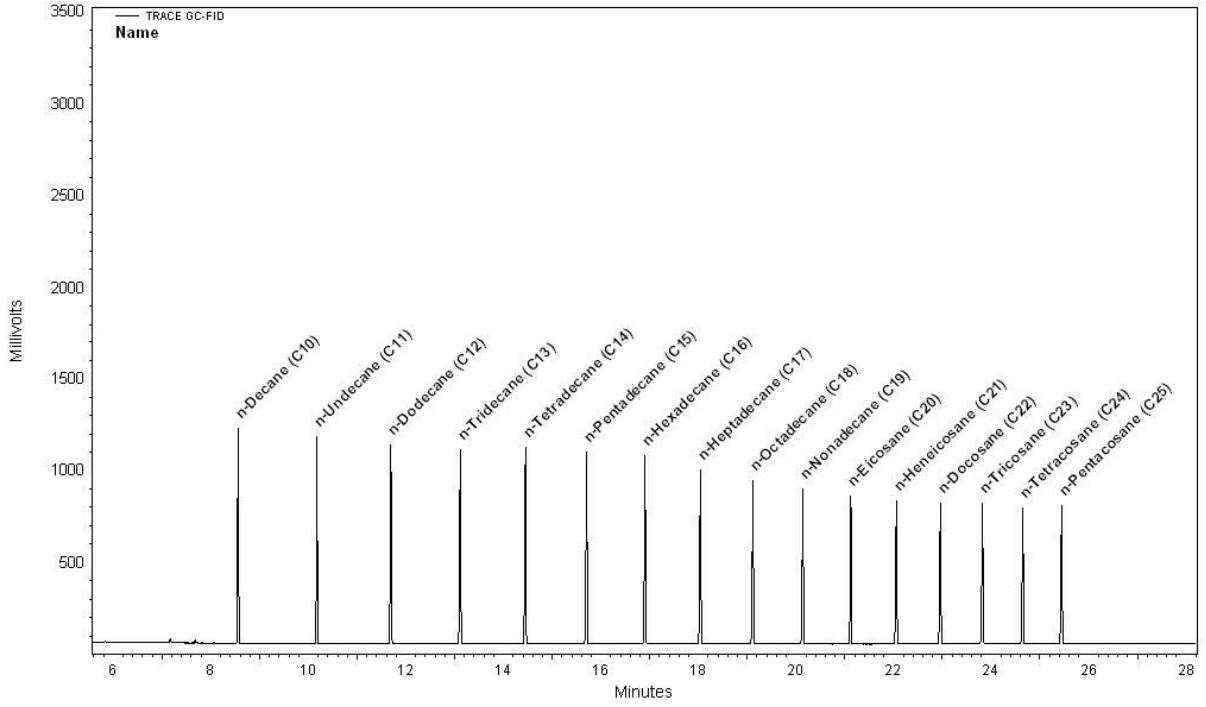
5.4.5 Gaz Kromatografisi Analizleri

Gaz kromatografisi analizleri, Thermo Scientific Trace GC Ultra Gaz Kromatografi cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan GC kolonu Thermo Scientific TR-5MS (30 m x 0,25 mm iç çap x 0,25 µm film kalınlığı) ve dedektör Alev İyonlaşma Dedektörü (FID)'dür. Analizler için USEPA 8015B Halojenli Olmayan Organikler için GC/FID metodu esas alınarak oluşturulmuş ve daha önce yapılan çalışmalarda kullanılmış olan yöntem kullanılmıştır (Kahraman vd. 2017). Cihaz özellikleri ve analiz koşulları Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18 GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.

Marka/Model	Thermo Trace GC Ultra
Dedektör	Flame Ionization Detector (FID)
Kolon	TR-5MS (30 m x 0,25 mm iç çap x 0,25 µm film kalınlığı)
Yazılım	Chromquest
Taşıyıcı Gaz	Helyum
Akış	1,2 mL.dk ⁻¹ (Splitless mod)
Kuru Hava	350 mL.dk ⁻¹
Hidrojen	35 mL.dk ⁻¹
Sıcaklık programı	40 °C (2 dk bekleme), 10 °C.dk ⁻¹ ile 300 °C (10 dk bekleme)
Enjeksiyon bloğu sıcaklığı	280 °C
Dedektör sıcaklığı	330 °C

C10-C25 aralığındaki n-alkanların ölçümü için kalibrasyon işlemleri dış standart yöntemiyle yapılmıştır. Bu amaçla “dizel aralığındaki organikler” için standart kalibrasyon çözeltisi (Restek, Diesel Range Organics (DRO) Mix (TENN/MISS), 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$) kullanılmıştır. Çizelge 5.18’de verilen analiz koşulları altında standart kalibrasyon çözeltilerinden elde edilen kromatogramlardan bir tanesi Şekil 5.8’de verilmiştir.



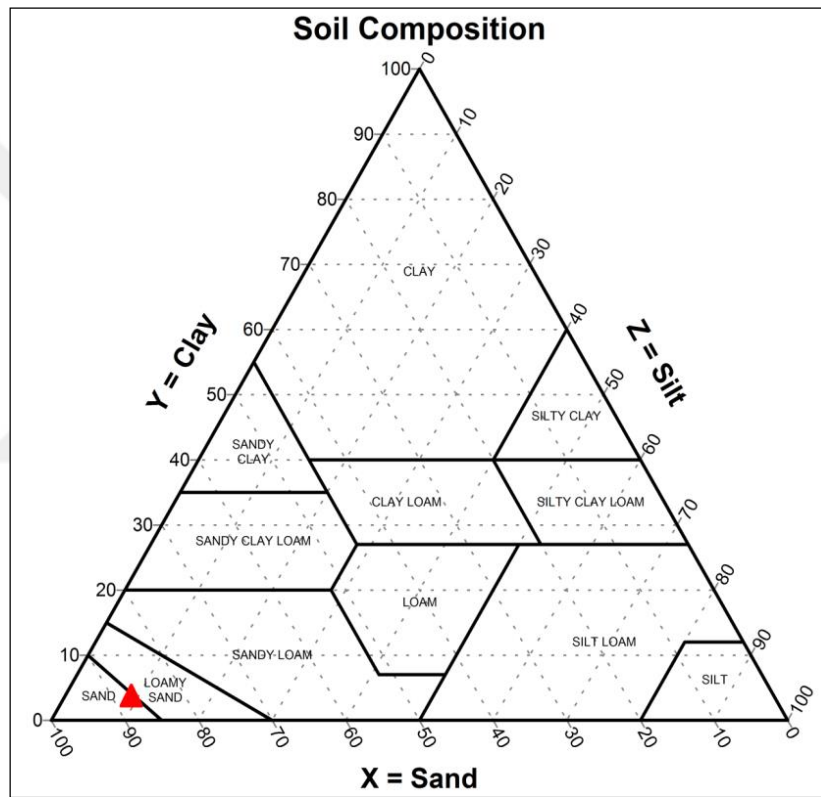
Şekil 5.8 Standart kalibrasyon çözeltisinin (100 mg.L^{-1}) GC kromatogramı.

Kalibrasyon aralığı 1 – 100 mg.L^{-1} olarak seçilmiş ve her bileşen için 6 noktalı kalibrasyon grafikleri elde edilmiştir. Her bir alkan türü için elde edilen kalibrasyon denklemleri, korelasyon katsayıları (R^2), belirleme ve tayin sınırları Çizelge 5.19’da sunulmuştur.

Çizelge 5.19 GC sistemi özellikleri ve analiz koşulları.

Bileşen	Kalibrasyon Denklemi (1-100 mg.L ⁻¹)	R ² Değeri	Belirleme Sınırı (mg.L ⁻¹)	Tayin Sınırı (mg.L)
n-Decane (C10)	$y = (6,07 \cdot 10^6)x + 0,399$	0,9955	0,0475	0,1511
n-Undecane (C11)	$y = (6,08 \cdot 10^6)x + 0,375$	0,9954	0,0474	0,1509
n-Dodecane (C12)	$y = (6,05 \cdot 10^6)x + 0,347$	0,9953	0,0477	0,1516
n-Tridecane (C13)	$y = (6,15 \cdot 10^6)x + 0,275$	0,9952	0,0469	0,1492
n-Tetradecane (C14)	$y = (6,15 \cdot 10^6)x + 0,245$	0,9951	0,0469	0,1492
n-Pentadecane (C15)	$y = (6,19 \cdot 10^6)x + 0,192$	0,9948	0,0466	0,1482
n-Hexadecane (C16)	$y = (6,29 \cdot 10^6)x + 0,087$	0,9946	0,0458	0,1458
n-Heptadecane (C17)	$y = (6,48 \cdot 10^6)x - 0,144$	0,9930	0,0445	0,1416
n-Octadecane (C18)	$y = (6,82 \cdot 10^6)x - 0,527$	0,9905	0,0423	0,1345
n-Nonadecane (C19)	$y = (7,18 \cdot 10^6)x - 0,817$	0,9895	0,0402	0,1278
n-Eicosane (C20)	$y = (7,60 \cdot 10^6)x - 1,01$	0,9892	0,0379	0,1207
n-Heneicosane (C21)	$y = (7,78 \cdot 10^6)x - 0,969$	0,9899	0,0371	0,1179
n-Docosane (C22)	$y = (7,91 \cdot 10^6)x - 0,780$	0,9909	0,0364	0,1160
n-Tricosane (C23)	$y = (7,95 \cdot 10^6)x - 0,582$	0,9918	0,0363	0,1154
n-Tetracosane (C24)	$y = (7,93 \cdot 10^6)x - 0,341$	0,9924	0,0364	0,1157
n-Pentacosane (C25)	$y = (7,984 \cdot 10^6)x - 0,172$	0,9927	0,0361	0,1149

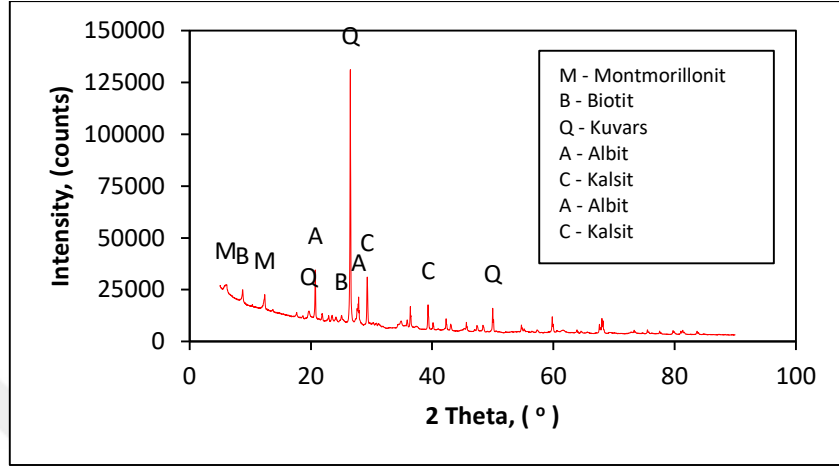
Toprağın Şekil 6.1'deki granülometre eğrisi incelendiğinde $C_{60} = 0,90$ mm, $C_{30} = 0,18$ mm, C_{10} (efektif çap) = $0,022$ mm, C_u (üniformluk katsayısı) = $40,91$ ve C_c (eğrilik katsayısı) = $1,64$ olarak bulunabilir. Bu durumda toprağın %50'sinden fazlasının kumdan oluştuğu bilindiğinden, $C_u > 6$ için zeminin iyi derecelenmiş olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bununla birlikte numune üzerinde yapılan Atterberg Limitleri deneyleri sonucunda Plastik Limit (PL) = $32,3$, Likit Limit (LL) = $39,0$ ve Plastisite İndeksi (PI) = $6,7$ bulunmuştur. Birleştirilmiş Zemin Sınıflama Sistemine göre çalışılan toprak iyi derecelenmiş siltli kum (SM) olarak sınıflandırılmıştır. Tarımsal Zemin Sınıflaması (USDA Sınıflaması) sistemine göre ise kum-lemli kum olarak tanımlanabilir (Şekil 6.2).



Şekil 6.2 Numunenin USDA üçgenine göre toprak sınıfı.

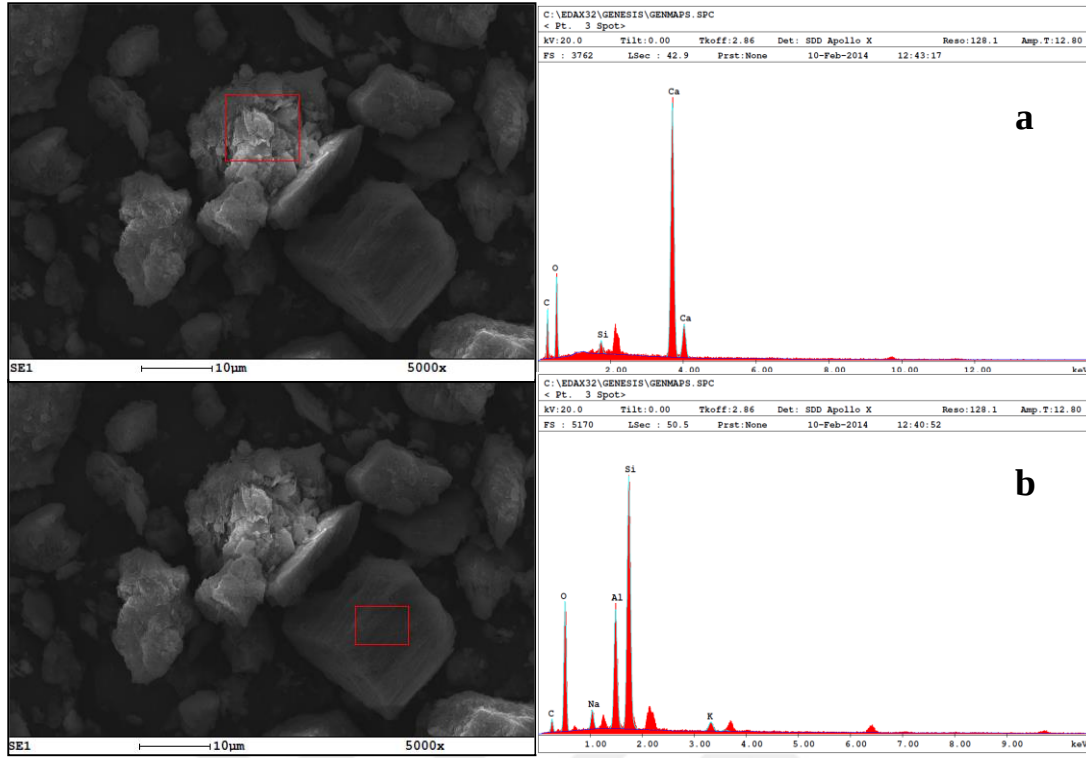
Toprağın minerolojik yapısının belirlenebilmesi amacıyla yapılan XRD analiz sonuçları Şekil 6.3'de sunulmuştur. Numunede kuvars (SiO_2) ve kalsit (CaCO_3) mineralleri baskın durumdadır. Bununla birlikte albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) gibi feldispat mineralleri ile biyotit ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{F,OH})_2$) gibi mika mineralleri de bulunmaktadır. Ayrıca numune içerisinde Simektit grubunda yer alan montmorillonit ($((\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$) türü kil mineralleri gözlenmiştir.

Kalsit, feldispat ve kil gibi mineral yapıları Şekil 6.4'te verilen SEM ve EDS görüntüleriyle de tespit edilmiştir. Toprak içerisinde yukarıda ifade edilen minerallerin yanı sıra az miktarda karbonlu madde de tespit edilmiştir. Karbonun inorganik kısmının kalsit türü alkali minerallerden geldiği düşünülmekte ve bu durum Şekil 6.4'te verilen EDS spektrumunda görülmektedir.

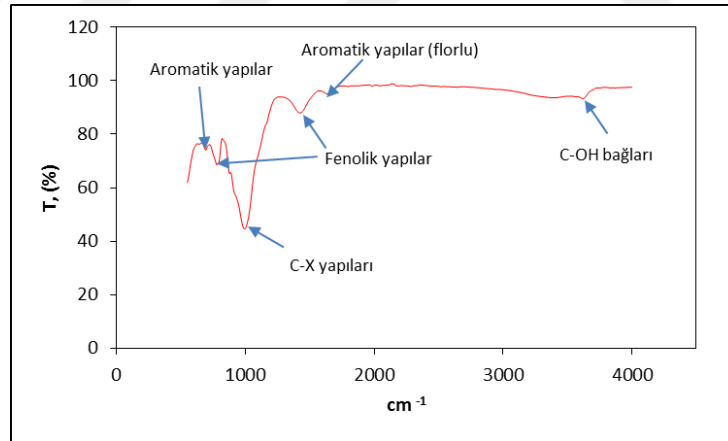


Şekil 6.3 Toprak numunesinin XRD görüntüsü ve olası mineral içeriği.

Toprak numunesi içerisindeki organik yapıların türünün tespiti için yapılan FTIR analiz sonucu Şekil 6.5'de verilmiştir. Numune içerisindeki karbonun yüksek oranda çürümüş bitkisel atıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 6.5'ten de görüleceği üzere organik yapılar henüz mineralize olmamış, yapısal olarak bozunması nispeten daha güç aromatik ve organo-halojenli yapılardan oluşmaktadır.



Şekil 6.4 Numune içerisindeki temel mineral türlerine ait SEM görüntüleri ve EDS sonuçları
a) Kalsit mineralleri b) Kil mineralleri.



Şekil 6.5 Toprak numunesinin FTIR spektrumu ve olası bağ yapıları.

ICP-MS analizleriyle toprak yapısında bulunan metallerin derişimleri tespit edilmiştir (Çizelge 6.1). ICP-MS verileri ve EDS sonuçlarında da görüldüğü üzere Ca, Mg, Na, K ve Fe ana kayaç metalleri olarak toprak matrisinde bulunmaktadır. Buna karşın Çizelge 6.1’de verilen ve toprakta metal kirliliğinden söz edilmesine neden olabilecek diğer metallerin derişimleri ise doğal sınırlar içerisinde.

Çizelge 6.1 Toprak numunesi içerisindeki element içeriği ve ilgili elementlerin dünya ortalamaları (mg kg⁻¹).

Metal	Derişim	Dünya Ortalaması (Yerkabuğu) ¹	Dünya Ortalaması (Toprak) ²	Metal	Derişim	Dünya Ortalaması (Yerkabuğu) ¹	Dünya Ortalaması (Toprak) ²
As	4,6	1	6,8	Pb	7,9	10	27
Co	17,0	0,3	11,3	Cr	79,3	35	60
Cu	28,8	30	38,9	Sn	2,6	0,5	2,5
Zn	63,1	30	70	Hg	0,2	0,29	0,07
Se	<0,003	<0,01	0,44	Ni	37,4	9	29
Mo	2,3	0,2	1,1	Sb	0,5	0,05	0,67
Ag	0,3	0,25	0,13	Mn	0,83	460	488
Cd	0,4	0,05	0,41	Na	20,4	10.400	-
K	14,6	15.000	-	Fe	38,6	29.000	-
Br	17	1	-	Ca	57,3	31.000	-

¹Bowen 1979, kumtaşı ortalama değerleri.² Kabata-Pendias 2011

Çizelge 6.2’de üzerinde çalışılmakta olan metaller daha yakından incelenmiş, bu çalışmada seçilen analiz metodu ölçümleri, ICP-MS analizleri sonuçları ve sözkonusu metallerin dünya ortalamaları (Kabata-Pendias 2011) karşılaştırılmıştır. Cd tespit sınırının altında kaldığı için AAS ile ölçülememiştir. Analiz sonuçlarının genel olarak birbiriyle paralel olduğu ve antropojenik bir kirliliğin olmadığı belirlenmiştir. Örneğin bu çalışmada kirlletici olarak seçilen Pb’nin derişimi 7,9 mg kg⁻¹ olarak ölçülürken, dünya ortalaması literatürde 27 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias 2011) olarak verilmiştir.

Çizelge 6.2 Çalışmada kullanılan toprakta bulunan Cd, Cr, Ni ve Pb içeriklerinin karşılaştırılması.

Metal	AAS ile ölçülen metal içeriği (mg kg ⁻¹)	ICP-MS ile ölçülen metal içeriği (mg kg ⁻¹)	Dünya Ortalaması (mg kg ⁻¹)
Cd	TSA*	0,4	0,4
Cr	40,6	79,3	60
Ni	43,8	37,4	29
Pb	9,6	7,9	27

*Tespit sınırının altında

Toprak numunesi üzerinde yapılan diğer kimyasal ve biyolojik analizlerin sonuçları Çizelge 6.3’de verilmiştir. Hafif alkali özellikte olduğu belirlenen toprağın organik madde içeriği ve mikroorganizma yoğunluğu verileri gözönüne alındığında mikrobiyal aktivite için uygun olduğu varsayılabilir. Toprak numunesinin toplam petrol hidrokarbonları (TPH) içeriği son derece düşüktür. Mevcut TPH içeriğinin de doğal organik maddeden gelen girişimlerden

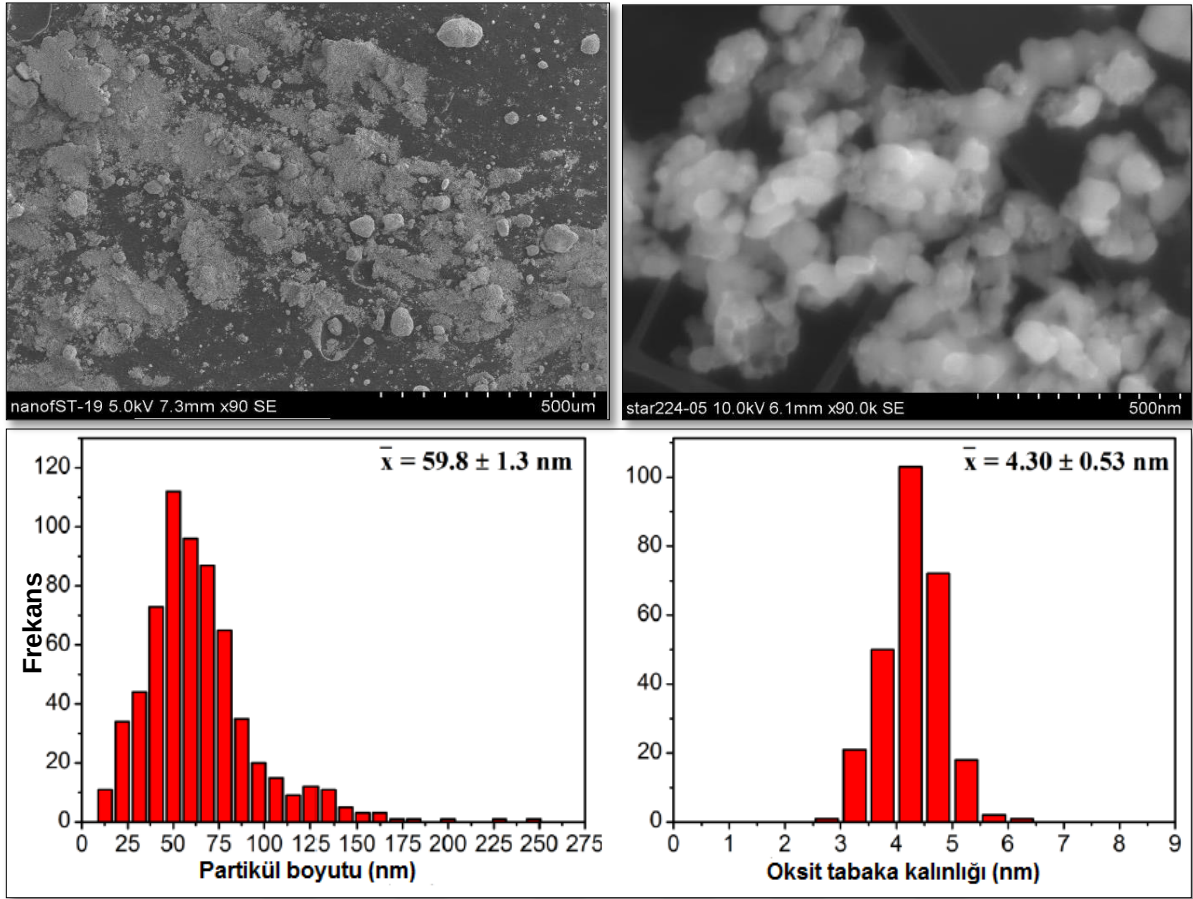
kaynaklandığı düşünülmektedir (White vd. 2008). Tüm analiz sonuçları değerlendirildiğinde deneysel çalışmalarda kullanılan toprak numunesinin organik ve inorganik kaynaklı antropojenik bir kirlenmeye maruz kalmadığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.3 Toprak numunesinin fiziko-kimyasal parametreleri.

Analiz	Sonuç
Su Tutma Kapasitesi, (%)	38,9
pH	8,1
Toplam Karbon, (mg C g ⁻¹ kuru toprak)	0,343
Toplam Azot, (mg N g ⁻¹ kuru toprak)	0,033
Toplam Hidrojen, (mg H g ⁻¹ kuru toprak)	0,072
Toplam Kükürt, (mg S g ⁻¹ kuru toprak)	1,1
Organik Madde, (mg g ⁻¹ kuru toprak)	0,720
Bakteri Sayımı (cfu g ⁻¹ kuru toprak)	5,4 x 10 ⁷
TPH, (mg g ⁻¹ kuru toprak)	0,130

6.1.2 SDDN Özellikleri

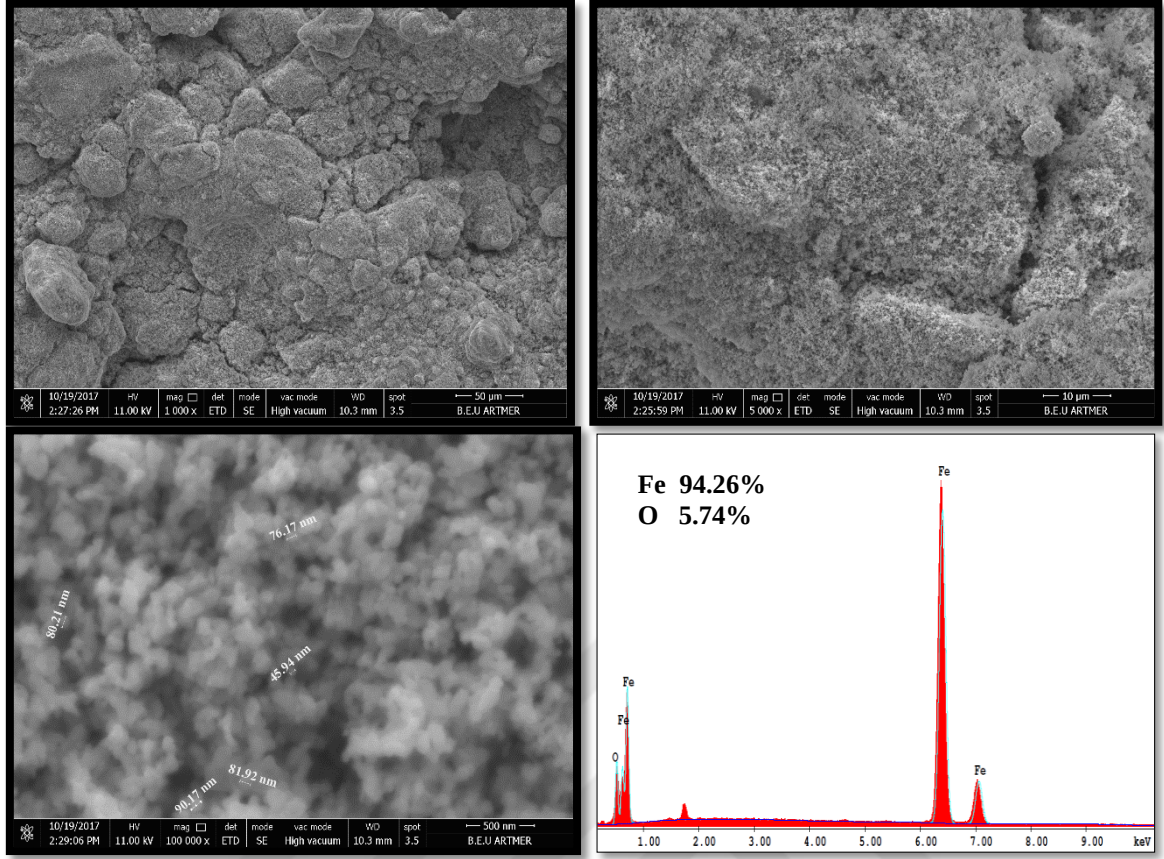
SDDN'nin partikül boyutu ve dağılımı, demir nanotaneciklerinin reaktiflik ve hareketliliklerini belirleyen parametreler arasındadır. Arıtım verimini doğrudan etkileyen bir diğer parametre de yığın (kümelenme) durumudur. Manyetik özellikleri nedeniyle yüksek kümelenme eğilimi bulunan demir nanotaneciklerinin biraraya gelmesi reaktif yüzey alanını küçülterek nanotaneciklerin etkinliğini düşürebilmektedir. Mikroskopik teknikler ve ışık saçılımı yöntemleri sözkonusu parametrelerin analiz edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geleneksel optik mikroskoplar yeterli uzamsal çözünürlüğü sağlamadığından nanotaneciklerin incelenmesinde elektron mikroskopisinden yararlanılmaktadır.



Şekil 6.6 Üretici firma tarafından elde edilen SEM görüntüleri, partikül boyut dağılımı ve oksit tabaka kalınlığı dağılımı (URL-1).

SDDN karakterizasyonunda en çok kullanılan mikroskopi yöntemleri TEM (Transmisyon Elektron Mikroskopisi), SEM (Tarayıcı Elektron Mikroskopisi) ve AFM (Atomsal Kuvvet Mikroskopisi)'dir. Işık saçılımı yöntemleri arasında ise; hızlı, kolay ve numunelerin daha iyi korunduğu bir yöntem olması nedeniyle çoğunlukla DLS (Dinamik Işık Saçılımı) yöntemi kullanılmaktadır (Chekli vd. 2016).

SEM analizinde elektron ışınları numunenin yüzeyini görüntülemek için taranır. Işınların numune yüzeyi ile temas etmesiyle ortaya çıkan elektronlardan faydalanılır ve bu nedenle yüzey hassasiyeti yüksek bir görüntüleme yöntemidir. SDDN örneklerinin kümelenme durumu, yüzey morfolojisi, mekansal dağılım ve daha az sayıda olmakla birlikte boyut analizinde kullanılmıştır (Chekli vd. 2016). Şekil 6.6'da üretici firma tarafından elde edilen SEM – TEM görüntüleri ve boyut analizi sonuçları verilmiştir. Şekil 6.7'de ise bu çalışmada elde edilen görüntüler ve EDS sonuçları verilmiştir. Görüntüler nanopartiküllerin küresel yapıya sahip olduklarını ve yüksek oranda kümelenmiş yumaklar halinde bulunduklarını göstermektedir.

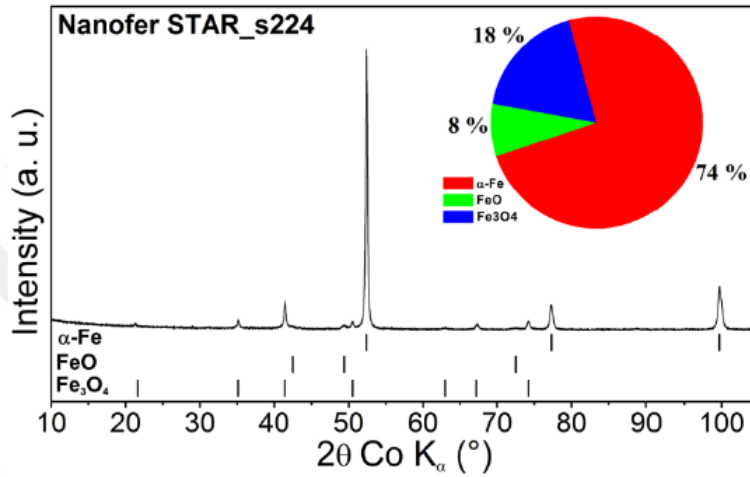


Şekil 6.7 SDDN'ye ait çalışmada elde edilen SEM görüntüleri ve EDS pikleri.

Firma tarafından elde edilen verilere göre ortalama SDDN boyutu $59,8 \pm 1,3$ nm ve ortalama demir oksit tabakası kalınlığı $4,30 \pm 0,53$ nm'dir (Şekil 6.6). Yapılan SEM görüntülemesinde (Şekil 6.7) ölçülen yaklaşık partikül boyutları da genel olarak bu sonuçlarla uyumlu olmakla beraber partiküllerin kümelenmiş olmaları nedeniyle çoğunlukla ortalamanın üzerinde sonuçlar çıktığı düşünülmektedir. EDS pikleri beklendiği gibi ağırlıklı olarak Fe ve az miktarda O içeriği olduğunu göstermektedir.

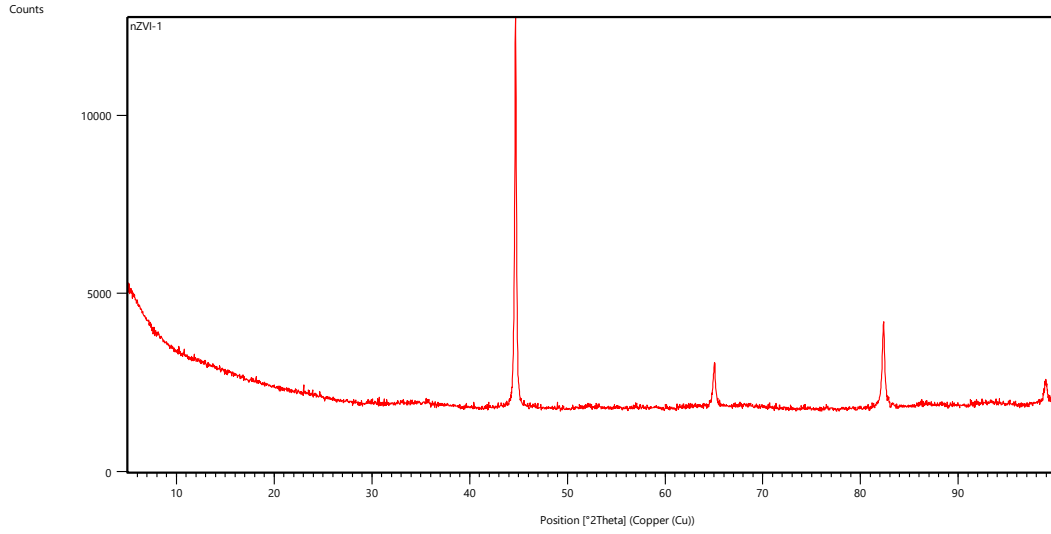
Metalik demir içeriği ve okside olmuş dış kabuğun kompozisyonu SDDN performansı üzerinde etkisi olan parametrelerdir. Bu parametrelerin tespit edilmesinde XRD (X Işını Difraksiyonu), XAS (X Işını Absorpsiyon Spektroskopisi) ve XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi) en sık kullanılan yöntemlerdir (Chekli vd. 2016). XRD kristal yapıda olan maddelerin incelenmesinde kullanılan basit ve diğer yöntemlere göre daha ucuz bir tekniktir. Numune yeterince öğütülmüş ve homojen bir haldeyse kimyasal bileşimi hakkında da bilgi edinilebilmektedir. Çalışmalar sentezlenen her SDDN'nin XRD ile analiz edilmek için uygun olmadığını göstermiştir. Polimer veya yüzey aktif maddelerle stabilize edilmiş SDDN ve yeşil

sentezleme yöntemleriyle sentezlenen SDDN türleri XRD piki vermemiştir. Bunun sebebi madde yapısında oluşan amorf ve kristal yapıda olmayan fazlardır (Chekli vd. 2016). XRD ile SDDN numunelerinde tanımlanan yapılar Fe^0 , ferrihidrit, magnetit (Fe_3O_4)/maghemit ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$), lepidokrosit ($\gamma\text{-FeOOH}$) ve wuestit (FeO) olarak sıralanabilir. Numunelerde Fe^0 , oksitler ve/veya demir hidroksitlerin varlığı SDDN'nin çekirdek-kabuk yapısını işaret eden bulgulardır. Firmanın elde ettiği XRD sonuçlarına göre (Şekil 6.8) Fe^0 , Fe_3O_4 ve FeO pikleri elde edilmiştir.



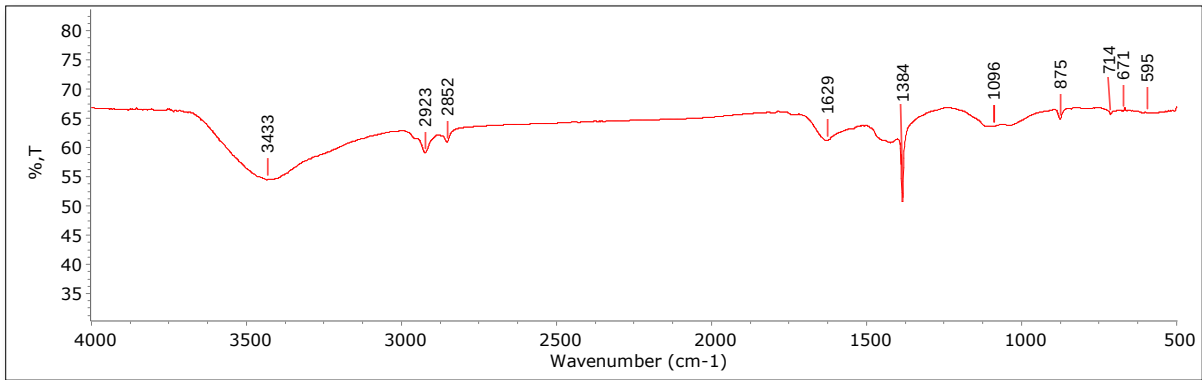
Şekil 6.8 Üretici firma tarafından elde edilen XRD difraktogramı (URL-1).

Çalışma kapsamında SDDN üzerinde yapılan XRD analizi verileri Şekil 6.9'da verilmiştir. Grafikte Fe^0 a ait karakteristik piklerin $2\theta = 44,67^\circ$, $2\theta = 65,02^\circ$ ve $2\theta = 82,28^\circ$ de olduğu görülmektedir. Grafikte belirgin olmamakla birlikte $2\theta = 35,55^\circ$, $2\theta = 54,93^\circ$ ve $2\theta = 62,72^\circ$ de elde edilen piklerin Fe_3O_4 'ü temsil ettiği anlaşılmaktadır (Mortazavian vd. 2018, Zhu vd. 2017). Bu sonuçlar elde edilen verilerin üretici firmanın verileriyle örtüştüğünü göstermektedir.



Şekil 6.9 Çalışmada elde edilen SDDN’ye ait XRD difraktogramı

SDDN ürününün FTIR analizi sonucu Şekil 6.10’da verilmiştir. FTIR spektroskopisi, Raman spektroskopisi ile benzer şekilde titreşim spektrumu vasıtasıyla fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmaktadır. FTIR analizi yardımıyla örneğin SDDN yüzeyinde oluşan FeOOH tabakası hakkında bilgi edinilebilir (Li vd. 2016). Şekil 6.10’da görüldüğü üzere havadaki nemin SDDN yüzeyine adsorblanması sonucu 3433 cm^{-1} bandında O-H bağlarının gerilme titreşimi ve 1629 cm^{-1} bandında O-H bağlarının eğilme titreşimi tespit edilmiştir (Singh vd. 2011, Ruiz torres vd. 2018). SDDN yapısında bulunan ve XRD sonuçlarında da rastlanan demir oksitlerin (FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3) Fe-O bağlarının gerilme titreşimlerine ait piklere geniş bir aralıkta 595 , 671 , 714 ve 875 cm^{-1} bantlarında rastlanmıştır (Huang vd. 2015, De vd. 2016).



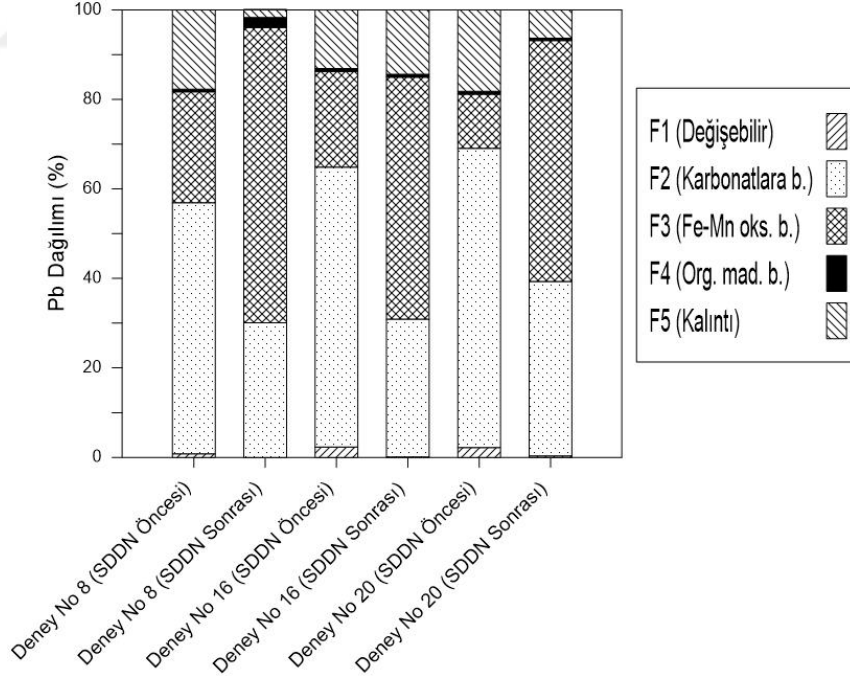
Şekil 6.10 Çalışmada kullanılan SDDN ürününe ait FTIR analizi grafiği.

BET analiz sonucuna göre SDDN ürününün yüzey alanı $14,76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Firmanın verdiği değerin ($20 - 25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) altında olmakla beraber deney koşullarındaki farklılıklar ve malzemenin analiz öncesi atmosferle temas ettiği düşünüldüğünde makul olduğu söylenebilir.

6.2 SDDN UYGULAMASI İLE KURŞUN, NİKEL, KROM VE KADMİYUMUN HAREKETSİZLEŞTİRİLMESİ DENEYLERİ

6.2.1 Pb Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli

Faktöriyel tasarım çerçevesinde hazırlanan deney programı doğrultusunda rastgele oluşturulan deney sıralaması takip edilerek Pb içeren toprak numunelerine SDDN uygulanmış ve ardından toprak ağır metal fraksiyonları analiz edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen tüm Pb fraksiyonu verileri Ek A’da verilmiştir. SDDN uygulaması sonrası ağır metal fraksiyonlarında gerçekleşen değişimler, örnek olarak seçilen en yüksek değişimlerin olduğu 8, 16 ve 20 nolu deneyler için (standart deney sıralamasına göre) yüzdesel olarak Şekil 6.11’de gösterilmiştir.



Şekil 6.11 Standart deney sıralamasına göre 8, 16 ve 20 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Pb fraksiyonları dağılımları.

Şekil 6.11 incelendiğinde, başlangıçta Pb içeriğinin ağırlıklı olarak karbonatlara bağlı fraksiyon (F2) (8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 65,3, 61,5 ve 66,7) ve Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon (F3) (8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 27,8, 24,1 ve 11,3) olarak bulunduğu görülmektedir. Kalıntı fraksiyonu oranları 8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 17,7, 13,1 ve 18,2 olarak gerçekleşmiştir. Değişebilir (F1) (8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 1,2, 2,3 ve 2,2) ve organik maddeye bağlı fraksiyonlar (F4) (8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 0,6, 0,6 ve 0,5) ise düşük oranlara sahiptir. Ardışık ekstraksiyon yöntemleri uygulanan birçok çalışmada kurşunun en kolay ekstrakte edilebilen formlarının düşük oranlara sahip olduğu görülmüştür (Steinnes 2013). F1 fraksiyonunun oranları bu sonuçlarla örtüşmektedir. Ağır metallerin toprak içerisindeki dağılımı ve hareketliliği toprağın jeokimyasal özellikleriyle ilintilidir. Tarımsal topraklarda Pb sorpsiyonunun pH, CEC (Katyon Değişim Kapasitesi), organik madde içeriği, kil içeriği ve CaCO_3 miktarı ile ilişkili olduğu bildirilmiştir (Steinnes 2013). Özellikle F2 oranının yüksek olmasının temel sebebinin çalışılan toprağın kalkerli yapısı olduğu söylenebilir (Moazallahi vd. 2017). Kalkerli yapı toprağın minerolojik analizinde görülen yüksek oranda kalsit ve benzeri minerallerin varlığıyla doğrulanmıştır.

Pb topraklarda ağırlıklı olarak Pb^{2+} formunda bulunur. İndirgeyici koşulların etkisi altında olan topraklarda çoğunlukla sülfat indirgenmesiyle açığa çıkan sülfitle beraber PbS olarak çöker. Yükseltgeyici koşullarda ise Pb^{2+} iyonu olarak toprak sıvısında bulunur fakat pH arttıkça organik maddeyle kompleksleşme, oksitlere veya kil minerallerine sorpsiyon veya karbonat, sülfat ve fosfatlarla çökme gibi mekanizmalarla çözünürlüğü düşer (Steinnes 2013). Çalışılan toprağın 8,1 gibi alkali bir pH değerine sahip olması kurşunun yüksek oranda karbonat ile çökmesine veya Fe-Mn oksitlere adsorpsiyonuna yol açmıştır. Bunun yanında özellikle ortam pH değerinin 6'nın üzerinde olduğu durumlarda feldispat minerallerinin katyon değişim prosesleri yoluyla Pb tutulmasını sağladığı da literatürde bildirilmiştir (Kabata ve Pendias 2011).

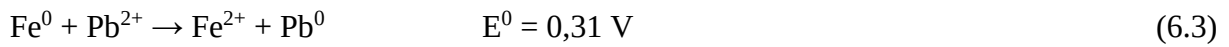
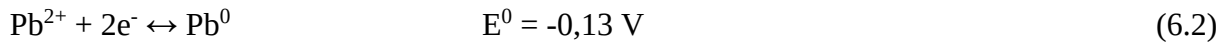
Kurşunun toprak içerisindeki davranışı organik madde içeriğinden yüksek derecede etkilenmektedir. 4 ve üzerindeki pH değerlerinde kurşunun humik maddeye birçok metale göre çok daha güçlü bir şekilde bağlandığı bilinmektedir ve pH değeri arttıkça bağlanma oranı artmaktadır (Steinnes 2013, Kabata ve Pendias 2011). F4 fraksiyonunun düşük oranlarda kalması çalışılan toprak örneğinin organik madde içeriğinin (% 0,65) düşük olmasıyla açıklanabilir. Humik madde içeriğinin yeterli düzeyde olmadığı topraklarda kurşunun güçlü

bir şekilde kil mineralleri ve Fe oksitlere bağlandığı bildirilmiştir (Steinnes 2013). Ancak kurşun dağılımı her toprak türü için farklı olabilmektedir. Kil mineralleri, Mn-Fe-Al oksitler ve doğal organik madde (DOM)'nin yanısıra CaCO_3 ve fosfatlar Pb'nin yoğunlaştığı türler olabilir (Kabata-Pendias 2011). Çalışılan toprakta organik madde içeriğinin düşük olması ve yüksek CaCO_3 içeriği nedeniyle Pb yüksek oranda F2 fraksiyonunda tespit edilmiştir. Toprağın % 3,3 oranında killi yapıda olması, düşük miktarda da olsa kurşunun kil minerallerine tutunma ihtimalini göstermektedir. İllite, kaolinit gibi türlerin yanında çalışılan toprak örneğinde de tespit edilen montmorillonite gibi türlerin Pb adsorpsiyonunda rol aldığı bildirilmiştir (Kabata-Pendias 2011).

Sonuç olarak SDDN uygulaması öncesinde en yüksek hareketliliğe ve biyoelverişliliğe sahip F1 ve F2 fraksiyonlarının oransal olarak toplam Pb içeriğinin büyük bir kısmına tekabül ettiği (tüm deneyler için % 56,9 – 75,6 aralığında) belirlenmiştir. Şekil 6.11'de görüldüğü üzere, bu oranların ve dolayısıyla Pb hareketliliğinin ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi amacıyla yapılan SDDN uygulamasından sonra ise, F1 fraksiyonu tamamen tükenmiş ve F2 fraksiyonu 8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 65,3, 61,5 ve 66,7'den; % 32,5, 37,1 ve 42,5 seviyelerine gerilemiştir. Öte yandan F3 fraksiyonunun 8, 16 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 27,8, 24,1 ve 11,3'den; % 64,5, 49,5 ve 42,2 seviyelerine yükselmesi F1 ve F2 fraksiyonlarının ağırlıklı olarak F3 fraksiyonuna kaydığını göstermektedir. SDDN uygulamasının F4 fraksiyonu üzerinde anlamlı bir etkisi olmamıştır. F5 fraksiyonunda görülen nispeten daha düşük oranlardaki artış ve azalışların deney koşullarındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir çalışmada Gil-Diaz vd. (2014b) kalkerli bir toprak örneğinde F2 fraksiyonunun % 17'den 2,4'e indiğini, F3 fraksiyonunun % 42'den 47'ye ve F5 fraksiyonunun % 28'den 38'e çıktığını bildirmiştir. Dolayısıyla SDDN kullanımıyla birlikte karbonatlara bağlı fraksiyondan Fe-Mn oksitlere bağlı ve kalıntı fraksiyonlarına geçişkenliğin arttığı sonucuna varılabilir. Bu sonuçlar SDDN uygulamasının toprak içerisindeki Pb içeriğini etkili bir şekilde hareketsizleştirdiğini ve biyoelverişliliğini düşürdüğünü göstermektedir.

SDDN uygulaması ortamdaki kurşunu (Pb^{2+}) indirgeyerek Pb^0 formuna dönüştürür veya Pb^{2+} SDDN yüzeyine adsorpsiyon yoluyla tutunur. Diğer mekanizmalarda ise Pb^{2+} SDDN ile reaksiyona girerek $\text{Pb}(\text{OH})_2$ olarak çöker veya indirgenerek $\alpha\text{-PbO}_2$ formunu alır (O'Carroll vd. 2013; Moazallahi vd. 2017). Söz konusu mekanizmaların ağırlıkları metallerin standart redoks potansiyelleri ile ilişkilidir. Standart redoks potansiyeli demirden ($E^0 = -0,41 \text{ V}$) daha

elektropozitif olan Pb(II)'nin ($E^0 = -0,13$ V) giderim mekanizmaları sorpsiyon ve kısmi kimyasal indirgenmedir (İlgili reaksiyonların 25 °C'de standart redoks potansiyelleri Denklem 6.1, 6.2 ve 6.3'de verilmiştir). Burada Pb'nin ağırlıklı olarak SDDN uygulamasıyla birlikte yeni oluşan Fe ve Al-(oksihidro)oksitlerine adsorbe olma veya beraber çökelme eğilimi gösterdiği söylenebilir (Vitkova vd. 2017).



Kirlenme süreçlerinde kurşunun toprak içerisindeki dağılımı ve hareketliliğini etkileyen faktörlerin, SDDN uygulamasının verimi üzerinde de pozitif etki yaptığı anlaşılmaktadır. Alkali karakterde ve daha yüksek kil oranına sahip topraklarda SDDN'nin kurşunu daha etkili hareketsizleştirdiği bilinmektedir (Gil-Diaz vd. 2014b). Gil-Diaz vd. (2017) SDDN ile kurşunun hareketsizleştirilmesi sürecinde yüksek toprak pH'larında metal katyonlarının sorpsiyonunun artmasının süreci pozitif etkilediğini bildirmişlerdir. Düşük pH değerlerinde protonların sorpsiyonu nedeniyle mineral toprak yüzeyleri pozitif yüklere sahiptir ve metal katyonlarının sorpsiyonu için gerekli olan negatif yüklü bölgelerin sayısı azdır. pH arttığında yüzeydeki doymamış bağların deprotonasyonu nedeniyle yüzeyler negatif yüklenerek durum tersine dönmektedir. (Gil-Diaz vd. 2017; Vitkova vd. 2017). Öte yandan Li vd. (2018) alkali toprakta SDDN'nin etkisini tespit edemediklerini ancak asidik toprakta serbest kurşunun (F1 fraksiyonu) % 64 oranında hareketsizleştirildiğini bildirmişlerdir. Araştırmacılar bu durumu kurşunun alkali toprakta halihazırda çökelmiş durumda olmasına bağlamışlardır. Ancak bu çalışmada toprak Pb fraksiyonlarının dağılımı SDDN uygulamasından önce ve sonra ölçüldüğünden, söz konusu çalışmanın aksine SDDN'nin etkisi net bir şekilde tespit edilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar ağır metallerin sorpsiyonunun toprağın mineralojik kompozisyonu ile bağlantılı olduğunu gösterdiğinden (Moazallahi vd. 2017), kil mineralojik kompozisyonlarının süreçte etkili olduğu düşünülmektedir.

Faktöriyel tasarım ile oluşturulan deney programının tamamı ve istatistiksel analizlerde kullanılan deney sonuçları Çizelge 6.4'de sunulmuştur. SDDN ile hareketsizleştirme süreci üzerinde etkili olduğu düşünülen faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık, süspansiyon pH değeri

ve Pb derişimi) tüm seviyeleri için deneyler gerçekleştirilmiştir. Cevap (Tepki) değişkeni olarak en yüksek hareketliliğe sahip olan F1 ve F2 fraksiyonları toplamında gerçekleşen yüzdesel azalma oranları veri olarak kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en yüksek verim % 52,4 ile 8. standart sıralamaya sahip numunede gerçekleşirken (SDDN derişimi: 0,009 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 25 °C; süspansiyon pH:9; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹); en düşük değer % 7,7 ile 1. standart sıralamadaki numunede elde edilmiştir (SDDN derişimi: 0,001 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 5 °C; süspansiyon pH:5; Pb derişimi: 400 mg kg⁻¹). Merkez noktalarda (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Pb derişimi: 700 mg kg⁻¹) yapılan tekrarlı deneylerde ise % 34,4 – 45,5 aralığında oranlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.4 Pb numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.

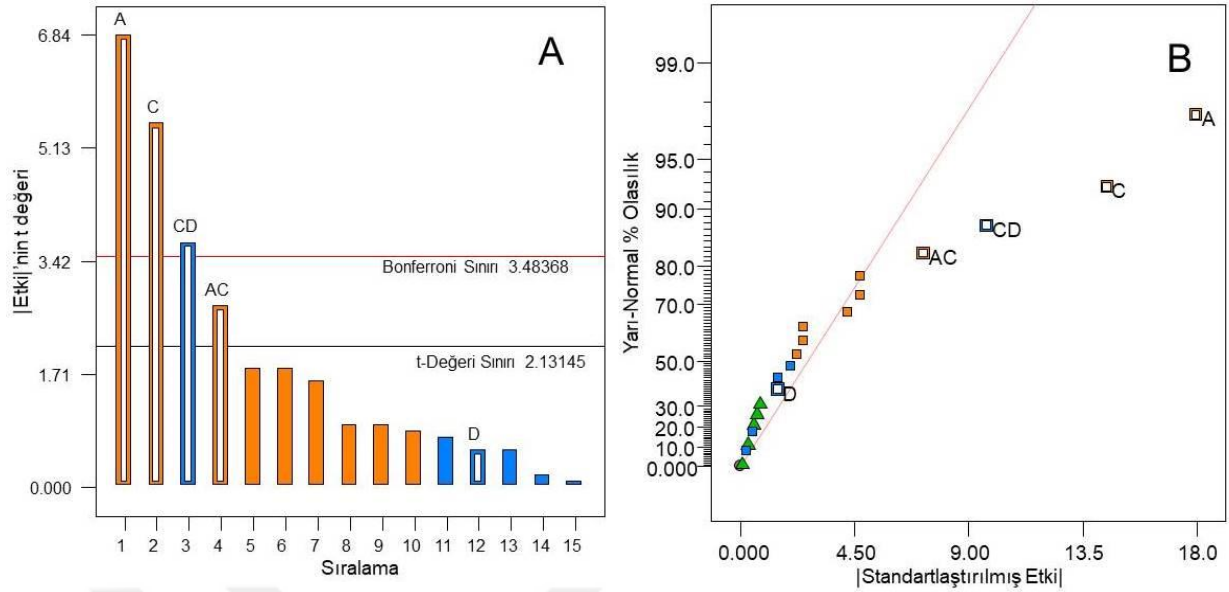
Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tepki Değişkeni
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp . pH değeri	D:Pb Derişimi (mg kg ⁻¹)	F1+ F2 (% Azalma)
1	22	0,001	5	5	400	7,7
2	19	0,009	5	5	400	25,3
3	11	0,001	25	5	400	20,3
4	5	0,009	25	5	400	20,3
5	2	0,001	5	9	400	37,4
6	6	0,009	5	9	400	51,1
7	7	0,001	25	9	400	29,0
8	8	0,009	25	9	400	52,4
9	21	0,001	5	5	1000	23,9
10	13	0,009	5	5	1000	31,9
11	3	0,001	25	5	1000	17,8
12	15	0,009	25	5	1000	34,6
13	4	0,001	5	9	1000	20,9
14	1	0,009	5	9	1000	42,2
15	10	0,001	25	9	1000	10,1
16	12	0,009	25	9	1000	52,4
17	16	0,005	15	7	700	40,0
18	18	0,005	15	7	700	38,1
19	9	0,005	15	7	700	34,4
20	17	0,005	15	7	700	45,5
21	14	0,005	15	7	700	37,3
22	20	0,005	15	7	700	39,8

Analiz sonuçları Design-Expert 7.0.0 Trial Version (Stat-Ease Incorporation, ABD) programında istatistiksel olarak değerlendirilerek hangi faktörlerin süreç üzerinde etkili olduğu ve bu etkilerin dereceleri incelenmiştir. Çizelge 6.5’de ana faktörler ve faktörler arası etkileşimlere ait etki katsayıları verilmiştir. Buna göre en yüksek etki katsayıları SDDN derişimi ve süspansiyon pH değeri faktörleri için hesaplanmıştır. SDDN derişimi – pH ve pH – Pb derişimi etkileşimlerinin katsayıları da yüksek çıkan etki katsayılarıdır. Bu veriler söz konusu faktörlerin süreç üzerinde anlamlı etkileri olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 6.5 Pb deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu.

	Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-SDDN Kons.	18.0	1.30E+003	36.6
E	B-Sıcaklık	-0.250	0.250	0.00706
M	C-pH	14.5	841.	23.7
M	D-Pb Kons.	-1.50	9.00	0.254
E	AB	2.50	25.0	0.706
M	AC	7.25	210.	5.93
E	AD	4.25	72.2	2.04
E	BC	-1.50	9.00	0.254
E	BD	-0.500	1.00	0.0282
M	CD	-9.75	380.	10.7
E	ABC	4.75	90.3	2.55
E	ABD	4.75	90.3	2.55
E	ACD	2.50	25.0	0.706
E	BCD	2.25	20.3	0.572
E	ABCD	-2.00	16.0	0.452
M	Curvature	52.0	390.	11.0
E	Lack Of Fit		0.000	0.000
E	Pure Error		66.8	1.89
	Lenth's ME	6.31		
	Lenth's SME	10.8		

Şekil 6.12a’da verilen Pareto diyagramında da benzer şekilde söz konusu etkilerin anlamlı etkiler olma ihtimallerinin yüksek olduğu görülmektedir. Pareto diyagramında Bonferroni sınırının üzerindeki yüksek etki katsayılarına sahip faktörler neredeyse kesin olarak anlamlı değerlendirilmektedir. t- Değeri sınırının üzerindeki etki katsayılarına sahip faktörler ise anlamlı olma ihtimali olan faktörlerdir.



Şekil 6.12 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.

Şekil 6.12b’de standartlaştırılmış etkilerin yarı-normal dağılım grafiği sunulmuştur. Bu grafikte Çizelge 6.5 ve Pareto diyagramında öne çıkan faktörlerin, diğer etkisi düşük faktörlerden ayrıldığı görülmektedir. Anlamlı olma ihtimali yüksek olan bu etkiler (SDDN derişimi, süspansiyon pH değeri, SDDN derişimi – pH ve pH – Pb derişimi) matematiksel modele dahil edilirken, diğer etkiler hata (gürültü) tahmini hesaplamasına etki edecektir.

Çizelge 6.6’da verilen varyans analizi (ANOVA) verilerine göre elde edilen model % 95 anlamlılık derecesinde anlamlıdır. Bunun yanında modele dahil edilen faktörler SDDN derişimi, süspansiyon pH değeri, SDDN derişimi – pH ve pH – Pb derişimi ikili etkileşimleri de anlamlı hesaplanmıştır. Pb derişimi tek başına anlamlı bir etkiye sahip olmamasına rağmen etki-düzensel bir model oluşturulabilmesi için modele dahil edilmiştir. Merkez noktalarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen eğrisellik parametresinin anlamlı çıkması modele ikinci dereceden terimlerin eklenebileceğini ifade etmektedir.

Çizelge 6.7’de model uygunluk parametreleri verilmiştir. Analiz sonuçlarının tümünün ortalaması %32 olarak hesaplanmıştır. Varyasyon katsayısı parametresi (%16,5) standart sapma değerinin ortalamasının yüzde kaçına karşılık geldiğini göstermektedir. Tahmini artık kareler toplamı parametresi, modelin deneysel tasarımdaki her noktayı ne kadar isabetli hesapladığının bir ölçüsüdür. Düzeltilmiş R^2 değerinin hesaplanmasında kullanılır. Modelin

korelasyon katsayısı (R^2) 0,87; düzeltilmiş R^2 ise 0,82 olarak hesaplanmıştır. Düzeltilmiş R^2 değeri, korelasyon katsayısının serbestlik derecelerinin etkisiyle hesaplanmış halidir. Öngörülen R^2 değeri 0,72 olarak hesaplanmıştır. Uygun kesinlik değeri (14,2) modelin tasarım noktalarında tahmin ettiği değerlerin aralığının ortalama tahmin hatasına oranıdır. Uygun kesinlik değerinin 4'ün üzerinde olması istenmektedir.

Çizelge 6.6 Pb deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	2740	5	547	19,7	< 0,0001
A-SDDN derişimi	1300	1	1300	46,7	< 0,0001
C-Süspansiyon pH değeri	841	1	841	30,3	< 0,0001
D-Pb derişimi	9	1	9	0,32	0,577
AC	210	1	210	7,58	0,0148
CD	380	1	380	13,7	0,00213
Eğrisellik (Curvature)	390	1	390	14,1	0,0019
Kalıntı (Residual)	416	15	27,7		
Uyum Eksikliği (Lack of Fit)	349	10	34,9	2,61	0,150
Saf Hata (Pure Error)	66,8	5	13,4		
Düzeltilmiş Toplam (Cor. Total)	3540	21			

Çizelge 6.7 Pb deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.

Standart Sapma	5,27	R^2	0,87
Ortalama	32	Düzeltilmiş R^2 (Adj R^2)	0,82
Varyasyon Katsayısı (C.V. %)	16,5	Öngörülen R^2 (Pred R^2)	0,72
Tahmini Artık Kareler Toplamı	990	Uygun Kesinlik (Adeq Precision)	14,2

Yapılan analizler sonrasında 6.4 ve 6.5 numaralı regresyon denklemleri elde edilmiştir. 6.4 numaralı denklem kodlanmış değerlerle oluşturulmuştur ve bu tür denklemde katsayıların büyüklükleri karşılaştırılarak faktörlerin etkileri değerlendirilebilir. 6.5 numaralı denklemde ise katsayılar faktörlerin birimlerine bağlıdır ve katsayıların büyüklükleri üzerinden yorum yapılması yanıltıcı olabilir. Denklemlerden SDDN derişimi faktörünün F2 fraksiyonunun azalması üzerinde en yüksek pozitif etkiye sahip olduğu, pH – Pb derişimi etkileşiminin ise negatif etki yaptığı sonucu çıkmaktadır.

$$R1 + R2 (\%) = 29,4 + 9(SDDN \text{ Derişimi}) + 7,25(Süspansiyon \text{ pH}) - 0,75(Pb \text{ Derişimi}) + 3,62(SDDN \text{ Derişimi} \times Süspansiyon \text{ pH}) - 4,88(Süspansiyon \text{ pH} \times Pb \text{ Derişimi}) \quad (6.4)$$

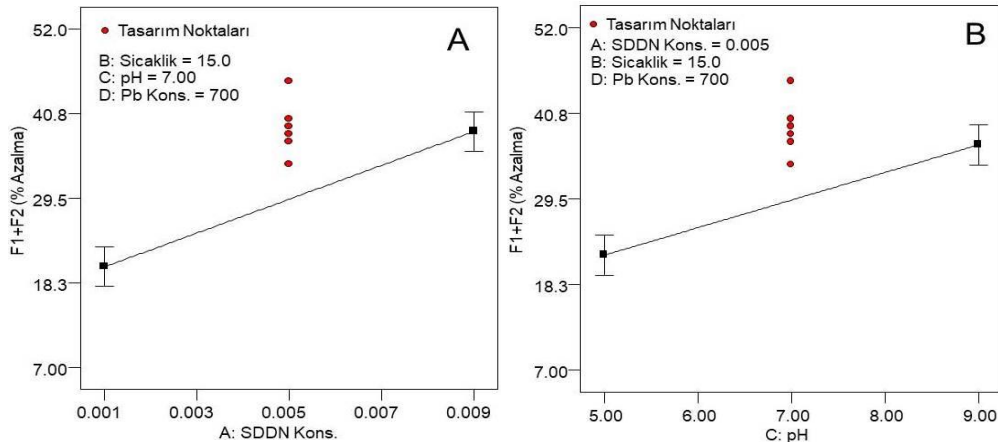
$$R1 + R2 (\%) = -29,5 - 922(SDDN \text{ Derişimi}) + 7,05(Süspansiyon \text{ pH}) + 0,054(Pb \text{ Derişimi}) + 453(SDDN \text{ Derişimi} \times Süspansiyon \text{ pH}) - 0,008(Süspansiyon \text{ pH} \times Pb \text{ Derişimi}) \quad (6.5)$$

Yukarıda verilen istatistiksel analiz sonuçlarına göre, seçilen faktörlerden sıcaklık ve Pb derişiminin bu çalışmada uygulanan alt ve üst sınır değerleri içerisinde süreç üzerinde tek başlarına anlamlı bir etkiye sahip olmadığı hesaplanmıştır. Regresyon analizi sonuçlarına göre Pb derişiminin süspansiyon pH değeri ile ikili etkileşiminin süreç üzerinde anlamlı etkisi bulunmaktadır. SDDN ile toprak içerisindeki ağır metallerin hareketsizleştirilmesine sıcaklığın etkisi konusunda literatürdeki çalışmalar ağırlıklı olarak Cr üzerinedir. Zhu vd. (2017) sıcaklığın SDDN ile Cr(VI) indirgenme verimi ve kimyasal reaksiyon hızı üzerinde etkili olduğunu bildirmiştir. Cr(VI) indirgenme verimi 30 °C’de % 99,84’e ulaşmıştır. 25 °C ve 20 °C için ise indirgenme verimleri sırasıyla % 89,14 ve 68,66 olmuştur. Sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı ve sistemin daha kısa sürede dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Yine Zhu vd. (2016) bir diğer çalışmada sıcaklık arttıkça Cr(VI) giderim hızının arttığını göstermiştir. Bununla birlikte çalışılan tüm sıcaklıklarda (20, 25, 30 ve 35 °C) 30 dk sonunda aynı verimler elde edilmiştir. Toprakta Cr(VI) giderimiyle ilgili bir başka çalışmada sürecin Box-Behnken tasarımıyla optimizasyonu yapılmıştır. Deneyler sonucunda sıcaklık faktörü (30, 35 ve 40 °C) % 95 anlamlılık düzeyinde süreci etkileyen bir faktör olarak tespit edilmiştir (He vd. 2018). Bu çalışmalar haricinde DDT (Han vd. 2016) ve γ-HCH (Singh vd. 2013) gibi organik toprak kirleticileri üzerine yapılan çalışmalarda sıcaklığın SDDN uygulamasının verimi üzerinde etkili olduğu ve sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı ve veriminin arttığı yönünde bulgular elde edilmiştir. Kullanılan SDDN ürünü ile hazırlanan stok süspansiyonların saklandığı sıcaklık değerinin, ürünün reaktiflik derecesi üzerinde etkili olduğu üretici firma tarafından tespit edilmiştir (URL-1). Bu bilgiler ışığında, sıcaklığın süreç üzerinde etkili olduğu ancak uygulanan deneysel koşullar altında bu etkinin anlamlı derecede tespit edilemediği düşünülmektedir. Bu çalışmada seçilen sıcaklık aralığının değiştirilmesi ve deneylerin tekrarlanması sıcaklık etkisinin belirlenmesini sağlayabilir. Pb’nin SDDN ile hareketsizleştirilmesinde birden fazla farklı mekanizmanın rol oynaması sıcaklığın etkisinin tespitini sınırlandıran bir diğer etken olabilir. Örneğin Cr(VI)’nın SDDN ile

hareketsizleştirilmesi sürecinde ana mekanizma Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesidir. Ancak Pb sözkonusu olduğunda indirgenme, çökelme ve adsorpsiyon mekanizmalarının bir arada işlediği daha karmaşık bir süreç gerçekleşmektedir.

6.2.2 Pb Deneyleri Model Grafikleri

Bu bölümde Pb deneylerinden elde edilen ana etki grafikleri, ikili etkileşim grafikleri ve kübik grafik incelenecektir. Şekil 6.13'de Pb deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri verilmiştir. Buna göre SDDN derişimi ve süspansiyon pH'nın sonuçlar üzerinde anlamlı etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Diğer faktörler merkez tasarım noktalarında tutulduğunda, SDDN derişimi faktörünün düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkartılması cevap değişkeninin (F1+F2 fraksiyonlarındaki % azalma) yaklaşık % 20'den % 39'a yükselmesini sağlamaktadır. Benzer şekilde yine diğer faktörler merkez tasarım noktalarında olduğunda, süspansiyon pH değerinin düşük değerden yüksek değere çıkartılması cevap değişkenini yaklaşık % 22'den % 37'ye yükseltmektedir. Başka bir deyişle yüksek SDDN derişimi ve alkali süspansiyon pH değerinde F1+F2 oranındaki azalma önemli ölçüde artmaktadır.

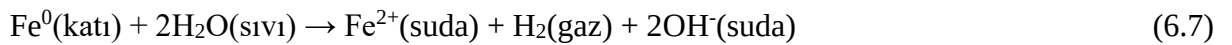


Şekil 6.13 Pb deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Süspansiyon pH değeri.

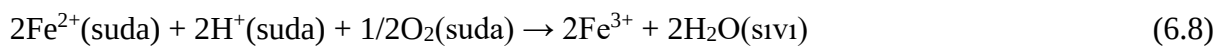
Arazi çalışmalarında SDDN kullanımında iyi sonuç alabilmek için SDDN derişiminin en az 3 g L⁻¹ olarak alınması gerektiği tarafından önerilmiştir. Ancak yayınlanan çalışmalarda 1,5 g L⁻¹'den 50 g L⁻¹'ye kadar çıkan geniş kullanım aralıkları kullanılmıştır. Fajardo vd. (2019) aşırı kirlilik durumlarında en az % 5 (w/w) kullanılması gerektiğini bildirmiştir. Bu çalışmada

kullanılan SDDN aralığı mümkün olduğunca, literatürdeki deneysel çalışmalarda kullanılan ve toprak kütleleri de hesaba katılarak hesaplanan SDDN dozlarına yakın seçilmiştir. Deney sonuçları seçilen aralıkta SDDN derişiminin kurşunun hareketsizleştirilmesi üzerinde etkili olduğunu ve derişim arttıkça verimin arttığını göstermektedir. Gil-Diaz vd. (2018) asidik özellikteki toprakta daha yüksek SDDN dozları kullanarak daha yüksek verimler elde etmiştir. Farklı türde SDDN'lerle yapılan çalışmalar SDDN veriminin kullanılan doza bağlı olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde Fajardo vd. (2019) % 5 SDDN dozunun 24 saatte kurşunun % 88'ini kalıcı olarak giderdiğini ve bunun indirgenme mekanizmasıyla gerçekleştiğini bildirmiştir. Ancak daha düşük bir doz kullandıklarında (% 2,5) 24 saatten sonra verim % 60'a inmiştir. Araştırmacılar bu durumu Pb^{2+} 'ların indirgenmek yerine geçici olarak yüzeydeki kabuğa tutunması veya çökmesiyle açıklamışlardır. Etkili bir giderim elde edebilmek için SDDN derişimi, kirletici türü ve her iki parametre arasındaki etkileşim hesaba katılmalıdır. (Fajardo vd. 2019).

Şekil 6.13'de görüldüğü üzere süspansiyon pH değeri 5'ten 9'a çıkarıldığında hareketsizleştirme verimi anlamlı derecede artmaktadır. Bu noktada ilk önce SDDN toprağa uygulanmadan önce süspansiyon pH değerindeki değişimin SDDN üzerindeki etkisi hesaba katılmalıdır. SDDN aktifleştirme işlemiyle birlikte hava ve suyla temas ettikçe gerçekleşen yoğun oksidasyon nedeniyle ortamdaki OH^- derişimini artırarak pH'ı alkali seviyelere (pH = 9-12) yükseltir (O'Carroll vd. 2013). Deneysel koşullarda demirin korozyonu oksijen ve suyun varlığında (asidik ortamda) aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir (Gil-Diaz vd. 2014b):



Fe^{2+} devam eden süreçte aşağıdaki reaksiyonlara göre oksitlenerek pH artışına neden olmaya devam edebilir:

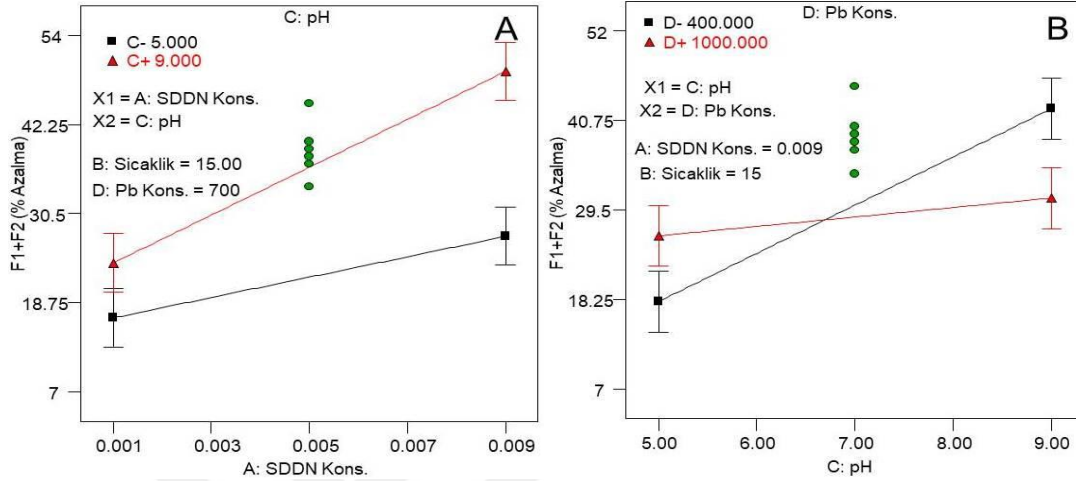


Bu koşullar devam ettiği sürece zamanla yüksek pH değerlerinde Fe^0 yüzeyinde demir hidr(oksit) kabuk oluşumu hızlandığından SDDN giderek pasifleşir (reaktifliği azalır). Yüksek pH değerlerinde SDDN yüzeyinin pasifleşmesi elektron transferini sınırladığından metal kirleticilerinin indirgenerek çökmesi azalabilir. Yüksek pH aynı zamanda metal anyonlarının adsorpsiyonunu azaltabilir. Bunun nedeni 7,8 pH değerinin üzerinde SDDN yüzeyinde oluşan negatif elektrostatik itme kuvvetidir. Ancak bu negatif yüklü SDDN yüzeyi metal katyonlarının adsorpsiyonunu artıran bir unsurdur. Düşük pH değerlerinde ise SDDN yüzeyinde korozyon reaksiyonu hızlanır (O'Carroll vd. 2013). Bu nedenle düşük pH değerine ayarlanan SDDN süspansiyonlarında, daha fazla demirin oksitlenerek pasifleşmesi ve Pb indirgeme potansiyelinin azalması olasıdır.

Süspansiyon pH değerinin bir diğer etkisi içerisine girdiği toprağın pH değerinde meydana getireceği değişikliklerdir. Ağır metallerin davranışı ortam pH değeriyle doğrudan bağlantılı olduğundan örneğin SDDN süspansiyonunun toprak pH değerini asidik koşullara çevirmesi ağır metallerin beklenenin tersine çözünürlüklerinin artarak daha hareketli duruma gelmelerine neden olabilir. Bilindiği gibi düşük pH koşullarında metal katyonlarının sorpsiyonu için gerekli olan negatif yüklü bölgelerin sayısının azalması bu duruma neden olmaktadır (Vitkova vd. 2017). Ancak deneylerde kullanılan toprak numunelerinin yüksek tamponlama kapasitesi bu tür ihtimallerin önüne geçerek toprak pH değerlerinde yüksek değişimler olmasının önüne geçmiştir.

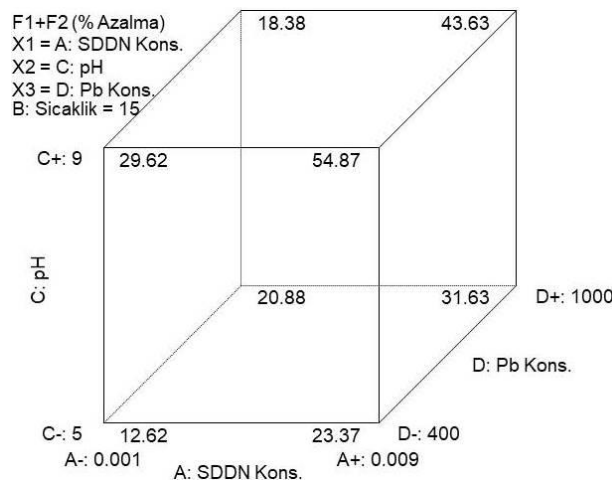
Ana etki grafikleri (Şekil 6.13) önemli olmakla birlikte, SDDN derişimi ve süspansiyon pH değerinin anlamlı ikili etkileşimleri olduğu için Şekil 6.14'de verilen ikili etkileşim grafiklerinin dikkate alınması daha doğru olacaktır. Şekil 6.14 incelendiğinde SDDN derişiminin etkisinin süspansiyon pH değerine; süspansiyon pH etkisinin ise Pb derişimine bağlı olduğu görülmektedir. Buna göre süspansiyon pH'ı yüksek olduğunda SDDN derişiminin yüksek seviyeye çıkarılması, cevap değişkeninin ($F1+F2$) daha fazla azalmasını sağlamaktadır. (pH=5 olduğunda verim % 17'den % 27'ye; pH=9 olduğunda verim % 25'den % 50'ye çıkmaktadır.). Asidik pH ortamında SDDN'nin daha fazla pasifleşmesi nedeniyle olduğu düşünülen bu durum, süspansiyon pH değerinin kullanılan SDDN miktarını optimum seviyeye ayarlamak için önemli bir faktör olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Pb derişimi düşük seviyede olduğunda, pH değerindeki değişim cevap değişkeninin azalması üzerinde daha fazla pozitif etki yapmaktadır (Pb derişimi = 400 mg kg^{-1} olduğunda verim % 24 'den 55'e; Pb derişimi = 1000 mg kg^{-1} olduğunda verim % 32'den % 44'ye çıkmaktadır).

Bu durumun adsorpsiyon süreçlerinin bir sonucu olabileceği muhtemeldir. Yüksek Pb derişimlerinde adsorpsiyon nedeniyle SDDN yüzeylerinde pozitif yüklerden oluşan tabakanın kalınlaşması ve bunun elektron transferini engellemesi burada stabilizasyon verimini düşüren sebep olarak görünmektedir (Tafazoli vd. 2017).



Şekil 6.14 Pb deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ikili etkileşimlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi – pH b) pH – Pb derişimi.

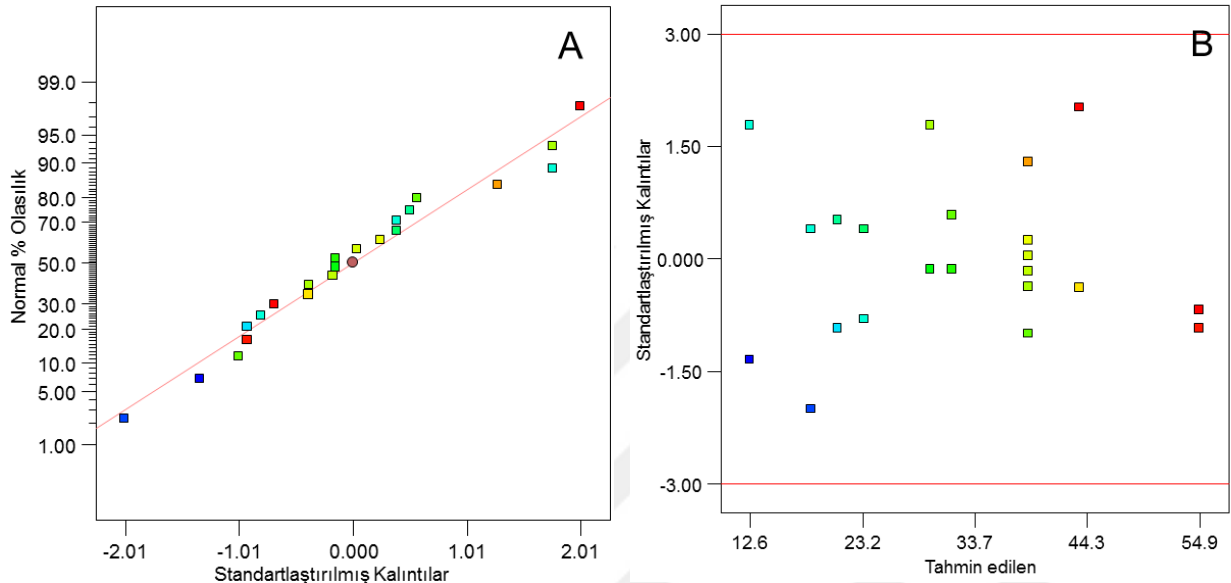
Şekil 6.15’de Pb deneyleri sonrasında elde edilen modelin kübik grafiği verilmiştir. Grafikte seçilen faktör seviyeleri içerisinde oluşturulan modele göre SDDN uygulamasıyla Pb’nin hareketsizleştirilme oranları görülmektedir. Buna göre SDDN derişimi = 0,001 g g⁻¹, süspansiyon pH değeri = 5, Pb derişimi = 400 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 15 °C koşullarında % 12,62 ile en düşük hareketsizleştirme verimi hesaplanmıştır. SDDN derişimi = 0,009 g g⁻¹, süspansiyon pH değeri = 9, Pb derişimi = 400 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 15 °C koşullarında ise % 54,87 ile en yüksek hareketsizleştirme verimi elde edilmektedir.



Şekil 6.15 Pb deneyleri sonucunda elde edilen modelin küp grafiği.

6.2.3 Pb Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü

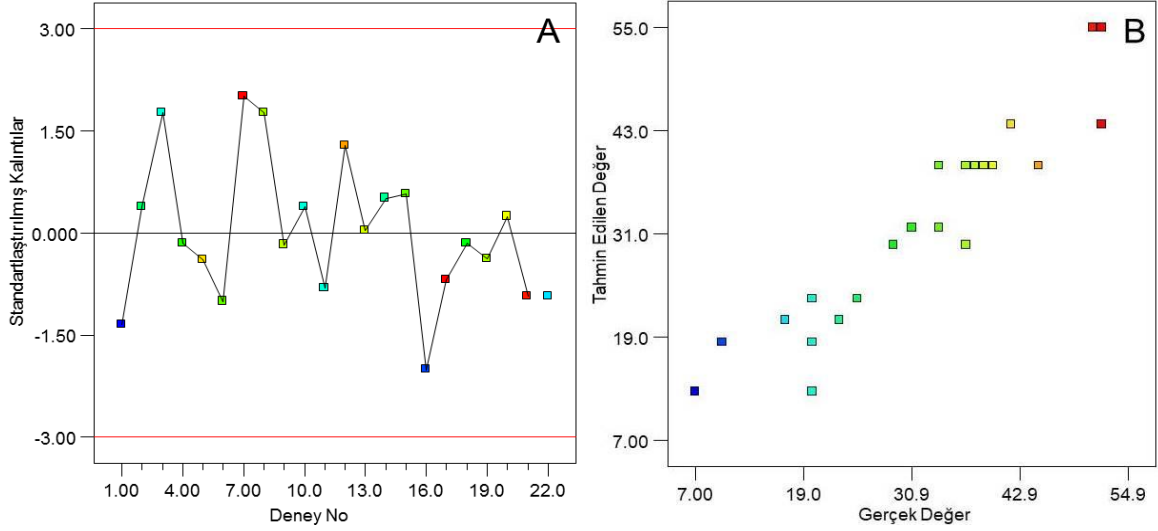
Varyasyon analizinden sonra yapılan varsayımların kontrol edilmesi önemlidir. Kalıntıların normal dağılımı varsayımının kontrolü için Şekil 6.16a’da verilen kalıntıların normal dağılımı grafiğine bakıldığında, kalıntıların genel olarak aynı doğrultuda sıralandığı ve dolayısıyla varsayımın yerine geldiği görülmektedir.



Şekil 6.16 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.

Şekil 16.6b’de “sapan değerler grafiği” verilmiştir. Sabit varyans (kalıntıların varyanslarının eşit olması) varsayımının kontrolü için kullanılan bu diyagramda tüm noktaların üç sigma sınırlarının içinde olduğu, dağılımın homojen ve belirgin bir şablonda olmadığı ve dolayısıyla varsayımın model için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

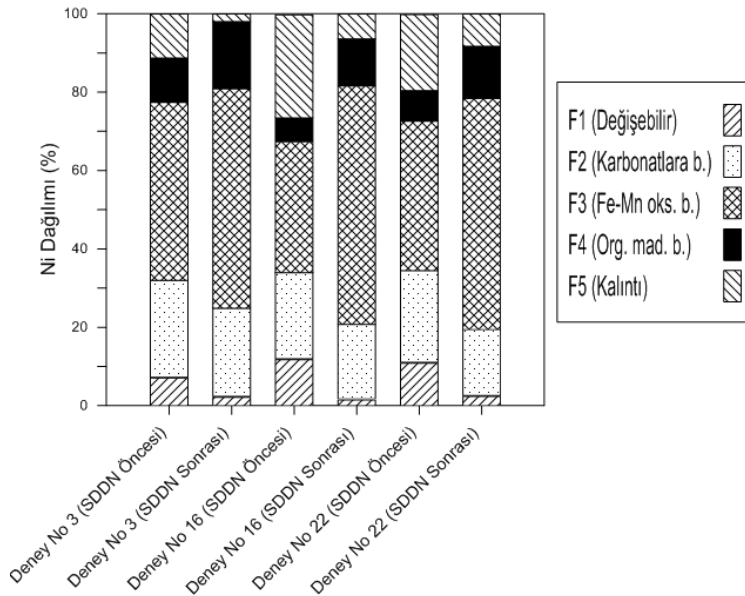
Şekil 6.17a’da “kalıntılara karşılık deneyler grafiği” diyagramı verilmiştir. Hataların bağımsızlığı varsayımının kontrol edilmesi için kullanılan bu diyagramda tüm noktalar üç sigma sınırlarının içerisinde olduğundan ve rastgele bir dağılım gösterdiklerinden varsayımın doğrulandığı söylenebilir. Şekil 6.17b’de verilen “öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler” diyagramında elde edilen modelin verdiği sonuçlarla analiz verilerinin ne kadar örtüştüğü görülmektedir. Bazı noktalarda değerler arasında yüksek farklar görülmesine rağmen, genel olarak noktaların 45° çizgisi etrafındaki rastgele dağılımı diyagramın kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.17 Pb deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.

6.2.4 Ni Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli

Faktöriyel tasarım çerçevesinde hazırlanan deney programı doğrultusunda rastgele oluşturulan deney sıralaması takip edilerek Ni içerikli toprak numunelerine SDDN uygulanmış ve ardından toprak ağır metal fraksiyonları analiz edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen tüm Ni fraksiyonu verileri Ek A'da verilmiştir. SDDN uygulaması sonrası ağır metal fraksiyonlarında gerçekleşen değişimler, örnek olarak seçilen en yüksek değişimlerin olduğu 3, 16 ve 22 nolu deneyler için (standart deney sıralamasına göre) yüzdesel olarak Şekil 6.18'de gösterilmiştir.



Şekil 6.18 Standart deney sıralamasına göre 3, 16 ve 22 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Ni fraksiyonları dağılımları.

Şekil 6.18 incelendiğinde, başlangıçta nikelin ağırlıklı olarak Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon (F3) (3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla 45,5, 33,4 ve 38,2 %), kalıntı fraksiyonu (F5) (3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla 11,2, 26,3 ve 19,4 %) ve karbonatlara bağlı fraksiyon (F2) (3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla 24,8, 22,1 ve 23,5 %) olarak bulunduğu görülmektedir. Değişebilir (F1) (3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla 7,1, 11,8 ve 10,9 %) ve organik maddeye bağlı fraksiyonlar (F4) (3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla 11,4, 6,2 ve 7,9 %) ise daha düşük oranlara sahiptir. Nikelin topraktaki muhtelif formları yüksek hareketliliğe sahip olanlardan neredeyse hiç reaktif olmayanlara kadar geniş bir çeşitliliğe sahiptir. Kil oranı, DOM, metal oksitler ve pH başta olmak üzere birçok toprak özelliği nikelin toprak içerisindeki davranışını etkilemektedir (Kabata-Pendias 2011). Topraklardaki Ni çoğunlukla düşük derecede hareketlidir ve kalıntı fraksiyonunun oranları yüksektir. Fakat yüzeye yakın toprak tabakalarında, Ni ağırlıklı olarak organik maddeye bağlı durumda olabilir ve bunun bir kısmı kolay çözünebilen şelat formundadır (Kabata-Pendias 2011). Ponizovski vd. (2008) Ni eklenen toprakta zamanla Ni içeriğinin hareketsizleştiğini ve özellikle kalkerli topraklarda boşluk suyundaki Ni derişimlerinin yüksek oranda azaldığını bildirmiştir. Organik ve inorganik yapılara karşı yüksek eğilimi nedeniyle boşluk suyunda Ni derişimleri görece daha düşüktür (Gonelli and Renella 2013). F5 fraksiyonunun oranının yüksek olması ve ağırlıklı olarak boşluk suyunda çözülmüş nikeli temsil eden F1 fraksiyonunun daha düşük oranda kalması bahsi geçen bulgularla örtüşmektedir. Boşluk suyunda bulunabilecek Ni iyonik türleri hakkında sınırlı bilgi bulunmakla beraber, nikelin tamamen şelatlaşmadığı durumlarda yüksek ihtimalle Ni^{2+} , $NiOH^+$, $HNiO_2^-$, $Ni(OH)_3^-$ türleri bulunmaktadır. Ayrıca yüksek kararlılık sabitlerine sahip $Ni(OH)_2^0$ ve $NiSO_4^0$ gibi kompleks bileşiklerin varlığı da bilinmektedir (Kabata-Pendias 2011).

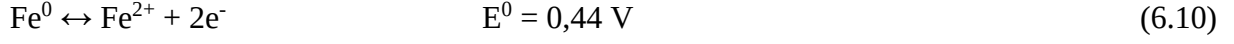
F3 fraksiyonunun en yüksek orana sahip olması beklenen bir durumdur. Fe oksitler ve mineraller $100 - 170 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında Ni içerebilirken, Fe-Mn bileşenlerinin 680 mg kg^{-1} 'a kadar Ni tutabildiği tespit edilmiştir. Yine benzer şekilde, topraktaki Mn oksitlerin 39 ile 4900 mg kg^{-1} aralığında, sedimanlardaki Mn minerallerinin ise 120 ile $10.900 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında Ni biriktirebildiği bildirilmiştir (Kabata-Pendias 2011). Rajaie vd. (2008) kalkerli bir toprak örneğine eklenen Ni sülfatın oksitlere ve daha düşük oranda da kalıntı fraksiyonuna dönüştüğünü bildirmiştir. Kirlenmiş topraklarda Ni çözünürlüğünün ağırlıklı olarak kristal Fe oksit içeriğine bağlı olduğu düşünülmektedir (Gonelli and Renella 2013).

Ni toprakta bulunan organik madde içeriğiyle yüksek derecede etkileşime girebilmektedir. Genellikle toplam Ni içeriğinin en az % 5'inin organik madde ile ilişkili formlarda bulunduğu bildirilmiştir (Gonelli and Renella 2013). Bu çalışmada kullanılan toprak örneğinin düşük organik madde içeriğine rağmen F4 fraksiyonu % 6,2 olarak gerçekleşmiştir. Toprak içerisinde Ni(II) organik bileşikler düşük molekül ağırlıklı organik ligandlar (DMAOL), humik maddeler veya partikül organik maddelerle oluşmaktadır (Gonelli and Renella 2013). Nikelin organik ligandlara bağlanması çok güçlü olabilir ve hareketliliğini yüksek oranda etkileyebilir. Öte yandan fulvik asit ve humik asit nikelin katı fazdan ayrılarak hareketli duruma geçmesine neden olabilecek maddelerdir. Dolayısıyla, kompleksleşme yeteneği yüksek olan topraklarda (organik içeriği yüksek ve killi topraklar gibi) Ni yüksek hareketliliğe sahip olabilir (Kabata-Pendias 2011).

Hem doğal olarak Ni bakımından zengin, hem de Ni kirliliği olan topraklarda yapılan çalışmalarda kararsız Ni fraksiyonlarının toplam Ni içeriğinin % 0,1'i gibi düşük oranlardan % 50 gibi yüksek oranlara kadar çıkabildiği görülmüştür (Gonelli and Renella 2013). SDDN uygulaması öncesinde en yüksek hareketliliğe ve biyoelverişliliğe sahip F1 ve F2 fraksiyonları oransal olarak toplam nikelin ortalama % 33,4'üne (tüm deneyler için % 31,9 – 34,4 aralığında) tekabül etmektedir. Şekil 6.18'de görüleceği üzere, bu oranların ve dolayısıyla Ni hareketliliğinin ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi amacıyla yapılan SDDN uygulamasından sonra F1 fraksiyonu 3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 7,1, 11,8 ve 10,9'dan; % 1,8, 1,5 ve 2,4 seviyelerine düşmüştür. F2 fraksiyonu % 24,8, 22,1 ve 23,5'dan; 3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 18,1, 19,2 ve 16,9 seviyelerine gerilemiştir. F5 fraksiyonu içerikleri ise başlangıçta 3, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 11,2, 26,3 ve 19,4 olarak ölçülmüş; SDDN uygulamasıyla % 13,1, 6,3 ve 8,2 değerlerini almıştır. Buna karşın F3 fraksiyonu oranları % 45,5, 33,4 ve 38,2'den; % 55,8, 60,9 ve 59,1'e yükselmiştir. Bu veriler SDDN uygulamasının sonucunda kalıntı fraksiyonu, değişebilir fraksiyon ve daha düşük oranlarda karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki nikelin, ağırlıklı olarak Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona ve düşük oranlarda da olsa organik maddeye bağlı fraksiyona geçtiğini göstermektedir.

F3 fraksiyonu oranlarının yaklaşık olarak iki katına çıkması SDDN'nin Ni üzerinde indirgeme ve adsorpsiyon süreçleriyle etkili olduğuna işaret etmektedir. SDDN ortamdaki nikeli (Ni^{2+}) indirgeyerek Ni^0 formuna dönüştürür (İlgili reaksiyonların 25 °C'de standart redoks potansiyelleri Denklem 6.10, 6.11 ve 6.12'de verilmiştir) veya Ni^{2+} SDDN yüzeyine

adsorpsiyon yoluyla tutunur (Denklem 6.13, 6.14 ve 6.15). Detaylı XPS analizleri, Ni²⁺'in öncelikle SDDN yüzeyine fiziksel sorpsiyon yoluyla tutunduğunu, ardından daha güçlü bir şekilde kimyasal sorpsiyon (chemisorption) yoluyla bağlandığını ve son olarak Ni⁰'a indirgendiğini göstermiştir (O'Carroll 2013):



Faktöriyel tasarım ile oluşturulan deney programının tamamı ve istatistiksel analizlerde kullanılan deney sonuçları Çizelge 6.8'de sunulmuştur. SDDN ile hareketsizleştirme süreci üzerinde etkili olduğu düşünülen faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık, süspansiyon pH değeri ve Ni derişimi) tüm seviyeleri için deneyler gerçekleştirilmiştir. Cevap (Tepki) değişkeni olarak en yüksek hareketliliğe sahip olan F1 ve F2 fraksiyonları toplamında gerçekleşen yüzdesel azalma oranları veri olarak kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en yüksek verim % 43,8 ile 22. standart sıralamaya sahip numunede gerçekleşirken (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Ni derişimi: 100 mg kg⁻¹); en düşük değer % 0,8 ile 5. standart sıralamadaki numunede elde edilmiştir (SDDN derişimi: 0,001 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 5 °C; süspansiyon pH:9; Ni derişimi: 50 mg kg⁻¹). Merkez noktalarda (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Ni derişimi: 700 mg kg⁻¹) yapılan tekrarlı deneylerde ise % 34,4 – 43,8 aralığında oranlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.8 Ni numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.

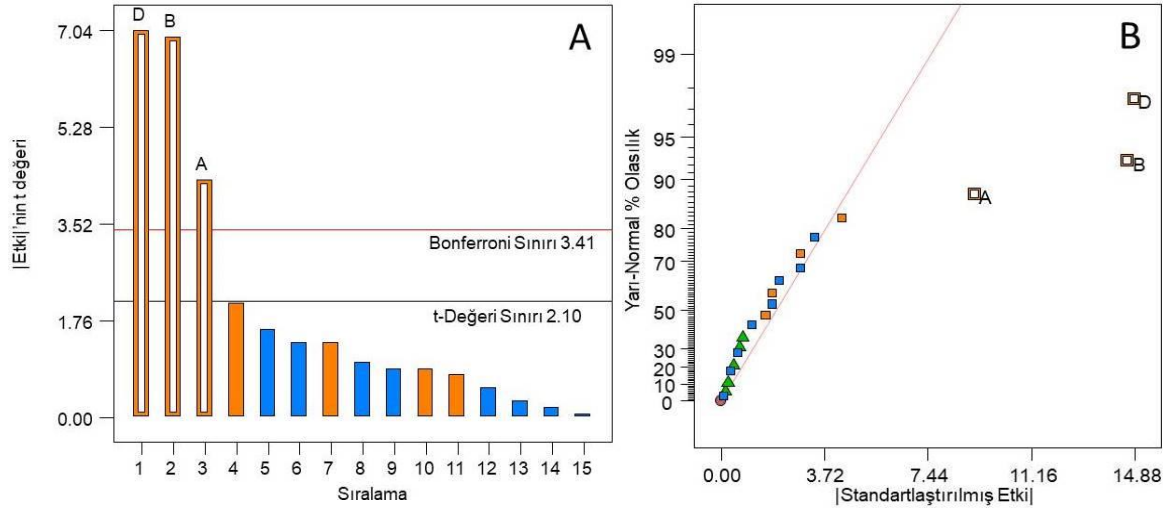
Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tepki Değişkeni
		A:SDDN derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp. pH değeri	D:Ni derişimi (mg kg ⁻¹)	F1+ F2 (% Azalma)
1	15	0,001	5	5	50	3,4
2	9	0,009	5	5	50	15,0
3	21	0,001	25	5	50	22,3
4	17	0,009	25	5	50	24,8
5	10	0,001	5	9	50	0,8
6	12	0,009	5	9	50	14,9
7	19	0,001	25	9	50	8,0
8	13	0,009	25	9	50	19,9
9	6	0,001	5	5	150	14,2
10	20	0,009	5	5	150	23,6
11	11	0,001	25	5	150	34,4
12	14	0,009	25	5	150	41,4
13	3	0,001	5	9	150	11,1
14	18	0,009	5	9	150	26,6
15	4	0,001	25	9	150	36,8
16	22	0,009	25	9	150	39,0
17	16	0,005	15	7	100	35,7
18	7	0,005	15	7	100	34,4
19	2	0,005	15	7	100	38,4
20	5	0,005	15	7	100	36,2
21	1	0,005	15	7	100	38,2
22	8	0,005	15	7	100	43,8

Analiz sonuçları Design-Expert 7.0.0 Trial Version (Stat-Ease Inc.) programında istatistiksel olarak değerlendirilerek hangi faktörlerin süreç üzerinde etkili olduğu ve bu etkilerin dereceleri incelenmiştir. Çizelge 6.9’da ana faktörler ve faktörler arası etkileşimlere ait etki katsayıları verilmiştir. Buna göre en yüksek etki katsayıları SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi faktörleri için hesaplanmıştır. Bu veriler söz konusu faktörlerin süreç üzerinde anlamlı etkileri olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 6.9 Ni deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu

	Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-SDDN Kons.	9.13	333.06	9.24
M	B-Sıcaklık	14.63	855.56	23.74
E	C-pH	-2.87	33.06	0.92
M	D-Ni Kons.	14.88	885.06	24.55
E	AB	-3.38	45.56	1.26
E	AC	1.62	10.56	0.29
E	AD	-0.63	1.56	0.043
E	BC	-1.88	14.06	0.39
E	BD	4.38	76.56	2.12
E	CD	2.87	33.06	0.92
E	ABC	-0.37	0.56	0.016
E	ABD	-0.12	0.062	1.734E-003
E	ACD	-1.12	5.06	0.14
E	BCD	1.88	14.06	0.39
E	ABCD	-2.13	18.06	0.50
M	Curvature	74.02	1227.32	34.05
E	Lack Of Fit		0.000	0.000
E	Pure Error		51.33	1.42

SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi faktörlerinin süreç üzerinde anlamlı etkileri olduğu Şekil 6.19a’da verilen Pareto diyagramından da anlaşılmaktadır. Üç faktör için hesaplanan değerler şekilde görüldüğü üzere sınır değerlerin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 6.19 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.

Şekil 6.19b’de standartlaştırılmış etkilerin yarı-normal dağılım grafiği sunulmuştur. Bu grafikte Çizelge 6.9 ve Pareto diyagramında öne çıkan faktörlerin, diğer etkisi düşük faktörlerden ayrıldığı görülmektedir. Anlamlı olma ihtimali yüksek olan bu etkiler (SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi) matematiksel modele dahil edilirken, diğer etkiler hata (gürültü) tahmini hesaplamasına etki edecektir.

Çizelge 6.10’da verilen varyans analizi (ANOVA) verilerine göre elde edilen model % 95 anlamlılık derecesinde anlamlıdır. Bunun yanında modele dahil edilen faktörler SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi anlamlı hesaplanmıştır. Merkez noktalarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen eğrisellik parametresinin anlamlı çıkması modele ikinci dereceden terimlerin eklenebileceğini ifade etmektedir. Deneysel veri kümesi içinde olan ancak regresyon analizinde yer almayan verilerin modelin başarısı üzerindeki etkisinin göstergesi olan uyum eksikliği parametresi beklendiği şekilde anlamlı çıkmamıştır (Yoğurtçu 2019).

Çizelge 6.10 Ni deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	2073	3	691	38,7	< 0,0001
A-SDDN derişimi	333	1	333	18,6	< 0,0005
B-Sıcaklık	855	1	855	47,9	< 0,0001
D-Ni derişimi	1227	1	855	49,5	<0,0001
Eğrisellik (Curvature)	303	1	1227	68,7	<0,0001
Kalıntı (Residual)	416	17	17,8		
Uyum Eksikliği (Lack of Fit)	252	12	21,0	2,05	0,2211
Saf Hata (Pure Error)	51	5	10,2		
Düzeltilmiş Toplam (Cor. Total)	3604	21			

Çizelge 6.11’de model uygunluk parametreleri verilmiştir. Analiz sonuçlarının tümünün ortalaması %25 olarak hesaplanmıştır. Varyasyon katsayısı parametresi (% 16,8) standart sapma değerinin ortalamanın yüzde kaçına karşılık geldiğini göstermektedir. Tahmini artık kareler toplamı parametresi, modelin deneysel tasarımdaki her noktayı ne kadar isabetli hesapladığının bir ölçüsüdür. Düzeltilmiş R^2 değerinin hesaplanmasında kullanılır. Modelin korelasyon katsayısı (R^2) 0,87; düzeltilmiş R^2 ise 0,85 olarak hesaplanmıştır. Düzeltilmiş R^2 değeri, korelasyon katsayısının serbestlik derecelerinin etkisiyle hesaplanmış halidir. Elde edilen modelin verileri 85 % oranında temsil ettiği söylenebilir. Öngörülen R^2 değeri 0,86 olarak hesaplanmıştır. Uygun kesinlik değeri (19,2) modelin tasarım noktalarında tahmin ettiği değerlerin aralığının ortalama tahmin hatasına oranıdır. Uygun kesinlik değerinin 4’ün üzerinde olması istenmektedir.

Çizelge 6.11 Ni deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.

Standart Sapma	4,23	R ²	0,87
Ortalama	25	Düzeltilmiş R ² (Adj R ²)	0,85
Varyasyon Katsayısı (C.V. %)	16,8	Öngörülen R ² (Pred R ²)	0,86
Tahmini Artık Kareler Toplamı	522	Uygun Kesinlik (Adeq Precision)	19,2

Yapılan analizler sonrasında 6.16 ve 6.17 numaralı regresyon denklemleri elde edilmiştir. Yapılan regresyon analizinde anlamlı derecede etkili bulunan SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi faktörleri modele dahil edilmiştir. Tüm faktörlerin pozitif katsayılı olması faktörlerin yüksek seviyede olmasının cevap fonksiyonunu pozitif etkilediğini göstermektedir. 6.16 numaralı denklemin katsayıları karşılaştırıldığında, sıcaklık ve Ni derişimi faktörlerinin cevap fonksiyonu üzerinde daha fazla etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

$$R1 + R2 (\%) = 20,56 + 4,56(SDDN \text{ Derişimi}) + 7,31(Sıcaklık) + 7,44(Ni \text{ Derişimi}) \quad (6.16)$$

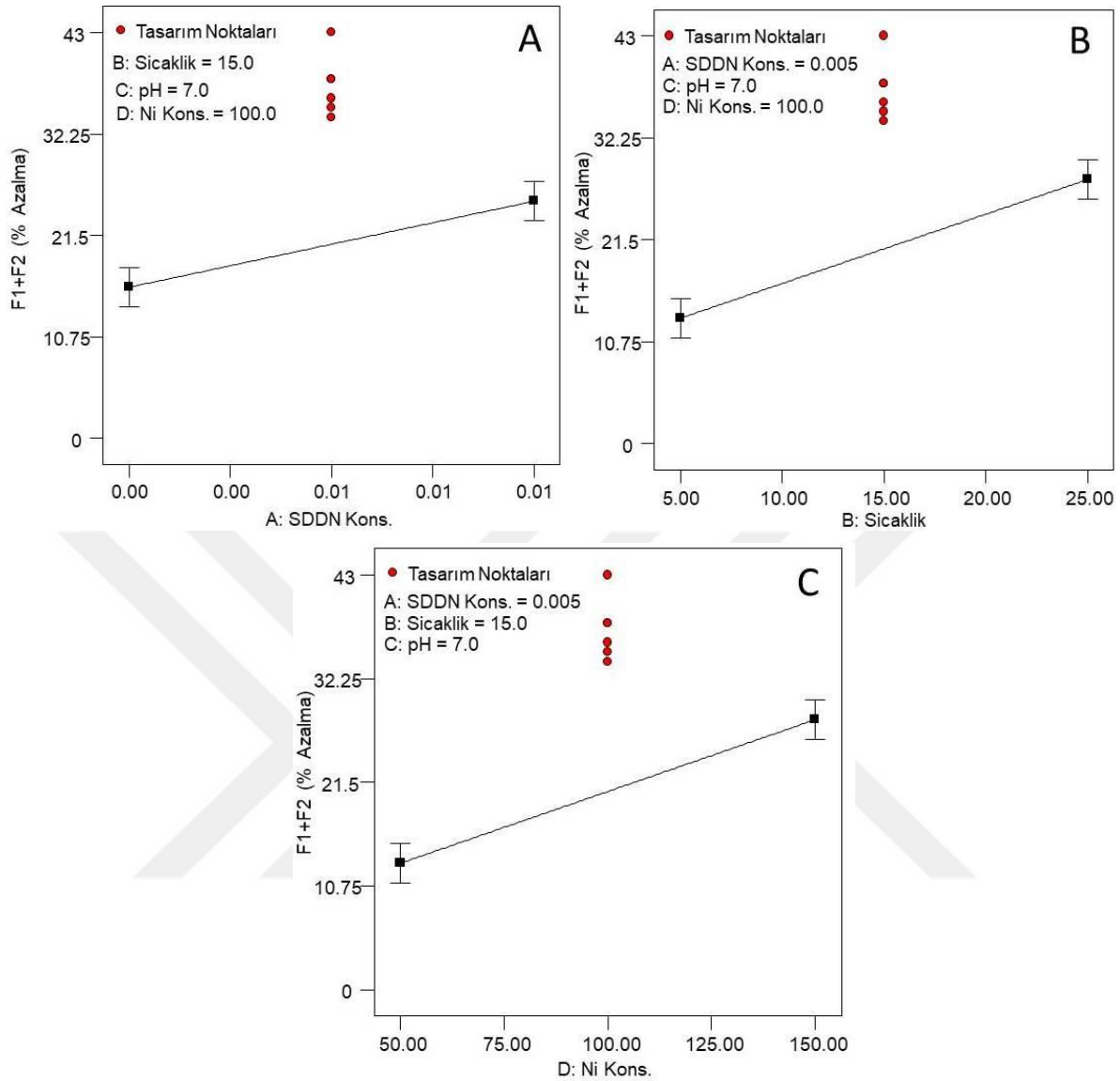
$$R1 + R2 (\%) = -10,98 - 1140,6(SDDN \text{ Derişimi}) + 0,73(Sıcaklık) + 0,15(Ni \text{ Derişimi}) \quad (6.17)$$

Bu çalışmada gerçekleştirilen deney koşulları altında süspansiyon pH değerinin, nikelin hareketliliğinin SDDN ile düşürülmesi süreci üzerindeki etkisi anlamlı derecede tespit edilememiştir. Ağır metallerin genelinde olduğu gibi nikelin çözünürlüğü ve hareketliliğinin ortam pH değerine bağlı olduğu bilinmektedir. Örneğin nikelin toprak içerisindeki hareketliliğinin pH ile ters orantılı olduğu ve 6,5 değerinden sonra ekstrakte edilebilirliğinin hızla azaldığı Siebielec ve Chaney (2006) tarafından gösterilmiştir. Alkali pH değerlerinde Ni hidroksit formunda $Ni(OH)^{-3}$ veya $Ni_4(OH)_4^{+4}$ olarak çöker ve dolayısıyla hareketliliği ciddi anlamda azalır (Gonelli and Renella 2013). Ortam pH değerinin bir diğer etkisi ise Fe ve Mn oksitler üzerine Ni sorpsiyonunun pH'dan yüksek derecede etkilenmesidir. Bunun sebebi muhtemelen tercihen $NiOH^+$ 'nın tutulması ve ayrıca sorbent yüzey yükünün pH değerinden etkilenmesidir (Kabata-Pendias 2011). Bu bilgiler ışığında, kullanılan toprak numunesinin hafif alkali karakterde olduğu da hesaba katıldığında, ortam koşullarının başlangıçta Ni'in hareketliliğini azaltıcı yönde olduğu söylenebilir. SDDN süspansiyonunun hazırlanma aşamasında ve sonrasındaki kimyasal değişimler ve pH değeriyle ilgili detaylı bilgiler “6.2.1

Pb Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli” bölümünde verilmiştir. Düşük pH değerine ayarlanan SDDN süspansiyonlarında, korozyon reaksiyonlarının hızlanması nedeniyle daha fazla demirin oksitlenerek pasifleşmesi ve bu durumun Pb deney sonuçları üzerindeki olası etkisi ilgili bölümde ele alınmıştır. Benzer bir etkinin Ni deney sonuçlarında görülmemesinin kirletici derişimleri arasındaki farktan kaynaklandığı düşünülmektedir. Pb deneylerinde 400 – 1000 mg kg⁻¹ aralığında, Ni deneylerinde ise 50 – 150 mg kg⁻¹ aralığında kirletici derişimleri seçilmiştir. Bu noktada SDDN’nin bir bölümünün düşük pH nedeniyle reaktifliği azalmasına rağmen, seçilen Ni derişiminin indirgenmesi süreci bu durumdan etkilenmemiştir.

6.2.5 Ni Deneyleri Model Grafikleri

Bu bölümde Ni deneylerinden elde edilen ana etki grafikleri ve kübik grafik incelenecektir. Şekil 6.20’de Ni deneyleri sonucunda anlamlı derecede etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi) etki grafikleri verilmiştir. Diğer faktörler merkez tasarım noktalarında tutulduğunda, SDDN derişimi faktörünün düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkartılması cevap değişkeninin (F1+F2 fraksiyonlarındaki % azalma) yaklaşık 16 %’dan 25 %’e yükselmesini sağlamaktadır. Benzer şekilde yine diğer faktörler merkez tasarım noktalarında olduğunda, sıcaklığın düşük değerden yüksek değere çıkarılması yaklaşık 13 %’den 28 %’e; Ni derişiminin düşük değerden yüksek değere çıkarılması ise 13 %’den 29 %’a ulaşan artışları mümkün kılmaktadır. Başka bir deyişle yüksek SDDN derişimi, yüksek sıcaklık ve yüksek Ni derişiminde F1+F2 oranındaki azalma anlamlı derecede yükselmektedir.

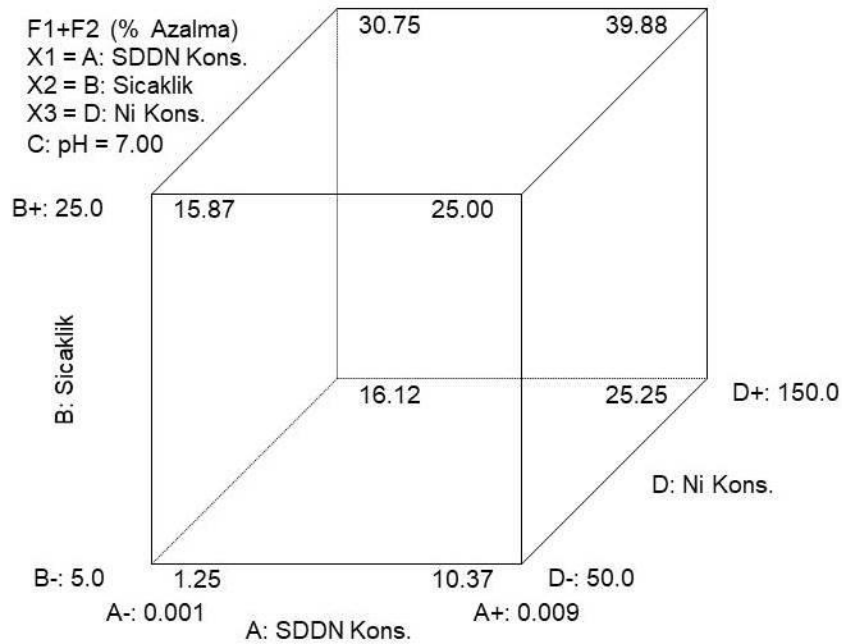


Şekil 6.20 Ni deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Sıcaklık c) Ni derişimi.

Farklı türde SDDN'lerle ve kirlenici türleriyle yapılan çalışmalar SDDN veriminin kullanılan doza bağlı olduğunu göstermiştir. Ghasemzadeh ve Bostani (2017) kompost ve sızıntı suyu içerisindeki Pb ve Ni'in SDDN ile gideriminde, yüksek SDDN dozunda daha yüksek verim elde ettiklerini bildirmiştir. SDDN derişiminin artırılması partikül miktarını, yüzey alanını ve adsorpsiyon için elverişli bölgeleri artırarak birçok kirlenici için artırım verimini yükseltmektedir. Ancak sistemin dengeye ulaştığı bazı durumlarda SDDN derişiminin artırılmasının süreci etkilemediği görülmüştür (Gil-Diaz vd. 2017). Bu nedenle artırım maliyetleri hesaba katılarak uygulanacak optimum SDDN derişimlerinin tespit edilmesi önem kazanmaktadır. Ni derişimi yükseldiğinde F1+F2 oranındaki azalmanın anlamlı derecede

yükseldiği görülmüştür. Kirletici derişimi arttığında sınırlı sayıdaki reaktif yüzeyler doygunluğa ulaştığından verimin azalması beklenebilir (Tafazoli vd. 2017). Ancak tercih edilen SDDN dozlarında reaktif yüzeylerin doygunluğa ulaşmaması nedeniyle tam tersi bir sonuç elde edilmiştir.

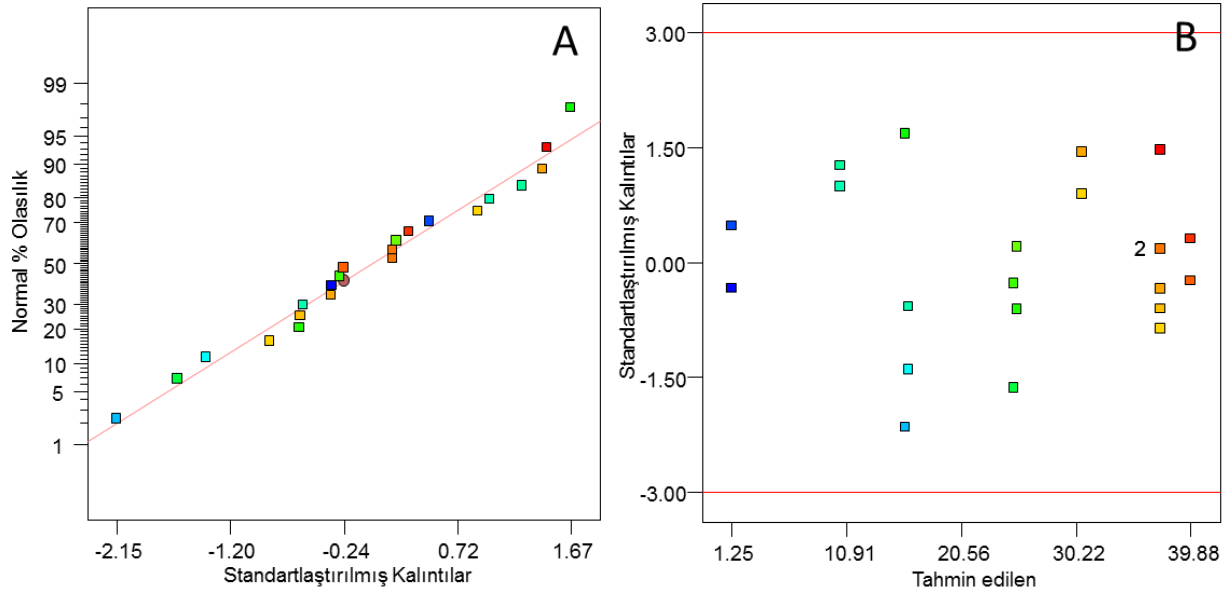
Şekil 6.21’de Ni deneyleri sonrasında elde edilen modelin kübik grafiği verilmiştir. Grafikte seçilen faktör seviyeleri içerisinde oluşturulan modele göre SDDN uygulamasıyla nikelin hareketsizleştirilme oranları görülmektedir. Buna göre SDDN derişimi = 0,001 g g⁻¹, süspansiyon pH değeri = 7, Ni derişimi = 50 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 5 °C koşullarında 1,25 % ile en düşük hareketsizleştirme verimi hesaplanmıştır. SDDN derişimi = 0,009 g g⁻¹, süspansiyon pH değeri = 7, Ni derişimi = 150 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 25 °C koşullarında ise 39,88 % ile en yüksek hareketsizleştirme verimi elde edilmektedir.



Şekil 6.21 Ni deneyleri sonucunda elde edilen modelin küp grafiği.

6.2.6 Ni Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü

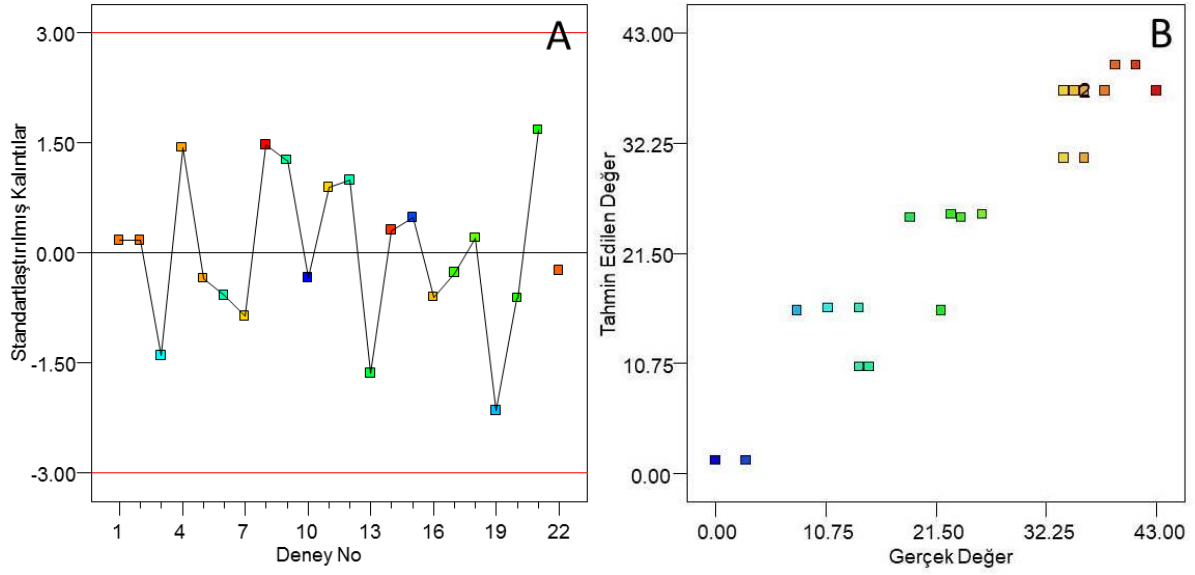
Ni deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak yapılan varyasyon analizi için yapılan varsayımların yeterliliği bu bölümde gösterilmiştir. Şekil 6.22a’da kalıntıların normal dağılımı grafiği sunulmuştur. Kalıntıların normal dağılımı varsayımının kontrolü için verilen grafiğe göre, kalıntıların genel olarak aynı doğrultuda sıralandığı ve dolayısıyla varsayımın yerine geldiği görülmektedir.



Şekil 6.22 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.

Şekil 6.22b’de verilen sapan değerler grafiği kullanılarak sabit varyans (kalıntıların varyanslarının eşit olması) varsayımının kontrolü yapılabilmektedir. Buna göre diyagramda tüm noktaların üç sigma sınırlarının içinde olduğu, dağılımın homojen ve belirgin bir şablonda olmadığı ve dolayısıyla varsayımın model için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

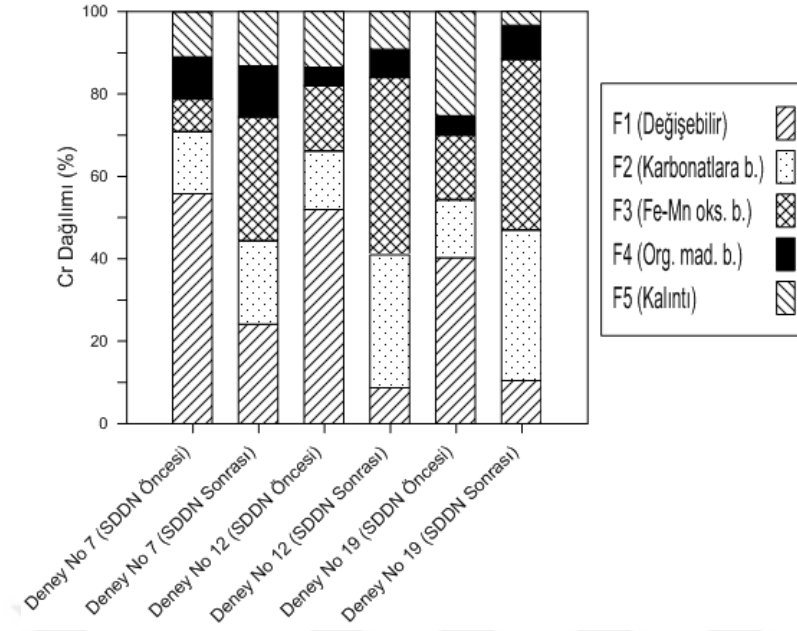
Kalıntılara karşılık deneyler grafiği Şekil 6.23a’da verilmiştir. Hataların bağımsızlığı varsayımının kontrol edilmesi için kullanılan bu diyagramda tüm noktalar üç sigma sınırlarının içerisinde olduğundan ve rastgele bir dağılım gösterdiklerinden varsayımın doğrulandığı söylenebilir. Şekil 6.23b’de verilen “öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler” diyagramında elde edilen modelin verdiği sonuçlarla analiz verilerinin ne kadar örtüştüğü görülmektedir. Verilerin grafikte ağırlıklı olarak 45° çizgisi etrafındaki rastgele dağılımı diyagramın kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.23 Ni deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.

6.2.7 Cr Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli

Faktöriyel tasarım çerçevesinde hazırlanan deney programı doğrultusunda rastgele oluşturulan deney sıralaması takip edilerek Cr içerikli toprak numunelerine SDDN uygulanmış ve ardından toprak ağır metal fraksiyonları analiz edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen tüm Cr fraksiyonu verileri Ek A'da verilmiştir. SDDN uygulaması sonrası ağır metal fraksiyonlarında gerçekleşen değişimler, örnek olarak seçilen en yüksek değişimlerin olduğu 7, 12 ve 19 nolu deneyler için (standart deney sıralamasına göre) yüzdesel olarak Şekil 6.24'de gösterilmiştir.



Şekil 6.24 Standart deney sıralamasına göre 7, 12 ve 19 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Cr fraksiyonları dağılımları.

Şekil 6.24'e göre, başlangıçta Cr içeriği yüksek oranlarda değişebilir fraksiyonda (F1) (7, 12 ve 19 nolu deneyler için sırasıyla % 55,8, 52,0 ve 40,3) toplanmıştır. Kalan Cr ise diğer fraksiyonlara daha dengeli bir şekilde dağılmıştır. Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon (F3) 7, 12 ve 19 nolu deneyler için sırasıyla % 8,0, 15,9 ve 15,5; kalıntı fraksiyonu (F5) sırasıyla % 10,9, 13,6 ve 25,3; karbonatlara bağlı fraksiyon (F2) sırasıyla % 15,0, 14,1 ve 14,0 ve organik maddeye bağlı fraksiyon (F4) % 10,2, 4,4 ve 4,9 olarak tespit edilmiştir. Doğada toprak içerisindeki Cr çoğunlukla yüksek oranlarda (> toplam içeriğin % 80'i) hareketliliği düşük kalıntı fraksiyonuna dahildir (Kabata-Pendias 2011). Toprak kirlenme işlemi kapsamında toprağa K_2CrO_4 eklendikten sonra numuneler bir ay bekletilmesine rağmen F1 fraksiyonu % 50'yi aşan oranlarda ölçülmüştür. Wang vd. (2014b) toprak türü ve özellikleri hakkında bilgi vermediği çalışmada kirlenme işleminden sonra F1 fraksiyonunun % 27,8 olarak gerçekleştiğini, en yüksek oranın ise % 40,5 ile F3 fraksiyonunda tespit edildiğini bildirmiştir. Yine benzer şekilde aynı bölgeden alınan toprağı kullanan Su vd. (2016) F1 fraksiyonunu % 31,8 ve F3 fraksiyonunu % 41,9 olarak bulmuştur. Zhang vd. (2017) ise bu çalışmada kullanılan toprağın aksine asidik ($pH=4,91$) bir toprak örneğinde kirlenme işleminden sonra F1 fraksiyonunu % 42 ve F3 fraksiyonunu % 32 ölçmüştür. Gil-Diaz vd. (2017) kirlenme işlemi uyguladığı ve 30 gün beklettiği kalkerli toprakta ($pH=8,23$) F1 fraksiyonunu % 75 olarak ölçmüştür. Di Palma vd. (2015) ise endüstriyel bir bölgeden aldığı Cr kirliliğine maruz kalmış ve alkali karakterde bir toprak örneğinde F1 fraksiyonunu eser miktarlarda ölçmüştür.

(Toplam Cr derişimi 155 mg kg⁻¹). Bu bilgiler özellikle kirltme işlemi uygulandığında F1 fraksiyonunun yüksek oranlara sahip olabileceğini ve 30 günlük bekleme süresinde kromun daha az hareketli fraksiyonlara geçişinin çok sınırlı olduğunu göstermektedir.

Kromun topraktaki kararlı hallerinin Cr(III) ve Cr(VI) olduğu bilinmektedir. Krom elementi Cr(VI) formunda aşırı toksik özellik gösterirken, temel nütrientlerden olan Cr(III) formunda daha az reaktiftir ve ancak çok yüksek konsantrasyonlarda toksik etkisi vardır. Bununla beraber Cr(VI)'nın toprakta çözünürlüğü ve hareketliliği yüksektir (O'Carroll 2013). Kirltme işleminde toprağa eklenen K₂CrO₄ kaynaklı Cr(VI)'nın ağırlıklı olarak F1 fraksiyonunu oluşturduğu söylenebilir. Kromun toprak içerisindeki reaktivlik derecesi toprak pH değeri, redoks potansiyeli, potansiyel elektron vericilerin varlığı ve kromun toprak içerisindeki kolloidal maddelere adsorpsiyonu ile değişmektedir. Nötr veya asidik toprak pH'larında ve doğal Cr derişimlerinde, Cr(III) ve Cr(IV)'nin çok çeşitli hidroliz ürünleri ve protonlaşmış formları oluşabilir (Gonelli and Renella 2013). Kirltilen toprak numunesinde bulunan Cr(VI) içeriğinin farklı türlere dağılımı da toprak pH değeri ve Cr(VI) derişimine bağlıdır. Cr(VI) hem asidik hem de alkali topraklarda kolaylıkla hareketli duruma geçebilir (Kabata-Pendias 2011). Asidik koşullarda HCrO₄⁻ ve alkali koşullarda CrO₄²⁻ baskın olan türlerdir. Cr derişimi 10⁻² M'ın üzerinde Cr₂O₇²⁻ oluşumuna rastlanmıştır. Nötr ve alkali topraklarda Na veya K kromatlar, veya daha az çözünebilir Ca ve Ba kromatlar oluşabilir. Cr(VI) toprak içerisinde goethite gibi Fe (hidro)oksitlere, Al oksitlere veya diğer pozitif yüklü askıda katılara tutunarak kalabilirken, asidik topraklarda kromat çözünerek hareketli duruma geçebilir (Gonelli and Renella 2013).

Topraktaki ince tane boyutlu malzeme oranı ile Cr miktarı arasında pozitif bir ilişki olduğu ve kumlu topraklarda killi ve siltli topraklara göre daha az Cr tespit edildiği bildirilmiştir. Kromun toprak içerisindeki adsorpsiyonu daha çok kil mineralleriyle gerçekleşirken, daha az miktarlarda kromun Fe hidroksitlere ve DOM'ye tutunması olasıdır (Kabata-Pendias 2011). Deneylerde kullanılan toprağın kumlu karakterde olması (% 87,5 kum, % 9,2 silt ve % 3,3 kil) F1 fraksiyonunun baskın olmasının bir diğer sebebi olarak görünmektedir. Fe hidroksitler ve organik maddenin Cr dağılımına etkisi ise F3 ve F4 fraksiyonlarının sahip olduğu % 15'e ulaşan oranlardan anlaşılmaktadır.

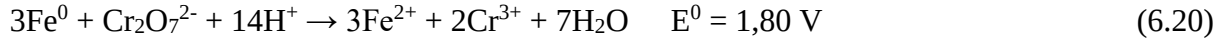
SDDN uygulaması öncesinde en yüksek hareketliliğe ve biyoelverişliliğe sahip F1 ve F2 fraksiyonları oransal olarak toplam Cr içeriğinin ortalama % 64,6'üne (tüm deneyler için %

54,2 – 70,8 aralığında) tekabül etmektedir. Şekil 6.24’de görüleceği üzere, bu oranların ve dolayısıyla Cr hareketliliğinin ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi amacıyla yapılan SDDN uygulamasından sonra ise, F1 fraksiyonu 12, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 55,8, 52 ve 40,3’dan; % 24,2, 8,7 ve 10,5 seviyelerine düşmüştür. F2 fraksiyonu ise % 15, 14,1 ve 14’dan; 12, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 20,1, 32,3 ve 36,4 seviyelerine yükselmiştir. F1 ve F2 fraksiyonlarında gerçekleşen bu ters yönlü değişimler nedeniyle cevap fonksiyonu olarak seçilen F1+F2 toplamındaki yüzdesel azalma da daha düşük olarak gerçekleşmiştir. F3 fraksiyonu oranlarının 12, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 8, 15,9 ve 15,5’dan; % 30,1, 43,0 ve 41,5’e yükselmesi F1 fraksiyonundan ayrılan önemli miktarda nikelin F3 fraksiyonunda biriktiğini göstermektedir. F4 ve F5 fraksiyonlarında ise görece daha küçük çaplı değişimler olmuştur. F4 fraksiyonu 12, 16 ve 22 nolu deneyler için sırasıyla % 12,4, 6,8 ve 8,2 değerlerine yükselirken; F5 fraksiyonu % 13,2, 9,2 ve 3,4’e düşmüştür. Sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde değişebilir fraksiyondaki kromun, ağırlıklı olarak karbonatlara bağlı fraksiyon ve Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona kaydığını göstermektedir. Kromun hareketliliğinin azalması açısından değişebilir fraksiyonun oranının düşürülmesi ve kromun Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona geçmesi pozitif bir etki olarak değerlendirilebilir. Ancak Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona göre daha hareketli ve kararsız özellik gösteren karbonatlara bağlı fraksiyonun oranlarındaki yükselme bu etkiyi sınırlandırmaktadır.

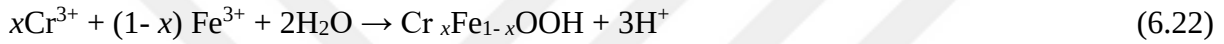
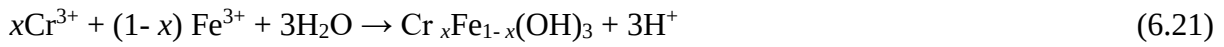
Kromun hareketliliğinin ve toksisitesinin yükseltgenme basamağıyla doğrudan bağlantılı olması SDDN gibi teknolojilerin Cr arıtımında kullanımını öne çıkarmaktadır. Kromun SDDN ile hareketsizleştirilmesinde temel mekanizma; çözünürlüğü yüksek ve hareketli Cr(VI)’nın SDDN tarafından hareketliliği ve toksisitesi daha az olan Cr(III) ‘e indirgenmesi ve Cr(OH)₃ olarak çökmesidir (İlgili reaksiyonların 25 °C’de standart redoks potansiyelleri Denklem 6.18, 6.19 ve 6.20’de verilmiştir). Bir diğer mekanizma ise oluşan Cr(III)’ün demir (hidr)oksit kabuğa katılarak alaşım benzeri Cr³⁺ - Fe³⁺ hidroksit yapısını oluşturmasıdır (Denklem 6.21 ve 6.22). İndirgenmenin gerçekleşmediği durumlarda Cr(VI) doğrudan adsorpsiyon yoluyla da SDDN yüzeyine tutunabilir (Denklem 6.23). Bu giderim mekanizmaları XPS, XANES ve EXAFS analizleriyle doğrulanmıştır (O’Carroll 2013; Singh vd. 2011).

Cr ve SDDN arasındaki belli başlı reaksiyonlar:

(A) Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi:

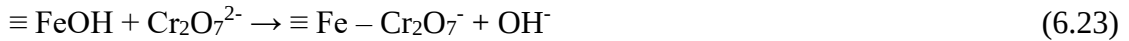


(B) Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksit oluşumu:



Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksitlerindeki Cr/Fe atomik oranı pH ve Cr^{6+} konsantrasyonu gibi faktörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. x değeri 0 ile 1 arasında değişmektedir. $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ 'ün çözünürlüğü $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 'den düşüktür (Singh vd. 2011).

(C) Cr^{6+} adsorpsiyonu:



SDDN uygulamasıyla birlikte değişebilir fraksiyonun yüksek oranlarda azalması ancak tamamen tükenmemesi serbest Cr(VI) varlığına işaret etmektedir. Örneğin Chrysochoou vd. (2012) stokiyometrik olarak gerekenden çok daha fazla Fe kullanmalarına rağmen toprağa bağlı Cr(VI)'nın önemli bir bölümünün SDDN'den etkilenmediğini belirterek benzer bir duruma işaret etmiştir. SDDN yüzey tabakasında biriken Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksitlerinin devam eden süreçte Fe^0 çekirdeğinden elektron transferini engellemesi ve indirgenmeyi durdurması bu durumun sebebi olabilir. Yüksek Cr konsantrasyonlarında bu birikimin daha fazla Cr(VI) indirgenmesini sınırlayabileceği bilinmektedir (Singh vd. 2011). Ayrıca Wang vd. (2014c) belirli miktarda SDDN'nin sınırlı yüzey alanının tüm Cr(III)'ün tutunmasına belirli konsantrasyonlardan sonra yetmeyebileceğini söylemiştir. Her ne kadar bu durumun özellikle yüksek Cr(VI) konsantrasyonlarında SDDN yüzeyine Cr(VI) adsorpsiyonunu artırabileceği bildirilse de (O'Carroll 2013), değişebilir fraksiyon oranları bu mekanizmanın etkisinin düşük olduğunu göstermektedir.

Fe-Mn oksitlere bağılı fraksiyondaki artışın kaynağı indirgenmenin ardından oluşan Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksitlerdir. SDDN uygulamasının ardından F3 fraksiyonunun yüksek oranlarda artması birçok çalışmada tespit edilmiştir (Wang vd. 2014b; Di Palma vd. 2015; Gil Diaz vd. 2016; Su vd. 2016; Zhang vd. 2017; Gil-Diaz vd. 2017). Diğer fraksiyonlarda gerçekleşen değişimlere bakıldığında ise çalışmalar arasında farklılıklar bulunmaktadır. SDDN uygulamasının ardından F3 fraksiyonunun yanı sıra F2 (Wang vd. 2014b) ve F4 (Su vd. 2016; Zhang vd. 2017) fraksiyonlarında artış olduğunu bildiren çalışmalar vardır. Di Palma vd. (2015) ise F4 ve F5 fraksiyonlarında azalma meydana gelirken F3 fraksiyonunun arttığını tespit etmiştir. Bu tür farklılıkların toprak özellikleri, kirlетici derişimi ve SDDN uygulamasındaki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada F3 fraksiyonunun ardından ikinci dikkat çekici değişim F2 fraksiyonundaki yükselmedir. Bu durum toprak içerisindeki kromun hareketliliğinin düşürölmesi açısından olumsuz bir etki olarak değerlendirilebilir. Bu noktada indirgenmeyle oluşan ancak Cr^{3+} - Fe^{3+} hidroksitlerinin yapısına katılmayan Cr(III) türlerinin davranışının bu duruma neden olduğı söylenebilir. 5,5 – 12 pH aralığında $\text{Cr}(\text{OH})_3$ eser miktarda çözünür ve baskın olan Cr(III) ürününün $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ olması beklenir. Ancak, Cr(III) derişimi arttıkça çok çekirdekli hidroliz ürünleri de ($\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{2+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_5^{4+}$ ve $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ gibi) oluşabilir. Asidik (pH<5,5) ve kuvvetli asidik (pH<4) topraklarda sırasıyla $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ve $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ formları baskın türler olabilir (Gonelli and Renella 2013). Cr(III)'ün hidroliz ürünleri çoğunlukla kil minerallerine tutunur. Bu tür bağlanma toprak pH değeriinin alkali özellik kazanması, kil yüzeyindeki negatif yüklerin artması ve humik maddeler gibi organik türlerin protosuzlaşmasıyla kuvvetlenmektedir (Gonelli and Renella 2013). Dolayısıyla deneylerde kullanılan toprak numunesinin alkali özellikte olması, kireçli yapısı ve düşük oranda da olsa kil içermesi karbonata bağılı fraksiyondaki artışın sebepleri olarak gösterilebilir.

Cr çok çeşitli organik komplekslere katılabilir ve bu durum Cr formları ve davranışları üzerinde etkili bir faktördür (Kabata-Pendias 2011). Di Palma vd. (2015) SDDN uygulamasının ardından elde ettiğı ardışık ekstraksiyon sonuçlarına göre kromun yüksek oranda üç değeriikli halde organik maddeye bağılı çıktığını bildirmiştir. F4 fraksiyonunda görölün sınırlı miktarlardaki artışların sebebinin, indirgenme sonucunda oluşan Cr(III)'ün bir bölümünün oluşturduğı organik kompleksler olabileceğı düşünülmektedir.

Faktöriyel tasarım ile oluşturulan deney programının tamamı ve istatistiksel analizlerde kullanılan deney sonuçları Çizelge 6.12'de sunulmuştur. SDDN ile hareketsizleştirme süreci

üzerinde etkili olduğu düşünülen faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık, süspansiyon pH değeri ve Cr derişimi) tüm seviyeleri için deneyler gerçekleştirilmiştir. Cevap (Tepki) değişkeni olarak en yüksek hareketliliğe sahip olan F1 ve F2 fraksiyonları toplamında gerçekleşen yüzdesel azalma oranları veri olarak kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına göre en yüksek verim % 43,4 ile 8. standart sıralamaya sahip numunede gerçekleşirken (SDDN derişimi: 0,009 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 25 °C; süspansiyon pH:9; Cr derişimi: 50 mg kg⁻¹); en düşük değer % 11,7 ile 18. standart sıralamadaki numunede elde edilmiştir (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Cr derişimi: 100 mg kg⁻¹). Merkez noktalarda (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Cr derişimi: 100 mg kg⁻¹) yapılan tekrarlı deneylerde ise % 11,7 – 16,7 aralığında oranlar elde edilmiştir.

Çizelge 6.12 Cr numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tepki Değişkeni
		A:SDDN derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp. pH değeri	D:Cr derişimi (mg kg ⁻¹)	F1+ F2 (% Azalma)
1	15	0,001	5	5	50	30,9
2	9	0,009	5	5	50	33,7
3	21	0,001	25	5	50	38,0
4	17	0,009	25	5	50	39,0
5	10	0,001	5	9	50	33,8
6	12	0,009	5	9	50	32,1
7	19	0,001	25	9	50	37,5
8	13	0,009	25	9	50	43,4
9	6	0,001	5	5	150	17,3
10	20	0,009	5	5	150	17,5
11	11	0,001	25	5	150	33,2
12	14	0,009	25	5	150	38,0
13	3	0,001	5	9	150	23,6
14	18	0,009	5	9	150	34,9
15	4	0,001	25	9	150	22,8
16	22	0,009	25	9	150	50,6
17	16	0,005	15	7	100	12,5
18	7	0,005	15	7	100	11,7
19	2	0,005	15	7	100	13,6
20	5	0,005	15	7	100	12,8
21	1	0,005	15	7	100	13,7
22	8	0,005	15	7	100	16,7

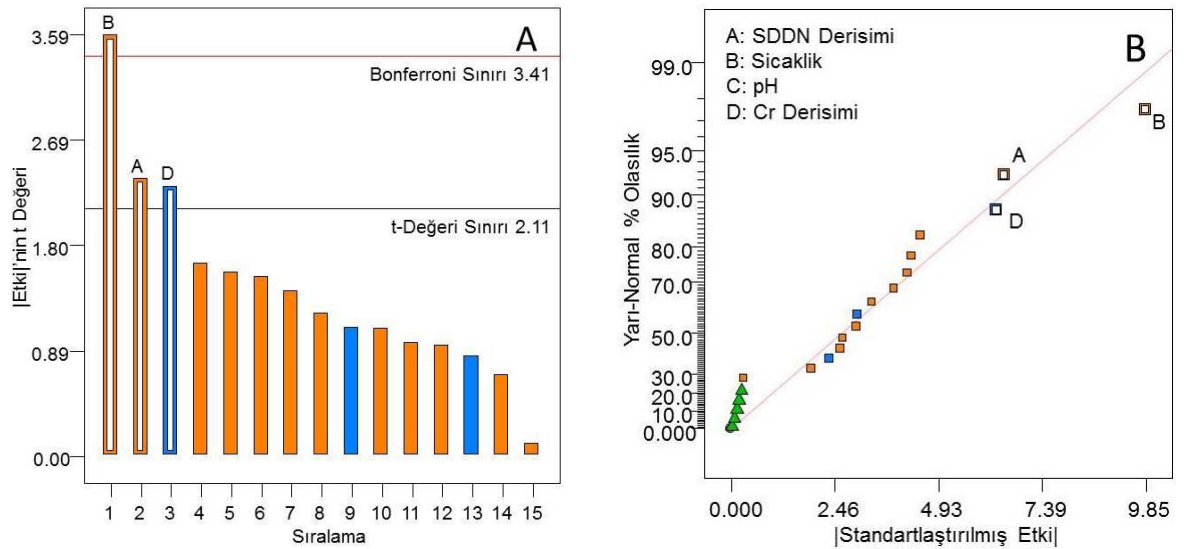
Analiz sonuçları Design-Expert 7.0.0 Trial Version (Stat-Ease Inc.) programında istatistiksel olarak değerlendirilerek hangi faktörlerin süreç üzerinde etkili olduğu ve bu etkilerin dereceleri incelenmiştir. Çizelge 6.13’de ana faktörler ve faktörler arası etkileşimlere ait etki katsayıları verilmiştir. Buna göre en yüksek etki katsayıları SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr

derişimi faktörleri için hesaplanmıştır. Bu veriler söz konusu faktörlerin süreç üzerinde anlamlı etkileri olabileceğine işaret etmektedir.

Çizelge 6.13 Cr deneyleri sonucunda elde edilen standartlaştırılmış etkiler tablosu.

	Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
	Intercept			
M	A-SDDN Derisimi	6.50	169.	5.88
M	B-Sicaklik	9.85	388.	13.5
e	C-pH	3.88	60.2	2.10
M	D-Cr Derisimi	-6.32	160.	5.56
e	AB	3.36	45.0	1.57
e	AC	4.30	74.0	2.58
e	AD	4.52	81.7	2.85
e	BC	-2.35	22.0	0.768
e	BD	2.99	35.8	1.25
e	CD	2.61	27.2	0.948
e	ABC	2.67	28.5	0.992
e	ABD	1.92	14.8	0.515
e	ACD	4.20	70.6	2.46
e	BCD	-3.01	36.3	1.26
e	ABCD	0.315	0.396	0.0138
M	Curvature	-111.	1.64E+003	57.2
e	Lack Of Fit		0.000	0.000
e	Pure Error		15.0	0.521

SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi faktörlerinin süreç üzerinde anlamlı etkileri olduğu Şekil 6.25a'da verilen Pareto diyagramından da anlaşılmaktadır. Üç faktör için hesaplanan değerler şekilde görüldüğü üzere sınır değerlerin üzerinde çıkmıştır.



Şekil 6.25 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Pareto Diyagramı b) Standartlaştırılmış Etkilerin yarı-normal dağılım grafiği.

Şekil 6.25b’de standartlaştırılmış etkilerin yarı-normal dağılım grafiği sunulmuştur. Bu grafikte Çizelge 6.13 ve Pareto diyagramında öne çıkan faktörlerin, diğer etkisi düşük faktörlerden ayrıldığı görülmektedir. Anlamlı olma ihtimali yüksek olan bu etkiler (SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi) matematiksel modele dahil edilirken, diğer etkiler hata (gürültü) tahmini hesaplamasına etki edecektir.

Çizelge 6.14’de verilen varyans analizi (ANOVA) verilerine göre elde edilen model 95 % anlamlılık derecesinde anlamlıdır. Bunun yanında modele dahil edilen faktörler SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi anlamlı hesaplanmıştır. Merkez noktalarında yapılan deneylerin sonucunda elde edilen eğrisellik parametresinin anlamlı çıkması modele ikinci dereceden terimlerin eklenebileceğini ifade etmektedir. Burada önemli olan bir nokta “uyum eksikliği (lack of fit)” parametresinin anlamlı çıkmasıdır. Uyum eksikliği parametresi, modelin deneysel kümedeki verileri regresyon analizine dahil edilmeyen noktalarda göstermedeki başarısını ölçer ve anlamlı çıkmaması gerekir (Erşan ve Açıkkel 2014). Model yeterliliğinin değerlendirilmesinde kullanılan kriterlerden olan uyum eksikliği (lack of fit) hesaplanırken merkez noktalarda tekrarlanan denemeler kullanılır. Bir modelin yapılan hipotez testlerinde uyum eksikliği değerinin anlamsız olması ($P > 0,05$) hatanın önemsiz olduğu ve cevapların regresyon eşitliği ile açıklanabileceği anlamına gelir (Uca 2018).

Çizelge 6.14 Cr deneyleri sonucunda elde edilen varyans analizi (ANOVA) tablosu.

	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	p-değeri
Model	717	3	239	7,94	0,00158
A-SDDN Derişimi	169	1	169	5,61	0,0299
B-Sıcaklık	388	1	388	12,9	0,00224
D-Cr Derişimi	160	1	160	5,31	0,0341
Eğrisellik (Curvature)	1640	1	1640	54,6	<0,0001
Kalıntı (Residual)	511	17	30,1		
Uyum Eksikliği (Lack of Fit)	497	12	41,4	13,8	0,00463
Saf Hata (Pure Error)	15	5	2,99		
Düzeltilmiş Toplam (Cor. Total)	2870	21			

Çizelge 6.15’de model uygunluk parametreleri verilmiştir. Analiz sonuçlarının tümünün ortalaması %27,6 olarak hesaplanmıştır. Varyasyon katsayısı parametresi (%19,9) standart sapma değerinin ortalamanın yüzde kaçına karşılık geldiğini göstermektedir. Model yeterliliğinde %10’un altında olması istenir. Tahmini artık kareler toplamı parametresi,

modelin deneysel tasarımıdaki her noktayı ne kadar isabetli hesapladığının bir ölçüsüdür. Düzeltilmiş R^2 değerinin hesaplanmasında kullanılır. Düzeltilmiş R^2 değeri, korelasyon katsayısının serbestlik derecelerinin etkisiyle hesaplanmış halidir. Modelin korelasyon katsayısı (R^2) 0,58; düzeltilmiş R^2 değeri ise 0,51 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayılarının 1'den yüksek oranda düşük olması modelin süreci yüksek oranda açıklayamadığını göstermektedir. İstatistiksel olarak bir modelin kabul edilebilmesi için R^2 değerinin 1,00 ile 0,80 arasında değer alması önerilmektedir (Arulmozhi vd. 2014). Öngörülen R^2 değeri (0,68) olarak hesaplanmıştır ve düzeltilmiş R^2 değeriyle arasında 0,2'den daha düşük bir fark olduğu için (Yoğurtçu 2014) uygundur. Uygun kesinlik değeri (11,8) modelin tasarım noktalarında tahmin ettiği değerlerin aralığının ortalama tahmin hatasına oranıdır (sinyal/gürültü oranı) (Erşan ve Açikel 2014, Yoğurtçu 2014). Uygun kesinlik değerinin 4'ün üzerinde olması istenmektedir.

Çizelge 6.15 Cr deneyleri sonucunda elde edilen modelin uygunluk parametreleri.

Standart Sapma	5,49	R^2	0,58
Ortalama	27,6	Düzeltilmiş R^2 (Adj R^2)	0,51
Varyasyon Katsayısı (C.V. %)	19,9	Öngörülen R^2 (Pred R^2)	0,68
Tahmini Artık Kareler Toplamı	904	Uygun Kesinlik (Adeq Precision)	11,8

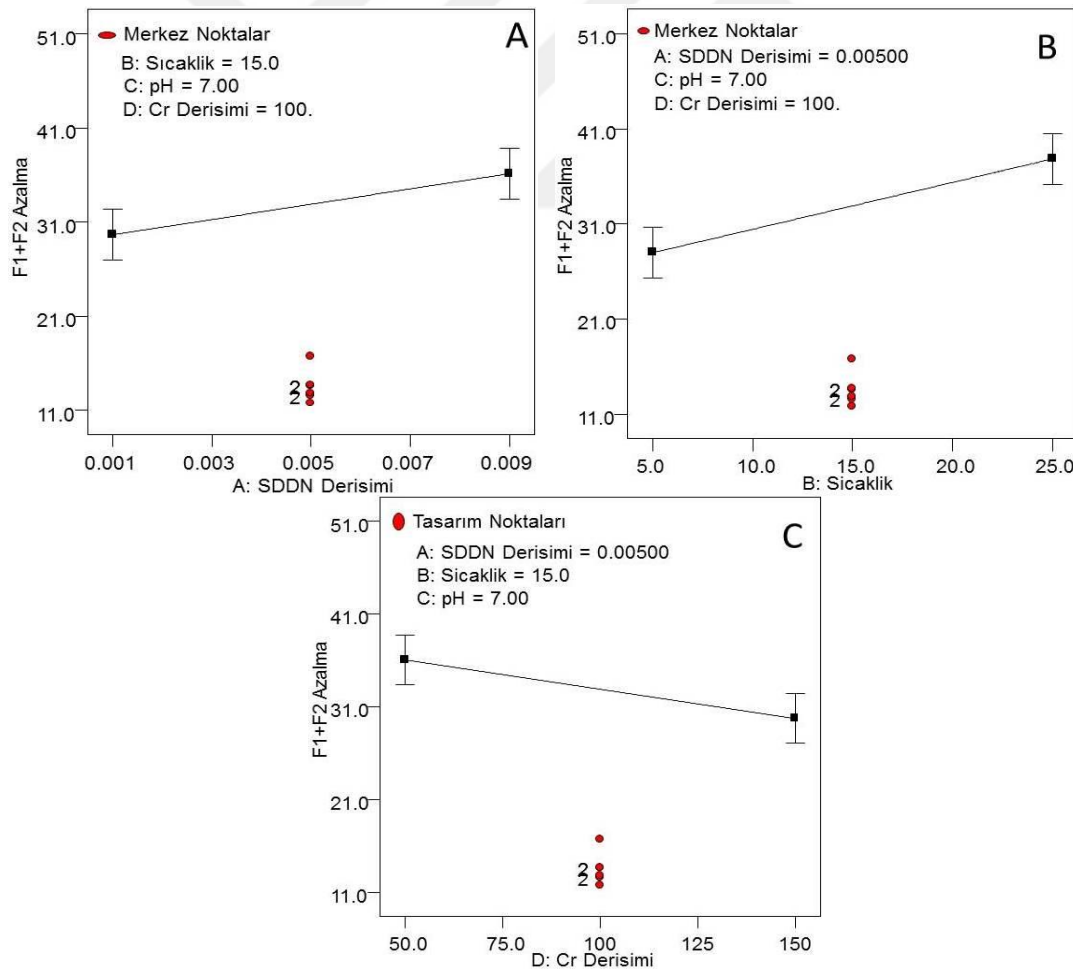
Yapılan analizler sonrasında 6.24 ve 6.25 numaralı regresyon denklemleri elde edilmiştir. Yapılan regresyon analizinde anlamlı derecede etkili bulunan SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi faktörleri modele dahil edilmiştir. SDDN derişimi ve sıcaklık faktörlerinin pozitif katsayılı olması faktörlerin yüksek değerde olmasının cevap fonksiyonunu pozitif etkilediğini göstermektedir. Cr derişimi katsayısı ise negatif olduğundan faktörün düşük değerde olması cevap fonksiyonunu pozitif olarak etkilemektedir. 6.24 numaralı denklemin katsayıları karşılaştırıldığında, sıcaklık faktörünün diğer faktörlere göre cevap fonksiyonu üzerinde daha fazla etkisinin olduğu anlaşılmaktadır.

$$R1 + R2 (\%) = 32,9 + 3,25(SDDN \text{ Derişimi}) + 4,93(Sıcaklık) - 3,16(Cr \text{ Derişimi}) \quad (6.24)$$

$$R1 + R2 (\%) = 27,8 + 812(SDDN \text{ Derişimi}) + 0,49(Sıcaklık) - 0,06(Cr \text{ Derişimi}) \quad (6.25)$$

6.2.8 Cr Deneyleri Model Grafikleri

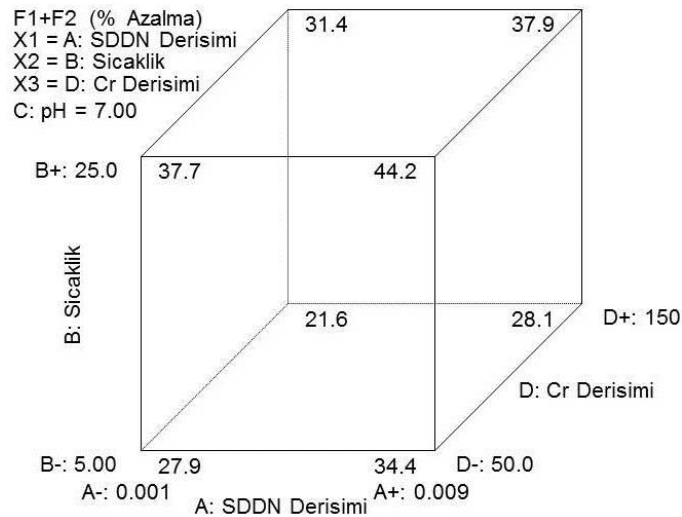
Bu bölümde Cr deneylerinden elde edilen ana etki grafikleri ve kübik grafik incelenecektir. Şekil 6.26'da Cr deneyleri sonucunda anlamlı derecede etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi) etki grafikleri verilmiştir. Diğer faktörler merkez tasarım noktalarında tutulduğunda, SDDN derişimi faktörünün düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkartılması cevap değişkeninin (F1+F2 fraksiyonlarındaki % azalma) yaklaşık % 30'dan % 36'ya yükselmesini sağlamaktadır. Benzer şekilde yine diğer faktörler merkez tasarım noktalarında olduğunda, sıcaklığın düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkarılması yaklaşık % 28'den % 38'e varan bir artışa sebep olmaktadır. Buna karşın Cr derişiminin düşük seviyeden yüksek seviyeye çıkarılması durumunda verim % 36'dan % 30'a inmektedir. Bu durumda yüksek SDDN derişimi, yüksek sıcaklık ve düşük Cr derişimi koşulları F1+F2 oranındaki azalma verimi için en iyi sonuçları vermektedir.



Şekil 6.26 Cr deneyleri sonucunda anlamlı etkiye sahip olduğu hesaplanan ana faktörlerin etki grafikleri a) SDDN derişimi b) Sıcaklık c) Cr derişimi.

SDDN derişiminin yüksek seviyede olması, Pb ve Ni için olduğu gibi, Cr sonuçlarını da iyileştirmektedir. Bu sonuçlar, partikül miktarı ve reaktif yüzey alanlarının artması sonucunda kirletici türünden bağımsız olarak hareketsizleştirme veriminin arttığını işaret eden bir bulgu olarak değerlendirilebilir. Sıcaklığın, SDDN ile Cr(VI)'nın indirgenmesi sürecinin verimi üzerinde etkili olduğu ve sıcaklık yükseldikçe indirgeme veriminin arttığı birden fazla çalışmada bildirilmiştir (Detaylı olarak “6.2.1 Pb Deney Sonuçlarının İstatistiksel Analizi ve Regresyon Modeli” bölümünde verilmiştir.) (Zhu vd. 2017, Zhu vd. 2016, He vd. 2018). Dolayısıyla Şekil 6.26b’de verilen sıcaklığın süreç üzerindeki etkisi ile ilgili elde edilen sonuçların sözkonusu bulgularla örtüştüğü görülmektedir. Cr derişimi yüksek seviyeye çıkarıldığında hareketsizleştirme veriminin azalması, deneylerde uygulanan kirletici derişimi aralığında reaktif yüzeylerin doygunluğa ulaşmış olabileceğini göstermektedir.

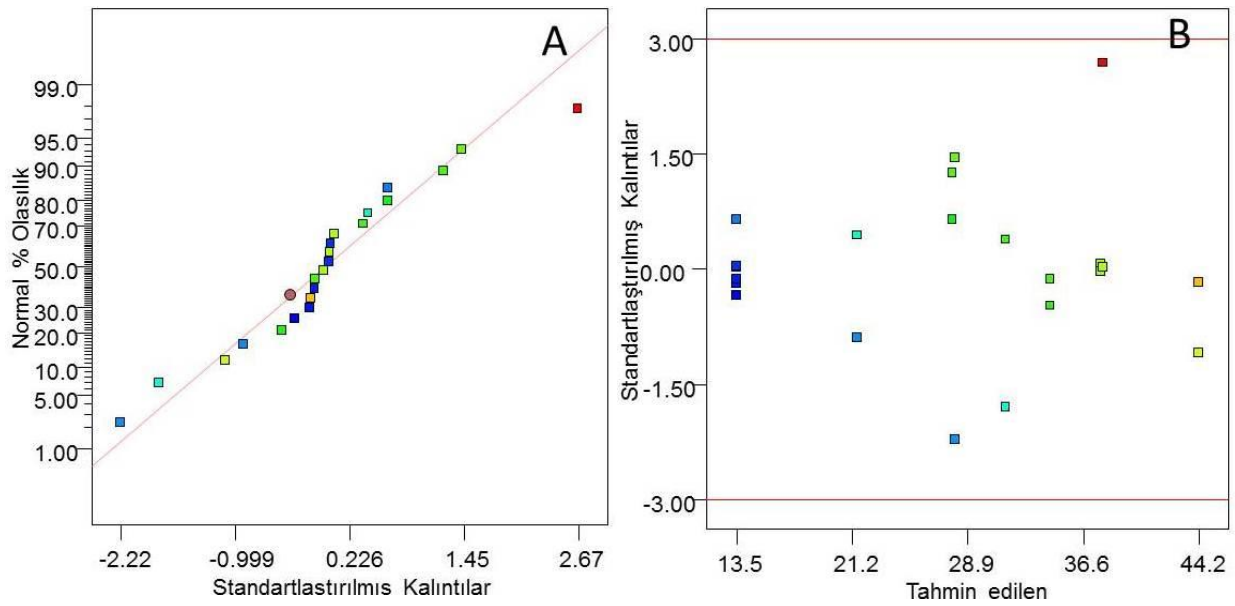
Şekil 6.27’de Cr deneyleri sonrasında elde edilen modelin kübik grafiğı verilmiştir. Grafikte seçilen faktör seviyeleri içerisinde oluşturulan modele göre SDDN uygulamasıyla kromun hareketsizleştirilme oranları görülmektedir. Buna göre SDDN derişimi = 0,001 g g⁻¹, solüsyon pH değeri = 7, Cr derişimi = 150 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 5 °C koşullarında % 21,6 ile en düşük hareketsizleştirme verimi hesaplanmıştır. SDDN derişimi = 0,009 g g⁻¹, solüsyon pH değeri = 7, Cr derişimi = 50 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 25 °C koşullarında ise % 44,2 ile en yüksek hareketsizleştirme verimi elde edilmektedir.



Şekil 6.27 Cr deneyleri sonucunda elde edilen modelin kübik grafiğı.

6.2.9 Cr Deneyleri için Yapılan Varyasyon Analizi Varsayımlarının Kontrolü

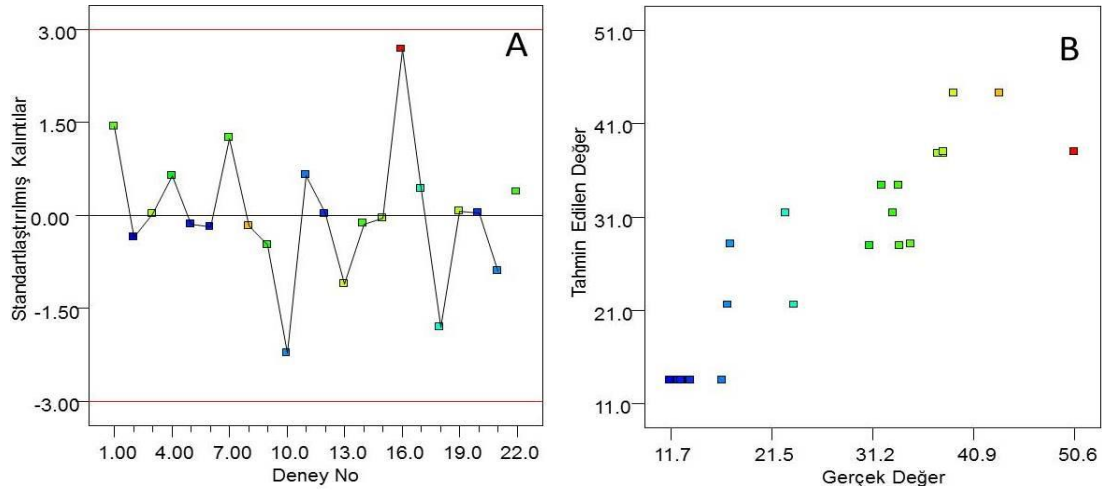
Cr deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak yapılan varyasyon analizi varsayımlarının yeterliliği bu bölümde gösterilmiştir. Şekil 6.28a’da kalıntıların normal dağılımı grafiği sunulmuştur. Kalıntıların normal dağılımı varsayımının kontrolü için verilen grafiğe göre, kalıntıların genel olarak aynı doğrultuda sıralandığı ve dolayısıyla varsayımın yerine geldiği görülmektedir.



Şekil 6.28 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntıların normal dağılımı grafiği b) Sapan değerler grafiği.

Şekil 6.28b’de verilen sapan değerler grafiği kullanılarak sabit varyans (kalıntıların varyanslarının eşit olması) varsayımının kontrolü yapılabilmektedir. Buna göre diyagramda tüm noktaların üç sigma sınırlarının içinde olduğu, dağılımın homojen ve belirgin bir şablonda olmadığı ve dolayısıyla varsayımın model için uygun olduğu anlaşılmaktadır.

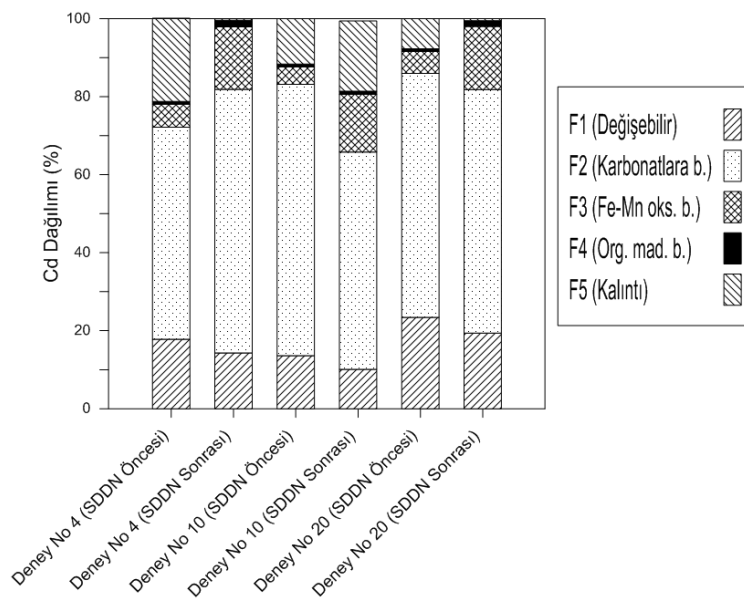
Kalıntılara karşılık deneyler grafiği Şekil 6.29a’da verilmiştir. Hataların bağımsızlığı varsayımının kontrol edilmesi için kullanılan bu diyagramda tüm noktalar üç sigma sınırlarının içerisinde olduğundan ve rastgele bir dağılım gösterdiklerinden varsayımın doğrulandığı söylenebilir. Şekil 6.29b’de verilen “öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler” diyagramında elde edilen modelin verdiği sonuçlarla analiz verilerinin ne kadar örtüştüğü görülmektedir. Verilerin grafikte ağırlıklı olarak 45° çizgisi etrafındaki rastgele dağılımı diyagramın kabul edilebilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.29 Cr deneyleri sonucunda elde edilen a) Kalıntılara karşılık deneyler grafiği b) Öngörülen değerlere karşılık gerçek değerler grafiği.

6.2.10 Cd Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Faktöriyel tasarım çerçevesinde hazırlanan deney programı doğrultusunda rastgele oluşturulan deney sıralaması takip edilerek Cd içerikli toprak numunelerine SDDN uygulanmış ve ardından toprak ağır metal fraksiyonları analiz edilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen tüm Cd fraksiyonu verileri Ek A'da verilmiştir. SDDN uygulaması sonrası ağır metal fraksiyonlarında gerçekleşen değişimler, örnek olarak seçilen en yüksek değişimlerin olduğu 4, 10 ve 20 nolu deneyler için (standart deney sıralamasına göre) yüzdesel olarak Şekil 6.30'da gösterilmiştir.



Şekil 6.30 Standart deney sıralamasına göre 4, 10 ve 20 nolu deneylerin SDDN uygulaması öncesinde ve sonrasında oluşan toprak Cd fraksiyonları dağılımları.

Şekil 6.30'a göre, başlangıçta toprakta bulunan Cd yüksek oranlarda karbonatlara bağlı fraksiyonda (F2) (4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 54,4, 69,6 ve 62,6) toplanmıştır. Kalan Cd ise F1, F3 ve F5 fraksiyonlarına birbirine yakın oranlarda dağılmıştır. Değişebilir fraksiyon (F1) 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 17,8, 13,6 ve 23,4; Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon (F3) 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 5,9, 4,5 ve 5,6 ve kalıntı fraksiyonu (F5) 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 21,3, 11,6 ve 7,7 olarak belirlenmiştir. En düşük oranlar ise organik maddeye bağlı fraksiyonda (F4) (4, 10 ve 20 nolu deneyler için % 0,7) tespit edilmiştir.

Cd toprakta genel anlamda $0,1 - 1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında iki değerlikli katyon (Cd^{2+}) formunda bulunur (Smolders and Mertens 2013). Kadmiyumun toprak içerisindeki bağlanma mekanizmalarının kesin olarak tespiti doğadaki Cd derişimleri gözönüne alındığında güncel spektroskopik tekniklerle mümkün değildir. Bu yüzden çözünürlük verileri veya kimyasal ekstraksiyon verileri kullanılarak dolaylı yoldan bu mekanizmalar hakkında çıkarımlar yapılmaktadır (Smolders and Mertens 2013). Genel olarak kadmiyumun toprak içerisindeki davranışını etkileyen faktörler pH, organik madde, kil içeriği, Fe-Mn oksitler, CaCO_3 ve sıcaklık olarak sıralanabilir (Tahervand and Jalali, 2016). Christensen (1984) $0,1 - 10 \text{ mg kg}^{-1}$ aralığında çökeltme yerine sorpsiyonun boşluk suyundaki Cd derişimini kontrol ettiğini ve derişimin Cd ilavesiyle neredeyse orantılı olarak arttığını bildirmiştir. Çökeltmenin etkin mekanizma olabilmesi için toprakta yüksek Cd kirliliği ve $\text{pH} > 7$ olmalıdır (Smolders and Mertens 2013). Bu çalışmada toprağa eklenen Cd derişimleri ($10-50-90 \text{ mg kg}^{-1}$), toprak pH değeri ve toprağın kalkerli karakterde olması değerlendirildiğinde, yüksek oranda Cd-karbonat kompleksleri oluştuğu ve bu nedenle F2 fraksiyonunun baskın durumda olduğu söylenebilir. Kadmiyumun katyonik türleri CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdHS^+ ve anyonik türleri CdCl_3^- , Cd(OH)_3^- , Cd(OH)_4^{2-} , Cd(HS)_4^{2-} olarak sıralanabilir (Kabata-Pendias 2011). Boşluk suyunda bulunan türler ise model kullanılarak şu şekilde tahmin edilmiştir: (1) oksik toprakta Cd^{2+} , CdSO_4 ve CdCl^+ ; (2) asidik toprakta Cd, CdCl^+ , CdSO_4 ve (3) alkali toprakta CdHCO_3^+ (Kabata-Pendias 2011). Bu nedenle kirlileme işleminin ardından ortama giren kadmiyumun CdCO_3 ve CdHCO_3^+ formlarının baskın durumda olduğu bir denge durumuna ulaşması beklenebilir.

Sonuçlara göre F1 fraksiyonu oranları % 10'un üzerinde gerçekleşmiştir. Doğal topraklarda bulunan Cd derişimleri toplam katyon havuzunun çok küçük oranlarına ($\% 10^{-4} - 10^{-6}$) tekabül ettiğinden, metalin toprak kimyasını etkileme olasılığı yoktur. Buna karşın, yüksek

toksik özelliği nedeniyle eser miktarlarda bile ekosistem üzerinde ciddi zararlara yol açabilir (Smolders and Mertens 2013). Taylor ve Percival'e (2001) göre boşluk suyundaki kadmiyum % 55 – 90 aralığında Cd^{2+} formunda bulunur. Doğal ve kirletilmiş toprak örneklerinde kadmiyumun % 50'nin üzerinde hareketli formda olduğu bildirilmiştir (Kabata-Pendias 2011). Özellikle Cd miktarında gerçekleşen insan kaynaklı artışlar toplam Cd miktarını artırdığında, en hareketli F1 fraksiyonu düşük oranda olsa bile risk oluşturacaktır.

Kirlenmeye maruz kalmamış topraklarda genellikle toprağın kum yüzdesi azaldıkça Cd derişimlerinin yükseldiği belirlenmiştir. Bu durumun sebebi kadmiyumun kil ve silte olan eğilimidir (Smolders and Mertens 2013). Tane boyutu dağılımı topraklardaki Cd miktarını kontrol eden önemli bir unsurdur. Ancak kil oranı toprak içerisindeki Cd dağılımı üzerinde sınırlı etkiye sahiptir. Fe ve Mn oksitlerle Cd arasında daha güçlü bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte kadmiyumun toprakta sabitlenmesinde killere adsorpsiyonun baskın süreç olduğu konusunda da görüşler mevcuttur (Kabata-Pendias 2011). Kirletme işleminden sonra F3 fraksiyonu oranları (4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 5,9, 4,5 ve 5,6) F4 fraksiyonundan (4, 10 ve 20 nolu deneyler için % 0,7) daha yüksek ölçülmüştür. Bunda kadmiyumun Fe-Mn oksitlere olan eğiliminin yanında kullanılan toprak numunesinin organik madde miktarının yüksek olmaması ve pH değerinin etkisi vardır. Organik madde veya oksihidroksitler üzerine Cd^{2+} sorpsiyonunda protonlar temel olarak rekabete girer. Bunun sebebi Cd^{2+} 'un humik maddelerin karboksilik veya fenolik gruplarının yüzeydeki oksijen atomlarına veya oksihidroksitlerin yüzeydeki hidroksil gruplarına bağlanabilmesidir (Smolders and Mertens 2013). Genel sorpsiyon denklemi şu şekildedir:



Burada $S - OH$ yüzeydeki hidroksil grubunu göstermektedir. Buradan da görüleceği gibi H^+ yükselince bağlanma azalmaktadır (Smolders and Mertens 2013). DOM ve Fe/Mn oksitlere bağlanan Cd ile ilgili bazı çalışmalarda şu ortak sonuçlara varılmıştır: (1) tüm topraklarda Cd davranışı güçlü bir şekilde pH değerinden etkilenmiştir, (2) asidik topraklarda DOM ve seskioksitler (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 , Al_2O_3 gibi) Cd'un hareketli fraksiyonunu büyük ölçüde kontrol eder, (3) alkali topraklarda çöken Cd formları Cd dengesinin durumunu belirler (Kabata-Pendias 2011).

SDDN uygulaması öncesinde en yüksek hareketliliğe ve biyoelverişliliğe sahip F1 ve F2 fraksiyonları oransal olarak toplam Cd içeriğinin ortalama % 80,0'ine (tüm deneyler için % 72,2 – 86,0 aralığında) tekabül etmektedir. Şekil 6.31'de görüleceği üzere, bu oranların ve dolayısıyla Cd hareketliliğinin ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi amacıyla yapılan SDDN uygulamasından sonra yüksek oranlarda değişimler olmamıştır. F1 fraksiyonu oranları 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 17,8, 13,6 ve 23,4'den; % 14,3, 10,7 ve 19,4 seviyelerine düşmüştür. F2 fraksiyonu oranları başlangıçta 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 54,4, 69,6 ve 62,6; SDDN uygulamasından sonra ise % 67,6, 55,7 ve 62,4 olarak ölçülmüştür. F1 fraksiyonunda genel olarak düşük oranlarda azalmalar olurken, F2 fraksiyonunda farklı deney koşullarında farklı sonuçlar elde edilmiştir. Tüm deney sonuçları (Ek A) incelendiğinde benzer sonuçların deneylerin tamamı için geçerli olduğu görülmektedir. F3 fraksiyonu oranları 4, 10 ve 20 nolu deneyler için sırasıyla % 5,9, 4,5 ve 5,6'dan; % 16,0, 14,8 ve 16,2'ye yükselmiştir. F3 fraksiyonu oranlarındaki bu artışlar deney sonuçlarının geneli için de geçerlidir. F4 fraksiyonu oranları başlangıçta 4, 10 ve 20 nolu deneyler için % 0,7; SDDN uygulamasından sonra ise sırasıyla % 1,7, 0,8 ve 1,5 olarak ölçülmüştür. F5 fraksiyonu oranları başlangıçta 4, 10 ve 20 nolu deneyler için % 21,3, 11,6 ve 7,7; SDDN uygulamasından sonra ise sırasıyla % 0,4, 18,0 ve 0,5 olarak ölçülmüştür. F4 fraksiyonunda deney sonuçlarının tamamında oranlarda büyük değişimler olmamıştır. F5 fraksiyonu oranları ise farklı deney koşullarına göre farklılık göstermektedir. Sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, SDDN uygulamasıyla birlikte değişebilir fraksiyondaki kadmiyumun düşük oranlarda Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona geçtiği anlaşılmaktadır. Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon oranlarındaki artışın diğer kaynakları ise deney koşullarına bağlı olarak karbonatlara bağlı fraksiyon ve kalıntı fraksiyon olarak değerlendirilebilir. Li vd. (2018) XRD ile tespit ettiği Cd(OH)₂ piki ve XPS de görülen Cd-Fe-hidroksit orbitali sonucunda Cd²⁺ 'un SDDN'nin dış yüzeyinde pH>7 koşullarında Fe²⁺ ile birlikte çökerek metal hidroksitlere dönüştüğünü göstermiştir (Li vd. 2018):



Bu çalışmada Cd, zeolite-SDDN uygulamasıyla 30% oranında immobilize olmuştur (Sadece F1 fraksiyonu) (Li vd. 2018). Ancak kadmiyumun hareketliliğinin düşürülmesi açısından bakıldığında F3 fraksiyonundaki sınırlı artışın ve F1-F2 fraksiyonlarındaki kararsız değişimlerin yetersiz olduğu söylenebilir. Dolayısıyla SDDN uygulaması, gerçekleştirilen deneylerde kadmiyumun hareketsizleştirilmesinde etkili olmamıştır.

Deney programının tamamı ve istatistiksel analizlerde kullanılan deney sonuçları Çizelge 6.16'da sunulmuştur.

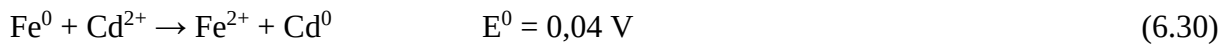
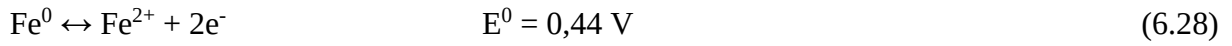
Çizelge 6.16 Cd numuneleri için faktöriyel tasarıma göre hazırlanan deney programı ve F1 + F2 fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Tepki Değişkeni
		A:SDDN derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:Süsp. pH değeri	D:Cd derişimi (mg kg ⁻¹)	F1+ F2 (% Azalma)
1	6	0,001	5	5	10	-3,0
2	8	0,009	5	5	10	-6,9
3	7	0,001	25	5	10	-11,3
4	13	0,009	25	5	10	-13,5
5	15	0,001	5	9	10	-6,9
6	20	0,009	5	9	10	-6,5
7	1	0,001	25	9	10	-9,7
8	19	0,009	25	9	10	-23,9
9	12	0,001	5	5	90	28,1
10	4	0,009	5	5	90	20,2
11	9	0,001	25	5	90	8,0
12	14	0,009	25	5	90	7,5
13	18	0,001	5	9	90	21,5
14	21	0,009	5	9	90	12,5
15	2	0,001	25	9	90	14,6
16	16	0,009	25	9	90	-3,3
17	10	0,005	15	7	50	4,8
18	22	0,005	15	7	50	-2,9
19	17	0,005	15	7	50	1,4
20	5	0,005	15	7	50	4,9
21	11	0,005	15	7	50	0,1
22	3	0,005	15	7	50	-28,2

SDDN ile hareketsizleştirme süreci üzerinde etkili olduğu düşünülen faktörlerin (SDDN derişimi, sıcaklık, süspansiyon pH değeri ve Cd derişimi) tüm seviyeleri için deneyler gerçekleştirilmiştir. Cevap (Tepki) değişkeni olarak en yüksek hareketliliğe sahip olan F1 ve F2 fraksiyonları toplamında gerçekleşen yüzdesel azalma oranları veri olarak kullanılmıştır. Ancak deneylerin bir bölümünde F1+F2 toplam değerlerinde azalma yerine artışlar gerçekleşmiş ve bu değerler tabloda negatif olarak gösterilmiştir. Analiz sonuçlarına göre en yüksek verim % 28,1 ile 9. standart sıralamaya sahip numunede gerçekleşirken (SDDN derişimi: 0,001 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 5 °C; süspansiyon pH:5; Cd derişimi: 90 mg kg⁻¹); en düşük değer % 0,1 ile 21. standart sıralamadaki numunede elde edilmiştir (SDDN derişimi:

0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Cd derişimi: 50 mg kg⁻¹). F1+F2 değeriinde artış gerçekteşen deneyler arasında en yüksek değeri ise % 28,2 % ile 22. standart sıralamadaki numunede elde edilmiştir (SDDN derişimi: 0,005 g g⁻¹ toprak; sıcaklık: 15 °C; süspansiyon pH:7; Cd derişimi: 50 mg kg⁻¹). Sonuçlara göre deneylerin 11 tanesinde F1+F2 toplamında azalma yerine artış gerçekteşmiş ve azalma oranları da 30 %'u geçememiştir. Elde edilen bu verilerle kadmiyumun SDDN ile hareketsizleştirilmesi sürecini yeterince isabetli açıklayabilecek bir modelin oluşturulması mümkün görünmemektedir. Bu noktada kadmiyumun hareketsizleştirilmesinde etkin olan mekanizmaların bu durumun temel sebebi olabileceği düşünölmektedir. Ayrıca faktörlerin ve faktör seviyelerinin mevcut veriler ışığında tekrar belirlenerek deneysel koşulların değıştirilmesi farklı sonuçlar elde edilmesini sağlayabilir.

Kadmiyumun standart redoks potansiyeli (-0,40 V, 25°C) demirin standart redoks potansiyeline (-0,41 V, 25°C) çok yakın olduğundan Cd²⁺'un indirgenmesi termodinamik olarak elverişli değildir (İlgili reaksiyonların 25 °C'de standart redoks potansiyelleri Denklem 6.28, 6.29 ve 6.30'da verilmiştir). Bu nedenle hareketsizleşme mekanizması tamamen adsorpsiyon ve/veya çökelmedir (kompleks oluşumu) (Gil Diaz 2016; O'Carroll 2013).



SDDN'nin hazırlanması esnasında demir oksidasyonu sonucu FeOOH etrafında hidroksitler oluşur. Fe(III) oksitleri (goethite, ferrihydrite, lepidocrocite) üzerine metal adsorpsiyonuna benzer şekilde, yüzeydeki tabaka kadmiyumun bağlanması için uygun alanlar oluşturur. Kadmiyumun SDDN uygulamasıyla hareketsizleştirilmesi ile ilgili yüzey reaksiyonları aşağıdaki denklemlerle açıklanabilir (Xue vd. 2018):



SDDN uygulamasıyla toprakta kadmiyumun hareketsizleştirilmesi konusunda bugüne kadar yapılan çalışmalara bakıldığında farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Örneğin Cd içeren toprağa SDDN uygulamasının pirinç bitkisinde Cd birikimini azalttığı tespit edilmiştir (Watanabe 2009). Houben ve Sonnet (2010) SDDN'nin Cd ve Zn'nin topraktaki biyoelverişli bölümünü % 45 ve % 63 oranlarında azalttığını bulmuştur. Tafazoli vd. (2017) ASS (askorbik asit) – SDDN'nin kadmiyum ve kurşunun biyoelverişliliğini anlamlı miktarlarda düşürdüğünü göstermiştir. Vitkova vd. (2018) SDDN uygulamasının ardından kadmiyumun biyoelverişli derişimlerinin yüksek kaldığını ancak bitkiler tarafından alımının azaldığını tespit etmiştir. Öte yandan Gil Diaz vd. (2016) başlangıçta kadmiyum fraksiyonları F1 (% 36,3), F2 (% 29,5), F3 (% 12,0), F4 (% 3,5) ve F5 (% 18,7) şeklinde dağılmış olan toprakta, SDDN uygulamasından sonra F1 fraksiyonunun % 53 azaldığını ve F5 fraksiyonunun 2 kattan daha fazla arttığını bildirmiştir. Ancak dört aylık sürenin sonunda SDDN uygulanan ve uygulanmayan numunelerin fraksiyon dağılımlarının birbirine yaklaştığı görülmüştür. Bu nedenle elde edilen sonuçta SDDN'nin etkisinin sınırlı olduğu ve deneysel koşulların bu duruma sebep olduğu düşünüldüğünden, SDDN uygulamasının bu koşullarda gereksiz olduğu sonucuna varılmıştır (Gil Diaz vd. 2016). Bir başka çalışmada Gil Diaz vd. (2017) sulu ortamda SDDN'nin Cd metaline uygulanmasıyla elde edilen yüksek hareketsizleştirme performansının toprak ortamında elde edilemediğini bildirmiştir. Araştırmacılar bu durumu birkaç sebebe bağlamaktadır: (i) redoks potansiyeli: Cd(II)'nin redoks potansiyeli Fe(II)'ye çok yakın olduğu için giderim mekanizması tamamen sorpsiyon ve kompleks oluşumdur (ii) Cd'un topraktaki hareketliliğini kontrol eden mekanizmalar: düşük Cd konsantrasyonlarında baskın mekanizma sorpsiyondur, ancak yüksek konsantrasyonlarda toprak partikül yüzeyinde veya sıvı fazda çökelme gerçekleşebilir. Aslında çökelme prosesleri normalde yoğun endüstriyel kaynaklı kirlenmeler ve yüksek konsantrasyonlarda S^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} ve PO_4^{3-} iyonları bulunan araziler haricinde gerçekleşmemektedir. Spesifik olmayan sorpsiyonda Cd^{2+} toprak kolloidlerinin negatif yüklü bölgelerinde elektrostatik çekimle tutulur ve tamamen hidratlaşır. Bu nedenle toprak sıvısı içerisinde iyon değişimine maruz kalabilir, hareketli ve biyoelverişli olarak değerlendirilir. Spesifik sorpsiyonda ise Cd toprak partiküllerinin negatif yüklü veya nötr bölgelerine kimyasal bir bağla bağlıdır ve iyon değişimine maruz kalması çok daha zordur (Gil-Diaz vd. 2017).

6.2.11 Nano/bio Yöntemi Deneylerinde Kullanılacak Olan Ağır Metalin Seçimi

Bu çalışmada ağır metal ve hidrokarbonların birarada bulunduğu toprakların arıtımında nano/bio yönteminin kullanılabilirliğinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Nano/bio yöntemiyle ağır metalin hareketsizleştirilmesi ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi; bunun sonucunda oluşacak olan elverişli ortam koşullarında hidrokarbonların biyolojik yollarla giderimi sağlanacaktır. Bu nedenle ağır metalin SDDN kullanılarak etkili bir şekilde hareketsizleştirilmesi son derece önem taşımaktadır. Nano/bio yöntemiyle ilgili deneylerden önce, faktöriyel tasarım kullanılarak yapılan deneylerle Pb, Ni, Cr ve Cd için hareketsizleştirme süreçleri ve verimleri ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 6.17’de özet mahiyetinde her metal için elde edilen veriler karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yapılan karşılaştırma sonucunda nano/bio yöntemi deneylerinde kullanılacak olan ağır metal seçilmiştir.

Çizelge 6.17 SDDN uygulamasıyla ağır metallerin hareketsizleştirilmesi deneylerinde elde edilen sonuçlarla ilgili özet bilgiler.

Metal	F1+F2 Maksimum Azalma (%)	F1+F2 Ortalama Azalma (%)	Anlamli bir model elde edildi mi?	R ²	Düzeltilmiş R ²
Pb	52,4	32	Evet	0,87	0,82
Ni	43,8	25	Evet	0,87	0,85
Cr	43,4	27,6	Evet	0,58	0,51
Cd	28,1	11,2*	Hayır	-	-

*Sadece pozitif sonuçların ortalamasıdır.

Kadmiyum sonuçları incelendiğinde, bu çalışmada seçilen deneysel koşullarda SDDN ile kadmiyumun hareketsizleşme oranlarının son derece düşük olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen deney sonuçlarıyla anlamlı bir model elde edilememiştir ve dolayısıyla süreci etkileyen faktörler hakkında tatmin edici çıkarımlar yapılamamıştır. Krom için en yüksek % 43,4 oranında hareketsizleştirme verimi elde edilmiştir ve tüm sonuçlar analiz edildiğinde % 95 seviyesinde anlamlı bir model ortaya çıkmıştır. Ancak modelin korelasyon katsayıları kurşun ve nikel göre düşüktür ve modelin yeterliliği tatmin edici düzeyde değildir. Ayrıca en yüksek hareketliliğe sahip F1 fraksiyonunda bir miktar azalma olmasına rağmen oranının yüksek kalması ve F2 fraksiyonunda artış olması, kromun biyoelverişliliğinin yeterince düşmediğine işaret edebilir. En yüksek hareketsizleştirme verimleri Pb ve Ni için sırasıyla %52,4 ve 43,8 olarak elde edilmiştir. Her iki metal için % 95 anlamlılık düzeyinde anlamlı modeller elde edilmiştir ve 0,80’in üzerinde korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Her iki metalin deney sonuçları detaylı incelendiğinde, başlangıçta kurşunun F1 ve F2 fraksiyonları toplam oranının

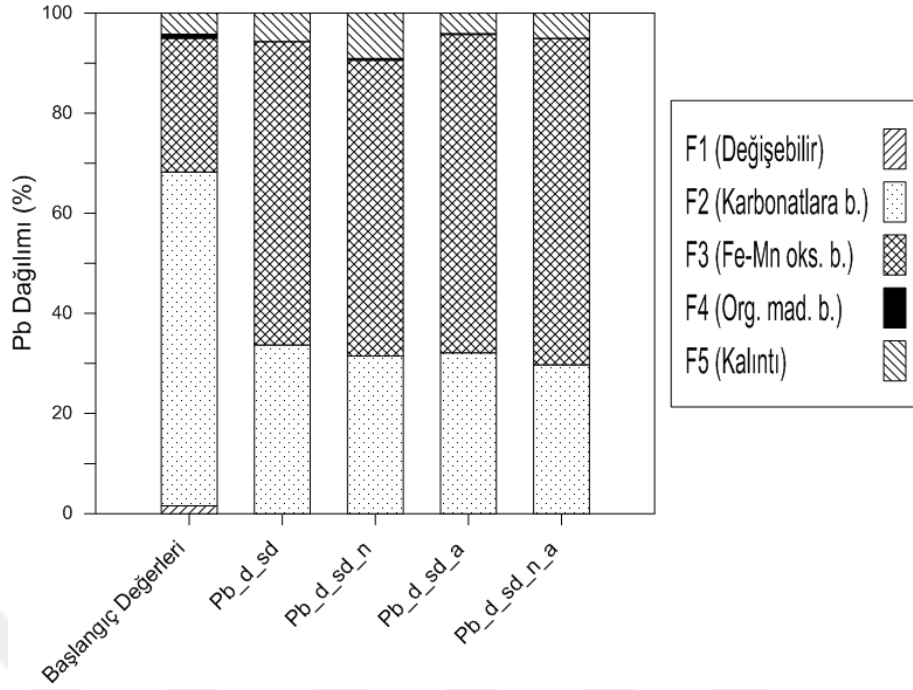
(> % 55) nikel göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. SDDN uygulamasından sonra nikel farklı olarak, kurşunun F1 fraksiyonu tamamen diğer fraksiyonlara dağılmış ve F2 fraksiyonu yüksek oranlarda azalmıştır. Bu veriler değerlendirildiğinde nano/bio yöntemi deneylerinde kullanılmak üzere kurşun tercih edilmiştir.

6.3 NANO/BİO YÖNTEMİYLE Pb VE DİZEL İLE KİRLETİLMİŞ TOPRAĞIN ARITILMASI

6.3.1 Toprak Pb Fraksiyonlarının Nano/bio Uygulamasıyla Değişimi

Nano/bio yöntemi ile arıtılmak üzere Pb ve dizel ile kirlenme işlemi uygulanan toprak kütlesinin ilk olarak başlangıç Pb fraksiyonları ölçülmüştür. Bu işlemin ardından numuneler eşit kütlelere bölünerek (100 g) deneysel planlama çerçevesinde kodlandıktan sonra ilgili numunelere SDDN uygulaması yapılmıştır. SDDN uygulaması çalışmanın birinci aşamasında Pb için yapılan regresyon analizi ve elde edilen model sonucunda belirlenen optimum koşullarda yapılmıştır (SDDN derişimi = 0,009 g g⁻¹, süspansiyon pH değeri = 9, Pb derişimi = 400 mg kg⁻¹ ve sıcaklık = 25 °C). Bu aşamada numuneler özdeş olduğu için (henüz nütrient ve/veya aktif çamur eklenmemiş ve biyolojik arıtım safhası başlatılmamıştır), toprak Pb fraksiyonları arasında anlamlı farklar yoktur. Şekil 6.31’de başlangıç Pb fraksiyonları dağılımı ve örnek olarak seçilen dört numunenin SDDN uygulamasından sonra ölçülen fraksiyon dağılımları verilmiştir.

Şekil 6.31’de verilen sonuçlar Pb ile ilgili çalışmanın birinci aşamasında elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Buna göre F1 fraksiyonu tamamen diğer fraksiyonlara dağılmış ve F2 fraksiyonu % 66,7’den; % 29,7 – 33,7 aralığına inmiştir. F3 fraksiyonu ise % 26,7’den; % 59,1 – 65,3 aralığına yükselmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında Pb için elde edilen modele göre, optimum koşullarda F1+F2 toplamının % 54,87 oranında azalabileceği öngörülmüştür. Şekil 6.31’de verilen numuneler için F1+F2 toplamının % 50,67 – 56,47 aralığında azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında, numunelerdeki kurşunun etkili bir şekilde hareketsizleştirildiği ve biyoelverişliliğinin düşürüldüğü söylenebilir.

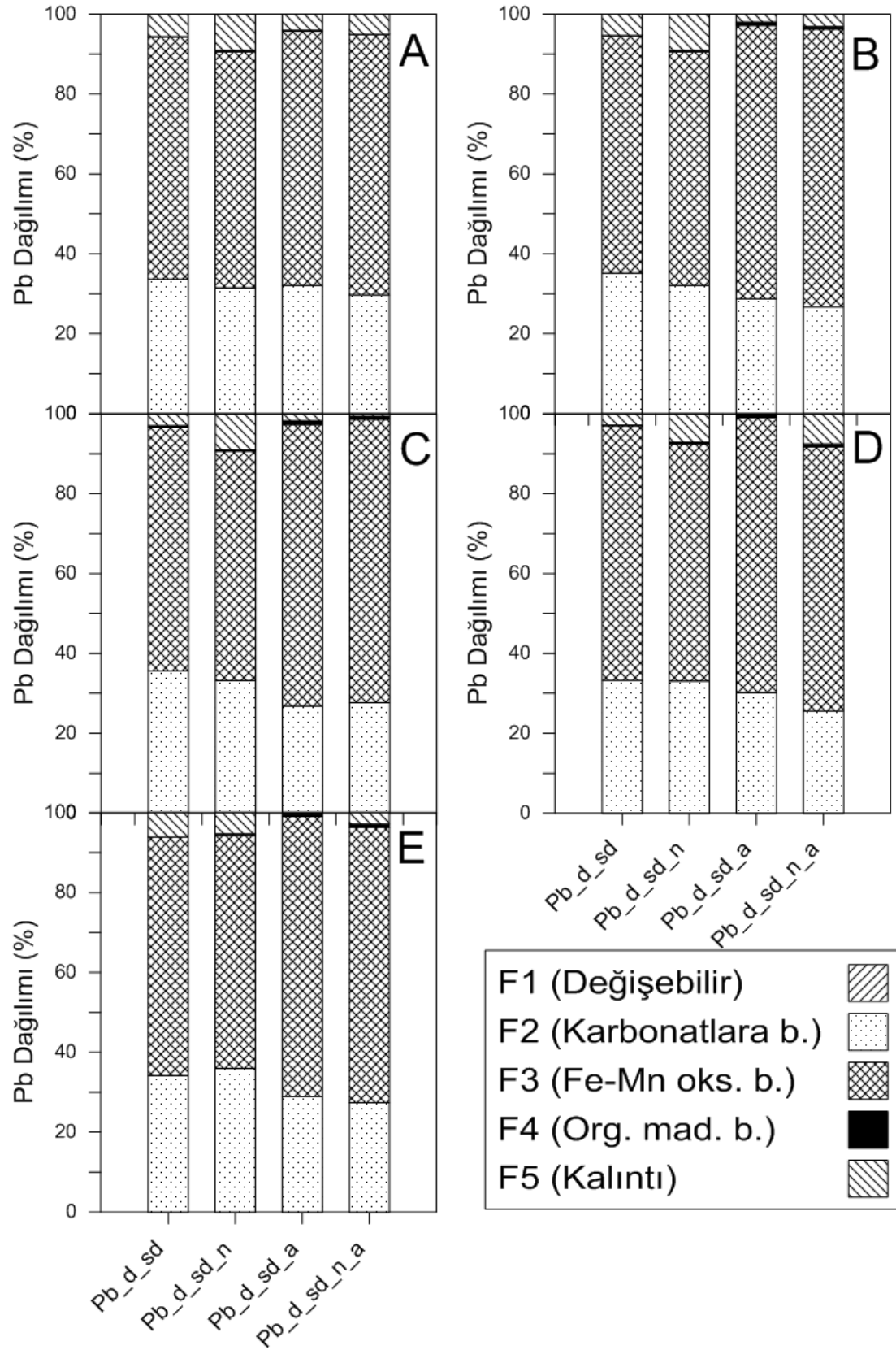


Şekil 6.31 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde SDDN uygulaması sonrasında Pb fraksiyonlarında meydana gelen değişimler.

SDDN uygulamasının ardından numuneler biyolojik arıtım safhası için hazırlanmıştır. Bu kapsamda bazı numunelere nütrient ve/veya aktif çamur eklenmiş ve numuneler 90 gün beklemeye bırakılmıştır. Şekil 6.32’de söz konusu aşamalarda Pb fraksiyonlarında gerçekleşen değişimler gösterilmiştir. Veriler SDDN uygulamasından sonra oluşan dağılımların, bütün deney süresi boyunca ağırlıklı olarak korunduğunu göstermektedir. Sadece aktif çamur eklenen numunelerde düşük oranlarda değişimler tespit edilmiştir. Aktif çamur ilavesinden sonra F3 fraksiyonu, Pb_d_sd_a ve Pb_d_sd_n_a numuneleri için sırasıyla % 63,6 ve 65,3’den; % 68,4 ve 69,5 değerlerine yükselmiştir. F4 fraksiyonu ise Pb_d_sd_a için % 0,18 ve Pb_d_sd_n_a için tespit sınırının altında ölçülmüş ancak aktif çamur ilavesinden sonra değerler % 0,84 ve 0,67’ye yükselmiştir. Söz konusu numunelerin F3 ve F4 fraksiyonu oranları deney süresi boyunca 66,1 – 70,9 % ve 0,66 – 0,9 % aralıklarında ölçülmüştür. Toprağa aktif çamur ilavesinin toprak metallerinin hareketliliği üzerindeki etkisi toprak türü ve koşullarına göre farklılık gösterebilmektedir. Örneğin ağır metallerin düşük molekül ağırlıklı organik moleküllerle kompleksleşerek hareketliliklerinin artması olası bir durumdur (Kabata-Pendias 2011). Ancak bu çalışmada elde edilen sonuçlar, aktif çamur ilavesinin kurşunun bir bölümünün oksitlerle sabitlenmesini artırdığını ve bir bölümünün ise organik maddeye bağlanmasını sağladığını göstermektedir. Başka bir çalışmada aktif çamur eklenen bir toprakta (lemlı kum, pH=6,1), kromun F3 fraksiyonu % 1’den % 56’ya ve F4

fraksiyonu % 10'dan % 34'e yükselmiştir. Aynı çalışmada aktif çamur ilavesi Cd için F2 fraksiyonunun % 7'den % 25'e; Zn için F1 fraksiyonunun % 3'den % 26'ya yükselmesine neden olmuştur. Bu sonuçlar aktif çamurun farklı metaller üzerinde farklı etkileri olabileceğini göstermektedir (Dudka ve Chlopecka 1990). Ayrıca aktif çamur içerisinde bulunan kurşun derişiminin (34 mg kg^{-1} olarak ölçülmüştür) düşük oranda etkisinin olduğu düşünülmektedir.

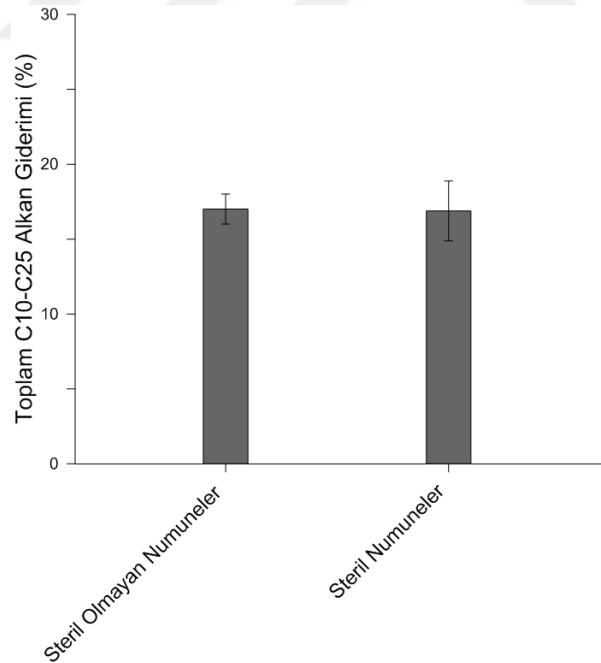




Şekil 6.32 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde deney süresi boyunca Pb fraksiyonlarında meydana gelen değişimler: a) SDDN uygulaması sonrası b) biyolojik arıtım safhası başlangıcı (nütrient ve/veya aktif çamur ilavesinden sonra) c) 30. gün d) 60. gün e) 90. gün

6.3.2 Toplam n-Alkan Derişimlerinin Nano/bio Yöntemi Kapsamında Gerçekleştirilen SDDN Uygulamasıyla Değişimi

Nano/bio yöntemi ile arıtılmak üzere Pb ve dizel ile kirlenme işlemi uygulanan toprak kütlelerinin başlangıç toplam n-alkan (C10-C25) derişimi $2511,4 \pm 70,2 \text{ mg kg}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yaklaşık $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ dizel ile kirlenme işlemi uygulandığı göz önüne alındığında, buharlaşma kayıpları ihmal edildiğinde dizelin yaklaşık % 12,5 oranında n-alkan içerdiği söylenebilir. Örneğin Sazhin vd. (2014) farklı bir dizel yakıtı üzerinde yaptıkları analizlerde bu oranı C8 – C27 n-alkanları için % 13,7 olarak tespit etmişlerdir. Dolayısıyla başlangıç toplam n-alkan derişiminin makul seviyede olduğu sonucuna varılmıştır. Bu işlemin ardından toprak eşit kütlelere bölünerek (100 g) numuneler deneysel planlama çerçevesinde kodlandıktan sonra, ilgili numunelere SDDN uygulaması yapılmıştır. SDDN uygulamasının n-alkanlar üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla bu numunelerin toplam n-alkan içerikleri tekrar analiz edilmiştir. Bu aşamada numuneler özdeş olduğu için (henüz nütrient ve/veya aktif çamur eklenmemiş ve biyolojik arıtım safhası başlatılmamıştır) ve sonuçlar arasında anlamlı farklar olmadığı için, Şekil 6.33’de steril olmayan ve steril numunelerin ortalama sonuçları verilmiştir.



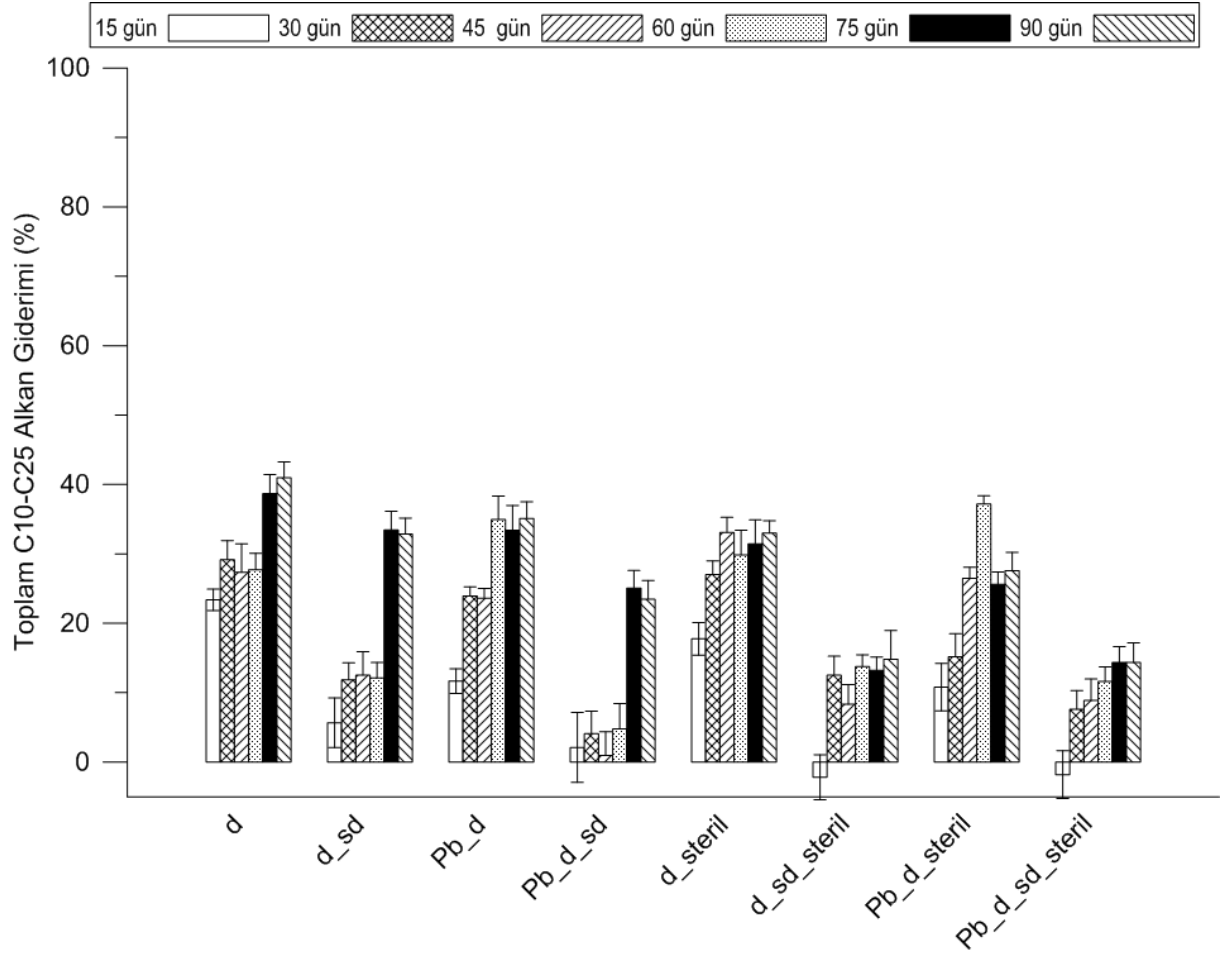
Şekil 6.33 Nano/bio yöntemi uygulanan numunelerde SDDN uygulaması sonrasında toplam n-alkan (C10-C25) derişimlerinde meydana gelen değişimler.

Şekil 6.33 SDDN uygulamasının toplam n-alkan derişiminde azalmaya neden olduğunu göstermektedir. SDDN uygulanan bütün numuneler için ortalama % 16,9±2,1 oranında azalma olmuştur. Steril ve steril olmayan numuneler arasında anlamlı bir fark bulunmamaktadır. SDDN uygulamasıyla özellikle PCB, PCE, TCE, DCE, VC ve DCA gibi halojenli bileşiklerin SDDN tarafından indirgeyici mekanizmalarla parçalanması süreci çok sayıda çalışmada ve uygulamada başarıyla gerçekleştirilmiştir (Zhao vd. 2016). SDDN'nin hidrokarbon bileşikleri üzerindeki etkisiyle ilgili ise literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar PAH bileşikleri ile ilgilidir. Chang vd. (2005) sentezledikleri SDDN ile toprak ortamında laboratuvar koşullarında % 70 oranında piren (C₁₆H₁₀) giderimi gerçekleştirdiklerini bildirmiştir. Benzer bir laboratuvar ölçekli çalışmada Chang ve Kang (2009) yaptıkları kesikli deneylerde piren ile kirllettikleri toprakta optimum koşullarda % 44 giderim verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar kirlletici gideriminin SDDN'nin yol açtığı güçlü redoks koşulları sonucunda gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Altın (2018) naftalen için % 38,8 – 58,5 aralığında giderim verimleri elde etmiş ve FTIR analizlerinde naftalen kaybının SDDN kaynaklı olduğu yönünde bulgular elde etmiştir. Bir başka çalışmada ise Oleszczuk ve Koltowski (2017), uzun süreli PAH kirliliğine maruz kalmış toprak numunelerinde SDDN'nin PAH bileşikleri üzerinde giderime neden olmadığını bildirmiştir. Geniş bir aralıkta 2,3,4,5 ve 6 halkalı PAH bileşiklerini izleyen araştırmacılar, bu durumun çalıştıkları toprağın nütrient ve organik madde yönünden zengin olmasının SDDN'nin reaktifliğini düşürmesinden kaynaklanmış olabileceğini bildirmişlerdir. Bu doğrultuda, toprak içeriği ve yapısının süreç üzerinde etkili olduğu kabul edilmekle beraber, n-alkan içeriğindeki azalmanın SDDN'nin etkisiyle gerçekleşen kimyasal parçalanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

6.3.3 Biyolojik Arıtım Safhası: Doğal Azalma ile Arıtım Süreci

SDDN uygulaması yapıldıktan sonra Pb ve n-alkan analizleri yapılan numuneler biyolojik arıtım safhası için hazırlanmıştır. Biyolojik arıtım deney setlerinin ilki olan doğal azalma ile arıtım setinde, numunelere biyolojik faaliyeti hızlandıracak herhangi bir müdahalede bulunulmamıştır. Sadece numunelerin nem içeriklerinin toprağın su tutma kapasitesinin % 50'sine eşit olması sağlanmıştır. Nem içeriği tüm deney setlerinde bütün numuneler için eşit seviyede tutulmuştur. Bunun sebebi nem içeriğinin toprak boşluklarındaki hava oranı, hidrokarbonların biyoelverişliliği ve mikrobiyal metabolizma üzerinde etkili bir faktör olmasıdır (Silva-Castro vd. 2015). Beklemeye bırakılan numunelerin 90 günlük deney süresi

boyunca toplam n-alkan derişimleri ölçölmüştür. Şekil 6.34’de deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında gerçekleşen değışimler verilmiştir.



Şekil 6.34 Doğal azalma ile arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değışimler.

Giderim verimleri hesaplanırken SDDN uygulanmayan numuneler için kirlendirme işleminden sonra ölçölen toplam n-alkan derişimi ($2511,4 \pm 70,2 \text{ mg kg}^{-1}$) başlangıç değeri olarak alınmıştır. SDDN uygulanan numunelerde ise her numune için SDDN uygulamasından sonra ölçölen toplam n-alkan değeri başlangıç değeri olarak hesaplamalarda kullanılmıştır. Başka bir deyişle, biyolojik giderim sürecinin daha net izlenebilmesi için, verilere başlangıçta SDDN etkisiyle meydana gelen giderim oranları eklenmemiştir. Bu çalışmada biyolojik olmayan etkilerin izlenmesi amacıyla her numune için, ilgili numune ile aynı özellikleri taşıyan steril kontrol numuneler kullanılmıştır. Şekil 6.34’e bakıldığında, steril numunelerden SDDN uygulanan ve uygulanmayanların farklı sonuçlar verdiği görölmektedir. SDDN uygulanmayan numunelerden d_steril ve Pb_d_steril için deney süresi bitiminde sırasıyla % 32,9 ve % 27,6 oranları elde edilmiştir. SDDN uygulanan d_sd_steril ve Pb_d_sd_steril için ise sırasıyla %

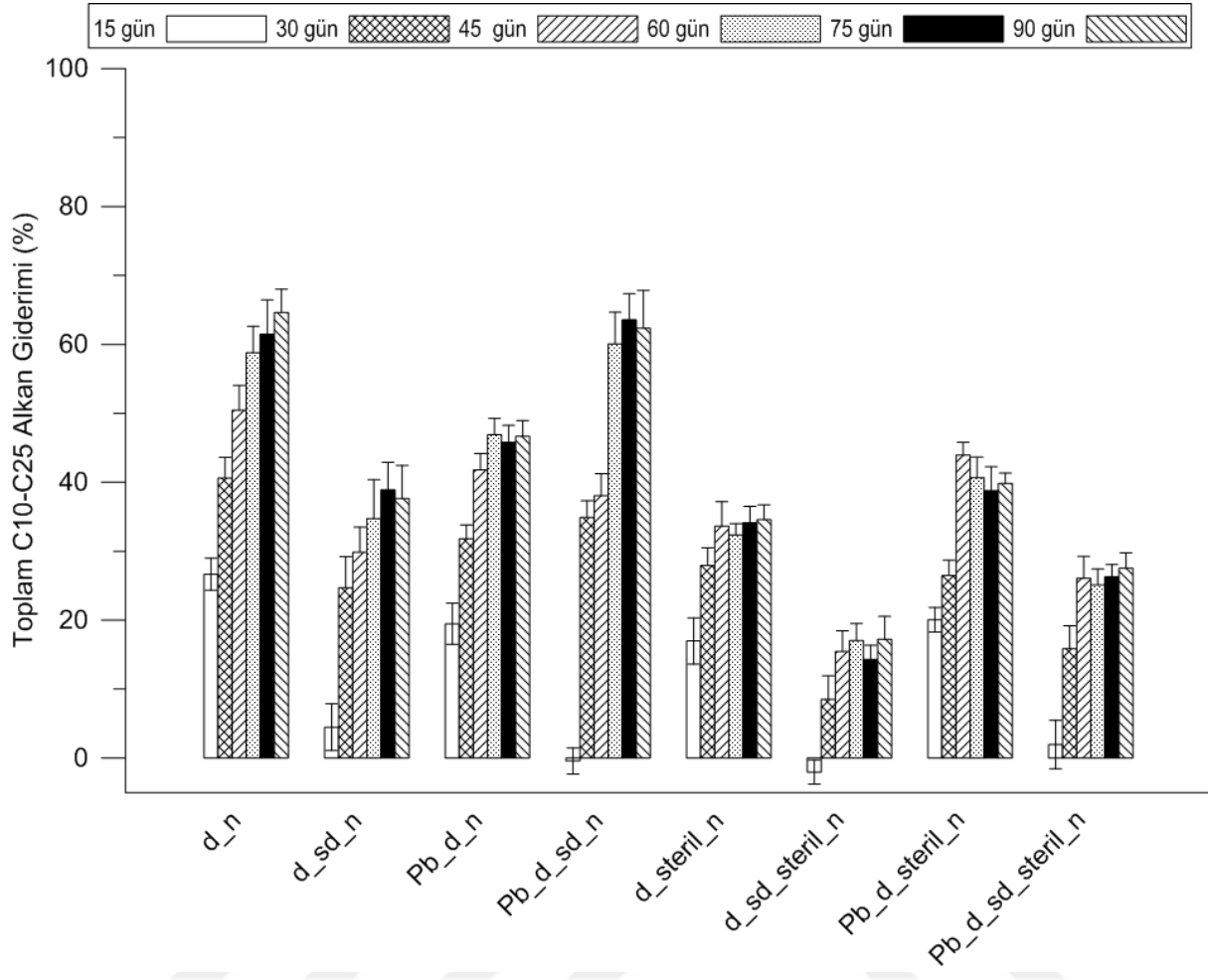
14,8 ve % 14,4 oranları hesaplanmıştır. Kayıplar ağırlıklı olarak buharlaşma kaynaklı azalmalardır (Fotooksidasyon etkisi ihmal edilmektedir). Bütün deney setlerindeki steril numuneler için benzer durum geçerlidir. Bütün deneyler değerlendirildiğinde, SDDN uygulanmayan steril numunelerde ortalama % $32,6 \pm 3,8$ kayıp olurken, SDDN uygulanan numunelerde ortalama % $18,4 \pm 4,2$ kayıp belirlenmiştir. Grafikler incelendiğinde kayıpların ağırlıklı olarak ilk 45 günde gerçekleştiği ve sonrasında uçuculuğu yüksek bileşiklerin azalmasıyla beraber yavaşladığı görülmektedir. Yaklaşık % 30'a varan kayıplar hidrokarbon kirliliğine yeni maruz kalmış numuneler için daha önce yapılan çalışmalarda bildirilmiştir (Margesin ve Schinner 1997; Mohanty ve Mukherji 2008; Chaillan vd. 2006). Bu sonuçlar SDDN'nin düşük molekül ağırlıklı ve daha kolay buharlaşabilen n-alkan bileşikleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Önceki bölümde gösterildiği üzere, SDDN uygulanan bütün numunelerde nanopartikül etkisiyle ortalama % $16,9 \pm 2,1$ oranında azalma tespit edilmesi de bu bulguları desteklemektedir.

Steril olmayan numunelerde deney süresi sonunda elde edilen giderim oranları d, d_sd, Pb_d ve Pb_d_sd için sırasıyla % $41,0 \pm 2,3$, $32,8 \pm 2,3$, $35,1 \pm 2,4$ ve $23,5 \pm 2,7$ olarak belirlenmiştir. Şekil 6.34 incelendiğinde, d ve d_sd numuneleri giderim oranlarının 75. güne kadar steril kontrollerin oranlarıyla aynı seviyelerde seyrettiği görülmektedir. Bu nedenle biyolojik n-alkan gideriminin ancak 60. günden sonra başladığı anlaşılmaktadır. Deneylerde kullanılan toprak, hidrokarbon parçalayabilen bir mikrobiyal popülasyon ihtiva etmektedir ve daha önce yapılan çalışmalarda kullanılmıştır (Kahraman vd. 2017). Biyolojik faaliyetin 60. güne kadar gözlenmemesi, kullanılan dizel derişiminin ($20.000 \text{ mg kg}^{-1}$) yerel mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yaptığını göstermektedir. Toprakta dizelin biyolojik artımıyla ilgili daha önce yapılan çalışmalarda $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ kirlletici derişimi kullanılmıştır (Silva-Castro vd. 2013). Ancak bu çalışmada kullanılan toprağın yerel mikroorganizma popülasyonu ve özellikleri farklı olduğu için farklı sonuçlar elde edilebilir. Her iki numune karşılaştırıldığında (d ve d_sd), özellikle ilk 60 günde dizelin yanı sıra SDDN'nin de biyolojik faaliyeti yavaşlatıcı bir etki yaptığı görülmektedir. Lacalle vd. (2018) bu çalışmada kullanılan SDDN ürününün aynıysa yaptığı çalışmada SDDN'nin; topraktaki mikrobiyal faaliyet, biyokütle ve mikrobiyal fonksiyonel çeşitlilik parametrelerini etkilemediğini bildirmiştir. Söz konusu çalışmada kullanılan SDDN derişiminin $0,001 \text{ g g}^{-1}$ kuru toprak değeriyle, bu çalışmada kullanılan derişimden dokuz kat düşük olması, bu durumun temel sebebi olarak görülmektedir. Buna rağmen 60. günden sonra giderim veriminin artması SDDN'nin başlangıçta görülen yavaşlatıcı etkisinin geçici olduğunu göstermektedir.

Dizel ve kurşun içeren numunelere bakıldığında (Pb_d ve Pb_d_sd), sadece dizel içeren numunelerle benzer sonuçların olduğu görülmektedir. Genel anlamda her iki numunede de biyolojik faaliyetin büyük ölçüde durduğu, ancak 75 ve 90. günlerde sınırlı farklılaşmaların ortaya çıkmaya başladığı söylenebilir. Biyolojik faaliyetin dizel ve SDDN nedeniyle baskılanması sonuçlarda tespit edilmiştir ancak bu durum aynı zamanda kurşunun muhtemel toksik etkisi hakkında bir yargıya varılmasını zorlaştırmaktadır. Doğal azalma ile arıtımın (bioattenuation) bazı durumlarda dışarıdan müdahale yapılan arıtım yaklaşımlarından daha başarılı olduğu örnekler bulunmakla beraber (Abed vd. 2015), bu çalışmada en düşük verimler doğal azalma ile arıtmada elde edilmiştir. Hidrokarbon gideren mikroorganizmaların faaliyetleri; birbirleriyle ilişkili olan kirleticinin biyoelverişliliği, derişimi, toksisitesi, hareketliliği, nütrientlere erişim, aktif olan enzimler gibi faktörlere bağlıdır (Silva-Castro vd. 2015). Genel olarak sonuçlar mikrobiyal faaliyeti baskılayan çok fazla etken olması nedeniyle, biyolojik giderimin durduğunu veya yeterli seviyeye ulaşamadığını göstermektedir. Bu nedenle dışarıdan müdahalelerle farklı biyolojik arıtım yaklaşımlarının sürece dahil edilmesi gerekmektedir.

6.3.4 Biyolojik Arıtım Safhası: İyileştirici Müdahalelerle Arıtım Süreci

SDDN uygulaması yapıldıktan sonra Pb ve n-alkan analizleri yapılan numunelerden iyileştirici müdahalelerle arıtım deneylerinde kullanılacak olanlara C:N:P oranları 100:10:1 olacak şekilde N ve P ilavesi yapılmıştır. Bu işlemin ardından 90 günlük deney süresi boyunca numunelerin toplam n-alkan (C10-C25) derişimleri takip edilmiştir. Şekil 6.35’de deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında gerçekleşen derişimler verilmiştir.



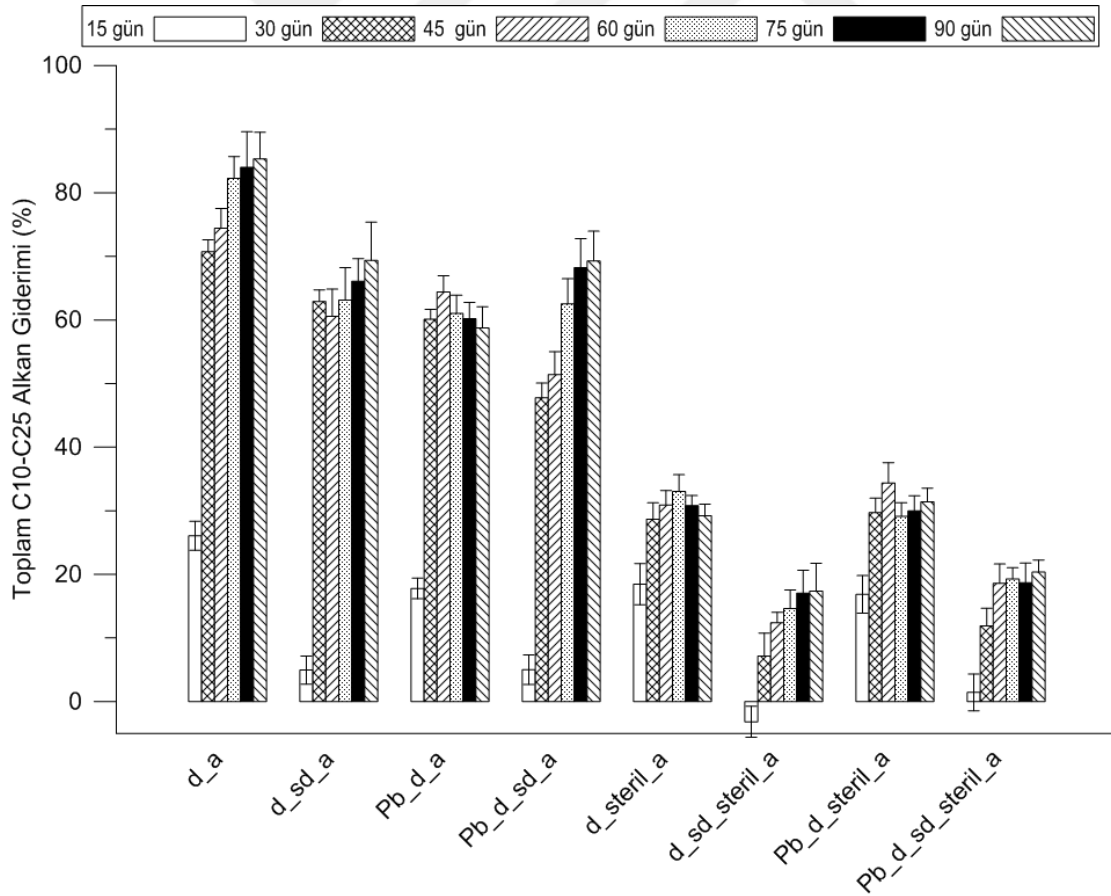
Şekil 6.35 İyileştirici müdahalelerle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.

Steril olmayan d_n, d_sd_n, Pb_d_n ve Pb_d_sd_n numunelerinin deney süresi sonundaki giderim verimleri sırasıyla % 64,6±3,6, 37,7±4,8, 46,7±2,7 ve 62,3±5,5 olarak hesaplanmıştır. Şekil 6.35’de görüldüğü gibi, d_n ve d_sd_n numuneleri steril numunelerle karşılaştırıldığında biyolojik faaliyete dayanan kirletici giderimi gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Burada nütrient ilavesi sayesinde mikroorganizma popülasyonunun yüksek kirletici derişimi içeren ortam koşullarına uyum sağlayabildiği anlaşılmaktadır. Bu durum d_n numunesinde deney başlangıcından sonuna kadar devam etmiştir. Ancak d_sd_n numunesinde daha gecikmeli bir şekilde 30. günden itibaren biyolojik faaliyet artmıştır ve bu artış sınırlı olmuştur. Bu durumun sebebinin SDDN'nin yerel mikroorganizmalar üzerindeki akut toksik etkisi olması kuvvetle muhtemeldir. Doğal azalma ile arıtım deneylerinde elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında, nütrient ilavesinin sonuçları önemli ölçüde iyileştirdiği görülmektedir. Pb_d_n numunesi sonuçları, d_n ve Pb_d_steril_n ile karşılaştırıldığında, biyolojik faaliyetin büyük ölçüde yavaşladığı ve kurşun kaynaklı toksik etkilerin ortaya çıktığı görülmektedir.

Pb_d_n ve Pb_d_sd_n sonuçları karşılaştırıldığında, 60. günden itibaren Pb_d_sd_n verimlerinin Pb_d_n'den ayrıldığı görülmektedir. Deney sonunda Pb_d_sd_n ve Pb_d_sd_steril_n numunelerinin giderim verimleri sırasıyla % 62,3±5,5 ve % 27,5±2,2 olarak ölçülmüştür ve bu sonuç yüksek oranda biyolojik parçalanma gerçekleştiğine işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar SDDN uygulaması ve nütrient ilavesinin biyolojik faaliyette oluşan kurşun kaynaklı yavaşlamayı engellediği yönünde bulgular olarak değerlendirilebilir.

6.3.5 Biyolojik Arıtım Safhası: Özel Mikroorganizma Türleriyle Arıtım Süreci

Özel mikroorganizma türleriyle arıtım süreci kapsamında, hazırlanan numunelere % 10 (kuru ağırlık) oranında aktif çamur ilave edilmek suretiyle ortama dışarıdan mikroorganizma transferi yapılmıştır. Bu işlemin ardından 90 günlük deney süresi boyunca numunelerin toplam n-alkan (C10-C25) derişimleri takip edilmiştir. Şekil 6.36'da deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında gerçekleşen değişimler verilmiştir.



Şekil 6.36 Özel mikroorganizma türleriyle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.

Şekil 6.36'da gösterilen verilere göre d_a, d_sd_a, Pb_d_a ve Pb_d_sd_a numunelerinin deney süresi sonundaki toplam n-alkan giderim oranları sırasıyla % 85,3±4,2, 69,4±6,0, 58,7±3,3 ve 69,3±4,7 olarak belirlenmiştir. Bütün numunelerde 30 – 60 gün aralığında giderim verimlerinin sıçrama yaptığı görülmektedir. Ayrıca bütün numunelerin giderim verimleri deney süresinin ilk 15 gününden sonra steril numune sonuçlarından anlamlı farklarla ayrılmıştır. Bu sonuçlar aktif çamur mikroorganizma popülasyonunun yüksek derişimde hidrokarbon kirliliğine sahip toprak şartlarına kısa sürede uyum sağladığını ve kirlletici giderimini hızlandırdığını göstermektedir.

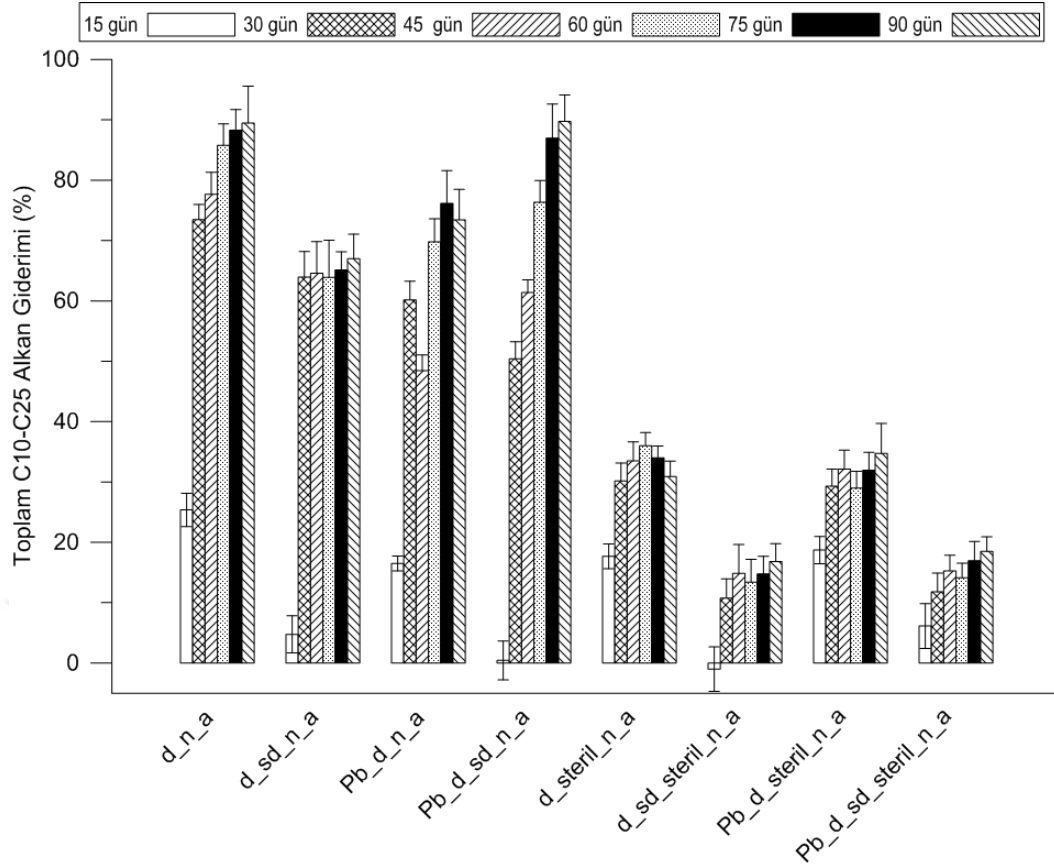
n-Alkanları karbon ve enerji kaynağı olarak kullanan ve dolayısıyla n-alkan giderimi yapan bilinen çok sayıda mikroorganizma türü (bakteri, mantar, alg gibi) bulunmaktadır (Binazadeh vd. 2009). Bu mikroorganizmaların çoğu geniş karbon atomu aralıklarında, oda sıcaklığında katı fazda olanlar dahil (>C18), çok sayıda bileşiğı substrat olarak kullanabilmektedir. Bakteriler arasında Acinetobacter, Alcaligenes, Alcanivorax, Bacillus, Mycobacterium, Pseudomonas, Rhodococcus gibi cinslerden çok sayıda türün uzun zincirli n-alkanları kullanabildiğı bilinmektedir (Wentzel vd. 2007). Bakteriler tarafından n-alkanların aerobik parçalanma yolu, bir terminal metil grubunun oksidasyonu sonucu bir primer alkol oluşumuyla başlar. Ardından alkol oksidasyonla aldehite ve sonunda yağ asidine dönüşür. Bu karboksilik asit, asil-CoA oluşumu üzerinden β-oksidasyon çevrimine katılır ve asetat ve propiyonata oksitlenir. (Lee vd. 2012; Rosenberg vd. 1996).

Özel mikroorganizma türleriyle artımda yabancı saf kültürler yerine, kirlilik içeren araziden izole edilen kültürler veya birden fazla türden oluşan konsorsiyumlar kullanılması başarı şansını artırmaktadır. Mikrobiyal konsorsiyumlar enzim çeşitliliğinin fazla olması ve kometabolizma yoluyla giderim avantajları olması nedeniyle önemlidir (Cerqueira vd. 2014). Dolayısıyla aktif çamurun sahip olduğı mikrobiyal çeşitlilik nedeniyle adaptasyonunun kısa sürede gerçekleştiğı söylenebilir. Ayrıca aktif çamur karbon ve azot kaynağı olması yönüyle de organik kirleticilerin parçalanması sürecini iyileştirebilir (Namkoong vd. 2002). Sadece dizel içeren d_a ve d_sd_a numunelerine bakıldığında, d_a giderim verimlerinin 30. günden sonra da istikrarlı bir şekilde artmaya devam ettiğı ancak d_sd_a numunesinde daha düşük bir hızda arttığı görülmektedir. Bu durumun sebebi SDDN uygulamasıyla zarar gören yerel türlerin giderim sürecine katılamaması olabilir. Öte yandan Pb_d_a numunesinde ise kurşunun toksik etkisiyle 30. günden sonra giderimin durduğı ve yaklaşık % 60 oranında kaldığı görülmektedir. Pb_d_sd_a numunesinde ise giderim verimi 30. günden sonra da

istikrarlı bir şekilde artmaya devam ederek deney süresi sonunda % 69'a ulaşmıştır. Söz konusu numunelerin steril karşılıkları Pb_d_steril_a ve Pb_d_sd_steril_a'nın giderim oranları sırasıyla $31,4 \pm 2,1$ ve $20,4 \pm 1,9$ olarak hesaplanmıştır. Bu oranların tamamen abiyotik faktörlerden kaynaklanan azalmaları temsil ettiği varsayıldığında, SDDN uygulaması yapılan numunedeki biyolojik aktivitenin diğer numuneden daha baskın olduğu sonucuna varılabilir. Elde edilen bulgular, SDDN uygulamasının Pb ve dizel içeren toprak ortamını aktif çamur mikroorganizma popülasyonu için daha elverişli duruma getirdiğine ve n-alkanların biyolojik parçalanma verimini artırdığına işaret etmektedir.

6.3.6 Biyolojik Arıtım Safhası: İyileştirici Müdahalelerle Arıtım + Özel Mikroorganizma Türleriyle Arıtım Süreci

Nütrient ilavesi ve aktif çamurun süreç üzerindeki ortak etkilerinin belirlenmesi amacıyla bu bölümde iyileştirici müdahalelerle arıtım ve özel mikroorganizma türleriyle arıtım süreçleri beraber uygulanmıştır. SDDN uygulaması yapıldıktan sonra Pb ve n-alkan analizleri yapılan numunelere C:N:P oranları 100:10:1 olacak şekilde N ve P ilavesi ve ardından % 10 (kuru ağırlık) oranında aktif çamur ilavesi yapılmıştır. Bu işlemin ardından 90 günlük deney süresi boyunca numunelerin toplam n-alkan (C10-C25) derişimleri takip edilmiştir. Şekil 6.37'de deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında gerçekleşen değişimler verilmiştir.



Şekil 6.37 İyileştirici müdahalelerle arıtım + özel mikroorganizma türleriyle arıtım deney setinde deney süresi boyunca toplam n-alkan (C10-C25) giderim oranlarında (kümülatif) gerçekleşen değişimler.

Şekil 6.37’de gösterilen verilere göre d_n_a, d_sd_n_a, Pb_d_n_a ve Pb_d_sd_n_a numunelerinin deney süresi sonundaki toplam n-alkan giderim oranları sırasıyla % 89,5±6,1, 67,0±4,1, 73,4±5,0 ve 89,7±4,4 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar steril numunelerden elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında biyolojik giderimin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Genel anlamda giderim verimlerinin deney süresi boyunca değişimleri, önceki bölümde verilen özel mikroorganizma türleriyle arıtım deney sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. Örneğin bütün numunelerde 30 – 60 gün aralığında giderim verimleri yüksek oranlarda artmıştır. Özellikle d_n_a ve d_sd_n_a numunelerinin sonuçları, sadece aktif çamur eklenen d_a ve d_sd_a numunelerinin sonuçlarıyla benzer çıkmıştır. Bu durum sadece dizel içeren toprakta nütrient ilavesinin aktif çamurun sağladığı verimi artırmadığını göstermektedir. Pb_d_n_a ve Pb_d_sd_n_a numunelerinde ise, sadece aktif çamur kullanılan deney setiyle benzer eğilimler olsa da, nihai giderim verimlerinin (% 73,4 ve 89,7) anlamlı düzeyde daha yüksek olduğu görülmektedir (Pb_d_a ve Pb_d_sd_a için giderim verimleri % 58,7±3,3 ve 69,3±4,7). Dolayısıyla nütrient ilavesi, dizel ile beraber Pb içeren numunelerde giderimi artırmıştır.

Pb_d_sd_n_a veriminin Pb_d_n_a'dan daha yüksek olması SDDN uygulamasının süreç üzerindeki olumlu etkisini göstermektedir. Özellikle steril numune sonuçlarının (Pb_d_steril_n_a ve Pb_d_sd_steril_n_a için % $34,7 \pm 4,9$ ve $18,5 \pm 2,4$), biyolojik olmayan faktörlerin neden olduğu azalmalar olduğu varsayıldığında, numuneler arasındaki biyolojik giderim farkının anlamlı düzeyde yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Burada elde edilen bulguları destekleyen bir çalışmada Galdames vd. (2017), SDDN ve kompost (evsel atıktan elde edilmiş) ilavesiyle biyolojik arıtımın, özellikle uzun zincirli alifatik hidrokarbonların gideriminde etkili bir yöntem olabileceğini bildirmiştir. Araştırmacılar söz konusu çalışmada, C10-C40 aralığındaki alifatiklerde % 60'a varan giderim verimleri elde etmişlerdir. Ancak PAH bileşiklerinin arıtımında yöntem etkisiz kalmıştır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, nütrient desteğiyle beraber yapılan aktif çamur ilavesinin, n-alkan bileşiklerinin etkili bir şekilde giderimini sağladığını ve kurşunun süreç üzerindeki toksik etkilerinin SDDN uygulamasıyla hafıflediğini göstermektedir.

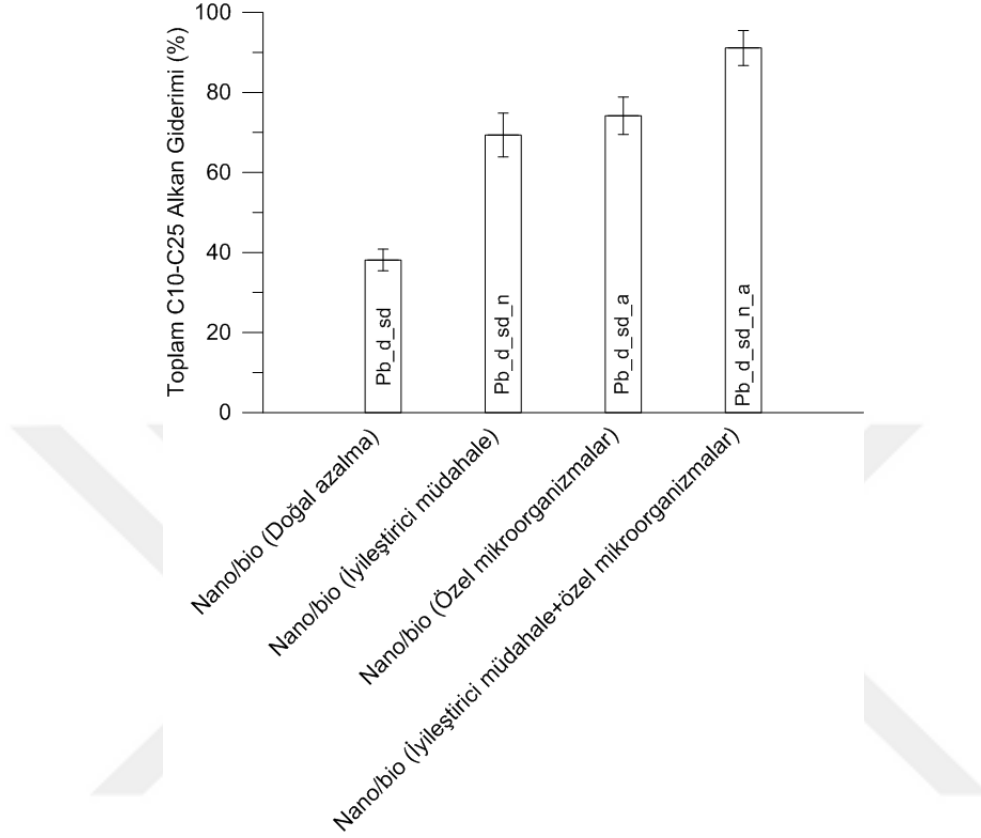
Özellikle d_n_a ve Pb_d_sd_a numunelerinde deney süresi sonuna yaklaştıkça ve giderim verimleri arttıkça giderimin yavaşladığı görülmektedir. Giderim süresi ilerledikçe daha dirençli ve biyoelverişliliği daha düşük kirletici fraksiyonları kaldığı için, kirletici derişimi düştükçe giderim hızının da düşmesi beklenen bir durumdur. Bu tür durumlarda daha uzun arıtım süreleri gerekmektedir (Baldan vd. 2015). Bir diğer unsur ise hidrofobik özellik gösteren hidrokarbonların adsorpsiyon yoluyla toprak taneciklerine güçlü bir şekilde bağlanarak mikroorganizmalar için erişilemez duruma gelmesidir (Rahman vd. 2003).

Aktif çamur ilavesinde çamur içerisindeki karbon kaynaklarının hedef kirletici yerine tercih edilerek kirletici gideriminin yavaşlaması durumu olabilir (Namkoong vd. 2002). Veriler bu çalışmada böyle bir durumun sonuçları etkileyecek ölçüde yaşanmadığını göstermektedir. Ancak bu noktada toprak/aktif çamur oranının bu durumu etkileyen kritik bir parametre olabileceği ve kirletici giderimini en verimli düzeyde tutacak oranın belirlenmesinin önemli olduğu düşünülmektedir.

6.3.7 Nano/bio Yönteminin Genel Arıtım Performansının Değerlendirilmesi

Bu bölümde nano/bio yöntemi bir bütün olarak ele alınarak, yöntemin deneylerde uygulanan dört farklı versiyonunun toplam n-alkan giderim verimleri karşılaştırılmıştır (Şekil 6.38). Giderim verimleri; SDDN etkisi, biyolojik giderim ve diğer kayıpların tamamı hesaplamalara

dahil edilerek belirlenmiştir. Burada yöntemin arıtım performansının genel anlamda ölçülmesi ve değerlendirilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6.38 Nano/bio yöntemiyle deney süresi sonunda elde edilen toplam n-alkan (C10-C25) giderim verimleri

Bu çalışmada nano/bio yöntemi Pb ve dizelin birarada bulunduğu toprak ortamında, Pb'nin hareketsizleştirilerek toksik etkilerinin azaltılması ve n-alkanların etkili bir şekilde giderilmesi amacıyla uygulanmıştır. Bu bağlamda nano/bio yönteminin doğal azalma ile arıtım yaklaşımıyla uygulanması ancak % 38,1 oranında giderimle sonuçlanmıştır. Elde edilen bu oran biyolojik faaliyetin büyük ölçüde yavaşlaması nedeniyle ağırlıklı olarak abiyotik kayıplar ve SDDN etkisiyle gerçekleşen azalmadan kaynaklanmıştır. Nano/bio yönteminin iyileştirici müdahaleler ve özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımlarıyla uygulanması sonucu sırasıyla % 69,3 ve % 74,2 oranları elde edilmiştir. Giderim verimlerindeki artışın temel nedeni mikroorganizma faaliyetinin artması ve biyolojik giderimin ağırlığını artırmasıdır. En yüksek giderim verimi ise iyileştirici müdahaleler ve özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımlarının beraber uygulandığı nano/bio uygulamasında % 91,1 ile elde edilmiştir.



BÖLÜM 7

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada ağır metal ve petrol hidrokarbonlarının birarada bulunduğu toprakların nano/bio yöntemiyle arıtılabilirliği incelenmiştir. Nano/bio yöntemi, SDDN ve biyolojik arıtım yaklaşımlarının beraber uygulandığı bir toprak ve yeraltısuyu arıtım yöntemidir. Yöntem dahilinde uygulanan SDDN ile ağır metalin hareketsizleştirilmesi ve biyoelverişliliğinin düşürülmesi sağlanmaktadır. Bu sayede biyolojik faaliyet için elverişli duruma gelen ortamda biyolojik arıtım yaklaşımlarıyla hidrokarbon giderimi gerçekleşmektedir.

Çalışma kapsamında yapılan deneysel çalışmalar iki ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde Pb, Ni, Cr ve Cd metallerinin SDDN uygulamasıyla hareketsizleştirme süreçleri incelenmiştir. SDDN derişimi, sıcaklık, süspansiyon pH değeri ve kirletici derişimi parametrelerinin süreç üzerindeki etkileri ve hareketsizleşme verimleri her metal için faktöriyel tasarım çerçevesinde yapılan deneyler ve regresyon analizleriyle araştırılmıştır. SDDN ile hareketsizleştirme uygulamaları sonucunda en olumlu sonuçları veren Pb, deneysel çalışmaların ikinci ana bölümü olan nano/bio yöntemi ile arıtım deneyleri için seçilmiştir. Deneysel çalışmaların ikinci bölümünde Pb ve dizel ile kirletme işlemi uygulanan toprak numunelerine farklı biyolojik arıtım yaklaşımlarının denendiği nano/bio yöntemleri uygulanmıştır. Bu kapsamda SDDN uygulamasından sonra doğal azalma ile arıtım, iyileştirici müdahalelerle arıtım ve/veya özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımları uygulanmıştır. İyileştirici müdahalelerle arıtımda toprağa N ve P ilavesi, özel mikroorganizmalarla arıtımda ise aktif çamur ilavesi yapılarak biyolojik faaliyetin iyileştirilmesi sağlanmıştır. Bu işlemlerin ardından 90 günlük bekleme süresi boyunca toplam n-alkan giderim verimleri takip edilerek uygulanan yöntemlerin arıtım performansları belirlenmiştir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir:

- SDDN uygulamasının toprak içerisindeki kurşunu etkili bir şekilde hareketsizleştirdiği ve biyoelverişliliğini düşürdüğü tespit edilmiştir. SDDN'nin değişebilir fraksiyondaki kurşunu tamamen, karbonatlara bağlı fraksiyonu ise yüksek oranlarda Fe-Mn oksitlere bağlı ve kalıntı fraksiyonlarına aktardığı belirlenmiştir. Değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki kurşun maksimum % 52,4 oranında azaltılmıştır. Faktöriyel tasarım ve regresyon analizi sonucunda süreç üzerinde etkili olan faktörler SDDN derişimi, süspansiyon pH değeri, SDDN derişimi – pH ve pH – Pb derişimi ikili etkileşimleri olarak hesaplanmıştır. Elde edilen model % 95 güven aralığında anlamlıdır ve düzeltilmiş R^2 değeri 0,82 olarak hesaplanmıştır. Yüksek SDDN derişimi ve alkali süspansiyon pH değerinde F1+F2 oranındaki azalma önemli ölçüde artmaktadır. SDDN derişiminin etkisinin süspansiyon pH değerine; süspansiyon pH etkisinin ise Pb derişimine bağlı olduğu görülmektedir.
- SDDN uygulamasıyla kalıntı fraksiyonu, değişebilir fraksiyon ve daha düşük oranlarda karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki nikelin, ağırlıklı olarak Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona ve düşük oranlarda organik maddeye bağlı fraksiyona geçtiği belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki nikel maksimum % 43,8 oranında azalmıştır. Faktöriyel tasarım ve regresyon analizi sonucunda modele dahil edilen faktörler SDDN derişimi, sıcaklık ve Ni derişimi süreç üzerinde anlamlı etkiye sahiptir. Elde edilen model % 95 güven aralığında anlamlıdır ve düzeltilmiş R^2 değeri 0,85 olarak hesaplanmıştır. Yüksek SDDN derişimi, yüksek sıcaklık ve yüksek Ni derişiminde F1+F2 oranındaki azalma anlamlı derecede yükselmektedir.
- SDDN uygulaması sonucunda kromun değişebilir fraksiyon oranının düştüğü ve Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyonda artış olduğu tespit edilmiştir. Ancak Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona göre daha hareketli ve kararsız özellik gösteren karbonatlara bağlı fraksiyonun oranlarındaki yükselme, kromun hareketsizleşme derecesini sınırlandırmaktadır. Analiz sonuçlarına göre değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki krom maksimum % 43,4 oranında azalmıştır. Faktöriyel tasarım ve regresyon analizi sonucunda süreç üzerinde etkili olan faktörler SDDN derişimi, sıcaklık ve Cr derişimi olarak belirlenmiştir. % 95 güven aralığında anlamlı bir

model elde edilmiştir ve düzeltilmiş R^2 değeri 0,51 olarak hesaplanmıştır. Yüksek SDDN derişimi, yüksek sıcaklık ve düşük Cr derişimi koşulları F1+F2 oranındaki azalma verimi için en iyi sonuçları vermektedir.

- SDDN uygulaması, gerçekleştirilen deneylerde kadmiyumun hareketsizleştirilmesinde etkili olmamıştır. SDDN uygulamasıyla birlikte değişebilir fraksiyondaki kadmiyumun düşük oranlarda Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyona geçtiği belirlenmiştir. Fe-Mn oksitlere bağlı fraksiyon oranlarındaki artışın diğer kaynakları ise deney koşullarına bağlı olarak karbonatlara bağlı fraksiyon ve kalıntı fraksiyondur. Sonuç olarak F3 fraksiyonundaki sınırlı artış ve F1-F2 fraksiyonlarındaki kararsız değişimler bu çalışmada uygulanan deneysel koşullar altında kadmiyumun hareketsizleştirilmesi noktasında yetersiz kalmıştır. Analiz sonuçlarına göre değişebilir ve karbonatlara bağlı fraksiyonlardaki kadmiyum maksimum % 28,1 oranında azalmıştır. Elde edilen verilerle kadmiyumun SDDN ile hareketsizleştirilmesi sürecini yeterince isabetli açıklayabilecek bir model oluşturulamamıştır.
- SDDN uygulamasıyla Pb, Ni, Cr ve Cd metallerinin hareketsizleştirilmesi ile ilgili yapılan deneyler sonucunda en yüksek verimin elde edildiği Pb, nano/bio yöntemi deneylerinde kullanılmak üzere seçilmiştir.
- SDDN uygulanan bütün numuneler için toplam n-alkanlarda ortalama % $16,9 \pm 2,1$ oranında azalma olduğu tespit edilmiştir. SDDN uygulamasından sonra gerçekleşen bu azalmanın SDDN'nin etkisiyle gerçekleşen kimyasal parçalanmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. SDDN uygulanan ve uygulanmayan steril numune sonuçları SDDN'nin düşük molekül ağırlıklı ve daha kolay buharlaşabilen n-alkan bileşikleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir.
- Nano/bio yönteminin doğal azalma ile arıtım yaklaşımıyla uygulanması ancak % 38,1 toplam n-alkan giderimi sağlamıştır. Nano/bio yönteminin iyileştirici müdahaleler ve özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımlarıyla uygulanması sonucu sırasıyla % 69,3 ve % 74,2 oranları elde edilmiştir. İyileştirici müdahaleler

ve özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımlarının beraber uygulandığı nano/bio uygulamasında ise % 91,1 ile en yüksek toplam n-alkan giderimine ulaşılmıştır.

- En düşük n-alkan giderim verimleri doğal azalma ile arıtımda elde edilmiştir. Sonuçlar mikrobiyal faaliyeti baskılayan çok fazla etken olması nedeniyle biyolojik giderimin durduğunu veya yeterli seviyeye ulaşamadığını göstermektedir. Bu nedenle dışarıdan müdahalelerle farklı biyolojik arıtım yaklaşımlarının sürece dahil edilmesi gerektiği görülmüştür.
- İyileştirici müdahalelerle arıtım kapsamında nütrient ilavesi sayesinde mikroorganizma popülasyonunun yüksek kirletici derişimi içeren ortam koşullarına uyum sağlayabildiği belirlenmiştir. Doğal azalma ile arıtım deneylerinde elde edilen sonuçlar gözönüne alındığında, nütrient ilavesinin sonuçları önemli ölçüde iyileştirdiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar SDDN uygulaması ve nütrient ilavesinin biyolojik faaliyette oluşan kurşun kaynaklı yavaşlamanın etkisini hafiflettiği yönündedir.
- Özel mikroorganizmalarla arıtım yaklaşımında aktif çamur mikroorganizma popülasyonunun yüksek derişimde hidrokarbon kirliliğine sahip toprak şartlarına kısa sürede uyum sağladığı ve kirletici giderimini hızlandırdığı görülmüştür. Elde edilen bulgular SDDN uygulamasının, Pb ve dizel içeren toprak ortamını aktif çamur mikroorganizma popülasyonu için daha elverişli duruma getirdiği ve n-alkanların biyolojik parçalanma verimini artırdığına işaret etmektedir.
- Nütrient desteğiyle beraber yapılan aktif çamur ilavesi toplam n-alkanların etkili bir şekilde giderimini sağlamıştır ve kurşunun süreç üzerindeki toksik etkilerinin SDDN uygulamasıyla hafiflediği belirlenmiştir.

Bu çalışmada, uygulanan deneysel koşullar altında, Pb ve dizel ile kirletilmiş topraklarda nano/bio yöntemiyle ağır metalin hareketsizleştirilebileceği ve n-alkan bileşiklerinin biyolojik yollarla gideriminin gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir. Bu noktadan hareketle bundan sonra yapılacak çalışmalarda ağır metal derişimi, petrol hidrokarbonları derişimi, SDDN özellikleri ve uygulama dozu, kullanılacak biyolojik arıtım yaklaşımının seçimi ve uygulama koşulları

gibi değişkenlerin nano/bio yönteminin verimi üzerindeki etkilerinin tespit edilmesi önem kazanmaktadır. Laboratuvar koşullarının hiçbir zaman arazi koşullarını tam anlamıyla temsil edemeyeceği gözönüne alındığında, yöntemi etkileyen faktörlerin detaylı bir şekilde incelenmesinin ardından, pilot ve arazi ölçekli çalışmalara geçilebilecektir. Organik ve inorganik kirleticilerin birarada bulunduğu sahalarda n-alkanlardan çok daha dirençli kirleticilerin bulunabildiği bilinmektedir. Bu açıdan bakıldığında nano/bio yönteminin PAH gibi daha dirençli ve toksik özelliği daha yüksek hidrokarbonlar başta olmak üzere farklı kirleticilerin arıtımında kullanılabilirliğinin araştırılması önem kazanmaktadır.





KAYNAKLAR

- Abed R M M, Al-Kharusi S and Al-Hinai M** (2015) Effect of biostimulation, temperature and salinity on respiration activities and bacterial community composition in an oil polluted desert soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 98: 43-52.
- Abena M T B, Li T T, Shah M N and Zhong W H** (2019) Biodegradation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in highly contaminated soils by natural attenuation and bioaugmentation. *Chemosphere*, 234: 864-874.
- Agnello A C, Bagard M, Van Hullebusch, E D, Esposito G and Huguenot D** (2016) Comparative bioremediation of heavy metals and petroleum hydrocarbons co-contaminated soil by natural attenuation, phytoremediation, bioaugmentation and bioaugmentation-assisted phytoremediation. *Science of the Total Environment*, 563: 693-703.
- Alidokht L, Khataee A R, Reyhanitabar A and Oustan S** (2011) Cr(VI) Immobilization Process in a Cr-Spiked Soil by Zerovalent Iron Nanoparticles: Optimization Using Response Surface Methodology. *Clean-Soil Air Water*, 39(7): 633-640.
- Al-Saleh E S and Obuekwe C** (2005) Inhibition of hydrocarbon bioremediation by lead in a crude oil-contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 56(1): 1-7.
- Altın A** (2019) Pb ve Naftalen Kaynaklı Toprak Kirliliği Arıtımında Sıfır Değerlikli Demir Nanotancikleri (SDDN) ve Yerel Mikroorganizmaların Kullanımı. TÜBİTAK 1002 Proje Sonuç Raporu, Zonguldak, 67 s.
- Ammami M T, Portet-Koltalo F, Benamar A, Duclairoir-Poc C, Wang H and Le Derf F** (2015) Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments. *Chemosphere*, 125: 1-8.
- Anderson M J ve Whitcomb P J** (2007) Design of Experiments Simplified, CRC Press Taylor and Francis Group, ABD.
- Arulmozhi U, Preethi G, Gurukarthikeyan S, Chandra H and Sridhar S** (2014) Evaluation and Optimization of Process Parameters towards Decolourization of Methyl Red by Oxidative Process. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(3): 197-202.
- Baldan E, Basaglia M, Fontana F, Shapleigh J P and Casella S** (2015) Development, assessment and evaluation of a biopile for hydrocarbons soil remediation. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 98: 66-72.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bhandari A, Surampalli R Y, Champagne P, Ong S K, Tyagi R D and Lo I M C** (Ed.) (2007) *Remediation Technologies for Soils and Groundwater*, 1st edition, ISBN: 0-7844-0894-7, ASCE, USA, 449 pp.
- Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P, Munier-Lamy C and Leyval C** (2008) Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability. *Environmental Pollution*, 156(3): 671-677.
- Binazadeh M, Karimi I A and Li Z** (2009) Fast biodegradation of long chain n-alkanes and crude oil at high concentrations with *Rhodococcus* sp Moj-3449. *Enzyme and Microbial Technology*, 45(3): 195-202.
- Bokare V, Murugesan K, Kim J H, Kim E J and Chang Y S** (2012) Integrated hybrid treatment for the remediation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Science of the Total Environment*, 435: 563-566.
- Bokare V, Murugesan K, Kim Y M, Jeon J R, Kim E J and Chang Y S** (2010) Degradation of triclosan by an integrated nano-bio redox process. *Bioresource Technology*, 101(16): 6354-6360.
- Bolan N, Kunhikrishnan A, Thangarajan R, Kumpiene J, Park J, Makino T, Kirkham M B and Scheckel K** (2014) Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials*, 266: 141-166.
- Bowen H J M** (1979) *Environmental Chemistry of the Elements*, 2nd edition, ISBN: 978-0121204501, Academic Press, USA, 348 pp.
- Cai C Y, Zhao M H, Yu Z, Rong H W and Zhang C S** (2019) Utilization of nanomaterials for in-situ remediation of heavy metal(loid) contaminated sediments: A review. *Science of the Total Environment*, 662: 205-217.
- Cang L, Fan G P, Zhou D M and Wang Q Y** (2013) Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control. *Chemosphere*, 90(8): 2326-2331.
- Cerqueira V S, Peralba M D R, Camargo F A O and Bento F M** (2014) Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 95: 338-345.
- Chaillan F, Chaîneau C H, Point V, Saliot A and Oudot J** (2006) Factors inhibiting bioremediation of soil contaminated with weathered oils and drill cuttings. *Environmental Pollution*, 144(1): 255-265.
- Chang M C and Kang H Y** (2009) Remediation of pyrene-contaminated soil by synthesized nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 44(6): 576-582.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chang M C, Shu H Y, Hsieh W P and Wang M C** (2005) Using nanoscale zero-valent iron for the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated soil. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(8): 1200-1207.
- Chekli L, Bayatsarmadi B, Sekine R, Sarkar B, Shen A M, Scheckel K G, Skinner W, Naidu R, Shon H K, Lombi E and Donner E** (2016) Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. *Analytica Chimica Acta*, 903: 13-35.
- Chen F, Tan M, Ma J, Li G and Qu J** (2016a) Restoration of manufactured gas plant site soil through combined ultrasound-assisted soil washing and bioaugmentation. *Chemosphere*, 146: 289-299.
- Chen F, Tan M, Ma J, Zhang S, Li G and Qu J** (2016b) Efficient remediation of PAH-metal co-contaminated soil using microbial-plant combination: A greenhouse study. *Journal of Hazardous Materials*, 302: 250-261.
- Chirakkara R A and Reddy K R** (2015) Biomass and chemical amendments for enhanced phytoremediation of mixed contaminated soils. *Ecological Engineering*, 85: 265-274.
- Christensen T H** (1984) Cadmium soil sorption at low concentrations I.Effect of time, cadmium load, pH, and calcium. *Water, Air and Soil Pollution*, 21(1-4): 105-114.
- Chrysochoou M, Johnston C P and Dahal G** (2012) A comparative evaluation of hexavalent chromium treatment in contaminated soil by calcium polysulfide and green-tea nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 201: 33-42.
- Clements L, Palaia T and Davis J** (2009) *Characterization of sites impacted by petroleum hydrocarbons*. ISBN: 978-1-921431-08-1, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 92 pp.
- CRC CARE** (2015) *A practitioner's guide for the analysis, management and remediation of LNAPL*. CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 85 pp.
- Davis G B, Merrick N and McLaughlan R** (2006) *Protocols and techniques for characterising sites with subsurface petroleum hydrocarbons – a review*. ISBN: 978-1-921431-01-2, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 65 pp.
- De A, De A K, Panda G S and Haldar S** (2016) Synthesis of iron-based nanoparticles and comparison of their catalytic activity for degradation of phenolic waste water in a smallscale batch reactor. *Desalination and Water Treatment*, 1-11.
- Demir L** (2004) İstatistiksel Deney Tasarımı Yöntemi ve Bir Tekstil İşletmesinde Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Di Palma L, Gueye M T and Petrucci E** (2015) Hexavalent chromium reduction in contaminated soil: A comparison between ferrous sulphate and nanoscale zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 281: 70-76.
- Dong Z Y, Huang W H, Xing D F and Zhang H F** (2013) Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation. *Journal of Hazardous Materials*, 260: 399-408.
- Dudka S and Chlopecka A** (1990) Effect Of Solid-Phase Speciation On Metal Mobility And Phytoavailability In Sludge-Amended Soil. *Water Air and Soil Pollution*, 51(1-2): 153-160.
- Erşan M ve Açikel Ü** (2014) R. delemarın asit fosfataz üretimi ve Zn(II) biyobirikiminin cevap yüzey yöntemi kullanarak optimize edilmesi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29(2): 321-329.
- Fajardo C, Costa G, Nande M, Martin C, Martin M and Sanchez-Fortun S** (2019) Heavy metals immobilization capability of two iron-based nanoparticles (nZVI and Fe₃O₄): Soil and freshwater bioassays to assess ecotoxicological impact. *Science of the Total Environment*, 656: 421-432.
- Fajardo C, Ortiz L T, Rodriguez-Membibre M L, Nande M, Lobo M C and Martin M** (2012) Assessing the impact of zero-valent iron (ZVI) nanotechnology on soil microbial structure and functionality: A molecular approach. *Chemosphere*, 86(8): 802-808.
- Falciglia P P, Catalfo A, Finocchiaro G, Vagliasindi F G A, Romano S and De Guidi G** (2019) Chemically assisted 2.45 GHz microwave irradiation for the simultaneous removal of mercury and organics from contaminated marine sediments. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 21(3): 655-666.
- Fine P, Graber E R and Yaron B** (1997) Soil interactions with petroleum hydrocarbons: Abiotic processes. *Soil Technology*, 10(2): 133-153.
- Franson M A H, Greenberg A E, Clesceri L S and Eaton A D** (1998) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington.
- Fu F, Dionysiou D D and Liu H** (2014) The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 267: 194-205.
- Galdames A, Mendoza A, Orueta M, Soto Garcia I S, Sanches M, Virto I and Vilas J L** (2017) Development of new remediation technologies for contaminated soils based on the application of zero-valent iron nanoparticles and bioremediation with compost. *Resource-Efficient Technologies*, 3(2): 166-176.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Garcia-Delgado C, Yunta F and Eymar E** (2015) Bioremediation of multi-polluted soil by spent mushroom (*Agaricus bisporus*) substrate: Polycyclic aromatic hydrocarbons degradation and Pb availability. *Journal of Hazardous Materials*, 300: 281-288.
- Gasparatos D, Mavromati G, Kotsovilis P and Massas I** (2015) Fractionation of heavy metals and evaluation of the environmental risk for the alkaline soils of the Thriassio plain: a residential, agricultural, and industrial area in Greece. *Environmental Earth Sciences*, 74: 1099-1108.
- Ghasemzadeh P and Bostani A** (2017) The removal of lead and nickel from the composted municipal waste and sewage sludge using nanoscale zero-valent iron fixed on quartz. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145: 483-489.
- Gil-Diaz M, Gonzalez A, Alonso J and Lobo M C** (2016) Evaluation of the stability of a nanoremediation strategy using barley plants. *Journal of Environmental Management*, 165: 150-158.
- Gil-Diaz M, Lopez L F, Alonso J and Lobo M C** (2018). Comparison of Nanoscale Zero-Valent Iron, Compost, and Phosphate for Pb Immobilization in an Acidic Soil. *Water Air and Soil Pollution*, 229(10).
- Gil-Diaz M, Ortiz L T, Costa G, Alonso J, Rodriguez-Membibre M L, Sanchez-Fortun S, Perez-Sanz A, Martin M and Lobo M C** (2014a) Immobilization and Leaching of Pb and Zn in an Acidic Soil Treated with Zerovalent Iron Nanoparticles (nZVI): Physicochemical and Toxicological Analysis of Leachates. *Water Air and Soil Pollution*, 225(6).
- Gil-Diaz M, Perez-Sanz A, Angeles Vicente M and Lobo M C** (2014b) Immobilisation of Pb and Zn in Soils Using Stabilised Zero-valent Iron Nanoparticles: Effects on Soil Properties. *Clean-Soil Air Water*, 42(12): 1776-1784.
- Gil-Diaz M, Pinilla P, Alonso J and Lobo M C** (2017) Viability of a nanoremediation process in single or multi-metal(loid) contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 812-819.
- Gonelli C and Renella G** (2013) Chromium and Nickel. *Heavy Metals in Soils*, Alloway B J (Ed.), 3rd edition, ISBN: 978-94-007-4469-1, Springer Publishing, London, 613 pp.
- Gök G** (2012) The Factors Effecting The Remediation Of Non-aqueous Phase Liquid (NAPL) Contaminants In Soils, Doctor of Philosophy, Dokuz Eylül University, Environmental Engineering, İzmir.
- Gündüz T** (2010) *Kimyacılar için İstatistik*. İkinci Baskı, ISBN: 978-975-7313-25-0, Gazi Kitabevi, Ankara, 292 s.
- Han Y L, Shi N, Wang H F, Pan X, Fang H and Yu Y L** (2016) Nanoscale zerovalent iron-mediated degradation of DDT in soil. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(7): 6253-6263.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- He N, Li P, Zhou Y, Fan S and Ren W** (2009) Degradation of pentachlorobiphenyl by a sequential treatment using Pd coated iron and an aerobic bacterium (H1). *Chemosphere*, 76(11): 1491-1497.
- He S Y, Zhu F, Li L W and Ren W T** (2018) Box-Behnken design for the optimization of the removal of Cr(VI) in soil leachate using nZVI/Ni bimetallic particles. *Soil & Sediment Contamination*, 27(8): 658-673.
- Houben D and Sonnet P** (2010) Leaching and phytoavailability of zinc and cadmium in a contaminated soil treated with zero-valent iron. *9th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World*, 1-6 August 2010, Brisbane, Australia, 158-161.
- Huang D, Chen G, Zeng G, Xu P, Yan M, Lai C, Zhang C, Li N, Cheng M, He X and He Y** (2015) Synthesis and Application of Modified Zero-Valent Iron Nanoparticles for Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater. *Water Air Soil Pollution*, 226:375.
- Huang Y L, Wang Y L, Feng H, Wang J H, Yang X and Wang Z W** (2019) Genome-guided identification and characterization of bacteria for simultaneous degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons and resistance to hexavalent chromium. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 138: 78-86.
- International Atomic Energy Agency (IAEA)** (2016) *Remediation of sites with mixed contamination of radioactive and other substances*. ISBN: 92-0-79-104705-3, Vienna, 246 pp.
- Jeelani N, Yang W, Qiao Y J, Li J J, An S Q and Leng X** (2018) Individual and combined effects of cadmium and polycyclic aromatic hydrocarbons on the phytoremediation potential of *Xanthium sibiricum* in co-contaminated soil. *International Journal of Phytoremediation*, 20(8): 773-779.
- Jiang D N, Zeng G M, Huang D L, Chen M, Zhang C., Huang C and Wan J** (2018) Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero valent iron. *Environmental Research*, 163: 217-227.
- Jiang J, Liu H, Li Q, Gao N, Yao Y and Xu H** (2015) Combined remediation of Cd-phenanthrene co-contaminated soil by *Pleurotus cornucopiae* and *Bacillus thuringiensis* FQ1 and the antioxidant responses in *Pleurotus cornucopiae*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 120: 386-393.
- Johnston C D** (2010) *Selecting and assessing strategies for remediating LNAPL in soils and aquifers*. ISBN: 978-1-921431-24-1, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 194 pp.
- Kabata-Pendias A** (2011) *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th edition, ISBN: 978-1-4200-9368-1, CRC Press, USA, 505 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kahraman B F, Altin A, Altin S and Bayik G D** (2017) Biostimulation of n-Alkane Degradation in Diesel Fuel-Spiked Soils. *Soil & Sediment Contamination*, 26(5): 486-500.
- Kim Y M, Murugesan K, Chang Y Y, Kim E J and Chang Y S** (2012). Degradation of polybrominated diphenyl ethers by a sequential treatment with nanoscale zero valent iron and aerobic biodegradation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 87(2): 216-224.
- Kuang Y, Zhou Y, Chen Z, Megharaj M and Naidu R** (2013) Impact of Fe and Ni/Fe nanoparticles on biodegradation of phenol by the strain *Bacillus fusiformis* (BFN) at various pH values. *Bioresource Technology*, 136: 588-594.
- Lacalle R G, Gomez-Sagasti M T, Artetxe U, Garbisu C and Becerril J M** (2018) *Brassica napus* has a key role in the recovery of the health of soils contaminated with metals and diesel by rhizoremediation. *Science of the Total Environment*, 618: 347-356.
- Lee M, Woo S G and Ten L N** (2012). Characterization of novel diesel-degrading strains *Acinetobacter haemolyticus* MJ01 and *Acinetobacter johnsonii* MJ4 isolated from oil-contaminated soil. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 28(5): 2057-2067.
- Lefevre E, Bossa N, Wiesner M R and Gunsch C K** (2016) A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities. *Science of the Total Environment*, 565: 889-901.
- Li L L, Guo S S, Sun Y, Li X D, Gao Y F, Xu H and Li Y Z** (2019) Detoxification effect of single inoculation and co-inoculation of *Oudemansiella radicata* and *Serratia marcescens* on Pb and fluoranthene co-contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments*, 19(7): 3008-3017.
- Li L Y, Hu J W, Shi X D, Fan M Y, Luo J and Wei X H** (2016) Nanoscale zero-valent metals: a review of synthesis, characterization, and applications to environmental remediation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(18): 17880-17900.
- Li Z T, Wang L, Meng J, Liu X M, Xu J M, Wang F and Brookes P** (2018) Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil. *Journal of Hazardous Materials*, 344: 1-11.
- Margesin R and Schinner F** (1997) Laboratory bioremediation experiments with soil from a diesel-oil contaminated site - Significant role of cold-adapted microorganisms and fertilizers. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70(1): 92-98.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Maturi K and Reddy K R** (2006) Simultaneous removal of organic compounds and heavy metals from soils by electrokinetic remediation with a modified cyclodextrin. *Chemosphere*, 63(6): 1022-1031.
- McLaughlan R G, Merrick N P and Davis G B** (2006) *Natural attenuation: a scoping review*. ISBN: 978-1-921431-02-9, CRC for Contamination Assessment and Remediation of the Environment, Adelaide, Australia, 73 pp.
- Mirsal I** (2008) *Soil pollution: origin, monitoring & remediation*. 2nd edition, ISBN: 978-3-540-70775-2, Springer Publishing, Germany, 312 pp.
- Moazallahi M, Baghernejad M, Haghighi M J and Saffari M** (2017) Stabilization of lead in two artificial contaminated calcareous soils using stabilized nanoscale zero-valent iron particles with/without chelating agents. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 63(4): 565-577.
- Mohanty G and Mukherji S** (2008) Biodegradation rate of diesel range n-alkanes by bacterial cultures *Exiguobacterium aurantiacum* and *Burkholderia cepacia*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61(3): 240-250.
- Montenegro I, Mucha A P, Reis I, Rodrigues P and Almeida C M R** (2016) Effect of petroleum hydrocarbons in copper phytoremediation by a salt marsh plant (*Juncus maritimus*) and the role of autochthonous bioaugmentation. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(19): 19471-19480.
- Mortazavian S, An H, Chun D ve Moon J** (2018) Activated carbon impregnated by zero-valent iron nanoparticles (AC/nZVI) optimized for simultaneous adsorption and reduction of aqueous hexavalent chromium: Material characterizations and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 353:781-795.
- Murugesan K, Bokare V, Jeon J R, Kim E J, Kim J H and Chang Y S** (2011) Effect of Fe-Pd bimetallic nanoparticles on *Sphingomonas* sp PH-07 and a nano-bio hybrid process for triclosan degradation. *Bioresource Technology*, 102(10): 6019-6025.
- Namkoong W, Hwang E Y, Park J S and Choi J Y** (2002) Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. *Environmental Pollution*, 119(1): 23-31.
- Nemecek J, Lhotski O and Cajthaml T** (2014) Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations. *Science of the Total Environment*, 485: 739-747.
- Neumann R V** (Ed.) (2010) *Nanotechnology and the Environment*. 1st edition, ISBN: 978-1-61761-809-3, Nova Science Publishers, New York, 149 pp.
- Newell C J, Acree S D, Ross R R and Huling S G** (1995) *Groundwater Issue: Light Nonaqueous Phase Liquids*. USEPA Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, 28 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- O'Carroll D, Sleep B, Krol M, Boparai H and Kocur C** (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation. *Advances in Water Resources*, 51: 104-122.
- Oleszczuk P and Koltowski M** (2017) Effect of co-application of nano-zero valent iron and biochar on the total and freely dissolved polycyclic aromatic hydrocarbons removal and toxicity of contaminated soils. *Chemosphere*, 168: 1467-1476.
- Pansu M and Gautheyrou J** (2006) *Handbook of Soil Analysis*. Springer, Netherlands, 993 p.
- Pepper I L and Gerba C P** (2004) *Environmental Microbiology: A Laboratory Manual*. Elsevier Academic Press, USA, 209 p.
- Perey J R, Chiu P C, Huang C and Cha D K** (2002) Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of azo dyes. *Water Environment Research*, 74(3): 221-225.
- Perez A P and Eugenio N R** (2018) *Status of local soil contamination in Europe*. 1st edition, ISBN: 978-92-79-80072-6, Publications Office of the EU, Luxembourg, 193 pp.
- Perez R M, Cabrera G, Gomez J M, Abalos A and Cantero D** (2010) Combined strategy for the precipitation of heavy metals and biodegradation of petroleum in industrial wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3): 896-902.
- Perez-de-Mora A, Engel M and Schloter M** (2011) Abundance and Diversity of n-Alkane-Degrading Bacteria in a Forest Soil Co-Contaminated with Hydrocarbons and Metals: A Molecular Study on alkB Homologous Genes. *Microbial Ecology*, 62(4): 959-972.
- Ponizovsky A A, Allen H E and Ackerman A J** (2008) Effect of field aging on nickel concentration in soil solution. *Soil Science and Plant Analysis*, 39: 510-523.
- Rahman K S M, Rahman T J, Kourkoutas Y, Petsas I, Marchant R and Banat I M** (2003) Enhanced bioremediation of n-alkane in petroleum sludge using bacterial consortium amended with rhamnolipid and micronutrients. *Bioresource Technology*, 90(2): 159-168.
- Rajaie M, Karimian N and Yasrebi J** (2008) Nickel transformation in two calcareous soil textural classes as affected by applied nickel sulfate. *Geoderma*, 144: 344-351.
- Robichaud K, Stewart K, Labrecque M, Hijri M, Cherewyk J and Amyot M** (2019) An ecological microsystem to treat waste oil contaminated soil: Using phytoremediation assisted by fungi and local compost, on a mixed-contaminant site, in a cold climate. *Science of the Total Environment*, 672: 732-742.
- Rosenberg E, Legman R, Kushmaro A, Adler E, Abir H and Ron E Z** (1996) Oil bioremediation using insoluble nitrogen source. *Journal of Biotechnology*, 51(3): 273-278.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ruiz-Torres C A, Araujo-Martinez R F, Martinez-Castanon G A, Morales-Sanchez J E, Guajardo-Pacheco J M, Gonzalez-Hernandez J, Lee T, Shin H, Hwang Y and Ruiz F** (2018) Preparation of air stable nanoscale zero valent iron functionalized by ethylene glycol without inert condition. *Chemical Engineering Journal*, 336:112-122.
- Sarıkaya G, Sağbaş A ve İkiz Y** (2016) Faktöriyel deneysel tasarım uygulanarak kumaş konfor özelliklerine etki eden parametrelerin tahmin edilmesi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*. 4(3): 165 – 172.
- Sazhin S S, Al Qubeissi M, Nasiri R, Gun'ko V M, Elwardany A E, Lemoine F, Grisch F and Heikal M R** (2014) A multi-dimensional quasi-discrete model for the analysis of Diesel fuel droplet heating and evaporation. *Fuel*, 129: 238-266.
- Seo S J, Kim J H, Shin J W and Park J Y** (2015) Treatment of Artificial and Real Co-contaminated Soil by an Enhanced Electrokinetic-Fenton Process with a Soil Flushing Method. *Water Air and Soil Pollution*, 226(4).
- Siebielec G and Chaney R L** (2006) Manganese fertilizer requirement to prevent manganese deficiency when liming to remediate Ni-phytotoxic soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37: 1-17.
- Silva-Castro G A, Rodelas B, Perucha C, Laguna J, Gonzalez-Lopez J and Calvo C** (2013) Bioremediation of diesel-polluted soil using biostimulation as post-treatment after oxidation with Fenton-like reagents: Assays in a pilot plant. *Science of the Total Environment*, 445: 347-355.
- Silva-Castro G A, Uad I, Rodriguez-Calvo A, Gonzalez-Lopez J and Calvo C** (2015) Response of autochthonous microbiota of diesel polluted soils to landfarming treatments. *Environmental Research*, 137: 49-58.
- Singh R, Manickam N, Mudiamc M K R, Murthy R C and Misra V** (2013) An integrated (nano-bio) technique for degradation of gamma-HCH contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 258: 35-41.
- Singh R, Misra V and Singh R P** (2011) Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(9): 4063-4073.
- Singh R, Misra V and Singh R P** (2012) Removal of Cr(VI) by Nanoscale Zero-valent Iron (nZVI) From Soil Contaminated with Tannery Wastes. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(2): 210-214.
- Smolders E and Mertens J** (2013) Cadmium. *Heavy Metals in Soils*, Alloway B J (Ed.), 3rd edition, ISBN: 978-94-007-4469-1, Springer Publishing, London, 613 pp.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Sneath H E, Hutchings T R, de Leij F A A M** (2013) Assessment of biochar and iron filing amendments for the remediation of a metal, arsenic and phenanthrene co-contaminated spoil. *Environmental Pollution*, 178: 361-366.
- Song B, Xu P, Chen M, Tang W W, Zeng G M, Gong J L, Zhang P and Ye S J** (2019) Using nanomaterials to facilitate the phytoremediation of contaminated soil. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(9): 791-824.
- Sprocati A R, Alisi C, Tasso F, Marconi P, Sciullo A, Pinto V, Chiavarini S, Ubaldi C and Cremisini C** (2012) Effectiveness of a microbial formula, as a bioaugmentation agent, tailored for bioremediation of diesel oil and heavy metal co-contaminated soil. *Process Biochemistry*, 47(11): 1649-1655.
- Stefaniuk M, Oleszczuk P and Ok Y S** (2016) Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 287: 618-632.
- Steinnes E** (2013) Lead. *Heavy Metals in Soils*, Alloway B J (Ed.), 3rd edition, ISBN: 978-94-007-4469-1, Springer Publishing, London, 613 pp.
- Su H J, Fang Z Q, Tsang P E, Zheng L C, Cheng W, Fang J Z and Zhao D Y** (2016) Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by biochar-supported zero-valent iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 318: 533-540.
- Şenoğlu B ve Acıtaş Ş** (2010) İstatistiksel Deney Tasarımı Sabit Etkili Modeller. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 392 s.
- Tafazoli M, Hojjati S M, Biparva P, Kooch Y and Lamersdorf N** (2017) Reduction of soil heavy metal bioavailability by nanoparticles and cellulosic wastes improved the biomass of tree seedlings. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 180(6): 683-693.
- Tahervand S and Jalali M** (2016) Sorption, desorption, and speciation of Cd, Ni, and Fe by four calcareous soils as affected by pH. *Environmental Monitoring and Assessment*, 188(6).
- Tang X, Dong S W, Shi W J, Gao N, Zuo L and Xu H** (2016) Fates of nickel and fluoranthene during the bioremediation by *Pleurotus eryngii* in three different soils. *Journal of Basic Microbiology*, 56(11): 1194-1202.
- Taylor M D and Percival H J** (2001) Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. *Environmental Pollution*, 113: 35-40.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M** (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chemistry*, 51(7): 844-851.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Thao Thanh L, Khanh-Hoang N, Jeon J R, Francis A J and Chang Y S** (2015) Nano/bio treatment of polychlorinated biphenyls with evaluation of comparative toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 287: 335-341.
- Thavamani P, Megharaj M, Krishnamurti G S R, McFarland R and Naidu R** (2011) Finger printing of mixed contaminants from former manufactured gas plant (MGP) site soils: Implications to bioremediation. *Environment International*, 37(1): 184-189.
- Tilston E L, Collins C D, Mitchell G R, Princivale J and Shaw L J** (2013) Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil. *Environmental Pollution*, 173: 38-46.
- Tosco T, Papini M P, Viggi C C and Sethi R** (2014) Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*, 77: 10-21.
- Trevors J T** (1996) Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of Microbiological Methods*, 26(1-2): 53-59.
- Trujillo-Reyes J, Peralta-Videa J R and Gardea-Torresdey J L** (2014) Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials*, 280: 487-503.
- Uca E** (2018) Ultrafiltrasyon yöntemiyle nar kabuğundan fenolik bileşiklerin geri kazanılması ve sürecin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Edirne, 141 s.
- URL-1** < <http://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-star>> Ziyaret tarihi: 1.06.2019.
- URL-2** < <https://www.agvise.com/educational-articles/water-holding-capacity/>> Ziyaret tarihi: 1.06.2019.
- USEPA** (2004) *Cleaning up the nation's waste sites: Markets and technology trends*. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, 338 pp.
- Van Liedekerke M, Prokop G, Rabl-Berger S, Kibblewhite M and Louwagie G** (2014) *Progress in the management of contaminated sites in Europe*. 1st edition, ISBN: 978-92-79-34846-4, Publications Office of the EU, Luxembourg, 72 pp.
- Vitkova M, Puschenreiter M and Komarek M** (2018) Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils. *Chemosphere*, 200: 217-226.
- Vitkova M, Rakosova S, Michalkova Z and Komarek M** (2017) Metal(loid)s behaviour in soils amended with nano zero-valent iron as a function of pH and time. *Journal of Environmental Management*, 186: 268-276.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Wang C B and Zhang W X** (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science & Technology*, 31(7): 2154-2156.
- Wang G, Wang Y, Hu S, Deng N and Wu F** (2015) Cysteine-beta-cyclodextrin enhanced phytoremediation of soil co-contaminated with phenanthrene and lead. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(13): 10107-10115.
- Wang G, Zhang S, Xu X, Li T, Li Y, Deng O and Gong G** (2014a) Efficiency of nanoscale zero-valent iron on the enhanced low molecular weight organic acid removal Pb from contaminated soil. *Chemosphere*, 117: 617-624.
- Wang P X, Hu X J, He Q J, Waigi M G, Wang J and Ling W T** (2018) Using Calcination Remediation to Stabilize Heavy Metals and Simultaneously Remove Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(8).
- Wang Y, Fang Z, Kang Y and Tsang E P** (2014b) Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. *Journal of Hazardous Materials*, 275: 230-237.
- Wang Y, Fang Z, Liang B and Tsang E P** (2014c) Remediation of hexavalent chromium contaminated soil by stabilized nanoscale zero-valent iron prepared from steel pickling waste liquor. *Chemical Engineering Journal*, 247: 283-290.
- Watanabe T, Murata Y, Nakamura T, Sakai Y and Osaki M** (2009) Effect of Zero-Valent Iron Application on Cadmium Uptake in Rice Plants Grown in Cadmium-Contaminated Soils. *Journal of Plant Nutrition*, 32(7): 1164-1172.
- Wentzel A, Ellingsen T E, Kotlar H K, Zotchev S B and Throne-Holst M** (2007) Bacterial metabolism of long-chain n-alkanes. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 76(6): 1209-1221.
- White D M, Garland D S and Woolard C R** (2008) Analytical methods for petroleum in cold region soils. *Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons in Cold Regions*, Filler D M, Snape I and Barnes D L (Ed.), Cambridge University Press, New York, 299 pp.
- Wu Y H, Pang H W, Liu Y, Wang X X, Yu S J, Fu D, Chen J R and Wang X K** (2019) Environmental remediation of heavy metal ions by novel-nanomaterials: A review. *Environmental Pollution*, 246: 608-620.
- Xu Y and Zhao D** (2007) Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, 41(10): 2101-2108.
- Xue W J, Peng Z W, Huang D L, Zeng G M, Wan J, Xu R, Cheng M, Zhang C, Jiang D N and Hu Z X** (2018) Nanoremediation of cadmium contaminated river sediments: Microbial response and organic carbon changes. *Journal of Hazardous Materials*, 359: 290-299.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yin H, Tan N, Liu C, Wang J, Liang X, Qu M, Feng X, Qiu G, Tan W and Liu F** (2016) The associations of heavy metals with crystalline iron oxides in the polluted soils around the mining areas in Guangdong Province, China. *Chemosphere*, 161: 181-189.
- Yoğurtçu H** (2019) Optimization of microwave apple drying using response surface method. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3): 1365-1376.
- Young S D** (2013) Chemistry of Heavy Metals and Metalloids in Soils. *Heavy Metals in Soils*, Alloway B J (Ed.), 3rd edition, ISBN: 978-94-007-4469-1, Springer Publishing, London, 613 pp.
- Zhang N Q, Fang Z Q and Zhang R Y** (2017) Comparison of Several Amendments for In-Site Remediating Chromium-Contaminated Farmland Soil. *Water Air and Soil Pollution*, 228(10).
- Zhao X, Liu W, Cai Z Q, Han B, Qian T W and Zhao D Y** (2016) An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research*, 100: 245-266.
- Zhou W, Liu F, Yi S, Chen Y, Geng X and Zheng C** (2019) Simultaneous stabilization of Pb and improvement of soil strength using nZVI. *Science of the Total Environment*, 651: 877-884.
- Zhu F, Li L W, Ma S Y and Shang Z F** (2016) Effect factors, kinetics and thermodynamics of remediation in the chromium contaminated soils by nanoscale zero valent Fe/Cu bimetallic particles. *Chemical Engineering Journal*, 302: 663-669.
- Zhu F, Li L W, Ren W T, Deng X Q and Liu T** (2017) Effect of pH, temperature, humic acid and coexisting anions on reduction of Cr(VI) in the soil leachate by nZVI/Ni bimetal material. *Environmental Pollution*, 227: 444-450.

EK AÇIKLAMALAR

EK A: Faktöriyel tasarım tabloları ve toprak ağır metal fraksiyonları analiz sonuçları

Çizelge A.1 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Pb fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1		Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Pb Fraksiyonları Analiz Sonuçları (mg kg ⁻¹)									
		A:SDDN	Derişimi	B:Sıcaklık	C:pH	D:Pb	F1		F2		F3		F4		F5	
		(g g ⁻¹ toprak)				Kons. (mg kg ⁻¹)	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
1	22	0,001		5	5	400	4,4	2,0	242,0	225,4	98,1	170,0	2,9	TSA	36,5	1,2
2	19	0,009		5	5	400	4,8	TSA	238,5	181,7	101,3	222,9	3,2	TSA	48,4	6,0
3	11	0,001		25	5	400	4,8	1,4	300,1	241,5	117,5	183,1	2,1	TSA	19,9	18,5
4	5	0,009		25	5	400	4,3	TSA	250,8	203,3	108,5	114,3	3,7	TSA	37,8	22,1
5	2	0,001		5	9	400	4,6	TSA	285,1	181,2	124,7	188,7	2,5	4,6	7,8	50,2
6	6	0,009		5	9	400	4,9	TSA	276,2	137,4	117,7	272,7	3,0	TSA	21,2	12,9
7	7	0,001		25	9	400	4,5	2,7	244,0	173,7	101,8	200,1	4,0	TSA	75,9	53,7
8	8	0,009		25	9	400	3,6	TSA	241,2	116,5	106,5	255,3	2,8	8,4	76,0	6,9
9	21	0,001		5	5	1000	31,4	13,1	778,2	603,4	276,3	354,6	6,3	3,7	11,5	129,0
10	13	0,009		5	5	1000	22,7	5,8	597,5	416,6	224,3	534,8	6,3	4,0	170,5	60,0
11	3	0,001		25	5	1000	30,1	11,3	689,3	580,2	211,1	366,1	5,3	1,5	16,4	16,0
12	15	0,009		25	5	1000	18,8	4,5	611,7	407,8	243,0	538,5	6,6	3,2	177,0	103,1
13	4	0,001		5	9	1000	21,0	19,3	617,5	485,9	245,9	403,5	6,5	2,8	117,7	97,3
14	1	0,009		5	9	1000	29,3	0,8	663,2	399,3	260,0	533,7	6,5	2,1	118,8	141,8
15	10	0,001		25	9	1000	31,2	19,9	677,3	616,8	234,9	279,1	4,9	2,8	130,7	160,4
16	12	0,009		25	9	1000	25,1	0,9	678,4	333,8	232,4	586,3	6,2	7,0	142,3	156,5
17	16	0,005		15	7	700	14,2	1,9	459,2	282,0	84,1	385,5	4,2	3,4	126,3	15,3
18	18	0,005		15	7	700	17,7	2,6	457,4	291,2	77,5	289,1	3,4	2,4	129,8	100,4
19	9	0,005		15	7	700	14,1	TSA	438,1	296,8	142,8	348,2	3,5	12,5	88,9	29,9
20	17	0,005		15	7	700	16,1	1,8	484,4	271,1	87,7	374,6	4,3	3,4	132,1	44,0
21	14	0,005		15	7	700	12,9	2,7	462,9	295,8	91,8	371,6	4,6	3,0	156,2	55,3
22	20	0,005		15	7	700	17,2	2,3	466,0	288,5	79,5	338,6	3,8	3,1	137,3	71,1

Çizelge A.2 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Ni fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Ni Fraksiyonları Analiz Sonuçları (mg kg ⁻¹)									
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:pH	D:Ni Kons. (mg kg ⁻¹)	F1		F2		F3		F4		F5	
						Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
1	15	0,001	5	5	50	4,1	3,2	14,5	14,8	26,5	29,9	6,6	9,4	6,5	1,0
2	9	0,009	5	5	50	4,1	1,9	14,5	13,9	26,5	30,3	6,6	8,8	6,5	3,4
3	21	0,001	25	5	50	4,1	1,3	14,5	13,2	26,5	32,7	6,6	10,0	6,5	1,1
4	17	0,009	25	5	50	4,1	0,9	14,5	13,1	26,5	36,2	6,6	9,8	6,5	TSA
5	10	0,001	5	9	50	4,1	3,6	14,5	14,9	26,5	29,2	6,6	9,1	6,5	1,6
6	12	0,009	5	9	50	4,1	1,2	14,5	14,6	26,5	30,7	6,6	8,8	6,5	2,9
7	19	0,001	25	9	50	4,1	2,5	14,5	14,7	26,5	33,7	6,6	9,1	6,5	TSA
8	13	0,009	25	9	50	4,1	0,8	14,5	14,1	26,5	35,8	6,6	9,0	6,5	TSA
9	6	0,001	5	5	150	17,4	9,6	32,5	33,2	49,1	72,7	9,2	15,4	38,7	15,9
10	20	0,009	5	5	150	17,4	5,9	32,5	32,2	49,1	78,0	9,2	15,8	38,7	15,0
11	11	0,001	25	5	150	17,4	4,2	32,5	28,5	49,1	86,8	9,2	18,6	38,7	8,8
12	14	0,009	25	5	150	17,4	2,6	32,5	26,6	49,1	81,9	9,2	16,4	38,7	19,3
13	3	0,001	5	9	150	17,4	12,1	32,5	32,3	49,1	69,7	9,2	15,3	38,7	17,6
14	18	0,009	5	9	150	17,4	5,6	32,5	31,0	49,1	77,2	9,2	14,8	38,7	18,2
15	4	0,001	25	9	150	17,4	5,8	32,5	25,7	49,1	80,8	9,2	17,9	38,7	16,7
16	22	0,009	25	9	150	17,4	2,2	32,5	28,2	49,1	89,5	9,2	17,7	38,7	9,3
17	16	0,005	15	7	100	11,2	2,7	24,1	20,0	39,1	58,3	8,1	12,6	19,8	8,8
18	7	0,005	15	7	100	11,2	3,5	24,1	19,6	39,1	59,8	8,1	13,7	19,8	5,8
19	2	0,005	15	7	100	11,2	2,7	24,1	19,0	39,1	56,9	8,1	12,7	19,8	11,1
20	5	0,005	15	7	100	11,2	2,8	24,1	19,7	39,1	60,1	8,1	13,7	19,8	6,1
21	1	0,005	15	7	100	11,2	2,8	24,1	19,0	39,1	57,5	8,1	13,2	19,8	9,9
22	8	0,005	15	7	100	11,2	2,5	24,1	17,3	39,1	60,5	8,1	13,7	19,8	8,3

*TSA: Tayin sınırının altında

Çizelge A.3 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Cr fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Cr Fraksiyonları Analiz Sonuçları (mg kg ⁻¹)									
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:pH	D:Cr Derişimi (mg kg ⁻¹)	F1		F2		F3		F4		F5	
						Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
1	4	0,001	5	5	50	30,1	10,2	8,1	16,2	4,3	16,4	5,5	6,7	5,9	4,5
2	14	0,009	5	5	50	30,1	9,9	8,1	15,5	4,3	17,4	5,5	6,7	5,9	4,5
3	19	0,001	25	5	50	30,1	10,0	8,1	13,7	4,3	19,2	5,5	7,0	5,9	4,1
4	13	0,009	25	5	50	30,1	10,0	8,1	13,4	4,3	21,4	5,5	7,3	5,9	2,0
5	7	0,001	5	9	50	30,1	14,4	8,1	10,9	4,3	13,7	5,5	6,1	5,9	8,8
6	9	0,009	5	9	50	30,1	9,5	8,1	16,4	4,3	25,3	5,5	6,6	5,9	TSA
7	15	0,001	25	9	50	30,1	13,0	8,1	10,8	4,3	16,2	5,5	6,7	5,9	7,1
8	8	0,009	25	9	50	30,1	8,9	8,1	12,8	4,3	29,6	5,5	6,9	5,9	TSA
9	21	0,001	5	5	150	86,8	28,0	23,5	63,2	26,6	45,3	7,3	9,0	22,6	21,2
10	10	0,009	5	5	150	86,8	16,5	23,5	74,5	26,6	49,2	7,3	9,7	22,6	17,0
11	22	0,001	25	5	150	86,8	21,3	23,5	52,4	26,6	65,0	7,3	10,7	22,6	17,6
12	3	0,009	25	5	150	86,8	14,6	23,5	53,8	26,6	71,7	7,3	11,4	22,6	15,4
13	17	0,001	5	9	150	86,8	55,2	23,5	29,1	26,6	22,4	7,3	8,4	22,6	51,8
14	1	0,009	5	9	150	86,8	18,5	23,5	53,3	26,6	96,5	7,3	9,8	22,6	TSA
15	18	0,001	25	9	150	86,8	51,4	23,5	33,7	26,6	28,1	7,3	8,6	22,6	45,0
16	16	0,009	25	9	150	86,8	15,1	23,5	39,4	26,6	111,7	7,3	10,9	22,6	TSA
17	6	0,005	15	7	100	45,5	11,6	15,8	41,9	17,5	46,1	5,6	9,8	28,6	3,5
18	2	0,005	15	7	100	45,5	11,7	15,8	42,3	17,5	47,3	5,6	9,3	28,6	2,2
19	12	0,005	15	7	100	45,5	11,8	15,8	41,1	17,5	46,9	5,6	9,3	28,6	3,9
20	5	0,005	15	7	100	45,5	11,6	15,8	41,9	17,5	50,1	5,6	9,3	28,6	0,2
21	20	0,005	15	7	100	45,5	11,7	15,8	41,2	17,5	50,2	5,6	9,0	28,6	0,9
22	11	0,005	15	7	100	45,5	11,7	15,8	39,3	17,5	57,5	5,6	9,5	28,6	TSA

*TSA: Tayin sınırının altında

Çizelge A.4 Faktöriyel tasarım tablosu ve toprak Cd fraksiyonları analiz sonuçları.

Standart Sıralama	Deney Sıralaması	Faktör 1	Faktör 2	Faktör 3	Faktör 4	Cd Fraksiyonları Analiz Sonuçları (mg kg ⁻¹)									
		A:SDDN Derişimi (g g ⁻¹ toprak)	B:Sıcaklık (°C)	C:pH	D:Cd Derişimi (mg kg ⁻¹)	F1		F2		F3		F4		F5	
						Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra	Önce	Sonra
1	6	0,001	5	5	10	1,9	1,9	5,9	6,2	0,6	1,3	0,1	0,1	2,3	1,4
2	8	0,009	5	5	10	1,9	1,8	5,9	6,6	0,6	1,8	0,1	0,1	2,3	0,5
3	7	0,001	25	5	10	1,9	1,7	5,9	7,0	0,6	2,0	0,1	0,2	2,3	TSA
4	13	0,009	25	5	10	1,9	1,5	5,9	7,3	0,6	1,7	0,1	0,2	2,3	TSA
5	15	0,001	5	9	10	1,9	2,1	5,9	6,3	0,6	1,2	0,1	0,1	2,3	1,2
6	20	0,009	5	9	10	1,9	1,8	5,9	6,6	0,6	1,6	0,1	0,1	2,3	0,8
7	1	0,001	25	9	10	1,9	1,9	5,9	6,7	0,6	1,9	0,1	0,1	2,3	0,3
8	19	0,009	25	9	10	1,9	1,6	5,9	8,1	0,6	2,9	0,1	0,2	2,3	TSA
9	12	0,001	5	5	90	11,8	8,6	60,1	43,1	3,9	13,3	0,6	0,7	10,0	20,7
10	4	0,009	5	5	90	11,8	9,2	60,1	48,1	3,9	12,8	0,6	0,7	10,0	15,5
11	9	0,001	25	5	90	11,8	8,7	60,1	57,4	3,9	15,3	0,6	0,9	10,0	4,0
12	14	0,009	25	5	90	11,8	8,6	60,1	57,8	3,9	19,3	0,6	1,1	10,0	TSA
13	18	0,001	5	9	90	11,8	10,2	60,1	46,2	3,9	10,0	0,6	0,5	10,0	19,3
14	21	0,009	5	9	90	11,8	10,4	60,1	52,5	3,9	12,3	0,6	0,7	10,0	10,5
15	2	0,001	25	9	90	11,8	8,6	60,1	52,7	3,9	13,8	0,6	0,6	10,0	10,5
16	16	0,009	25	9	90	11,8	8,7	60,1	65,5	3,9	22,3	0,6	1,2	10,0	TSA
17	10	0,005	15	7	50	10,2	8,6	27,2	27,0	2,4	7,0	0,3	0,6	3,4	0,3
18	22	0,005	15	7	50	10,2	8,2	27,2	30,3	2,4	7,1	0,3	0,5	3,4	TSA
19	17	0,005	15	7	50	10,2	8,9	27,2	28,0	2,4	7,2	0,3	0,5	3,4	TSA
20	5	0,005	15	7	50	10,2	8,4	27,2	27,2	2,4	7,1	0,3	0,6	3,4	0,2
21	11	0,005	15	7	50	10,2	8,7	27,2	28,7	2,4	7,8	0,3	0,7	3,4	TSA
22	3	0,005	15	7	50	10,2	9,7	27,2	38,3	2,4	7,4	0,3	0,7	3,4	TSA

*TSA: Tayin sınırının altında

ÖZGEÇMİŞ

Bekir Fatih KAHRAMAN, 1987 yılında Yenimahalle Ankara’da doğdu. İlköğretim ve liseyi Osmaniye’de tamamladı. 2011 yılında Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2014 yılında ise Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisansını tamamladı. Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde 2011 yılından itibaren Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

İLETİŞİM BİLGİLERİ:

E-posta: bfatihkahraman@beun.edu.tr