

INVESTIGATION OF SOIL CONTAMINATED BY LEAD, CADMIUM, MERCURY AND NICKEL**Sevil VELİ¹, Savaş AYBERK¹, Banu Saygın ÇELİKER², Bilge ALYÜZ¹**¹Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, KOCAELİ²Çevre Bakanlığı, Kocaeli Çevre Müdürlüğü, KOCAELİ**Geliş/Received: 19.07.2004 Kabul/Accepted: 09.03.2005****ABSTRACT**

In this study, soil samples were taken from the site of a factory, located in Kocaeli, producing sodium hydroxide, liquid chlorine, hydrochloric acid and calcium hypochlorite. Coordinates of three sampling points were determined and samples were taken from two different depths, i.e., 5 and 30 cm. Extraction techniques were employed to the samples. The concentrations of heavy metals including lead (Pb), cadmium (Cd), nickel (Ni) and mercury (Hg) were determined. The concentrations of lead, in first, second and third samples taken from 30 cm depth were 22, 45 and 41 mg/kg, respectively. The concentrations of nickel at the same samples were above 22, 31 and 23 mg/kg. The concentrations of cadmium were below 0.0037 mg/kg in all samples, and the concentrations of mercury were determined as 76, 52 and 16 mg/kg. It is concluded that while concentrations of Pb and Cd are below the standards, the concentrations of Ni and Hg are higher than standards.

Keywords: Cadmium, Heavy metal, Lead, Mercury, Soil pollution, Zinc.**KURŞUN, KADMIYUM, CİVA VE NİKEL İLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN İNCELENMESİ****ÖZET**

Bu çalışmada, Kocaeli’nde faaliyet göstermekte olan, sodyum hidroksit, sıvı klor, hidroklorik asit ve kalsiyum hipoklorit asit üretimi yapan bir kimya fabrikası sahasından üç farklı noktadan koordinatları belirlenerek, 5 ve 30 cm derinliklerden toprak numuneleri alınmıştır. Alınan numunelerde ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ağır metallerden kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), nikel (Ni) ve civa (Hg) tayinleri yapılmış ve konsantrasyonları belirlenmiştir. Kurşunun konsantrasyonu 30 cm derinlikten alınan 1, 2 ve 3 no’lu numunelerde sırasıyla 22, 45 ve 41 mg/kg; nikelin konsantrasyonu 22, 31, 23 mg/kg; kadmiyumun konsantrasyonu tüm numunelerde 0,0037 mg/kg’in altında, civanın konsantrasyonu ise 76, 52 ve 16 mg/kg olarak belirlenmiştir. İncelenen toprakta kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarının sınır değerlerinin altında, nikel ve civa konsantrasyonlarının ise bazı numunelerde sınır değerlerinin üzerinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Ağır metal, Civa, Çinko, Kadmiyum, Kurşun, Toprak kirliliği.**1. GİRİŞ**

Kentsel topraklarda ağır metallerin bulunması çevre kirliliğinin en belirleyici özelliği olarak ortaya konmuştur [1].

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-posta: sevilv@kou.edu.tr, Tel: (0262) 335 11 68/2136

Kentsel toprakların önceden belirlenemez tabakalaşma, basit yapı, yüksek iz elementlere sahip olma gibi kendine özgü karakteristik yapısı olduğu bilinmektedir [2,3]. Topraklar endüstri atıklarından, araç emisyonlarından, kömür yakma atıkları ve diğer aktivitelerden kaynaklanan büyük miktardaki ağır metallerin alıcısıdır.

Ağır metal kirliliği genellikle antropojeniktir. Madencilik, eritme, metal sanayilerinden , enerji yakıt üretiminden , gübre, pestisit uygulamaları ve evsel atıklardan kaynaklanmaktadır. Bu aktiviteler sonucunda, ağır metallerin doğadaki birikimleri, organizmalara zarar verebilecek seviyeye ulaşır [4].

En önemli endüstriyel ağır metal kirleticiler toprak ve sularda çözülmüş olarak kalan Cd, Hg, Pb, Cr, Cu ve Zn'dir [5].

Civa, antropojenik etkiler sonucu doğada birikebilme özelliğine sahip önemli bir kirleticidir. Özellikle madencilik ve eritme sanayilerinden kaynaklanan civanın suda ve sedimentte oluşturduğu kirlilik pek çok bilimsel çalışmaya konu olmuştur [6,7].

As, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni ve Se gibi toksik ağır metallerin biokonsantrasyonunda 12 farklı bitkinin etkinlikleri araştırılmıştır [8]. Yapılan çalışmada çim türü olan *Polygonum Hydropiperoides*'in bu ağır metallerin gideriminde hızlı büyüme ve yüksek bitki yoğunluğundan dolayı en iyi bitki olduğu görülmüştür.

Ağır metaller topraklarda yıllarca kalmaktadır [9] ve besin zincirinde zehirlenmeye neden olabilmektedirler [10]. Örneğin; çok toksik olan Pb'un, atık çamurun toprağa ilavesinden sonra 150 yıl kadar uzun bir süre yüksek konsantrasyonlarda kaldığı bildirilmiştir [11].

Günümüzde aşırı nüfus artışı buna bağlı olarak düzensiz kentleşme, plansız sanayileşme nedeniyle toprakların kirlenmesi artmıştır. Bu kirliliğe bağlı olarak su kaynaklarındaki kirlenme de ciddi boyutlara varmıştır. Dolayısıyla kirliliğin önlenmesi ve giderilmesi hususlarında yapılan çalışmalar, sorunun çözümüne ciddi adımlar atmaya yöneliktir.

Bu çalışmada klor üretimi yapan bir kimya fabrikası sahasından toprak numuneleri alınmış ve ağır metallerden Pb, Cd, Ni, ve Hg'nin konsantrasyon verileri tartışılmıştır. Bulunan analiz sonuçları Amerikan Çevre Koruma Örgütü'nün (EPA Environmental Protection Agency) sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Prosesin Tanıtımı ve Numunelerin Alınması

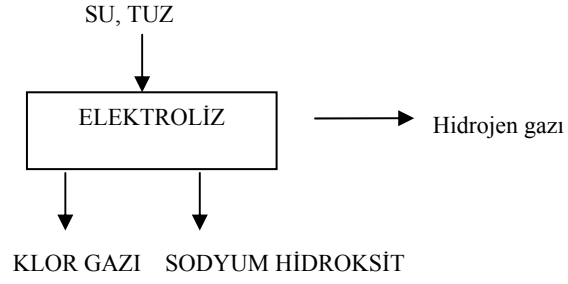
Klor üretim tesisinde sodyum hidroksit, sıvı klor, hidroklorik asit ve kalsiyum hipoklorit asit üretilmektedir. Üretim esasına göre baryum klorür, sülfürik asit, kireç taşı, sodyum karbonat ve civa gibi çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Proseslerin şemaları aşağıda verilmiştir (Şekil 1).

Numune almada toprağın yapısı farklılıklar gösterdiğinden genel bir numune alma aleti mevcut değildir. Bulunan yerin niteliğine bağlı olarak farklı numune alma aletleri kullanılmaktadır. 5 ve 30 cm derinlikten toprak örnekleri almak için 110 cm çapında ve 120 cm uzunluğunda numune alma borusu seçilmiştir [12]. Kimya fabrikası sahasından koordinatları belirlenen üç farklı noktadan 1 kg'lık toprak örnekleri alınmıştır. Analizi yapılacak numunelerin koordinatları Çizelge 1'de gösterilmiştir.

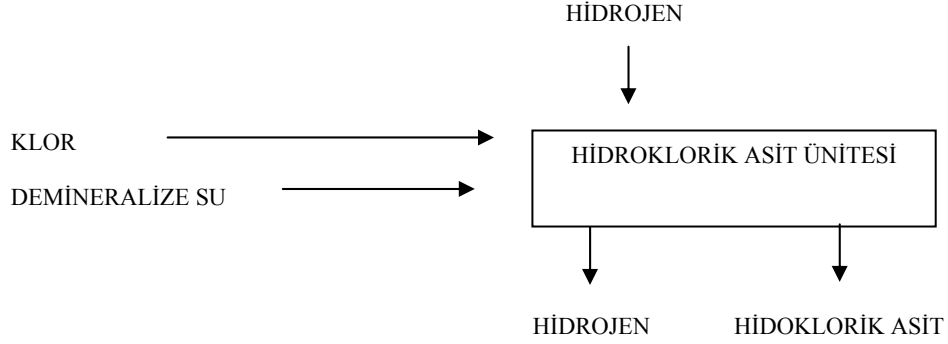
Çizelge 1. Analizi yapılacak numunelerin koordinatları

Numuneler	Koordinatlar
1 no'lu numune	Kuzey 40° 45' 48.5" Doğu 029° 53' 40.1"
2 no'lu numune	Kuzey 40° 45' 45.7" Doğu 029° 53' 35.4"
3 no'lu numune	Kuzey 40° 45' 45.3" Doğu 029° 53' 33.2"

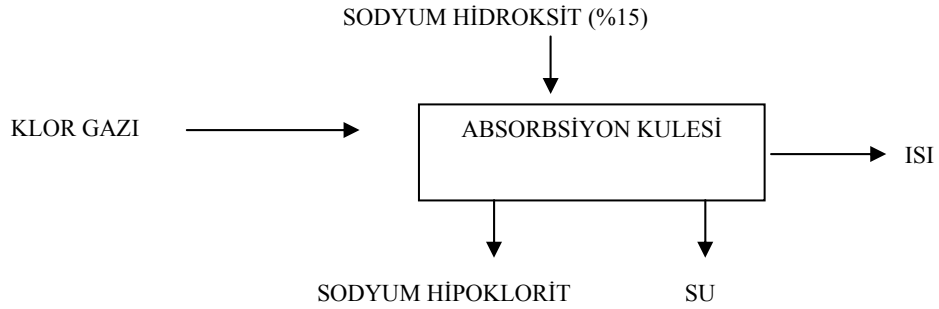
ELEKTROLİZ ÜNİTESİ:



HİDROKLORİK ASİT ÜNİTESİ:



SODYUMHİPOKLORİT ÜNİTESİ:



Şekil 1. Proseslerin Akım Şeması

Alınan toprak örnekleri polietilen torbalara konularak ağızları sıkıca kapatıldı. Laboratuara gelen toprak örnekleri tozdan, kimyasal madde buharlarından arındırılmış ortamda ve sıcaklığı 21-27°C olan bir odada, kabından boşaltılarak temiz bir kağıt üzerine serildi. Gözle görülebilen taş parçaları ve büyük organik materyaller ayrıldıktan sonra havada kurumayı sağlamak için toprak parçaları elle ufalandı. Öğütücüler yardımı ile öğütme işlemi yapıldı. Daha sonra 2 mm'lik elekten geçirildi. Elekten geçen toprak iyice karıştırıldı. Ambalaj kağıdı ya da polietilenli bir örtü üzerine yayılarak, dört eşit parçaya ayrıldı ve numaralandı. Homojen bir karışım elde etmek için ilk ve son numaralı olanlar atıldı. Kalan kısımlar ise yeniden karıştırıldı.

Aynı işlemlere 10 gr'lık numuneler elde edilinceye kadar devam edildi [13]. Elde edilen numuneler cam kaplara konularak etiketlendi.

2.2. Numunelerin Ekstraksiyonu ve Analizi

Hazırlanmış olan 6 adet toprak numuneleri sırasıyla 250 ml'lik balon joje içerisine konuldu. Üzerlerine 20 ml %65'lik HNO₃ (nitrik asit) ve 4 ml %98'lik H₂SO₄ (sülfirik asit) ilave edildi.

Soxleth cihazında 3 saat boyunca ekstraksiyon işlemi yapıldı. Sonra 50 ml soğuk su ilave edildi. 30 dk daha işleme devam edildi. Çözelti soğuduktan sonra filtre kağıdından süzüldü. Süzülen çözelti cam kaplara konuldu. Ağzı sıkıca kapatıldı [13].

Ağır metal tayinleri DIN 38406-E22 model Alev Emisyon Spektrofotometresinde yapıldı.

Hazırlanmış olan 6 adet numunenin Alev Emisyon Spektrofotometresinde analizleri yapıldı. Analiz sonuçları Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Ağır metallerin analiz sonuçları (mg/kg)

Numune adı	Kurşun (Pb)	Nikel (Ni)	Kadmiyum (Cd)	Civa (Hg)
1/5	16	13	<0.0037	7.4
1/30	22	22	<0.0037	76
2/5	29	27	<0.0037	22
2/30	45	31	<0.0037	52
3/5	13	0.94	<0.0037	1.1
3/30	41	23	<0.0037	16

Analiz sonuçları EPA [14] değerleri ile kıyaslanmış ve 5 cm derinlikten alınan toprak numunelerinde kirlilik görülmemiştir.

4.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Klor-alkali endüstrisinde başlıca, klorlu bileşikler, kostik soda, soda (sodyum karbonat), sodyum bikarbonat, potasyum hidroksit ve potasyum karbonat üretimi yapılmaktadır. Üretimin çeşitli safhalarında atık meydana gelmektedir [15]. Oluşan bu atıkların çevrede oluşturdukları etkileri tayin etmek amacıyla kimya fabrikası sahasından toprak numuneleri alınmış ve ağır metallerden Pb, Cd, Ni ve Hg'nin konsantrasyonları incelenmiştir. Toprakta bulunan bu ağır metallerin konsantrasyonları EPA'nın sınır değerleri [14] ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir. EPA değerleri ile kıyaslandığında Pb ve Cd'un sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür.

Nikel, çelik ve alaşımlarında ve nikel-kadmiyum akülerinde kullanılmaktadır. Ayrıca fuel-oil, kömür, dizel ve gaz yakıtların kullanımından, evsel atıkların yakılmasından, arıtma çamurlarından ve volkanlardan kaynaklanan miktar da oldukça yüksektir [16]. Bu çalışmada, sahasında inceleme yapılan klor tesisi yakıt olarak fuel-oil kullandığından numunelerdeki nikel miktarı yüksek çıkmıştır. Ayrıca tesis çok eski olduğundan, proste kullanılan metallerin aşınması az da olsa nikel kirliliğine sebep olmaktadır.

Klor alkali tesislerinde sodyum klorür tuzunu bileşenlerine ayırmak için civa kullanılmaktadır. Elektrolizde katot görevi yapan civa kanallar vasıtası ile çöktürme havuzlarına

Investigation of Soil Contaminated by Lead...

alınmakta sonra tekrar proseste kullanılmaktadır. Tesisin eski olması ve kanalların bakımının iyi olmaması da toprakta civa kirliliğine neden olmaktadır.

Çizelge 3. Toprakta bulunan ağır metallerin sınır değerleri [14]

Ağır metaller	EPA	
	Ağız Yoluyla Alınması, (mg/kg)	Soluk Yoluyla Alınması, (mg/kg)
Kurşun (Pb)	400	400
Nikel (Ni)	1.600	13.000
Kadmiyum (Cd)	78	1.800
Civa (Hg)	23	10

Sahasında inceleme yapılan klor tesisinin yerleşim alanlarına yakınlığı göz önüne alındığında toprakta meydana gelen kirlenmenin, maliyeti ve süresi ne olursa olsun temizlenmesi gerekmektedir.

Kirlenmiş olan toprağı temizlemenin güçlüğü düşünüldüğünde daha kolay ve sonucu etkili çözüm yollarına başvurma zorunluluğu doğmaktadır. Endüstriye uygun kirlilik önleme tekniklerinin geliştirilmesi en uygun çözüm yoludur. Kimyasal üretim yapan sektörlerde kirliliğin azaltılması çalışmaları diğer sektörlerle göre daha zordur. Bu durum kullanılan inorganik kimyasalların kaynaklarının sınırlı olmasından ve hacimlerinin düşüklüğünden kaynaklanmaktadır. Proses yenilemesi veya modifikasyonu gibi kirlilik önleme teknikleri yüksek maliyetler gerektirir. Belirli periyotlarla ekipmanların veya reaksiyon proseslerinin bakımlarının yapılması, ömrünü tamamlamış olanların yenisi ile değiştirilmesi, oluşacak kirlilikte önemli miktarlarda azalma sağlayacaktır.

Ancak spesifik proseslerin olduğu kimya endüstrisinde kirlilik azaltma ve önleme tekniklerinin uygulanması güç olabilir. Tesisin yaşı, faaliyeti, prosesin büyüklüğü bu konuda önemlidir. Klor alkali üretimi yapan tesislerde civalı elektroliz sisteminin ve diyagram hücrelerinin kontrol altına alınması ile üretim kayıpları ve kirlilikte azalma sağlanmıştır. Ayrıca üretimde kullanılan ve kirliliğe neden olan bazı hammaddelerin yerine başka maddelerin kullanılması ile meydana gelen atık miktarı ve maliyet azaltılmış olur [15].

Kocaeli gibi yoğun sanayinin bulunduğu bir bölgede çevresel kirlenme sadece endüstriyel proseslerden değil atmosferik kirlilikten de kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla kirlenmenin boyutu ele alınırken sadece toprak değil su ve hava da incelenmelidir. Tesisin yoğun nüfuslu bir yerleşim alanı içerisinde yıllarca faaliyet göstermiş olması, konunun halk sağlığı bakımından değerlendirilmesini gerektirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Manta DS., Augelone M., Bellanca A., et. al., 'Heavy metals in urban soils: A case study from the city of Palermo (Sicily)', *The Science of the Total Environment* 300, 229-243, 2002.
- [2] Kabata-Pendias A., Pendias H., 'Trace Elements in Soils and Plants', 2nd ed. CRC Pres, 1992.
- [3] Tiller K.G., 'Urban Soil Contamination in Australia. Aust.' *J. Soil Res.* 30, 937-957.,1992.
- [4] Chatterjee J., Chatterjee C., 'Phytotoxicity of cobalt, chromium and copper in cauliflower.' *Environmental Pollution* 109, 69-74.,2000.

- [5] Kim IS., Kang KH., Johson-Green P., et.al., 'Investigation of heavy metal accumulation in polygonum thunbergii for phytoextraction'. Environmental Pollution 126, 235-243.,2003.
- [6] Covelli S., Faganeli J., Horvat M., et.al., 'Mercury contamination of coastal sediments as the result of long-term cinnabar mining activity (Gulf of Trieste, Northern Adriatic Sea)' Appl. Geochem., 16, 541-558.,2001.
- [7] Guerzoni S., Frignani M., Giordani P., et.al., 'Heavy metals in sediments from different environments of a northern adriatic sea area.' Environ. Geol. Water Sci. 6, 111-119.,1984.
- [8] Qiana, J-H., Zayed A., Zhu Y-L., 'Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: III. Uptake and accumulation of ten trace elements by twelve plant species.', J. Environ. Qual. 28, 1448-1455.,1999.
- [9] Alloway BJ., Jackson AP., 'The behaviour of heavy metals in sewage sludge amended soils.' Sci. Total Environ. 100, 151-176.,1991.
- [10] Chaney RL., Bruins RJF., Baker DE., et.al., 'Transfer of Sludge-Applied Trace Elements to the Food Chain' 67-99.,1987.
- [11] Nanda Kumar PBA., Dushenkov V., Notto H., et.al., 'Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils.' Environ. Sci. Technol. 29, 1232-1238.,1995.
- [12] TS 9923/Mart 1992, Toprak Numunesi Alma Kuralları, Refik Saydam Hıfzısıhha Merkezi Başkanlığı, 2004 www.rshm.saglik.gov.tr.
- [13] Kaçar B., "Toprak Analizleri", Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma Geliştirme Vakfı Yayınları No:3, Ankara, 1992.
- [14] Soil Screening Guidance, U. S. Environmental Protection Agency 2005 www.epa.gov/superfund/resources/soil/introtbd.htm
- [15] EPA Office of Compliance Sector Notebook Project Profile of the İnorganic Chemical İndustry, September 1995.
- [16] Nickel Chemical Backgrounder, National Safety Council, 2004 www.nsc.org/library/chemical/nickel.htm