

BAKIR, KROM VE ARSENİĞİN ATIL HALDEKİ CCA İLE EMPRENYELİ AĞAÇ MALZEMELERDEN UZAKLAŞTIRILMASI (REMİDASYON)

Engin Derya GEZER
Kafkas Üniversitesi, Artvin Orman Fakültesi, 08000 ARTVİN
Ümit C. YILDIZ
Ali TEMİZ
Sibel YILDIZ
Eylem DİZMAN
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, 61080 TRABZON

Geliş Tarihi: 01.11.2004

Özet: Remedasyon, atıl haldeki CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak amacıyla uygulanan işlemler olarak tanımlanabilir. Atıl haldeki emprenyeli ağaç malzemelerin tekrar kullanılması veya bakır, krom ve arseniğin çevreye ve diğer canlılara verdiği zararları önlemek veya en aza indirmek amacıyla birbirinden farklı birkaç remedasyon yöntemi söz konusudur. Bu çalışma kapsamında bugüne kadar uygulanan remedasyon yöntemleri ve bu konularda yapılan çalışmalar hakkında bilgiler verilmiştir.

Anahtar kelimeler: CCA, remedasyon, bakır, krom, arsenik

REMOVAL COPPER, CHROMIUM, ARSENIC FROM OUT-OF- SERVICE CCA-TREATED WOOD MATERIALS

Abstract: Remediation can be defined as removing copper, chromium and arsenic from out-of-service CCA treated wood products. There are some various remediation methods that can be applied to remove copper, chromium and arsenic from out-of service CCA treated wood products in order to re-use that wooden materials and minimize adverse impacts of those out-of service CCA treated wood to environment, human health, animals and other living organisms. In this study, those applied various remediation methods to remove copper, chromium and arsenic were summarized.

Keywords: CCA, remediation, copper, chromium, arsenic

1. GİRİŞ

CCA (Chromated copper arsenate) ilk olarak, 1933 yılında formüle edilen ve patenti alınan emprenye maddesinin oksit ve metal tuz esaslı olmak üzere iki tipi bulunmaktadır. Oksit esaslı CCA emprenye maddesinin bileşimi, Amerikan Odun Korumacılar Birliği (AWPA: American Wood Preservers' Association) tarafından belirlenmiş ve içerisindeki bakır, krom ve arsenik miktarının değişik oranları nedeniyle A, B ve C olmak üzere 3 tipe ayrılmıştır. Tip A, Tip B ve Tip C olmak üzere CCA tiplerinin bileşimleri Tablo 1'de verilmektedir (1,2).

CCA emprenye maddesi telefon, tel direkleri ve traverslerin empreyensinde uzun yıllardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden yıkayıp uzaklaşan bakır, krom ve arseniğin gerek toprakta gerekse su kaynaklarına karışması sonucunda toprak ve su özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu nedenle, ABD Çevre Koruma Kurumunun (Environmental Protection Agency, EPA) 12 Şubat 2002 tarihinde almış olduğu kararla; çocuk oyun alanlarında, park ve bahçe alanlarında kullanılan CCA ile emprenyeli peyzaj kerestelerinin ve evlerde kullanılan yine CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin 31 Aralık 2003 tarihinden itibaren kullanılmasını yasaklamıştır. Bununla birlikte, CCA ile emprenye edilmiş telefon ve elektrik direkleri, demiryolu traversleri ve köprü elemanlarının kullanılmasına devam edilecektir. Ancak, bu ağaç malzemelerin üzerine CCA ile emprenye edilmiştir etiketi konulması tavsiye edilmiştir. Bu kararlar, Kanada'daki Atık

Yönetimi ve Düzenleme Kurumu tarafından (Canada Pest Management Regulatory Agency)12 Şubat 2002 tarihinde ve Avrupa Birliği Ülkeleri Batı Avrupa Odun Koruma Enstitüsü (Western-European Institute for Wood Preservation) tarafından 30 Nisan 2002 tarihinde aynen kabul edilmiştir. Ancak ülkemizde CCA emprenye maddesinin kullanımıyla ilgili herhangi bir yasal düzenleme henüz yapılmamıştır.

Tablo 1. AWPA Standartlarına Göre CCA'nın 3 Tipinin Bileşimi

BİLESEN	Tip A (%)			Tip B (%)			Tip C (%)		
	En Az	Optimum	En	En Az	Optimum	En Çok	En Az	Optimum	En Çok
Krom, (CrO ₃)	59.4	65.5	69.3	33.0	35.3	38.0	44.5	47.5	50.5
Bakır, (CuO)	16.0	18.1	20.9	18.0	19.6	22.0	17.0	18.5	21.0
Arsenik, (As ₂ O ₅)	14.7	16.4	19.7	42.0	45.1	48.0	30.0	34.0	38.0

CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin atıl hale geldiklerinde halen yüksek oranda bakır, krom ve arsenik içermesi nedeniyle çevreye, insanlara ve diğer canlılara karşı olumsuz etkilerinden dolayı, son yıllarda CCA ile emprenyeli malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak (remidasyon) amacıyla birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, ülkemizde de yaygın olarak kullanılan CCA emprenye maddesi ile emprenye edilmiş gerek ağaç malzemelerden ve gerekse topraktaki bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılması ele alınmıştır.

2. REMİDASYON

2.1. Remidasyon Yöntemleri

Remidasyon, atıl haldeki CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak amacıyla uygulanan işlemler olarak tanımlanabilir. Atıl haldeki emprenyeli ağaç malzemelerin tekrar kullanılması veya bakır, krom ve arseniğin çevreye ve diğer canlılara verdiği zararları önlemek veya en aza indirmek amacıyla birbirinden farklı birkaç remidasyon yöntemi söz konusudur. Bu yöntemler;

- CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin yüksek sıcaklık ve basınç altında yakılmasıyla geriye kalan külden bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılması,
- Bakırın eritilmesi suretiyle CCA ile emprenyeli malzemelerin tekrar kullanılması,
- Çimento üretim fırınlarında CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin yüksek sıcaklık ve basınç altında yakılarak kullanılması,
- Atıl haldeki CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bazı odun kompozitlerinin (çimentolu yonga levha, OSB vb..) üretilmesi,
- CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arsenik miktarının belirli bir seviyeye kadar ekstraksiyon yoluyla uzaklaştırılması ve temizlenmiş veya arındırılmış olarak adlandırılan odun hammaddesinin farklı amaçlar için kullanılması; ekstraksiyon yoluyla elde edilen bakır, krom ve arseniğin geri kazanılması ve tekrar kullanılması,
- CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniğin yüksek sıcaklık ve basınç altında su buharıyla uzaklaştırılması,
- CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin çeşitli mantar ve bakterilerin degradasyonuna maruz bırakılarak (biyoremidasyon) bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılması,

- Yeni olarak geliştirilen bir yöntem ile gerek CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden gerekse kontamine olmuş topraktan bakır, krom ve arseniğin elektrodialitik yöntem ile uzaklaştırılması olarak özetlenebilir.

2.2. Bioremidasyon (Bioremediation)

Atıl haldeki CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak amacıyla Clausen'in yaptığı bir çalışmada, 20 yıllık CCA ile emprenye edilmiş direklerden, sıvı besin ortamında bakır, krom ve arseniği açığa çıkaran spor yapısında bakteri izole edilmiştir. CCA ile emprenye edilmiş odun yongaları, *Bacillus licheniformis* olarak teşhis edilen bu bakteriye maruz bırakılmış ve atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapılan kimyasal analizler sonucunda; bakırda %80 ve arsenikte %43 azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Aynı çalışmada devamlı kültür şartlarında bu kayıpların daha da arttığı belirlenmiştir. Bu kayıplar; bakırda %93, kromda %6 ve arsenikte %45 olarak gerçekleşmiştir. Sonuç olarak yöntemin, *Bacillus licheniformis* bakterisi ile muameleye tabii tutulan CCA ile emprenye edilmiş odun yongalarından bakır ve arseniğinin açığa çıkarılmasında iyi sonuç verdiği, kromun açığa çıkarılmasında etkisiz kaldığı belirlenmiştir (3).

Clausen ve Smith yaptıkları çalışmada, CCA emprenyeli ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak amacıyla kimyasal, mekanik ve mikrobik yöntemler kullanmışlardır (4). Bu çalışmada, CCA emprenyeli odun asit ekstrasyonuna, buhar banyosuna ve bakteri fermantasyonuna maruz bırakılmış ve uzaklaştırılan bakır, krom ve arsenik miktarları kimyasal analizlerle belirlenmiştir. Asit olarak oksalik asit ve bakteri olarak da *Bacillus licheniformis* kullanılmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre, bakır en kolay uzaklaştırılırken, kromun bu işlemlere karşı en dayanıklı olduğu ve uzaklaştırılmasının zor olduğu saptanmıştır. Sadece buhar işleminin veya buharlamadan sonra asit ekstraksiyon işleminin bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılmasında herhangi bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. En iyi sonuç, asit ekstraksiyonu ile bakteri fermantasyonunun birlikte kullanılmasıyla elde edilmiş ve bakırın %90-99' u, kromun %80'i ve arseniğin tamamı uzaklaştırılmıştır (4).

Yang ve Illman metallere karşı direnç gösteren odun çürütücü *Meruliporia incrassata* mantarına maruz bırakılan CCA ile emprenye edilmiş odun örneklerinden uzaklaştırılan metalleri belirlemiştir. Yapılan çalışma sonucunda *Meruliporia incrassata* mantarının toprak esaslı (soil-block) çürüklük testinde %40 ağırlık kaybı meydana getirdiği bulunmuştur (5).

De Groot ve Woodward, bakır esaslı emprenye maddeleriyle emprenye edilmiş odunu bakıra karşı direnç gösteren odun çürütücü mantarları kullanarak biyolojik yoldan bozundurulmasını araştırmışlardır (6). Güney çamı diri odunu (*Pinus spp.*) bakır esaslı maddelerle emprenye edildikten sonra bakıra karşı direnç gösterdikleri bilinen mantarlara maruz bırakılmışlar ve mantarların meydana getirdikleri ağırlık kayıpları ve çürütülen odunda ve kontrol örneklerindeki bakır konsantrasyonları belirlenmiştir. *Wolfiporia cocos* mantarının *Poria monticola* mantarına göre bakıra karşı daha fazla direnç gösterdiği saptanmış ancak çürütülen odun örneklerindeki bakır konsantrasyonu ile çürüklük öncesindeki odun örneklerindeki bakır konsantrasyonu arasında fark olmadığı veya çok az bir azalma olduğu bulunmuştur (6).

Crawford ve Clausen yüksek sıcaklığa ve bakıra karşı direnç gösteren *Bacillus licheniformis* bakterisine maruz bırakılan bakır esaslı kimyasal maddelerle emprenyeli odun örneklerinde meydana gelen bakır kayıplarını belirlemiştir (7). Odun örnekleri 6 değişik tip bakır esaslı kimyasal madde ile emprenye edildikten sonra 121°C de 15 dakika süreyle 20 psi basınca maruz bırakıldıktan sonra 10 gün süreyle 28°C'de *Bacillus licheniformis* bakterisiyle

muamele edilmiştir. Otoklavda yüksek basınç ve sıcaklığa maruz bırakılan odun örneklerinde bakır kaybının %16-37 arasında olduğu belirlenmiştir. Daha sonra 10 gün süreyle bakteriye maruz bırakılan odun örneklerindeki bakır kayıpları ise %44-82 arasında değişmektedir (7).

Clausen emprenyeli odun örneklerinden metallere karşı direnç gösteren bakır, krom ve arseniği uzaklaştırabilen bakterilerin izole edilmesini araştırmıştır. Bu çalışma sonucunda CCA ile emprenyeli odundan en zor uzaklaştırılan kromu %98 oranında uzaklaştırabilen *Acinetobacter calcoaceticus* FN02, *Aurobacterium esteroamaticum* VV03 ve *Klebsiella oxytoca* CC08 adlı 3 tür bakteri teşhis edilmiştir (8).

Clausen diğer bir çalışmasında CCA emprenyeli odun örneklerinden çift remidasyon yöntemi uygulayarak bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılması imkanlarını araştırmıştır. CCA ile emprenyeli odun örnekleri önce %0.1'lik oksalik asit ile 18 saat işleme tutulmuş, daha sonra *Bacillus licheniformis* bakterisine maruz bırakmış ve uzaklaştırılan bakır, krom ve arsenik miktarları tespit edilmiştir. Toplam olarak, bakırın %78'i kromun %97'si ve arseniğin %93'ü uzaklaştırılmıştır (9).

2.3. Ekstraksiyon (chemical remediation)

Shiau ve arkadaşları atıl haldeki emprenyeli odunda organik asit ekstrasyonunun ve buhar banyosunun bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılmasına olan etkilerini araştırmışlardır. Bu çalışmada organik asit ekstrasyonunda asetik ve sülfürik asit kullanılmıştır. Buna göre; buhar işleminin bakır, krom ve arseniğin ekstraksiyonla uzaklaştırılmasına herhangi bir olumlu etki yapmadığı saptanmıştır (10).

2.4. Atıl Haldeki CCA ile Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Tekrar Kullanılması (Re-Cycle)

Vick CCA ile emprenyeli güney çamında (*Pinus spp.*) tutkal yapışma direncini araştırmış ve CCA emprenyeli ağaç malzemelerde yapışma direncinin düşük olmasının nedenlerini tespit etmiştir. Bu zayıf yapışma direncinin hücre lümenlerinin yüzeyinin tamamen CCA ile kaplı olmasında ve dolayısıyla fiziksel olarak yapışmanın engellenmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. Ayrıca, taramalı diferansiyel kalorimetri (DSC) cihazı kullanarak Cr^{+6} , Cr^{+3} , Cu^{+2} ve As^{+5} iyonların fenol formaldehit tutkalının şartleşmesini geciktirebileceğini bildirmiştir (11).

Vick ile Vick ve Okkenen tarafından yapılan çalışmalarda CCA ile emprenye edilmiş ağaç malzemelerden odun kompozitleri yapıldığında düşük yapışma direncine neden olan etmenler araştırılmıştır. Bu araştırmalara göre; düşük yapışma direncine metallerin hem fiziksel hem de kimyasal olarak hücre çeperindeki lignoselülozik bileşenlerle kompleksler oluşturmasının ve düşük pH'a sahip CCA'nın ağaç malzemenin bileşenlerini hidrolize etmesi neden olduğu düşünülmektedir (12,13). Diğer bir çalışmada ise, düşük yapışma direncinin nedeni olarak, polar hidroksil gruplarınca zengin fenolik tutkalların hidrojen bağlarıyla hücre çeperi bileşenlerine bağlanması, ancak hücre çeperine fikse olan metal iyonların bunu engellemesi gösterilmektedir (14,15).

Vick diğer bir çalışmasında CCA ile emprenyeli güney çamının melamin-üre ve melamin tutkallarının yapışma direncinin artırılması olanaklarını araştırmıştır. Bu amaçla hidroksilmetil resorsinol katkı maddesi kullanarak bu çalışmada kullanılan tutkalların yapışma direncinin arttığını tespit etmiştir (16).

Sellers ve Miller üç farklı tutkal kullanarak, CCA ile emprenye edilmiş ağaç malzemelerden glulam laminat malzeme üretme olanaklarını araştırmışlar ve resorsinol-

formaldehit ve modifiye edilmiş resorsinol tutkalı kullanıldığında yüksek makaslama direnci ve delaminasyon değerleri elde etmişlerdir (17). Ancak Pizzi'nin belirttiği gibi resorsinol-formaldehit tutkallar fenol formaldehit tutkallara göre daha pahalı olduğundan endüstride fenol formaldehit tutkalı daha fazla kullanılmaktadır (18).

Vick ve arkadaşları, CCA emprenyeli güney çamından etiket yongalevha üretimi olanaklarını araştırmışlardır. Bu çalışmada etiket yongalar sıvı fenol formaldehit tutkalı ile yapıştırılarak etiket yongalevhalar üretilmiştir. Üretilen etiket yongalevhaların bütün direnç özelliklerinin emprenye edilmemiş etiket yongalardan elde edilen levhalara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, etiket yongaların tutkalla karıştırılmasından önce %5'lik hidroksimetil resorsinol katkı maddesiyle muamele edilmesiyle üretilen etiket yongalevhaların gerek mekanik gerekse fiziksel özelliklerinin iyileştirildiği saptanmıştır (19).

Mengeloğlu ve Gardner yaptıkları çalışmada CCA emprenyeli güney çamından (*Pinus spp.*) polimerik metilen difenil diisosiyanat (pMDI) ve sıvı fenol formaldehit (LPF) kullanarak etiket yongalevha üretimi olanaklarını araştırmışlardır. PMDI tutkalı ile üretilen etiket yonga levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerinin oldukça iyi olduğu ve bu sayede atıl haldeki emprenyeli ağaç malzemelerden etiket yongalevha üretilerek değerlendirilebileceğini bildirmişlerdir (20).

Wolfe ve Gjinolli atıl haldeki CCA emprenyeli ağaç malzemelerden elde edilen çimentolu yonga levhaların direnç özelliklerini tespit etmiştir (21).

Huang ve Cooper servis ömrünü tamamlamış CCA emprenyeli ağaç malzemelerden çimentolu yonga levha üretimi olanaklarını araştırmışlardır. Bu çalışma sonucunda, CCA emprenyeli ağaç malzemenin emprenyesiz ağaç malzemeye göre çimentolu yonga levha üretimine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle CCA emprenyeli ağaç malzemelerden üretilen çimentolu yonga levhaların eğilme direnci, çekme direnci, su absorblama ve kalınlık artış performansı değerlerinin daha iyi olduğu saptanmıştır (22).

Clausen ve arkadaşları *Bacillus licheniformis* ve oksalik asit ekstrasyonuna tabii tutulan CCA emprenyeli yongalardan %10'luk fenol formaldehit tutkalı kullanılarak elde edilen yonga levhaların fiziksel ve mekanik özelliklerini belirlemişlerdir. Remidasyona maruz bırakılan yongalardan elde edilen yonga levhaların eğilme direnci, emprenyesiz ve herhangi bir işleme maruz bırakılmamış yongalardan elde edilen yonga levhalarinkine göre %8 daha yüksek bulunurken, çekme direncinde %28 azalma meydana gelmiştir (23). Ayrıca kalınlık artışı ve su absorpsiyonunun daha yüksek olduğu bulunmuştur (24).

2.5. Toprak ve İklim Özelliklerinin Etkisi

Crawford ve arkadaşları yaptıkları çalışmada toprak özelliklerinin CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin yıkanmasına nasıl etki yaptığını ortaya koymaya çalışmışlardır (30). Bu amaçla, güney çamı odun örneklerini 6.4 kg/m^3 hedef retensiyonun sağlayacak şekilde emprenye ederek, kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenmiş 5 değişik özellikteki toprakta ve suda laboratuvar şartlarında 12 hafta boyunca yıkanmaya maruz bırakmışlardır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, bakırın yıkanma miktarı bütün odun örneklerinde ve toprak tiplerinde arseniğinkine oranla daha fazla veya eşit miktarlarda olduğu belirlenmiştir. Bakırın yıkanma miktarının, toprağın su tutma kapasitesi ($r^2=\%77$) ve ayrıca tek olarak toprağın pH'sı ile istatistiksel olarak ilişkili olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte, toprağın su tutma kapasitesi veya toprağın asitlik derecesi ile bakırın yıkanması arasında doğrusal bir ilişki yoktur. Odundan yıkanan metal miktarı ile topraktaki bakır miktarı arasında negatif bir ilişki bulunmuştur.

Arsenik yıkanmasını en iyi şekilde tahmin eden faktör, topraktaki bakır miktarı olup, iyon değişim katsayısı K ve topraktaki alüvyon miktarı olduğu belirtilmiş ve bu modellerle arseniğin yıkanma miktarının $r^2=72.3\%$ 'ü açıklanmaktadır. Topraktaki organik madde miktarının yüzdesiyle, topraktaki arsenik miktarının da ikincil bir faktör olarak arseniğin yıkanmasına etkide buldukları belirtilmiştir. Buna göre, bakır ve arseniğin yıkanma miktarlarının toprak özelliklerinden etkilendiği sonucuna varılmıştır (25).

Taylor ve Cooper iklimin, odun türünün ve emprenye maddesi konsantrasyonu ile su itici maddelerin toprakla temas halinde olmayan CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden yıkanan bakır, krom ve arseniğinin yıkanma miktarlarına etkilerini araştırmışlardır (26). Bu çalışmada, emprenyesi kolay olan yüksek permabiliteye sahip olan güney çamı (*Pinus spp.*), orta derecede permabiliteye sahip olan jack çamı (*Pinus banksiana*) ve emprenyesi güç, permabilitesi düşük olan ladin (*Picea mariana*) odunlarından hazırlanan örnekler %1 ve 3' lük CCA emprenye maddesi ile dolu hücre yöntemiyle emprenye edilmişlerdir. Ayrıca su itici maddelerin CCA' in yıkanmasına etkisini ortaya koymak amacıyla örnekler yıkanmaya maruz bırakılmadan önce ticari bir su itici madde ile muamele edilmiştir. Örnekler normal dış hava koşullarında 183 gün boyunca kesintisiz olarak yıkanmaya maruz bırakılmış ve iklim koşulları (yağış miktarı, sıcaklık, yağmurun yoğunluğu ve pH'sı) kaydedilmiştir. Ayrıca her yağmur sonrasında örneklerden yıkanan yıkanma suyundaki bakır, krom ve arsenik miktarları ICP (Inductive Coupled Plasma) cihazıyla belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre yıkanan bakır miktarı güney çamında, jack çamından ve ladinden istatistiksel olarak daha fazla olurken, krom ve arsenik yıkanma miktarlarında ağaç türüne göre herhangi bir fark bulunmamıştır. Diğer yandan, %1'lik CCA çözeltisiyle emprenye edilmiş örneklerde %37 oranında daha fazla krom yıkanırken, arseniğin %4 ve bakırın %28 daha az yıkandığı tespit edilmiştir. Su itici madde CCA'nın yıkanmasını %40 oranında azaltmıştır. İlgi çeken diğer bir sonuç ise, %1 lik CCA ile emprenye edilen örneklerdeki yıkanma sırası en azdan çoğa doğru krom < bakır < arsenik şeklinde iken, %3 lük CCA ile emprenye edilen örneklerdeki yıkanma sırası en azdan çoğa doğru krom < arsenik < bakır şeklinde olmuştur (26).

Lin ve Hae CCA ile emprenyeli atıl haldeki ağaç malzemelerden bakır, krom ve arseniği uzaklaştırmak üzere yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada, ilk olarak, katalizör olarak sülfürik asidi kullanarak polietilen glikol ve gliserin varlığında 120-150 °C'de CCA ile emprenyeli atıl haldeki ağaç malzemeler sıvı hale dönüştürülmüştür. Daha sonra kompleksleştirme etmenleri ilave edilerek bakır, krom ve arsenik çökeltilerek uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, %85 oranında CCA ortamdan uzaklaştırmıştır. Ayrıca, geriye kalan CCA'den temizlenmiş ağaç malzemenin poliüretan materyallerin hazırlanmasında ve geri kazanılan CCA'nın ise tekrar emprenye işleminde kullanılabilceği bildirilmiştir (27).

Venkatasamy Kenya'da yetişen Okalıptüs (*Eucalyptus saligna*) ve (*Acacia mearnsii*) CCA ile emprenye edilmiş odun örneklerden yıkanan bakır, krom ve arsenik oranlarına pH'nın etkisini araştırmıştır. Yukarıda belirtilen ağaç türlerinden elde edilen odun örnekleri hedef retensiyonu 18.2 kg/m³ olacak şekilde emprenye edilmiş, daha sonra pH'sı 3.0, 6.0, ve 8.0 ayarlanan musluk suyu ortamında 3,6,9,12,15,18, ve 21 gün süreyle yıkanmaya maruz bırakılmıştır. Yıkanma testinin sonunda alınan örnekler rutubet oranı %12 ye gelinceye kadar klima odasında bekletilip odun örneklerinde kalan bakır, krom ve arsenik miktarları belirlenmiştir. Buna göre, en fazla yıkanma pH'nın 3.0 ayarlanmış ortamda yıkanmaya maruz bırakılan örneklerde meydana gelirken en az yıkanma miktarı pH'sı 6.0 ayarlanmış ortamda yıkanmaya maruz bırakılan örneklerde meydana geldiği saptanmıştır. Yıkanma miktarı pH=3.0 ortamında %53.8 olurken, pH=6.0 ortamında yıkanma miktarı % 30.2 oranında gerçekleşmiştir.

Ayrıca, yıkanmanın büyük bir kısmının ilk 12 günde gerçekleştiği ve 21. güne kadar yıkanmanın daha yavaş olarak gerçekleştiği bildirilmiştir (28).

2.6. Elektrodialitik Yöntem İle Bakır, Krom Ve Arseniğin Uzaklaştırılması

Mateus ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Portekiz’de atıl hale gelmiş kreozot ve CCA ile emprenyeli tel direklerinden ve traverslerden bakır, krom ve arseniğin elektrodialitik yöntem ile uzaklaştırılması olanaklarını araştırmışlardır. Bu amaçla atıl haldeki CCA ile emprenyeli *Pinus pinaster* tel direkleri yongaları ve talaşı %2.5’luk oksalik asit yardımı ile elektrodialitik yöntem ile bakırın %84’ü, kromun %91’i ve arseniğin %97’si uzaklaştırılmıştır (29).

Ribeiro ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, atıl hale gelmiş CCA ile emprenyeli tel direklerinden bakır, krom ve arseniğin elektrodialitik yöntem ile uzaklaştırılması olanaklarını araştırmışlardır. Bu amaçla atıl haldeki CCA ile emprenyeli *Pinus pinaster* tel direkleri yongaları ve talaşı %2.5’luk ve %7.5’luk oksalik asit yardımı ve 0.2 mA/cm² sabit doğru akım kullanılarak elektrodialitik yöntem ile bakırın %93’ünün, kromun %95’inin ve arseniğin %99’unun uzaklaştırıldığı belirtilmiştir (30).

Velizarova ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CCA ile emprenyeli odun örneklerinden elektrodialitik işlemi ile bakır, krom ve arseniğin uzaklaştırılması imkanlarını araştırmışlardır. CCA ile emprenye edilmiş 20 yıl süreyle kullanılmış çam (*Pinus pinaster* Ait) tel direğinden elektrodialitik ve diyalitik teknikler kullanarak bakır, krom ve arsenik uzaklaştırılmıştır. Bu çalışmada “temizleme aracı” (cleaning agent) olarak oksalik asit kullanılmış ve uygulanan direk akımın etkisi 120 mA kadar olduğu bildirilmiştir. Bu çalışmanın sonucuna göre; 14 günlük işlem sonucunda bakırın %84’ü, kromun %87’si ve arseniğin %95’i uzaklaştırılmıştır. Ayrıca, odun yongalarının oksalik asit ile ilk olarak muamele edilmesinin saf suya göre daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir (31).

Balasoiu ve arkadaşları CCA ile yapay olarak kirletilmiş (kontamine olmuş) 9 ayrı toprak örneğinde toprak tipinin ve fizikokimyasal karakteristiklerin bakır, krom ve arseniğin ayrıştırılması ve retensiyona etkisini araştırmışlardır (32). Ardışık ekstraksiyon ve modifiye edilmiş çözücü ekstraksiyon yöntemleri uygulanarak bakır ve kromun ayrıştırılması sağlanmış ve As⁺³ ve As⁺⁶ spekifikasyonu yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucuna göre; turba bakır ve kromun ayrıştırılmasında güçlü olarak etki etmiştir. Ortalama metal konsantrasyonları mineral topraklarda az seviyede olmakla birlikte (Cu %58, Cr %23), organik topraklarda bu oran önemli bir şekilde artmıştır (Cu %96 ve Cr %78). Bununla birlikte, her iki toprak tipi de arseniği yüksek oranda absorblamıştır (As %71-81). Çözünür veya değiştirilebilen formdaki bakır ve krom miktarlarının organik topraklarda çok düşük olduğu tespit edilmiş olmakla birlikte, organik maddeye bağlı olan miktar çok daha yüksektir. Mineral topraklarda, organik topraklardakine ters olarak bakırın %47’sinin ve kromun %18’sinin çözünür veya değiştirilebilen formda olduğu bildirilmiştir. Diğer yandan, arsenik genellikle +5 değerlikli olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, organik topraklarda önemli oranda arsenit (As⁺³) (%29) bulunmuştur. Bu da göstermektedir ki, CCA’da orijinal olarak bulunan +5 değerlikli arsenik indirgenme reaksiyonuna maruz kalarak +3 değerlikli arseniğe indirgenmektedir (32).

3. SONUÇLAR

CCA emprenye maddesiyle ağaç malzemelerin emprenye işlemleri gerek ABD Çevre Koruma Kurumu (Environmental Protection Agency, EPA), Kanada’daki Atık Yönetimi ve

Düzenleme Kurumu (Canada Pest Management Regulatory Agency) ve gerekse Avrupa Birliği Ülkeleri Batı Avrupa Odun Koruma Enstitüsü (Western-European Institute for Wood Preservation) tarafından 31 Aralık 2003 tarihi itibarile yeniden düzenlemiştir. Ayrıca, atıl haldeki CCA ile empreyeli ağaç malzemelerin ne şekilde tekrar değerlendirileceği, kullanılacağı (re-cycle) veya yok edileceği Avrupa'daki gelişmiş ülkelerde ve Amerika Birleşik Devletlerinde eyaletlerin yerel yönetimleri tarafından belirlenmiş ve yasal zorunluluklar getirilmiştir. Bununla birlikte, Ülkemizde gerek ağaç malzemenin emprenyesi ile ilgili standartlara uyma mecburiyeti, gerekse atıl haldeki empreyenli ağaç malzemelerin tekrar değerlendirilmesi, kullanılması ve yok edilmesi konusunda herhangi bir yasal düzenleme yapılmamıştır. Bu konudaki yasal düzenlemeler en kısa zamanda yapılarak, bu çalışma kapsamında ortaya konulan remedasyon seçeneklerinden uygun olan yöntemler kullanılarak atıl haldeki CCA ile empreyeli ağaç malzemelerin çevreye, insanlara ve diğer canlılara karşı olumsuz etkileri minimum düzeye getirilmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

1. Richardson, B.A., Wood Preservation, Second edition, Chapter 1. Preservation Technology, Chapman & Hall Press, NY, USA, 1993.
2. Wilkinson, J.G., Industrial Timber Preservation, Associated Business Press., London, England, UK, 1979.
3. Clausen, C.A., Enhanced Removal of CCA From Treated Wood by *Bacillus licheniformis* in Continuous Cultures, The International Res. Group on Wood Preservation 28th annual meeting, Whistler, B.C., Canada, 1997, IRG/WP 97-50083.
4. Clausen, C.A., Smith, R.L, CCA Removal From Treated Wood by Chemical, Mechanical, and Microbial Processing, The Int. Res. Group on Wood Preservation, Proceedings of the 4th International Wood Preservation Symposium; The challenge-safety and environment, Cannes, France, 2-3 February 1998, IRG/WP 98-50101.
5. Yang, V.W., Illman, B.L., Optimum Growth Conditions For The Metal-Tolerant Wood Decay Fungus, *Meruliporia incrassata* TFFH 294, The International Res. Group on Wood Preservation 30th annual meeting, Rosenheim, Germany, 1999, IRG/WP 99-50142.
6. DeGroot, R.C., Woodward, B., Using Copper-Tolerant Fungi to Biodegrade Wood Treated With Copper-Based Preservatives, International Biodeterioration and Biodegradation, 44 (1999) 17-27.
7. Crawford, D.M., Clausen, C.A., Evaluation of Wood Treated With Copper-Based Preservatives For Cu Loss During Exposure to Heat and Copper Tolerant *Bacillus licheniformis*, The International Res. Group on Wood Preservation 30th annual meeting, Rosenheim, Germany, 1999, IRG/WP 99-20155.
8. Clausen, C.A., Isolating Metal-Tolerant Bacteria Capable of Removing Copper, Chromium, and Arsenic From Treated Wood, Waste Management and Research, 18 (2000) 264-268.
9. Clausen, C.A., CCA Removal From Treated Wood Using a Dual Remediation Process, Waste Management and Research, 18 (2000) 485-488.

10. Shiau, R.J., Smith, R.L., Avelllar, B., Effects of Steam Explosion Processing and Organic Acids on CCA Removal From Treated Wood Waste, *Wood Science and Technology*, 34 (2000) 377-388.
11. Vick, C.B., Preliminary Findings on Adhesive Bonding of CCA-Treated Southern Pine, In: *Adhesives and Bonded Wood Products: Proceedings of Symposium*; November 19-21, 1991, Seattle, WA. USA Proceedings 4735:158-176.
12. Vick, C.B., Coupling Agent Improves Durability of PRF Bonds to CCA Treated Shouthern Pine, *Forest Products Journal*, 45 (3) (1995) 78-84.
13. Vick, B.C., Okkonen, E.A., Durability of One-Part Polyurethane Bonds to Improved by HMR Coupling Agent, *Forest Products Journal*, 50 (10) (2000) 69-75.
14. Vick, C.B., Enhanced Adhesion of Melamine-Urea and Melamine Adhesives to CCA-Treated Southern Pine Lumber, *Forest Products Journal*, 47 (7/8) (1997) 83-87.
15. Vick, C.B., More Durable Epoxy Bonds to Wood With Hydroxymethylated Resorcinol Coupling Agent, *Raw Materials*, 40 (8) (1997) 24-29.
16. Vick, C.B., Christiansen, A.W., Cure of PRF Adhesive in the Presence of CCA-Treated Wood by Differential Scanning Calorimetry, *Wood and Fiber Science*, 25 (1) (1993) 77-86.
17. Sellers, T., Miller, G.D., Evaluations of Three Adhesive Systems for CCA-Treated Lumber. *Forest Products Journal*, 47 (10) (1997) 73-76.
18. Pizzi, A., Chromium Interactions in CCA/CCB Wood Preservatives, Part I, *Holzforshung*, 44 (5) (1990) 373-380.
19. Vick, C.B., Geimer, R.L., Wood, J.E., Flakeboards From Recycled CCA-Treated Southern Pine Lumber, *Forest Products Journal*, 46 (11/12) (1996) 89-91.
20. Mengeloglu, F., Gardner, D.J., Recycled CCA-Treated Lumber in Flakeboards: Evaluation of Adhesives and Flakes, *Forest Products Journal*, 50 (2) (2000) 41-45.
21. Wolfe, R.W., Gjinolli, A., Durability and Strength of Cement-Bonded Wood Particle Composites Made From Construction Waste, *Forest Products Journal*, 49 (2) (1999) 24-31.
22. Huang, C., Cooper, P.A., Cement-Bonded Particleboards Using CCA-Treated Wood Removed From Service, *Forest Products Journal*, 50 (6) (2000) 49-56.
23. Clausen, C.A., Kartal, S.N., Muehl, J., Properties of Particleboard Made From Recycled CCA-Treated Wood, *Int. Res. Group on Wood Preservation 31st Annual meeting*, Hawaii, USA, 2000, IRG/WP 00-50146.
24. Kartal, S.N., Clausen, C.A., Leachability and Decay Resistance of Particleboard Made From Acid Extracted and Bioremediated CCA-Treated Wood, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 47 (2001) 183-191.
25. Crawford, D., Fox, R., Kamden, P., Lebow, S., Nicholas, D., Pettry, D., Schultz, T., Sites, L., Ziobro, R., Laboratory Studies of CCA-C Leaching: Influence of Wood and Soil Properties on Extent of Arsenic and Copper Depletion, *The International Research Group on Wood Preservation 33th Annual Meeting in Cardiff, Wales U.K, 2002*, IRG/WP 02-50186.

26. Taylor, J.L., Cooper, P.A., Effect of Climate, Species, Preservative Concentration and Water Repellent on Leaching from CCA-Treated Lumber Exposed Above Ground, The International Research Group on Wood Preservation 32th Annual Meeting in Nara, Japan, 2001, IRG/WP 01-50178.
27. Lin, L., Hse, C., Removal of CCA from Spent CCA-Treated Wood, The International Research Group on Wood Preservation 33rd Annual Meeting in Cardiff, Wales, UK, 2002, IRG/WP 02-50192.
28. Venkatasamy, R., The Effects of pH Leaching of Copper-Chrome-Arsenate (CCA) From Pressure-Treated, Kenyan-Grown *Eucalyptus saligna* ve *Acacia mearnsii*: Initial Findings, The International Research Group on Wood Preservation 33rd Annual Meeting in Cardiff, Wales, UK, 2002, IRG/WP 02-30298.
29. Mateus, E.P., Ribeiro, A.B., Ottosen, L., Electrodialytic Remediation of Creosote and CCA Treated Timber Wastes, The International Research Group on Wood Preservation 33rd Annual Meeting in Cardiff, Wales, UK, 2002, IRG/WP 02-30298.
30. Ribeiro, A.B., Mateus, E.P., Ottosen, L.M., Bech-Nielsen, G., Electrodialytic Removal of Cu, Cr, and As From Chromated Copper Arsenate-Treated Timber Waste, *Environmental Science and Technology*, 34 (5) (2000) 784-788.
31. Velizarova, E., Ribeiro, A.B., Ottosen, L.M., A Comparative Study on Cu, Cr and As Removal From CAA-Treated Wood Waste by Dialytic and Electrodialytic Processes, *Journal of Hazardous Materials*, 28 (7) (2002) 1-14.
32. Balasoiu, C.F., Zagury, G.J., Deschenes, L., Partitioning and Speciation of Chromium, Copper, and Arsenic in CCA-Contaminated Soils: Influence of Soil Composition, *The Science of The Total Environment*, 280 (2001) 239-255.