



PETROL HİDROKARBONLARI İLE KİRLENMİŞ DOĞAL TOPRAĞIN ELEKTROKİNETİK YÖNTEMLE ARITIMI

(*TREATMENT OF PETROLEUM HYDROCARBONS CONTAMINATED NATURAL
SOIL BY ELECTROKINETIC METHOD*)

Melayib BİLGİN*, Görkem AKINCI*

ÖZET/ABSTRACT

Elektrokinetik yöntemin petrol hidrokarbonları ile kirletilmiş doğal toprağın arıtımındaki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla laboratuvar ölçekli reaktörlerde arıtım çalışmaları yürütülmüştür. Başlangıç Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH) derişimi 10000 ppm olan tarım toprağının 20 V ve 40 V elektrik potansiyeli altında, elektroliz sıvısı olarak saf su kullanılarak elektrokinetik arıtımı araştırılmış, anottan olan mesafeye ve uygulanan elektrik potansiyeline bağlı olarak % 55.2 ila % 95.6 arasında giderim verimleri elde edilmiştir. Çalışma kapsamında, kirletici olarak kullanılan motor yağı içinde bulunan ve EPA tarafından yüksek toksisite grubunda olduğu belirtilen onaltı adet çokhalkalı aromatik hidrokarbonun (PAH) elektrokinetik arıttımdan etkilenme seviyeleri de incelenmiştir. TPH bulgularına benzer şekilde, PAH arıtım verimleri de anottan olan mesafeye ve uygulanan elektrik potansiyeline bağlı olarak %73.9 ve % 87.8 olarak belirlenmiştir.

Remediation studies were conducted to determine the effectiveness of electrokinetic method on the treatment of natural soil contaminated with petroleum hydrocarbons, in laboratory scale reactors. Electokinetic remediation of agricultural soil with an initial TPHs concentration of 10000 ppm was investigated under 20 V or 40 V electrical potential by using distilled water as electrolyte solution, treatment efficiencies between 55.2 and 95.6 % were observed according to the distance from the anode chamber and the applied electrical potential. The effect level of electrokinetic remediation on 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which were announced by EPA as in high toxicity group and present in engine oil that was used as contaminant, was also included in the framework of the study. Similar with the findings with TPHs, it was observed that PAHs treatment efficiencies were between 73.9 and 87.8% according to the distance from the anode and the electrical potential applied to the system.

ANAHTAR KELİMELELER/KEYWORDS

Elektrokinetik Arıtım, Elektroliz Sıvısı, Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH), Çokhalkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Electrokinetic Remediation, Electrolyte Solution, Total Petroleum Hydrocarbons, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs).

* Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kaynaklar Kampus, 35160, Buca, İzmir

1. GİRİŞ

İnsan faaliyetleri sonucu kirlenmiş toprakta organik veya inorganik olmak üzere birçok tehlikeli kimyasal bulunabilir. Bunlardan yaygın olarak bulunanlar; ağır metaller (Kim vd., 2009), klorlu organik bileşikler (Zoeteman, 1985; Palmer vd., 1988; Şirin, 1998), Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH) (Huang vd., 2005) ve Çokhalkalı Aromatik Hidrokarbonlar (PAH) (Alcantara vd., 2008; Alcantara vd., 2009) olarak sayılabilir. Bu kirleticilerin insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerinden dolayı arıtılmaları önem kazanmış ve çeşitli arıtım yöntemleri geliştirilmiştir.

Toprak arıtımında, toprağı kirliliğın oluştuğu noktada arıtabilen (*in-situ*) ve toprağı arıtılabilmek için başka bir noktaya taşınmasını gerektiren yöntemler (*ex-situ*) olmak üzere iki grup uygulama vardır. Uygulanan teknikler fiziksel, kimyasal veya biyolojik teknikler ve bunların kombinasyonlarından oluşabilir. Toprağı kirliliğın oluştuğu noktada arıtabilen yöntemler toprağın yıkanması (Mulligan vd., 2001; Kos ve Lestan 2004, Chung ve Kamon 2005), bitki köklerinde arıtım (Salt vd., 1995; Huang vd., 1997), yerinde biyo-arıtım (Zytner vd., 2006) ve elektrokinetik arıtım (Acar ve Alshawabkeh 1993, Li vd., 1997, Virkutyte vd., 2002) olarak sıralanabilir. Toprağı başka bir noktaya taşımak suretiyle uygulanan yöntemler arasında ise çamursu fazda biyo-arıtım (Saponaro vd., 2002) ve toprağın yıkanması (Mulligan vd., 2001; Kos ve Lestan 2004, Chung ve Kamon 2005) yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokinetik arıtım bu tekniklerin içinde yeni, hızlı ve çok daha verimli bir teknik olarak öne çıkmaktadır (Chang ve Liao 2006, Kim vd., 2009). Yöntemin toprak arıtımı konusundaki etkinliğı özellikle son dönemlerde araştırmacıların dikkatini çekmiştir.

Elektrokinetik arıtım; toprağı yerleştirilen elektrotlara doğru akım (DC) verilmek suretiyle, kirleticilerin elektrotlara doğru hareketini, elektrotların yakınında yoğunlaşmasını ve bu şekilde toprağın arıtımını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntemle inorganik kimyasallar ve organik bileşiklerin topraktan arıtımını sağlanabilmektedir (Acar ve Alshawabkeh 1993, Li vd., 1997, Virkutyte vd., 2002).

Elektrokinetik arıtım sırasında toprak ortamında oluşturulan elektriksel alan, bu sahada bulunan kirleticileri üç temel olay yardımı ile topraktan ayırır. Bunlar; elektrogöç (*electromigration*), elektroozmoz (*electroosmosis*) ve elektroforez (*electrophoresis*) olaylarıdır (Acar ve Alshawabkeh 1993, Li vd., 1997, Yuan vd., 2009).

Elektrogöç, toprak boşluklarındaki suyun içinde iyon şeklinde bulunan kirleticilerin, oluşturulan elektrik alandaki hareketleridir. Katyonlar katoda, anyonlar da anoda doğru hareket ederler (Acar ve Alshawabkeh 1993, Li vd., 1997, Tran vd., 2009). Elektroozmoz ise toprak boşluk suyunun kendisini saran elektriksel çift tabaka halindeki yüklü por duvarı ile beraber -sanki tek bir iyonmuş gibi- elektriksel alanın etkisindeki hareketidir. Elektroforez, katı-sıvı karışımında bulunan yüklü kolloidlerin tıpkı iyonlar gibi elektrotlara doğru olan hareketidir. Bu olay kirleticilerin kolloid şeklinde bulunduğu ortamlarda önem kazanmaktadır (Acar ve Alshawabkeh 1993, Li vd., 1997, Virkutyte vd., 2002).

Literatürde elektrokinetik yöntemin toprak arıtımını amacıyla uygulandığı çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Saichek vd. (2003), fenantren ($C_{14}H_{10}$) ile yapay olarak kirlenmiş kaolinin elektrokinetik arıtımını çalışmış, ancak araştırma mikroorganizmaların varlığında yürütülmediğı için başarılı sonuç alınamamıştır. Etilbenzen (C_8H_{10}) ile kirlenmiş killi toprakta yapılan bir başka çalışmada ise, mikroorganizmalar kullanılmadığı halde, yüzey aktif maddeler tek başlarına ya da karışım olarak kullanılarak başarılı sonuçlar alınmıştır (Yuan ve Weng, 2004). Kim ve arkadaşları (2005) pentadekan ($C_{15}H_{32}$) ile kirlenmiş kaolinin mikroorganizmaların varlığında arıtımını araştırmıştır. Çalışma sonucunda reaktör

boyunca üniform ve etkin bir pentadekan giderimi gözlenmiş, anot yakınında mikroorganizma popülasyonunda artış olduğu saptanmış ve toprakta bakteriyel taşınma konusunda elektroforez mekanizmasının elektroozmoz kadar etkin olduğu belirlenmiştir. Chung ve Kamon (2005) elektroliz çözeltisi olarak deiyonize su ile yaptıkları çalışmalarında, Pb ve fenantren giderimini incelemişler, ortalama % 85-88 oranında bir giderim sağlamışlardır. Elektroliz sıvısı olarak 0,1 M HNO₃ kullanılarak yapılan çalışmada elektrokinetik yöntemle %96'dan fazla Zn ve Ni giderim verimi elde edilmiştir (Kim vd., 2009). Florür ile kirlenmiş toprakların 0,1 M NaOH kullanılarak elektrokinetik arıtımı ile ise % 75,6 oranında giderim sağlanmıştır (Kim vd., 2009).

Yukarıda özetlenen çalışmalar incelendiğinde, hemen hepsinde elektrokinetiğin etkinliğinin ya kaolin gibi homojen inorganik materyaller ya da organik madde açısından fakir toprak türleri kullanılarak araştırıldığı, doğal partikül madde dağılımına sahip ve organik madde yönünden zengin toprak kullanılması halinde elde edilebilecek giderim verimleri açısından bilimsel literatürde büyük bir eksiklik bulunduğu görülmektedir.

Sunulan çalışma kapsamında, petrol hidrokarbonları ile kirletilmiş İzmir-Menemen bölgesi topraklarının elektrokinetik arıtımı incelenmiştir. Petrol hidrokarbonları (TPH) ve çokhalkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH), doğada yaygın olarak bulunurlar. İki veya daha fazla benzen halkasına sahip olan PAH'lartoksik, mutajenik ve kanserojen özelliklerinden dolayı ciddi çevre problemleri oluşturmaktadırlar. Bu nedenle Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından, yaygın olarak bulunan ve toksik özellikler gösteren 16 adet PAH'ı içeren bir liste oluşturulmuş ve arıtmada öncelikli olarak belirtilmiştir (Alcántara vd., 2008; Alcántara vd., 2009; Pathak vd., 2009). Bu gerekçeyle çalışmada TPH ve PAH giderimleri incelenmiş olup petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş "doğal toprakların" elektrokinetik yöntemle arıtımı konusunda literatürdeki eksikliğin bir kısmının giderilmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Çalışmada kullanılan toprak örneği, İzmir-Menemen Tarımsal ve Zirai Araştırma Merkezi faaliyet alanından alınmıştır. Örnekler homojen hale getirilip 2 mm'lik elekten elendikten sonra pH, su içeriği, organik madde içeriği, toprak yapısı, tane dağılımı ve toplam petrol hidrokarbonları (TPH) analizleri yapılmıştır. Kullanılan toprak örneğine ait başlangıç analiz değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Hidrometre testine (ASTM D 422, 2007) (Şekil 1) göre, toprak örneği yüksek silt içeriğine sahiptir. Gerek tane dağılımı analizinden gerekse hidrometre testi sonuçlarından anlaşılacağı gibi killi -kumlu- silt bünyede olup özgül ağırlığı 2,60 olarak belirlenmiştir.

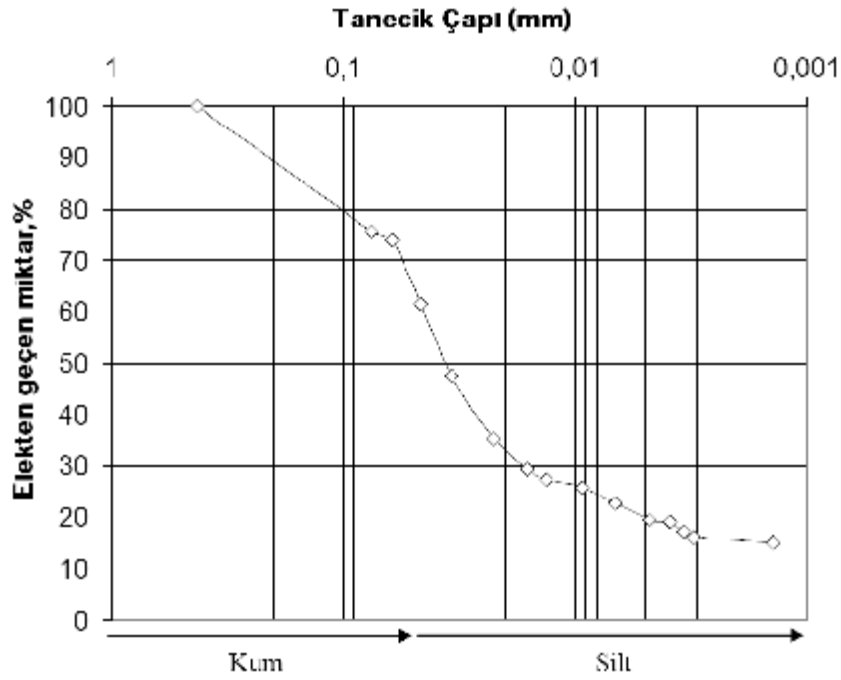
2.2. Analiz Metodları

Toprak örnekleri 105°C'de 24 saat etüvde (MEMMERT 100-800) kurutularak su ve kuru madde içerikleri 550 °C'ye ayarlanmış fırında (MEMMERT LM 100-800) 4 saat alıkonularak ağırlık farklarından organik madde içerikleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Örneklerin pH değerini belirlemek için USEPA 9045 C (1995) metodu kullanılmıştır. Bu amaçla 20 g örnek 20 ml saf su ile çalkalanmış, 5 dakika beklenmiş ve sonra 4000 rpm'de 10 dk boyunca santrifüjlenerek (NUVE NF 815) üst sıvıda pH değeri ölçülmüştür

(HANNA HI 8314 pH metre). Toprak tekstürünü ve tanecik dağılımını belirlemek amacı ile elek analizi ve hidrometre testi (ASTM D 422, 2007) uygulanmıştır.

Çizelge 1. Temiz toprak örneğinin özellikleri

Analiz Parametresi	Değer
Tanecik Dağılım Analizi (%)	
2 mm > φ > 300 μm	68,85
300 μm > φ > 45 μm	27,55
45 μm > φ	3,60
pH	7,10
Su İçeriği, %	11,77
Organik Madde İçeriği, % km	5,08
Toplam Organik Karbon, ppm km	1200
Suda Çözünebilir Toplam Azot, ppm km	136
TPH, ppm km	1040



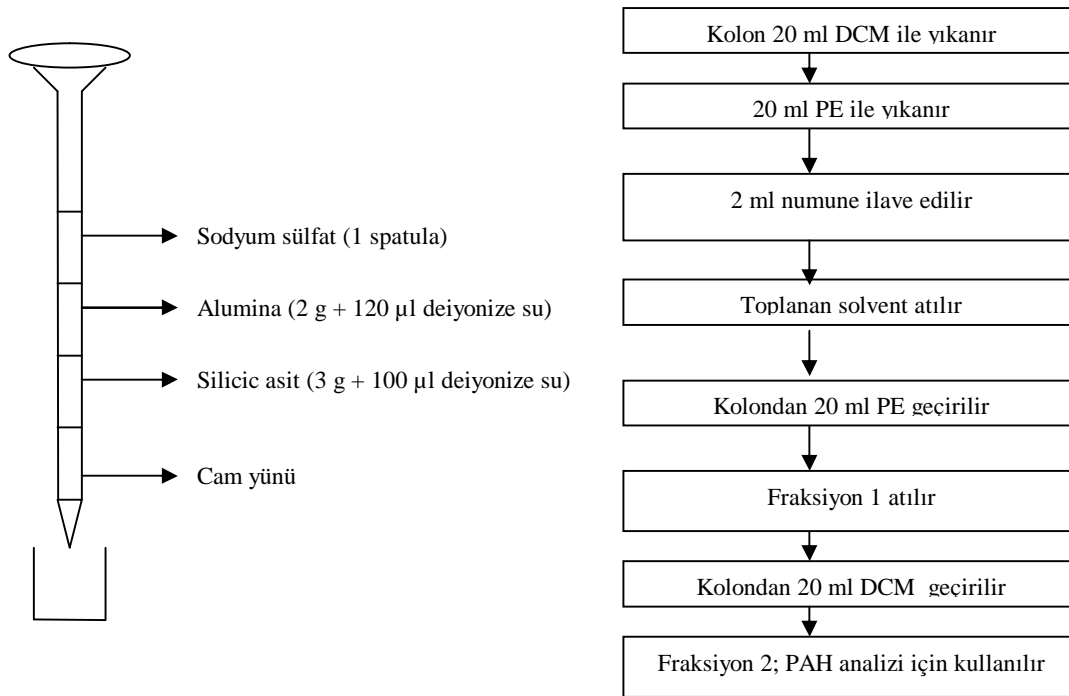
Şekil 1. Toprak örneğinin hidrometre testi sonucu

Toplam çözünebilir azot tayini için 1/10 oranında kuru toprak-saf su karışımı 24 saat boyunca çalkalandıktan sonra kaba filtre kağıdından süzölmüş; süzöntü suyunda Toplam Azot kitleri (Merck 14537) kullanılarak fotometre (Merck NOVA60) ile ölçüm yapılmıştır. Toplam çözünebilir organik karbon (ÇOK) ölçümleri ise süzöntüde Toplam Organik Karbon cihazı ile (Dohrmann-Tekmar DC-190) yapılmıştır.

Toplam Petrol Hidrokarbonları (TPH) belirlemek için modifiye edilmiş USEPA 3550 B (1996) metodu kullanılmıştır. Toprak örnekleri petrol eteri kullanılarak ultrasonik banyoda

(EIA CP102) 10 dk süreyle ve 20°C’de ekstrakte edilmiştir. Daha sonra ayrılan ekstrakt içindeki petrol eteri kaynama sıcaklığında buharlaştırılmış, tartılmış ve ağırlık farklarından TPH içerikleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

PAH bileşiklerinin GC-MS de analizleri için örnekler EPA Method 3550B- Ultrasonik Ekstraksiyon metodu takip edilerek hazırlanmıştır. 5 g toprak örneği 40 mL lik vial içerisine alınarak üzerine 25 mL diklorometan (DCM) ilave edilmiş ve ultrasonik banyoda (EIA CP102) 30 dk ekstrakte edilmiştir. Ekstraktan ve PAH standart çözeltisinden (Accustandard- 8000 mg/L: Naphthalene-d8, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12, ve Perylene-d12) 1:1 oranında 2 mL lik viallere alınarak analize hazırlanmak üzere temizleme kolonundan geçirilmiştir. Temizleme işlemine ait protokol Şekil 2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. PAH analizleri için hazırlanan ekstraktı temizleme protokolü

Protokole uygun şekilde kolonda temizlenerek DCM içine alınan örnek Kuderna-Danish sistemi ile yarı hacme kadar uçurulmuş, eksilen hacim Hegzan ile tamamlanmış ve bu hacim 5 mL ye düşene kadar tekrar uçurularak analize hazır hale getirilmiştir. GC-MS analizleri Agilent 7890A ve Agilent 5975C inert MSD cihazında yapılmıştır. Analizlerde kapiler kolon kullanılmıştır (HP5-ms, 30 m, 0.25 mm, 0.25 µm). Fırın sıcaklığı 1. dakikada 50°C’ye çıktıktan sonra, dakikada 25°C artarak önce 200°C ve sonra dakikada 8°C artarak 300°C’ye çıkarılmıştır. Enjeksiyon noktası, iyon kaynağı ve kuadrapol sıcaklıkları sırasıyla 295°, 300° ve 180°C’dir. Taşıyıcı gaz olarak 1,5 mL min⁻¹, 45 cm s⁻¹ çizgisel hızda ve sabit akışlı, yüksek saflıkta Helyum kullanılmıştır.

2.3. Kirletilmiş Toprak Örneklerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan toprağı kirletmek amacı ile TPH kaynağı olarak motor yağı (Petrolube Lubrimax, 20W/50, PETROFER Endüstriyel Yağlar ve Kimyasallar A.Ş.) kullanılmıştır. Kirletici, başlangıç motor yağı derişimi 10000 ppm olacak şekilde petrol eteri

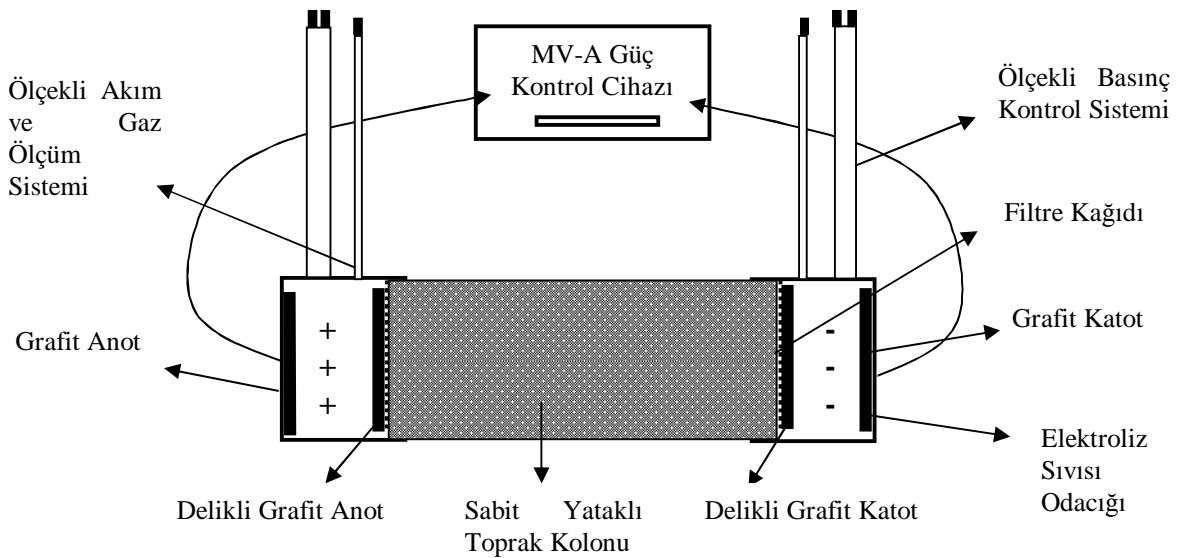
içinde çözülerek toprak örneğine eklenmiş ve daha sonra petrol eteri oda sıcaklığındaki çeker ocak içinde uçurulmuştur.

Çalışma sırasında her denemede 1,25 kg kuru toprak örneği kullanılmış olup, önce saf su ile doymun hale getirilen örnek daha sonra deney kolonuna aktararak elektrokinetik arıtım düzeneğine yerleştirilmiştir.

2.4. Elektrokinetik Arıtım Düzeneği

Denemelerde kullanılan elektrokinetik arıtım düzeneğinin ana bileşenleri toprak kolonu, elektroliz çözeltisi odacıkları ve bunlara bağlı gaz ölçüm sistemleri ile güç kaynağıdır (Şekil 3). Deneylerde kullanılan sabit yataklı toprak kolonu, 25 cm uzunlukta ve 75 mm iç çapında PVC malzemeden yapılmış olup silindirik şeklindedir. Kirli toprağın yerleştirildiği kolonun her iki ucunda 75 mm çap ve 3 mm kalınlıkta olan ve sıvı geçirebilmesi için perfore özellikte grafit elektrot ve elektrotların dışında yer alarak toprakların elektroliz sıvısı odacıklarına geçmesini önleyen aynı çaplı mavi bant filtre kağıdı yer almaktadır. Elektroliz odacıklarının her biri 66 ml hacmindedir ve içlerinde akımın sistemde iyi dağılmasını sağlamak amacı ile toprak kolonunda kullanılmış olanla aynı boyutta ancak deliksiz birer grafit elektrot yer almaktadır. Bu odacıklara bağlı gaz ölçüm sistemleri gaz ve sıvı giriş çıkışını düzenlemek amacı ile vanalarla donatılmış iki cam silindirden oluşmaktadır. Şekil 3'te deney düzeneğinin şematik gösterimi yer almaktadır.

Tüm denemeler 20 V veya 40 V (0,8 V/cm veya 1,6 V/cm) potansiyel farkı kullanılarak 192 saat boyunca devam ettirilmiştir. Elektroliz sıvısı olarak saf su kullanılmış ve arıtım üzerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla denemeler süresince anot ve katot odacıklarında suyun elektrolizi sonucu oluşan gaz hacmi ve odacıklardaki elektroliz sıvılarının değişen pH seviyeleri takip edilmiş, deney sonunda ise toprak kolonu anottan itibaren 6 eşit dilime ayrılarak arıtılan topraktaki nihai pH değeri, TPH ve PAH derişimleri belirlenmiştir.

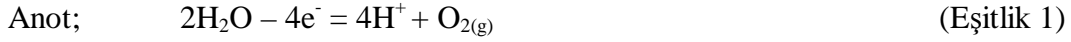


Şekil 3. Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi

3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Gaz Oluşumu

Elektrokinetik arıtım sırasında anot ve katotda oluşan reaksiyonlar Eşitlik 1 ve 2'de verilmektedir (Li vd., 1997; Chang ve Liao 2006; Shen vd., 2007):



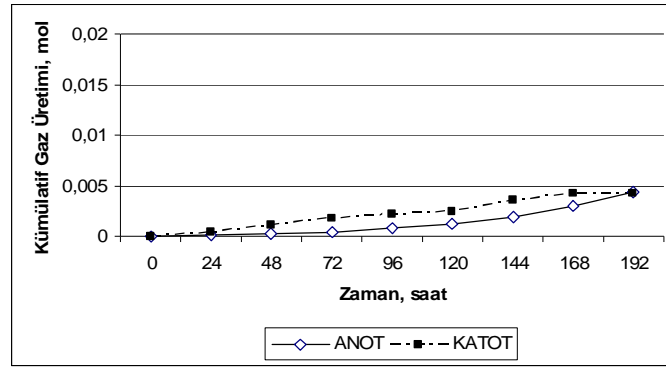
Oluşan gazlar, eşitliklerden de görüleceği üzere anot odacığında O_2 , katot odacığında ise H_2 dir. Çalışmada arıtma sürecinde uygulanan farklı elektrik potansiyellerinin anot ve katot odacıklarında oluşan gaz miktarını etkilediği belirlenmiştir. Şekil 4'te deney süresince oluşan eklenik gaz miktarları verilmektedir. Buna göre, sisteme 20 V bir elektrik potansiyeli uygulanması durumunda anot ve katot odacıklarında oluşan gaz miktarlarının birbirine oldukça yakın, eklenik miktarlarının ise eşit (0,0042 mol) olduğu görülmektedir. Sisteme uygulanan elektrik potansiyelinin 40V'a yükseltilmesi halinde ise katot odacığında oluşan H_2 miktarının (0,012 mol/192 saat) anotta oluşan O_2 miktarının (0,0036 mol/192 saat) oldukça üzerinde olduğu anlaşılmaktadır. Bu farkın sebebi toprak boşluklarında bulunan suyun elektrolizi sonucu ortaya çıkan O_2 gazının bir kısmının kirleticilerin oksidasyonunda kullanılıyor olması veya kısmen boşluk suyunda çözünüyor olması şeklinde açıklanabilir.

Anot ve Katot Odacıkları Elektroliz Sıvısı pH Değerlerindeki Değişim

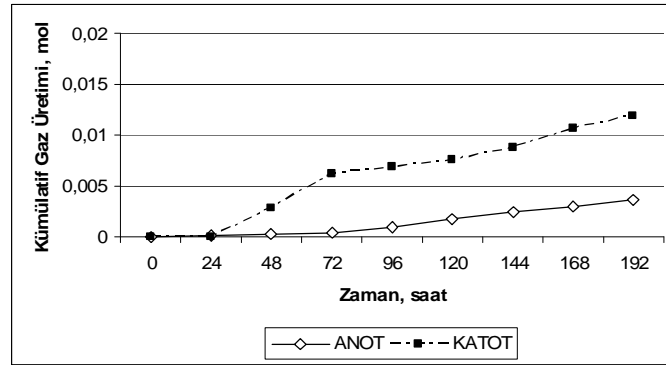
Elektrokinetik arıtım sırasında meydana gelen elektroliz olayı nedeniyle katot bölgesi önünde OH^- , anot bölgesi önünde ise H^+ iyonu oluşmakta ve bu iyonlar ters yüke sahip elektrota doğru hareket etmektedirler (Acar ve Alshawabkeh 1993, Altın ve Değirmenci, 2005). Öte yandan, elektroliz hücreleri içindeki suyun da elektrolizi gerçekleşmekte ve ortama Eşitlik 1 ve 2 de belirtilen iyonlar salınmaktadır. Bu iki proses, elektroliz sıvısı odacıklarında bulunan çözeltilerin pH değerlerinin deneyler süresince değişmesine neden olmaktadır.

Şekil 5'te ise uygulanan elektrik potansiyeline bağlı olarak anot ve katot odacıklarındaki elektroliz sıvısı pH değerlerindeki değişiklikler sunulmaktadır. Gerek 20 V gerekse 40 V elektrik potansiyeli uygulanan denemelerde anot ve katot odacıklarındaki suyun başlangıç pH değeri ortamda bulunan CO_2 'in de etkisi ile 5,8 civarında ölçülmüştür. 20 V DC ile yürütülen deneme sırasında anot sıvısında pH değerinin ilk 48 saat içinde 2 seviyesine kadar düştüğü ve daha sonra asidik seviyeyi koruyarak 3 değerini aşmadığı, katotta ise 13 değerine kadar yükselerek bu seviyede seyrettiği görülmektedir. Bulgular odacıklardaki suyun tam olarak elektrolize uğradığını göstermektedir.

Sistem 40 V DC elektrik potansiyeli uygulanarak çalıştırıldığında ise anotta oluşan hidrojen iyonlarının elektroozmotik akışın etkisiyle daha etkin olarak katota doğru taşındığı, katot odacığında pH değerinin ilk 48 saat içinde 11.5 seviyesine ulaştığı ve bu değeri deney süresince koruduğu görülmektedir. Katotta oluşan ve anota doğru ilerleyen hidroksil iyonlarının anot odacığına ulaşma oranları ise oldukça yüksek olmuştur. Dolayısı ile anot odacığındaki pH seviyesi 20V uygulamasına göre daha yüksek olup 5,5 seviyesinde seyrettiği anlaşılmaktadır.

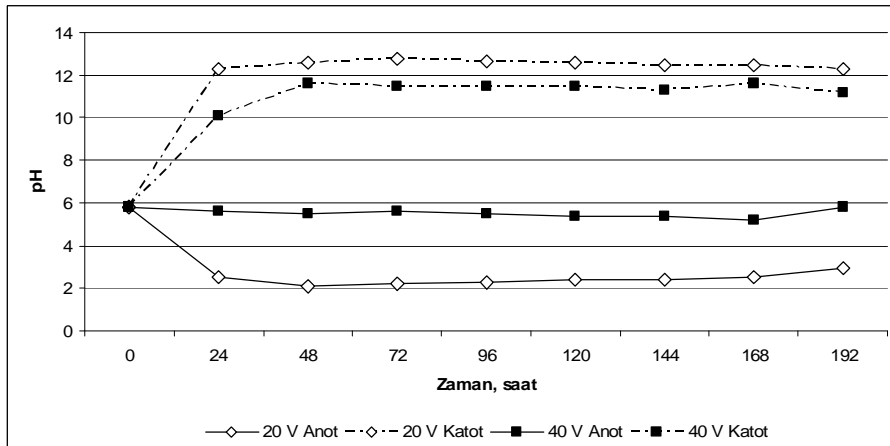


(a)



(b)

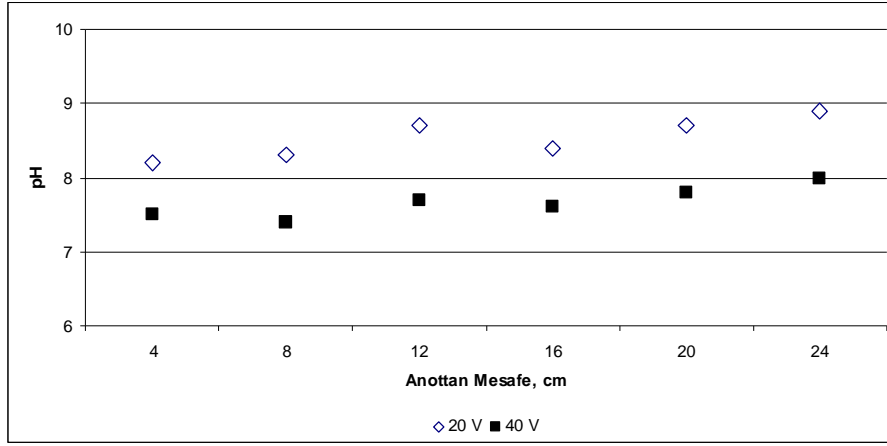
Şekil 4. 20V (a) ve 40V (b) uygulamaları sonucu anot ve katot odacıklarında oluşan eklenik gaz miktarı



Şekil 5. Uygulanan elektrik potansiyeline bağlı olarak anot ve katot odacıkları elektroliz sıvılarında pH değişimi

Toprak pH Değeri

Elektrokinetik arıtım sırasında gerçekleşen iyon taşınımının yanı sıra, adsorbsiyon ve desorbsiyon mekanizmaları sebebi ile de toprak pH'ında değişimler meydana gelmektedir. Şekil 6'da uygulanan elektrik potansiyeline ve anottan olan mesafeye göre artırılmış topraktaki pH değişimleri verilmiştir.



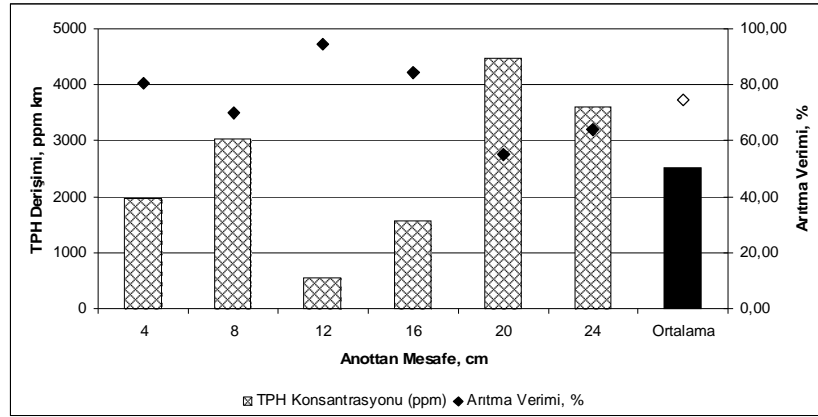
Şekil 6. Elektrokinetik arıtma sonunda toprak ortamında nihai pH değeri

Deney sonunda gözlenen toprak pH değerleri 20 V elektrik potansiyeli kullanılması durumunda toprak kolonu boyunca hafif alkali (8,2-8,9) özellik göstermektedir. 40 V DC uygulanması durumunda ise toprakta gözlenen nihai pH seviyesi nötr (7,5-8,0) seviyede seyretmektedir. Toprağın yeniden kullanım durumu göz önüne alındığında 40 V DC uygulamasında elde edilen nihai pH değerleri daha fazla tercih edilir düzeydedir (Altınbaş ve ark., 2004). Toprak nihai pH değerleri anottan olan mesafeye göre incelenecek olduğunda anot önünde daha düşük pH seviyeleri ile karşılaşıldığı görülebilir. Özellikle 40 V elektrik potansiyeli uygulandığı denemede bu durum belirginleşmektedir. Elde edilen bulgu 40 V uygulamasında elektroliz odacıklarında elde edilen pH değerleri ile uyum göstermektedir. OH⁻ iyonlarının topraktan uzaklaşarak anota doğru ilerlemesi ile anot önünde H⁺ iyonlarının baskın hale geçmesi söz konusu olmuş ve bu bölge toprağında pH değeri düşmüştür.

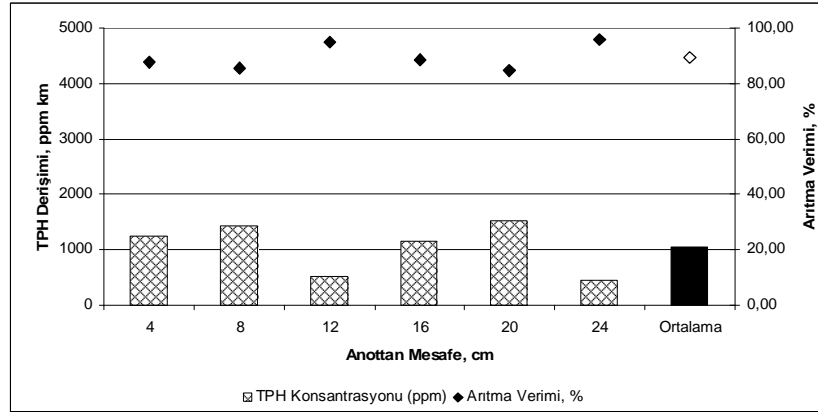
TPH arıtımı

Başlangıç TPH konsantrasyonu 10000 ppm (kuru toprak üzerinden) olan toprağın elektrokinetik arıtımı sonucunda gözlenen giderim verimleri anottan olan mesafeye ve uygulanan elektrik potansiyeline göre Şekil 7’de verilmektedir.

Toprak kolonunda arıtma sonrası elde edilen TPH konsantrasyonlarının profili anottan mesafeye göre 20 V ve 40 V DC uygulamalarında benzerlik göstermektedir. Denemeler sonucunda 40 V DC uygulaması ile elde edilen TPH arıtma verimi (% 89,5) 20 V uygulaması ile elde edilen verimden (% 74,7) daha yüksektir. Bunun sebebi 40 V DC uygulanması sırasında sistemde oluşan elektroosmotik akış miktarının daha fazla olmasıdır. Arıtma sonunda kütle dengesi analizi amacı anot ve katot rezervuarlarındaki suda TPH seviyesi test edilmiş ve her iki odacığa taşınan toplam TPH miktarının sistemdeki başlangıç kütlelerinin ancak % 1,5 kadarını oluşturduğu da belirlenmiştir.



a)



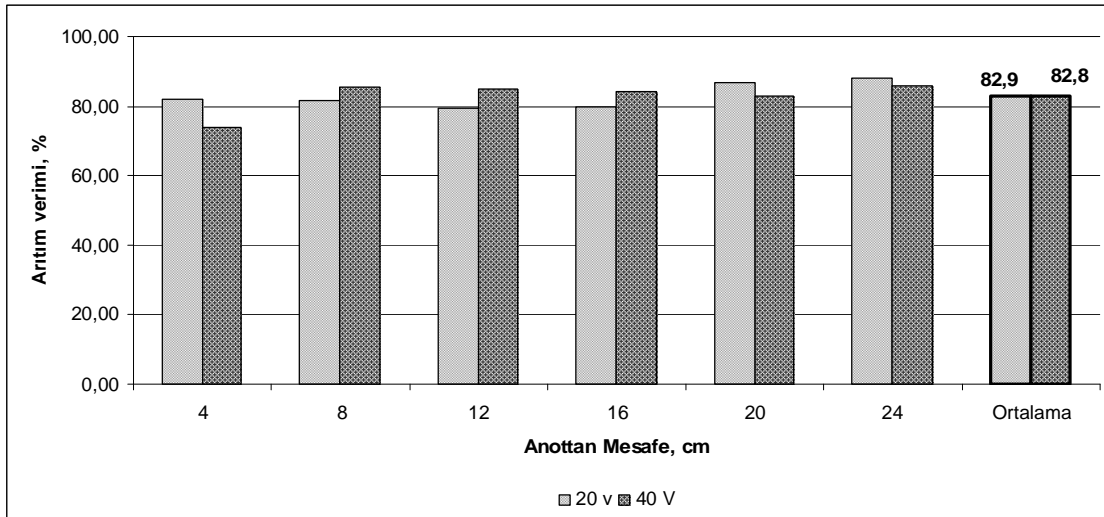
b)

Şekil 7. Elektrokinetik arıtım sonucu toprakta nihai TPH konsantrasyonu ve arıtma verimi
a) 20 V DC, b) 40 V DC

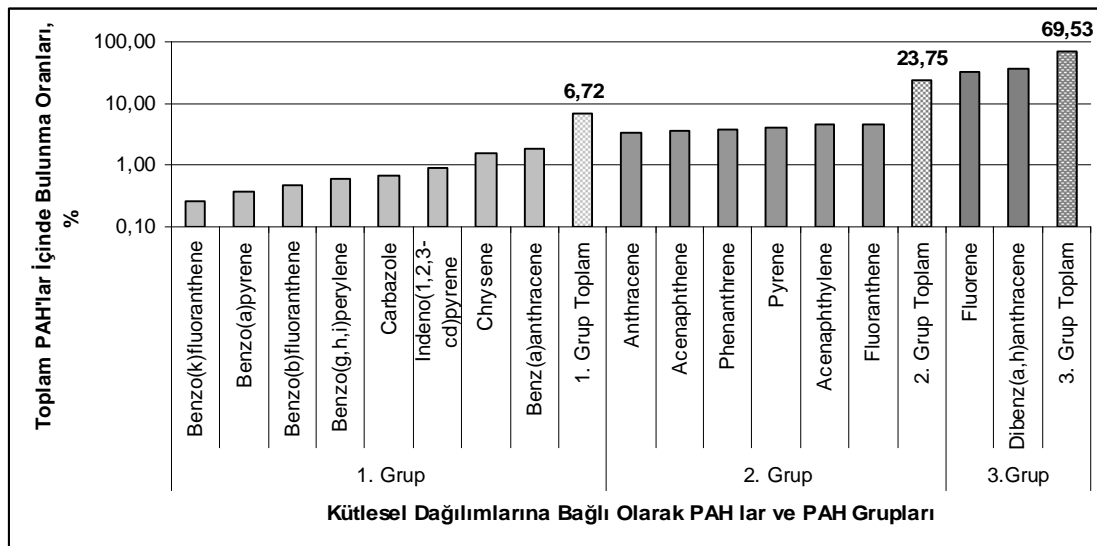
PAH arıtımı

Çalışma kapsamında petrol kökenli tüm kimyasal karışımların içinde bulunduğu bilinen ve 16 tanesi EPA tarafından toksik özellikleri sebebi ile listelenen PAH bileşiklerinin arıtımı da araştırılmıştır. Başlangıç motor yağı konsantrasyonu 10000 ppm olan kirlenmiş toprakta yapılan analiz sonucunda çalışmada ele alınan 16 adet PAH'ın toplam derişiminin 3743 ppm olduğu belirlenmiştir. PAH bileşikleri için elde edilen arıtım verimlerinin anottan olan mesafeye göre değişimi ve ortalama arıtım verimi 20 V ve 40 V elektrik potansiyeli uygulamaları için Şekil 8'de sunulmaktadır.

Görüleceği gibi 20 V ve 40 V uygulamalarında PAH giderimleri birbirine oldukça yakın seyretmektedir ve ortalama giderim verimleri %82'nin üzerindedir. Ancak izlenen PAH bileşiklerinin derişimleri birbirinden çok farklıdır. Bu bileşiklerin giderim verimlerinin doğru olarak değerlendirilebilmesi için farklı bir ölçüt kullanılması gerekmektedir. Bu amaçla izlenen PAH bileşikleri başlangıç derişimleri dikkate alınarak üç grupta ele alınmışlardır. Şekil 9, çalışma kapsamında izlenen PAH bileşiklerini, bunlara ait derişimle dikkate alınarak oluşturulan grupları ve grupların toplam PAH bileşikleri içinde bulunma oranlarını yansıtmaktadır.



Şekil 8. Toprakta anotlan mesafeye göre elde edilen PAH artırım verimi



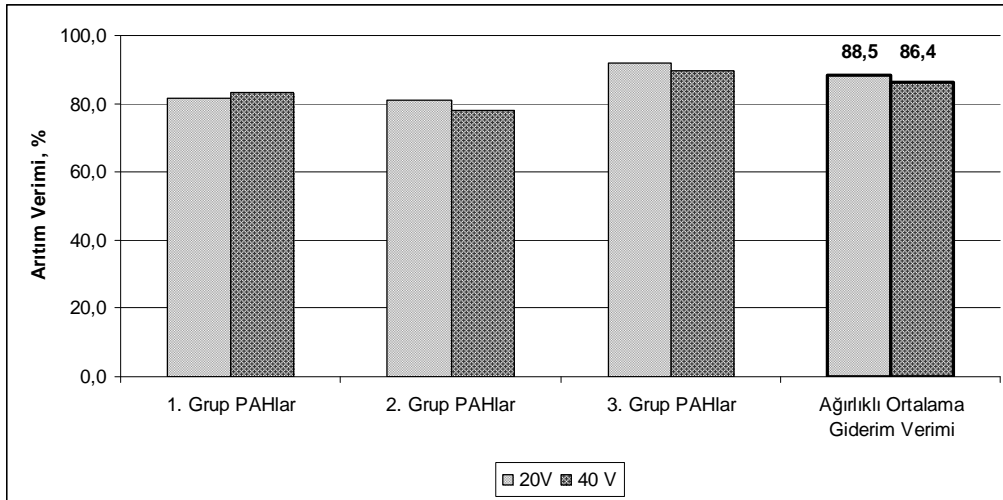
Şekil 9. Motor yağı içinde bulunan ve çalışma kapsamında izlenen 16 PAH'ın kendi içlerindeki kütleli dağılımları

Görüleceği gibi Benzo(k)fluoranthene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene, Benzo(g,h,i)perylene, Carbazole, Indeno(1,2,3-cd)pyrene, Chrysene, Benz(a)anthracene bileşiklerinin izlenen PAH'lar içinde bulunma oranları toplamda % 6,72 (1. Grup) iken Anthracene, Acenaphthene, Phenanthrene, Pyrene, Acenaphthylene, Fluoranthene bileşiklerinin bulunma oranları % 23,75 (2. Grup) ve Fluorene ile Dibenz(a,h)anthracene bileşiklerinin bulunma oranları ise % 69,53 tür (3. Grup). Dolayısı ile bilhassa 3. Grup PAH bileşiklerinin artırımının toplam PAH derişiminin artırımına katkısı diğer gruplara göre oldukça yüksektir. Çizelge 2'de oluşturulan PAH gruplarında yer alan bileşiklerin özelliklerine ait ortalama değerler ve söz konusu özelliğin grupta yer alan bileşiklere ait en düşük ve en yüksek değerleri verilmektedir.

Çizelge 2. İzlenen PAH grupları ve gruptaki bileşiklere ait özellikler

PAH Grubu	Toplam Konsantrasyon, ppm km	Ortalama Karbon Sayısı (en düşük-en yüksek)	Ortalama Molekül Ağırlığı, g/mol (en düşük-en yüksek)	Ortalama Kaynama Noktası, °C (en düşük-en yüksek)	Ortalama Suda Çözünürlük, mg/L (en düşük-en yüksek)
1. Grup	251,4	19 (12-22)	241,7 (167,2-276,3)	358,2 (159-550)	0,010 (0-0,062)
2. Grup	889,0	14 (12-16)	177,9 (152,2-202,3)	302,8 (96 -393)	1,241 (0,076-3,93)
3. Grup	2602,5	17,5 (13-22)	222,3 (166,2-278,4)	409,5 (295-524)	0,915 (0,0005-1,83)

Giderim verimleri, toplam PAH derişimi içinde bulunma oranları dikkate alınarak oluşturulan gruplar için ayrı ayrı incelendiğinde (Şekil 10), 3. Grup'ta yer alan PAH bileşiklerinin en yüksek oranda arıtıldığı görülmektedir. Bu durum doğal olarak ağırlıklı giderim verimini önemli ölçüde ve pozitif yönde etkilemektedir. 20 V ve 40 V elektrik potansiyeli uygulamaları sonucu elde edilen verimler arasındaki fark oldukça düşük olup ortalama arıtım verimleri 20 V için %88,5, 40 V için ise %86,4 tür. PAH gruplarının giderim verimleri ile Çizelge 2'de verilmiş olan özellikleri arasındaki ilişki araştırıldığında bileşiğin kaynama noktasının önemli bir etkisi olduğu ve kaynama derecesinin yükselmesi ile giderim veriminin arttığı belirlenmiştir.



Şekil 10. Uygulanan elektrik potansiyeline bağlı olarak PAH gruplarının giderimi ve kütesel dağılımlarına göre belirlenen ağırlıklı giderim verimi

4. SONUÇ

Çalışma kapsamında başlangıç motor yağı konsantrasyonu 10000 ppm olan yüksek silt içeriğine sahip ve organik madde oranı %5,08 (km) olan tarım toprağının 20 V ve 40 V DC elektrik potansiyeli altında elektroliz sıvısı olarak saf su kullanılması ile elektrokinetik arıtımı gerçekleştirilmiş, TPH ve PAH arıtma verimleri dikkate alınarak bulgular irdelenmiştir.

TPH arıtımı bakımından 40 V DC uygulamasında elde edilen arıtma veriminin (% 89,5) 20 V uygulamasında elde edilen verimden (% 74,7) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki elektrik potansiyeli uygulamasında da reaktörün farklı kesitlerinde kalan kirleticinin anottan mesafeye göre dağılımı benzerlik göstermektedir.

Arıtımı oldukça güç olan PAH bileşiklerinin arıtım verimleri yüksek olup, anottan olan mesafeye göre farklılıklar göstermemektedir. 20 V ve 40 V elektrik potansiyeli uygulamaları sonucu elde edilen verimler arasındaki fark oldukça düşüktür ve ortalama arıtım verimleri 20 V DC için % 88,5, 40 V DC için ise % 86,4'tür. İzlenen 16 PAH bileşiğinin toplam PAH konsantrasyonundaki payları dikkate alınarak yapılan değerlendirmede ise yüksek konsantrasyona sahip bileşiklerin daha verimli arıtıldığı ve toplam PAH giderim verimini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Ayrıca kaynama derecesi yüksek olan bileşiklerin daha başarılı arıtıldığı sonucuna varılmıştır.

Rivas ve arkadaşları (2009), çalışmamızda ikinci grupta yer alan ve her biri 10 ppm konsantrasyona sahip olan PAH'ların hidrojen peroksit ile tekil arıtımlarını ılımlı sıcaklık ve başlılarda 60 ila 120 dk lık arıtım sürelerinde çalışmışlardır. H₂O₂ oksidasyonu ile PAH çözünürlüğü, sıcaklık ve kullanılan oksidant hacmine bağlı olarak % 59,7 ila % 100 lük arıtma verimlerine ulaşmakla beraber sisteme uygulanan basıncın arıtma verimi üzerine etkisini belirlemekte ve sistemin boyutlandırmasında güçlüklerle karşılaşmışlardır. Aynı araştırmacılar yüksek basınçta sıcak su ekstraksiyonu uygulamaları sonucunda da toplam 500 ml su ile ekstraksiyon sonucunda aynı kirleticileri % 6,5 ila % 100 arasında arıtılabilmekle beraber proses süresi ile ilgili olarak sorunlar yaşandığını belirtmektedirler.

Haapea ve Tuhkanen (2006) ise 1200 ppm PAH ile kirlenmiş toprağın yıkama, ozonlama ve biyolojik yöntemlerle arıtımını denemişlerdir. Hedeflenen % 85 seviyesindeki arıtımı denenen arıtma yöntemlerinden hiçbiri tek başına ulaşamamakla beraber, arıtma yöntemlerinin kombine edilmeleri ile % 90 seviyesinde arıtma verimine ulaşılabilmiştir.

Johnson ve arkadaşları (2005), 180 günlük sürede bitki köklerinde topraktaki 1000 ppm seviyesindeki PAH arıtımını denemişlerdir. Bitkilendirilmiş ve bitkilendirilmemiş denemelerde elde edilen PAH arıtım seviyeleri arasında önemli bir fark elde edilmemiş olmakla beraber bitkilendirilmiş denemelerde toprakta bulunan PAH indirgeyici bakteri sayısında önemli bir artış olduğu belirlenmiştir.

Başlangıç PAH konsantrasyonu daha önce denenen yöntemlerde kullanılan seviyeden oldukça yüksek (3743 ppm) olan çalışmamızda elde edilen yüksek PAH giderim verimleri (% 86,4-88,5), 192 saat gibi kısa bir sürede elde edilmeleri bakımından dikkate değer bulunmuştur.

Bu bulguların yanı sıra, elektrik potansiyelinin yükselmesinin, özellikle anota giden OH⁻ iyonu sayısını ve anot önünde O₂ oluşumunu arttırarak TPH giderimini yükselttiği görülmüştür. Bu durum toprak pH değerinin nötral seviyede kalmasını sağlamakta olup toprağın gelecekteki kullanımları açısından avantaj oluşturmaktadır.

KAYNAKLAR

- Acar, Y.B., Alshawabkeh, A.N., (1993) Principles of Electrokinetic Remediation, Environmental Sciences and Technology 27(13), 2638-2647.
- Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A. (2008) Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant electrochemical degradation. Chemosphere 70, 1438-1444.
- Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A. (2009) PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment. Journal of Hazardous Materials 166, 462-468.
- Altin, A., Degirmenci, M., (2005) Lead (II) removal from natural soils by enhanced electrokinetic remediation. Science of the Total Environment 337, 1- 10.
- Altınbaş Ü., Çengel M., Uysal H., Okur B., Okur N., Kurucu Y., Delibacak S., "Toprak Bilimi" İzmir, Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No:557 355s.
- ASTM D422 - 63(2007) Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils
- Chang, J.H., Liao, Y.C., (2006) The effect of critical operational parameters on the circulation-enhanced electrokinetics. Journal of Hazardous Materials B 129, 186-193.
- Chung, H.I., Kamon, M. (2005) Ultrasonically enhanced electrokinetic remediation for removal of Pb and phenanthrene in contaminated soils. Engineering Geology 77, 233-242.
- Haapea, P., Tuhkanen, T., (2006) Integrated treatment of PAH contaminated soil by soil washing ozonation and biological treatment. Journal of Hazardous Materials B136, 244-250.
- Huang, J.W.W., Chen, J.J., Berti, W.R., Cunningham, S.D., (1997), "Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction" Environmental Science Technology, Vol 31, 800-805.
- Huang, X.D., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B.R. Greenberg, B.M. (2005) A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. Microchemical Journal 81, 139-147.
- Johnson, D.L., Anderson, D.R., McGrath, S.P., (2005) Soil microbial response during the phytoremediation of a PAH contaminated soil. Soil Biology & Biochemistry 37, 2334-2336.
- Kim, D.H., Jeon, C.S., Baek, K., Ko, S.H., Yang, J.S. (2009) Electrokinetic remediation of fluorine-contaminated soil: Conditioning of anolyte. Journal of Hazardous Materials 161, 565-569.
- Kim, D.H., Ryu, B.G., Park, S.W., Seo, C.I., Baek, K., (2009) Electrokinetic remediation of Zn and Ni-contaminated soil. Journal of Hazardous Materials 165, 501-505.

Kos, B., Lestan, D., (2004) "Chelator induced phytoextraction and in situ soil washing of Cu." Environmental Pollution, Vol 132, 333-339.

Li, Z., Yu, J.W., Neretnieks, I., (1997) Removal of Pb(II), Cd(II) and Cr(III) from sand by electromigration. Journal of Hazardous Materials 55, 295-304.

Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., (2001) "Surfactantenhanced remediation of contaminated soil: a review", Engineering Geology, Vol 60, 371-380.

Palmer, C.D., Fish, W., and Keely, J.F., (1988) Inorganic Contaminants: "Recognizing the problem." In: Proc. 2nd Nat. Outdoor Action Conf. on Aquifer Restoration, Groundwater Monitoring and Geophysical Methods, National Water Well Association, Dublin, OH, pp. 555-579.

Pathak, H., Kantharia, D., Malpani, A., Madamwar, D., (2009) Naphthalene degradation by *Pseudomonas* sp. HOB1: *In vitro* studies and assessment of naphthalene degradation efficiency in simulated microcosms. Journal of Hazardous Materials 166 (2009) 1466-1473.

Rivas, J., Gimeno, O., Calle, R.G., Portela, J.R., Ossa, E.M., (2009) Remediation of PAH spiked soils: Concentrated H₂O₂ treatment/continuous hot water extraction-oxidation. Journal of Hazardous Materials 168, 1359-1365.

Saichek, E.R., Reddy, K.R., (2003) Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. Chemosphere 51, 273-287.

Salt, D.E., Blaylock, M., Kumar, N.P.B.A., Dushenkov, V., Ensley, B.D., Chet, I., Raskin, I., (1995) "Phytoremediation-A novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants". Bio-Technology, Vol 13, 468-474.

Saponaro, S., Bonomo, L., Petruzzelli, G., Romele, L., Barbaferi, M., (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) slurry phase bioremediation of a manufacturing gas plant (mgp) site aged soil. Water, Air, and Soil Pollution 135, 219-236.

Shen, Z., Chen, X., Jia, J., Qu, L., Wang, W., (2007) Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes. Environmental Pollution 150, 193-199.

Şirin, G. (1998) The Removal of Trichloroethylene From Soil By Supercritical Fluid Extraction, PhD Thesis, Dokuz Eylül University, İzmir.

Tran, L.H., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.F., (2009) Coupling extraction-flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes. Journal of Hazardous Materials 170, 1218-1226.

USEPA Method 3550 B (1996) Ultrasonic Extraction, Revision 2, Environmental Protection Agency, Washington.

USEPA Method 9045 C (1995) Soil and waste pH, Revision 3, Environmental Protection Agency, Washington.

Virkutyte, J., Sillanpaa, M., Latostenmaa, P., (2002) Electrokinetic soil remediation critical overview. *The Science of the Total Environment* 289, 97-121.

Yuan, S., Wu, C., Wan, J., Lu, X., (2009) In situ removal of copper from sediments by a galvanic cell. *Journal of Environmental Management* 90, 421-427.

Yuan C., Weng C.H., (2004) Remediation ethylbenzene contaminated clayey soil by a surfactant- aided electrokinetic (SAEK) process. *Chemosphere* 57, 225-232.

Zoeteman, B.C.J. (1985) Overview of Contaminants in Groundwater, In: *Groundwater Quality*, C.H. Ward, W. Ginger, and P.L. McCarty, (eds), Wiley Interscience, New York, NY, pp.27-37.

Zytner, R.G., Salb, A.C., Stiver, W.H., (2006) Bioremediation of Diesel Fuel Contaminated Soil: Comparison of Individual Compounds to Complex Mixtures. *Soil & Sediment Contamination* 15, 277-297.