

# Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği

## Tolgahan Seven<sup>1,\*</sup>, Büşra Can<sup>1</sup>, Begüm Nur Darende<sup>1</sup>, Sevda Ocak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Giresun Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 28200, Güre, Giresun

E-Posta: tolgaseven@icloud.com, sevdaocaktr@gmail.com

Özet: Ağır metaller antik çağlardan beri insan faaliyetleri sonucu olarak doğal çevrimler dışında atmosfer ve toprağa yayılmaya başlamışlardır. Endüstri faaliyetleri sırasında meydana gelen su ve hava kirleticileri kimyasal yollarla toprağa karışma eğilimindedir. Endüstrileşme beraberinde ağır metal kirliliğini doğurmuş ve zamanla büyük boyutlara ulaşmıştır. Dış ortamda maruz kalınan 35'den fazla metal bulunmaktadır, bunların 23 tanesi ağır metaldir. Ağır metal tanımı yoğunluğu 5g/cm³' den yüksek olan metaller için kullanılmaktadır. Kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko sıklıkla karşılaşabileceğimiz ağır metallerdendir. Ağır metaller çok farklı kaynaklardan ve farklı işlem kademelerinden atmosfere yayılmaktadır. Atmosfere farklı kaynaklardan bırakılan ağır metaller, kuru ve yaş birikim ile toprağa yüzeysel sulara ardından yeraltı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilmektedir. Bu bildiride havada ve toprakta bulunabilecek ağır metallerin kaynakları, birikimi ve giderimine yönelik metotlara odaklanılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metaller, Hava Kirliliği, Toprak Kirliliği, Remediasyon

#### **Heavy Metals Pollution in Air and Soil**

**Abstract:** Since ancient times, heavy metals have begun to spread into the atmosphere and the earth as natural consequences of human activities. Water and air pollutants that form during industrial activities tend to mix with the soil by chemical means. Industrialization has brought about heavy metal pollution and has reached great dimensions over time. There are more 35 metals exposed in the outdoors, of which 23 are heavy metals. The definition of heavy metal is used for metals with a density of 5g/cm<sup>3</sup>. Lead (Pb), cadmium (Cd), chromium (Cr), iron (Fe), cobalt (Co), copper (Cu), nickel (Ni), mercury (Hg) and zinc are the heavy metals frequently encountered. Heavy metals are spread from the very different sources and from different process stages to the atmosphere. The atmospheric heavy metals released from different sources can harm the ecological balance by w dry and wet accumulation and surface waters followed by groundwater. This study focuses on methods for the sources, accumulation and remediation methods of heavy metals in the air and soil.

Key Words: Heavy Metals, Air Pollution, Soil Pollution, Remediation

#### **GİRİS**

Hava Kirliliği; soluduğumuz dış havada kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), partiküler madde (PM), nitrojen oksitleri (NO<sub>x</sub>) ve ozon (O<sub>3</sub>) gibi kirleticilerin çevre ve insan sağlığına zararlı olabilecek konsantrasyonlarda ve sürelerde var olmasıdır <sup>[1]</sup>. Partikül madde (PM), rüzgâr, deniz ve volkanlar gibi doğal kaynaklardan veya antropojenik kaynaklı aktivitelerden ortaya çıkan ve bir gaz içerisindeki ince katı veya sıvı maddelerin oluşturduğu süspansiyon olarak tanımlanır <sup>[2]</sup>. Ortalama gaz molekül büyüklüğü 0.0002 μm' den büyük ve havada bir süre askıda kalabilen katı veya sıvı her türlü madde partikül sınıfına girer. Maddenin yoğunluğuna bağlı olarak en iri partikül çapının 500 μm olması gerekir.

Toprak ve deniz havada asılı kalan partikül maddeler için en önemli doğal kaynaklardır. Toz topraktan havaya rüzgâr ile, denizden ise dalgalanma sırasında gerçekleşen buharlaşma ile havaya taşınmaktadır. Antropojenik kaynaklardan en önemlileri; yakıt kullanımı, ulaşım ve metalurji ile diğer endüstri çalışmalarıdır <sup>[3]</sup>. Sadece topraklar üzerindeki kimyasal uygulamalar değil atmosfer ve sudaki kirlenme de topraklarda ve dolaylı olarak bitki ve toprak ekolojisinde çeşitli sorunların oluşmasına neden olur. Etkiler kısa ve uzun vadeli olarak farklı niteliklerde ortaya çıkabilirler. Örneğin atmosferik kirlenme oluşturan bazı gazlar kısa vadede (emisyon değerlerine bağlı olarak) bitki zararları oluştururken, uzun vadede toprak niteliğini etkileyebilir ve toprağın üretim potansiyelinde bozulmalar oluşabilir <sup>[4]</sup>.

Bu çalışma Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Araştırmaları Uluslararası Sempozyumunda (11-12 Mayıs 2018, Konya) Poster Bildiri olarak sunulmuştur.

<sup>\*</sup>İlgili E-posta: tolgaseven@icloud.com

Toprağın, insan faaliyetleri sonucu oluşan çeşitli bileşiklere bulaştırılmasını takiben, toprakta yaşayan canlılara, toprakta yetişen bitkilere veya bu bitkilerle beslenen canlılara toksik etkide ve zarar verecek düzeyde bulunması, toprağa eklenen kimyasal materyalin toprağın özümleme kapasitesinin üzerine çıkması, toprağın verim kapasitesinin düşmesi toprak kirliliğinin bir tanımı olarak verilebilir [5].

Toprak kirliliği açısından ağır metaller en önemli kirletici kaynaklardır. Topraklara karışan ve biriken ağır metaller, mikrobiyal aktiviteye, toprak verimliliğine, biyolojik çeşitlilik ve ürünlerdeki verim kayıplarına, besin zinciri yoluyla sıcakkanlılarda zehirlenmelere kadar birçok çevre ve insan sağlığı problemlerinin ortaya çıkmasına neden olabilmektedir. Topraktaki ağır metallerin kaynağı toprağın oluşumu sırasında meydana gelebileceği gibi atmosferik taşınım, biyolojik arıtım çamurlarının boşaltımı, hayvan dışkıları ile evsel atıklarının uzaklaştırılması gibi prosesler sonucunda da olabilmektedir [6].

## **AĞIR METALLER**

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm³'den fazla olan, atom numarası 20'den büyük olan, toksisite ve kirlilik yaratan metaller olarak tanımlanabilir [4]. Bu gruba kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) gibi metaller dahildir [7]. Ağır metaller, insanlar tarafından oluşturulabilir ya da yok edilebilir olmamaları özellikleri ile diğer toksik elementlerden ayrılırlar. Bu yüzden toprakta, sedimentte, temiz su kaynaklarında ve deniz suyunda birikmeye eğilimlidirler. Ağır metaller çevre kirliliğinde büyük öneme sahiptir [8]. Atmosfere farklı kaynaklardan bırakılan ağır metaller, kuru ve yaş çökelme ile toprağa, yüzeysel sulara ardından yer altı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilmektedir. Farklı sektörlerden atmosfere yayılan bu kirleticiler Tablo 1'de verilmektedir.

**Tablo 1.** Sektörel bazda ağır metal kaynakları [7]

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor- alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir- Çelik San	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi (Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Ağır metallerin başlıca kaynakları, mineral gübreler, bazı anataşlar, kanalizasyon atıkları, biyositler, atıksular, kentsel atıklar, motorlu araçların egzoz gazları ve madenciliktir <sup>[9]</sup>.

# Kurşun

Kurşun insan faaliyetleri ile ekolojik sisteme ciddi zarar veren ilk metaldir. Mavimsi veya gümüş grisi renginde yumuşak bir metaldir. Kurşun atmosfere metal veya bileşik olarak yayıldığından ve her durumda toksik özellik taşıdığından çevresel kirlilik yaratan en önemli ağır metaldir. Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre çalışma ortamında izin verilen sınır 0.1 mg/m³'tür [7].

## Kurşun Kaynakları

Çevre kirliliğine neden olan kurşunun büyük bölümü motorlu araçlarda kullanılan benzinin yanması sonucu ortaya çıkan tetra etil kurşundan kaynaklanmaktadır. Endüstriyel atıkların suyla taşınması sonucu deniz canlılarında kurşun bulaşmasına rastlanmaktadır [8]. Kurşun tüketiminin %44'lük kısmı bataryalar için, %12'lik kısmı ise benzinin içerisinde anki-knock madde olarak ilave edilen alkali kurşun bileşikleri şeklinde kullanılmaktadır.

Partikül halinde kurşun bileşiklerinin kaynakları katı ve sıvı yakıtların yakılması, alkil kurşun sentezi fabrikaları, kurşun elde etme firinları, pirinç imalathaneleri, kurşun oksit imalathaneleri vd olarak sıralanabilir [7].

#### Atmosferdeki Süreçleri

Kurşun atmosferde bulunan önemli kirleticilerdendir. Genellikle uçucu ve çapları 2.5 mm'nin altında olan kurşun bileşikleri atmosferde 7-30 gün gibi uzun süre kalabilirler. Kaynaktan çok uzun

mesafelere kolayca taşınabilirler. Kurşun konsantrasyonları cadde/sokaklar, petrol istasyonları, kapalı otoparklar, tamir bakım atölyeleri, gişeler ve geçitler gibi yerlerde yüksektir <sup>[7]</sup>.

## Toprak ve Bitkilerde Kurşun

Kurşun toprak ve bitkilerde eser oranda bulunur. Genelde yeryüzündeki (üst tabaka) kurşun konsantrasyonu yer altındaki kurşun konsantrasyonundan daha yüksektir.

Değişik yüzdelerde olmak üzere çeşitli bitkilerde kurşun bulunur. Bitkilerdeki doğal kurşun seviyesi 5ppm' in altındadır. Bitkinin yetiştiği toprağa ve içinde bulunduğu atmosfere göre doğal kurşun süresi artabilir. Bitki tarafından alınan kurşunun büyük bir kısmı bitkinin köklerinde birikir. Kurşun bitkinin toprak üstündeki kısımlarında pek bulunmaz. Bitkinin kurşunu bünyesine alması veya asimile etmesi topraktaki toplam kurşundan ziyade, topraktaki çözünebilir kurşun konsantrasyonu 0.05-5ppm seviyesindedir. Çok çözünen kurşun bileşikleri toprakta çözünemeyen kurşun bileşikleri haline dönüşür [7]

### Kurşunun Sağlık Açısından Etkileri

İnsan vücudundaki kurşun miktarı tahmini ortalama olarak 125–200 mg civarındadır ve normal koşullarda insan vücudu normal fonksiyonlarla günde 1–2 mg kadar kurşunu atabilme kapasitesine sahiptir. Birçok kişinin maruz kaldığı günlük miktar 300–400 mg'ı geçmemektedir. Buna rağmen çok eski iskeletler üzerinde yapılan kemik analizlerine göre günümüz insanı kemiklerinde, atalarımızdakinin 500–1000 katı kadar fazla kurşun bulunduğu görülmektedir. Kana karışan kurşun buradan kemiklere ve diğer dokulara gitmekte ya da dışkı ve böbrekler yoluyla vücuttan atılmaktadır. Kurşunun çoğu kemiklerde depolanmasına rağmen beyne, anne karnındaki cenine ve anne sütüne de geçebilmektedir. Bebekler ve çocuklarda düşük olan kurşun oranı, yaşın ilerlemesi ve kurşuna maruz kalınmasıyla artış göstermektedir. Kanda 40 mg/L seviyesini aşınca tansiyon artırıcı etki de ortaya çıkar. Dünya Sağlık Örgütü sınıflandırmasına göre kurşun 2. sınıf kanserojen gruptadır [7].

#### Bakır

Bakır doğada çok yaygın bir maddedir. İnsanlar bakırı endüstride ve tarımda yaygın bir şekilde kullanırlar. Bakır üretiminin son yıllarda gelişimine bağlı olarak doğadaki bakır miktarı artmıştır. Bakır birçok çeşit gıdada, içme suyunda ve havada bulunabildiği için her gün yiyerek, içerek ve soluyarak önemli bir miktar bakırı vücudumuza alırız. Vücutta bakır Cu¹+ ve Cu²+ formlarında değişkenlik gösterir. Bakır oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinde kolaylıkla elektron alıp vermesi nedeniyle son derece önemli bir elementtir.

Yüksek elektrik ve ısı iletkenliği, aşınma ve korozyon direnci, çekilebilme ve dövülebilme özellikleri bakırın en önemli özelliklerinin arasındadır [7].

#### Bakır Kaynakları

Bakırın alaşımları çok çeşitli olup endüstride (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) değişik amaçlarda kullanılmaktadır. Bakır; taşıtlardan, boya ve metal endüstrilerinden havaya karışmaktadır <sup>[7]</sup>.

## Atmosferdeki Süreçleri

Bakır fosil yakıtların yanması sonucu atmosfere karışmaktadır. Tarımsal kesimlerde havadaki ortalama bakır konsantrasyonu 5–50 ng/m³ 'dür. Bakır metalurjik faaliyetler sonucunda atmosfere yayılmaktadır [7].

## <u>Toprak ve Bitkilerde Bakır</u>

Bakırın bitkiler ve canlılar üzerindeki etkisi, kimyasal formuna ve canlının büyüklüğüne göre değişir. Küçük ve basit yapılı canlılar için zehir özelliği gösterirken büyük canlılar için temel yapı bileşenidir. Bu nedenle bakır ve bileşikleri fungusit, biosit, antibakteriyel madde ve böcek zehri olarak tarım zararlılarına ve yumuşakçalara karşı yaygın olarak kullanılır. Bakır eksikliği mineral topraklarda, özellikle kumlu ve çakıllı topraklarda görülür. Bakır birçok gıdada ve en çok da organ etlerinde, kabuklu deniz ürünlerinde, fındık ve tohumlarda bulunmaktadır. Buğday kepeği ve bütün tahıl ürünleri de iyi bir bakır kaynağıdır.

Bakır bitkilerde klorofil oluşumuna yardım eder. Eksikliğinde kloroz ve büyüme yavaş olur.

Toprakta bakırın fazlası demirin alınmasını güçleştirir ve bitkilere zehir etkisi yapar. Bakır eksikliği özellikle kalevi topraklarda yetişen bitkiler üzerine bakır sülfat püskürtmek suretiyle giderilir <sup>[7]</sup>.

## Bakırın Sağlık Açısından Etkileri

Bakır tozuna maruz kalındığında karaciğer, böbrek ve beyinde hasarlar oluşur. Genelde yiyecek ve içeceklere kazayla bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla veya kasten bakır tuzlarının yutulması sonucu zehirlenme gerçekleşir. İş yerlerinde havadaki bakır tozları için sınır değerleri 1 mg/m³'dür. Ayrıca alınan doza bağlı olarak koma ve ölümlere sebebiyet verebilir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü tarafından açıklanan sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır değeri kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş grubu çocuklarda ise 3 mg/gün 'dür <sup>[7]</sup>.

#### Cinko

Zn formları suda çözünebilen, kloratlar, klorürler, sülfat ve nitratlar şeklindedir. Oksitler, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar gibi nispeten suda çözünemeyen şekilde bulunurlar. Emilimi toprakta Zn konsantrasyonunu yöneten önemli bir faktördür ve toprağın pH'ı, kil mineral içeriği, toprak organik maddesi ve toprak tipi gibi faktörler tarafından etkilenir. Zn genellikle Cl-, PO<sub>4</sub>-, NO<sub>3</sub>- ve SO<sub>4</sub>-2 ile bileşik oluşturur [9].

#### Cinko Kaynakları

Zn, en yaygın olarak metal kaplama ve alaşımlarda kullanılır. Zn yıllık tüketimde dünyada tüketilen metaller içerisinde dördüncü sırada yer almaktadır (Fe, Al ve Cu). Zn özellikle ipek ipliği, fiber üretimi, çelik sanayi ve katot arıtımı uygulayan soğutma sistemleri ile metal proses atık sularında bulunur. Ayrıca Zn otomobil endüstrisinde, kozmetik, merhem, vernik, kauçuk, mürekkep, karbon kağıtları, boya maddeleri, silgi ve muşamba üretiminde kullanılmaktadır. Zn, parşömen kağıtları, cam, otomobil lastikleri, televizyon ekranları, kuru pil ve elektrik ekipmanlarının üretimi için gereklidir. Tarında ise önemli bir mikro besin gübresi olup, ahşap koruyucu ve insektisit olarak da kullanılmaktadır [9].

### Toprak ve Bitkilerde Çinko

Topraklarda toplam Zn genellikle 10-300 mg/kg, ortalama olarak ise 30-50 mg/Kg arasındadır. Yıkanmanın fazla olduğu bazı asitli topraklar, 10-30 mg/kg gibi düşük düzeylerde Zn içermektedir. Çinko sadece yüksek konsantrasyonlarda toksiktir [8].Çinkonun, suda çözünen formları bitkiler için uygundur ve çinko alımı, maddenin topraktaki konsantrasyonu arttıkça artar. Çinko alınımı, bitkinin türüne olduğu kadar bulunduğu ortama da bağlıdır. Özellikle ortamdaki kalsiyum miktarı çinko alınımını etkiler. Çinko, genellikle bitki köklerinde bulunur [10].

#### Çinkonun Sağlık Açısından Etkileri

Çinko, insanlar, hayvanlar ve bitkiler için mutlak gerekli bir elementtir. Özellikle enzim faaliyetlerinde rol oynamakta ve enzimlerin yapısında yer almaktadır. Başlıca görevleri: RNA, DNA, protein sentezi, insülinin aktivasyonu, Vitamin-A'nın hücrelere taşınması ve kullanımı, yaraların iyileşmesi, hücrelerin bölünerek çoğalabilmesidir. Ayrıca tat alma, bağışıklık sisteminin güçlendirilmesi, davranış ve öğrenme performansının artışı, anne karnındaki ve doğmuş çocukların büyüme ve gelişimi, kanda yağların taşınması gibi birçok olayda görev almaktadır [8].

#### Kadmiyum

Gümüş beyazlığında, yumuşak, oldukça elektropozitif ve işlenebilir bir metal olan kadmiyum birçok özelliği ile çinkoya benzer. Kadmiyum ve bileşikleri yüksek derecede zehirli maddedir. Kadmiyumun doğada tek başına bulunduğu minerali yoktur. Çinko mineralinde CdCO3 veya CdS halinde çok az miktarda bulunur. Kadmiyum yerkabuğunda 1 mg/kg'dan az miktarda bulunur [7].

#### Kadmiyum Kaynakları

Kadmiyumun doğada yayınım miktarı yıllık 25,000 – 30,000 tondur ve bunun 4000 – 13.000 tonu insan faaliyetlerine bağlı olarak ortaya çıkar. İnsan yaşamını etkileyen önemli kadmiyum kaynakları; sigara dumanı, rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, tohum aşamasında kullanılan gübreler ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır. Kadmiyum özellikle yeniden sarj edilebilen bataryalarda ve alaşımlarda kullanılmaktadır [7].

#### Atmosferdeki Süreçleri

Kadmiyum havada hızla kadmiyum okside dönüşür. Kadmiyum sülfat, kadmiyum nitrat, kadmiyum klorür gibi inorganik tuzları suda çözünür. Havadaki kadmiyum konsantrasyonu 1 mg/m³ limitini aştığında solunumdaki akut etkileri gözlenir. Kadmiyumun vücuttan atılımının az olması ve birikim yapması nedeni ile sağlık üzerine olumsuz etkileri zamanla gözlenir.

Endüstriyel olarak kadmiyum zehirlenmesi kaynak yapımı esnasında kullanılan alaşım bileşimleri, elektrokimyasal kaplamalar, kadmiyum içeren boyalar ve kadmiyumlu piller ile olur <sup>[7]</sup>.

## Toprak ve Bitkilerde Kadmiyum

Kadmiyum ağır metaller içinde, suda çözünme özelliği en yüksek olan elementtir. Bu nedenle doğada hızlı yayınım gösterir ve insan yaşamı için gerekli elementlerden değildir. Suda çözünebilir özelliğinden dolayı Cd²+ halinde bitki ve deniz canlıları tarafından biyolojik sistemlere alınır ve akümle olma özelliğine sahiptir. Kadmiyum gübre ve pestisitler de bulunduğundan kolayca topraklara karışabilmektedir. Karaciğer, mantar, kabuklu deniz ürünleri, midye, kakao tozu ve deniz yosunu gibi gıdalarla vücuda alınmaktadır [7].

## Kadmiyumun Sağlık Açısından Etkileri

Dünya Sağlık Örgütü verilerine göre yerleşim alanlarındaki atmosferin ortalama 0.001 g/m³ düzeyinde kadmiyum ile kirlendiği hesaplanmıştır. Bunun sonucu olarak insanların solunum yolu ile günlük olarak 0.02-2 mg kadmiyum aldıkları saptanmıştır. Kadmiyum oksidin duman şeklinde yüksek oranda solunması akut, pnomönisitis, akciğer ödemi ve öldürücü etkiler yaptığı ortaya çıkmıştır. Uzun süreli maruz kalmadan böbrek en fazla etkilenen organdır. Böbrekte oluşan hasarın giderimi mümkün değildir. Akciğer ve prostat kanserlerinin oluşumunda da kadmiyumun etkisi belirlenmiştir [7].

#### Nikel

Nikel, doğada çok düşük seviyede bulunan bir elementtir. Parlak, gümüşümsü, sert bir ferromanyetik olan nikel metali nitrik asitte çözünebilirken, seyreltik hidroklorik ve sülfürik asitte az oranda çözünebilmekte, sıcak-soğuk su veya amonyakta ise hiç çözünememektedir.

Çalışma yerlerinde toz olarak havada izin verilen değerler; nikel bazında 0.015 mg/m³ iken nikel-karbonil için 0.007 mg/m³'tür. Besin olarak toplam nikel alınımı, hayvan yiyecekleri veya bitkilerin tükettikleri miktarlara bağlıdır. Günlük nikel alınımının yaklaşık yarısı ekmek, içecek ve tahılların tüketilmesiyle olmaktadır [7].

## Nikel <u>Kaynakları</u>

Nikelin ana kullanım alanı paslanmaz çelik, bakır-nikel alaşımları ve diğer korozyona dayanıklı alaşım üretimleridir. Saf nikel kimyasal katalizör olarak elektrolitik kaplamada ve alkali pillerde, pigmentler, madeni para, kaynak ürünleri, mıknatıslar, elektrotlarda, elektrik fişlerinde, makine parçaları ve tıbbi protezler de kullanılmaktadır [7].

## Atmosferdeki Süreçleri

Doğal yayınımı yanında insan aktivitelerine bağlı olarak da doğada bulunmaktadır. Havada bulunan nikele uzun süre maruz kalınması insan sağlığını olumsuz etkiler. Nikel yakıtların yanması, madencilik, kentsel atıkların yakılması ile atmosfere yayılmaktadır. Bunun yanı sıra lağım çamuru karışmış toprakta ve sigarada (0–0.51µg/sigara) bulunmaktadır. [7].

## <u>Toprak ve Bitkilerde Nikel</u>

Bitkiler nikeli absorbe ederek bünyelerine alır, ekolojik döngüyle sebze ve meyvelerden canlıların vücutlarına nikel alımı yüksektir. Nikelle kirlenen toprak veya su deriyle temas ettiğinde de nikele maruz kalınabilir <sup>[7]</sup>.

## Nikelin Sağlık Açısından Etkileri

Havadaki nikel bileşiklerinin solunması ile solunum savunma sistemi ile ilgili olarak anormal fonksiyonlar meydana gelir. Nikele maruz kalmanın oluşturabileceği başlıca sağlık riski solunum

sistemi kanserleridir. Nikelle çalışan kişilerde astım gibi olumsuz sağlık etkilerinin yanı sıra, burun ve gırtlak kanserleri de olabilmektedir.

Deri absorbsiyonu sonucunda alerjik deri hastalıkları ortaya çıkar. Derideki etkileşim nikel içeren takı kullanımında ortaya çıkabilmektedir <sup>[7]</sup>.

#### Civa

Civa, uçucu bir element olduğundan oda sıcaklığında sürekli buharlaşan tek elementtir. Buharlaştığı ortamda zehir etkisi yapar. Herhangi bir yüzeye cıva döküldüğü zaman üzerine toz kükürt serpilmesi gerekir. Civanın Hg<sup>+1</sup> ve Hg<sup>+2</sup> halinde çeşitli bileşikleri vardır. Metalik, inorganik ya da organik formda bulunmaktadır. İsı iletkenliği kötü olmasına rağmen elektrik iletkenliği oldukça iyidir. Civa, diğer metallerle kolayca alaşım yapar. Bu alaşımlara "amalgam" adı verilir. Civa; elektrik akımıyla birlikte neon, argon, kripton, ksenon gibi soy gazlarla birleşebilir. Civanın önemli özelliklerinden biri; canlılarda besin zinciri içinde büyüyerek birikebilmesidir. Bu özelliğe "biyolojik büyüme" denilmektedir. Civadan besinler yoluyla etkide daha çok organik cıva bileşikleri sorumludur [11]

#### Civa Kaynakları

Civa; tarımda, elektrik endüstrisinde, çimento endüstrisinde, kâğıt ve selüloz üretiminde, boyalarda, katalizör olarak kimya endüstrisinde, pek çok elektrik prizinde cıva iletici olarak, floresan ampullerin üretiminde, termometre, barometre ve manometrelerde, dolgu maddesi (amalgamlarda) olarak diş hekimliğinde kullanımı çevresel kirlenmeye neden olmaktadır. İnorganik cıva bileşikleri ve pestisitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Organik cıva bileşikleri kâğıt ve selüloz endüstrisinde antibakteriyel olarak da kullanılmaktadır.

Besinler, özellikle balık, balık ürünleri ve diğer deniz ürünleri, en önemli organik cıva kaynaklarıdır. Civa; vücutta kan, idrar ve saçta saptanabilmektedir [11].

## Atmosferdeki Süreçleri

Yerkabuğunda ortalama 0,08 ppm oranında bulunan cıva deniz suyunda 3x10<sup>-5</sup> ppm civarında bulunmaktadır. Doğal cıva içeriği havada 0,005–0,06 ng/m³; bitkilerde 0,001–0,3 μg/g seviyelerindedir <sup>[11]</sup>. Hg çoğu zaman atmosferde elementer Hg buharı şeklinde bulunur. Hg'nın toprak, su, sediment veya biyotada karşılaşılan formu inorganik tuzlar ve inorganik Hg kompleksleri şeklindedir. Hg'nın toprak ve sediment içindeki akıbeti Hg'nin uygulanan kimyasal formuna, inorganik reaktivitesi ve organik toprak kolloidleri, toprak pH'ı, toprak organik maddesi ve redoks potansiyeline bağlıdır. Bu faktörler arasında Hg adsorbsiyon kontrolünde pH en önemlisidir. Toprak parçacıklarının her iki yüzey yükü ve metal türleşmesi özellikle pH tarafından belirlenir <sup>[9]</sup>.

#### Toprak ve Bitkilerde Cıva

Cıva fosfat, karbonat ve sülfit şeklinde çözünürlüğü düşük formlar oluşturmak üzere toprakta hareketsiz hale geçmektedir. Hareketsiz hale geçen ve suda çözünmeyen cıva bileşikleri bitkiler tarafından alınamaz haldedir. Ancak bu bileşiklerin tekrar metalik cıvaya redükte olma imkânı vardır. Böylece cıvanın buharlaşması ve çevresel hareketi mümkün olabilir [10].

#### Cıvanın Sağlık Açısından Etkileri

Cıva ile ilgilli endüstri alanlarında, cıva içeren atıkların bulunduğu sahalarda, termik santrallerde çalışanlar ve bu tür tesislerin yakınlarında oturanlar ile cıva konsantrasyonu yüksek sularda yaşayan deniz canlılarını sıklıkla tüketen kişilerin bünyesindeki cıva miktarları tehlikeli sınırlar üzerine çıkabilir. Bunların dışında bireysel olaylar ile vücuda cıva alımına evde kırılan termometre-barometre türü aletlerden yayılan cıvanın gerek soluma yolu ve gerekse vücutta bulunan açık yaralar ya da oral yollarla alınması ile diş tedavisi için yaptırılan amalgam dolgular neden olabilir. Sinir sisteminin cıva bileşiklerine karşı çok yüksek hassasiyeti vardır. Bunun yanında vücuda alınan cıvanın beyin ve böbrekler üzerinde de ağır tahribatlar yarattığı yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir [11].

#### Demir

Demir sağlığın sürdürülebilmesinde görev alan protein ve enzimlerin tamamlayıcı bir parçasıdır. İnsanlarda demir, oksijen taşınmasında yer alan proteinlerin zorunlu bir bileşenidir. Aynı zamanda,

hücre gelişiminin ve çeşitlenmesinin düzenlenmesinde zorunludur. Demirin yetersiz alımı oksijenin hücrelere ulaştırılmasını kısıtlar, böylece yorgunluk, düşük iş performansı ve bağışıklığın azalmasına sebep olur. Diğer bir yandan demirin fazla alımı zehirlenme hatta ölüme sebep olabilir.

Demirin vücutta yaklaşık üçte ikisi hemoglobinde bulunur ve kırmızı kan hücrelerindeki protein dokulara oksijen taşır <sup>[7]</sup>.

### Toprak ve Bitkilerde Demir

Demir minör elementler arasında sayılmakla beraber, yer kabuğunda en fazla bulunan elementler arasında dördüncü sıradadır. Bitkiler tarafından az miktarda alınır. Demir klorofilin oluşumu için gereklidir. Demir eksikliğinde klorofil iyi oluşamaz ve bitkilerde kolay görülen kloroz hastalığı belirir. Demir eksikliğinde bitkilerin yaprakları açık sarı renk olur. Bu durum özellikle genç yapraklarda daha belirlidir. Yaprak damarları koyu renkli kaldığı halde damarlar arası açık renk alır. Demir klorozu yapraklara veya doğrudan doğruya toprağa ferrisülfat (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) vermek suretiyle önlenebilir. Kalkerli topraklarda demir sülfatı toprağa vermek faydasızdır. Bitkilerin yapraklarına püskürtülmelidir <sup>[7]</sup>.

#### Demirin Sağlık Açısından Etkileri

Altı yaş ve daha küçük çocuklarda, yanlışlıkla aşırı dozda alınmış demir içeren ürünler ölüme neden olmaktadır. Buna rağmen ağız yolu ile alınan demirin öldürücü dozu yaklaşık olarak vücut ağırlığının 200-250 mg/kg kadardır. Akut zehirlenmenin belirtileri vücut ağırlığının 20-60 mg/kg değerinde gözlenmektedir [7].

#### Krom

Vücutta insulin hareketini sağlayarak karbonhidrat, su ve protein metabolizmasını etkileyen krom, doğada her yerde bulunan bir metaldir. Havada>  $0.1 \mu g/m^3$  ve kirlenmemiş suda ortalama  $1~\mu g/L$  bulunur. Pek çok toprakta az miktarda krom (2-60 mg/kg) bulunurken, kirlenmemiş bazı topraklarda bu değer 4g/kg'a kadar çıkmaktadır. İlk kez 1789'da Fransız L. N. Vauquelin tarafından üretilmiş ve çok renkliliğinden dolayı yunanca renkler anlamına gelen krom olarak adlandırılmıştır. Günümüzde özellikle alaşım elementi olarak kullanılmaktadır [12].

#### Krom Kaynakları

Kromun kâğıt endüstrisi, kimya sanayi, gübreler, metal işleri ve dökümhaneler, deri tabaklama, enerji santralleri gibi çok geniş uygulama alanları vardır. Kromun antropojenik temel kaynakları elektrikli fırınlardan, çelik üretiminden ve kömür yakıtlı santrallerden kaynaklanan atmosferik birikimdir. Çeşitli endüstriyel prosesler, elektro kaplama, deri tabaklama, metal işleme, tekstil ve kürk boyama gibi faaliyetler ile Cr ile kirlenmiş atıksu deşarjı olabilir [9].

#### Atmosferdeki Süreçleri

Krom içeren minerallerin endüstriyel oksidasyonu ve fosil yakıtların, ağaç ve kâğıt ürünlerin yanması sonucunda doğada altı değerlikli krom oluşmaktadır. Okside krom havada ve saf suda nispeten kararlı iken ekosistemdeki organik yapılarda, toprakta ve suda üç değerliğe geri redüklenir [10].

## Toprak ve Bitkilerde Krom

Tarım topraklarında izin verilebilir toplam Cr düzeyi 100 mg/Kg ve ekstrakte edilebilir Cr düzeyi ise 1 mg/Kg dolayındadır. Serpantin ana maddesinden oluşan topraklar Cr yönünden zengindir. Bitkilerde Cr kapsamının artışı fazla görülmemektedir. Çoğu topraklarda Cr'un hareketsiz duruma geçmesi nedeniyle suda çözünürlüğü fazla olan Cr tuzlarının kullanılması durumunda bile genellikle zararlı bir etkiye rastlanmamıştır. Kromun bitki bünyesinde hareketi de oldukça sınırlıdır. Buna karşılık çok yüksek düzeylerde uygulanan Cr, bitkilerde toksik etkide bulunabilmektedir. Krom zehirlenmesinde bitki kökleri küçük, yapraklar dar ve kahverengi kırmızı bir renktedir. Yapraklarda küçük yanık lekeler oluşur [8].

### Kobalt

Kobalt sert, parlak gümüş renginde ve kırılgan bir yapıya sahiptir. Nikel ve demir ile davranış bakımından benzerlik gösteren ferromanyetik bir metaldir. Manyetik geçirgenliği demirin yaklaşık olarak 2/3 katıdır. Saf kobalt, oluşturduğu bileşiklerin alüminyum, karbon veya hidrojenle indirgenmesi

sonucu elde edilir ve saf haldeyken bilinen en yüksek Curie sıcaklığına sahiptir (1121°C). Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğe gerek duyulan malzemelerin yapısında kullanılır [13].

#### Kobalt Kaynakları

Doğada yaygın halde bulunmakla birlikte yer kabuğunun sadece %0,001'ini oluşturmaktadır. Kayalarda, toprakta, bitkilerde, hayvanlarda ve okyanus diplerindeki yumrularda az miktarlarda rastlanır. Metamorfik kayaçların oluşumu, kobalt konsantresine dayanmaktadır. Bu yüzden metamorfik kayaçlarda bulunan kobalt seviyesi esas olarak volkanik veya tortul kayaç kaynağındaki elementin miktarına dayanmaktadır. Kobalt özellikle bakır, nikel, gümüş ve bunun yanı sıra altın, kurşun ve çinko cevherlerinden madencilik yöntemleriyle yan ürün olarak elde edilmektedir. Kobalt dünyadaki en gerekli elementlerden bir tanesidir. Saf halde kobalt çok az miktarda uygulama alanına sahiptir fakat alaşım elementi olarak ve kimyasalların kaynağı olarak kullanılması, kobaltı stratejik olarak önemli kılmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt en çok süper alaşımlarda ve roket endüstrisinde kullanılan özel çeliklerde ayrıca mobil telefon, dizüstü bilgisayar gibi taşınabilir elektronik cihazların şarj edilebilir bataryalarında kullanılmaktadır. Bileşikleri ise petrol ve seramik endüstrisinde katalizör olarak, boyalarda pigment, mürekkep ve verniklerde kurutma maddesi olarak kullanılır.

#### Kobaltın Sağlık Açısından Etkileri

Havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması sonucunda kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olur. Kobalt içeren implant takılan bölgelerde tümör oluşumuna da rastlanmış ve hayvanlar üzerinde yapılan deneylerde, kobalt metalinin, suda çözünür kobalt bileşiklerinin kansere yol açtığı kanıtlanmıştır. Kobaltın vücuttaki normal miktarı 80-300 μg' dır ve kırmızı kan hücrelerinde, karaciğerde, dalakta, böbrekte, pankreasta depolanır. Et, karaciğer, böbrek, midye, istiridye, süt, balık ve deniz yosunları ve daha düşük miktarda olmakla beraber kara sebzeleri de kobalt içerir. Diğer taraftan sigara dumanında da kobalt bulunmaktadır [14].

## Ağır Metallerin Ölçüm Yöntemleri

Ağır metal analizlerinin yapılması için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Doğru analitik yöntemin seçilmesi için kesinlik, duyarlık, tayin sınırı, derişim aralığı ve seçicilik gibi sayısal ölçütlere dikkat edilmelidir [7].

#### Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorbsiyon spektroskopisi, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromanyetik ışınları absorblaması üzerine kurulmuştur. Absorblanan elektromanyetik ışınlar genellikle mor ötesi ve görünür olan ışınlardır. Bir elementin Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi ile analizini yapmak için, o elementin önce nötral hale, sonra buhar haline gelmesi daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromanyetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem, ya elementi bileşik halinde içeren bir çözeltinin sis halinde yüksek sıcaklıkta bir alev içine püskürtülmesi ya da elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi ile gerçekleştirilir [15].

### İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), örneklerin yüksek sıcaklıktaki bir plazmaya genellikle argon gönderilerek moleküler bağların kırıldığı ve atomların iyonlaştırıldığı bir analitik tekniktir. Örnek, genel olarak bir solüsyon halinde örnek giriş sistemi aracılığıyla nebulizöre ve sprey odacığına iletilir. Burada yüksek hızlı argon akışı sayesinde örnek solüsyonu sisleştirilir. Sadece çok küçük damlacıklar argon plazmasına taşınır, diğerleri doğrudan atığa gider. 6000 °K sıcaklıklardaki plazma, örneği buharlaştırır ve iyonize eder. İyon akışı atmosferik basınçtan örnekleyici ve süzücü konlar aracılığıyla yüksek vakumlu bir ortama gider. Daha sonra iyon akımı iyon lensleri aracılığıyla quadrupul'a odaklanarak kütle filtresine yönlendirilir. İyonlar kütle spektrometrede kütle yük oranına göre ayrılırlar ve dedektör tarafından ölçülürler.

ICP-MS, hızlı ve uygun kütle aralığıyla çözeltide eser element tayinine uygundur. Basit spektra, düşük tayin sınırı ve izotop oranlarına uygunluk ICP-MS'i cazip hale getiren özelliklerdir. Birçok element için tayin sınırı ng/L'nin altındadır. Çoklu element tayini yapabilmesi sayesinde nitel analizlerde ve izotop oranlarının belirlenmesinde olduğu gibi, metalik elementler de dahil olmak üzere periyodik tablodaki elementlerin büyük çoğunluğunun çeşitli örneklerdeki nicel ve yarı nitel tayinlerinde de kullanılmaktadır. Birçok element için pg-mg/L arasında kalibrasyon grafikleri çizilebilmektedir. Bu nedenle farklı derişime sahip birçok elementin aynı anda tayini yapılabilmektedir. Değişik örnek göndericiler kullanıldığında ICP-MS sıvı örnekler dışında katı örneklerin analizinde de kullanılmaya başlanılmıştır. ICP-MS genel olarak, atık sular, içme suları, gıda, hidrojeoloji, jeokimya, jeoloji, petrokimya alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

#### TOPRAKTA AĞIR METALLER

Ağır metal kirliliği, toprakta en zor giderilen kirliliklerden birisidir. Ağır metaller toprağa; oluşum sırasında ana materyalin yapısında bulunmaları ve maden, endüstri ve tarımda kullanılan kimyasal maddeler gibi çeşitli kirleticiler ile toprağa ulaşabilmektedirler. Toprakta bulunan ağır metallerin yüksek konsantrasyonları toprak ekosisteminde bulunan canlılara toksik etkiye ve toprakta biyolojik ve biyokimyasal reaksiyonları etkileyerek/engelleyerek toprak özelliklerinde bozulmaya neden olabilmektedirler [16].

### Toprakta Ağır Metal Kaynakları

Topraktaki tarımsal ve endüstriyel faaliyetler sonucunda toprağın doğal yapısı yabancı maddeler tarafından kirletilir. Bu maddelerin pek çoğu toprağın bünyesinde belirli oranlarda ve çoğunlukla eser miktarlarda bulunur. Bu nedenle ağır metaller kimyasal kirlilik denince ilk akla gelen kirleticilerdir. Tarımda verimliliği yükseltmek için topraklara uygulanan DAP, TSP ve diğer fosforlu gübrelerin aşırı ve kontrolsüz kullanılması ile toprakların üst kısımlarında başta Cd olmak üzere bazı ağır metallerin ciddi ölçüde birikimi gözlenmektedir. Ağır metaller toprakta organik maddenin mineralizasyonu, solunum aktivitesi, enzim aktivitesi ve nitrifikasyon olayları başta olmak üzere biyokimyasal tepkimeleri doğrudan etkilerler. Toprakta pH değerinin düşmesiyle çoğunlukla artan ağır metal aktivitesi topraktaki organik bileşiklerin immobilizasyon hareketi tarafından önlenebilmektedir. Bu durum Cd, Mn, Ni ve Zn'nun yarayışlılığını azaltabilmektedir.

Asit yağmurlarının etkilediği bölgelerdeki topraklarda asitleşme artar ve dolayısıyla topraklarda ağır metal hareketliliğinin artışı Mo hariç bitkiler tarafından ağır metallerin alınmasını artırmaktadır. Otoyollardaki yoğun araç trafiği otoyol kenarlarındaki tarım topraklarını ağır metal kirliliği bakımından önemli ölçüde etkiler ve bu tip tarım arazilerinde özellikle Cd, Pb ve Ni kirliliği önemli ölçüde artmıştır [17]

#### Toprakta Ağır Metal Giderim Yöntemleri

Kirlenmiş topraklar için olası ıslah yöntemleri aşağıdaki gibidir:

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

Topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanılmasının önemli olduğu düşünüldüğünde ekonomik bir seçenek olabilmektedir. Toprağın arıtılması için fiziksel, kimyasal, termal ve/veya biyolojik prosesleri içeren pek çok metot mevcuttur. Uygun toprak arıtım metodunun seçimi, bölge karakteristikleri, giderilecek kirleticinin tipi, konsantrasyonu ve kirlenmiş arazının sonraki kullanımı gibi faktörlere bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanan(in-situ) teknolojiler üzerinde yapılan arastırmalar hız kazanmıstır [18].

## İzolasyon ve İmmobilizasyon Teknolojileri

İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi için uygulanmaktadır. Çelik, çimento, bentonit ve harç duvarlardan yapılan fiziksel bariyerler

kirlenmiş bölgenin üzerini kaplamak ve kirleticinin toprak profilin de yatay ve düşey yöndeki hareketini sınırlamak için yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Yöntemin maliyeti yüksek olduğundan geniş alanlarda kullanılması dezavantaj yaratır. Kirliliğin gideriminden daha çok kirliliğin yayılmaması amaçlı bir uygulama olması nedeniyle, topraktaki ağır metal kirliliği giderimi için uygun bir teknoloji olarak görülmemektedir [16].

## Mekanik Ayırma Teknolojileri

Kirlenmiş toprakların arıtılmasındaki diğer bir yaklaşım, daha büyük ve temiz partiküllerin daha küçük ve kirli partiküllerden ayrıldığı büyüklük seçici proseslerin kullanımıdır. Ayırma santrifüj gücüne dayalı hidrosiklonlar, gravimetrik çöktürmeye dayalı akışkan yatak ayırıcılar, kirli partiküllerin farklı yüzey özelliklerine dayanan flotasyon ayırıcılar ve metallerin manyetik özelliklerine dayanan manyetik ayırıcılar ile gerçekleştirilmektedir. Fiziksel ayırma tekniklerinin, belirli bir formdaki metal kirliliğinin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılabilmeleri ve arıtılacak toprağın hacmini azaltmaları nedeniyle diğer yöntemlerle kombine kullanım potansiyelleri yönünden gelecekteki uygulamaların artarak devam edeceği düşünülmektedir [18].

#### Pirometalurjik Teknolojiler

Pirometalurjik prosesler de yüksek sıcaklık fırınları kullanılarak kirlenmiş topraktaki metaller buharlaştırılır. Kirleticilerin buharlaşması için 200-700°C sıcaklık uygulanır ve buharlaşmanın ardından metaller geri kazanılır veya immobilize edilir. Bu metotlar özellikle cıva için uygundur <sup>[18]</sup>. Bu yöntemin yüksek sıcaklıklarda kolayca form değiştirmeyen diğer ağır metaller için kullanımı uygun görülmemektedir.

## Elektrokinetik Teknolojiler

Kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrotlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir.

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Kirletici hareketinin yönü ve derecesi; toprağın tipi ve yapısı, kirleticinin tipi ve konsantrasyonu ve sistemin ara yüzey kimyası gibi faktörler tarafından belirlenmektedir.

Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında(in-situ) hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında(ex-situ) maliyeti düşük bir proses olmasıdır [18].

## Biyoremediasyon Teknolojileri

Biyoremediasyon; mikroorganizmaların kirleticileri bünyelerine alma kapasitesi ve bunları büyüme ve metabolik faaliyetleri için kullanmaları esasına dayanır. Biyoremediasyonun asıl amacı, mikrobiyal büyüme ve aktivite için en uygun şartların sağlanmasıdır.

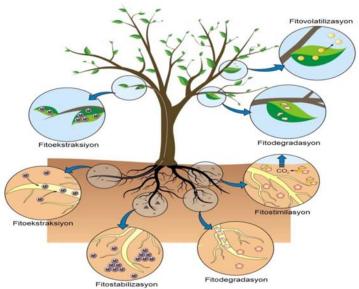
Alanın havalanma ve doygunluk derecesine bağlı olarak farklı teknolojiler kullanılabilir.

Biyoremediasyon iki şekilde uygulanır. Birincisi atıkların döküldüğü bölgeye besin aktarımı yapılarak, toprağın bakteri kompozisyonuna göre, hali hazırda toprakta bulunan bakteriler etkin duruma geçirilir. Bu yöntem düşük kirletici konsantrasyonlarında kullanılır. İkincisi toprak kazılarak yerinden alınır ve kirletici parçalama yeteneğine sahip yeni bakteriler ilave edilir. Çevresel koşullar kontrol edilir veya mikroorganizmaların metabolik aktivitelerini ve büyümelerini optimize etmek için koşullar değiştirilir. Biyoremediasyon için çevresel şartların optimizasyonun da sıcaklık, inorganik besinler (öncelikle azot ve fosfor), elektron alıcılar (oksijen, nitrat ve sülfat) ve pH gibi faktörler uygun hale getirilir [19].

## Fitoremediasyon Teknolojileri

Fitoremediasyon, çevredeki kirleticilerin alınmasında veya bu kirleticilerin etkisiz hale getirilmesinde hiperakümülatör bitkilerin kullanılması olarak tanımlanır. Farklı ıslah yöntemleriyle kıyaslandığında avantajları; oldukça düşük masraflı, estetik olarak memnun edici olmasıyla beraber uygulama kolaylığı ve uygulama süresinin kısalığıdır.

Fitoremediasyon teknolojileri kirleticiler metal içerikli ise fitoekstraksiyon, fitostabilizasyon ve rizofiltrasyon, organik kirletici ise fitodegradasyon, rizodegradasyon ve fitovolatilizasyon olmak üzere sınıflara ayrılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Fitoremediasyon Tiplerinin Şematik Gösterimi [20]

Bitki kökleri ile topraktan alınan ağır metallerin bir kısmı, bitki bünyesindeki enzimler aracılığı ile bozunmakta ve kimyasal formlarını değiştirmekte, bir kısmı topraktan aldığı kirleticileri transpirasyon yardımı ile atmosfere salınmakta ve diğer kısmı ise herhangi bir bozunuma uğramayıp bitkinin vejetatif organlarında birikerek, bitkinin hasadıyla ortamdan uzaklastırılmaktadır <sup>[20]</sup>.

#### Toprağı Su/Sıvı ile Yerinde Temizleme Teknolojileri

Bu yöntemde topraktaki kirleticiler su ile veya uygun sulu çözeltilerle ekstrakte edilirler. Kullanılan su veya uygun çözelti kirleticinin çözünmesini sağlayarak mobilitelerini ve migrasyonlarını arttırır ve böylece ekstrakte olmalarını kolaylaştırır. Sıvı uygulaması toprağın yüzeyine yapılabileceği gibi kirlenmiş araziye enjekte de edilebilmektedir. Proses sonucu oluşan sızıntı suyu tipik olarak kirli bölgenin altındaki yeraltı suyundan pompalarla alınarak arıtım uygulanır [18]. Su ile temizleme yöntemi yalnızca suda çözünebilen metal gideriminde etkili olurken, diğer metallerin giderimi için farklı çözücülerin kullanılması gerekmektedir <sup>[16]</sup>.

#### Toprak Yıkama Teknolojileri

Toprak yıkama teknolojisi, kazılmış toprağa uygulanan ve topraktaki çok sayıda organik, inorganik ve radyoaktif kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili, klasik kimyasal-fiziksel ekstraksiyon ve ayırma proseslerini içeren su bazlı bir arıtım teknolojisidir. Bu su bazlı teknoloji, kazılmış topraktaki kirleticileri ayırmak için mekanik prosesleri ve/veya kirleticilerin çözünürlük özelliklerini kullanmaktadır [18].

#### Hava-Toprak-Ağır Metal İlişkisi

Kuru havadaki toz ve gazlar bir süre havada asılı kaldıktan sonra başta ağaçlar olmak üzere, bitkiler ve toprak tarafından tutulur ve burada birikirler. Yağışlı havalarda ise havadaki zararlı maddeler ve ekosistemde kuru olarak birikmiş olanlar yağış suyuyla toprak suyuna karışırlar, hatta akarsuların da kirlenmesine yol açarlar. Bu olumsuz gelişmelerle hava, su ve toprak doğal özelliğini kaybederek, ekosistemdeki tüm canlılar için zararlı maddelerle yüklenmiş olur. Toprağın kirlenmesi, hava kirliliği ile yakından ilgilidir. Hava kirliliğinin sebebi; endüstriyel kuruluşların, termik santrallerin, taşıtların yakıt ve atık gazlarıdır. Bunlardan oluşan asit ve alkali yağmurlar toprağın fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirerek toprağın kirlenmesine sebep olmaktadır. Hava kirliliğinde etkili kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>), azot oksit (NO<sub>x</sub>) gibi gazlar, hava nemi ile birleşerek asitleri oluşturmakta ve yağışlarla toprağa inerek toprağın da asitleşmesine yol açmakta, yani pH değerini düşürmektedirler. Asitliği artan topraklarda ağır metal iyonlarının yoğunluğu artmakta ve toprağın iyonları tutma gücü azalarak Ca, Mg, K gibi besin elementlerinin sızıntı suyuyla yıkanmasına sebep olmaktadır. Bu durumda topraktaki bazik element miktarı azalmakta, buna karşın asit element miktarları artmaktadır. Asit elementlerinin topraktaki artışı, bitki kökleri ve mikroorganizmalar üzerinde zehir etkisi yapabilmekte, hatta ölüme neden

olabilmektedir. Toprağın asitliği ile ağaçların ağır metal alımı arasında pozitif bir korelasyon vardır. Yer kürede mevcut ağır metal bileşiklerinin çözünürlüğü, çözeltinin pH'ına oldukça yüksek bir düzeyde bağlıdır. Toprak reaksiyonu asit, yani pH derecesi küçük ise ağaçlar topraktan Al, Fe, ve Mn gibi ağır metalleri bol miktarda alırlar. Toprağın asitleşmesi ile ağır metallerin bitkilere verdiği zarar bitkinin cinsine ve türüne göre değişse de kirliliğin giderek artmasının, orman ekosistemini bozduğu bilinmektedir [15].

#### **SONUC**

Ağır metaller kirlilik faktörleri olarak tüm canlı ve insan hayatında tehlike ve risk oluşturmaktadır. Maruz kalınan doz, genetik, kişinin bağışıklık direnci ve genel sağlık hali, yaş, beslenme düzeyi gibi faktörlere bağlı olarak insanlarda başta kanser olmak üzere çeşitli hastalıklara sebep olmaktadırlar. Gıda zincirinin dısında solunum ve deri yoluyla da canlılara geçerek ciddi zararlar verirler.

Dünyada ve ülkemizde tehlike oluşturan ağır metallerin neden olduğu toprak kirliliğini en aza indirmek için acil önlemler alınmalıdır. Kirli toprakta sağlıksız yetişen bitkisel ürünler insan ve hayvan hayatını doğrudan olumsuz etkilemektedir. Toprakta ağır metal kirliliği doğadan yok edilememekte sürekli kalabilmektedir. Bu durumda öncelikle ağır metal maden işletmeciliği ve diğer endüstri üretimleri ve/veya diğer toprak kirletici faaliyetler ve üretim yöntemleri toprak kirliliğine en az zarar verecek hatta hiç zarar vermeyecek koşullarda yapılmalıdır [21].

Topraktaki ağır metallerin bitkilerin yapısına girmeleri, hareketli hale geçtiklerinde (serbest iyon haline) taban suyuna karışarak suyun niteliğini bozmaları, mikroorganizmalara zarar vermeleri, besin zincirine girerek diğer canlılara dolaylı yoldan zarar vermeleri, hücrelerde plazmanın sertleşmesi, şişmebüzülme, proteinlerin çökelmesine neden olmaları en tehlikeli özellikleridir.

Ağır metallerin toksisite derecesi; metalin konsantrasyonuna, bulunuş formuna (metal, iyon, organik bileşik, vs.), fertlere, türlere, etki süresine, bulunduğu yere vb. gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir [10].

Günümüzde evrensel bir problem halini alan toprak kirliliği için en iyi çözüm toprak kirliliğini önleme çalışmalarıdır. Ancak, gelişmekte olan ülkemizde henüz yeterince önlem alınmadığı ve kirlenmiş topraklarla ilgili çalışmaların yeterli seviyede olmadığı görülmektedir. Öncelikle kirlilik potansiyeline sahip bölgelerin incelenmesi ve arıtım gerektirecek bölgelerin tespit edilmesi gerekmektedir. Daha sonra bölge özellikleri, kirletici özellikleri, hidrojeolojik özellikler ve ekonomik uygunluk gibi çok sayıda faktör dikkate alınarak gerekli fizibilite ve laboratuvar ölçekli çalışmalar yapılarak uygun arıtım yöntemi seçilmelidir [18].

#### KAYNAKLAR

- [1] Bayram H., Dörtbudak Z., Fişekçi F., Kargın M., Bülbül B., 2006, Hava Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri, Dünyada, Ülkemizde ve Bölgemizde Hava Kirliliği Sorunu, Dicle Tıp Dergisi, Cilt:33, Sayı:2, 105-112.
- [2] Özdemir H., Borucu G., Demir G., Yiğit S., Ak N., 2010, İstanbul'daki Çocuk Oyun Parklarında Partikül Madde (PM2,5 ve PM10) Kirliliğinin İncelenmesi, Ekoloji 20, 77, 72-79.
- [3] Özyılmaz G., 2000, İskenderun Körfezi'nde Endüstri Kuruluşlarının Neden Olduğu Hava ve Toprak Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay, 3-5.
- [4] Apaydın A., 2005, Sanayiden Kaynaklanan Toprak Kirliliğinin Araştırılması: Samsun-Tekkeköy Bölges, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-6.
- [5] Özbek Z., 2010, Topraktaki Ağır Metaller İçin Sınır Değerlerin Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 5.
- [6] Özay C., Mammadov R., 2013, Ağır Metaller ve Süs Bitkilerinin Fitoremediasyonda Kullanılabilirliği, BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt 15(1) 67-76.
- [7] Özkan G., 2009, Endüstriyel Bölge Komşuluğunda Kıyısal Kırsal Alandaki Hava Kalitesi; Muallimköy'de Partikül Madddede ve Topraktaki Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Fen Bilimleri Enstitüsüsü, Gebze, 9,12-22.
- [8] Karaçağıl D., 2013, İstanbul'da Belirlenmiş Sahil Şeritlerinde Toprak Kalitesi ve Ağır Metal Kirliliği, Yüksek Lisans Tezi, Bahçeşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 4-8-11-12.
- [9] Önder S., 2012, Atıksular İle Sulanan Zirai Alanlardaki Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 3-4-11-17-24-25.

- [10] Okcu M., Tozlu E., Kumlay A., Pehluvan M., 2009, Ağır Metallerin Bitkiler Üzerinde Etkileri, Iğdır Üniversitesi, Alınteri 17 (B) 2009 14-26.
- [11] Soydemir E., 2013, Katı Örneklemeli Yüksek Çözünürlüklü Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi İle 2,5 PM Hava Partiküllerinde Civa Tayini, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüsü, İstanbul, 5-7.
- [12] Kahvecioğlu Ö., Kartal G., Güven A., Timur S., 2003, Metallerin Çevresel Etkileri-1, İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Metalurji Dergisi Cilt 136 Sayfa 47-53.
- [13] Okudan M., 2009, Kobalt ve Molibden İçeren Kullanılmış Hidrodesülfürizasyon (HDS) Katalizör Atıklarına Asidik Ve Alkali Liç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 6-9-13.
- [14] Kartal G., Güven A., Kahvecioğlu Ö., Timur S., 2004, Metallerin Çevresel Etkileri –II, İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.
- [15] Tuğrul D., 2004, Kerpe Araştırma Ormanı Radiata Çamı (Pinus radiata D. Don) İbrelerinde Bazı Ağır Elementlerin Tespiti, Çevre ve Orman Bakanlığı Yayın No: 214, Müdürlük Yayın No: 241
- [16] Taciroğlu B., Kara E., Sak T., 2016, Toprakta Ağır Metal Gideriminde Solucanların Kullanımı, KSÜ Doğa Bil. Derg., 19(2), 201-207.
- [17] Sarı T., 2009, Edirne Ve Çevresinde Otoban Kenarlarındaki Topraklarda Bazı Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 6-7.
- [18] Kocaer F., Başkaya H., 2003, Metallerle Kirlenmiş Toprakların Temizlenmesinde Uygulanan Teknolojiler, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 8, Sayı 1.
- [19] Dindar E., Şağban F., Başkaya H., 2010, Kirlenmiş Toprakların Biyoremediasyon İle Islahı, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 15, Sayı 2
- [20] Aybar M., Bilgin A., Sağlam B.,2015, Fitoremediasyon Yöntemi İle Topraktaki Ağır Metallerin Giderimi, Artvin Çoruh Üniversitesi Doğal Afetler ve Çevre Dergisi, Cilt:1 Sayı:1-2, 59-65.
- [21] Çağlarırmak, N., Hepçimen, A.Z., 2010, Ağır Metal Toprak Kirliliğinin Gıda Zinciri ve İnsan Sağlığına Etkisi, Akademik Gıda 8 (2) (2010), 31-35.