

**FOSFAT VE SİTRAT LİGANDLARININ KADMIYUMUN
TARIM TOPRAKLARINDA ADSORPSİYONUNA VE
TAŞINIMINA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

GÜLDEN İKİZOĞLU

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Çevre Mühendisliği
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR**

MERSİN

Haziran - 2008

Bu tezin gerek bilimsel gerekse de elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR

Jüri Üyesi
Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ

Jüri Üyesi
Prof. Dr. Fevzi ONER

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükmüne tabidir.

ÖZ

Hem organik hem de inorganik iyonlar metallerin toprak kolonundan aşağı sızarak yeraltısuyuna karışmasına neden olmaktadır. Bu tezde değişken kimyasal koşullar altında (pH, Cd_T) sitrat ve fosfat ligandlarının kadmiyumun tarım topraklarına adsorpsiyon ve taşınımına etkileri araştırıldı. Bu amaçla kesikli adsorpsiyon ve kolon deneyleri yapıldı.

Kesikli adsorpsiyon deneyleri sitrat ligandının alkali koşullar altında (pH >5) kadmiyum adsorpsiyonunu azalttığını göstermektedir. Diğer taraftan fosfat ligandı ise kadmiyum adsorpsiyonunda fazla etkili olmamaktadır.

pH 7,92'de yapılan kolon deneyleri ise sitratın kadmiyum taşınımını iki şekilde etkilediği göstermiştir. Sitrat hem kadmiyum ile çok kuvvetli kompleksler oluşturmakta hem de toprakta bulunan inorganik-organik kolloidleri hareketlendirerek kadmiyum taşınımını artırmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Kadmiyum, kolloidler, taşınım, kompleks oluşumu

ABSTRACT

Organic and inorganic acids may cause metal ions to migrate downward through the soil column into groundwater. In this study, laboratory batch sorption and column experiments were performed to investigate the role of citrate and phosphate ligands on the sorption and transport of cadmium in heterogeneous agricultural soils. Batch experiments show that while citrate significantly affects Cd sorption to soils, phosphate has no or little impact on Cd sorption behavior. The addition of increasing concentration of citrate to batch systems led to a decrease in Cd sorption under alkaline pH conditions.

Column experiments performed at pH 7.92 show that Cd transport through columns packed with soil is enhanced in the presence of citrate due to: 1) strong complexation of Cd with citrate, and 2) enhanced mobilization of colloids with citrate.

Key words: Cadmium, colloids, transport, complex formation

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca sağladığı bilimsel katkıları ve sabrı ile her zaman yanımda olan danışmanım Yrd. Doç. Dr. Çetin KANTAR' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans tezimi yürütürken gerekli bilgi altyapısını oluşturmama aldığım derslerle katkı sağlayan Prof. Dr. Fevzi ÖNER' e, Prof. Dr. Halil KUMBUR' a, Prof. Dr. Nevzat Külçü' ye, Prof. Dr. Ayla ÖZER' e ve Doç. Dr. Nurcan KÖLELİ'ye, özellikle teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez analizlerimde kullanılan cihazlar konusunda yardımlarından dolayı Prof. Dr. Musa ALPARSLAN'a ve Uzman Özgül KAYA'ya ve Erdoğan TÜRKER' e teşekkür ederim.

Çevre Mühendisliği Bölüm Sekreteri Tuğba KESKİN'e ve Fen Bilimleri Enstitüsü Sekreteri Nazmiye GÖKÇEL'e teşekkür ederim.

BAP' a, BAP-MÜHF ÇM (ÇK) 2006-1 ve BAP-FBE ÇM (Gİ) 2006-4 no'lu projeler kapsamındaki desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek Lisans tez analizlerim boyunca sağladıkları yardım ve desteklerinden dolayı Zeynep Çetin'e, Hilal DEMİRAY'a ve Müzeyyen EKE'ye teşekkür ederim.

Manevi desteklerinden dolayı arkadaşlarıma, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. KADMIYUM	2
2.1.1. Kadmiyumun Özellikleri	2
2.1.2. Topraktaki Kadmiyumun Kaynağı	2
2.1.3. Kadmiyumun Topraktaki Davranışı	5
2.1.4. Kadmiyum Toksikitesi	7
2.2. TOPRAK	8
2.2.1. Toprak Organik Maddesi	10
2.2.2. Toprak İnorganik Maddesi	10
2.2.3. Toprağın Katyon Değişiminin Nedenleri ve Kapsamı	11
2.2.3.1. Özgül Yüzey	11
2.2.3.2. Yükçeşidi ve Yük Yoğunluğu	13
2.2.3.3. Si, Al ve Fe Oksitleri	13
2.2.3.4. Organik Madde	14
2.3. KADMIYUMUN TOPRAKTAKİ KİMYASI	15
2.3.1. Toprak Çözeltilisinde Kadmiyum Türleri	15
2.3.2. Kadmiyum Mineralleri	18
2.4. ADSORPSİYON VE DESORPSİYON PROSESLERİ	18
2.4.1. Kadmiyumun Yüzeye Bağlanma Esasları	19
2.4.2. Kadmiyumun Çeşitli Mineral Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Organik-İnorganik Maddelerin Etkisi	20
3. MATERYAL VE METOT	23
3.1. MATERYAL	23

3.1.1. Toprak Örneği	23
3.1.2. ICP-MS ve Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi	23
3.1.3. Kadmiyum Tuzu, Sitrik Asit ve Sodyum Fosfat	23
3.1.4. Kolon Düzenegi	23
3.1.5. UV-Visible Spektrofotometre	24
3.1.6. HPLC	24
3.2. METOT	24
3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi	24
3.2.1.1. Nem	24
3.2.1.2. Suya Doygunluk (Saturasyon)	24
3.2.1.3. Toplam Tuz	25
3.2.1.4. Toprak Reaksiyonu (pH)	25
3.2.1.5. Kireç (CaCO ₃)	25
3.2.1.6. Organik Madde	25
3.2.1.7. Toplam Karbon	25
3.2.1.8. Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK)	25
3.2.1.9. Tekstür (Bünye)	26
3.2.1.10. Geçirgenlik Analizi	26
3.2.1.11. Kimyasal Bileşenlerinin Belirlenmesi	26
3.2.3. Cd Adsorpsiyon Deneyleri	26
3.2.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Deneyleri	27
3.2.5. Kinetik Cd Adsorpsiyon Deneyleri	28
3.2.6. Kolon Testi	29
4. BULGULAR VE TARTIşMA	
4.1. TOPRAK ÖRNEĞİNİN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	32
4.2. ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI	35
4.2.1. Kinetik Kadmiyum Adsorpsiyon Deney Sonuçları	35
4.2.2. Toprak Miktarı ve pH'nın Cd Adsorpsiyonuna Etkileri	37
4.2.3. Sitrik Asit Adsorpsiyon Deney Sonuçları	38
4.2.4. Toprakların Sitrik Asit İçeriğinin Cd Adsorpsiyonuna Etkileri	40
4.2.5. Toprakların Fosfat Miktarının Cd Adsorpsiyonuna Etkileri	41
4.3. KOLON DENEY SONUÇLARI	43
4.3.1. Sitrik Asitin Toprak Kolonunda Kadmiyum Taşınımına Etkilerinin Belirlenmesi	43
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	45

5.1. SONUÇLAR	44
5.2. ÖNERİLER	44
KAYNAKLAR	47
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Kadmiyumun Toprak, Bitki ve Besin Zincirindeki Döngüsü	4
Şekil 2.2. Ilıman Tarım Topraklarındaki Kadmiyumun Dağılımı ve Sürekli Değişimi	7
Şekil 2.3. Katyon Değişimi	9
Şekil 2.4. Ağır Metallerin Jeokimyasal Spesiasyonları (Türleşmeleri)	16
Şekil 2.5. Kadmiyumun pH ve Konsantrasyona Bağlı $20 \text{ g l}^{-1} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Yüzeyine Adsorpsiyonu	21
Şekil 2.6. Kadmiyumun ($\text{Cd}_t = 10^{-4} \text{ M}$) Ph ve Sitrat (Cit) Konsantrasyonuna Bağlı $100 \text{ g l}^{-1} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Yüzeyine Adsorpsiyonu	22
Şekil 3.1. Kolon Test Düzenegi	30
Şekil 4.1. Toprak XRD Spektrumu	33
Şekil 4.2. Cd(II)'nin Zamana Bağlı Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonu	35
Şekil 4.3. 25°C 'de Cd Spesiasyon Diyagramı ($\text{pCO}_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$; $\text{Cd(II)}_T = 10^{-5} \text{ M}$; $\text{Cit}_T = 10^{-3} \text{ M}$)	36
Şekil 4.4. pH ve Toprak Miktarına Bağlı Cd Adsorpsiyonu	37
Şekil 4.5. Sitrik Asitin pH'ya Bağlı Toprağa Adsorpsiyonu	38
Şekil 4.6. Sitrik Asitin Cd Adsorpsiyonuna Etkileri	40
Şekil 4.7. Fosforun Cd Adsorpsiyonuna Etkileri ($\text{Cd} = 10^{-5} \text{ M}$; $\text{I} = 0.01 \text{ M NaCl}$). a) 0 ve 10^{-5} M P b) $0, 10^{-5}$ ve 10^{-4} M P	41
Şekil 4.8. Fosforun Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonuna Cd'nin Etkileri	42
Şekil 4.9. Sitrik Asitin Cd Taşınımına Etkisi (Cd breakthrough (bitme) eğrileri)	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı Kayaç Türlerinde Kadmiyum Konsantrasyonları	5
Çizelge 2.2. Toprakta Bulunan Bazı Birincil ve İkincil Mineraller	11
Çizelge 2.3. Topraktaki Değişiricilerin Potansiyel Katyon Değişim Kapasitesi, Özgül Yüzey ve Yük Yoğunluğu	12
Çizelge 2.4. pH'a Bağlı Olarak Organik Maddelerin ve Kil Fraksiyonlarının Toprak Katyon Değişim Kapasitesine Katkıları	15
Çizelge 2.5. Kadmiyum Minerallerinin Çözünabilir Halleri ve Kadmiyumun 10^{-7} M'lık Konsantrasyonunda Hesaplanmış Minimum Anyon Aktiviteleri	18
Çizelge 2.6. Kadmiyum ve Sitrik Asit Reaksiyonları ve Denge Sabitleri (I= 0 M; T = 25 °C)	22
Çizelge 4.1. Toprak Örneğine Ait Bazı Parametreler	31
Çizelge 4.2. Toprak Örneğine Ait Bazı Kimyasal Parametreler	33

1. GİRİŞ

Mersin ilinde içme ve sulama suyu kaynakları arasında yeraltı suları büyük bir önem taşımaktadır. Ancak yeraltı su kaynakları doğal ve endüstriyel yollardan kaynaklanan büyük bir ağır metal kirliliği tehdidi altındadır. Başta Mersin ili olmak üzere ülkemizde fosforlu gübrelerin aşırı ve bilinçsiz bir şekilde kullanılması özellikle tarım toprak ve bitkilerindeki ağır metallerin birincil kaynağı olarak düşünülebilir. Fosforlu gübreler ile toprağa ulaşan ve önemli bir çevre kirleticisi olan Cd'a son 30–40 yıldır büyük ilgi duyulmaya başlanmıştır. Fosforlu gübreler hammadde kaynağına bağlı olarak 1–75 mg kg⁻¹ düzeyine kadar Cd içerebilirler. Bu nedenle Cd içeriği yüksek fosforlu gübrelerin uzun yıllar toprağa uygulanması durumunda toprakların Cd içeriği, tolere edilebilir sınır değer olan 3 mg kg⁻¹ toprak değerine ulaşılabilir. Tarımsal alanlardaki Cd'un yaklaşık % 80'i fosforlu gübrelerden kaynaklanmaktadır. İngiltere'de fosforlu gübrelerden yılda toprağa tahmini Cd girişi 4,3 g ha⁻¹ yıl⁻¹ [1] ve Batı Almanya'da 3,5 g ha⁻¹ yıl⁻¹ olarak belirlenmiştir [2]. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından günde 70 µg Cd alımının insanlarda maksimum tolere edilebilir sınır değer olduğu bildirilmiştir [3]. İnsan vücuduna alınan Cd özellikle böbreklerde, bir dereceye kadar da karaciğer ve dalakta birikmektedir. Günlük alımın 200 µg'ı aşması durumunda böbrek yetmezliğine ve yüksek tansiyona neden olur [4]. Kadmiyumun insanlarda biyolojik yarılanma süresinin 19-38 yıl gibi uzun olması nedeniyle böbreklerdeki Cd miktarı yaşlılığa bağlı olarak artmaktadır [5].

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. KADMİYUM

2.1.1. Kadmiyumun Özellikleri

Kadmiyum periyodik cetvelin II B grubunda yer alan bir ağır metaldir. Atom numarası 48'dir. Diğer ağır metallere oranla teknolojiye sadece son 30 yılda kullanılan Cd, atomik ağırlığı 112.41 ve özgül ağırlığı 8.642 g cm^{-3} olup, yumuşak, gümüş beyazı, elektropozitif bir metaldir [6].

Kadmiyum elementinin elektronik konfigürasyonu aşağıdaki gibidir;

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s²

$\uparrow\downarrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\downarrow\uparrow$ $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ 4d¹⁰ 5s²

Kadmiyumun başlıca kullanım alanları şunlardır [6]:

1. Çelik kaplamada,
2. Değişik alaşımlarda,
3. Plastik, emaye ve cam sanayisinde,
4. Plastiklerde stabilizer olarak,
5. Nikel-Cd kuru hücre pillerinde,
6. Nükleer reaktörlerin kontrol ünitelerinde
7. Fosforlu gübrelerde.

2.1.2. Topraktaki Kadmiyum Kaynağı

Cd'un yerküre katmanlarında bulunma oranı $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ dir [7]. Tortul kayalar diğer kaya tiplerine göre daha çok Cd yoğunluğu gösterirler. Bunlar arasında

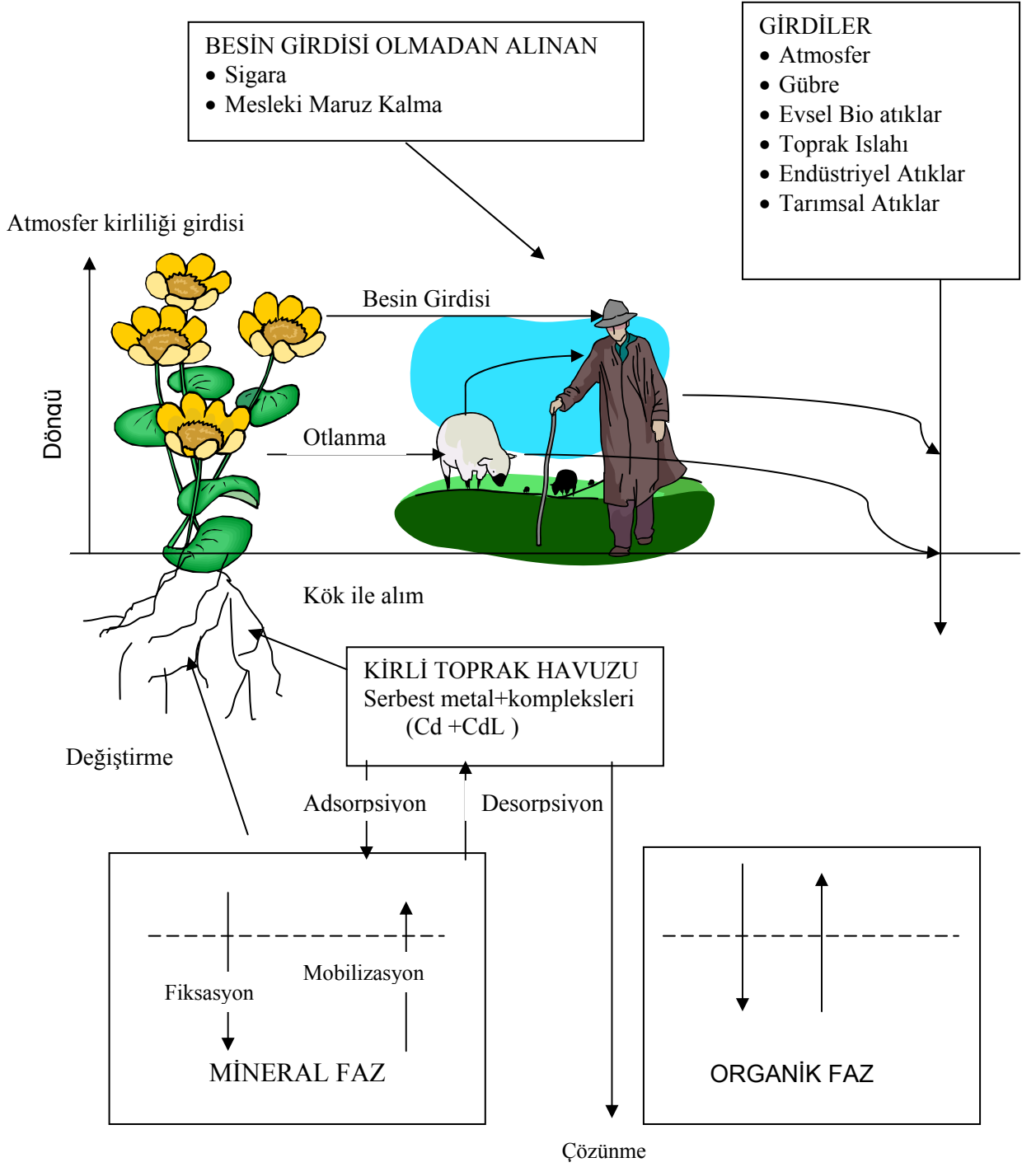
fosforitler (sedimental Ca fosfatları) ve kara deniz killeri en yüksek Cd konsantrasyonuna sahiptirler. Fosforitler ve kara deniz killeri Cd 'a ilaveten diğer ağır metalleri de yüksek konsantrasyonda içerirler. Her iki kaya tipi de anaerobik koşullarda organik maddece zengin sedimentlerden oluşur ve ağır metal, sülfid ve organik kompleksleri biriktirirler [7].

Volkanik kayalardan türeyen toprağın 0.1-0.3 mg kg⁻¹ oranında Cd, metamorfik kayaların 0.1-1.0 mg kg⁻¹ Cd ve tortul kayalardan türeyen toprağın ise 0.3-11 mg kg⁻¹ Cd içerdiği belirtilmiştir [5].

Kabata- Pendias ve Pendias [9], dünya tarım topraklarının ortalama Cd konsantrasyonunun 0.53 mg kg⁻¹ olduğunu ve 0.06-1.1 mg kg⁻¹ arasında değiştiğini bildirmişlerdir.

Fosfatik gübreler tarımsal arazilerde Cd kirlenmesinin başlıca kaynağını oluşturmaktadır. Fosfatik hammaddenin orijinine bağlı olarak fosfor gübrelerindeki Cd yoğunluğu değişebilir. Çevresel kirlenmede fosfat gübrelerinin üretimi Cd konsantrasyonunun bir kaynağıdır. İngiltere'de fosforlu gübrelerden yılda toprağa tahmini Cd girişi 4,3 g ha⁻¹ yıl⁻¹ ve Batı Almanya'da 3,5 g ha⁻¹ yıl⁻¹ olarak belirlenmiştir [1].

Şekil 2.1.'de Kadmiyumun tarımsal topraklardaki döngüsü gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kadmiyumun toprak, bitki ve besin zincirindeki döngüsü [10].

Litosfer tabakasında kadmiyum bir iz elementtir. Bu tabakadaki mevcut miktarı $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ 'dır. Tortul kayalarda kadmiyum konsantrasyonu oldukça yüksektir. Çizelge 2.1' de bazı kayaç türlerindeki kadmiyum konsantrasyonları gösterilmiştir [11].

Çizelge 2.1. Bazı Kayaç Türlerinde Kadmiyum Konsantrasyonları [11].

Kaya Tipi	Cd Konsantrasyonu (mg kg ⁻¹)	
	Miktar	Mevcut
Volkanik		
Granite	0,01–0,60	0,12
Granodiorite	0,16–0,10	0,07
Pitchstone	0,005–0,34	0,17
Obsidian	0,22–0,29	0,25
Basalt	0,006–0,6	0,22
Gabro	0,08–0,2	0,11
Syenite	0,04–0,32	0,16
Metamorfik		
Eclogite	0,04–0,26	0,11
Garnet schist	-	1,00
Gnesis	0,12–0,16	0,14
Tortul		
Bituminous shale	< 0,3–11	0,80
Bentonite	<0,3–11	1,40
Marlstone	0,4–10	2.60
Limestone	-	0,35
Sandstone	-	0,01
Shale	-	0,30

2.1.3. Kadmiyumun Toprakta Davranışı

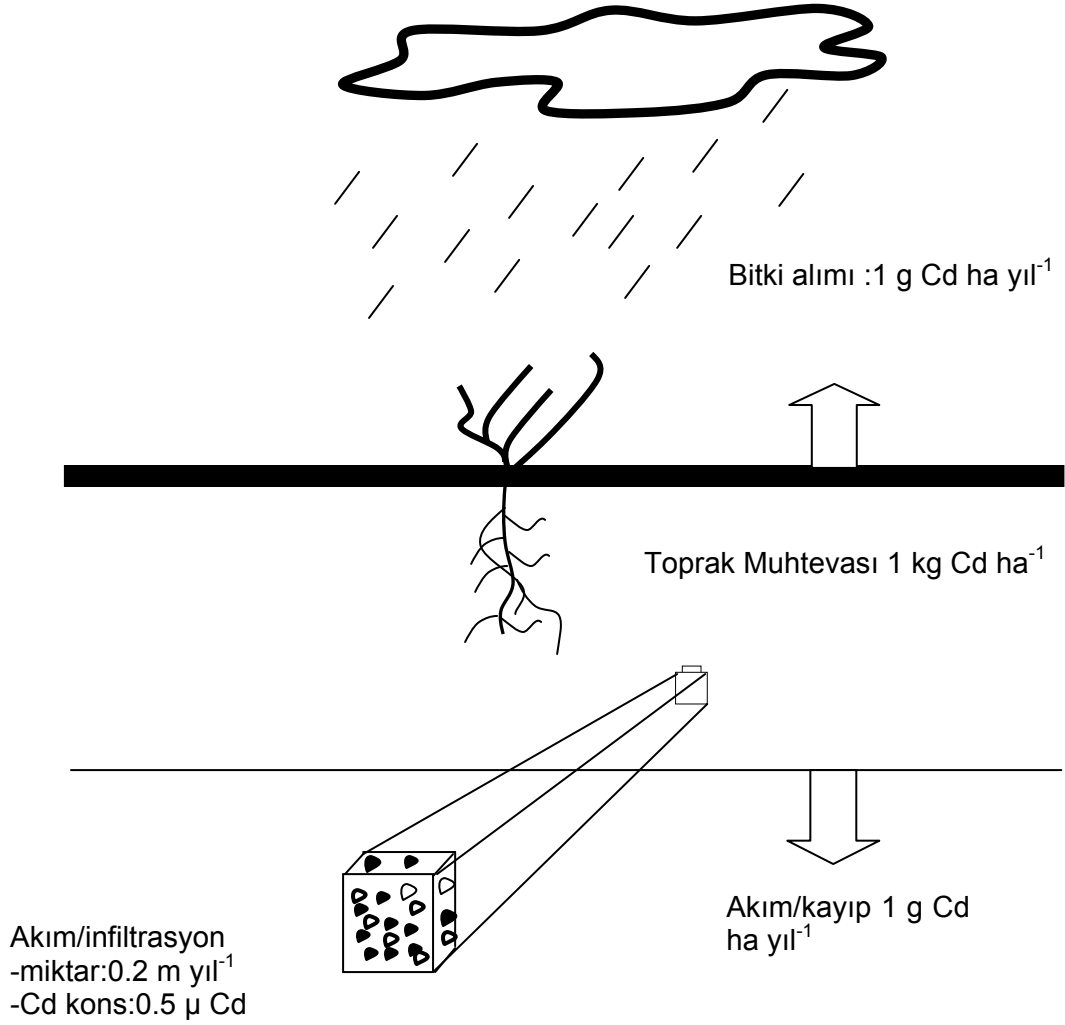
Metalin toksik etkisi yoğunluğundan çok şekline bağlıdır [8]. Kadmiyum yer altı sistemlerinde Cd²⁺ iyonu halinde bulunmaktadır. Toprak profilinde Cd, yüzey horizonunda çok daha fazla bulunur. Bunun nedeni yüzey horizonunun organik madde bakımından zengin olması ve alım oranı yüksek olan bu bölgenin bitkiler tarafından döngüye dönen metaller veya Cd içeren gübreler tarafından beslenmesidir. Cd toprak profilinde aşağı doğru taşınma eğilimindedir. Taşınma oranı ve derecesi,

toprak pH'sı, Cd konsantrasyonu, redoks potansiyeli, kadmiyumla bileşik oluşturabilen inorganik (örnek: H_3PO_4) ve doğal organik asit iyonları (fulvik asit, humik asit, sitrat) konsantrasyonları, toprak yüzey kimyası ve topraktaki reaktif bölge miktarına bağlı olarak değişir [12]. Sitrik asit, fulvik asit, humik asit gibi organik asitler tarım arazilerinde bulunan bitki atıklarının bir takım mikrobiyal prosesler eşliğinde çürümesi ile oluşurken inorganik asitler (örnek: H_3PO_4) ise bu tür iyonları içeren gübrelerin tarım topraklarına bolca uygulanmasıyla oluşur [13]. Organik ve inorganik asitler, metallerin toprak yüzeyine adsorpsiyonuna ve dolayısıyla taşınımına birkaç şekilde etki ederler. Bunlar;

- 1) Metallerle bileşik oluşturarak (şelatlaşma) metallerin sudaki spesiasyonunu (türlerini) değiştirirler.
- 2) Metallerle karşı, toprak yüzeyinde sınırlı miktarda bulunan adsorpsiyon bölgelerine adsorbe olarak, metallerin adsorpsiyonunu azaltırlar.
- 3) Toprak yüzeyine adsorbe olarak, toprakların yüzey özelliklerini (örnek:yüzey yükü) değiştirirler.

Dunnivant ve arkadaşları [14] tarafından yapılan laboratuvar kolon deneylerinde çözünmüş doğal organik asitlerin kadmiyum taşınımını hızlandırdığı ve Cd taşınımının ortamda bulunan çözünmüş organik asit konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmüştür.

Şekil 2.2.' de gösterildiği gibi birçok toprak türünde kadmiyumun %99'ndan fazlası katı halde ve %1'den azı da toprak çözeltisinde bulunmaktadır. Aynı zamanda şekilde bitkilerin içerdiği kadmiyumun bir hektarlık tarımsal topraktaki değişimi ve yıllık kadmiyum drenajı gösterilmektedir [15].



Şekil 2.2. Ilıman Tarım Topraklarındaki Kadmiyumun Dağılımı ve Sürekli Değişimi [15].

2.1.4. Kadmiyum Toksikitesi

Kadmiyumun önem arz eden bir biyolojik fonksiyonu yoktur ancak hayvanlar ve bitkiler için yüksek toksin etkisi vardır. Bununla birlikte çevrede normal miktarda bulunan kadmiyum yoğunluğu akut toksite meydana getirmez. Kadmiyumun insan sağlığına ana zararı karaciğer ve böbrekte birikime neden olarak fonksiyon bozukluğuna neden olmasıdır. Kadmiyumun insan vücuduna girişi besin yoluyla olmaktadır. FAO/WHO haftada 400–500 mg Cd alımının maksimum tolere edilebilir değer olduğunu belirtmiştir. Bu değer, yaklaşık günde 70 µg Cd'a denktir [2]. Bu

sınırın üzerindeki alımlarda sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır. Kadmiyumun biyolojik yarılanma süresinin insanlarda uzun olması nedeniyle (19–38 yıl) böbreklerdeki Cd miktarı yaşlılığa bağlı olarak artmaktadır [5].

İnsan vücudunda Cd birikmesinin tehlikelerinin yanı sıra gıdalar içerisinde bulunan Cd'un yoğunluğunu etkileyen faktörler önemlidir. Kirlenmeye maruz kalmamış topraklarda metal yoğunluğu düşük olmakla birlikte, kirlenmiş topraktaki Cd yoğunluğu ve davranışı önemlidir. Toprakta bulunan Cd'un yarılanma ömrü 15–1100 yıl olarak tahmin edilirse, durumun aslında uzun vadede bir sorun olduğu ve kirlenmenin önlenmesi veya en aza indirgenmesi gerektiği aşıkardır [9].

Kadmiyum konsantrasyonu havada ortalama olarak, kaynağa yakın yerde 0,06 $\mu\text{g m}^{-3}$, ancak yoğun endüstri bölgesinde 0,025 $\mu\text{g m}^{-3}$ e kadar çıkmaktadır. Havanın temiz olduğu bölgelerde havada 0,001 $\mu\text{g m}^{-3}$ Cd bulunmaktadır [9].

2.2. TOPRAK

Toprak karasal ekosistemin ana bileşenidir ve hem doğal hem de tarımsal olarak bitkilerin yetiştirilmesinde ölü biokütlenin bozunması ve geri dönüşümünde gereklidir. Toprak organik, mineral, sulu ve gaz bileşenleri kapsayan heterojen bir yapıya sahiptir. [8]. Minerallerin ve organik artıkların parçalanarak ayrışması sonucu oluşan, yeryüzünü ince bir tabaka halinde kaplayan, canlı doğal bir kaynaktır. [16]. Aşağıya doğru katı ve gevşek kayalarla, yukarıda vejetasyon örtüsü veya atmosferle sınırlanmış olup, yan taraflarında komşu topraklar vardır [17].

Toprak, hem çözeltileri ve süspansiyonları taşıyabilen gözenekli bir materyal, hem de çözelti ve süspansiyondan moleköl ve partikülleri tercihli olarak adsorplayan çok iyi bir adsorbenttir. Toprakta yaygın olan bir adsorpsiyon şekli katyonların negatif yüklü toprak öğelerine adsorbe edilmeleridir. Bu durumda daima ekivalan miktarda diğer katyonlar desorpsiyona uğrar ve toprak çözeltilisine geçer. Bu olaya katyon değişimi denir. Bu işi yapanlar toprağın katyon değiştiricileridir. Buna göre katyon değişim olayı Şekil 2.3.'deki gibi şematize edilebilir [17].

2.2.1. Toprak Organik Maddesi

Toprak organik maddesi toprak kimyasında önemli bir rol oynar. Kil minerallerine karşı ilgilidir ve metallere kompleks oluşturabilme kapasitesine sahiptir. Toprak organik maddesinin ana bileşenleri C (% 52-58), O (% 34-39), H(% 3.3-4.8) ve N (% 3.7-4.1)'tur. Diğer baskın olmayan elementler ise P ve S'tür [19].

Sedimentlerde ve topraklarda karboksil, karbonil, amino, imidazol, fenilhidroksil ve sulfohidrol grupları içeren organik maddeler mevcuttur. Çözünmüş doğal organik maddeler gramı başına, karboksil ve fenolik gruplar gibi zayıf asitlerden 6-12 milimol içerir. Bu gruplar ve protonlar arasındaki komplekslerin stabilitesi çok zayıftan çok kuvvetliye kadar değişebilir. Organik maddeler, organizma yüzeyi, çözünmüş organik partiküller veya mineral yüzeye adsorbe olmuş organik malzeme olarak, metallere kompleks oluşturabilen önemli yüzey fonksiyonel gruplarını oluştururlar [11].

2.2.2. Toprak İnorganik Maddesi

İnorganik katılar, topraktaki katı maddenin % 90'ını oluşturur. Bunların büyüklüğü, yüzey alanı ve yük davranışları gibi özellikler topraktaki birçok önemli dengeleri, kinetik reaksiyonları ve toprak proseslerini önemli bir biçimde etkiler. Toprağın inorganik bileşenleri boyutları tanecik boyutu 0.002 mm olan killerden, tanecik boyutu 2 m'den büyük olan çakıllara ve kayalara kadar değişebilen birincil ve ikincil minerallerdir. Topraklarda yaygın olarak bulunan birincil ve ikincil mineraller Çizelge 2.2.'de verilmiştir [19].

Çizelge 2.2. Toprakta Bulunan Bazı Birincil ve İkincil Mineraller [19].

ADI	KİMYASAL FORMULÜ
Birincil Mineraller	
Kuartz	SiO ₂
Muskovit	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₆)(OH) ₂
Albit	NaAlSi ₃ O ₈
Rutile	TiO ₂
İkincil Mineraller	
Kaolinit	Si ₄ Al ₄ O ₁₀ (OH) ₈
Montmorillonit	M _x (Al, Fe ²⁺ , Mg) ₄ Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄ (M=Metal Katyonu)
Götit	α-FeOOH
Gibsit	γ-Al(OH) ₃
Kalsit	CaCO ₃

2.2.3. Toprağın Katyon Değişiminin Nedenleri ve Kapsamı

Toprağın en önemli değiştiricileri kil mineralleri ve organik maddedir. Buna karşılık oksitler ve hidroksitler daha çok anyon adsorpsiyonu için önemlidir. Bir toprağın değişim kapasitesi, kil minerallerinin ve humin maddelerinin miktarına, kullanılabilir yüzeylerinin büyüklüğüne ve yükün büyüklük ve cinsine bağlıdır [17].

2.2.3.1. Özgül Yüzey

Toprağın katı parçacıklarının özgül yüzeyi deyince, bütün katı-gaz ve katı-sıvı yüzeylerinin toplamı anlaşılır. Özgül yüzey her iki faz arasında cereyan eden, örneğin iyon değişimi gibi çeşitli reaksiyonların kapsamını tayin eder. Genişleyebilen kil minerallerinde (smektit, vermikulit) dış yüzeyden başka iç yüzey de vardır. Diğer bütün toprak minerallerinde sadece dış yüzey vardır. Büyüklüğü

parça büyüklüğüne bağlıdır. Kum fraksiyonunda $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ den azdır, silt fraksiyonunda ise $0,1-1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve kil fraksiyonunda ise $5-500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kadardır. İç yüzeyin büyüklüğü parçacık büyüklüğüne bağlı değildir. Tabakalı minerallerinde toplam yüzey içinde iç yüzeylerin payı azdır ve çoğunlukla %20'yi geçmez [17].

Toprağın önemli değiştiricilerinin özgül yüzeyleri Çizelge 2.3.' de verilmiştir [17].

Çizelge 2.3. Topraktaki Değiştiricilerin Potansiyel Katyon Değişim Kapasitesi, Özgül Yüzey ve Yük Yoğunluğu [17].

Değiştirici	Özgül Yüzey ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Katyon Değişim Kapasitesi (me g^{-1})	Ortalama Yük Yoğunluğu ($\text{me m}^{-2} 10^{-3}$)
Kaolinit ve halloysit	10–150	0,03–0,15	2
İllitler	50–200	0,2–0,3	3
Vermikulitler	600–700	1,5–2,0	2,5
Smektitler	600–800	0,7–1,3	1,4
Kloritler	-	0,1–0,4	-
Allofanlar	700–1100	0,1–0,5	0,3
Humin maddeleri	800–1000	1,8–3,0	-

Toprakların özgül yüzeyi birkaç $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'den yaklaşık $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'a kadar değişir. Kil içeriği, genişleyebilir mineralleri ve organik madde arttıkça büyür ve katyon değişim kapasitesi ile hemen hemen paraleldir. Adsorbe edilen miktardan ve adsorbantın bir molekülünün yer gereksiniminden özgül yüzey hesaplanabilir [17].

2.2.3.2. Yük Çeşidi ve Yük Yoğunluğu

Değişebilir katyonların bağlanabilmesi için, değiştiricinin yüzeyinin negatif yüklü olması şarttır. Böyle bir negatif yük iki şekilde gerçekleşebilir: 1) Kristal kafeste izomorf yer değişim ve 2) yüzeye yakın OH⁻ ve OH₂ gruplarındaki H⁺ iyonlarının ayrışması [17].

H⁺ iyonu ne kadar kolay ayrışır ise, yani asit karakterleri ne kadar yüksek olursa, katyon değişim olayına katılmaları da o kadar kolay olur. Bu nedenle birçok toprak türünde pH yükseldikçe değişim kapasitesi artar. Bu nedenle bir değiştiricide grupların cinsine ve sayısına göre, belirli bir pH' da pozitif ve negatif yüklü gruplar bulunabilir. Pozitif yüklü grupların negatif yüklü olanlara eşit olduğu noktaya sıfır yük noktası denir. Bu noktada net yük sıfıra eşittir ve değiştirici bu durumda minimal aktiviteye (örneğin çözünürlük) sahiptir. Belirli bir değiştirici için bu noktanın pH'sı karakteristiktir [17].

Bir değiştiricinin iyon değişimine esas oluşturan yükü ağırlık miktarına göre ifade edilirse ortaya değişim kapasitesi çıkar; özgül yüzeye göre ifade edilirse yük yoğunluğu belirlenmiş olur. Yükü düşük olan bazı değiştiriciler, değişim kapasiteleri düşük olduğu halde yüksek bir yük yoğunluğuna sahip olabilirler bunun nedeni bu tip minerallerde çok küçük özgül yüzey alanının oluşudur. [17].

2.2.3.3. Si, Al ve Fe Oksitleri

Si, Al ve Fe oksitleri ve hidroksitleri değişken yüke sahiptirler, yani yalnız M-OH ve M-OH₂ gruplarının proton ayrışması ile katyon değişimi olayının gerçekleşmesini sağlarlar. Koordinasyonu tamamlamak için OH ve OH₂ grupları tutulur [17].

Amorf silisyum oksitte sıfır yük noktası pH 3-4'de, saf Al ve Fe oksitlerinde pH 8-9'da bulunmaktadır. Bu nedenle içerisinde bolca Al ve Fe oksitleri bulunduran topraklar genelde pozitif yüklüdür [17].

2.2.3.4. Organik Madde

Humin maddelerin negatif yükleri içerisinde bulundurdıkları bazı özellikleri, karboksilik (COOH), ($-\text{COOH} \rightarrow -\text{COO}^- + \text{H}^+$), fenolik, hidroksil (-OH) ve diğer alkol fenol gruplarındaki protonların dissosyasyonuna dayanır. Bu yük tamamen değişkendir ve daima negatiftir. Bunun sonucu olarak organik maddenin değişim kapasitesinde COOH grupları önemli rol oynar [17].

Topraktaki organik maddelerle metal iyonlarının kompleksleşmesi, topraktaki metal kirleticilerin mobilize veya immobilize olması üzerinde, önemlidir. Metal-organik madde reaksiyonlarının çok çeşitli tipleri vardır. Toprak organik maddesinin fonksiyonel grupları metal iyonları için farklı ilgi gösterirler [17].

$\text{O}^- > \text{NH}_2 > \text{N} \quad \text{N} > \text{N} > \text{COO}^- > \text{O}^- > \text{C} > \text{O}$
Enolat Amin Azo bileşikleri Azot halkası Karboksilat Eter Karbonil

Organik maddeler, organizma yüzeyi, çözülmüş organik partiküller veya mineral yüzeye adsorbe olmuş organik malzeme olarak, metallerle kompleks oluşturabilen önemli yüzey fonksiyonel gruplarını oluştururlar [12].

Topraktaki organik maddelerin kation değişirme kapasitesi kil minerallerinden daha fazladır. Topraktaki miktarlarının az olması durumunda bile, anyonların toprakta taşınımını geciktirirler. Toprak organik maddesinin (TOM) ve kil fraksiyonlarının pH kation değişim kapasitesi Çizelge 2.4.' de verilmiştir [19].

Çizelge 2.4. pH'a Bağlı Olarak Organik Maddelerin ve Kil Fraksiyonlarının Toprak Katyon Değişim Kapasitesine Katkıları [19]

Ph	Kil Fraksiyonu (cmol/kg kil)	Organik Fraksiyon (cmol/kg TOM)	TOM nedeniyle % katyon değişim kapasitesi
2,5	38	36	19
3,5	45	73	28
5	54	127	37
6	56	131	36
7	60	163	40
8	64	215	45

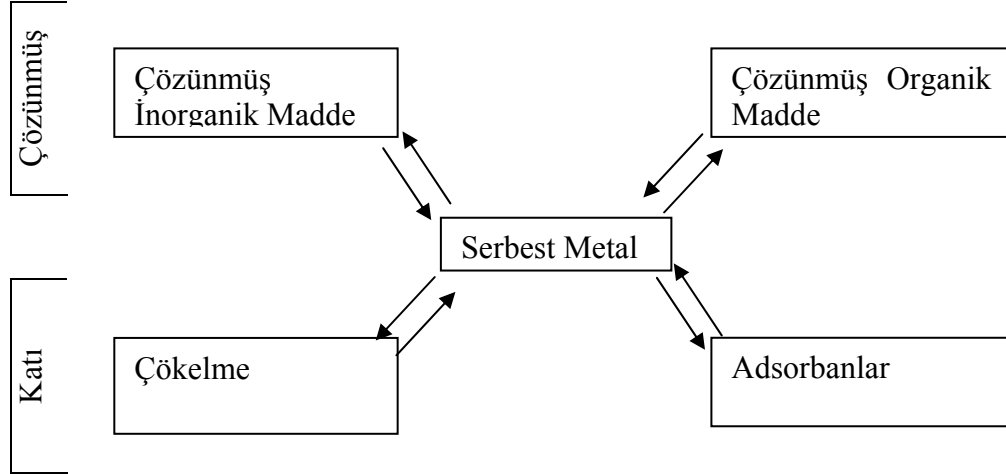
2.3. KADMIYUMUN TOPRAKTAKİ KİMYASI

Topraktaki Cd'un kimyasını anlamak için bu elementin jeokimyasal özelliklerini, topraktaki hareket yeteneğini, biyolojik aktivitelerini bilmek gerekir. Kadmiyum toprakta farklı fizikokimyasal yapılarda, farklı yoğunluklarda bulunur. Cd toprakta serbest halde, suyla bileşik oluşturmuş katyon halinde veya organik ve inorganik ligand bileşikler şeklinde bulunabilir. Kadmiyum hem organik hem de inorganik kolloidlerle birleşik oluşturabilir. Bu kolloidler toprağın bir parçası olmamasına rağmen Cd' un davranışı etkisiyle toprakta bileşik oluşturabilirler [20].

2.3.1. Toprak Çözeltisinde Kadmiyum Türleri

Elementler bir çözeltide serbest halde, sulu iyonlar halinde, organik ve inorganik liganlarla bileşik halinde bulunabilir. Bu bileşikler pozitif, negatif veya nötr iyonlara sahiptir [20].

Şekil 2.4.'de gösterildiği gibi katı toprak fazındaki serbest iyonlar ve bileşikler adsorpsiyon-desorpsiyon, çökeltme ve iyon değişirme prosesleriyle birbirlerini etkileyebilir [21].



Şekil 2.4. Ağır Metallerin Jeokimyasal Spesiasyonları (Türleşmeleri) [21].

Toprakta aerobik koşullar altında kadmiyumun davranışını spesifik ve spesifik olmayan adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri belirlemektedir. Bu durum toprakların total kadmiyum içeriğine, pH'sına, diğer maddelerin miktarına, organik ve anorganik kompleks oluşturan maddelere ve elektrolit konsantrasyonuna bağlıdır [20].

Kadmiyumun adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları basit olarak; adsorpsiyon izotermi ile tanımlanabilir. En uygun olanlar ise Freundlich adsorpsiyon izotermidir. Artan pH 'a bağlı olarak Cd adsorpsiyonu artmakta, çözünürlük azalmaktadır. Kadmiyum konsantrasyonu toprak çözeltisinde pH 7'de en düşük düzeyde, pH 6,6–6,0'nın altında ise hızla yükselmektedir. Kadmiyumun büyük kısmının topraklarda adsorbe olmuş formda bulunması nedeniyle, kadmiyum çözünürlüğü ayrıca –aynı pH değerinde- total kadmiyum artışına bağlı olarak artmaktadır [20].

Nötr ve alkali reaksiyonlarda kadmiyum ve diğer ağır metallerin spesifik olarak adsorbe olmuş kısmı yüksektir. pH düşmeye bağlı olarak – pH 6,5'tan itibaren- buna karşılık spesifik olmayan adsorpsiyon artmaktadır. Bu bağlanma formunda kadmiyumun büyük kısmı toprak alkali iyonlarla değişebilir ve bitki için yararlı formdadır [20].

Topraktaki organik madde aracılığıyla ağır metaller metal-organik kompleksler oluştururlar. Kadmiyum ağır metaller içinde az kompleks oluşturan bir ağır metal olmakla beraber, orman topraklarında karbonca zengin horizonlarında Cd birikimi olmaktadır. Özellikle asidik topraklarda Cd çözünürlüğü, topraktaki organik substratlar tarafından, toprak mineral bileşenlerine oranla çok daha fazla azaltılmaktadır. Kadmiyumun organik bağlı olması durumundaki çözünürlüğünün minerallere bağlı olması durumuna oranla (pH < 6,5'ta oldukça) düşük olması bu durumdan kaynaklanmaktadır [20].

Bunun yanında kadmiyum ve diğer ağır metallerin çözünürlükleri çözünebilir organik kompleks oluşturu bileşenler tarafından artırılabilir. Bu arada kadmiyumun çözünebilir metal-organik kompleks oluşturma eğilimi diğer ağır metallerle oranla belirgin şekilde düşüktür [20].

Kadmiyum çözünürlüğü, toprakta bulunan alkali ve toprak alkali iyonlarının artan konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. Klorür, fosfat ve sülfat da kadmiyumla oldukça stabil çözünebilir kompleksler oluşturduklarından Cd çözünürlüğünü etkilemektedir. Ancak kadmiyum adsorpsiyonunda klorüre oranla sülfat ve fosfatın etkisinin daha az olduğunu belirtmek gerekir [20].

Tanımlanmış kadmiyum bileşikleri tamamen indirgeyici koşullar altında meydana gelmektedir. Az miktarda sülfür iyonlarının bulunması durumunda çok zor çözünebilir özellikteki kadmiyum sülfürün çökmesi sonucu Cd immobilizasyonu meydana gelmektedir. Ayrıca pH 7,5 ve üzerinde ya da kadmiyum karbonatın toprakta çok fazla olması durumunda (>50 mg kg⁻¹) kadmiyum karbonat

oluşmaktadır. Karasal topraklarda CdCO_3 oluşumu genel olarak kirlenmenin ve kirecin çok fazla olması durumunda meydana gelmektedir [20].

2.3.2. Kadmiyum Mineralleri

Sülfid, karbonat, hidroksit ve fosfat toprakta bulunan kadmiyumun katı haldeki kimyasal türleridir. Çizelge 2.5.'de bu türlerin çözünebilir halleri ve 10^{-7} M'lık kadmiyumda çökeltme formasyonları için anyon aktiviteleri gösterilmiştir [15].

Kadmiyum karbonat toprakta $\text{pH} > 8.5$ değerlerinde çökelmiş halde bulunur. Ne kadmiyum hidroksit ne de kadmiyum fosfat anyon aktivitelerinin seyrek olduğu topraktaki kadmiyumun dağılımına hakimdir. Santillan-Medrano ve Jurinak [15], çözültideki kadmiyum konsantrasyonu 10^{-6} M'dan büyükken, kadmiyum çözünlüğünün hidroksit ve fosfat tarafından kontrol edilebildiğini bulmuşlardır.

Çizelge 2.5. Kadmiyum Minerallerinin Çözünebilir Halleri ve Kadmiyumun 10^{-7} M'lık Konsantrasyonunda Hesaplanmış Minimum Anyon Aktiviteleri [15].

Cd Katıları	10^{-7} M Cd Konsantrasyonunda Anyon Aktivitesi
CdS	$\text{S}^{-2} = 10^{-20.9}$
CdCO_3	$\text{CO}_3^{-2} = 10^{-5.1}$
Cd(OH)_2	$\text{OH}^- = 10^{-3.35}$
$\text{Cd}_3(\text{PO})_4$	$\text{PO}_4^{-3} = 10^{-5.8}$

2.4. ADSORPSİYON-DESORPSİYON PROSESESLERİ

Toprak çözeltisi ve katı faz arasındaki kadmiyum dağılımını etkileyen en önemli proses adsorpsiyondur. Adsorpsiyon prosesi kadmiyumun toprağın katı fazına bağlanma hareketlerini tanımlar. Desorpsiyon ise toprak çözeltisindeki kadmiyumun katı fazdan ayırma prosesidir. İki proses arasındaki ilişki toprak çözeltisiyle katı toprak fazı arasındaki kadmiyum dağılımının hesaplanmasını sağlamaktır [15].

2.4.1. Kadmiyumun Yüzeğe Bağlanma Esasları

Kadmiyum adsorpsiyon prosesleri adsorbenlerinin güçlü eğilimine bağlı olarak iki grup halinde olabilir. Kadmiyum yüzeyde negatif olarak dengelenmiş elektrostatik güç tarafından bağlandığı zaman bu proses spesifik olmayan adsorpsiyon olarak tanımlanır ve kadmiyum iyonları bu şekilde değiştirilebilir eşitlikler oluşturur böylece kadmiyum iyonları katyonları tarafından yer değiştirebilir. Adsorpsiyonun ikinci şekli ise spesifik adsorpsiyondur. Bu proses kadmiyum iyonlarının adsorbent yüzeyine sıkıca bağlanmasıyla gerçekleşir. Kadmiyum iyonlarının adsorbent yüzeyinden uzaklaştırılması daha zor olur. Spesifik olmayan adsorpsiyonda kadmiyum iyonları adsorbent yüzeyleriyle outer-sphere bileşikleri formundadır. Spesifik adsorpsiyonda ise kadmiyum iyonları adsorbent yüzeyleriyle inner-sphere bileşikleri formundadır [15].

Kadmiyum bir Lewis asididir. Toprağın değişebilir materyallerinin çoğu suda bağlı zayıf Lewis asit gibi davranır. Örneğin, kaolinitin yüzey fonksiyonel grupları etkin adsorpsiyon sitelerinde kadmiyum gibi zayıf katyonlarla çok kararlı bileşikler oluşturur [15].

Mineral kolloidlerin yanında toprak organik kolloidleri de Lewis bazlarıdır ve sülfidril grupları gibi zayıf Lewis bazlarına oranla bazı fonksiyonel gruplara sahiptir. Böylece kadmiyum toprak organik kolloidlerine bağlanabilir. Bu nedenle kadmiyumun mineral-organik bileşiklere bağlanması ayrıcalıklıdır [15].

Metal oksit yüzeyine sahip olan OH^- gruplarıyla kadmiyum iyonları, iyon değişiminin elektrostatik mekanizmasından daha belirgin şekilde birbirlerini etkileyebilir. Bu metal oksitler böylece kadmiyum için spesifik adsorpsiyon sitelerine sahiptir. Fe ve Mn gibi metal oksitler metallerin adsorpsiyonunda önemli rol oynar. Allofan, imogolit ve Al-hidroksit jelleri gibi kristal veya mikrokristal yapıdaki maddeler kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonu için kayda değer bir adsorbent özelliğe sahiptir. Oksit yüzeylerinin metal üzerindeki adsorpsiyonunda metal konsantrasyonu etkilidir. Çok düşük metal konsantrasyonlarında metal oksitlerinin maksimum

adsorpsiyonu gerçekleşebilir. Amorf silikatkar gibi metal oksitlerin aktif sitelerindeki kadmiyumun spesifik adsorpsiyonu sonucu H^+ serbest bırakılır[15].



Burada AlOH bir Al oksit yüzeyini tanımlarken $AlOCd^+$ ve $\begin{matrix} AlO \\ AlO \end{matrix} \setminus / Cd$ yüzey komplekslerini gösterir.

2.4.2. Kadmiyumun Çeşitli Mineral Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Organik-inorganik Asitlerin Etkisi

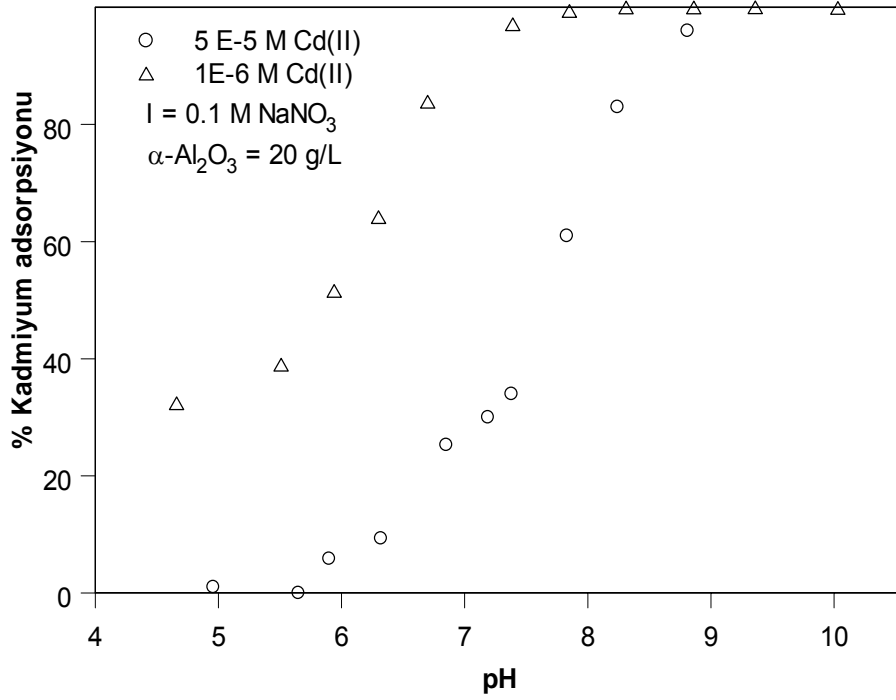
Metallerin doğal sistemlerde mobilitelerini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) Metallerin sudaki oluşturdukları bileşikler,
- 2) Metallerin mobilitesine etki eden prosesler (örnek: adsorpsiyon, desorpsiyon, çökelme, redoks reaksiyonları).

Toprak çözeltisi içine katı fazda nakledilmiş kadmiyumun adsorpsiyonu genellikle adsorpsiyon izotermleriyle anlatılabilir.

Değişken kimyasal koşullar (örnek: pH, organik madde konsantrasyonu) altında metallerin toprak kolonunda taşınımında en etkili kimyasal proses adsorpsiyondur. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörler arasında, toprak pH'sı, diğer metal iyonların rekabeti, organik ligandlar ve Cl^- iyonları başta gelmektedir [6].

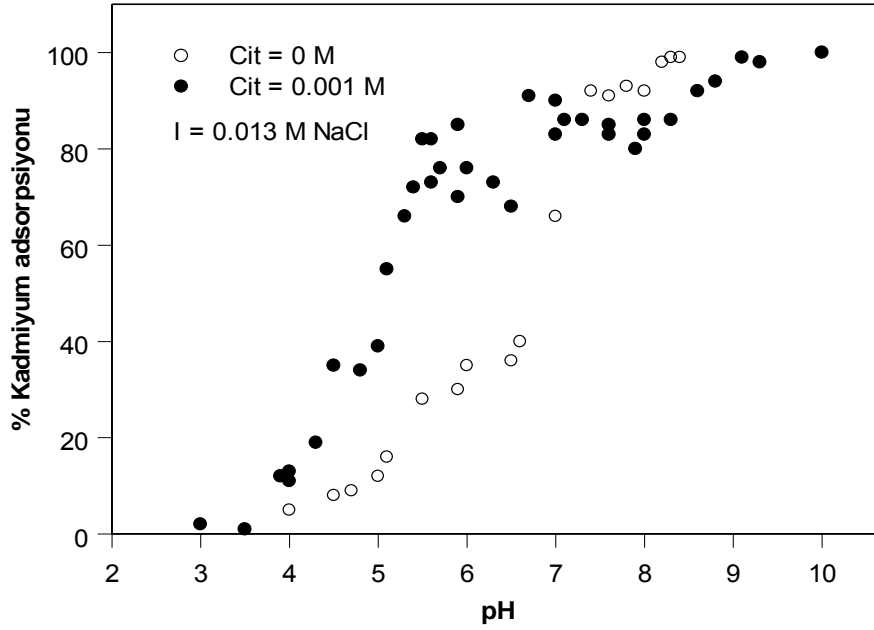
Örneğin, Şekil 2.5.'de görüldüğü gibi kadmiyum adsorpsiyonu hem kadmiyum konsantrasyonuna hem de ortam pH'ına bağlıdır.



Şekil 2.5. Kadmiyumun pH ve konsantrasyona bağlı 20 g L^{-1} $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeyine adsorpsiyonu [22].

Kadmiyum adsorpsiyonunun artan pH ile aynı zamanda artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 2.5).

Yapılan çalışmalarda doğal organik asitlerinde Cd adsorpsiyonunu etkilediği görülmüştür Şekil 2.6.'de Boily ve Fein [23] tarafından yapılan böyle bir çalışmanın sonuçları verilmiştir. Ortamda bulunan sitrik asit (H_3Cit) geniş bir pH aralığında kadmiyumun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeyine adsorpsiyonunu artırdığı görülmektedir. Bu da yüksek miktarda $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ içeren topraklarda sitrik asitin toprak kolonunda kadmiyum taşınımını azaltacağını göstermektedir. Sitrik asit etkisi altında Cd adsorpsiyonun artmasının en büyük nedeni suda Cd'un sitrik asit ile kuvvetli bileşikler oluşturmasıdır. Çizelge 2.6'da Cd'un sitrik asit ile oluşturduğu bileşikler verilmiştir.



Şekil 2.6. Kadmiyumun ($Cd_T = 10^{-4}$ M) pH ve sitrat (Cit^{3-}) konsantrasyonuna bağlı 100 g L^{-1} $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeyine adsorpsiyonu [23].

Çizelge 2.6. Kadmiyum ve sitrik asit reaksiyonları ve denge sabitleri ($I = 0 \text{ M}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [23].

Reaksiyon	log K
$Cd^{2+} + 2H_2O = CdOH^+ + H^+$	-10.1
$Cd^{2+} + 2H_2O = Cd(OH)_2 + 2H^+$	-20.3
$Cd^{2+} + 3H_2O = Cd(OH)_3^- + 3H^+$	-31.7
$Cd^{2+} + Cl^- = CdCl^+$	2.0
$Cd^{2+} + 2Cl^- = CdCl_2$	2.6
$Cit^{3-} + Cd^{2+} = CdCit^-$	5.9
$Cit^{3-} + Cd^{2+} + H^+ = CdHCit$	10.0
$Cit^{3-} + Cd^{2+} + 2H^+ = CdHCit^+$	13.5
$2Cit^{3-} + Cd^{2+} = Cd(Cit)_2^{4-}$	5.3
$H_3Cit = Cit^{3-} + 3H^+$	-14.29
$H_2Cit^- = Cit^{3-} + 2H^+$	-11.16
$HCit^{2-} = Cit^{3-} + H^+$	-6.39
$Na^+ + Cit^{3-} = NaCit^{2-}$	1.3

3. MATERYAL ve METOT

3.1. MATERYAL

3.1.1. Toprak Örneği

Araştırmada kullanılan toprak örneği, Mersin-Fındıkpınarı Kuzucu mevkiinden, Jackson (1962) tarafından bildirildiği şekilde toprağın 0-25 cm derinliğinden alınmıştır. Coğrafi Yer Konumlandırma (GPS) cihazı ile belirlenen örneğ alma noktasının koordinatları $36^{\circ} 50' 3''$ kuzey ve $034^{\circ} 24' 3''$ batı ve denizden yüksekliği 704 m (2315 feet)'dir [24].

3.1.2. ICP – MS ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi

Tezde toplam Cd ve P analizleri için Agilent 7500ce marka ICP-MS cihazı ile Perkin Elmer marka AAnalyst 700 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.1.3. Kadmiyum Tuzu,Sitrik Asit ve Sodyum Fosfat

Araştırmada Cd(II) sağlayıcısı kimyasal madde olarak, % 99.99 saflıkta Aldrich marka kadmiyum klorür ($CdCl_2$) kullanılmıştır. Sitrik asit kaynağı olarak $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (Merck) kullanılmıştır. P stok çözeltileri ise $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ (Merck) ile hazırlanmıştır.

3.1.4. Kolon Düzenegi

Kolon deneylerinde numunelerinin belirli zaman aralıklarında toplanması için Alltech marka 301 model HPLC Pompası ile Isco marka Retreiver 500 model numune toplayıcı kullanılmıştır.

3.1.5. UV-Visible Spektrofotometre

Tezde bromür tayini kolorimetrik olarak fenol kırmızı yöntemine göre yapılmış ve 590 nm dalga boyunda bir adet P. General T90+ model UV-Visible spektrofotometrede okunmuştur [25].

3.1.6. HPLC

Tezde sitrik asit tayini SN 4000 HPLC cihazı ile yapılmıştır.

3.2. METOT

3.2.1. Araştırmada Kullanılan Toprağın Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu özellikler 105 Y 272 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında bulunmuştur [26].

3.2.1.1. Nem (%):

Toprak örnekleri kurutma fırınında (etüvde) 105 °C ' de sabit ağırlığa gelinceye kadar 48 saat kurutularak hesaplanmıştır. Geride kalan kütle, fırın kurusu toprak kütlesi olarak ifade edilmiştir [27].

3.2.1.2. Suya Doygunluk (Saturasyon) (%)

Richards [28] tarafından bildirildiği şekilde toprağa doyuncaya kadar saf su ilave edilerek tayin edilmiştir.

3.2.1.3. Toplam Tuz

Saturasyon ekstraktındaki iletkenliğin, (iletkenlik ölçer) kondaktivimetre ile ölçülmesiyle bulunmuş ve % olarak ifade edilmiştir [29].

3.2.1.4. Toprak Reaksiyonu

Richards [28] tarafından bildirildiği şekilde hazırlanan suyla doygun toprakta, cam elektrotlu pH metre ile tayin edilmiştir.

3.2.1.5. Kireç (CaCO₃)

Scheibler kalsimetresi ile tayin edilerek % olarak ifade edilmiştir [24].

3.2.1.6. Organik Madde

Kacar [24] tarafından bildirildiği şekilde modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilerek, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir.

3.2.1.7. Toplam Karbon

Toplam organik maddenin %58'inin organik karbondan oluştuğu varsayımıyla, organik maddenin 1,72'ye oranından hesaplanmıştır [27].

3.2.1.8. Katyon Değiştirme Kapasitesi (KDK)

Kacar [27]'a göre sodyum asetat metoduna göre me/100 g olarak belirlenmiştir.

3.2.1.9. Tekstür (Bünye)

Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları Bouyoucus [33] tarafından bildirildiği şekilde hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Toprağın tekstür sınıfı, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir.

3.2.1.10. Geçirgenlik Analizi

Sabit su seviyeli permeabilite setinde toprağın su geçirme (hidrolik iletkenlik) özelliği ölçülmüştür [28].

3.2.1.11. Kimyasal Bileşenlerinin Belirlenmesi

Toprağın SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve diğer kimyasal bileşenleri Trakya Cam A.Ş.'de XRF RIGAKU RIX 2000 marka ve model X-Ray Floresans cihazı ile belirlenmiştir. Topraktaki mineral tiplerinin belirlenmesinde XRD cihazı kullanılmış ve bu analizler Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsünde yapılmıştır.

3.2.2. Cd Adsorpsiyon Deneyleri

Kadmiyum gibi metallerin yer altı sistemlerinde taşınımını etkileyen en önemli proses adsorpsiyondur. Metallerin toprak yüzeyine adsorpsiyonunda bazı kimyasal faktörlere bağlıdır. Bu faktörler arasında ortamın pH'sı, doğal organik madde içeriği, metal konsantrasyonu ve fosfat/klorür gibi inorganik madde içeriği çok büyük rol oynamaktadır. Yapılan çalışmada toprakların sitrik asit ve P içeriğinin Cd(II) taşınımına etkileri araştırılmıştır. Bütün adsorpsiyon deneyleri 50 ml'lik Oak Ridge santrifüj tüplerinde, 0.01 M NaCl çözeltisinde ve oda sıcaklığında (24 ± 2 °C) yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Cd(II) stok çözeltisi (10⁻³ M) CdCl₂ kullanılarak hazırlanırken, sitrik asit stok çözeltisi C₆H₈O₇ H₂O ile ve fosfat çözeltisi ise NaH₂PO₄ 2H₂O kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerde çözelti hacmi 20 ml olarak tutuldu ve çözelti pH'ları 0.1 M NaOH veya HCl kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Deneyler iki aşamada

gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada sitrik asitsiz ve fosforsuz bir ortamda pH'ya bağlı kadmiyum adsorpsiyonu araştırılmıştır. Bu deneylerde, toprak konsantrasyonu (3 g l^{-1} - 100 g l^{-1}) ve kadmiyum konsantrasyonu ise 10^{-5} M olarak alınmıştır [35]. Deney tüpleri 48 saat boyunca 175 rpm 'de bir çalkalayıcı üzerinde çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır. 48 saat sonunda son pH'lar tekrar ölçülüp bir yere kaydedilmiştir. Deney tüpleri 7600 rpm 'de 25 dakika santrifüjlenerek katı sıvı ayrımı sağlanmış ve çözelti kısmından 5 mL numune alınarak sulu çözeltide kalan kadmiyum konsantrasyonları ICP-MS (Agilent 7500ce) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçülen bu değer, tüplere eklenen toplam kadmiyum konsantrasyonundan çıkarılarak toprak yüzeyine tutunan Cd konsantrasyonu belirlenmiştir. ICP-MS cihazının Cd için en düşük analiz limiti $5.803 \times 10^{-11} \text{ M}$ olarak belirlenmiştir.

İkinci aşamada yapılan deneylerde ise ortamın fosfor ve sitrik asit içeriğinin kadmiyumun toprak adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Bu deneyler Cd(II) (10^{-5} M) ve toprak konsantrasyonu (3 g L^{-1}) sabit tutulmuş ve sitrik asit ve fosfor konsantrasyonu ise 10^{-3} M ile 10^{-5} M arasında bir değere getirilmiştir. Deney tüpleri 48 saat çalkalandıktan, son pH değerleri belirlenmiştir ve karışım 7600 rpm 'de santrifüjlenerek sıvı kısım katı kısımdan ayrılmıştır. Çözelti fazdan 5 ml numune alınarak toplam kadmiyum ve fosfor konsantrasyonu ICP MS cihazı ile belirlenmiştir. ICP-MS cihazının P için en düşük analiz limiti $1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$ olarak belirlenmiştir.

3.2.4. Sitrik Asit Adsorpsiyon Deneyleri

Metallerin yer altı sistemlerinde taşınımını etkileyen en önemli proseslerden bir tanesi de ortamda mevcut ligandların toprak yüzeyine adsorbe olarak, toprak sınırlı sayıda mevcut reaktif bölgeleri ("site") doldurması ve dolayısıyla metallerin adsorbe olamayıp su fazında kalmasına neden olmasıdır. Bu amaçla çalışmanın bu aşamasında çalışmada kullanılan sitrat ligandının toprak yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kadmiyum deneylerinde olduğu gibi, bütün sitrik asit adsorpsiyon deneyleri 50 mL'lik Oak Ridge santrifüj tüplerinde, 0.01 M NaCl çözeltisinde ve

oda sıcaklığında (24 ± 2 °C) yapılmıştır. Deneylede çözelti hacmi 20 mL olarak tutuldu ve çözelti pH'ları 0.1 M NaOH veya HCl kullanılarak istenilen değere ayarlanmıştır. Deneyleler iki ayrı toprak (3 g L^{-1} ve 0.5 g L^{-1}) ve iki ayrı sitrik asit konsantrasyonunda (10^{-3} ve 10^{-4} M) yapılmıştır. Deney tüpleri 48 saat boyunca 175 rpm'de bir çalkalayıcı üzerinde çalkalanarak dengeye gelmeleri sağlanmıştır. 48 saat sonunda son pH'lar tekrar ölçülüp bir yere kaydedilmiştir. Deney tüpleri 10000 rpm'de 15 dakika santrifüjlenerek katı sıvı ayrımı sağlanmış ve çözelti kısmından 5 ml numune alınarak sulu çözeltide kalan sitrik asit konsantrasyonları HPLC-UV Detektör (C-18 kolon; mobil faz: 0.05 M H₂SO₄) ile 210 nm dalga boyunda belirlenmiştir. Bu cihazının sitrik asit için en düşük analiz limiti 5×10^{-6} M olarak belirlenmiştir.

3.2.5. Kinetik Cd Adsorpsiyon Deneyleleri

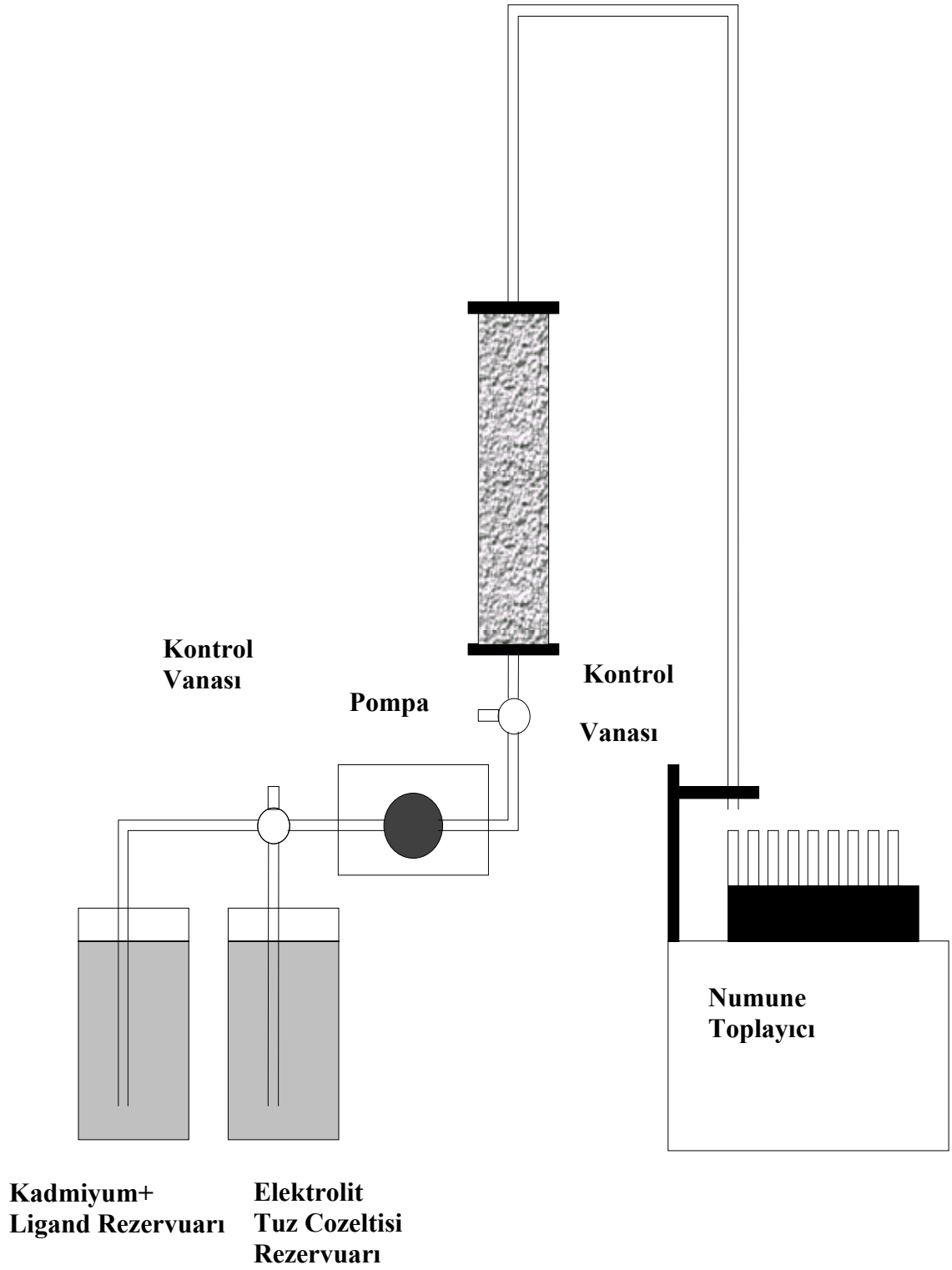
Sitrik asitin zamana bağlı olarak Cd'nin toprak yüzeyine adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Kinetik Cd adsorpsiyon deneyleleri sabit bir pH' da (pH 7.4) ve iyonik güçte ($I = 0.01 \text{ M NaCl}$), 600 mL'lik beherlerde yapılmıştır. Beherlerde toplam çözelti hacmi 250 ml olup, 0.75 gram toprak ihtiva etmektedir. Kinetik adsorpsiyon deneyleleri iki aşamada yapılmıştır. Birinci aşamada 10^{-5} M Cd'nin zamana bağlı adsorpsiyonu, ikinci aşamada ise 10^{-5} M Cd'nin 10^{-3} M sitrik asit eşliğinde toprak yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Deney süresinde beherlerin etrafı alüminyum folyo ile kapatılarak karanlık bir ortam oluşturulmuş ve beherler deney bitimine kadar orbital bir çalkalayıcı üzerinizde 175 rpm'de çalkalanarak Cd(II) ile toprağın iyi bir teması sağlanmıştır. Deneyleler süresince bir pH metre yardımıyla pH'da meydana gelen değişiklikler takip edilmiş ve toplam hacmi etkilemeyecek miktarlarda 0.1 M'lık NaOH veya HCl eklenerek pH'nın sabit kalması sağlanmıştır. Çözelti kısmından istenilen zaman aralıklarında 4 ml'lik örnekler alınıp, 5000 rpm santrifüjlenip analize hazır hale getirilmiştir. Örneklerin Cd(II) içerikleri, ICP-MS ile belirlenmiştir.

3.2.6. Kolon Testi

Kolon testiyle, doğal akifer koşullarına yakın bir ortamda Cd'un toprak kolonunda taşınımını araştırılmıştır. Deneylerde, 2.2 cm iç çapında ve 25 cm uzunluğunda Milipore marka kromatografi kolonu kullanılmıştır. İlk önce kolon 4 gram toprak ile doldurulmuş ve istenilen pH (7,92) ve iyonik güçte ($I = 0,001$ M NaCl) hazırlanan elektrolit tuz çözeltisi alttan bir HPLC pompası ile kolona basılarak kolonun tuz çözeltisi ile dengeye gelmesi sağlanmıştır. Kolonun toprak dolu kısmının uzunluğu 1,4 cm olarak ölçülmüştür. Kolon dengeye geldikten sonra istenilen pH (7,92), Cd konsantrasyonu (10^{-5} M) ve sitrik asit konsantrasyonunda ($0-10^{-3}$ M) hazırlan çözeltiler 0,07 mL/min'lik bir debi ile kolona basılıp, pompa çıkışına eklenen bir adet otomatik numune toplayıcı ile 6 ml'lik numuneler halinde toplanmıştır. Kolon deneylerinde kullanılan tüm çözeltilerinin kısa zamanda dengeye gelmesini sağlamak için çözeltilerde 0,58 mM NaHCO₃ kullanılmıştır. Deneylerde toplanan numunler Cd içerikleri için iki şekilde analiz edilmiştir. 1. nci aşamada numuneler hiçbir işleme tabii tutulmadan doğrudan atomik absorpsiyon cihazında toplam Cd içerikleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise numunler 5600 rpm'de santrifüjlenip numunelerdeki kolloidlerin çökmesi sağlanmış ve çözelti fazından alınan kısım atomik absorpsiyon cihazında okutularak Cd içerikleri belirlenmiştir. Tezde santrifüjleme işleminden sonra belirlenen Cd miktarı "çözünmüş Cd" olarak tanımlanmıştır. Kolon içerisindeki toprak numuneleri istenilen Cd-sitrik asit çözeltileri ile kirletildikten sonra (breakthrough) tekrar Cd ve sitrik asit içermeyen elektrolit tuz çözeltisi (0.001 M NaCl; pH 7,92) ile yıkanmaya devam edilmiş ve toplanan numuneler yukarıda belirtildiği şekilde Cd içerikleri için analiz edilmiştir. Elektrolit tuz çözeltisi ve kadmiyum-sitrik asit çözeltisi pompa girişine eklenen iki ayrı rezervuarda depolanıp 3-girişli Hamilton tipi vana yardımıyla toprak kolona pompalanmıştır. Deney setinin genel bir yapısı Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Bu deneyleri takiben toprak dolu kolonların bazı fiziksel özelliklerini (örnek: dispersiyon katsayısı, gözenek hacmi, su hızı vs.) belirlemek için kolonlara bromür çözeltisi (13 mg L^{-1}) verilmiş ve çıkışta 0,5 mL'lik numuneler toplanarak spektroskopik yöntemlerle numunelerin Br⁻ içerikleri belirlenmiştir. Kolonların bazı

fiziksel özellikleri sırasıyla; porozite 0,6, yığın hacmi 1 g cm^{-3} , hidrodinamik su hızı $0,03 \text{ cm min}^{-1}$ 'dir. Kolonda ortalama bekleme süresi 50 dakikadır.



Şekil 3.1. Kolon Test Düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. TOPRAK ÖRNEĞİNİN BAZI FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Araştırmada kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri 105 Y 272 no'lu TÜBİTAK projesi kapsamında saptanmıştır. Bu veriler Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de verilmiştir [25].

Çizelge 4.1. Toprak örneğine ait bazı parametreler [25].

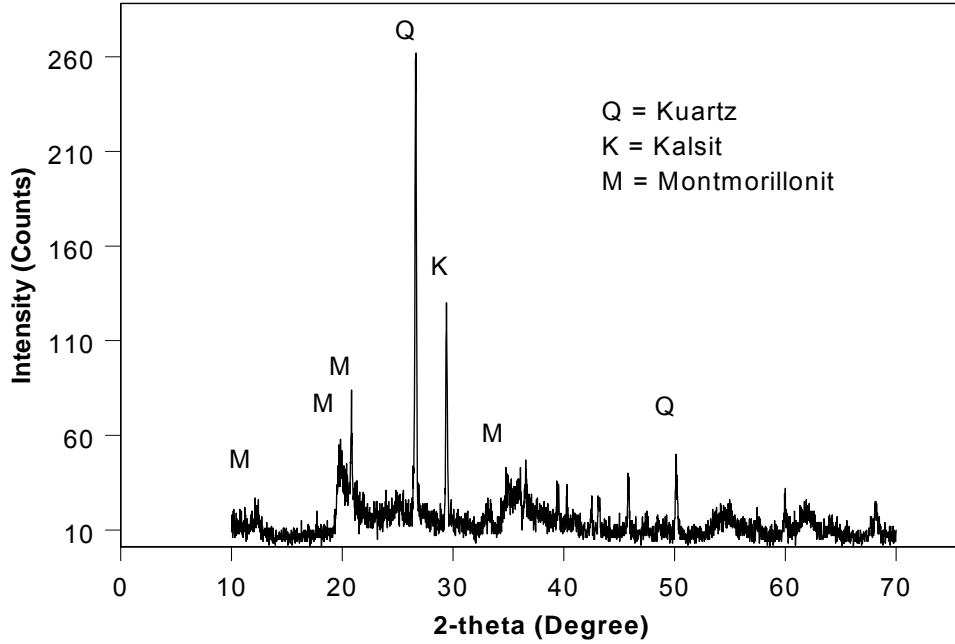
Özellik	Değer
Nem (%)	11,38
Suya doygunluk (%)	68
Tuz (%)	0,031
Toprak reaksiyonu (pH)	7,57
Kireç (CaCO ₃) (%)	5,02
Organik madde (%)	3,17
Katyon değişirme kapasitesi (KDK) (me/100 g)	49,48
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	229
Kum (0.06-2 mm) (%)	62,91
Silt (0.002-0.06 mm) (%)	20,54
Kil (<0.002 mm) (%)	16,55
Tekstür Sınıfı	SL
Geçirgenlik (cm/h)	14,78

Çizelge 4.1’de görülüyor ki, toprak örneğinin suya doygunluk oranı %68’dir. Toprak reaksiyonu yaklaşık 7,5 olup hafif alkalın karakterdedir. Toplam tuz oranı ortalama %0,03 civarında olup tuzsuz olarak nitelendirilebilir. Kireç oranı %5,02’dir ve orta kireçli olarak sınıflandırılabilir. Organik madde içeriği %3,17 olarak yüksek sayılabilecek bir yüzdeye sahiptir. Toprağın bünye sınıfı ise, kumlu tın (SL) olup hızlı geçirgenliğe sahiptir (Çizelge 4.1).

Toprakta X-Ray Floresans cihazı ile belirlenen kimyasal bileşenler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Elde edilen bulgulara göre toprakların SiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; TiO_2 ; CaO ; MgO ; Na_2O ve K_2O içerikleri % olarak sırayla 35,24; 20,36; 14,12; 1,15; 3,60; 1,12; 0,21 ve 1,31 olarak belirlenmiştir. XRF analizleri ile uyumlu olarak XRD analizleride, topraktaki temel minerallerin SiO_2 , CaCO_3 ve montmorillonit gibi bazı kil minerallerinin olduğu görülmektedir (Şekil 4.1). XRD çözümlenmelerinde Fe elementini bünyesinde barındıran kristalin fazların gözlenmeyişi XRF analizleri ile belirlenen yüksek Fe_2O_3 içeriği ile uyumsuzluk oluşturmaktadır. Ancak toprağın bileşiminde amorf demiroksit fazlarının XRD piklerinde gözlenmemesi nedeniyle fazla gözlenen Fe_2O_3 içeriğinin amorf fazlardan kaynaklandığı söylenebilir. Toprakların Al_2O_3 içeriğinin yüksek oluşu, bu elementin kil mineralleri yapısında bolca bulunmasından kaynaklanmıştır. Toprakların Al- ve Fe- oksit içeriklerinin yüksek oluşu bu tip toprakların metaller için iyi birer adsorbent olduklarını göstermektedir [37].

Çizelge 4.2. Toprak Örneğine Ait Bazı Kimyasal Parametreler [26]

Özellik	Değer
SiO ₂ (%)	35,24
Al ₂ O ₃ (%)	20,36
Fe ₂ O ₃ (%)	14,12
TiO ₂ (%)	1,15
CaO (%)	3,60
MgO (%)	1,12
Na ₂ O (%)	0,21
K ₂ O (%)	1,30



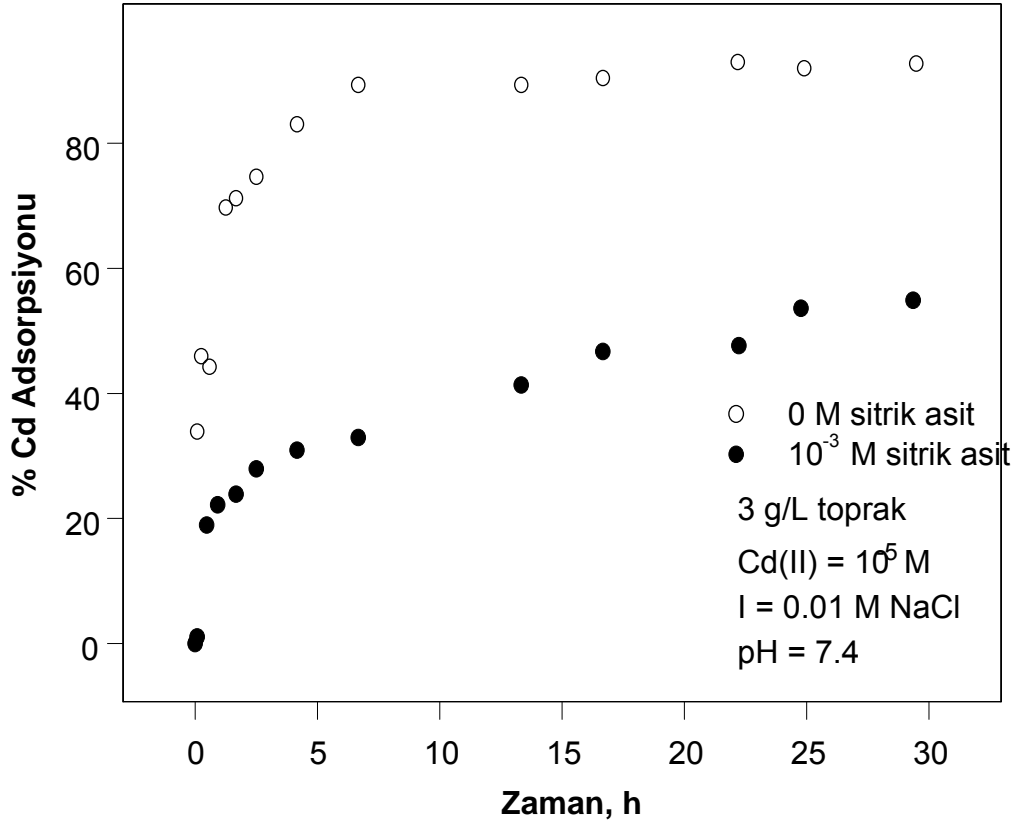
Şekil 4.1. Toprak XRD spektrumu [26]

4.2. ADSORPSİYON DENEY SONUÇLARI

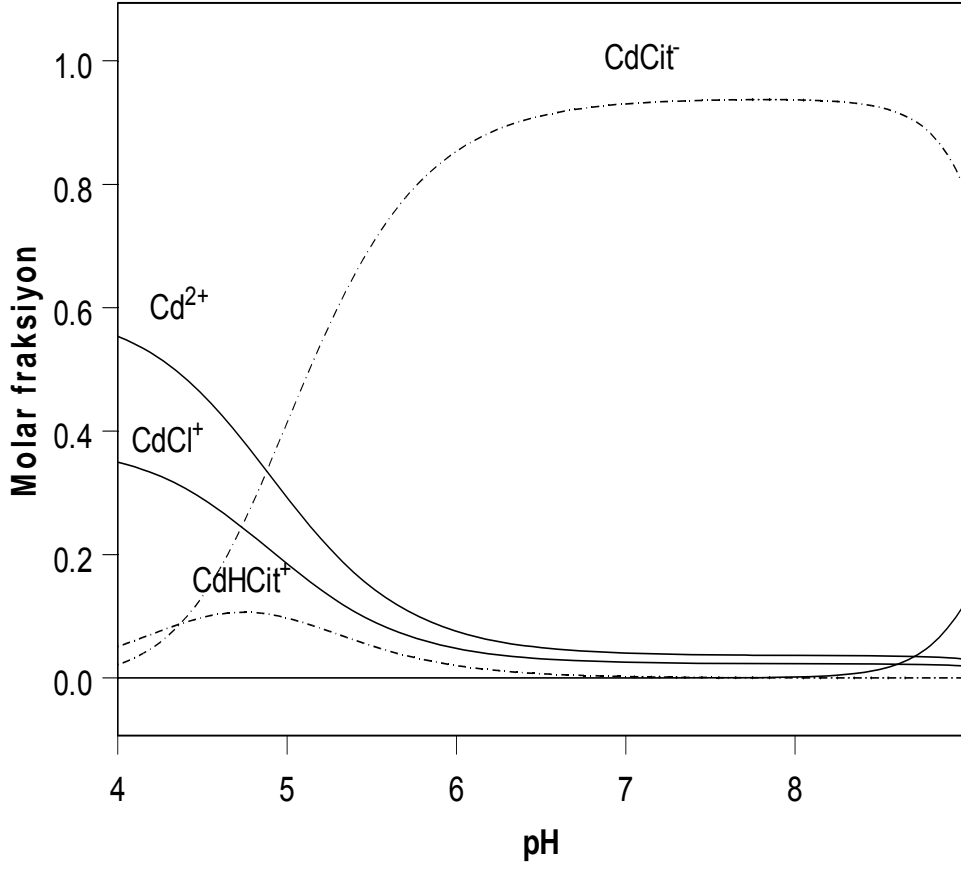
4.2.1. Kinetik Kadmiyum Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Şekil 4.2.' de 10^{-5} M Cd(II)'nin zamana bağlı sitrik asitsiz veya 10^{-3} M sitrik asit varlığında 3 g L^{-1} toprak yüzeyine adsorpsiyonu gösterilmektedir. Görüldüğü üzere, ilk 75-80 dakika içerisinde Cd(II) adsorpsiyonu hızla artarken geri kalan süre içerisinde adsorpsiyon hızında bir yavaşlama görülmektedir. 400 dakikalık bir süre içerisinde de sistem dengeye ulaşmaktadır. Bu tip adsorpsiyon kinetiği, Cd(II) gibi bir çok katyonun gösterdiği tipik bir özelliktir [12]. İlk aşamada görülen bu hızlı adsorpsiyon kinetiği bir kimyasal adsorpsiyon olayının gerçekleştiğini göstermektedir. Son aşamada görülen yavaş adsorpsiyon kinetiği ise gözenekler arası difüzyon olayının bir sonucu olduğu tahmin edilmektedir [12]. Bunlara ilaveten, Redman ve ark. [36] tarafından yapılan bir çalışmaya göre, suda mevcut iyonların toprak yüzeylerine adsorpsiyonu toprakta bulunan Fe- ve Al- oksitler gibi yüzey aktif minerallerin miktarlarına ve erişilebilirliğine bağlıdır.

Sitrik asitsiz deneylerde sisteme verilen toplam Cd'nin nerdeyse % 90 toprağa tutunurken, bu rakam 10^{-3} M sitrik asit varlığında ancak % 50'lere ulaşabilmektedir. Sitrik asit ile Cd adsorpsiyonunda görülen bu azalma, deneylerin yapıldığı pH değerinde (pH 7,4) ortamda bulunan temel Cd iyonunun CdCit^- olmasıdır (Şekil 4.3). Şekil 4.3'te görülen pH'ya bağlı Cd spesiasyon eğrilerinin oluşturulmasında Çizelge 2.6'da verilen reaksiyonlar kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Cd(II)' nin zamana bağlı toprak yüzeyine adsorpsiyonu

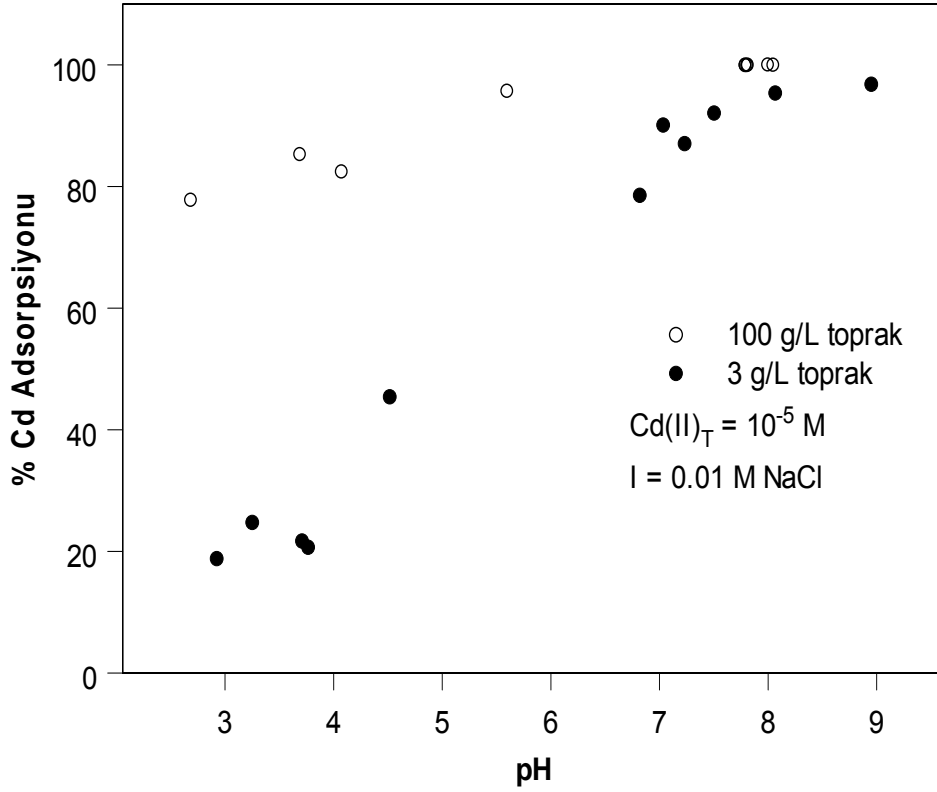


Şekil 4.3. 25 °C'de Cd spesiasyon diyagramı (pCO₂ = 10^{-3.5} atm; Cd(II)_T = 10⁻⁵ M; Cit_T = 10⁻³ M)

4.2.2. Toprak Miktarı ve pH'nın Cd Adsorpsiyonuna Etkileri

Şekil 4.4.' de iki ayrı toprak konsantrasyonunda gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere kadmiyum toprak yüzeyine adsorpsiyonu “metal-tipi” bir özellik taşımakta olup; adsorpsiyon artan pH ile artmaktadır. Çalışılan pH aralıklarında (pH 3-8) kadmiyum suda daha çok Cd²⁺ iyonu şeklinde bulunurken, toprak yüzeyi ise artan pH ile birlikte pozitiften negatife doğru bir kayış göstermektedir [23, 36, 37, 38]. Bu sonuç asidik ortamlarda yer altı sistemlerinde Cd taşınımının yüksek ve artan pH ile birlikte Cd taşınımının azalacağı anlamına gelmektedir. Kadmiyum toprakta mevcut sınırlı sayıda yüzey aktif bölgelere “sitelere” tutunabilmektedir. Günümüze kadar yapılan çalışmalar, toprakta mevcut

Fe- ve Al- oksitlerin Cd için iyi birer adsorbent olduğunu göstermektedir [23].Ancak bu tip mineraller toprakta sınırlı miktarda bulunup, toprak miktarında azalmalara bağlı olarak Cd adsorpsiyonunda azalma görülmektedir (Şekil 4.4.)

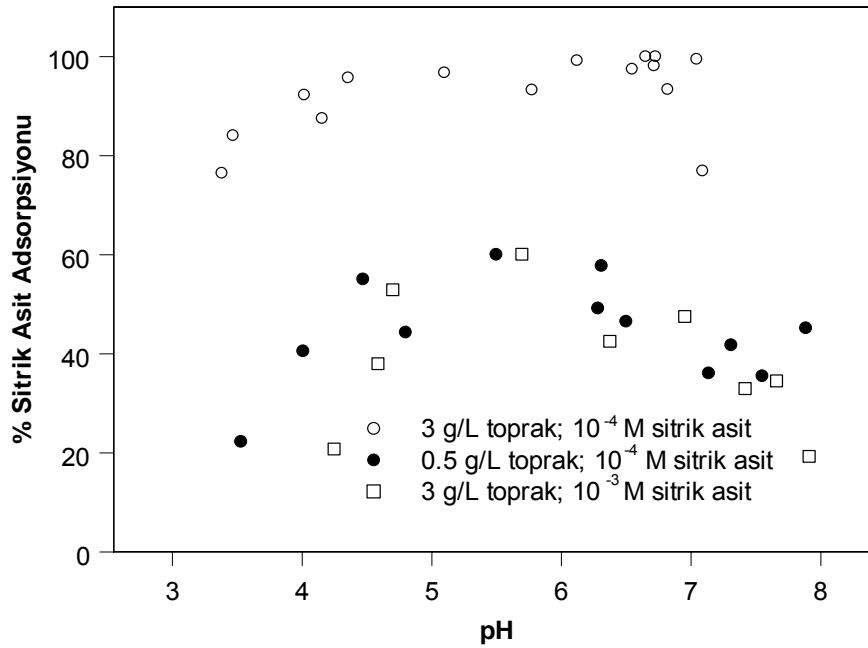


Şekil 4.4. pH ve toprak miktarına bağlı Cd adsorpsiyonu

4.2.3. Sitrik Asit Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Şekil 4.5’de değişik toprak ve sitrik asit konsantrasyonlarda pH’ya bağlı sitrik asit adsorpsiyon deney sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere sitrik asit adsorpsiyonu pH’ya bağlı olarak farklılık göstermektedir. pH artarken sitrik asit adsorpsiyonu artmakta, pH 4-7 civarlarında ulaşacağı maksimum değere ulaşmakta ve alkaline koşullarda ise artan pH ile birlikte bir azalma eğilimine girmektedir. Sitrik asit adsorpsiyonunda pH’ya bağlı görülen bu değişim hem toprak özelliklerine hem de bağlı sitrik asitin suda gerçekleştirdiği iyonlaşma reaksiyonlarına bağlıdır. Sitrik asit düşük pH’larda ($pH < 3.1$) sulu ortamlarda

daha çok H_3Cit halinde bulunurken artan pH ile birlikte protonlarını kaybederek daha çok negatif değerlikte iyonlara (örnek: sitrat (Cit^{3-})) dönüşmektedir. Bilindiği sitrik asit yapısında 3 adet karboksilik fonksiyonel grup ($COOH$) ihtiva eden bir moleküldür. Karboksilik grupların protonlarını kaybetmesi ile birlikte sitrik asit negatif iyonlarına dönüşür. Toprak yüzeyleri ise artan pH ile birlikte pozitif yüzey yükünden negatif yüzey yüküne dönüşmektedir. pH 5'in altında toprak yüzeyi pozitif yüklü iken sitrik asit daha çok tüm protonlarını ihtiva eden bir formda (H_3Cit) olduğundan sitrik asit adsorpsiyonu azalmaktadır. pH 7'nin üzerinde ise toprak yüzeyi negatif bir değerliğe kavuşurken sitrik asitte sulu fazda daha çok negatif iyonları halinde bulunacağından sitrik asit adsorpsiyonu azalmaktadır.



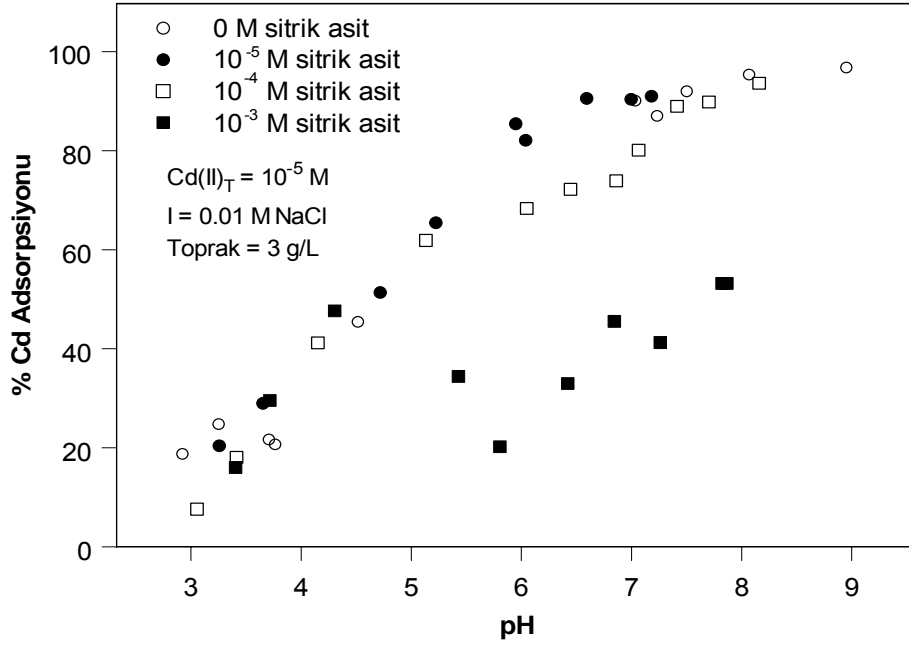
Şekil 4.5. Sitrik Asitin pH 'ya Bağlı Toprağa Adsorpsiyonu

Şekil 4.5' de görüleceği üzere sitrik asit adsorpsiyonu hem katı/sıvı oranına hem de ortamda mevcut toplam sitrik asit konsantrasyonuna bağlıdır. Sitrik asit toprakta mevcut belirli sayıda yüzey aktif bölgelere ("sitelere") adsorbe olabilmektedir [37].

Günümüzde yapılan çalışmalar, toprakta mevcut Fe- ve Al- oksitlerin sitrik asit için iyi birer adsorbent olduğunu göstermektedir [23]. Ancak, bu tip mineraller toprakta sınırlı miktarda bulunup, sitrik asit konsantrasyonunda artış veya katı/sıvı oranında azalış toprakta yüzey aktif mineral içeriğinin azalmasına neden olacağından sitrik asit adsorpsiyonunda azalmaya neden olmaktadır.

4.2.4. Toprakların Sitrik Asit İçeriğinin Cd Adsorpsiyonuna Etkileri

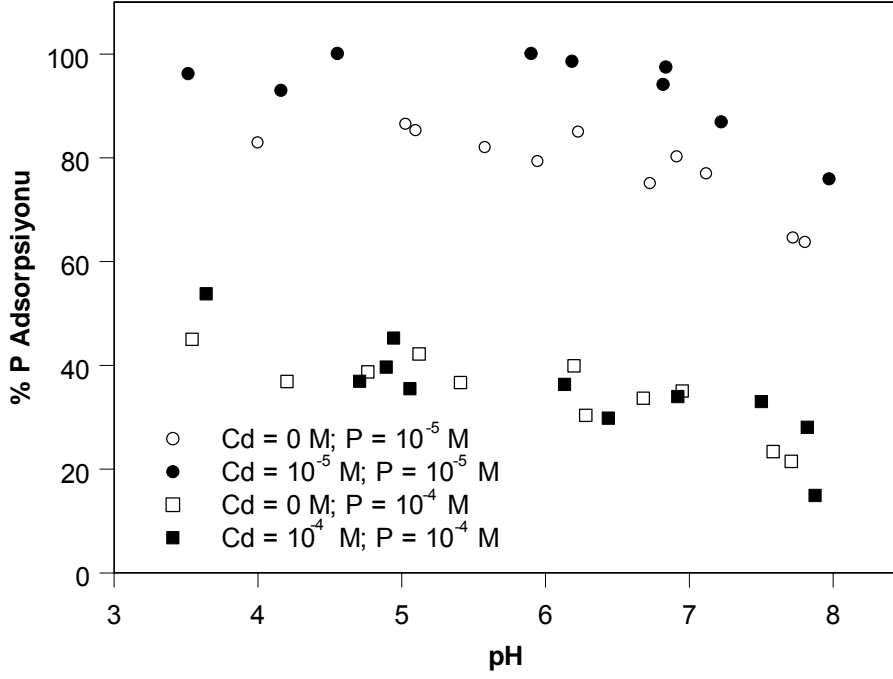
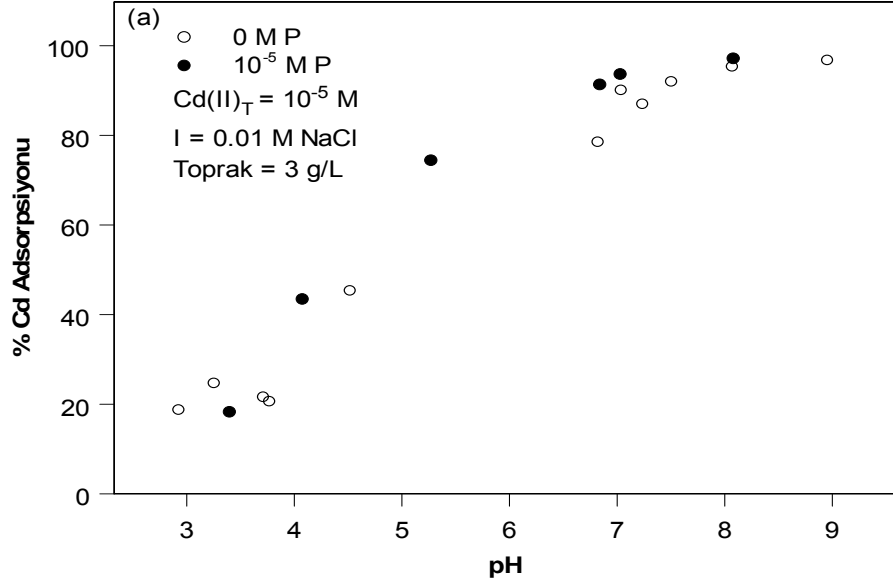
Şekil 4.6.'da sitrik asitin pH'ya bağlı Cd adsorpsiyonuna etkileri verilmiştir. Görüldüğü üzere Cd adsorpsiyonu hem sitrik asit konsantrasyonuna hem de ortamın pH'sına bağlıdır. Özellikle pH 4 üzerinde artan sitrik asit konsantrasyonuna bağlı olarak Cd adsorpsiyonunda büyük oranda bir azalış görülmektedir. Gözlenen bu özellik diğer araştırmacılar tarafından saf mineraller yüzeyine yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da görülmüştür [23, 38, 39]. Özellikle 10^{-3} M sitrik asit eşliğinde pH 5.8 civarında % Cd adsorpsiyonu inebileceği minimum değere inmiş ve daha sonra artan pH ile birlikte tekrar yükselişe geçmiştir. Sitrik asit ile Cd adsorpsiyonunda gözlenen bu azalma ortamda adsorbe olmayan Cd-sitrat komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.3'te görüldüğü üzere minimum Cd adsorpsiyonun oluştuğu pH aralıklarında sulu ortamda oluşan kompleks $CdCit^-$ kompleksidir.



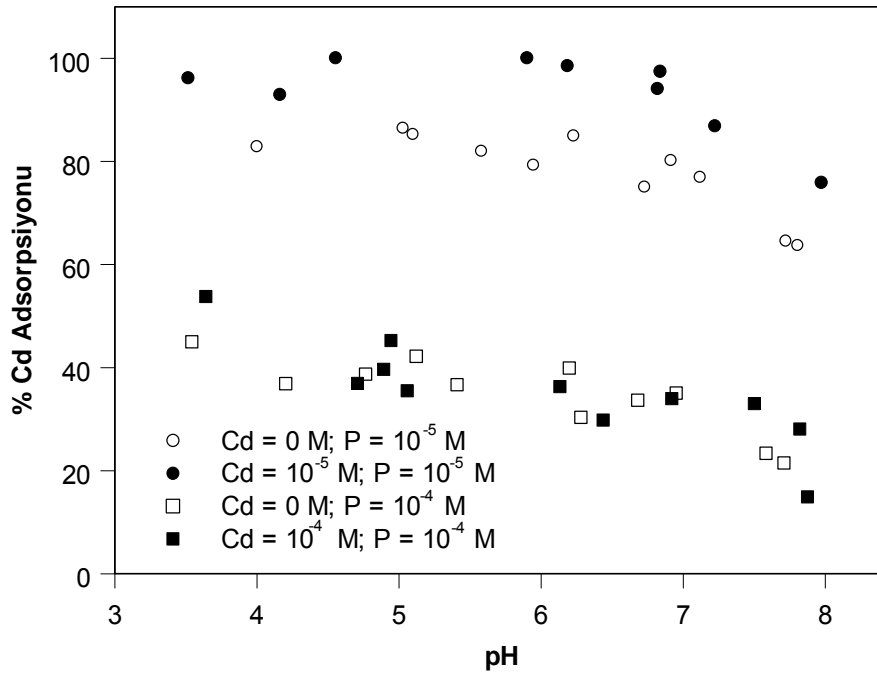
Şekil 4.6. Sitrik asitin Cd adsorpsiyonuna etkileri

4.2.5. Toprakların Fosfat Miktarının Cd Adsorpsiyonuna Etkileri

Şekil 4.7’de toprakların fosfor içeriğinin Cd adsorpsiyonuna etkileri verilmiştir. Asidik koşullarda ortamın P miktarına bağlı olarak çok az miktarda Cd adsorpsiyonunda artış gözlenmektedir. Özellikle pH 3.5 – 7 arası 10^{-5} M P eşliğinde Cd adsorpsiyonunda (Şekil 4.7a) belirli oranda artış görülürken daha yüksek P konsantrasyonlarında Cd adsorpsiyonunda (Şekil 4.7b) fazla artış görülmemektedir. Yüksek P konsantrasyonlarında gözlenen bu davranış toprak yüzeyine adsorbe olan P konsantrasyonu ile izah edilebilir. Örneğin 10^{-5} M P konsantrasyonunda yapılan deneylerde kadmiyumla beraber P adsorpsiyonunda belirli bir artış gözlemlenirken, 10^{-4} M P deneylerinde ise kadmiyumlu ve kadmiyumsuz sistemler arasında P adsorpsiyonu bakımından pek fazla bir fark olmadığı Şekil 4.8.’de görülmemektedir. Bu sonuç toprak yüzeyinde üçlü toprak-Cd-P yüzey kompleksinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.7. Fosforun Cd adsorpsiyonuna etkileri ($Cd = 10^{-5}$ M; $I = 0.01$ M NaCl). a) 0 ve 10^{-5} M P b) 0, 10^{-5} ve 10^{-4} M P



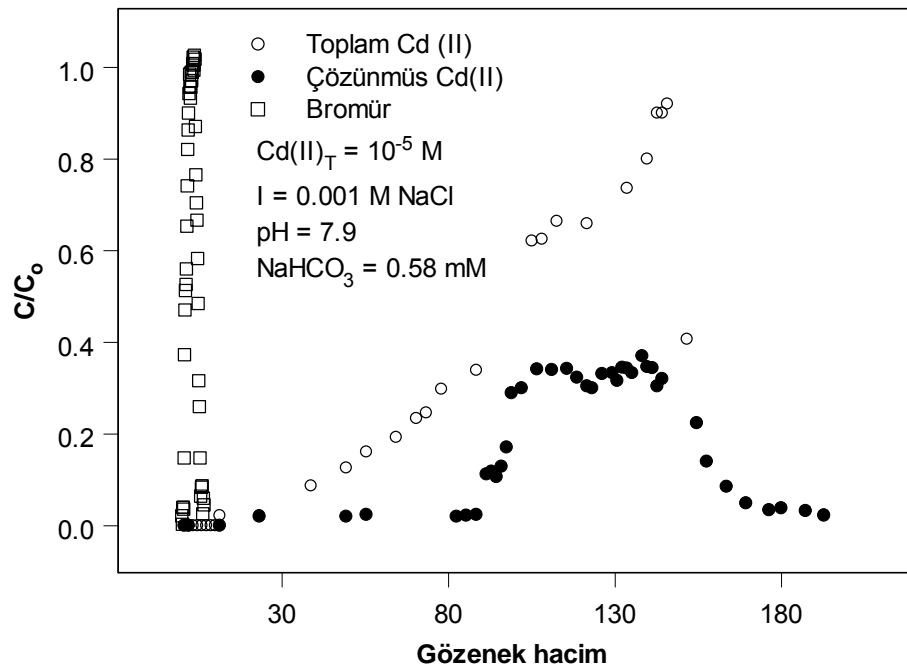
Şekil 4.8. Fosforun Toprak Yüzeyine Adsorpsiyonuna Cd'nin Etkileri

4.3. KOLON DENEY SONUÇLARI

4.3.1. Sitrik Asitin Toprak Kolonunda Kadmiyum Taşınımına Etkilerinin Belirlenmesi

Sitrik asitin toprak dolu kolonda Cd taşınımına etkisi Şekil 4.9 verilmiştir. Görüleceği üzere Cd taşınımında bromür taşınımına oranla büyük bir gecikme olmaktadır. Bunun nedeni Cd'nin toprak yüzeyine adsorbe olmasıdır. Bilindiği üzere Br⁻ reaktif bir iyon olmayıp kolona girdiği gibi hiçbir reaksiyona uğramadan kolondan çıkmaktadır. Şekil 4.9'te görüleceği üzere sitrik asit Cd taşınımını iki şekilde hızlandırmaktadır. Bunlardan bir tanesi Cd ile kompleksleşme reaksiyonuna girerek toprağa adsorbe olmayan CdCit komplekslerini (çözünmüş Cd kompleksleri) oluşturmasıdır. Diğeri ise toprakta bulunan inorganik kolloidler (Fe-oksitler vs.) ile organik kolloidleri mobilize ederek bu kolloidlere bağlı Cd'nin taşınımını hızlandırmasıdır. Liang ve ark. [40] tarafından, sitrik asitin hem demir çözünmesine hem de ferrihidrit kolloidlerinin hareketlenmesine neden olduğu

belirlenmiştir. Şekil 4.9’da verilen çözünmüş Cd eğrisi kompleks oluşumu etkisi altında Cd taşınımını gösterirken toplam Cd(II) eğrisi ise çözünmüş ve kolloidal Cd taşınım eğrisini ifade etmektedir. Görüleceği üzere toplam kadmiyumun nerdeyse % 60’ ı sitrik asit tarafından mobilize edilen kolloidler tarafından taşınmaktadır. Elde edilen bu sonuçlar Dunnivant ve ark. [14] tarafından belirlenen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Dunnivant ve ark [14] doğal organik kolloidlerin toprak kolonunda Cd taşınımını hızlandığına tespit etmişlerdir.



Şekil 4.9. Sitrik Asitin Cd Taşınımına Etkisi (Cd breakthrough (bitme) eğrileri).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. SONUÇLAR

Bu çalışmada kesikli adsorpsiyon ve kolon deneyleri yapılarak, sitrat ve fosfat ligandlarının toprak dolu kolonda Cd taşınımına ve adsorpsiyonuna etkileri araştırılmıştır. Kesikli adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre sitratın fosfatın aksine Cd adsorpsiyonunu azalttığı belirlenmiştir. Özellikle artan sitrat konsantrasyonuna bağlı olarak alkali pH koşullarında Cd adsorpsiyonunda çok büyük oranda azalmalar gerçekleşmiştir. Cd adsorpsiyonunda görülen bu azalmada Cd-sitrat komplekslerinin rolü çok büyüktür. Ayrıca sitrat toprak reaktif bölgelerini doldurarak Cd'nin çözeltide kalmasına neden olmaktadır.

Aynı şekilde pH 7,92' de yapılan kolon deneylerinde ise sitratın Cd taşınımını hızlandırdığını göstermiştir. Sitrat Cd taşınımını iki şekilde etkiler. Bunlardan bir tanesi yukarıda belirtildiği gibi Cd ile kompleks oluşturması ve diğeri ise toprakta bulunan kolloidleri mobilize etmesidir.

Bu çalışmadan çıkarılan en temel sonuç tarım arazilerinde organik ligandların toprak kolonunda Cd taşınımını hızlandıracağı ve yer altı su kaynaklarının Cd ile kirlenmesine neden olacağıdır.

5.2. ÖNERİLER

Adsorpsiyon deneylerinin yüzey kimyası modelleri kullanılarak modellenmesi ve elde edilen parametrelerin RATEQ (YKM) gibi bir takım taşınım modellerinde test edilerek YKM'lerin arazi koşullarına uygulanabilirliğinin belirlenmesi gerekmektedir.

Oluşan kolloidlerin boyutlarının ve içeriklerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Çalışma bir kademe daha ileri götürülerek doğada daha çok bulunan ve daha kompleks yapıya sahip hümik ve fulvik asitlerin Cd taşınımına etkilerinin araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Hutton, M., ve Symon, C., *Sci. Total Environ.* **57** :129-150,(1986).
- [2] Kloke, A., ve ark., “The contamination of plants and soils with heavy metals and transport of metals in terrestrial food chains, In : Nriagu”, J.O. (ed), Changing Metal Cycles in Human Health, Springer Verlag, Berlin, s.844,(1984).
- [3] Fassett. D.W., Metals in the Environment, Waldron. H.A. (ed), Academic Press, London, s.61-110, (1980).
- [4] Jackson, A.P., ve Alloway, B.J., (1995). “Transfer of cadmium from soils to the human food chain, in Adriano, D.C.”, Biogeochemistry of Trace Metals, Lewis Publisher, Baton Rouge, Fla. (ed), s.122-151, (1995).
- [5] Page, A.L., ve ark., “Effect of Heavy Metal Pollution on Plants”, Lepp, N.W., (ed), Applied Science, London, s.72-109, (1981).
- [6] Köleli, N., ve Çakmak, I., “Çinko Eksikliği Gösteren Topraklarda Yetiştirilen Ekmeklik ve Makarnalık Buğday Çeşitlerinde Kadmiyum-Çinko Etkileşimi”, Ulusal Sanayi-Çevre Sempozyumu ve Sergisi, Bildiri Kitabı, Mersin, s.590-600, (2001).
- [7] Bowen, H.J.M., “Environmental Chemistry of the Elements”, Academic Pres, London, (1979).
- [8] B.J. Alloway., *Heavy Metals in Soils*, 2nd edition, (1995).
- [9] Kabata Pendias, A. And Pendias, H., “Trace Elements in Soils and Plants”, 2nd edition, CRC Pres, Baton Rouge, Fa. (1992).
- [10] McLaughlin, M.J., ve Singh, B.R., “Cadmium in soils and plants”, Kluwer Academic Publishers, London, s.2, (1999).
- [11] Traina, S.J., “The environmental chemistry of cadmium”, In Cadmium in soils and plants, McLaughlin, M.J., ve Singh, B.R., (ed), Kluwer Academic Publishers, London, s.2, (1999).
- [12] Davis, J.A., Kent, D.B., Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: Mineral-Water Interface Geochemistry, Rev. Mineral., 23, Edited by M.F. Hochella and A.F. White, Mineral, Soc. of Am., Washington, s.177-259, (1990).
- [13] Sposito, G., The Chemistry of Soils, Oxford University Press., (1989).

- [14] Dunnivant, F.M., ve ark., “Co-transport of cadmium and hexachlorobiphenyl by dissolved organic carbon through columns containing aquifer material”, Environ. Sci. Technol. **26**, 360-368 s., (1982).
- [15] Christensen, T.H., ve Haug, P.M., Solid phase cadmium and the reactions of aqueous cadmium with soil surface, McLaughlin, M.J., ve Singh, B.R., (ed), Kluwer Academic Publishers, London, s.66, (1999).
- [16] www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25831.doc.
- [17] Özbek H. ve ark., “Toprak Bilimi”, Çeviri: Schachtschabel P., Ç.Ü., Ziraat Fak. Genel Yayınları, Adana, (1993).
- [18] Yong, R.N. ve ark., “Principles of contaminant transport in soil”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 327 s., (1992).
- [19] Spark D.L., “Environmental Soil Chemistry”, Elsevier Science Publishers, USA, 352 s., (2003).
- [20] Helmke, P.A., “Chemistry of cadmium in soil solution”, In Madison, Cadmium in soils and plants, McLaughlin, M.J., ve Singh, B.R., (ed), Kluwer Academic Publishers, London, s.39, (1999).
- [21] Bourg, C.M., “Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility”, In France, Heavy Metals, Solomons, W., ve ark., (ed), Springer Verlag, Berlin, s.19-20, (1995).
- [22] Honeyman, B.D., “Cation and anion adsorption at the oxide/solution interface in systems containing binary mixtures of adsorbents: An investigation of component additivity”, Ph.D. Thesis. Stanford University, Stanford, CA., (1984).
- [23] Boily, J.F., ve Fein, J.B., “Experimental study of cadmium-citrate co-adsorption onto α -Al₂O₃.”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 2929-2938 s., (1996).
- [24] Kantar ve ark., “Yer altı Sistemlerinde Krom bileşiklerinin Biyokimyasal Döngüsü ve Krom ile Kirli Toprakların Biyoremediasyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi”, 105 Y 272 no’lu TUBİTAK projesi 2. Dönem Ara Raporu, Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampusu, (2007) “Yayınlanmamıştır”.
- [25] DIN 38414-S4, “German Standard Methods for the Examination of Water, Wastewater and Sludge. Sludge and Sediment Group” (group S): Determination of Leachability by Water, VCH-Verlag, Weinheim, (1984).

- [26] Kantar ve ark., “Yer altı Sistemlerinde Krom bileşiklerinin Biyokimyasal Döngüsü ve Krom ile Kirli Toprakların Biyoremediasyonu İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi”, 105 Y 272 no’lu TUBİTAK projesi 2. Dönem Ara Raporu, Mersin Üniversitesi, Çiftlikköy Kampusu, (2007) “Yayınlanmamıştır”.
- [27] Kacar, B., “Toprak Analizleri (Bitki Ve Toprağın Kimyasal Analizleri:III)”, A. Ü. Ziraat Fakültesi Eğitim Araştırma Ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No: 3. Ankara, (1995).
- [28] Richards, L. A., Diagnosis and Improvement Saline and Alkaline Soils. U. S. Dep. Agr. Handbook 60, (1954).
- [29] Soil Survey Staff. Soil Survey Manual. USDA Agriculture Handbook No. 18, Soil Conservation Service, U. S. Department of Agriculture, Washington, DC., (1962).
- [30] USEPA, “Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods”, SW-846 2nd Ed. Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, D.C., (1984).
- [31] DIN 38414-S4, “German Standard Methods for the Examination of Water, Wastewater and Sludge. Sludge and Sediment Group” (group S): Determination of Leachability by Water, VCH-Verlag, Weinheim, (1984)
- [32] Carter, D.L., M.D. Heilman, and C.L. Gonzalez., “Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals”, Soil Sci., **100**:356–360, (1965).
- [33] Bouyoucos, G. J., “Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analysis Of Soil”, Agron. J., **54 (5)**: 466-465, (1952).
- [34] Kantar, Ç. “The role of citric acid in the transport of U(VI) through saturated porous media: the application of surface complexation models to transport simulations of bench scale experiments. Ph.D. Dissertation”, Colorado School of Mines, Golden, CO, ABD., (2001)
- [35] Kantar, Ç., ve Honeyman, B.D., “Approaches to reactive transport modeling of metals in the presence of organic ligands”, Submitted to Environmental Modeling and Software., (2005).

- [36] Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., “Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite”, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2889-2896 s., (2002).
- [37] Kantar, C., Honeyman, B. D., “Citric Acid Enhanced Remediation of Soils Contaminated with Uranium by Soil Flushing and Soil Washing”, *Journal of Environmental Engineering*, **132 (2)**: 247-255, (2006).
- [38] Lakovic, K., ve ark., “Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid” *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 37-45 s., (2004-a).
- [39] Lakovic, K., ve ark., “Modeling the adsorption of Cd(II) onto kaolinite and Muloorina illite in the presence of citric acid”, *Journal of Colloid and Interface Science* 270, 86-93 s., (2004-b).
- [40] Liang, I., ve ark., “Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids”, In USA, *Geochimica et Cosmochimice Acta*, Vol.64, Elsevier Science, (2000).

ÖZGEÇMİŞ

21.11.1982 tarihinde Hatay'da doğdu. İlkokulu Kırıkhan Kurtuluş İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini Kırıkhan Naim Atakaş Anadolu Lisesi'nde tamamlayarak 2000 yılında liseden mezun oldu. 2000 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazanarak, 2004'de çevre mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne bağlı olarak Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.