



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

AĞIR METALLERİN TOPRAKLARDA REKABETLİ ADSORPSİYONU

MEHMET ALİ KARADUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/HATAY
TEMMUZ-2010

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AĞIR METALLERİN TOPRAKLARDA REKABETLİ ADSORBSİYONU

MEHMET ALİ KARADUMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

Doç. Dr Veli UYGUR danışmanlığında hazırlanan bu tez 14.07.2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr Veli UYGUR Yrd.Doç.Dr. Hatice DAĞHAN Yrd.Doç.Dr. Zeki AYDIN
Başkan Üye Üye

Bu tez Enstitümüz Toprak ve Bitki Besleme Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Doç. Dr. Erdal YILMAZ
Enstitü Müdürü V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT	II
ÇİZELGELAR DİZİNİ	II
ŞEKİLLER DİZİNİ	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
3. MATERYAL VE METOT.....	17
3.1. Materyal.....	17
3.1.1 Toprak.....	17
3.1.2 Çalışılan elementlerin genel özellikleri	18
3.2. Metot	20
3.2.1 Toprakların tanımlayıcı özelliklerinin belirlenmesi	20
3.2.2 Deneme planı ve adsorpsiyon çalışması	21
3.2.3 Verilerin değerlendirilmesi	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	25
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR.....	79
TEŞEKKÜR	86
ÖZGEÇMİŞ.....	87

ÖZET**AĞIR METALLERİN TOPRAKLARDA REKABETLİ ADSORBSİYONU**

Bu çalışmada 7 farklı ilden alınan toplam 36 ayrı toprakta Cu, Cd, Ni ve Zn'nin rekabetli adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bu maksatla ekivalan miktarlardaki Me^{+2} iyonlarını içeren çözelti ile 1 g toprak batch adsorpsiyon tekniği ile 25 ± 2 °C de 24 saat süreyle dengeye getirilmiştir. Elde edilen verilerin modifiye edilmiş Freundlich ve Langmuir izoterm modellerine uygunluğu test edilmiştir. Sonuçlar, Cu elementiyle ilgili istisnalar dışında, tüm topraklarda her iki izotermin başarıyla ağır metal adsorpsiyonunu tanımlamada kullanılabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon izoterm parametreleri ile toprakların fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında korelasyon yapılmıştır. Freundlich Kd parametresi Zn, Ni ve Cd için toprak pH'sı ile çok önemli ($P<0.01$) negatif correlasyonlar vermiştir. Zn ve Cd'nin Kd parametresi ile kireç içeriği arasında çok önemli negatif ilişkiler bulunmuştur. Sonuç olarak, topraklarda adsorpsiyon tercih sırasının, toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleriyle elementin özelliklerine bağlı olarak değişim gösterdiği belirlenmiştir.

2010, sayfa: 87

Anahtar Kelimeler: Rekabetli adsorpsiyon, toprak özellikleri, Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, ağır metaller

ABSTRACT**COMPETITIVE ADSORPTION OF HEAVY METALS IN SOILS**

Competitive adsorption of Cd, Cu, Ni and Zn in 36 soil samples from 7 different cities were investigated in this study. For this purpose, equivalent amounts of Me^{+2} were equilibrated with 1 g soil sample at $25\pm 2^\circ C$ for 24 h. by using batch sorption technique. The data confirmed both modified Freundlich and modified Langmuir models. Results showed that both adsorption isotherms can be successfully used to describe simultaneous adsorption of the heavy metals in question with some exception for a couple of soils, especially for Cu adsorption. Correlation analysis was made between soil physico-chemical characteristics and the parameters of the adsorption isotherms. Freundlich K_d parameters of Zn, Ni and Cd had significant negative correlation coefficients with soil pH ($P < 0.01$). A significant correlation was also found between K_d parameters of Zn and Cd and carbonates content of soils. Consequently, the selectivity order of the heavy metal adsorption was found to be related to physico-chemical characteristics of soils and chemical properties of the adsorbed elements.

2010, pages: 87

Key Words: Competitive adsorption, soil properties, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, heavy metals

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1. Denemede kullanılacak toprakların bazı fizikokimyasal özellikleri.....	22
Çizelge 3. 2. Denemede kullanılacak toprakların bazı kimyasal özellikleri.....	23
Çizelge 3. 3. Element okumaları için ICP de kullanılan dalga boyları.....	24
Çizelge 4. 1. Toprakların Zn, Cu, Ni ve Cd Freundlich parametreleri	82
Çizelge 4. 2. Freundlich parametreleri ile toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkiler	85
Çizelge 4. 3. Langmuir parametreleri ile toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkiler.....	86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4. 1. Toprak 1' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	26
Şekil 4. 2. Toprak 2' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	28
Şekil 4. 3. Toprak 3' ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	29
Şekil 4. 4. Toprak 4' ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	30
Şekil 4. 5. Toprak 5' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	32
Şekil 4. 6. Toprak 6' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	33
Şekil 4. 7. Toprak 7' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	34
Şekil 4. 8. Toprak 8' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	36
Şekil 4. 9. Toprak 9' un <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	37
Şekil 4. 10. Toprak 10' un <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	38
Şekil 4. 11. Toprak 11' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	40
Şekil 4. 12. Toprak 12' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	41
Şekil 4. 13. Toprak 13' ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	42
Şekil 4. 14. Toprak 14' ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	43
Şekil 4. 15. Toprak 15' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	45
Şekil 4. 16. Toprak 16' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	46
Şekil 4. 17. Toprak 17' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	47
Şekil 4. 18. Toprak 18' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	49
Şekil 4. 19. Toprak 19' un <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	50
Şekil 4. 20. Toprak 20' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	51
Şekil 4. 21. Toprak 21' in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	53
Şekil 4. 22. Toprak 22' nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	54

Şekil 4. 23. Toprak 23'ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	55
Şekil 4. 24. Toprak 24'ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	57
Şekil 4. 25. Toprak 25'in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	58
Şekil 4. 26. Toprak 26'nın <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	59
Şekil 4. 27. Toprak 27'nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	61
Şekil 4. 28. Toprak 28'in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	62
Şekil 4. 29. Toprak 29'un <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	63
Şekil 4. 30. Toprak 30'un <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	65
Şekil 4. 31. Toprak 31'in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	66
Şekil 4. 32. Toprak 32'nin <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	67
Şekil 4. 33. Toprak 33'ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	68
Şekil 4. 34. Toprak 34'ün <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	70
Şekil 4. 35. Toprak 35'in <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	71
Şekil 4. 36. Toprak 36'nın <i>a)</i> Freundlich, <i>b)</i> Langmuir Zn, Cd ve Ni ve <i>c)</i> Langmuir Cu izotermi.....	72

1.GİRİŞ

Günümüzde hızla artan dünya nüfusu nedeniyle gıda ihtiyacı büyük ölçüde artmaktadır. Artan bu gıda ihtiyacını karşılamak amacıyla birim alandan daha fazla verim elde etmek için tarım arazilerinde daha fazla gübre ve kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bu açığı karşılamak için yapılan bu işlemler sonucunda tarım arazileri kimyasal olarak giderek kirlenmekte, üretim düşüşleri yaşanmakta, elde edilen ürünler de insan sağlığına olumsuz yönde etki etmekte ve uluslararası pazarlarda yer bulamamaktadır. Ayrıca; tarımsal faaliyetlerden kaynaklanan kirlenmelerin yanında daha büyük bir problem olarak hızla gelişen sanayinin tarım bölgelerinin çevrelerine kurulması; oluşan atıklar, buldukları tarım alanlarını büyük ölçüde kirletmektedirler. Bu kirlenmelerin bir sonucu olarak tarım arazilerinde ağır metaller birikmektedir.

Canlılar, doğada yaşamlarını hava, su ve topraktan oluşan bir ekosistem içerisinde sürdürürler. Bu üçlü ekolojik denge o kadar düzenlidir ki bu sayede ekosistem kendini yenileme ve canlı atıkları temizleme özelliğine sahiptir. İnsanoğlunun teknoloji ile tanışmasından sonra çevrenin kirlenmesi ve doğal dengenin bozulması önceleri yavaş daha sonra hızla artmıştır. Gün geçtikçe yabancı kirleticilerin toprak, su ve atmosferdeki miktarları artmaktadır. Kirlenme nedenlerinin başında maden alanlarının işletilmesi, fosil yakıtların kullanımı ve endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atıkların kontrolsüzce çevreye bırakılması gelmektedir.

Kentsel ve sanayi atıkları yanında pestisit ve gübreler de biyolojik süreç içerisinde ayrılmayan ve yeniden değerlendirilemeyen metal, ağır metal tuzları içermektedirler. Atıklarla suya, buradan da toprağa geçen metaller; bitki, hayvan ve dolayısıyla insanlar tarafından alınabilmekte ve bu yolla tüm canlıları olumsuz yönde etkilemektedirler. Sanayileşmiş ülkelerde özellikle Almanya'da endüstri bölgeleri yakınında gübre olarak atık çamuru uygulanmış tarımsal alanlarda metal ve ağır metal birikimi üzerine birçok araştırmalar yapılmıştır. Sanayileşmekte olan ülkemizde de son yıllarda bu gibi çalışmalar ele alınmakta ve çözümler aranmaktadır.

Ağır metallerin (Ag, As, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Mo, Co, Cu, Zn, Cd, Cr, gibi) toprak kirlenmesi ve çevreye yaptığı zararlar çok önemli güncel sorunlar haline gelmiştir. Hızlı şehirleşme, endüstrileşme, gübreleme ve pestisit kullanımı, toprak ve su kaynaklarında toksik metal kirliliği ile sonuçlanmaktadır. Ekosistemde ağır metal

birikimi, biyolojik büyüme sürecinde besin zinciri boyunca transfer edilmektedir. Ayrıca bu metallerin besin zincirindeki yüksek konsantrasyonu insan ve hayvan sağlığını çeşitli şekillerde tehdit etmektedir (Çepel, 1997; Rai ve ark., 2002).

Mutlak gerekli olsun veya olmasın ağır metallerin yüksek konsantrasyonları mikroorganizmalar, bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik etkisi bilinen bir gerçektir (Taboada-Castro ve ark., 2002; Rai ve ark., 2002).

Endüstrinin dünyada gelişmesine bağlı olarak antropojenik iz elementler toprakların yüzey horizonlarında hızla birikmeye başlamıştır (Baker, 1990; Samsøe-Petersen ve ark., 2002). Artan bu kirlilik ise kompleks çevre problemlerini beraberinde getirmektedir (Berti ve Jacobs, 1996). Artan nüfus baskısının da etkisiyle topraklara ilave edilen iz elementler, profil boyunca da taşınma eğilimine girmesiyle yer altı ve yüzey sularının iz element içeriğinde ciddi artışlar ortaya çıkmaktadır (Hooda ve Alloway, 1993).

Topraklar tarımsal faaliyetler, ulaşım, atık çamur uygulamaları, oldukça değişken endüstri ve kırsal kökenli atıklar gibi insan faaliyetleriyle sürekli olarak kirlenmektedir (Adriano, 1986; Alloway, 1995b). İnsanların ürettikleri bu atıklar topraklara aynı anda çok sayıda kirleticinin girmesine neden olmaktadır. Metal iyonlarının topraklar tarafından rekabetçi bir ortamda adsorpsiyonu iz elementlerin bitkilere olan yararıyı ve topraktaki hareketliliğini önemli derecede değiştirmekte ve etkilemektedir (Gomes ve ark., 2001). Diğer taraftan gerek sulama sularıyla gerekse aşırı yağışlarla ilave olunan yüksek miktarlardaki sularla topraktaki ağır metallerin hareketliliği artmaktadır (Lund ve ark., 1976).

Uzun süreli uygulanan atıklar veya tarımsal uygulamalar hem ağır metallerin topraktaki konsantrasyonunu hem de hareketliliğini ve diğer çevre ekosistemlere taşınabilirliğini büyük ölçüde arttırmakta ve toprağın kirleticileri tamponlama gücünü azaltmaktadır (Schirado ve ark., 1986; Hooda ve Alloway, 1993; Siebe, 1995).

İz elementlerin toprak ortamındaki hareketleri toprak katı fazında elementin fizikokimyasal formları (Li ve Shuman, 1996) ile adsorpsiyon olayları tarafından belirlenmektedir (Berti ve Jacobs, 1996). İz elementlerin hareketliliği sadece topraktaki konsantrasyonlarına bağlı olmayıp aynı zamanda toprak özelliklerine, metal iyonlarının özelliklerine ve çevresel faktörlere bağlıdır (He ve ark., 2004).

Bu nedenlerle gelecekte tarım alanlarında oluşabilecek kirlenmelerin önüne geçebilmek için tarım topraklarında ağır metallerin hangi şartlarda adsorbe edildiği, bu adsorbsiyon mekanizmasında hangi toprak özelliklerinin etkili olduğu ve bunlara hangi çevresel faktörlerin etkide bulunduğu konuların araştırılması ve incelenmesi gerekli hale gelmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Toprakların bazı özellikleri (pH, organik madde, tekstür...vb) ağır metallerin alımını etkiler. Bitkiler tarafından ağır metallerin alımını ise daha çok rizosfer bölgesinin pH'sı etkiler. Bu konuda bir çok araştırmacı çalışmalar yapmıştır.

Shuman (1979), killi ve organik madde kapsamı yüksek olan topraklarda Zn, Cu ve Mn'in, kumlu ve düşük katyon değişim kapasitesine sahip topraklara göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu, killi topraklarda çinko ve bakırın büyük bir kısmının toprağın kil fraksiyonunda bulunurken, kumlu topraklarda mikro elementlerin daha çok organik madde tarafından tutulduğunu belirtmiştir.

Merkel ve Koster (1980), eski maden ocaklarının olarak bulunduğu bölge topraklarının Zn ile yüksek miktarda kirlendiklerini, ayrıca Almanya'da Oker Bölgesindeki nehir terası topraklarında Zn miktarının 5000 mg/kg'ye ulaştığını bildirmişlerdir.

Marschner (1983), yaptığı çalışmada, ağır metallerin toprakta oldukça fazla birikebildiğini ve ağır metallerin alımında pH, organik madde ve killerin yanı sıra, rizosfer pH'nın bitkilerin ağır metal alımları üzerine etkili olduğunu belirtmiştir.

Schindler ve Stumm (1987), kil mineralleri tarafından ağır metallerin adsorpsiyonu üzerine yapmış oldukları bir araştırmada; adsorpsiyonun seçici ve seçici olmayan olmak üzere iki farklı mekanizma ile oluştuğunu, spesifik adsorpsiyon veya desorbe olmayan adsorpsiyon olarak adlandırılırken, seçici olmayan adsorpsiyon ise değişebilir adsorpsiyon olarak adlandırmışlardır.

Saatçi ve ark. (1988), İzmir ili ve civarında araştırdıkları topraklarda Cd miktarını iz ile 4.25 (ort: 1.5) mg/kg arasında bulmuşlardır.

Kloke (1989) ise pH > 7, % organik madde > 3 olan kirlenmiş topraklarda; tolere edilebilir toplam Cd miktarını 3.8 mg/kg olarak belirtmektedir (Bergmann, 1993).

Brümmer ve Welp, Bonn' da trafiğin yoğun olduğu yol kenarından içeriye doğru gidildikçe topraktaki Cd miktarının; 9.4 mg/kg'den 0.7 mg/kg'e düştüğünü belirlemişlerdir (Brummer ve ark.,1991).

Basta ve Tabatabai (1992) Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn'nin rekabetli adsorpsiyonunu uzun yıllar sürekli mısır rotasyonunun kullanıldığı iki farklı toprakta çalışmışlardır. Rekabetli adsorpsiyon çalışmalarını 200, 1000 veya 2000 µM konsantrasyonlarda farklı pH'larda (4-8)10 mM lık Ca(ClO₄)₂ ortamında belirlemişlerdir. Sonuçta her iki toprak

için metal affinitesinin $Pb > Cu > Ni \geq Cd = Zn$ şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Başlangıç konsantrasyonundaki artışla beraber adsorpsiyon yüzeyleri için metaller arasındaki rekabetin arttığını gözlemlemişlerdir. Gözlemlenmiş metal affiniteleriyle metal özelliklerinden elde edilen affinite sırasının uyumluluğunun düşük olduğunu bulmuşlardır. Bu davranışı, meydana gelen reaksiyonların elektrostatik olmamasıyla açıklamışlardır. Kadmiyum hariç olmak üzere, Pearson'nun yumuşak ve sert asit teorisiyle elde edilen metal affinitelerinin topraklardaki bu metallerin gösterdiği davranışlarla uyumlu olduğunu bildirmişlerdir.

Zanini ve Banifacio (1992), İtalyada demir çelik ve elektronik endüstrisinin bulunduğu tarım alanlarının yüzey topraklarında 30-408 mg/kg Ni belirlemişlerdir.

Kabata-Pendias ve Pendias (1992), fosforlu gübrelerin; 7-170 ve 188 mg/kg Cd içerdiğini bildirilmektedirler. Ayrıca Kloke (1980)'ye göre fosfat gübrelemesi ile topraklara yılda ortalama 3 g/ha Cd verildiği belirtilmiştir (Bergmann 1993).

Özbek ve ark .(1993), yer kabuğunda ortalama $0.10 \mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$ topraklarda ise 0.5 mg/kg'den az Cd bulunduğunu belirtmişlerdir. Bergmann (1993), toprakların Cd miktarlarını 0.01-0.20 mg/kg olarak bildirirken, Kabata-Pendias ve Pendias (1992)'a göre değişik ülkelerdeki farklı toprakların yüzey katmanlarındaki Cd miktarı ise 0.10 - 4.1 mg/kg'dir. Topraklarda kritik Cd miktar-ları; 1.2 (Zhang ve Guo, 1991) veya 5.0 mg/kg (Rid, 1984) olabilmektedir.

Smilde'ye göre zararlı Ni miktarları; kumlu topraklarda 12, killi (toprak)'lerde 25, mor topraklarda ise 500 mg/kg'dir (Bergmann, 1993). Almanya da kirlilik gözlenmeyen fluvial sedimentlerde kuru maddede 20-30, asm kirlenmiş Elbe sedimentlerinde 170 mg/kg Ni olduğu belirtilmiştir (Özbek ve ark. 1993). Aynı araştırmacılar, Foroughi ve ark (1988)'na göre besin çözeltisindeki toksik etkili miktarı 1-2 mg/kg olarak belirtmişlerdir. Özbek ve ark. (1993), Ni'ce zengin toprakların çözeltisinde 3.3, Zhang ve Guo(1991) ise Tranjin bölgesi alluvial topraklarında kritik değer olarak 30 mg/kg Ni bildirmişlerdir.

Holmgren ve ark., 3305 tarım toprağında 0.005-2.4 mg/kg Cd arasında, Alloway'de ingil-tere'nin Galler bölgesinde 2276 adet toprakta 114 mg/kg'e kadar çıkan Cd değerleri gözlemişlerdir (Hakerlerler ve ark., 1994).

Bolton ve Evans (1996) Kanada'nın Ontario şehri topraklarında Cd adsorpsiyonunu batch adsorpsiyon tekniği ile farklı pH'larda incelemişlerdir. Tüm topraklar için pH ve Cd konsantrasyonu arttıkça Cd adsorpsiyonu artış göstermiştir.

Elde edilen verilerin en küçük kareler tekniği kullanılarak doğrusal Langmiur izotermine uygunluğu test etmişlerdir. Toprakların maksimum adsorpsiyonu 8-64,8 mmol kg⁻¹ arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Maksimum Cd adsorpsiyonunun, organik madde ve amorf demir oksitlerle ilişkili olduğu rapor edilmiştir. Kompleksleşme reaksiyonlarının organik yapılarla pH 3,5 üzerinde, demir oksitlerle ise pH 7'nin üzerinde gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Cajuste ve ark. (1996) kimyasal özellikleri farklı 3 volkanik toprakta Cd ve Pb adsorpsiyonu 1/5 ve 1/20 toprak çözelti oranlarında değişen zamanlarda çalışmışlardır. Toprak, çözelti oranındaki artış ile adsorbe edilen Cd miktarında bir azalma belirlenmiştir. Cd adsorpsiyonu toprak tiplerine göre az miktarda sürfaktan kullanılanlarda ve organik maddesi yüksek olanlarda %80–96 arasında değişmiştir. Düşük sürfaktan kullanılan topraklardan Pb, 15 dakikalık bir çalkalama sonucunda büyük ölçüde adsorbe edilmiştir. Yüksek sürfaktan konsantrasyonlarında ise önemli miktarlarda Pb çözelti fazında kalmıştır. Bu da sürfaktan metaryalin adsorpsiyon yüzeyleri için Pb ile rekabet ettiğini göstermektedir. Cd ve Pb'nin maksimum adsorpsiyonu toprak özellikleriyle olan ilişkilerini özellikle atık işleme ürünlerinin kullanıldığı topraklarda önemli etkileri olduğu düşünülmektedir.

Scheidegger ve ark. (1996), toprak minerallerinin ağır metalleri adsorbe etmesini çevre için önemini vurgulamışlar; çalışmalarında pirofillit, kaolinit, jibs ve montmorillonitin pH 7.5'de Ni adsorpsiyonu üzerine etkisini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ilk bir saat içerisinde ilave edilen Ni'nin % 90 adsorbe edilerek hızlı bir reaksiyon oluştuğu ve daha sonra ise reaksiyon hızının azaldığını bildirilmiştir. Ayrıca kaolinitte 70 saat sonunda % 97, pirofillitte 200 saat sonunda % 98 giderim sağlandığı, jibs ve montmorillonitte ise başlangıçta çok hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmesine rağmen daha sonra çok yavaşladığı ve adsorpsiyonun tamamlanmasının günler hatta haftalar sürdüğü vurgulanmıştır.

Gao ve ark. (1997) atık çamur uygulaması yapılan 9 farklı toprakta Cd, Pb, Ni, Zn, Cu ve Cr'nin eş zamanlı adsorpsiyonunu iki farklı pH'da (4,5-6,5) çalışmışlardır. Dağılım katsayısı (Kd) pH 4,5'te Ni, Cu, Cd ve Pb ile organik madde arasında, pH 6,5'te ise Ni, Cu, Zn ve Cd ile önemli korelasyonlar bulunmuştur. Kd ile özgül yüzey arasında önemli korelasyonlar bulunmuştur fakat katyon değişim kapasitesi, kil içeriği ve kristalize olmayan demir alimünyum-oksit gibi bileşenlerle her hangi bir önemli ilişki olmadığını tespit etmişlerdir. Kd değerlerine

göre yapılan tercih sırası pH 4,5'te $Pb > Cu > Zn > Ni > Cd = Cr$, pH 6,5'te ise $Pb > Cu = Zn > Cd > Ni > Cr$ şeklinde bulmuşlardır.

Lothenbach ve ark. (1998), tarımsal topraklardaki kirletici ağır metallerin montmorillonit, Al-montmorillonit ve atık çamur tarafından adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Araştırma sonucunda montmorillonit ve Al-montmorillonitin Zn ve Cd'yi tuttukları tespit edilmiştir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada montmorillonit, atık çamur ve Al-montmorilloniti kirletilmiş toprağa eklemişler ve onların dozlarının artmasıyla birlikte Zn, Cd ve $NaNO_3$ ekstraktının konsantrasyonlarının düştüğünü gözlemlemişler. Ayrıca araştırmacılar Al-montmorillonit ve atık çamurunun Zn ve Cd'yi immobilize etmekte montmorillonite göre daha etkili olduğunu saptamışlardır.

Welp ve Brümmer (1999), toprağın tamponluk özelliğini incelemek için ve çözülebilir fraksiyonların adsorbe edilmiş veya çökeltilmiş metal fraksiyonu ile ilişkisini incelemek için 10 farklı metal (Mg, Cr(3), Fe(3), Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) ve 4 farklı toprak kullanarak adsorpsiyon çalışması yapmışlardır. Toprak örneklerine konsantrasyonları üstel olarak 6'dan 12'ye artan, nitrat formunda metal dozları eklemişlerdir. 0,025 M $(NH_4)_2$ EDTA ile ekstrakte edilebilen metal fraksiyonları belirlenmiştir. Cr(3) ve Fe(3) hariç diğer 8 metalin miktar-kapasite ilişkisi Freundlich izotermiyle belirlenmiştir. Cr(3) için miktar-yoğunluk ilişkisi ve iki toprak örneği maksimum sorbsiyona ulaşmıştır. Kireçli topraktaki yüksek oranda Cr eklenmesi, Cr hidroksidin çökmesine neden olmuştur. Tüm metaller için pH, sıvı ve katı faz arasında metallerin dağılımını belirleyen en önemli faktör olarak bulunmuştur. Asit koşullarda toprakların metalleri tamponlama gücü önemli derecede azalmıştır. Bazik pH larda toprağın tampon fonksiyonunda etkili kayıplar, asidik aralıkta ise zayıf kayıplar görülmüştür. Ayrıca adsorpsiyonun, ağırlıklı olarak metal bazlı olduğu belirlenmiştir.

Karathanasis (1999), montmorillonit, illit, kaolinit ve karışık kil minerallerinden oluşan topraklarda Cu ve Zn adsorpsiyonu üzerine çalışmış; Zn'nin Cu'ya göre daha hareketli olduğunu ve organik karbon içeriği ve negatif yüzey yükleri yüksek olan toprakların adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu bulmuştur.

Marosist ve ark. (2000), yaptıkları çalışmada farklı toprak örnekleri üzerindeki Cu iyonlarını kimyasal olarak incelenmişlerdir. Ağır metallerin hareketliliği ve biyolojik yararıyla ilgili olarak metallerin fiziksel ve kimyasal formları ile farklı toprak fazlarıyla olan etkileşimine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Katı ve sıvı fazlar arasındaki denge zamanı 48 saat olarak ölçülmüşlerdir. En ideal başlangıç pH

aralığı pH 3.5-6 olarak bulunmuş ve bu pH'nın çoğunlukla toprak tipine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Katı-sıvı fazlar arasında denge oluşumu sırasında ortaya çıkan pH değişikliklerinden hareketle, hidronyum veya hidroksit iyonlarının, çözelti içinde açığa çıktığı görülmüştür. Metal iyonlarının adsorpsiyonu üzerinde iyonik gücünün etkisi konusunda yapılan bu çalışma göstermiştir ki, sodyum iyonları (Na) iki önemli etki gösterdiği, yani adsorpsiyon bölgelerini işgal ederek Cu iyonlarının adsorpsiyonunu azalttığı ve toprakların mineral fazlarını yapısını bozarak adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı saptamıştır. Cu adsorpsiyon izotermi 1-10 mmol/L başlangıç konsantrasyonunda çalışılmış ve adsorpsiyon sadece 1-4.5 mmol/L konsantrasyonlarında linear Langmuir izotermine uyum göstermiştir.

Hongping ve ark. (2000), kil mineralleri ve ağır metaller arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Yaptıkları adsorpsiyon çalışmasında Ca-montmorillonit, illit ve kaolinitin Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ve Cr^{+3} iyonlarını adsorplamasını araştırmışlar ve Cr^{+3} 'ün her üç kil minerali içinde en çok adsorplanan element olduğunu saptamışlardır. Bunun yanında araştırma ile Pb^{+2} 'nin illit ve kaolinite büyük bir eğilim gösterdiğini ve Cu^{+2} 'ninde aynı düzeyde bir eğilimi montmorillonite karşı gösterdiğini, aynı zamanda solüsyon pH'sının yükseldiği durumlarda minerallerin adsorpsiyonunun da yükseldiğini saptamışlardır.

Elzinga ve Sparks (2001), illit kil mineralinin pH 4.5-8 ve reaksiyon süresi 3 saat, 24 saat ve bir hafta aralıklarında Ni adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada pH 6.5'in üzerinde Ni adsorpsiyonunun arttığını bulmuşlardır.

Morera ve ark. (2001), kimyasal ve minerolojik bileşimi farklı 7 toprakta ağır metallerin rekabetli adsorpsiyonunu ve tercihli alımını incelemişlerdir. Dağılım katsayısına göre metallerin tercih sırasının $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ ve $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$ şeklinde olduğunu bildirmişlerdir. Cr, Pb ve Cu'nun topraklar tarafından en güçlü şekilde adsorbe edilen elementler olduğu buna karşılık diğer elementler Cd, Ni ve Zn daha zayıf adsorbe edildiği belirlenmiştir. Tercih sırasının oluşmasının Cr'nin +3 değerliği ile ilgili iken; +2 değerlikli metallerde ise elde edilen sıralamada elektronegatifliğin her hangi bir etkisinin olmadığı bildirilmektedir. Tek tek elementlerin sıralanmasında 'Misino' yumuşaklık parametresinin ve hidroliz özelliklerinin etkili olduğu bildirilmektedir. Korelasyon analizleri ağır metal adsorpsiyonu ile pH ve katyon değişimi arasında (Cd ve Cr); Cu için organik madde, kil ve gibsit içeriği arasında; Ni ve Pb için ise pH ve katyon değişimi arasında önemli ilişkiler olduğunu göstermiştir.

Morera ve ark. (2002), izoterm ve topraktaki ağır metallerin dağılımını araştırmışlardır. Fiziko-kimyasal özellikleri farklı 4 toprak örneğindeki Cd, Cu, Ni, Pb, ve Zn'in hareketliliğini ve dağılımını kademeli ekstraksiyon yöntemiyle incelemişlerdir. Adsorpsiyon işleminden sonra metaller çözünürlüğü yüksek olandan düşük olana doğru kademeli olarak ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen fraksiyonlarda değişebilir ve karbonatlara bağlı metal konsantrasyonunun kireç içeriğiyle ilişkili olduğu, %6 dan düşük kireç içeriğine sahip topraklarda değişebilir fraksiyon %6 dan yüksek kireç içeriği olan topraklarda ise karbonatlara bağlı fraksiyonun baskın olduğunu belirlemişlerdir. Metallerinde aynı anda adsorpsiyonu hareketliliği yüksek fraksiyonlardaki metal fraksiyonunu arttırmıştır. Zn nin inorganik yüzeylere olan affinitesi Cd ve Ni ye göre yüksek iken; organik yüzeylerde ise bunun tam tersi gözlenmiştir.

Singh ve ark. (2001), fosforlu killerin ortamlardaki Pb, Cd, ve Zn ağır metallerinin immobilizasyonu üzerine çalışmışlar ve bu ağır metallerin adsorpsiyonunda Pb>Cd>Zn sıralamasının gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Desorpsiyon işleminde ise Zn>Cd>Pb şeklinde tam tersi bir sıralama olduğu rapor edilmiştir.

Lin ve Juang (2002) sodyum dodesil sülfat ile yüzeyi değiştirilmiş montmorilinitin Cu ve Zn adsorpsiyonuna pH, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Dubinin'nin-Kaganer-Radushkevich modelini adsorpsiyon izotermelerinde kullanmışlardır. İkili metal iyonunun bulunduğu durumdaki dengelerde kullanılmıştır. Zn ve Cu için termodinamik parametrelerin sıcaklığa bağlılığı da belirlenmiştir.

Zhuang ve Yu (2002), kaolinit, montmorilinit ve illit kil minerallerinin yüzeylerinin alüminyum demiroksit ve organik madde ile yüzeylerinin değişmesi sonucu oluşan elektro kimyasal özellikleri ve değişim sonrası ağır metal adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. Yüzey kaplaması sonucunda kil minerallerinin özgül yüzey alanı genişlemiş ancak alüminyumla kaplanmış montmorilinit ve organik madde ile kaplanmış 2:1 tipi kil minerallerinde özgül yüzey alanında azalma meydana gelmiştir. Seskioksit kaplamasıyla kil minerallerinin yüzeyinde pozitif yükler artarken, negatif yükler azalmıştır. Organik madde ile yapılan yüzey kaplaması sonucunda negatif yük miktarında artış meydana gelmiş ve bunun sonucunda killerin sıfır '0' yük noktası ve zeta potansiyelinde düşme gözlemlenmiştir. Pb ve Cd adsorpsiyonu seskioksit kaplamasında önemli derecede etkilenmemiştir. Rekabetli adsorpsiyon açısından ise orijinal kil yüzeyi ile oksit

kaplı kil yüzeyi birbirinden farklı adsorpsiyon yüzeylerine sahip olduğu için önemli derecede farklı davranış göstermiştir.

Janssen ve ark. (2003), pH'nın montmorillonit-Al yüklemesi yapılan montmorillonitte Zn adsorpsiyonuna olan etkisini incelemişlerdir. Al-hidroksit yüzey yüklerini doyurduğunda Zn adsorpsiyonu artmıştır. pH'nın Zn'nin adsorpsiyonunu fazla şekilde etkilemiştir. pH 6,6 da Zn adsorpsiyonu Al-OH'ın mol sayısı ile ilgili iken Al: kil oranı etkili olmuştur. Bu etkilerin ortaya çıkmasında Al-OH'ın pH 6,6 da sahip olduğu kalıcı yüklerle ilişkili olabileceği bildirilmiştir.

Zhang ve ark. (2003), yaptıkları çalışmada, 1.00'den 0.053 mm'ye değişen boyutlardaki 5 grup agregatı kumlu topraklardan kuru eleme metodu ile ayırmış ve her bir agregat fraksiyonunu fosfor ve ağır metalle işleme sokmuşlardır. Kil, silt ve kum fraksiyonlarındaki boyut farklılıklarının özellikle ağır metallerin tutulma kuvvetlerinde ve miktarlarında farklılıklar gösterdiğini ve agregat boyutlarının küçülmesiyle adsorpsiyonda artış olduğunu bildirmişlerdir.

Veeresh ve ark. (2003), özellikleri değişik 3 farklı Hindistan toprağında ağır metallerin (Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) rekabetli adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Rekabetli adsorpsiyon denemesi 0-200 µM başlangıç konsantrasyonunda yapılmıştır. Genelde tercih sırası Pb>Cu>Zn>Ni>Cd şeklinde bulunmuştur. Bu tercih sırasının metallerin hidroliz sabitleri ile ilişkili olduğu bildirilmektedir. Artan başlangıç konsantrasyonu, metaller arasındaki rekabeti artırdığı belirlenmiştir.

Aydın ve ark. (2004), doğal killerin ağır metalleri adsorbe etme kapasiteleri ve adsorpsiyon kapasitesinin pH ile değişimini araştırmışlar, su içerisindeki ağır metal seviyesi 1000 mg/L konsantrasyonlarda Cu ve Zn ağır metallerini içeren stok çözeltiler, doğal kil olarak ise KDK'sı yüksek olan bentonit ve montmorillonit kullanmışlardır. Sonuç olarak, Cu ağır metali için bentonit kilinin adsorpsiyon kapasitesinin montmorillonit kiline göre daha yüksek olduğu ve Zn için ise her iki kil mineralinin adsorpsiyon kapasitesinin eşit olduğu belirtilmiştir.

Covelo ve ark. (2004), 4 farklı humik toprakta Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ve Zn'in adsorpsiyonunu ve tercih sırasını çalışmışlardır. Yüzey horizonlardaki karakteristik özellikleri ve bileşenlerinin değişmesi metallerin adsorpsiyon kapasitesini ve alüminyum hareketliliğini önemli derecede etkilemiştir. Manganez, demir ve alüminyumoksit içeriği yüksek olan topraklar adsorbe edilen elementlerin desorbisyonuna izin vermemiştir. Oksit içeriği düşük olan topraklarda desorbisyon daha

yüksek gerçekleşmiştir. En fazla adsorbe edilen element Pb'dir, bunu sırasıyla Cu, Cr izlemiştir. Bu element adsorpsiyon yüzeyleri için Cd ve Zn ile rekabete girmiştir. Desorbisyon sonrasında Cr yüzeylerde en fazla kalan element olmuştur.

Freibach ve Hadar (2004), yaptıkları çalışmada montmorillonitin adsorpsiyon kapasitesinin kaolinitten daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Araştırmacılar bu durumun montmorillonitin yüzey alanının kaolinite göre daha yüksek olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Moral ve Rodrigaez-Pao. (2004), 8 kirlili toprakta Cd, Ni, Cr, Co, Ag, Pb, Cu, Mn ve Zn'in farklı fraksiyonlardaki dağılımını kademeli ekstraksiyon yöntemiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar toprak matrisini SEM ve EDXA ile incelemişlerdir. Çalışma konusu ağır metallerin kalıntı (residual), indirgenbilir ve karbonat fraksiyonlarında biriktikleri belirlenmiştir.

Nascimento ve ark. (2004), kimyasal özellikleri farklı 6 latasol (oksisol) toprağında Cu ve Zn'nin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. 0-140 g/mL ağır metal içeren çözeltilerle topraklar muamele edilmiş ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermine uygunluğu test edilmiştir. İzoterm parametreleri ile toprak özellikleri arasında korelasyonlar yapılmıştır. Her iki adsorpsiyon izotermi Cu ve Zn ile toprakların reaksiyonunu yeterince tanımlamıştır. Adsorpsiyon üzerine en önemli etkiye sahip toprak bileşenlerinin kil ve organik madde olduğu korelasyon analizi ile belirlenmiştir. Çalışma toprakların her iki element için yüksek adsorpsiyon enerjisi ve adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

Renella ve ark. (2004) 4 farklı amenajman altındaki kireçli Akdeniz toprağındaki Cd yayırlılığını ve fazlar arasındaki dağılımını incelemişlerdir. Topraklara 0-50 Cd mg kg⁻¹ olacak şekilde Cd uygulanmış ve 600 gün süreyle inkübasyona bırakılmışlar ve belirli zamanlarda yapılan örneklemelerle Cd'nin yayırlılığını ve farklı fraksiyonlardaki bulunuşlarını araştırmışlardır. Kadmiyum uygulamasını takip eden kısa bir süre sonrasında başlangıçta eklenen Cd'den bağımsız olarak yayırlılı formdaki metal miktarının benzer olduğunu gözlemlemişlerdir. 3 ve 10 mg/kg⁻¹ Cd uygulamalarında Cd fazlar arasında düzenli dağılım gösterirken yayırlılığını sınırlayan mekanizma karbonat yüzeylerinde meydana gelen adsorpsiyon reaksiyonlarıdır. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise Cd residual (kalıntı) fraksiyonunda birikme eğilimi göstermiştir. İlave edilen Cd'nin büyük çoğunluğu

karbonatlarla reaksiyona girmiş ve amoniyum sistemi ve organik madde içeriğinin fazlar arasında dağılıma etkisi önemli bulunmamıştır.

Çamur ve Yazıcıgil (2005), yaptıkları çalışmada; kalsit, kuvars, smektit ve illit minerallerinden oluşan toprakta Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mn, Ni, Pb ve Zn ağır metallerinin iyon değişimini incelemişler ve kullanılan çözelti konsantrasyonu aralığında Cd, Cu, Cr, Fe, K, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin toprak tarafından adsorbe edilirken, Ca, Mg, Na metallerinin çözeltilere verildiğini (desorpsiyon) belirlemişlerdir.

Jalali ve Moharrami (2007), İran'ın batısından on kireçli yüzey örneklerinde Cd, Cu, Zn, Ni ve Mn'in rekabetli adsorpsiyonunu linear Langmuir ve Freundlich izotermiyle çalışmışlardır. Verilerin çoğu Langmuir izotermine uyumluluk göstermiştir. Cu diğer elementlere göre tüm topraklarda daha güçlü tutulmuş ve daha yüksek maksimum adsorpsiyon değeri göstermiştir. Her toprak ve iz element için maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 25 mg/L (kd₂₅) başlangıç konsantrasyonu için dağılım katsayısı değerleri ve tercih sırası şu şekilde gerçekleşmiştir: Cu>Ni>Zn>Cd>Mn, Cu>Zn>Cd>Ni>Mn ve Cu>Cd>Zn> Ni>Mn. Bakır, çinko ve nikel bütün topraklarda en kuvvetli adsorbe edilen iz elementleri iken Mn ve Cd ise rekabet kuvveti en az olan iz elementleri olduğunu tespit etmişlerdir.

Battaglia ve ark. (2007), düşük maliyetli sorbentlerle, kâğıt endüstrisi atıklarının, ağır metallerle kirletilmiş asit toprakların solidifikasyonu/stabilizasyonunda kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Öncelikle atıkların Zn ve Pb adsorpsiyon özellikleri araştırılmış, sonra ise orijinal topraklarda ve atık uygulanmış topraklarda Zn ve Pb' nin fraksiyonları ve mobil formlarındaki değişimler incelenmiştir. Kâğıt endüstrisi atıklarının her iki metalin mobil formlarının miktarını azalttığını belirlemişler. Bu sonucun atık materyalin yapısında bulunan ve metalleri kuvvetli bir şekilde adsorbe edebilen organik madde ve kaolin kil mineralinden kaynaklanabileceğini bildirmişlerdir.

Zhang ve Zhenk (2007) Çin'de 10 tarım toprağında Cd, Cu, Hg ve Pb'nin rekabetli adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Toprakların rekabet ortamında daha fazla miktarda başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında daha fazla miktarlarda Pb ve Cu adsorbe edilirken Cd ve Hg adsorbe edilen miktarları azalmıştır. Gözlemlenen tercih sırası Pb, Cu, Hg, Cd şeklinde olmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi çalışılan elementler için toprakların maksimum adsorpsiyon kapasitesi toprak özellikleriyle

önemli derecede ilişkili bulunmuştur. Topraklarda Hg ve Cd'nin düşük adsorpsiyona bağlı olarak daha hareketli olduğu belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH ve değişebilir asitlikte yüksek kolerasyon vermiştir. Pb ve Cu, daha az miktarda Cd ve Hg adsorbe ettiklerini belirlemiştir.

Jeong ve ark. (2007) ağır metallerin humik asit ile rekabetli adsorpsiyonunu sistemdeki kütle ve yük dengelerini de gözetererek batch deneme tekniğini kullanarak çalışmışlardır. Deneme sonuçlarını, test edildiği modele göre, metal iyonlarının (Cd, Zn, Cu) humik asit yüzeyine ikili bağla (bidentate), şelat formunda, karboksil gruplarına bağlandığı bildirilmiştir. Model, denge sabitini kullanarak metallerin ikili ve üçlü rekabetini tanımlamıştır. Kullanılan model, ikili rekabeti yeterince açıklayabildiği ancak daha kompleks sistemleri özellikle farklı adsorpsiyon karakteristiklerine sahip metallerin rekabetini yeterince açıklayamadığı bildirilmiştir.

Lair ve ark. (2007), Cu, Cd ve Zn'nin farklı boyutlardaki toprak tanecikleri tarafından adsorpsiyonuna uzun yıllar uygulanan çiftlik gübresi, ticari gübre ve nadasın etkisini araştırmışlardır. Faklı miktar ve orjinde organik maddeye ve faklı pH ya sahip topraklar araştırmada kullanılmış olup, toprakların mineral fazı yapılan toprak yönetim uygulamalarına önemli bir tepki göstermemiştir. Bu topraklarda yapılan adsorpsiyon ve kademeli ekstraksiyon çalışmaları, topraklarda 7 farklı jeokimyasal fraksiyonun bulunduğunu göstermiştir. Araştırmacılar, yüksek miktarlarda metal ilavesi yapıldığında 3'ten fazla faktörün metal adsorpsiyonunda etkili olduğunu ve tanecik boyutu küçük toprakların yüksek yüzey alanına ve organik madde içeriğine bağlı olarak daha fazla metal adsorbe ettiğini belirlemiştir. Adsorpsiyondaki değişimlerin, toprak mineralojisindeki değişimler ile Fe ve Mn oksit içeriğindeki farklılıklardan kaynaklandığı öne sürülmüştür. Organik maddenin metal adsorpsiyonunu etkileme sırasının büyükten küçüğe doğru Cu>Cd> Zn şeklinde olduğu rapor edilmiştir. Organik madde içeriğindeki ve pH'daki değişim jeokimyasal metal fraksiyonlarındaki değişimin ana nedeni olarak bildirilmiştir. Yeni ilave edilen metal iyonlarının genellikle mobil fraksiyonlarda bulunurken, önceden ilave edilmiş metal iyonları ise hareketliliği daha düşük fraksiyonlarda bulunduğunu tespit etmişler ve bu durumun toprakların zaman içerisinde metal adsorpsiyon davranışıyla ilgili olduğu sonucuna varmışlardır.

Lafuente ve ark. (2008) Cr, Cu, Pb, Ni, Cd, ve Zn'in hareketliliğini ve adsorpsiyonunu Ap ve Ac horizonlarından alınmış 9 farklı toprağın kolonlarında sabit

konsantrasyonda çalışmışlardır. İlave edilen ağır metallerin % 90'ından fazlası toprak kolonunda adsorbe edilmiştir. Metaller arasındaki rekabete bağlı olarak Cr, Cu ve Pb'nin , Ni, Cd ve Zn'den daha yüksek oranda tutulduğunu belirlenmiştir. Cr ve Pb'nin hareketliliği en düşük, Cu ve Zn orta derecede, Ni ve Cd ise yüksek derecede bir hareketliliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Elementlerin tutulma oranıyla toprakların minerolojik özellikleri ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Covelo (2008) Cr, Cu, Pb, Ni, Cd ve Zn'in 14 farklı topraktaki sorpsiyon verilerini dallanmış regresyon modeli ile (xtree regresyon) tanımlamışlardır. Pb, Cu ve Cr'nin adsorpsiyonu Cd, Ni ve Zn'ye göre daha yüksek bulunmuştur. Güçlü adsorbe edilen metallerin izotermi diğerlerine göre daha iyi tanımlanmış bunun nedeni ise güçlü adsorbe edilen elementlerin diğerlerinin daha düzensiz tutulmasına bağlanmıştır. Cr'nin sorpsiyon ve tutulma davranışının demir-alimünyumoksitler, organomineral fraksiyon ve klorit kil minerali; Cu katyon değişim kapasitesi, organomineral bileşimi, hematit içeriği; Pb katyon değişim kapasitesi, hematit ve manganoksit içeriği ile ilişkili olduğunu belirlemiştir. Daha zayıf tutulan Cd, Cu, Zn'in ise silt içeriği ile mineral yapının bileşimi ile ilgili olduğu bildirilmektedir.

Usman (2008), 6 farklı Mısır toprağında Pb, Cu, Zn, Ni ve Cd'nin rekabetli adsorpsiyonunu ve tercih sırasını batch tekniği ile incelemiştir. Çalışılan tüm elementlerin adsorpsiyonu Langmuir izotermi tarafından başarı ile tanımlanmıştır. Toprakların çoğunda Cd ve Ni benzer davranışlar gösterirken Pb, Cu ve Zn farklı adsorpsiyon davranışları göstermiştir. Hesaplanan Kd değerleri karşılaştırıldığında en yüksek değer Pb'de daha sonra Cu'da bulunmuştur. Genelde en yaygın tercih sırasının Pb>Cu>Zn>Ni>Cd şeklinde olduğu bulunmuştur. Kolerasyon ve regrasyon analizleri, toprakların adsorpsiyon yeteneğinin, kilin tipi (özellikle simektit grubu), kil miktarı ve katyon değişim kapasitesi ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

Jalali ve Khanboluki (2008), farklı toprak örnekleri kullanılarak, kümes hayvanları dışkısı içeren çözülebilir organik maddeler barındıran farklı toprak örneklerindeki Zn, Cd, Pb gibi ağır metallerin yer değiştirme ve yeniden dağılım özelliklerini bir toprak kolonunda incelemiştir. Kirletilmemiş temiz toprağa, sırasıyla 400 mg kg⁻¹ Zn, 8 mg kg⁻¹ Cd ve 200 mg kg⁻¹ Pb olacak şekilde ağır metal ilave edilmiştir. Ağır metal eklenmiş topraklar kolonlara yeniden paketlenerek saf su, 0.01 M EDTA, 0.01 M CaCl₂ veya kümes hayvanlarının dışkılarının (PLE) solüsyonlarıyla

yıkanmıştır. Daha sonra topraktaki farklı fraksiyonlar (değişebilir-EXC karbonat-carb, organik madde-OM, magnezyum oksit-MgO, demir oksit-FeO, kalınıtı-RES) ekstrakte edilmiştir. EDTA ile yapılan kolon yıkamasında Zn, Cd ve Pb'nin kayda değer bir kısmı ekstrakte edilmiştir. PLE ve CaCl₂ solüsyonlarıyla yapılan yıkama işlemi değişebilir, carb ve organik fraksiyondaki Cd ve Zn miktarını azaltmıştır. Bu solüsyonlar EXC içindeki Pb konsantrasyonunu önemli ölçüde azaltırken; PLE, CaCl₂ 'ye göre daha fazla Pb çözülmesine yol açmıştır. Sonuç olarak; kirlenmiş topraklara kümes hayvanları dışkısının ilavesi, Zn, Cd ve Pb fraksiyonlarının dağılımını değiştirmekte ve metallerin hareketliliğini arttırdığını bildirmişlerdir.

Liao ve Selim (2009) Ni ve Cd tek tek ve bir arada adsorpsiyonunu 2 asit 1 nötr karakterli toprakta batch adsorpsiyon tekniği ile geniş bir konsantrasyonda incelemiştir. Her iki elementede doğrusal olmayan bir adsorpsiyon izotermi göstermiştir. Ni ve Cd adsorpsiyonu katyon değişim kapasitesi ile ilişkili olduğunu bulmuştur. Asit topraklarda Cd adsorpsiyonunu, nötr topraklarda ise Ni adsorpsiyonunu daha yüksek bulmuştur. Denemede Freundlich adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. Her iki element için Freundlich dağılım katsayısı K, rekabet eden iyonun konsantrasyonu arttığında azalmıştır. Freundlich n parametresi ise 0,50–0,64 arasında dar bir sınırdaki değişim göstermiş ve rekabetçi iyonun konsantrasyonundan etkilenmemiştir.

Lu ve Xu (2009) Cd, Cu, Pb ve Zn'nin 9 farklı toprakta birlikte adsorpsiyonunu incelemiştir. Konsantrasyondaki artışa bağlı olarak, Cu ve Pb adsorpsiyonu artarken, Cd ve Cu adsorpsiyonu azalmıştır. Asit topraklarda ağır metaller arasındaki rekabet yüksek bulunmuştur. Dağılım katsayısı incelendiğinde ise en yüksek değerler Pb ve Cu için bulunmuştur. İzotermin alt bölgesinde seçicilik sırası Pb, Cu, Cd, Cu iken orta bölgesinde ise seçicilik sırası Pb, Cu, Zn, Cd şeklinde bulunmuştur. Dağılım katsayısı ve maksimum adsorpsiyon parametreleri toprakların pH ve katyon değişim katsayısı ile ilişkili olduğu belirlenmiştir.

Serrano ve ark.(2009), Pb ve Cd tekli ve ikili adsorpsiyonunu yüzey kompleksleşmesi ve iyon değişme reaksiyonlarıyla açıklayabilen elektrostatik olmayan denge modeli geliştirmiştir. Bir optimizasyon projesiyle Cd'in ve Pb'nin yüzey değişim ve iyon değişim reaksiyonlarındaki bağlanma sabitleri deneysel olarak belirlenmiştir. Yapılan modelleme Cd ve Pb'nin düşük pH'larda iyon değişim reaksiyonlarıyla yüksek pH'larda seçici reaksiyonlarla adsorbe edildiğini göstermiştir. Cd iyon değişim

reaksiyonlarına Pb'ye oranla daha fazla girmiş, Pb ise demirhidroksit yüzeyleri ile spesifik reaksiyonlar vermiştir.

Vega ve ark. (2009), 20 toprak horizonunda Cu, Pb'nin tek ve çoklu çözeltilerindeki adsorpsiyon ve dezerpsiyon izotermeleri arasındaki histerisizliliği incelemişlerdir. Oluşan histerisizin derecesi manganoksit ve organik madde içeriğine bağlı olarak değişmiştir.

Shaheen (2009), Mısır ve Yunanistan topraklarında Pb ve Cd'nin adsorpsiyonunu ve hareketliliğinin toprak özellikleriyle ilişkisini incelemiştir. Adsorbe olan ağır metallerin hareketliliği DTPA ekstraksiyonuyla belirlenmiştir. Freundlich yöntemin her iki elementin sorpsiyonunu başarıyla tanımlamıştır. Çalışılmış bütün topraklarda Pb'nin Kd katsayısı Cd'den daha yüksek bulunmuştur. Bu da topraklarda Pb'nin Cd'den daha güçlü adsorbe edildiğini göstermektedir. Sabit yüklü killi topraklarda (düşük demir-alüminyum ve manganoksit içerikli) daha yüksek miktarlarda Cd ve Pb adsorbe etmiştir. pH'ya bağlı yükleri yüksek olan benzer seski-oksit içerikli kırmızı topraklarda Cd ve Pb adsorbsiyonu demir ve alüminyumoksitlerin miktarına bağlı olarak değişim göstermiştir. Benzer pH'lı değişken yüklü topraklarda Pb sorbsiyonu önemli oranda değişmezken Cd sorbsiyonu demir ve mangan oksitlerin miktarına bağlı olarak önemli oranda değişmiştir. Cd'nin sorbsiyon parametreleri kil içeriği, KDK, organik madde içeriği, toplam serbest ve amorf (kristal yapıda olmayan) alüminyum oksitler, amorf demir oksitler ve kalsiyum karbonat içeriğiyle değişim gösterirken; Pb sorbsiyon parametreleri kil içeriği toplam serbest ve amorf silisyum oksitler ve amorf alüminyumoksitler ile yüksek kolerasyon vermiştir. Cd'nin topraklardaki hareketliliği Pb ile kıyaslandığında daha yüksek bulunmuştur. Hareketli Cd miktarı kireç içeriği ile Pb miktarı ise KDK, kil, organik madde, toplam serbest alüminyum oksitler ve amorf demir-alüminyum oksit içeriğiyle negatif kolerasyon vermiştir.

Mouni ve ark. (2009) Cezayir toprağında Pb ve Zn adsorpsiyonunu reaksiyon süresi, pH, iyonik güç ve metal konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak batch sorpsiyon tekniği ile incelemiştir. Zn ve Pb adsorbe edilen miktarı artan pH ve başlangıç konsantrasyonu ile arttığını belirlemişlerdir. pH ile artışın sebebini yüzey yüklerinin değişimine ve adsorbe olan metalin hidrolize olmasına bağlamıştır. Artan iyonik güç

adsorpsiyon miktarını azaltmıştır. Çalışma toprağı için Zn'in affinitesinin Pb'den daha düşük olduğı belirlenmiştir.

Merdy ve ark. (2009) farklı iyonik şiddet ve pH'larda Pb, Cr, ve Cu'nun kumlu bir toprakta adsorpsiyonunu incelemiştir. pH 2-9 arasında ve iyonik güç 0,01 olacak şekilde 20 °C denemeler yürütülmüştür. Deneysel veriler Double Layer (iki tabakalı) modeli ve yüzey kompleksleşmesi sabitleri dikkate alınarak tanımlanmıştır.

Groenenberg ve ark. (2010), saflaştırılmış humik asitlerin proton ve metal bağlama özelliklerinin ideal olmayan rekabetli adsorpsiyon Donnan model (Nica-Donnan) ve model 6'nın başarıyla tanımlandığını bildirmişler. Nica-donnan modelinden tahmin edilen iyon çeşitleri toprak ekstraktlarıyla serbest metal iyon aktivitesi fulvik asit ve humik asit ile kompleksleşmiş iyon aktivitesi ile karşılaştırılmıştır. Çözünebilen organik maddenin ve humik maddelerin bağlama özelliklerinde değişimler modeldeki belirsizliklerin potansiyel olarak en önemli kaynağını oluşturduğunu bildirmişlerdir. Toprak çözeltisindeki çözünebilen organik maddenin humik fraksiyonlarının %14- %63 arasındaki kısmını oluşturmaktadır.

Vega ve ark. (2010), 20 toprak horizonunda Cd, Cu ve Pb'nin adsorpsiyonuna toprak özelliklerinin etkisini incelemiştir. Cd adsorpsiyonu ortamda Cu ve Pb bulunduğu durumlarda azalmıştır. Cd, Pb ve Cu adsorpsiyon değişikliğine neden olan temel toprak parametrelerinin katyon değişim kapasitesi, pH ve manganoksit içeriğı olduğu bildirilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1 Toprak

Bu çalışmada pH ve organik madde kapsamı birbirinden farklı Türkiye'nin farklı bölgelerinden alınmış 40 toprak örneğı kullanılmıştır. Toprakların belirlenmiş bazı özellikleri Çizelge 1 de verilmiştir (Toprak örnekleri Ziraat Yüksek Mühendisi Mehmet Keçeci, Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü, Yenimahalle, Ankara, tarafından sağlanmıştır). Toprakların bazı tanımlayıcı analizleri aşağıda belirtilen metotlarla belirlenmiştir. Kireç Sheibler kalsimetresiyle volumetrik olarak, pH ve EC saturasyon çamurunda, tekstür hidrometre yöntemiyle, organik madde modifiye Walkley-Black yöntemiyle, KDK sodyum asetat (1 M pH:8.2) ile doyurulduktan sonra adsorbe edilen

Na' nın 1 M nötr amonyum asetat ile yer değiştirmesinden açığa çıkan Na'nın alev-fotometresiyle ölçülmesiyle belirlenmiştir. Toprak örneklerinde izelge 1 de verilen özelliklerin dışında sitrat-dityonit-bikarbonat tamponuyla ekstrakte edilebilen Fe ve Al (Mehra and Jackson, 1960), amorf ve kristalin Fe oksitler (Shuman, 1988) belirlenmiştir.

3.1.2 Çalışılan elementlerin genel özellikleri

3.1.2.1 Çinko (Zn)

Toprak içinde fazla miktarda bulunan çinko, bitkilere ve mikroorganizmalara toksik etki yapar. İnsanlarda, besin maddeleri ile çok miktarda Zn alınması durumunda kronik Zn zehirlenmesi olayına rastlanılmamıştır (zbek ve ark., 1993). Zn, endüstride kullanılan ağır metallerin başında gelir. Paslanmaya karşı demiri galvanize edilmesi, elik üretimi ve çeşitli alaşımların yapılması Zn ile olmaktadır. Zn ham maddelerinde genel olarak diğer ağır metaller (Cd, Sn, Cu)'de bulunur ve bunlar topraklara ulaşarak birikirler. Zn işleyen işletmelerden hava yolu ile çevreye dağılan Zn miktarı yılda 4000 g Zn/ha'i geçmektedir. Atık suların ırmaklara verilmesiyle ırmak ağızlarında yığılan sedimentlerde çok aşırı miktarda Zn birikimi olmaktadır. Kirlenmemiş sedimentlerde yaklaşık 90-100 mg Zn kg⁻¹ olmasına rağmen, liman sedimentleri ile zenginleşmiş yerlerde bu değer 2500 mg kg⁻¹ e, hatta ekstrem durumlarda 6000 mg kg⁻¹ düzeyine kadar çıkmaktadır (zbek ve ark, 1993)

Toprakların Zn düzeyi, toprak ana maddesi ile çok yakından ilgilidir. Bazık püskürük kayalardan oluşan toprakların, Zn içerikleri yksektirler. Bunun tersine daha çok silisyumlu ana materyalden oluşan topraklar, Zn yönünden özellikle yoksuldurlar. Ayrıca yüksek düzeyde yıkanmış bazı asit topraklarda da Zn; toplam 10-30 mg/kg gibi düşük miktarlardadır (Mengel ve Kirkby, 1987).

3.1.2.2 Nikel (Ni)

Nikel, bazı hayvanlar için mutlak gerekli bir iz element olarak görülmekte, bitkiler ve mikro organizmalar için de düşük konsantrasyonunun olumlu etkisinin olduğu, kabul edilmektedir. Ancak insanlar üzerindeki olumlu etkisi henüz kesin olarak belirlenememiştir (Scheffer ve Schachtschabel, 1989).

Nikel, özellikle elik ve alaşım üretiminde, galvaniz ve elektroteknik endüstrisinde (zbek ve ark., 1994) ve de yağların sertleştirilmesinde (rneğin margarin

eldesinde) (Breusch, 1957) kullanılmaktadır. Ni kirliliğine; endüstriyel alanlarda bu elementin atık sular yoluyla akuatik ekosisteme ulaşması; kömür - petrolün yanması ve motorlu araçlar ile havadan toprağa geçişi [Kömür; (10-50 mg Ni/kg), Petrol (49 - 345 mg Ni/kg)] gibi faktörler sebep olabilmektedir.

Ni içeriği fazla olan arıtma çamurları ve limanlardaki dip çamurlarının tarım alanlarına uygulanması neden olmaktadır. Örneğin endüstriyel kaynaklı arıtma çamurlarında kuru maddede 10-5300 mg/kg evsel atıklardan kaynaklanan arıtma çamurları ve kompostlarında ise genel olarak < 100 mg/kg Ni bulunmuştur (Scheffer ve Schachtschabel, 1984). Kabata-Pendias ve Pendias, (1992), arıtma çamuru ve fosfat gübrelerinin, önemli Ni kaynağı olduğunu ve fosforlu gübrelerin 7-32 mg/kg Ni içerdiğini bildirmektedirler. Kıtasal yer kabuğunun ortalama Ni içeriğini 45 mg/kg olarak bildirilmektedir (Özbek ve ark., 1993).

3.1.2.3 Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum ve Çinko kimyasal özellikleri yönünden birbirlerine benzeyen iki element olup, alım ve metabolik işlevlerinde Cd, Zn'nun davranışlarını taklit edebilmektedir (Mengel ve Kirkby, 1987). Kadmiyum, çevre korumacılar tarafından tehlikeli bir ağır metal olarak bildirilmiştir. Cd, enzim ve proteinlerdeki Thiol (SH-) gruplarına büyük affinite gösterdiğinden enzim aktivitesini önemli ölçüde engellemek suretiyle bitkilere, hayvanlara ve insanlara kuvvetli toksik olabilmektedir (Bergmann, 1993). Cd, toksiklik bakımından Pb'dan sonra ikinci sırada yer alır (Hapke, 1983).

Cd emisyonu yani bulaşmasına neden olan faktörler; Cd işleyen fabrikalar, mazot ile çalışan iş makineleri ve araçlar, oto lastiklerinin cilalanması, yağ ve kömür yakan tesisler, tarım alanlarına ve bahçeye uzun süre arıtma çamuru ve çöp gübresi uygulanması, biosferde artan düzeylerdeki Cd miktarı, fosfat gübreleri, çöp yakma tesislerindeki renkli kağıt ve kumaşların yakımında açığa çıkan Cd'dur (boyalar Cd içerdiği için) (Bergmann 1993).

Toprak çözeltisinin toksik etkili Cd içeriği, toplam kadmiyum miktarına, pH'ya ve topraktaki diğer maddelere bağlıdır. Bu nedenle bitkilerdeki toksik etki, bu faktörlerin birlikte etkilerinin derecesine ve bitkinin duyarlılığına bağlı olarak topraklardaki toplam Cd içeriğinin 2 - 3 mg/kg olması durumunda ortaya çıkmaktadır (Herms ve Brümmer, 1980).

3.1.2.4. Bakır (Cu)

Bakır doğada metaller ve karbonatlar, sülfat tuzları, sülfat gibi diğer formlarda Cu(I) veya (II) oksidasyon basamağında bulunur. Cu'nun toprağa ilavesi endüstriyel atıklar, besin katkı maddesi, bitki ve hayvansal popülasyonlar için hastalık ve korunma ajanı, gübreler, ahır gübresi, lağımlar ve atık sular vasıtasıyla olmaktadır. Aynı zamanda bakır atmosferik desorpsiyonla da toprağa ilave olmaktadır. Bakırın topraklardaki birincil kaynağı ana materyaldir.

Normal tarım topraklarının Cu kapsamı 1-500 mg/kg arasında değişmektedir. Toprakta kuvvetli bir şekilde adsorbe edilmekte olup, profil boyunca yaklaşık üniform bir dağılım göstermektedir. Toprakta Cu toprak çözeltisinde, iyon ve kompleksler, değişebilir iyon, spesifik olarak adsorbe olmuş halde, oksitlerde okside olmuş halde, organik yapılarda ve pirimer ve sekonder minerallerin yapısında bulunur. Yarayışlı Cu'nun büyük bir kısmı organik bağlı olarak bulunur (McBride ve Bouldin, 1984).

Topraktaki Cu'nun büyük bir kısmı organik bağlı yapıda bulunur. Nötr ve alkali toprakların çözeltisindeki Cu kompleksleri CuCO_3 kökenlidir. Zira kuvvetli alkali topraklarda çözünebilir Cu(OH)_4^{-2} daha baskın bulunur. Tuzlu ortamlarda sülfat ve Cl⁻ bakır (+2) ile kompleks oluşturan anyonlardır (McBride, 1981). Bakırın topraktaki yarayışlılığı; pH, organik madde içeriği, oksit (Fe, Mn, Al) minerallerinin bulunmasına ve kil mineralojisine bağlıdır.

3.2. Metod

3.2.1 Toprakların tanımlayıcı özelliklerinin belirlenmesi

Toprak serilerinin temel kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla alınan toprak örnekleri, toprak kurutma tavalarda kurutulmuş ve 2 mm'lik elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir.

Toprak örneklerinde pH, toplam çözünebilir tuz, katyon değişim kapasitesi (KDK), değişebilir katyonlar (DK), kireç, organik madde ve bünye analizleri yapılmıştır.

Toplam çözülebilir tuz, saturasyon çamurunun iletkenlik aletinde ölçülen direnç değerlerinden belirlenmiş, pH ise saturasyon çamurunda pH-metre ile ölçülmüştür (Richards, 1954).

Katyon değişim kapasitesi, sodyum asetat (1N pH: 8.2) ekstraksiyon yöntemi ile (Chapman, 1965), değişebilir katyonlar ise amonyum asetat (1N pH: 7.0) ekstraksiyonu ile belirlenmiştir (Knudsen ve ark., 1982).

Kireç Scheibler kalsimetresi (Allison ve Moode, 1965), organik madde modifiye edilmiş Walkley-Black yöntemi (Sparks, 1996), bünye ise hidrometre yöntemi ile (Bouyoucos, 1952) saptanmıştır.

Tüm analizler üç tekrar olarak yapılmış ve analiz sonuçları kuru madde ağırlığı esasına göre verilmiştir. Toprakların pH, kireç, organik madde gibi bazı özelliklerinin sınıflandırılmasında ise Başar (2001)'den yararlanılmıştır.

3.2.2 Deneme Planı ve Adsorpsiyon Çalışması

Deneme tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekrar olarak kurulmuştur. Deneme $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. 2 mm den elenmiş toprak örneklerinden 1 g alınarak polypropilen sentrifuj tüplerine konulmuştur. Tüplere 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , 8×10^{-3} , 1×10^{-3} ve 2×10^{-3} M Cd, Ni, Cu, Zn içeren çözeltilerden 25 ml ilave edilmiştir. Daha sonra 1 saat süreyle çalkalayıcıda çalkalanacak tüpler sabit sıcaklıkta ($25\pm 2^{\circ}\text{C}$) 24 saat dengeye gelmesi için bekleddikten sonra, 3 000 devir/dakika hızla örnekler 10 dakika sentrifüjlenerek sıvı faz ayrılmıştır. Sıvı fazın bir kısmında pH ve EC ölçümleri yapıp dökülmüş, geri kalanı ise analiz için 0.1 ml konsantre HNO_3 ilave edildikten sonra analize kadar buzdolabında $+4^{\circ}\text{C}$ de saklanmıştır.

Elde edilen denge çözeltileri 0.2 μm gözenek çapına sahip Whatman membran filtre kağıdından süzöldü ve süzüklerin Cd, Cu, Ni ve Zn içerikleri ICP cihazında (Varian Series II) aşağıda verilen dalga boylarında belirlenmiştir (Çizelge 3.2).

Çizelge 3. 4. Denemede kullanılacak toprakların bazı fizikokimyasal özellikleri

	Örneğin alındığı yer	Toplam Tuz %	KDK cmol/kg	Kum (%)	Silt (%)	Kil (%)	Bünye	Su ile Doymuş Toprakta pH	Organik Madde %	Kireç (CaCO ₃) %	Bitkilere Yararışlı Besin Maddeleri (kg/da)	
											Fosfor (P ₂ O ₅)	Potasyum (K ₂ O)
1	IĞDIR	0,004	11,25	89,0	4,0	11	LS	8,30	0,50	3,75	3,26	105,60
2	IĞDIR	0,548	38,34	5,0	39,0	57	C	9,86	0,59	14,25	10,48	239,50
3	IĞDIR	0,420	36,23	40,0	44,0	26	L	8,51	0,25	17,25	0,85	57,70
4	IĞDIR	0,467	24,13	34,0	40,0	36	CL	9,04	0,71	12,00	4,11	89,27
5	IĞDIR	0,144	22,61	19,0	42,0	45	SİC	8,71	1,09	13,12	6,05	224,79
6	Ardahan	0,006	32,79	46,0	31,0	32	CL	5,01	10,44	Eseri	3,18	47,71
7	Ardahan	0,090	32,79	28,0	49,0	29	CL	5,51	6,99	Eseri	4,04	102,24
8	Ardahan	0,026	23,81	34,0	43,0	26	L	6,37	6,62	Eseri	3,18	174,67
9	Ardahan	0,021	31,00	18,0	40,0	43	SİC	5,31	6,09	Eseri	2,87	130,55
10	Ardahan	0,052	51,37	15,0	39,0	48	C	6,14	7,57	Eseri	4,66	138,13
11	Ardahan	0,035	18,83	15,0	70,0	15	SIL	6,51	4,18	Eseri	6,75	145,90
12	Bayburt	0,022	15,52	64,0	32,0	12	SL	4,77	8,82	Eseri	5,51	50,13
13	TGSKMA	0,094	39,16	9,3	30,2	60,5	C	8,45	2,33	9,90	5,90	227,00
14	TGSKMA	0,135	34,64	7,7	42,6	49,7	SİC	9,91	1,54	12,70	4,78	255,00
15	TGSKMA	0,115	29,62	18,1	32,2	49,7	C	8,85	1,27	14,40	3,10	214,00
16	TGSKMA	0,106	28,92	9,4	42,8	47,8	SİC	7,86	1,95	14,60	6,85	214,00
17	TGSKMA	0,081	38,52	77,7	11,8	10,5	SL	7,96	1,74	12,80	3,49	169,00
18	Tatlar	0,033	26,36	26,0	42,2	31,8	CL	7,93	0,81	13,46	10,63	149,00
19	Tatlar	0,067	28,65	8,5	49,9	41,6	SİC	7,73	1,57	9,97	10,97	286,00
20	Tatlar	0,035	31,54	29,2	5,2	65,6	C	8,39	1,16	28,49	9,31	192,00
21	Tatlar	0,011	16,36	69,0	13,0	18	SL	7,69	0,63	7,30	4,81	47,71
22	Tatlar	0,189	31,40	6,7	36,3	57	C	8,32	0,95	17,39	3,18	96,00
23	Tatlar	0,103	38,57	5,9	31,7	62,4	C	7,27	3,01	21,98	67,22	175,00
24	Samsun	0,033	28,81	52,8	28,3	18,9	SL	6,45	3,28	Eseri	4,22	126,84
25	Samsun	0,026	29,62	18,1	32,2	49,7	C	4,85	3,92	Eseri	1,22	57,70
26	Samsun	0,027	24,26	19,7	31,7	48,6	C	5,25	5,44	Eseri	9,78	45,34
27	Karacabey	0,013	6,99	40,1	29,6	30,3	CL	6,15	14,90	10,71	9,70	60,32
28	Karacabey	0,038	33,04	63,2	15,0	21,8	SCL	7,45	10,80	1,49	22,82	174,62
29	Karacabey	0,029	35,54	0,4	34,6	65	C	8,11	17,50	0,76	5,43	36,34
30	Karacabey	0,074	42,37	69,3	10,6	19,8	SL	7,71	12,60	6,74	9,94	119,56
31	Karacabey	0,030	28,03	19,4	24,0	56,5	C	7,00	10,30	0,35	27,24	166,20
32	Karacabey	0,061	36,56	52,6	20,8	26,7	SCL	7,46	8,60	15,99	18,40	291,77
33	Karacabey	0,057	33,04	63,2	15,0	21,8	SCL	7,45	10,10	18,07	18,01	286,13
34	Karacabey	0,041	16,58	72,5	13,9	13,6	SL	6,71	13,70	5,28	16,22	95,65
35	Karacabey	0,022	29,33	19,2	35,3	45,5	C	6,99	13,00	15,64	7,37	38,51
36	Karacabey	0,061	36,56	52,6	20,8	26,7	SLC	7,46	13,30	19,74	17,31	123,18

Çizelge 3. 5. Denemede kullanılacak toprakların Ni, Cu, Zn ve Cd içerikleri

Lab No	Örneğin alındığı yer	Ni (mg/Kg)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)
1	IĞDIR	262,70	43,50	80,00	11,40
2	IĞDIR	124,10	26,40	78,70	0,90
3	IĞDIR	71,20	18,40	32,20	0,80
4	IĞDIR	212,40	22,80	66,10	0,90
5	IĞDIR	263,30	30,70	83,10	0,80
6	Ardahan	106,30	26,10	55,10	1,00
7	Ardahan	174,20	44,50	57,30	0,90
8	Ardahan	30,20	26,40	85,00	0,80
9	Ardahan	165,00	47,90	58,60	0,80
10	Ardahan	27,70	26,50	60,40	0,80
11	Ardahan	58,10	23,80	90,70	0,80
12	Bayburt	70,90	29,90	65,00	0,80
13	TGSKMA	219,20	20,60	52,70	0,80
14	TGSKMA	52,50	12,00	28,00	0,40
15	TGSKMA	298,30	35,10	96,10	0,90
16	TGSKMA	78,70	31,10	61,40	0,80
17	TGSKMA	83,20	28,90	79,60	0,80
18	Tatlar	75,30	34,00	63,00	0,80
19	Tatlar	101,40	35,10	72,20	0,90
20	Tatlar	94,50	29,10	52,60	0,70
21	Tatlar	129,00	35,40	58,90	0,90
22	Tatlar	176,30	29,80	97,00	0,70
23	Tatlar	78,30	29,30	68,00	1,00
24	Samsun	62,50	36,50	70,00	0,80
25	Samsun	174,60	52,10	59,70	0,70
26	Samsun	37,30	23,40	81,40	0,50
27	Karacabey	33,00	27,10	52,20	1,00
28	Karacabey	118,40	32,90	58,40	0,90
29	Karacabey	196,10	34,30	88,70	0,80
30	Karacabey	55,70	17,30	40,60	0,90
31	Karacabey	116,70	31,40	58,00	0,90
32	Karacabey	18,70	59,30	71,70	0,80
33	Karacabey	24,50	30,00	116,60	0,80
34	Karacabey	127,20	59,80	471,30	0,70
35	Karacabey	47,50	25,90	60,10	0,90
36	Karacabey	18,70	59,30	71,70	0,80

Çizelge 3. 3. Element okumaları için ICP de kullanılan dalga boyları

Elementler	Cd	Cu	Ni	Zn
Dalga boyu (nm)	228,802	324,754	231,604	213,856

Analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

Ağır metallerin adsorbe edilen miktarları başlangıç konsantrasyonu ile denge konsantrasyonu arasındaki farktan aşağıda verilen denklemlerle hesaplanmıştır.

$$S_i = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

Denklemlerde S_i adsorbe edilen miktar (mmol kg^{-1}), C_0 ağır metalin başlangıç konsantrasyonu (mmol L^{-1}), C_e ağır metalin denge konsantrasyonu (mmol L^{-1}), V çözelti hacmi, W ise denemede kullanılan toprağın kuru ağırlığı (g) dir.

Elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunlukları istatistiki olarak test edilmiştir. Kullanılan adsorpsiyon modelleri aşağıda verilmiştir.

Doğrusal Langmuir izotermi:

$$C_e/S_i = C_e/b + 1/kb$$

Denklemlerde S_i birim miktar toprağın adsorbe ettiği ağır metal miktarı (mmol kg^{-1}), C_e denge konsantrasyonu (mmol L^{-1}), k ve b sırasıyla bağlanma enerjisi ve maksimum adsorpsiyonla ilgili katsayıdır.

$S_i = K_f C_e^n$ şeklinde verilen Freundlich izotermi log tabanlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\log(S_i) = \log K_f + n \log C_e$$

Denklemlerde S_i birim miktar toprağın adsorbe ettiği ağır metal miktarı (mmol kg^{-1}), C_e denge konsantrasyonu (mmol L^{-1}), K_f ve n ise katsayıdır.

Toprak özelliklerinin ve ağır metallerin aynı anda eşdeğer miktarlarda bulunmasının adsorpsiyona olan etkisi ise korelasyon analizleriyle belirlenmiştir.

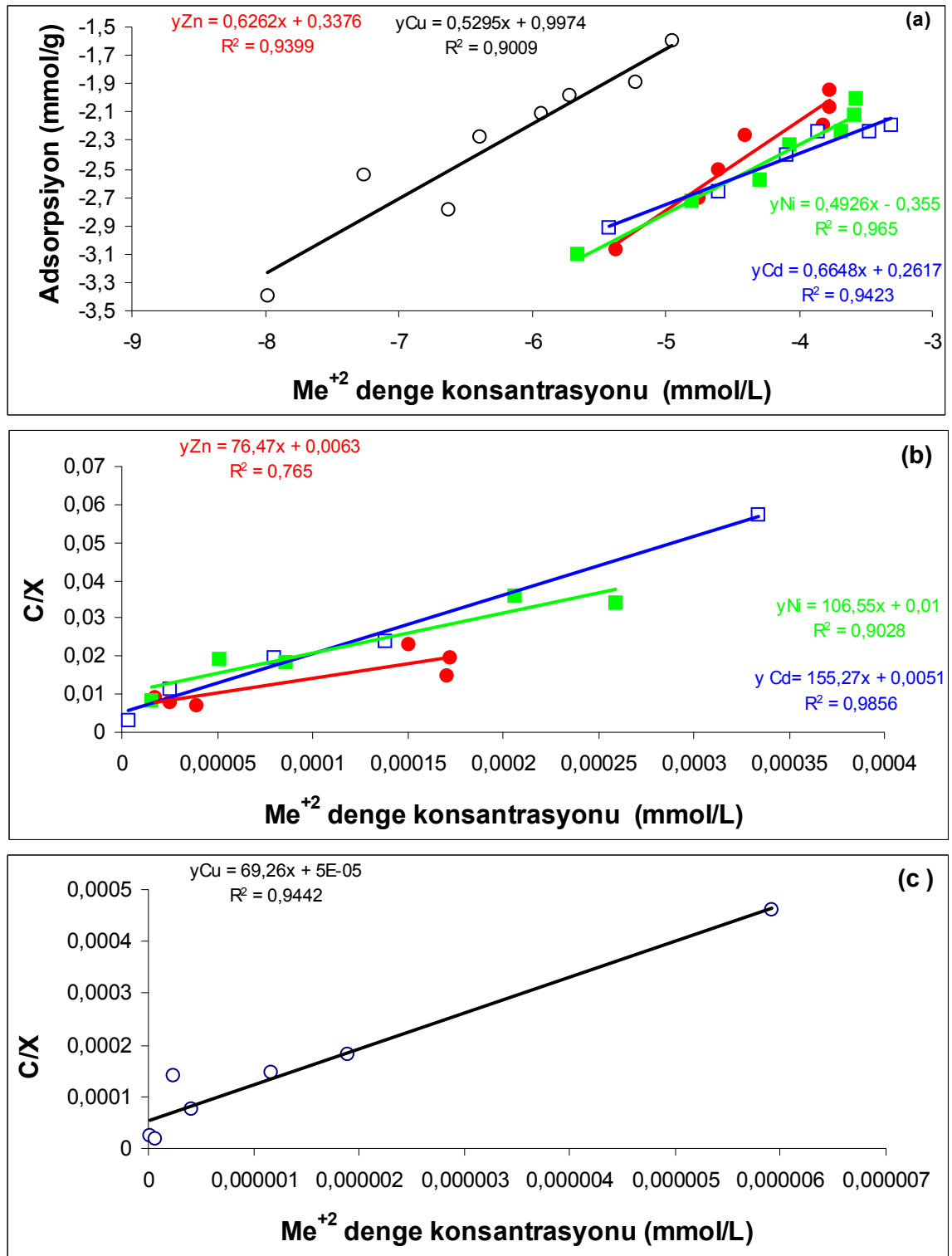
3.2.3 Verilerin değerlendirilmesi

Deneme verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu regresyon analiziyle; toprak ve iyon özelliklerinin adsorpsiyona olan etkileri ikili korelasyon analizleriyle SPSS paket programı kullanılarak belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Adsorpsiyon verilerine toprakların toplam Cu, Cd, Ni, ve Zn içerikleri de göz önünde bulundurularak modifiye edilmiş doğrusal veya log tabanlı Freundlich izotermi ile Langmuir izotermi uygulanmıştır. Genelde Freundlich izotermi tüm topraklarda çalışılan elementlerin adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmıştır. Ancak Langmuir izotermi bazı topraklarda özellikle Cu adsorpsiyonunu tanımlamakta yetersiz kalmıştır. Langmuir izoterminin kullanımında düşük konsantrasyonlarda sözkonusu metallerin organik madde ile kompleksler oluşturması, yüksek konsantrasyonlarda (özellikle çökeltme reaksiyonlarının başladığı konsantrasyonlarda yetersiz) kaldığı bilinmektedir (Uygun, 1998). Bu nedenle bu modelin parametreleri genelde orta konsantrasyonlardaki verilerden hesaplanmıştır. Ayrıca Langmuir izotermi toprak gibi farklı adsorpsiyon yüzeylerinin bulunduğu adsorbentler için başarıyla kullanılabilmeyle beraber elde edilen regresyon katsayılarında bir azalma gözlenmektedir. Artan konsantrasyonla yüzeyler maksimum adsorpsiyona yaklaştıkça adsorbatı daha zayıf olarak tutması yine regresyon katsayısını önemli derecede düşürebilmektedir.

Şekil 4.1a, b, c'de Iğdır İlinden alınmış 1 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0,765$). Freundlich izoterminin eğimi ya da K_d değerleri göz önüne alındığında bu toprakta çalışılan elementlerin güçlüden zayıfa doğru rekabet sırası $Ni(0.4926) > Cu(0.5295) > Zn(0.6262) > Cd(0.6648)$ şeklinde gerçekleşmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 0.064 ile (0,0144 mmol/g) arasında değişim göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi Cu için bulunmuş olup (0.0144 mmol/g) bunu sırasıyla Zn (0.0131 mmol/g), Ni (0.094 mmol/g) ve Cd izlemiştir. Bu veriler bu toprağı Cu'yu hem tercihli olarak hem de maksimum adsorpsiyon kapasitesi olarak tercih ettiğini göstermektedir.

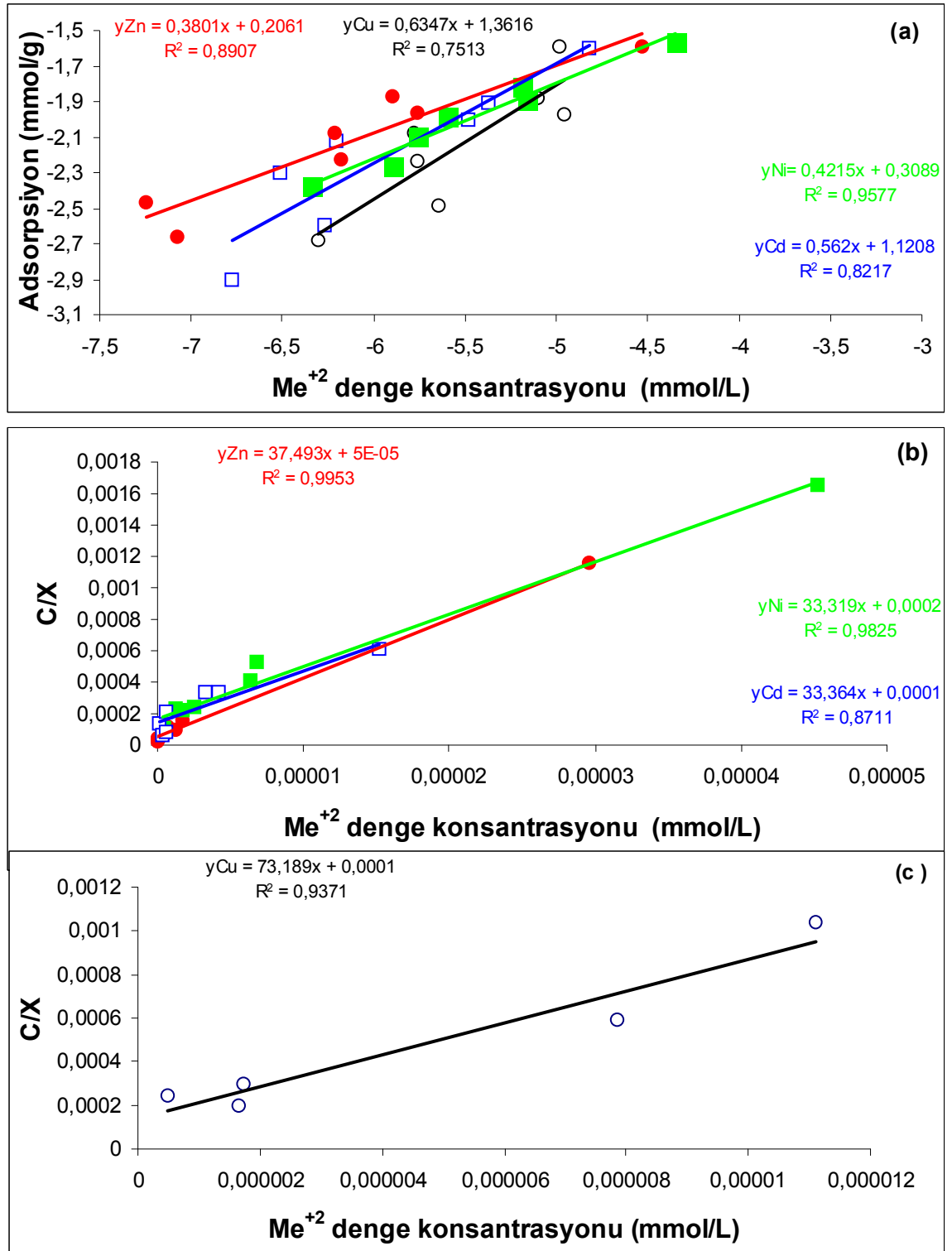


Şekil 4. 1. Toprak 1' in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

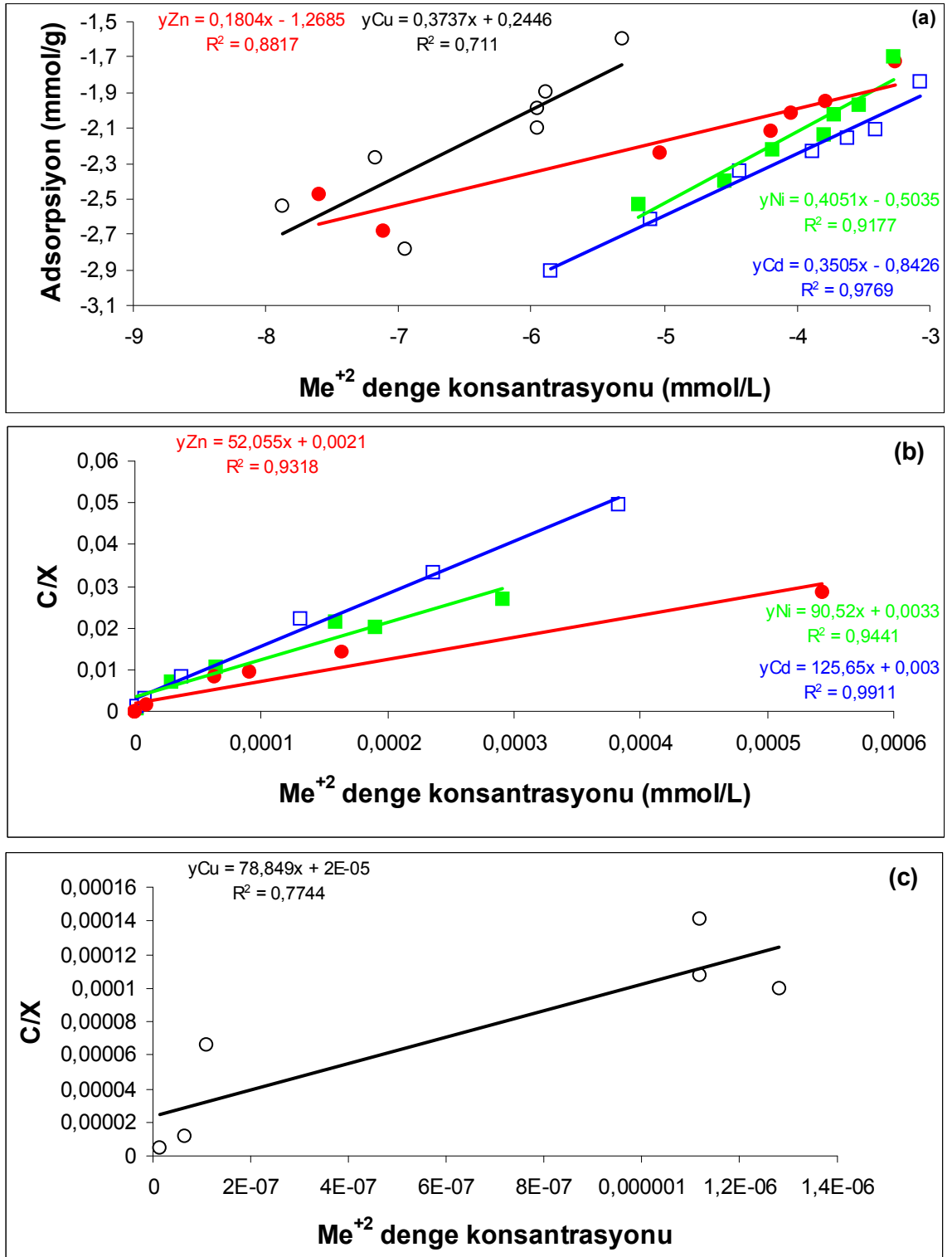
Şekil 4.2a, b, c'de Iğdır İlinden alınmış 2 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0,751$). 1. toprağa kıyasla Cu, Zn, Ni ve Cd'nin tercih sırası ve gücü daha farklı olmuştur. Burada Kd değerine bakılarak yapılan sıralamada Cu (0,6347 L/g), Cd (0,562 L/g), Ni (0,4215 L/g), Zn (0,3801 L/g) şeklinde bulunmuştur. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri ise Cd ve Ni için 0,0300 mmol/g, Zn için 0,0267 mmol/g, Cu için 0,0137 mmol/g olarak hesaplanmıştır. Bu toprakta bağlanma ile ilgili katsayılar birbirine oldukça yakın bulunmuştur.

Şekil 4.3a, b, c'de Iğdır ilinden alınmış 3 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0,711$). Bu toprağın davranışı, Zn hariç diğer elementler 1 nolu toprağın davranışıyla benzer özellikler göstermiştir. Bu toprakta en güçlü adsorbe edilen element Ni(0.4051)>Cu(0.3737)>Cd(0.3505)>Zn(0.804) şeklindedir. Bu toprağın maksimum adsorpsiyon kapasiteleri büyükten küçüğe doğru sırasıyla Zn (0,0192 mmol/g), Cu (0,0127 mmol/g), Ni (0,0110 mmol/g) ve Cd (0,0079 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.

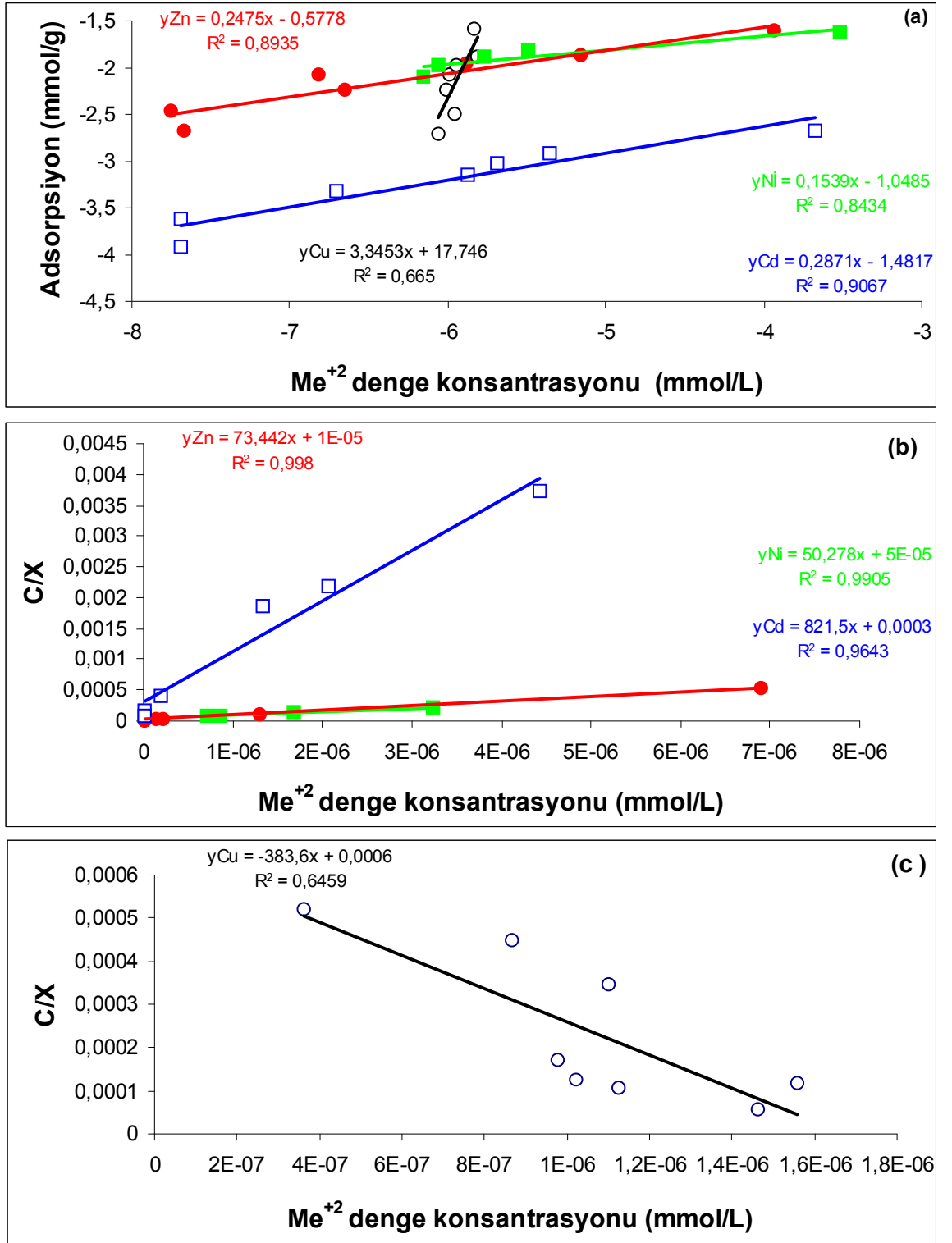
Şekil 4.4a, b, c'de Iğdır İlinden alınmış 4 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerden Cu hariç diğer elementlerin adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır. ($R^2 > 0,665$). Bu şekilde davranışının nedeni tüm başlangıç konsantrasyonlarda hemen hemen ilave edilen Cu'nun tamamı toprak bileşenleri tarafından veya çökelme reaksiyonları tarafından ortamdan uzaklaşmıştır. Bu sebeple adsorpsiyon izotermi eğimi çok yüksektir. Bu da toprağın Cu'yu çok güçlü bir şekilde adsorbe ettiğinin, Freundlich yeterince tanımlamasına da, bir göstergesidir. Diğer elementlerin sırası ise Kd katsayısına göre sırasıyla Cd (0,287 L/g), Zn (0,247 L/g) ve Ni (0,1539 L/g) olarak bulunmuştur. Cu için gerçek bir maksimum adsorpsiyon değeri hesaplanamamıştır. Ni 0,0199 mmol/g, Zn 0,0136 mmol/g, Cd 0,0012 mmol/g olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 2. Toprak 2' in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 3. Toprak 3' ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

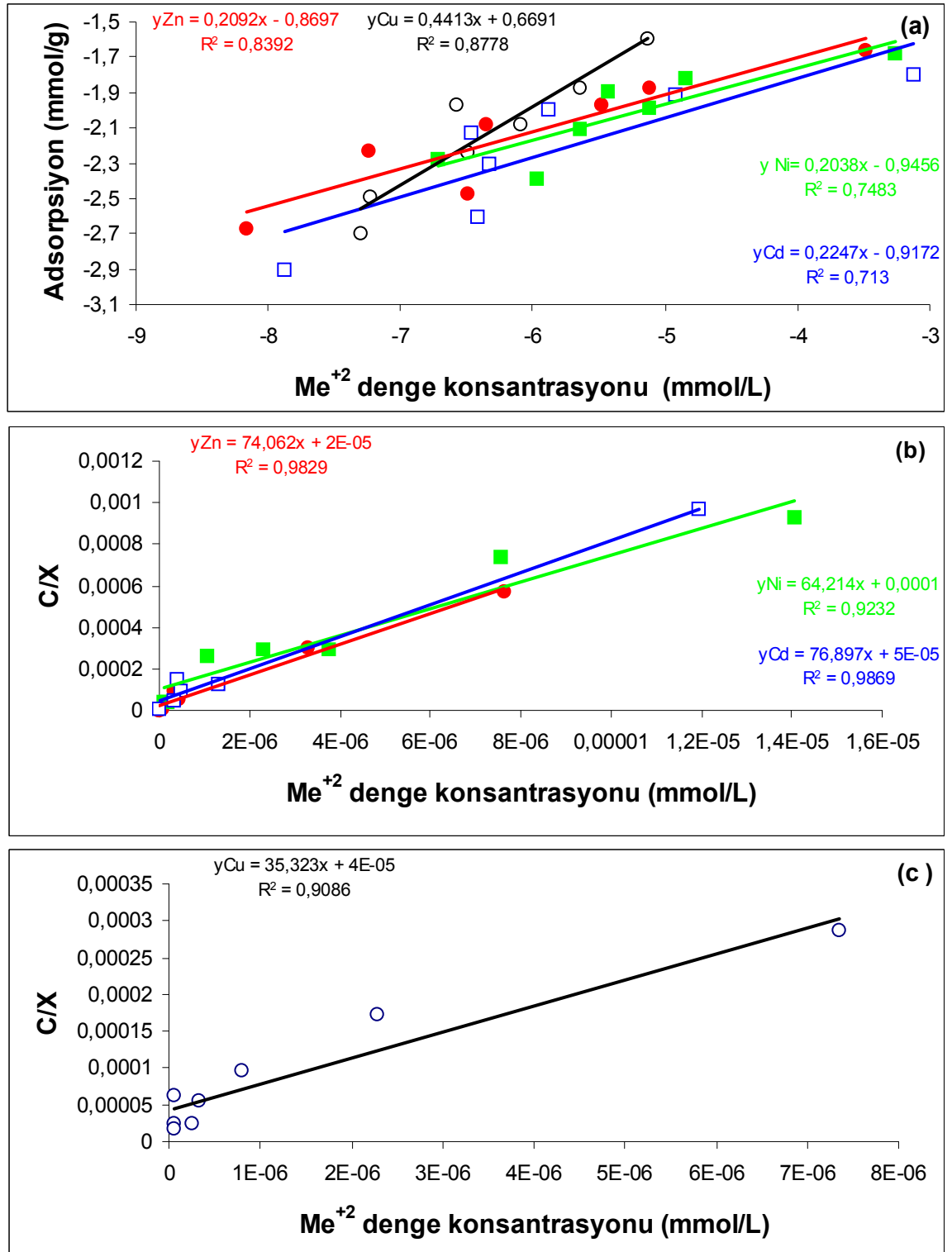


Şekil 4. 4. Toprak 4'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

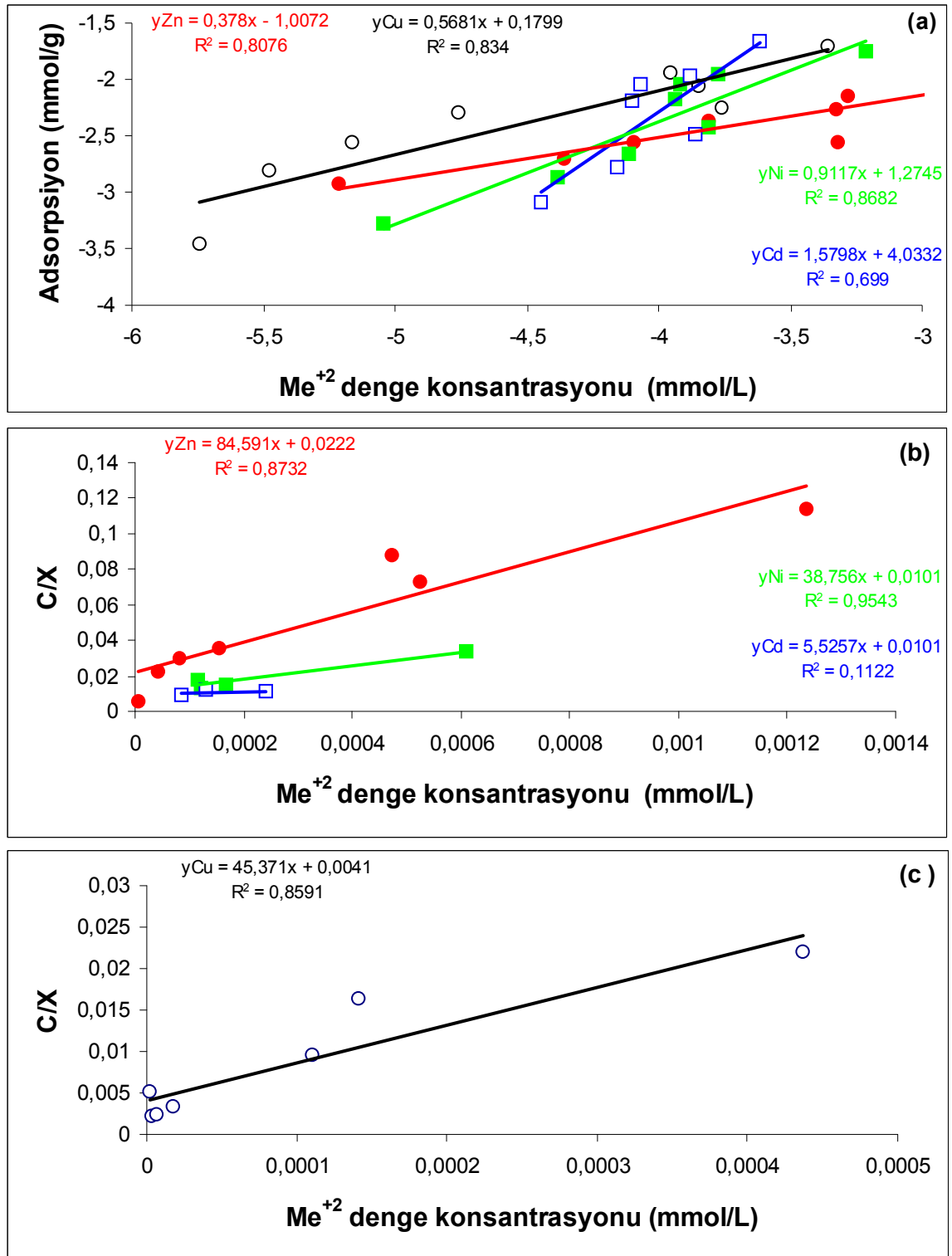
Şekil 4.5a, b, c'de Iğdır ilinden alınmış 5 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.713$). Bu toprakta Cu düşük konsantrasyonlarda hemen hemen tamamen adsorbe edilirken yüksek konsantrasyonlarda daha az adsorbe edilmiştir. Kd sıralaması göz önünde bulundurulduğunda Cu (0.441 L/g), Cd (0.225 L/g), Ni ve Zn oldukça birbirine yakın olduğu (0.209 ile 0.204 L/g) belirlenmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Cu için 0.0283 mmol/g, Ni için 0.0156 mmol/g, Zn için 0.0135 mmol/g ve Cd için 0.0130 mmol/g olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.6a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 6 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.699$). Cd'nin nispeten düşük regresyon katsayısı vermesinin nedeni iki farklı adsorpsiyon bölgesinin veya reaksiyonunun olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda gerçek adsorpsiyon olayları söz konusu iken artan konsantrasyonla birlikte çökelme reaksiyonlarının başlamasıdır. Bu toprakta düşük konsantrasyonlarda Cu kuvvetle adsorbe edilirken artan konsantrasyonla yüzeye bağlanma tercihleri değişmiş ve diğer elementlere yaklaşmıştır. Kd değerleri incelendiğinde en yükdek Cd (1.5798 L/g) bunu Ni (0.9117 L/g), Cu (0.5681 L/g) ve Zn (0.378 L/g) izlemiştir. (Şekil 4.6a). Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon değerleri büyükten küçüğe doğru Cd (0.1809 mmol/g), Ni (0.0258 mmol/g), Cu (0.0220 mmol/g) ve Zn (0.0118 mmol/g) olarak bulunmuştur.

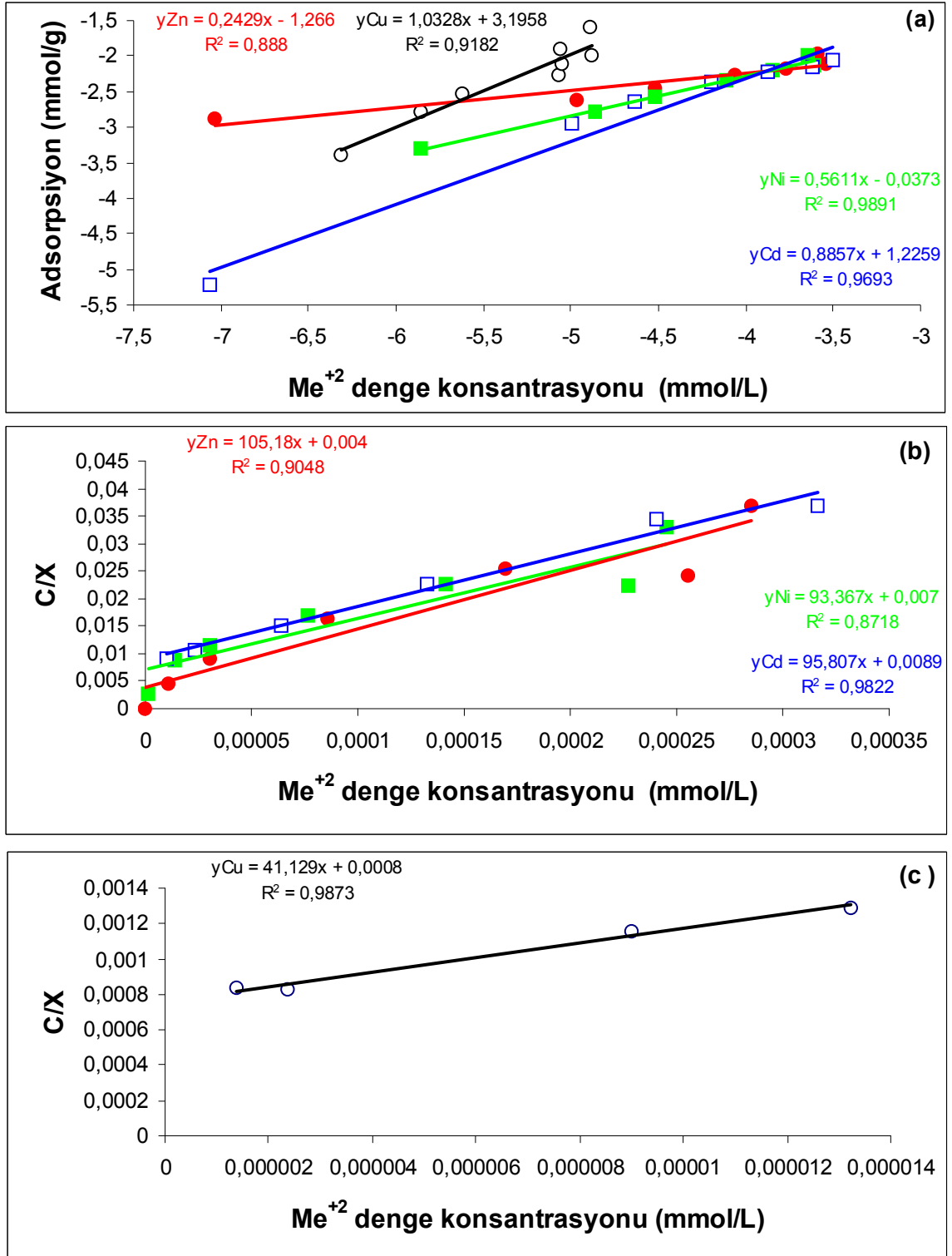
Şekil 4.7a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 7 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8718$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (1.033 L/g) > Cd (0.8857 L/g) > Ni (0.5611 L/g) > Zn (0.2429 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyonlar ise Cu (0.0243 mmol/g), Ni (0.0107 mmol/g), Cd (0.0104 mmol/g) ve Zn (0.0095 mmol/g) olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 5. Toprak 5'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



Şekil 4. 6. Toprak 6'nın a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

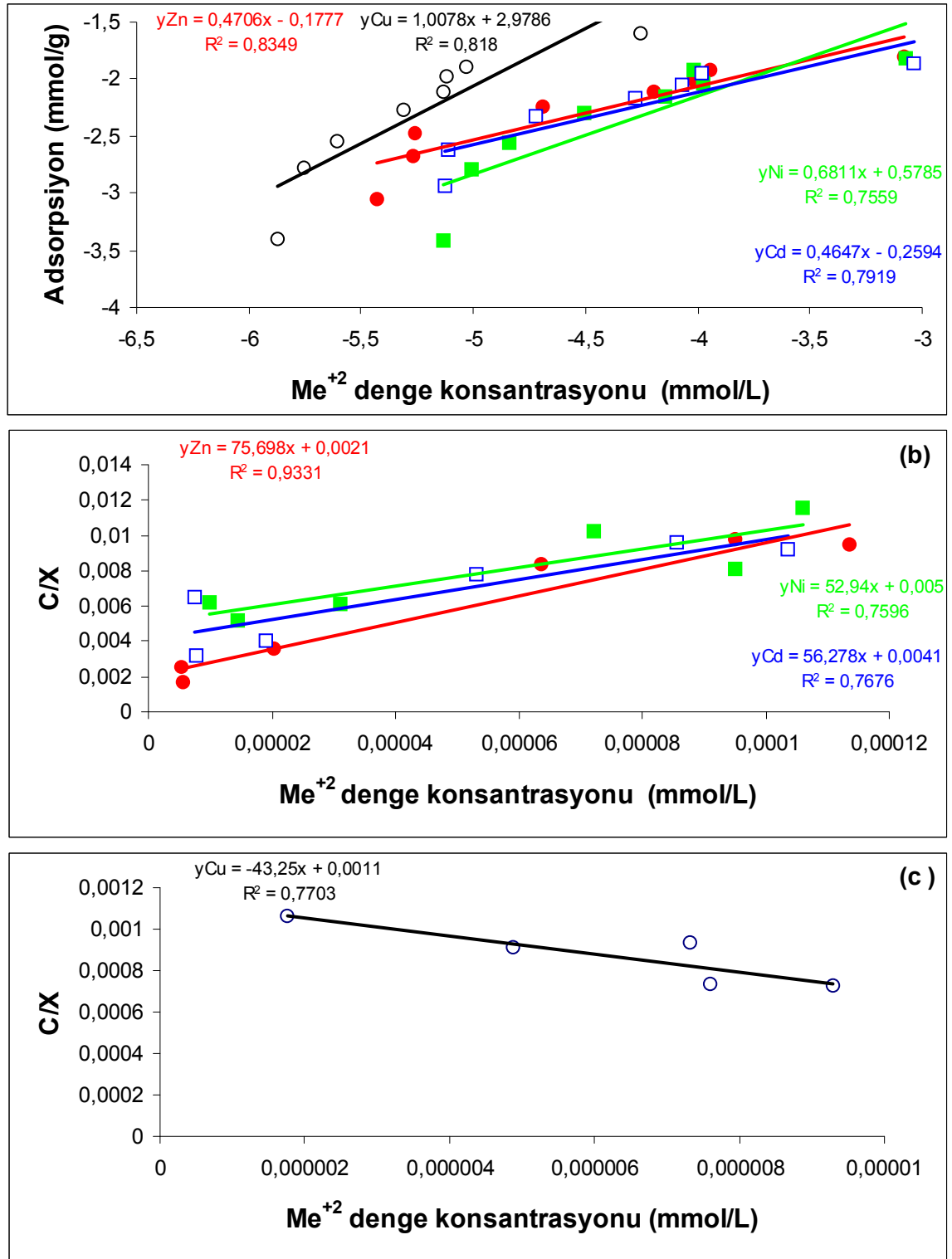


Şekil 4. 7. Toprak 7'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

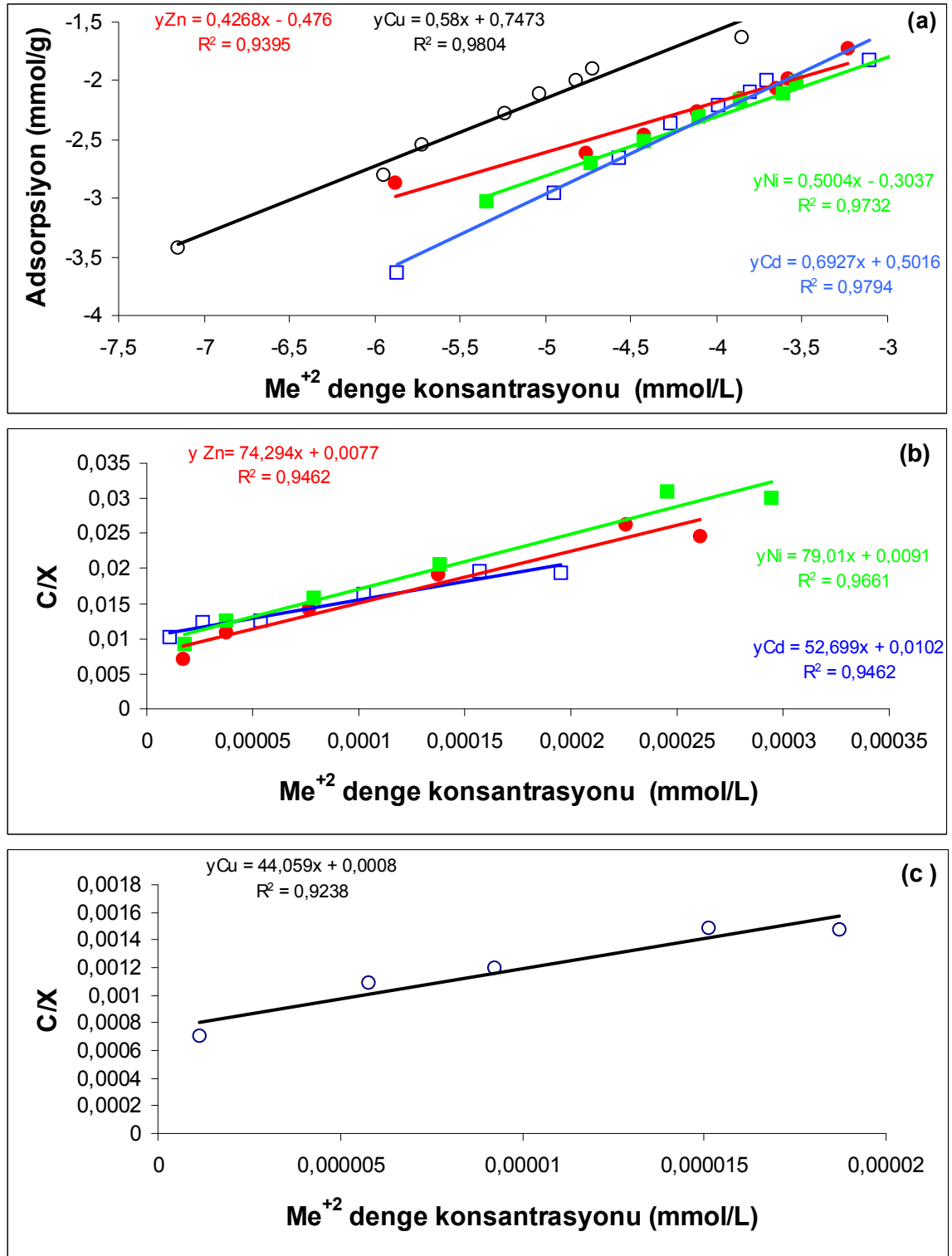
Şekil 4.8a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 8 nolu toprağın adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7558$). Burada regresyon katsayısının düşük olmasının nedeni izotermde belirgin şekilde iki ayrı bölgenin olmasıdır (Şekil 4.8a). Ancak bu şekilde izoterm altında sadece 1-2 noktanın aykırı davranması nedeniyle izoterm iki ayrı bölgeye ayrılmamıştır. Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının $Cu (1.008 \text{ L/g}) > Ni (0.6811 \text{ L/g}) > Zn (0.4706 \text{ L/g}) > Cd (0.4679 \text{ L/g})$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyonlar ise $Cu (0.0231 \text{ mmol/g})$, $Ni (0.0189 \text{ mmol/g})$, $Cd (0.0178 \text{ mmol/g})$ ve $Zn (0.0132 \text{ mmol/g})$ olarak hesaplanmıştır. Ancak, Cu'nun bu toprakla olan reaksiyonu çökelme reaksiyonu şeklinde gerçekleştiğinden Langmuir izotermi tarafından tanımlanamamıştır.

Şekil 4.9a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 9 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.9238$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının $Cd (0.6927 \text{ L/g}) > Cu (0.58 \text{ L/g}) > Ni (0.5004 \text{ L/g}) > Zn (0.4268 \text{ L/g})$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyonlar ise $Cu (0.0227 \text{ mmol/g})$, $Cd (0.0119 \text{ mmol/g})$, $Ni (0.0127 \text{ mmol/g})$ ve $Zn (0.0135 \text{ mmol/g})$ olarak hesaplanmıştır.

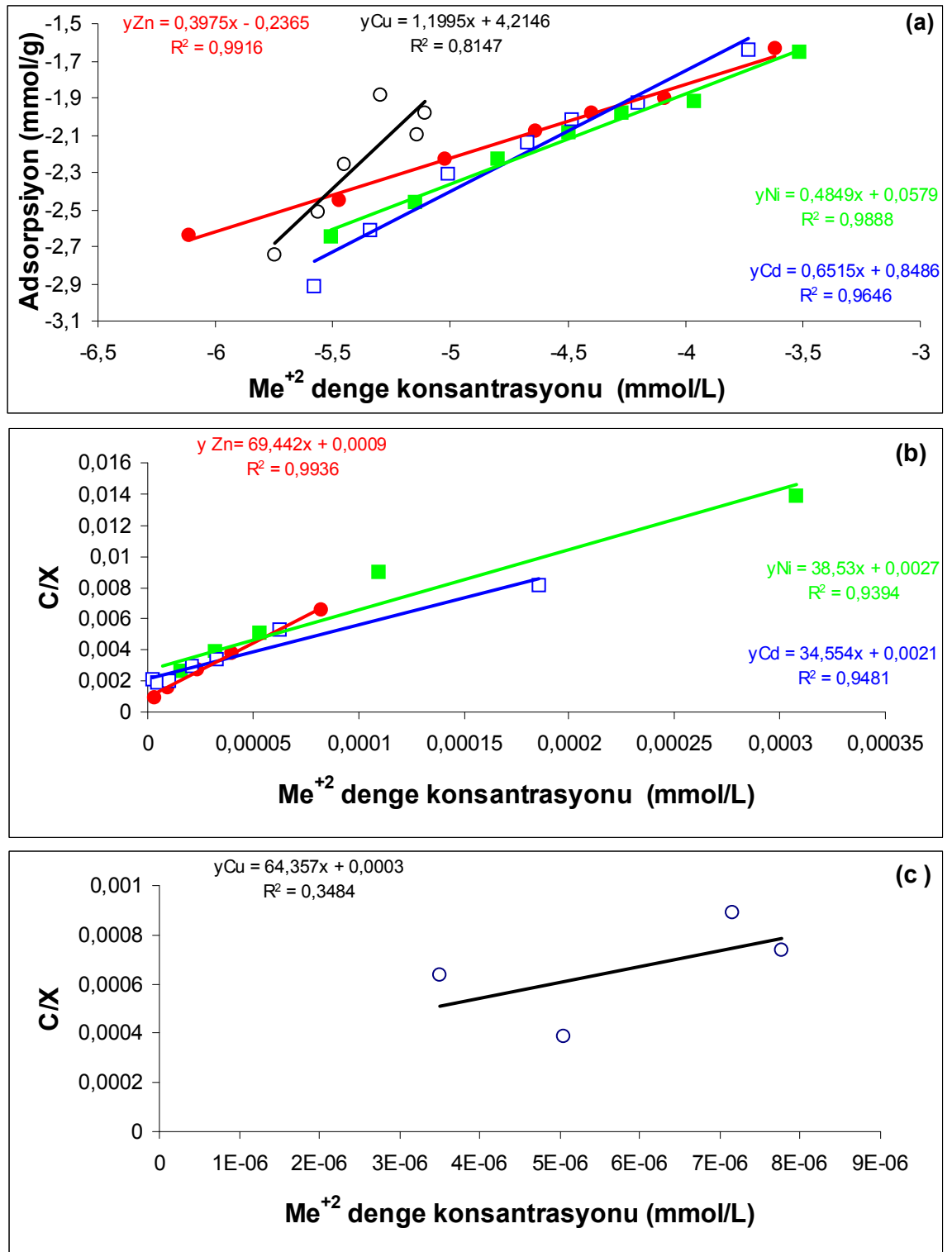
Şekil 4.10a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 10 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Cu'nun Langmuir izotermi (Şekil 4.10c) hariç ($R^2 = 0.3484$) her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8147$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının $Cu (1.1995 \text{ L/g}) > Cd (0.6515 \text{ L/g}) > Ni (0.4849 \text{ L/g}) > Zn (0.3975 \text{ L/g}) >$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyonlar ise $Cd (0.0289 \text{ mmol/g})$, $Ni (0.0259 \text{ mmol/g})$, $Cu (0.0155 \text{ mmol/g})$ ve $Zn (0.0144 \text{ mmol/g})$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4. 8. Toprak 8'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 9. Toprak 9'nın a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



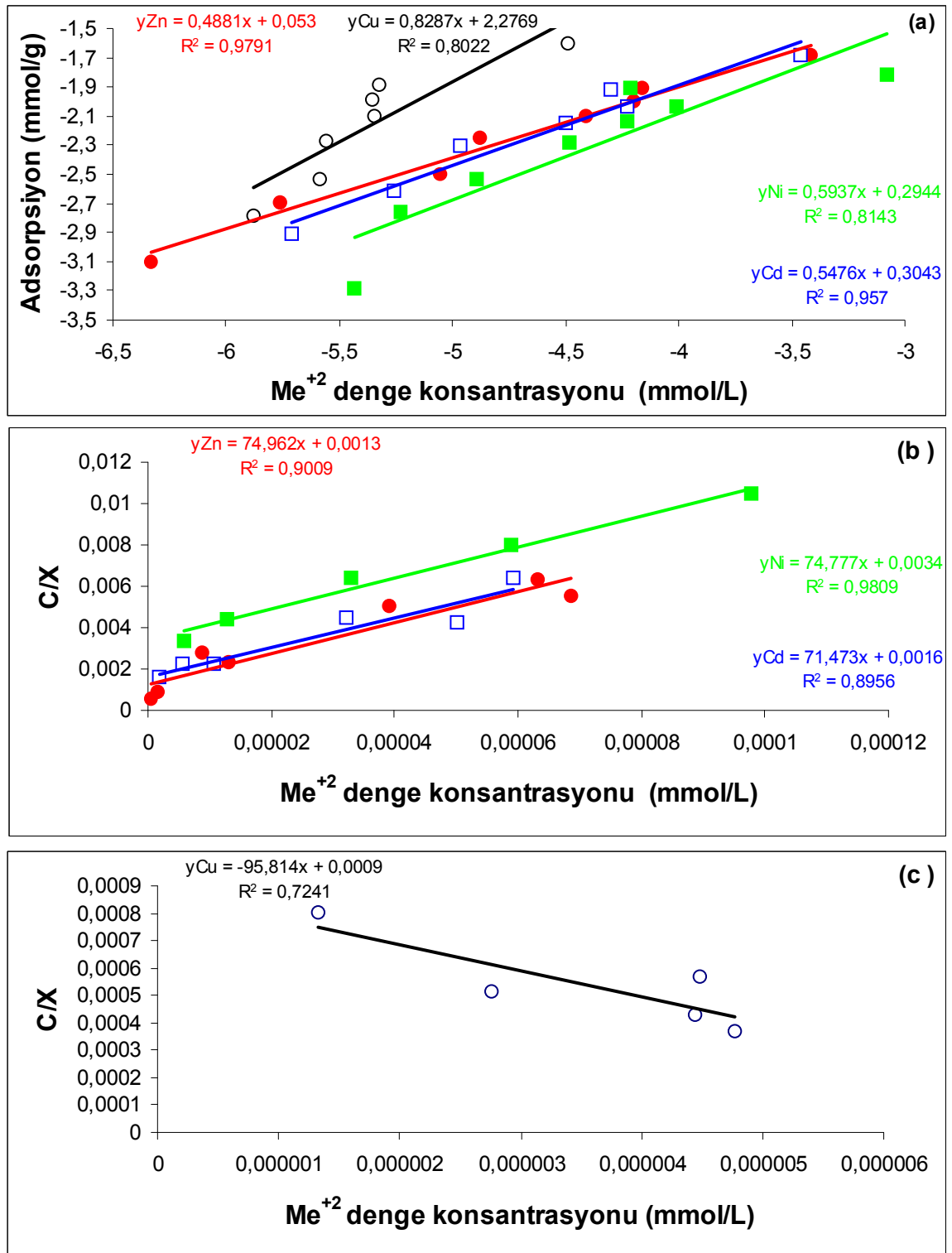
Şekil 4. 10. Toprak 10'nun a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri

Şekil 4.11a, b, c'de Ardahan ilinden alınmış 11 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8022$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.8287 L/g) > Ni (0.5937 L/g) > Cd (0.5476 L/g) > Zn (0.4881 L/g) > şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Cu'nun bu toprakla olan reaksiyonu Langmuir izotermi ile tanımlanamamıştır dolayısıyla gerçek bir maksimum adsorpsiyon kapasitesinden bahsedebilmek mümkün değildir. Diğer elementler için hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise birbirine oldukça yakın değerler göstermiştir (0.0133-0.0140 mmol/g).

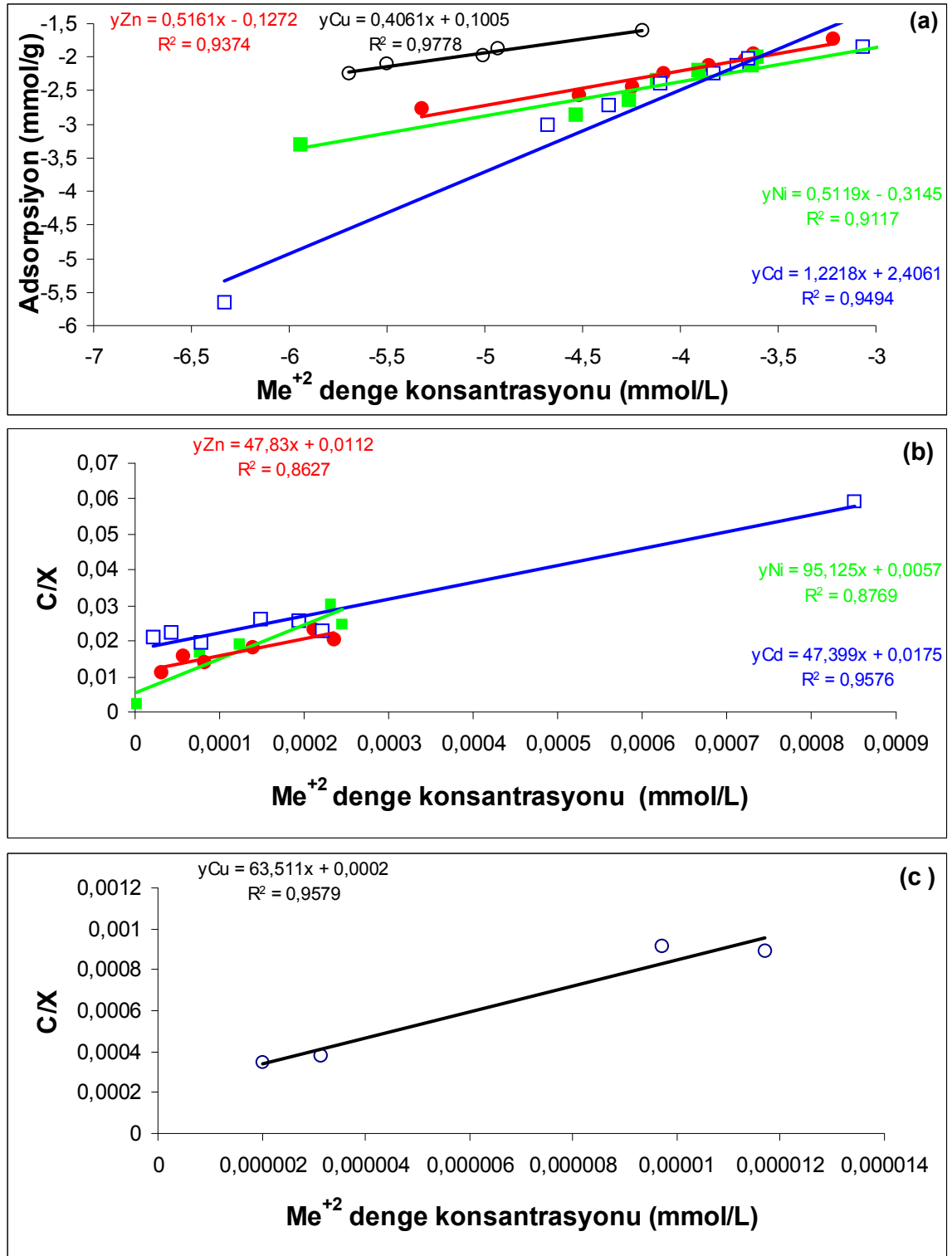
Şekil 4.12a, b, c'de Bayburt ilinden alınmış 12 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8627$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (1.2218 L/g) > Zn (0.5161 L/g) > Ni (0.5119 L/g) > Cu (0.4061 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cd (0.0211 mmol/g), Zn (0.0209 mmol/g), Cu 0.0157 mmol/g) ve Ni (0.0105 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.13a, b, c'de TGSKMA alınmış 13 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.6054$). Zn nin adsorpsiyonu Freundlich izotermi ile yeterince tanımlanamamıştır zira bu izotermde aslında iki ayrı bölge bulunmaktadır. Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (1.1942 L/g) > Cd (0.5107 L/g) > Ni (0.4322 L/g) > Zn (0.2419 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0359 mmol/g), Ni (0.0187 mmol/g), Zn (0.0140 mmol/g) ve Cd (0.0121 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

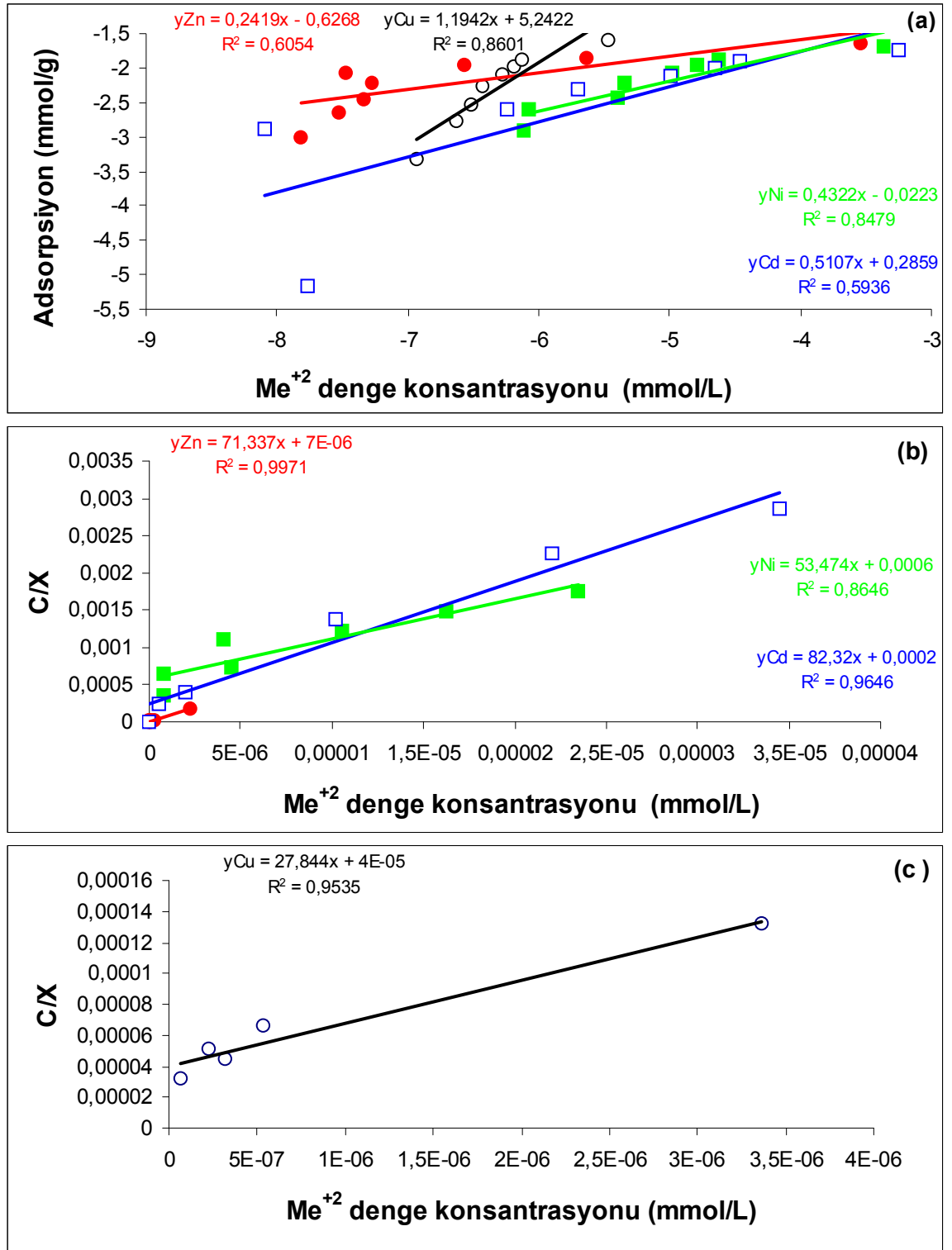
Şekil 4.14a, b, c'de TGSKMA alınmış 14 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerden Ni ($R^2 = 0.7553$) ve Cd ($R^2 = 0.6777$) adsorpsiyonu Freundlich izotermine yeterince tanımlanamamıştır. Bunun nedeni yüksek konsantrasyonlarda bu iki elementin çökeltme reaksiyonu vermesi dolayısıyla izotermde iki farklı bölge oluşmasıdır. Kd değerlerinden



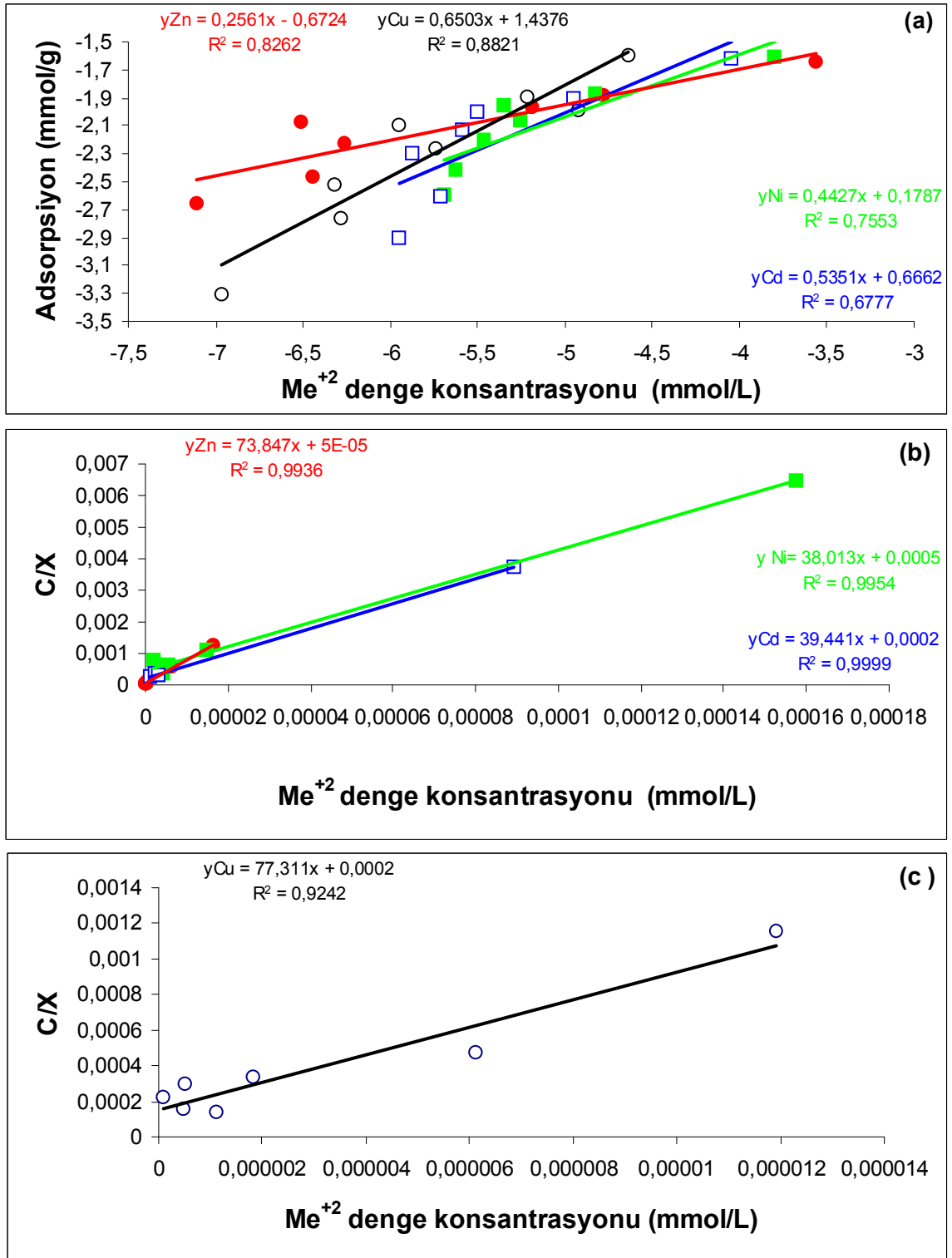
Şekil 4. 11. Toprak 11'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 12. Toprak 12'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermeleri



Şekil 4. 13. Toprak 13'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



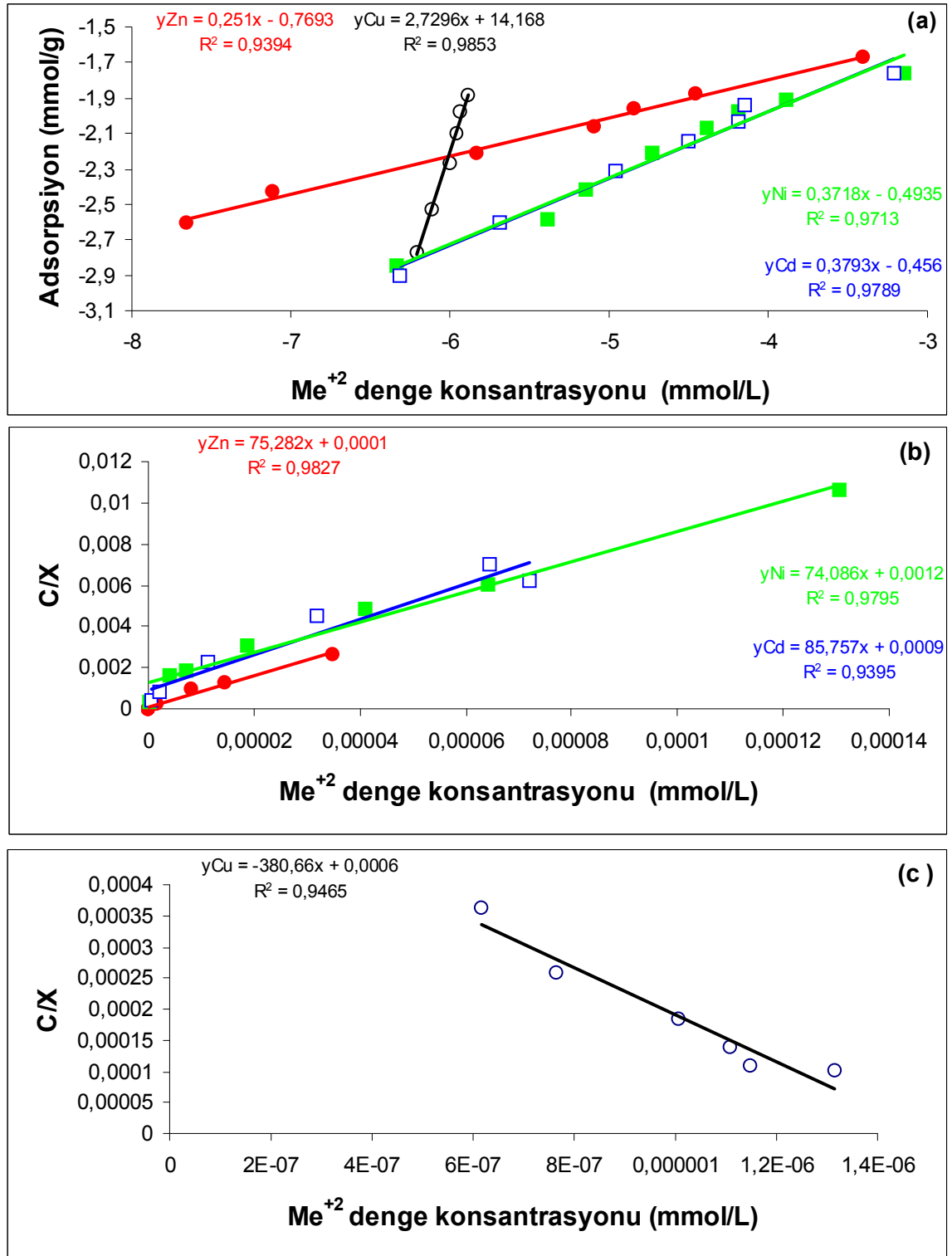
Şekil 4. 14. Toprak 14'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

belirlenen tercih sırasının Cu (0.6503 L/g) > Cd (0.5351 L/g) > Ni (0.4427 L/g) > Zn (0.2561 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0263 mmol/g), Cd (0.0254 mmol/ g), Zn (0.0135 mmol/g) ve Cu (0.0129 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

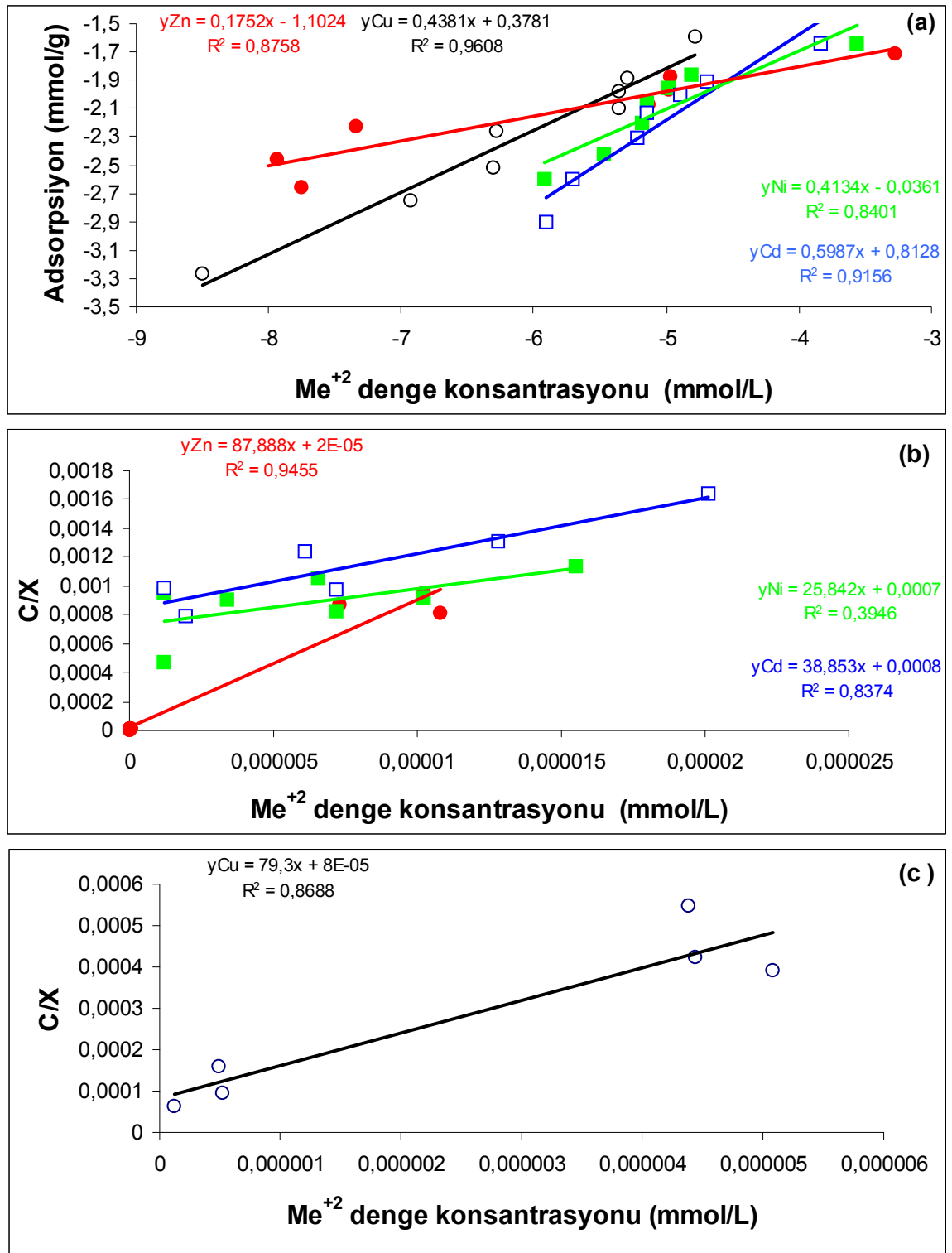
Şekil 4.15a, b, c'de TGSKMA alınmış 15 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8646$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (2.7296 L/g) > Cd (0.3793 L/g) > Ni (0.3718 L/g) > Zn (0.251 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermi Cu için her ne kadar kabul edilebilir seviyede bir regresyon katsayısı üretmiş ise de negatif eğim bu elementin hemen hemen tamamının çökelme reaksiyonlarıyla çözelti fazından uzaklaştırıldığını göstermektedir. Bu bölgede diğer elementlerin nispeten daha az oranda adsorbe edilmesi ve çalışılan elementlerin adsorpsiyonu sırasında açığa çıkan H iyonlarının toprak pH sını önemli ölçüde değiştirememesi nedeniyle negatif bir eğim ortaya çıkmıştır. Nitekim eğimde yüksek konsantrasyonlarda bir azalma ortaya çıkmış bu da yüksek konsantrasyonlarda toprağın pH değişimlerine gösterdiği tamponlamanın zayıflamasının bir göstergesidir. Diğer elementler için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0135 mmol/ g), Zn (0.0133 mmol/g) ve Cd (0.0117 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.16a, b, c'de TGSKMA alınmış 16 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin Langmuir Ni hariç ($R^2 = 0.3946$) tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8374$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.5311 L/g) > Cu (0.5048 L/g) > Ni (0.4134 L/g) > Zn (0.1752 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise Ni hariç büyükten küçüğe doğru Cd (0.0257 mmol/g), Cu (0.0126 mmol/ g), Zn (0.0114 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

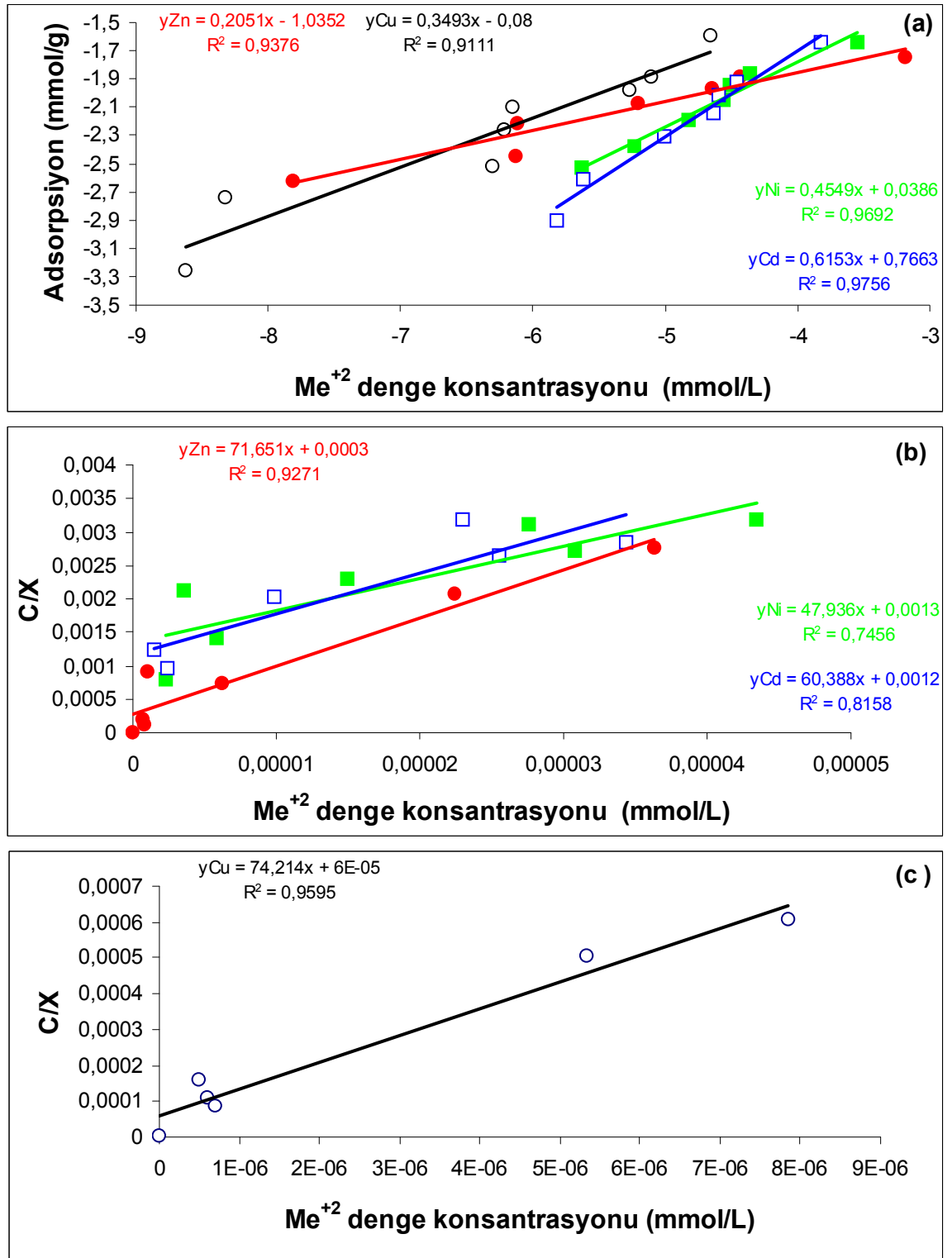
Şekil 4.17a, b, c'de TGSKMA alınmış 17 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7456$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.6153 L/g) > Ni (0.4549 L/g)



Şekil 4. 15. Toprak 15'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 16. Toprak 16'nın a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



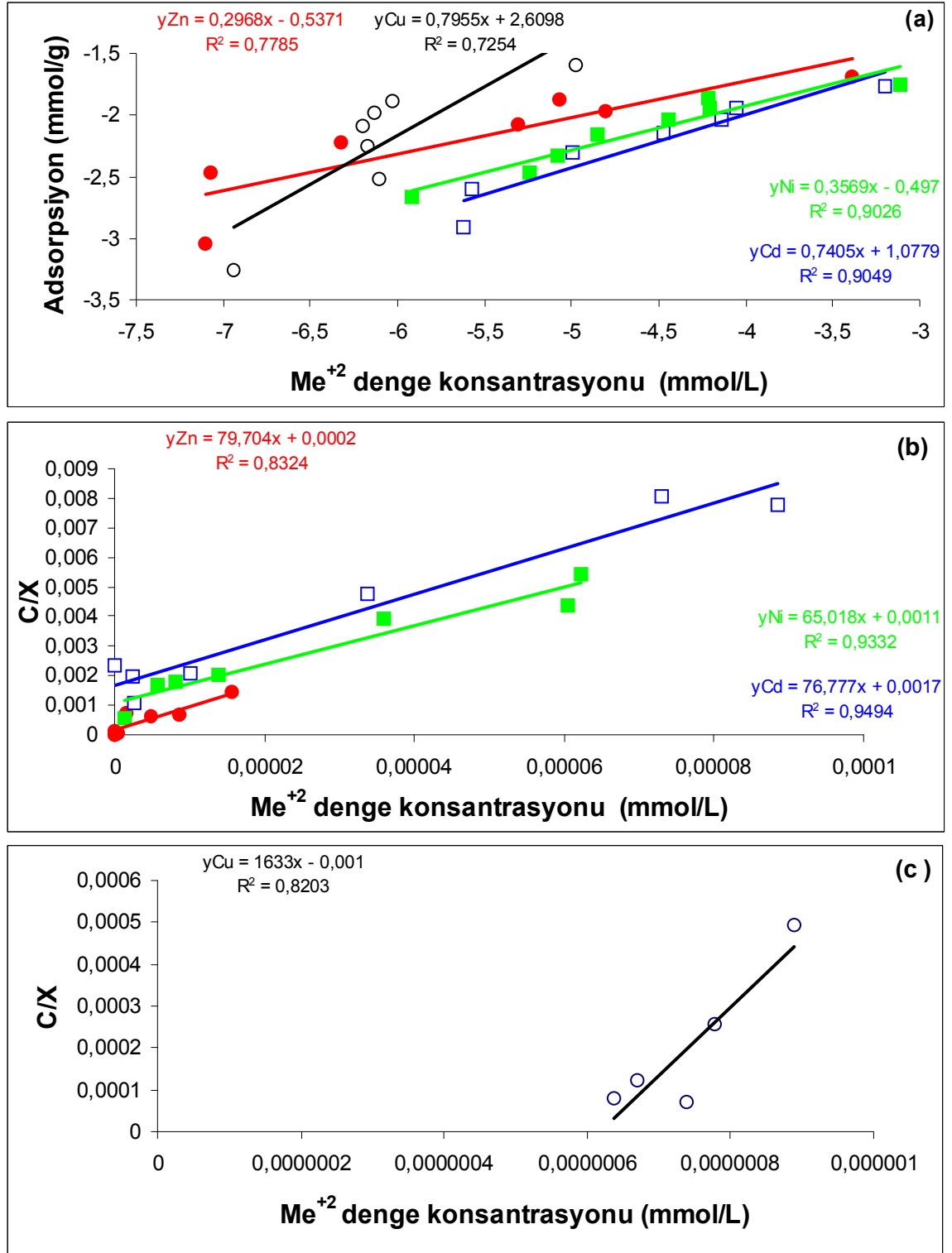
Şekil 4. 17. Toprak 17'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

> Cu (0.3493 L/g) > Zn (0.2051 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0209 mmol/g), Cd (0.0166 mmol/ g), Zn (0.0140 mmol/g) ve Cu (0.0135 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

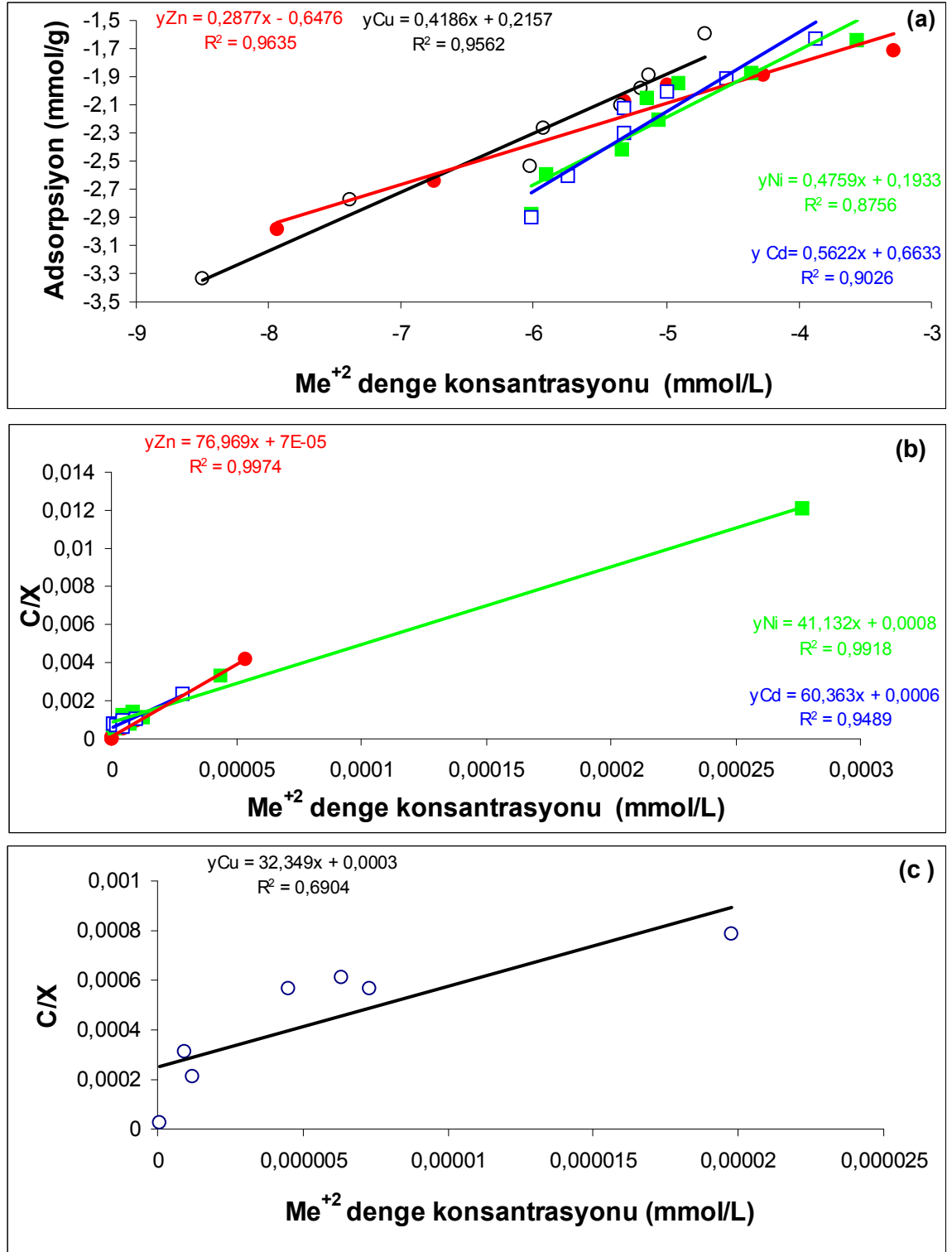
Şekil 4.18a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 18 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7785$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.8917 L/g) > Cd (0.7405 L/g) > Ni (0.3569 L/g) > Zn (0.2968 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0361 mmol/g), Ni (0.0154 mmol/ g), Cd (0.0130 mmol/g) ve Zn (0.0125 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.19a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 19 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.739$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.5622 L/g) > Ni (0.4759 L/g) > Cu (0.4186 L/g) > Zn (0.2877 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0386 mmol/g), Ni (0.0243 mmol/ g), Cd (0.0166 mmol/g) ve Zn (0.0130 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

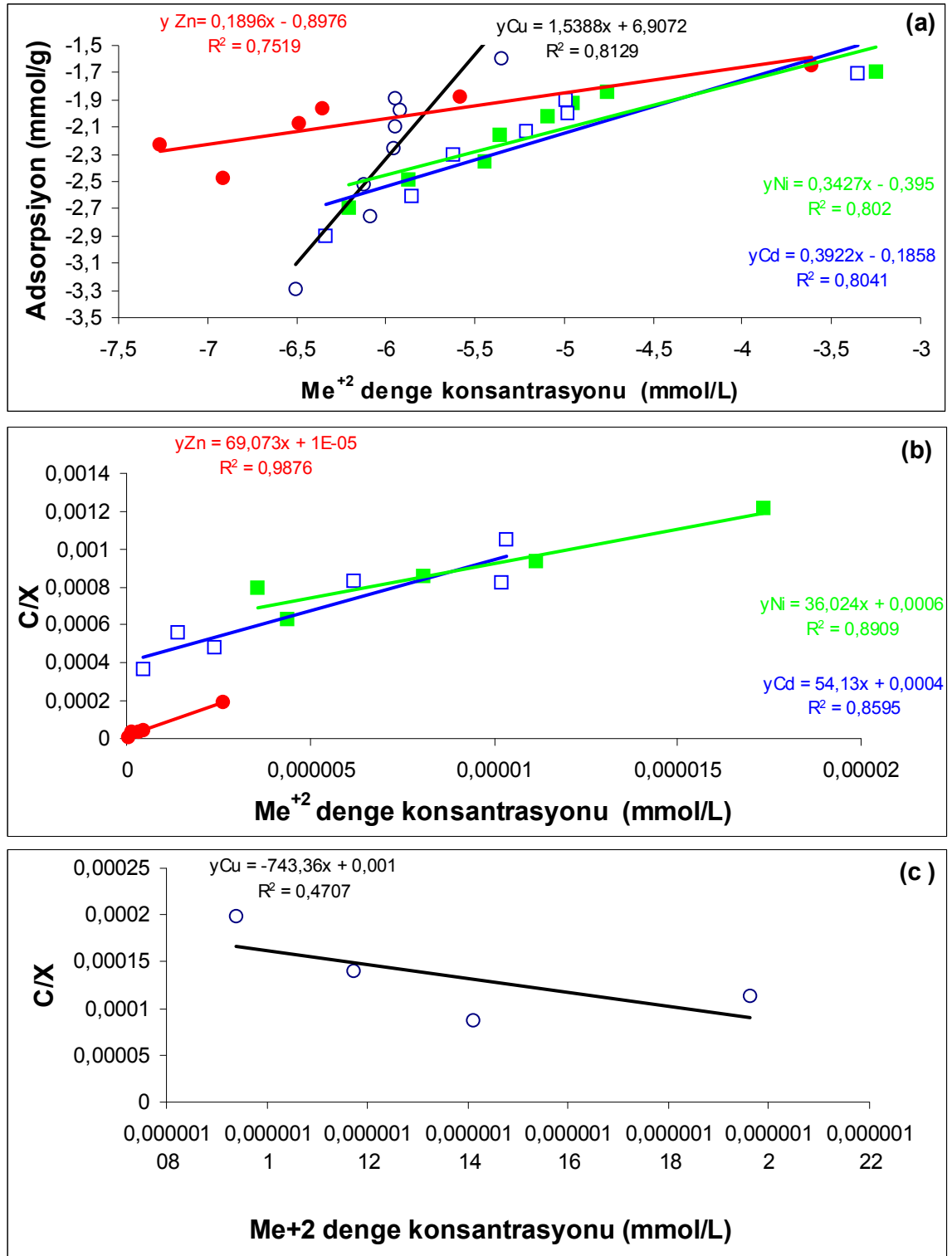
Şekil 4.20a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 20 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Langmuir Cu izotermi dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.802$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd Cu (1.5388 L/g) > Cd (0.4138 L/g) > Ni (0.3427 L/g) > Zn (0.3247 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Çökelme reaksiyonlarından kaynaklanan negatif eğim nedeniyle bu toprakta Cu'nun maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır. Diğer elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0278 mmol/ g), Cd (0.0185 mmol/g) ve Zn (0.0145 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4. 18. Toprak 18'un a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 19. Toprak 19'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

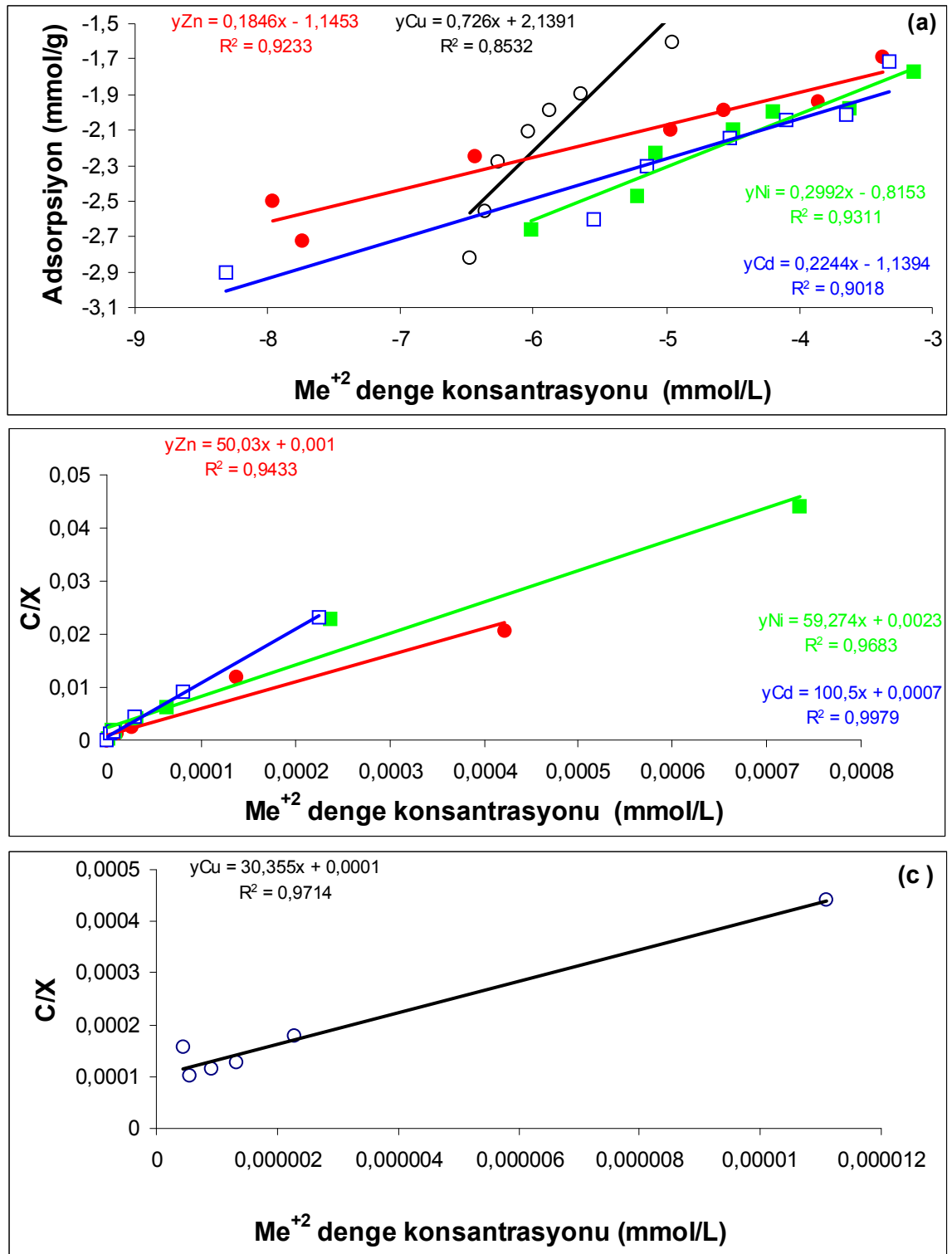


Şekil 4. 20. Toprak 20'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

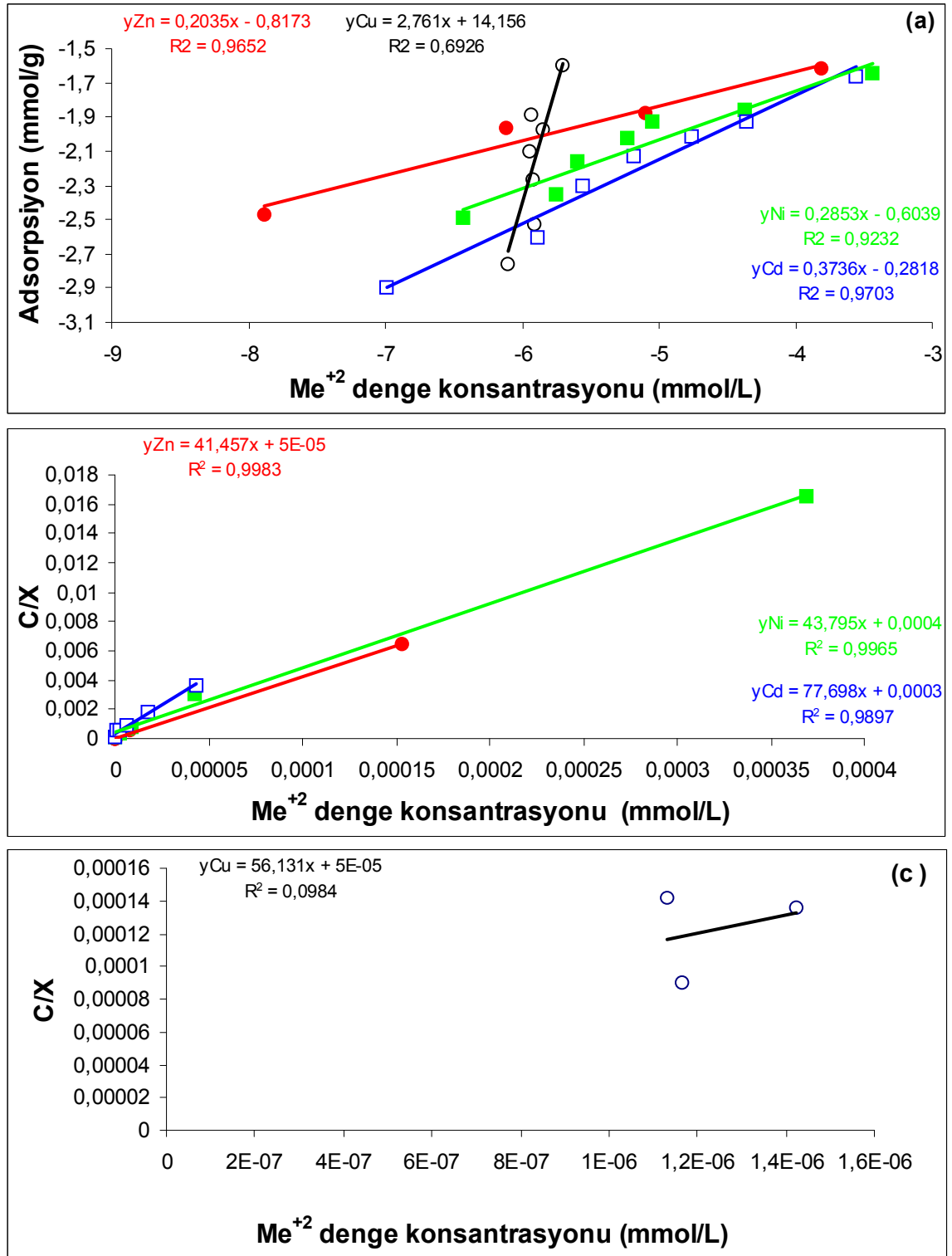
Şekil 4.21a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 21 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8532$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.726 L/g) > Ni (0.2992 L/g) > Cd (0.2244 L/g) > Zn (0.1846 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0392 mmol/g), Ni (0.0276 mmol/g), Zn (0.0200 mmol/g) ve Cd (0.0100 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.22a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 22 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Langmuir Cu izotermi dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8038$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (2.9187 L/g) > Cd (0.3736 L/g) > Ni (0.3427 L/g) > Zn (0.3247 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu toprakta ilave edilen Cu'nun hemen hemen hepsi katı fazların yüzeyinde enerji seviyesi yüksek kimyasal bağlarla tutulmuş ya da çökeltme reaksiyonları ile çözelti fazından uzaklaştırılmıştır. Dolayısıyla oluşan negatif eğim nedeniyle bu toprakta Cu'nun maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır. Diğer elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0241 mmol/g), Ni (0.0228 mmol/g) ve Cd (0.0129 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

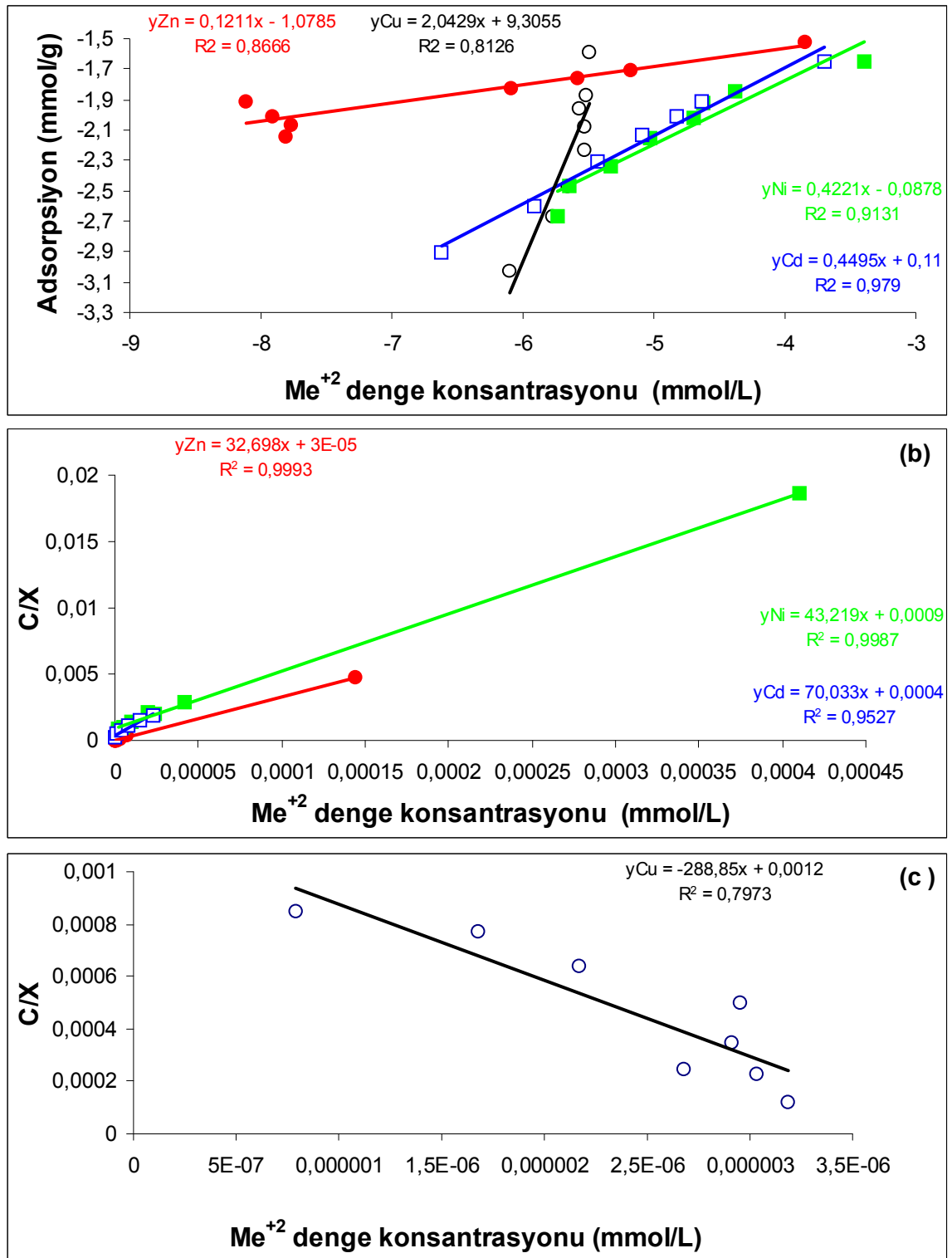
Şekil 4.23a, b, c'de Tatlar'dan alınmış 23 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verileri verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Langmuir Cu izotermi dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8126$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (2.0429 L/g) > Cd (0.4495 L/g) > Ni (0.4221 L/g) > Zn (0.1211 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu toprakta bakırın davranışı 22 nolu toprakla benzerdir. Dolayısıyla oluşan negatif eğim nedeniyle bu toprakta da Cu'nun maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır. Diğer elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0306 mmol/g), Ni (0.0231 mmol/g) ve Cd (0.0143 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır. Genel itibariyle bu toprak hem Kd değerlerinin sıralanışı hem de maksimum adsorpsiyon değerlerinin sıralanışı açısından 22 nolu toprak ile hemen hemen benzer bir davranış göstermiştir.



Şekil 4. 21. Toprak 21'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermeleri



Şekil 4. 22. Toprak 22'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermeleri

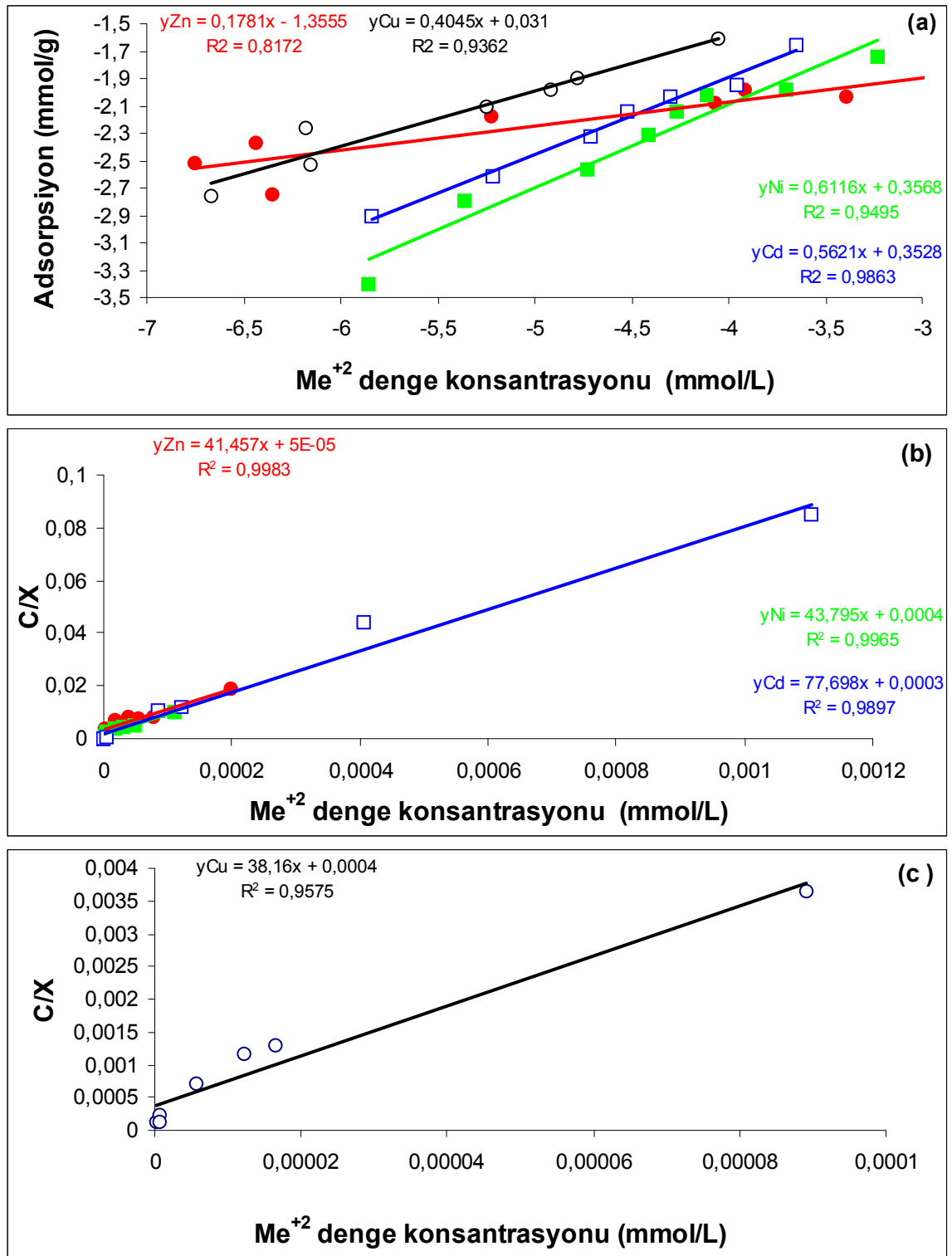


Şekil 4. 23. Toprak 23'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

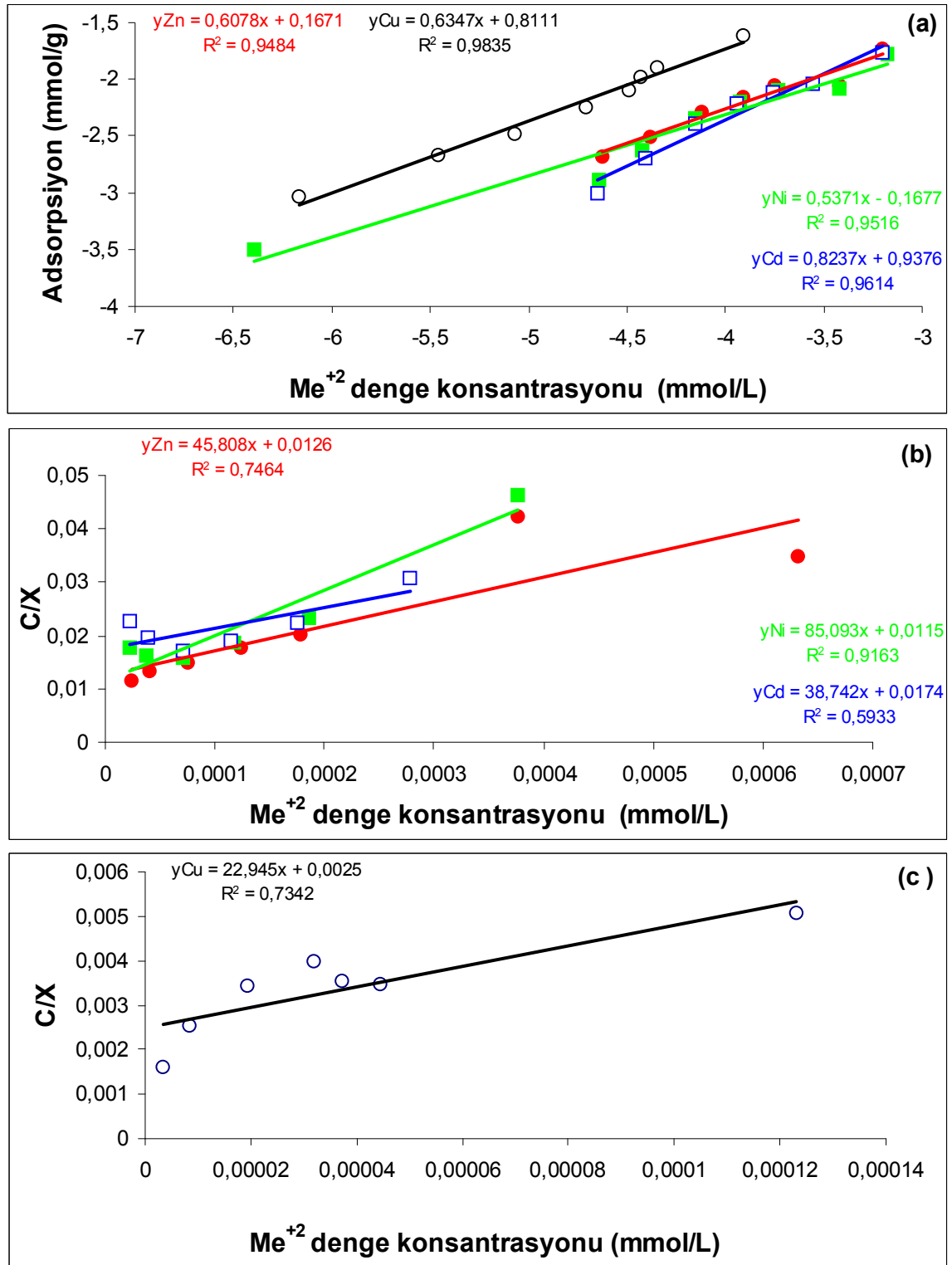
Şekil 4.24a, b, c'de Samsun ilinden alınmış 24 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8172$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Ni (0.6116 L/g) > Cd (0.5621 L/g) > Cu (0.4045 L/g) > Zn (0.1781L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0262 mmol/g), Zn (0.0241 mmol/g), Ni (0.0228 mmol/ g), Cd (0.0129 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.25a, b, c'de Samsun ilinden alınmış 24 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8532$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.8237 L/g) > Cu (0.6347 L/g) > Zn (0.6078 L/g) > Ni (0.5371 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Zn, Cd ve C unun bu topraktaki adsorpsiyonu Langmuir izotermi ile iyi bir şekilde tanımlanamamıştır ($0.5961 < R^2 < 0.7464$). Bunun nedeni iki farklı mekanizmanın bu elementlerin adsorpsiyonunda etkili olmasıdır. Bu rağmen Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar büyükten küçüğe doğru Cu (0.0436 mmol/g), Cd (0.0258 mmol/g), Zn (0.0218mmol/g) ve Ni (0.0118 mmol/ g) şeklinde sıralanmıştır.

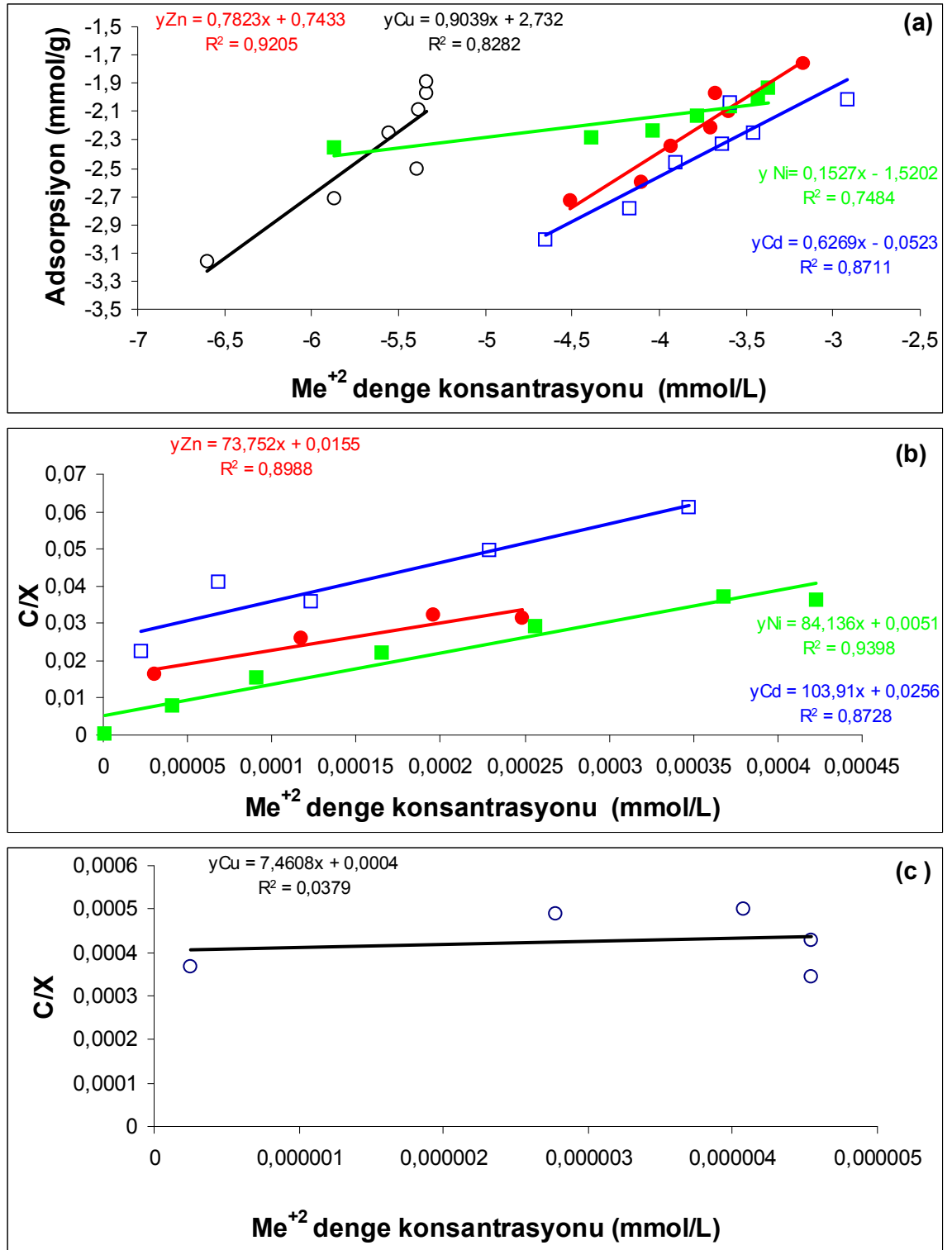
Şekil 4.26a, b, c'de Samsun ilinden alınmış 26 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Langmuir Cu izotermi dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7484$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.9039 L/g) > Zn (0.7823 L/g) > Cd (0.6269 L/g) > Ni (0.1707 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu toprakta bakır çökelme ve adsorpsiyon mekanizmalarının birlikte etkisiyle özetli fazından uzaklaştırılmasına bağlı olarak oluşan düşük eğim nedeniyle bu toprakta da Langmuir denklemiyle Cu'nun maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır. Diğer elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0136 mmol/ g), Ni (0.0119 mmol/g) ve Cd (0.0096 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4. 24. Toprak 24'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 25. Toprak 25'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

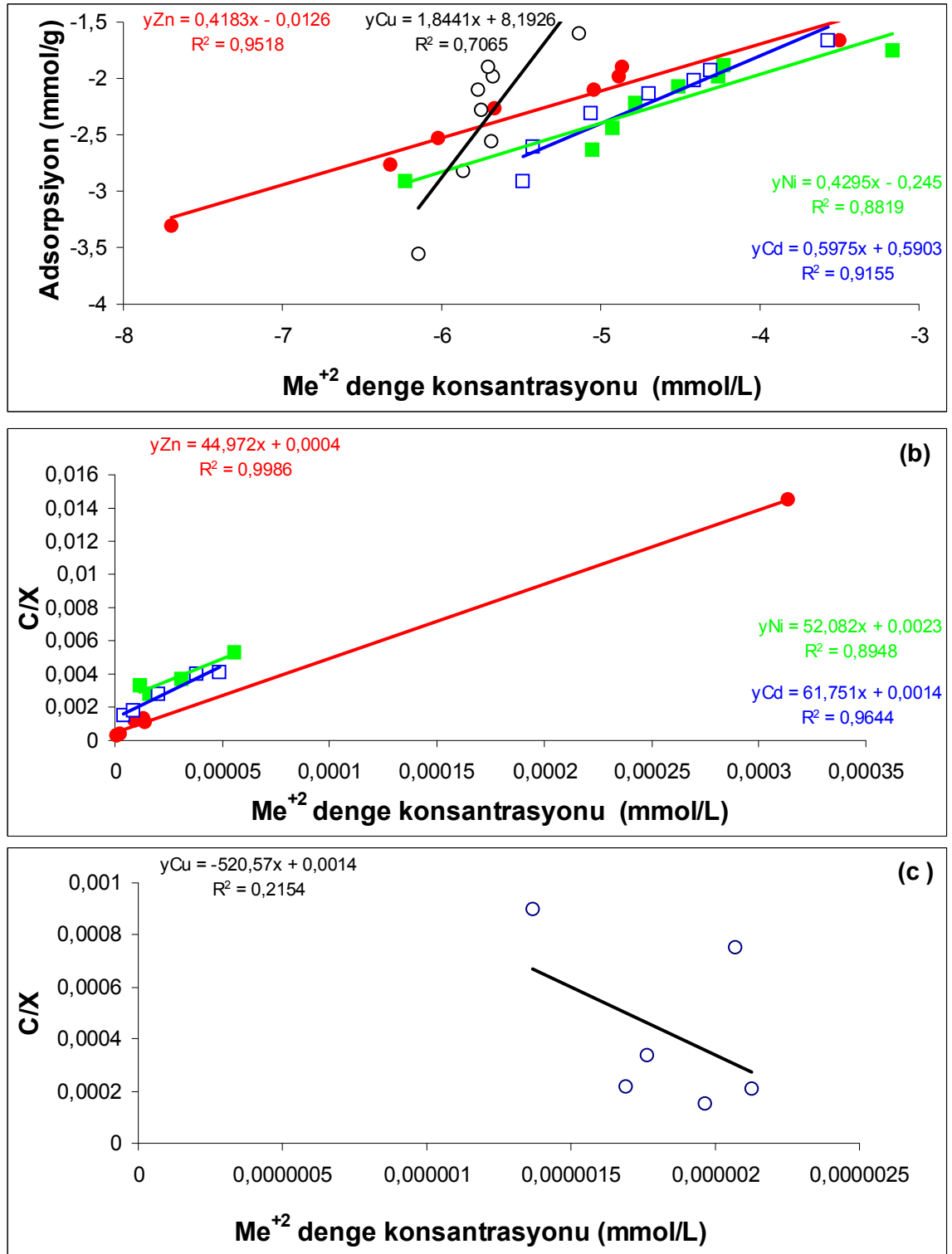


Şekil 4. 26. Toprak 26'nın a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

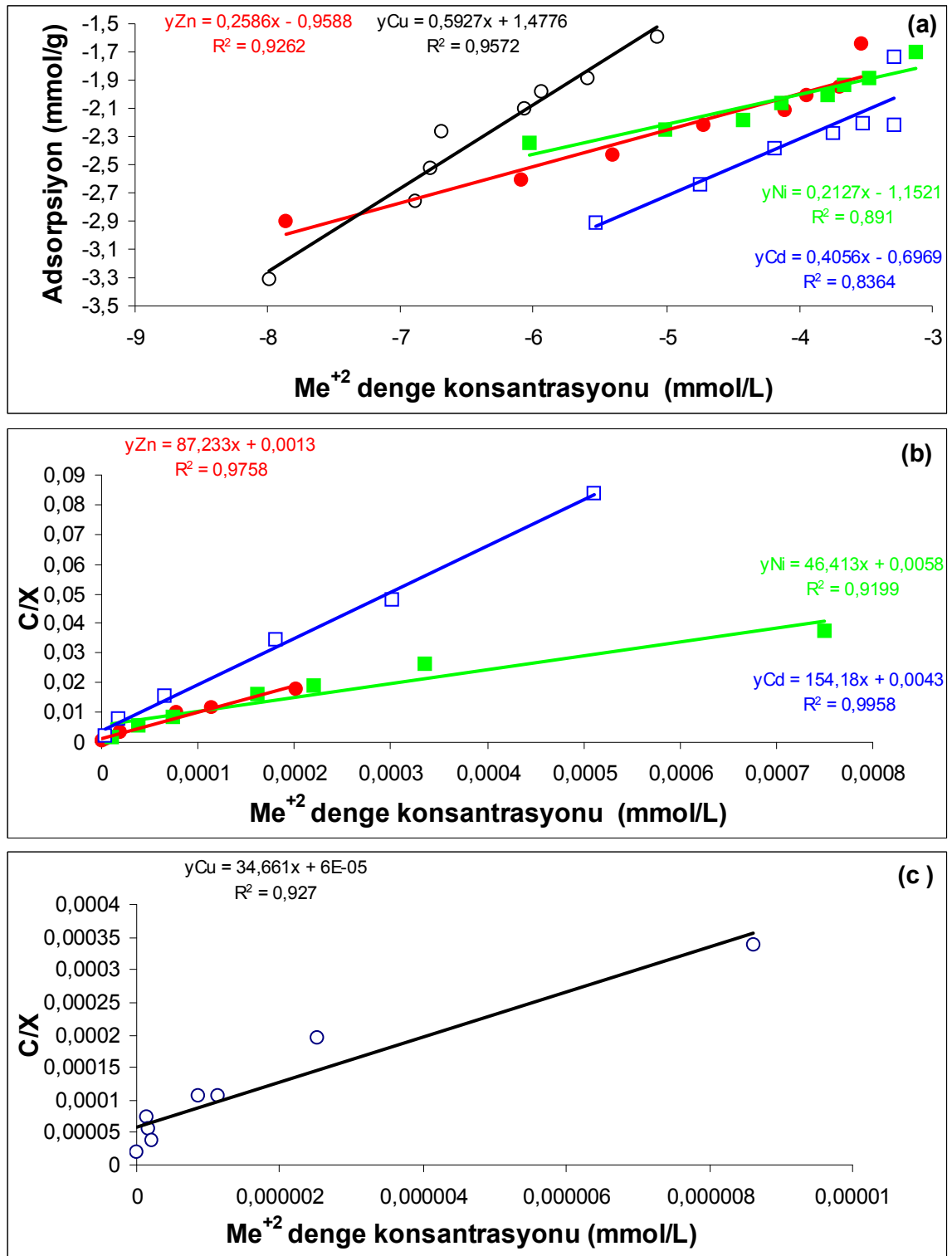
Şekil 4.27a, b, c'de Karacabey'den alınmış 27 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Langmuir Cu izotermi dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7065$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (1.8441 L/g) > Cd (0.5975 L/g) > Ni (0.4295 L/g) \geq Zn (0.4183 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu toprakta bakırın davranışı 26 nolu toprakla benzerdir. Dolayısıyla oluşan negatif eğim ve düşük regresyon katsayısı nedeniyle bu toprakta da Cu'nun maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır. Diğer elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0222 mmol/ g), Ni (0.0192 mmol/g) ve Cd (0.0162 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır. Genel itibariyle bu toprak hem Kd değerlerinin sıralanışı hem de maksimum adsorpsiyon değerlerinin sıralanışı açısından 26 nolu toprak ile hemen hemen benzer bir davranış göstermiştir.

Şekil 4.28a, b, c'de Karacabey'den alınmış 28 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8364$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.5927 L/g) > Cd (0.4056 L/g) > Zn (0.2586 L/g) > Ni (0.2127 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Elementlerin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonları ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.34.661 mmol/ g), Zn (0.0115 mmol/g) ve Cd (0.0065 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

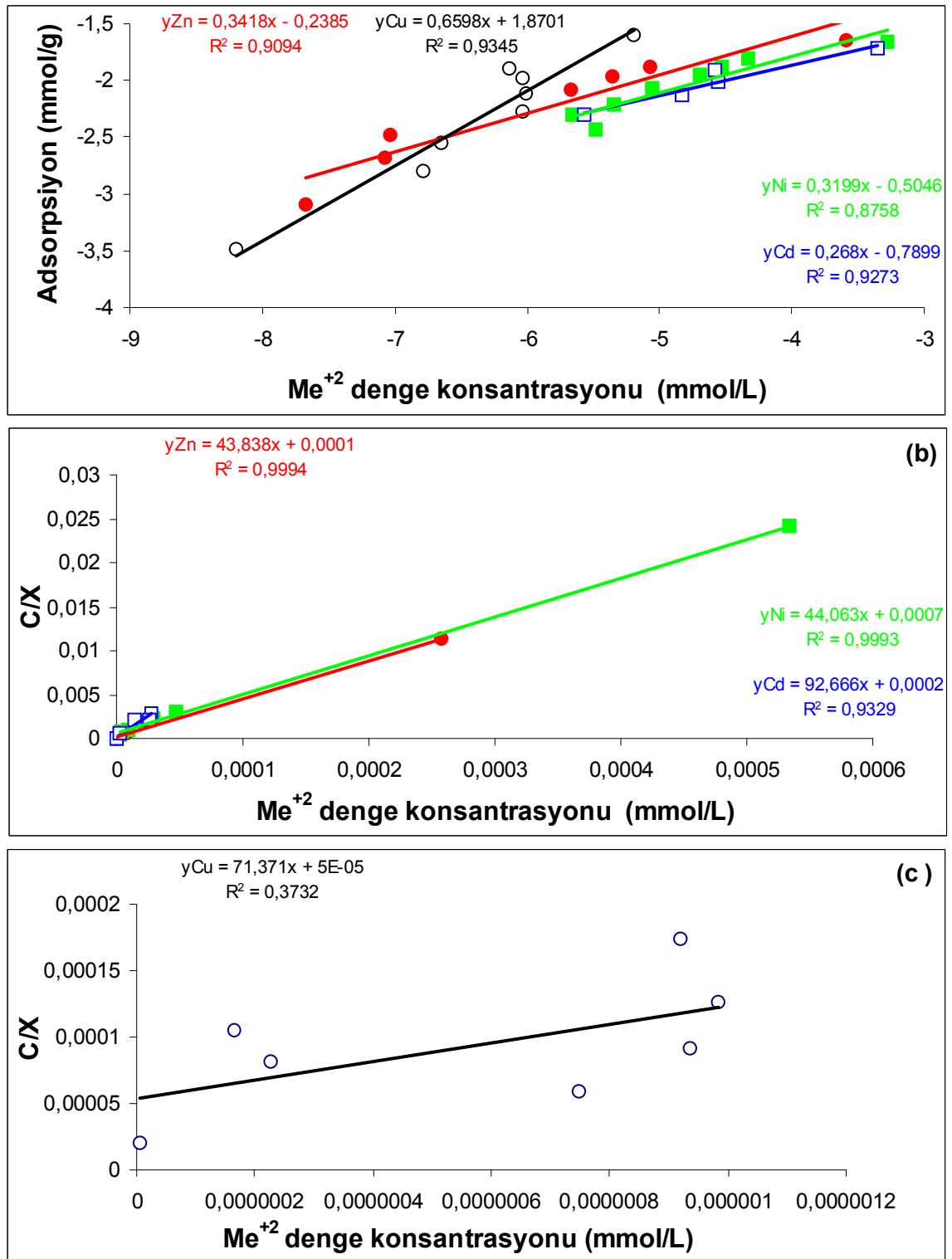
Şekil 4.29a, b, c'de Samsun ilinden alınmış 29 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmiştir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8758$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.6598 L/g) > Zn (0.3418 L/g) > Ni (0.3199 L/g) > Cd (0.268 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Cu çok düşük R^2 verdiği için maksimum adsorpsiyonu hesaplanamamıştır diğer elementler için Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0228 mmol/g), Ni (0.0227 mmol/g), Cd (0.0108 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4. 27. Toprak 27'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi



Şekil 4. 28. Toprak 28'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



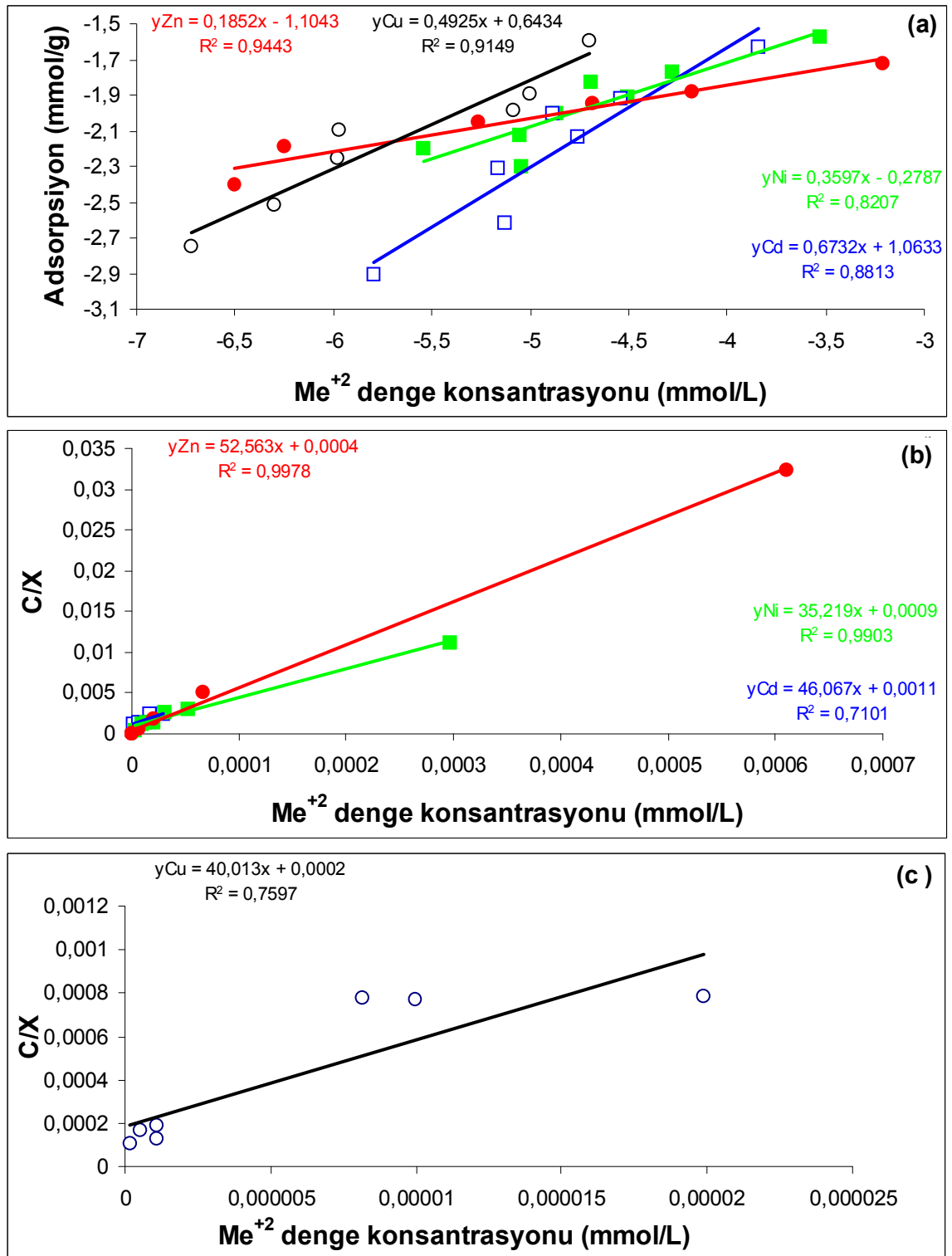
Şekil 4. 29. Toprak 29'un a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

Şekil 4.30a, b, c'de Karacabey'den alınmış 30 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.101$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.6732 L/g) > Cu (0.4925L/g) > Ni (0.3597 L/g) > Zn (0.1852 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0284 mmol/ g), Cu (0.0250 mmol/g), Cd (0.0217 mmol/g) ve Zn (0.0190 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

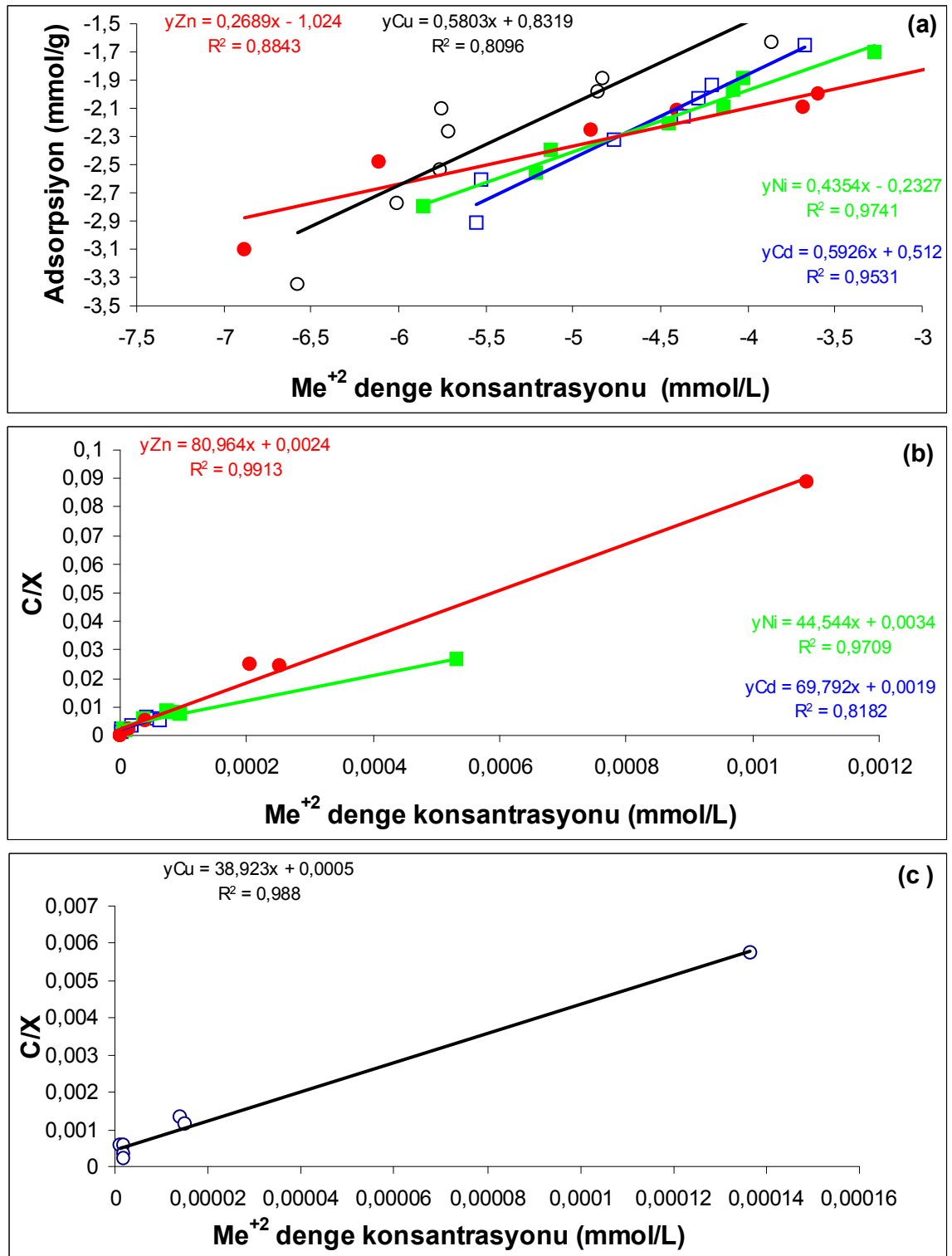
Şekil 4.31a, b, c'de Karacabey'den alınmış 31 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8096$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.5926 L/g) > Cu (0.5803 L/g) > Ni (0.4354 L/g) > Zn (0.2689 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0257 mmol/ g), Ni (0.0224 mmol/g), Cd (0.0143 mmol/g), Zn (0.0124 mmol/g) ve şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.32a, b, c'de Karacabey'den alınmış 32 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.9073$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.5747 L/g) > Cd (0.5132 L/g) > Zn (0.381 L/g) > Ni (0.323 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0298 mmol/ g), Ni (0.0209 mmol/g), Zn (0.0182 mmol/g) ve Cd (0.0132 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

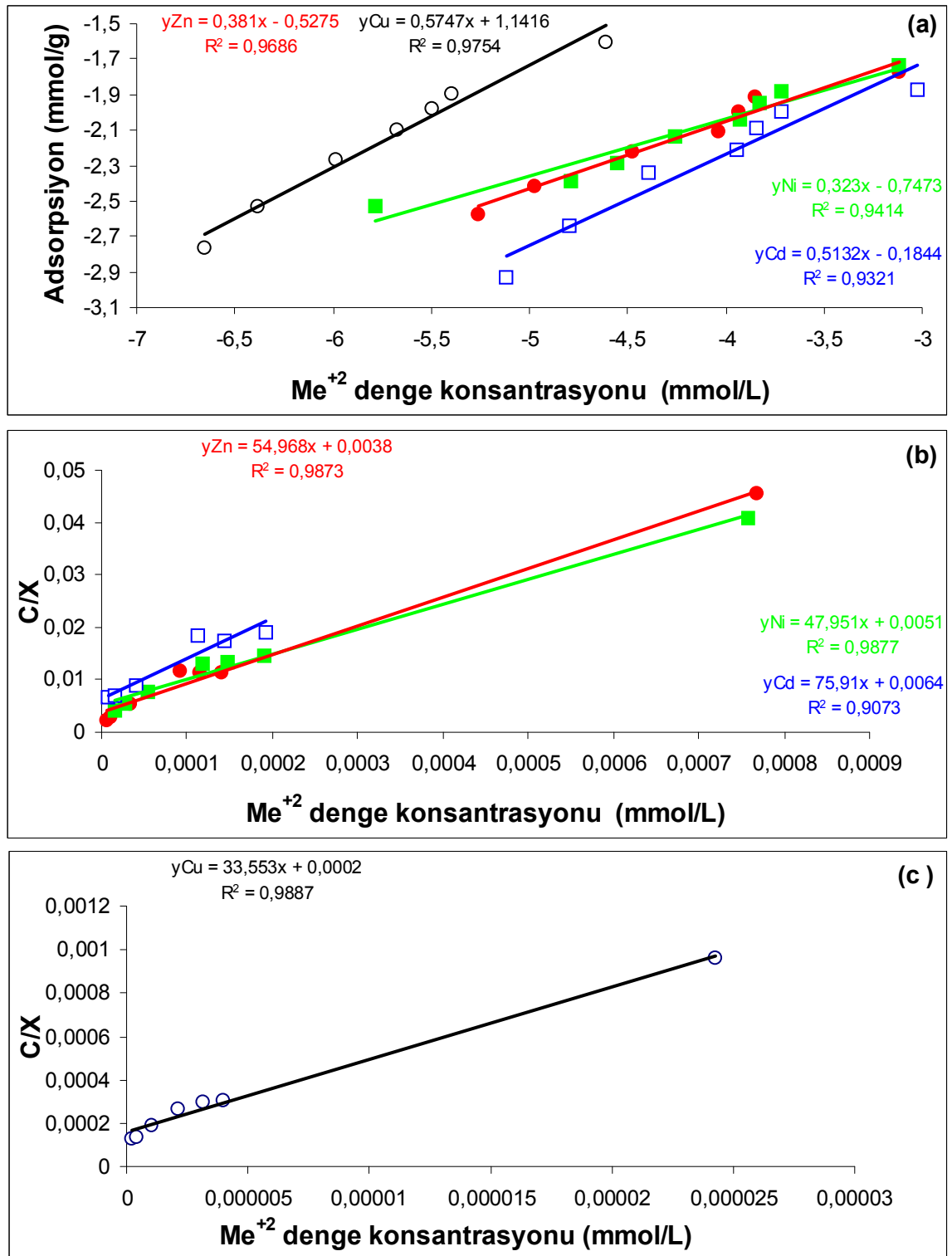
Şekil 4.33a, b, c'de Karacabey'den alınmış 33 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7953$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.5798 L/g) \geq Ni (0.5751 L/g) \geq Cu (0.5719 L/g) > Zn (0.2129 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Ni (0.0249 mmol/ g), Cd (0.0195 mmol/g), Cu (0.0133 mmol/g) ve Zn (0.0198 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.



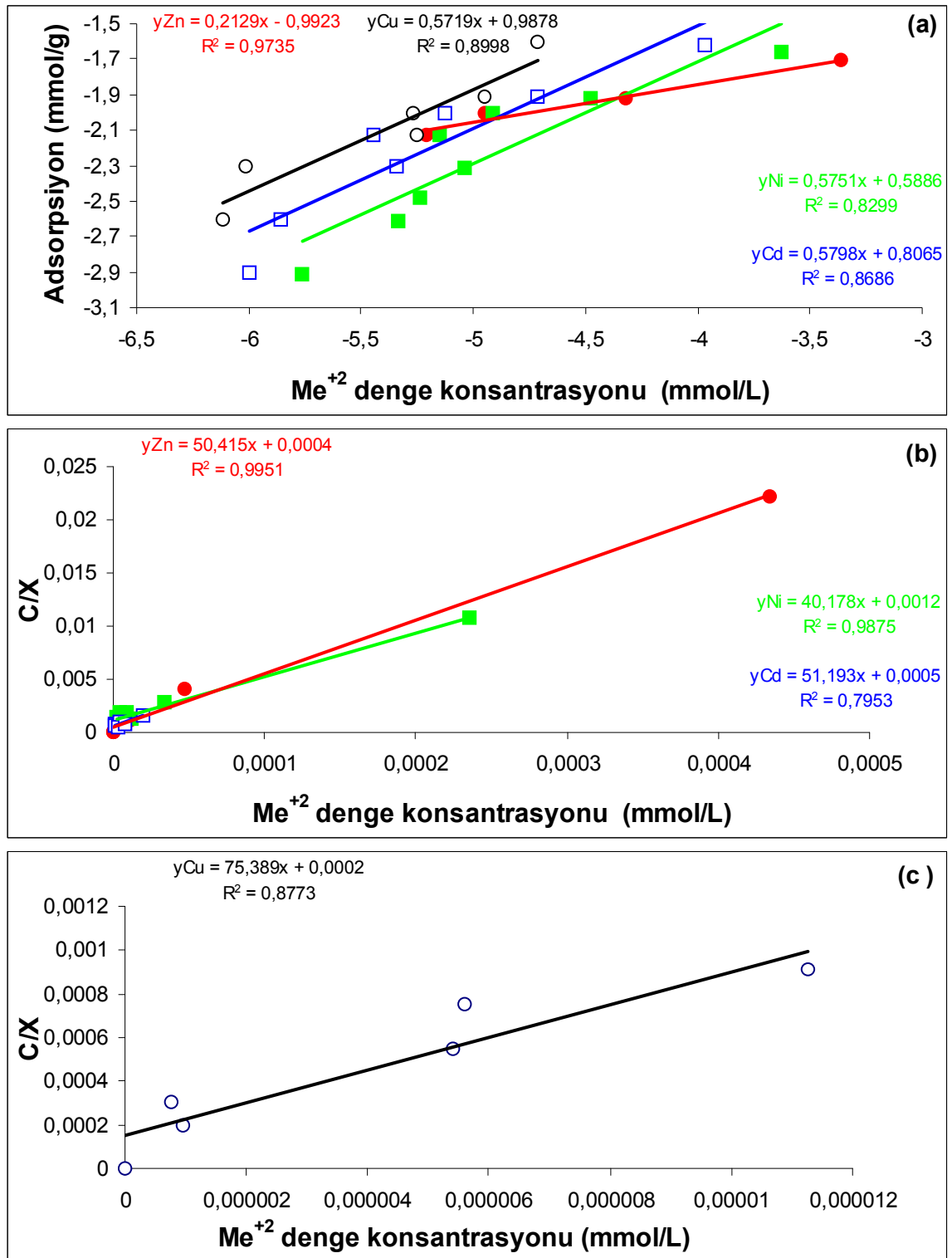
Şekil 4. 30. Toprak 30'un a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



Şekil 4. 31. Toprak 31'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi.



Şekil 4. 32. Toprak 32'nin a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi

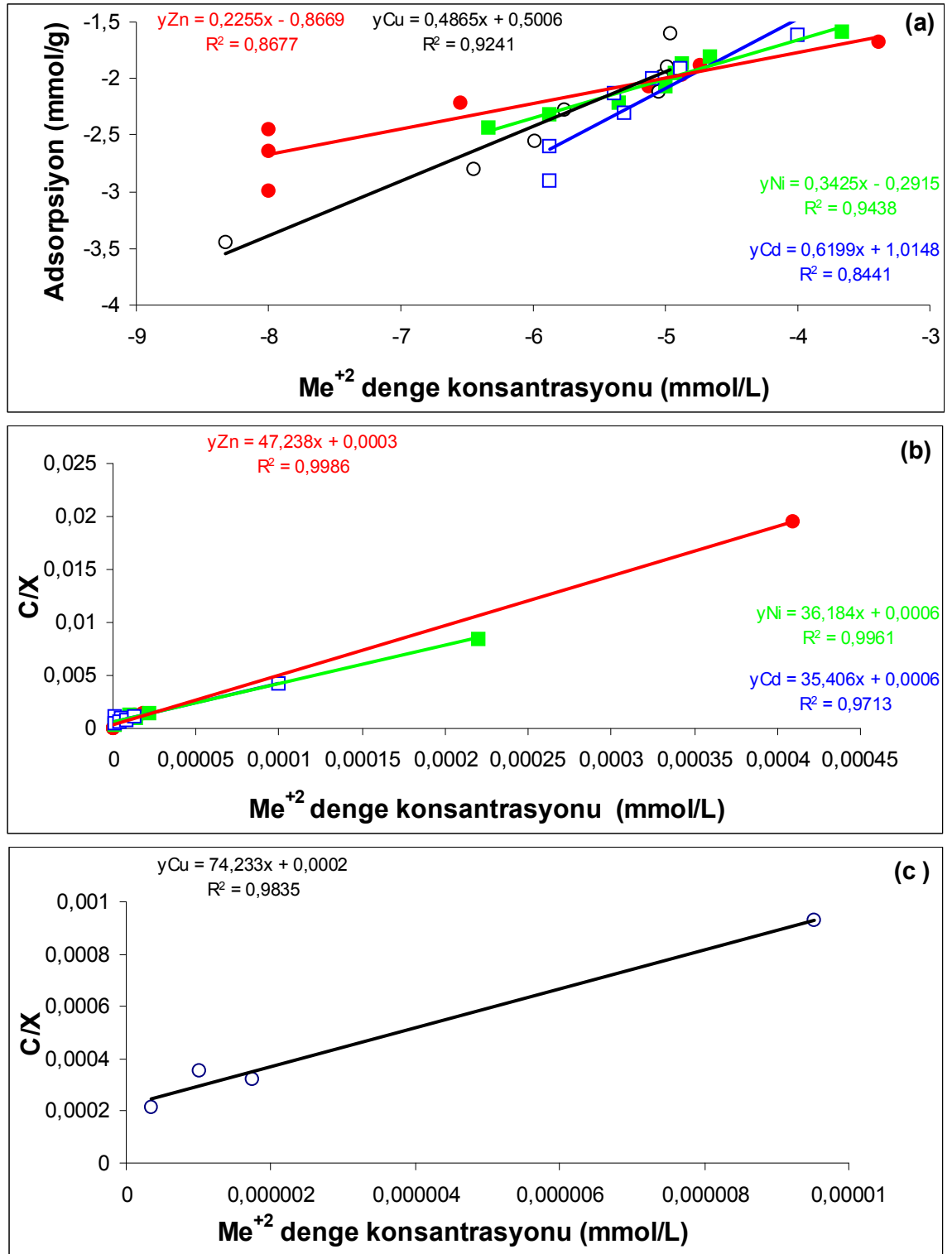


Şekil 4. 33. Toprak 33'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri

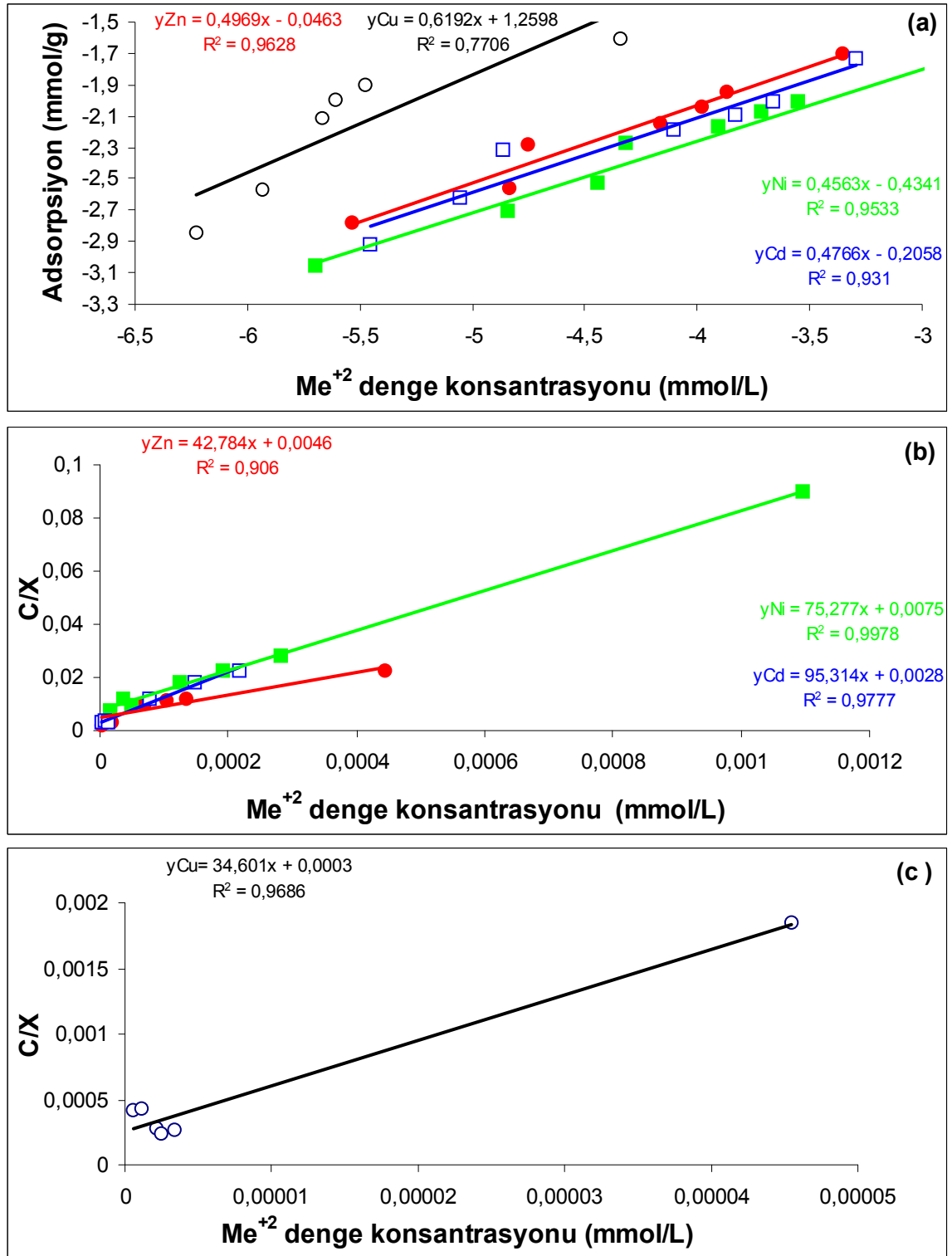
Şekil 4.34a, b, c'de Karacabey'den alınmış 34 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8441$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.6199 L/g) > Cu (0.4865 L/g) > Ni (0.3425 L/g) \geq Zn (0.2255 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cd (0.0282 mmol/g), Ni (0.0276 mmol/g), Zn (0.0212 mmol/g) ve Cu (0.0135 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

Şekil 4.35a, b, c'de Karacabey'den alınmış 35 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.7706$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cu (0.6192 L/g) > Zn (0.4969 L/g) > Cd (0.4766 L/g) > Ni (0.4563 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Cu (0.0289 mmol/g), Zn (0.0234 mmol/g), Ni (0.0132 mmol/g) ve Cd (0.0105 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.

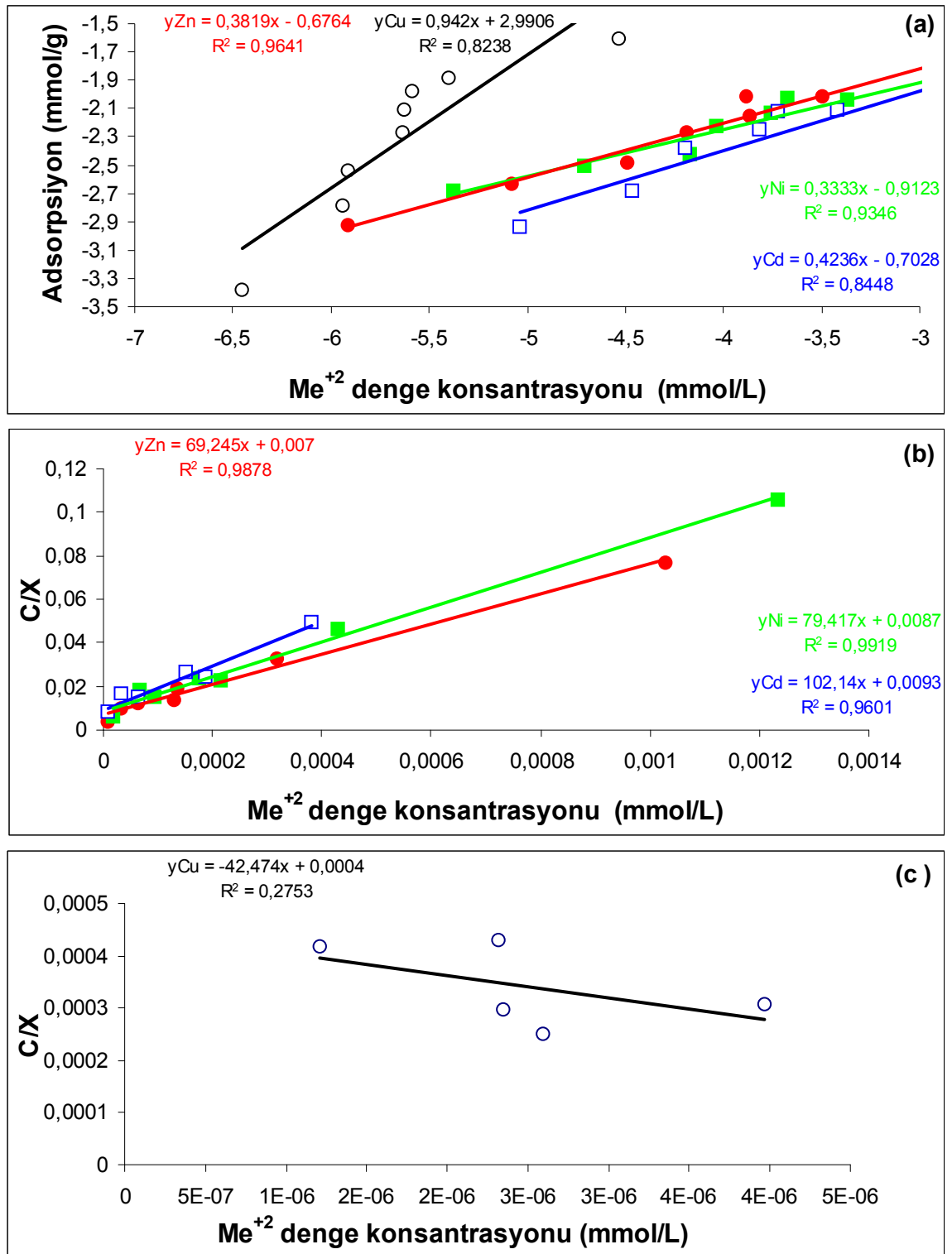
Şekil 4.36a, b, c'de Karacabey'den alınmış 36 nolu toprağın Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi verilmektedir. Bu toprakta çalışılan elementlerin tamamının adsorpsiyon verileri Cu dışında her iki izoterm ile kabul edilebilir seviyelerde tanımlanmıştır ($R^2 > 0.8238$). Kd değerlerinden belirlenen tercih sırasının Cd (0.4236 L/g) > Zn (0.3818 L/g) > Ni (0.3333 L/g) şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu toprakta Cu için maksimum adsorpsiyon negatif eğim dolayısıyla hesaplanamamıştır. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyonlar ise büyükten küçüğe doğru Zn (0.0144 mmol/g), Ni (0.0126 mmol/g) ve Cd (0.0098 mmol/g) şeklinde sıralanmıştır.



Şekil 4. 34. Toprak 34'ün a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri



Şekil 4. 35. Toprak 35'in a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermleri.



Şekil 4. 36. Toprak 36'nın a) Freundlich, b) Langmuir Zn, Cd ve Ni ve c) Langmuir Cu izotermi.

Genel olarak Freundlich izotermi Langmuir izotermine göre daha başarılı bir şekilde toprakların ağır metal izotermelerini tanımlamıştır. Langmuir izotermi çoğu Cu adsorpsiyonu olmak üzere zaman zaman adsorpsiyonu tanımlamakta yetersiz kalmıştır. Langmuir izoterminin nispeten başarısız olması temel varsayımlarında da belirtildiği gibi oluşan reaksiyonun tek tip olması gerekmektedir. Oysa toprak gibi son derece heterojen bir yapıya sahip olan adsorbatlarda zaman zaman bu izoterm yeterli tanımlamayı yapamamaktadır. Özellikle tamponlama gücü yüksek topraklarda ilave edilen element çökeltme reaksiyonlarına giriyorsa veya çalışılan başlangıç konsantrasyon sınırları gerçek adsorpsiyon ile çökeltme reaksiyonlarının geçiş bölgesine yakın ise Langmuir izotermi adsorpsiyonu tanımlayamamaktadır. Çökeltme reaksiyonlarında izoterm grafiğinde Y ekseninde yer alan C/X parametresi X in sürekli artmasına bağlı olarak sürekli bir azalma eğilimi gösterecektir. Bu durumda ise elde edilecek adsorpsiyon izoterminin eğimi negatif olarak bulunacaktır. Bu da gerçek anlamda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin hesaplanmasına izin vermemektedir. Yine adsorpsiyon/çökeltme reaksiyonlarının geçiş bölgesinde daha fazla adsorbent yüzeylerde tutulması sözkonusu olmazken herhangi bir katı fazın çökeltmesinin başlaması için gerekli enerjiyi sağlayan aşırı doymuşluk durumunun ortaya çıkması için belirli şartlarda ilgili fazın üretebileceği denge konsantrasyonun üzerinde bir konsantrasyona ulaşılması gerekmektedir. Bu durumda da C/X teriminde anormal artışlar gerçekleşmektedir. Bu da adsorpsiyon izoterminin regresyon katsayısının azalmasına neden olmakta ve dolayısıyla izoterm reaksiyonu tanımlama kabiliyetini azaltmaktadır. Tek tabakalı Langmuir adsorpsiyon modelinde yapılan varsayımlar, özellikle yüksek konsantrasyonlarda yüzeylerde meydana gelen çökeltme reaksiyonlarına bağlı olarak geçersiz olmaktadır (Olsen ve Khasawneh, 1980). Diğer taraftan Langmuir izoterminin çökeltme reaksiyonlarını da tanımladığını belirtilmektedir (Veith ve Sposito, 1977). Ancak düşük konsantrasyonlardaki çökeltme reaksiyonları ile adsorpsiyon/çökeltme reaksiyonlarının geçiş konsantrasyonlarında bu durum geçerli olmamaktadır.

Çizelge 4.1 de toprakların Freundlich parametreleri verilmiştir. Genel olarak bir değerlendirme yapıldığında K_d parametresi ya da Freundlich n parametresi değerlendirilerek topraklarda çalışılan elementlerin sırasının $Cu > Cd > Ni > Zn$ şeklinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 3. Toprakların Zn, Cu, Ni ve Cd Freundlich parametreleri

Sıra No	Zn			Cu			Ni			Cd		
	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²	n	Kf	R ²
1	0.6262	0.3376	0.9399	0.5295	0.997	0.901	0.4926	-0.355	0.965	0.6648	0.2617	0.9423
2	0.3801	0.2061	0.8907	0.6347	1.362	0.751	0.4215	0.3089	0.9577	0.562	1.1208	0.8217
3	0.1804	-1.2685	0.8817	0.3737	0.245	0.711	0.4051	0.5035	0.9177	0.3505	0.8426	0.9769
4	0.2475	-0.5778	0.8935	3.3453	17.75	0.665	0.1539	-1.0485	0.8434	0.2871	-1.4817	0.9067
5	0.2092	-0.8697	0.8392	0.4413	0.669	0.878	0.2038	-0.9456	0.7483	0.2247	-0.9172	0.713
6	0.378	-1.0072	0.8076	0.5681	0.18	0.834	0.9117	1.2745	0.8682	1.5798	4.0332	0.699
7	0.2429	-1.266	0.888	1.0328	3.196	0.918	0.5611	-0.0373	0.9891	0.8857	1.2259	0.9693
8	0.4706	-0.1777	0.8349	1.0078	2.979	0.818	0.6811	0.5785	0.7559	0.4647	-0.2594	0.7919
9	0.4268	-0.476	0.9395	0.58	0.7473	0.9804	0.5004	0.3037	0.9732	0.638	0.2892	0.9574
10	0.3975	-0.2365	0.9916	1.1995	4.215	0.815	0.4849	0.0579	0.9888	0.6515	0.8486	0.9648
11	0.4881	0.053	0.9791	0.8287	2.277	0.802	0.5937	0.2944	0.8143	0.5476	0.3043	0.957
12	0.5161	-0.1272	0.9374	0.4061	0.101	0.978	0.5119	-0.3145	0.9117	1.2218	2.4061	0.9494
13	0.2419	-0.6268	0.6054	1.1942	5.2442	0.8601	0.4322	-0.0223	0.8479	0.5107	0.2859	0.5936
14	0.2561	-0.6724	0.8262	0.6503	1.438	0.882	0.4427	0.1787	0.7553	0.5351	0.6662	0.6777
15	0.251	-0.7693	0.9394	2.7296	14.17	0.985	0.3718	-0.4935	0.9713	0.3793	-0.456	0.9789
16	0.1752	-1.1024	0.8757	0.4381	0.378	0.961	0.4134	-0.0361	0.8401	0.5987	0.8128	0.9156
17	0.2051	-1.0352	0.9376	0.3493	-0.08	0.911	0.4549	0.0386	0.9692	0.6153	0.7663	0.9756
18	0.2968	-0.5371	0.7785	0.7955	2.61	0.725	0.3569	-0.497	0.9026	0.7405	1.0779	0.9049
19	0.2877	-0.6476	0.9635	0.4186	0.216	0.956	0.4759	0.1933	0.8756	0.5622	0.6633	0.9026
20	0.3247	-0.8976	0.7519	1.5388	6.907	0.813	0.3427	-0.395	0.802	0.3922	-0.1858	0.8041
21	0.1846	-1.1453	0.9233	0.726	2.139	0.853	0.2992	-0.8153	0.9311	0.2244	-1.1394	0.9018
22	0.2035	-0.8173	0.9652	2.761	14.16	0.693	0.2853	-0.6039	0.9232	0.3736	-0.2818	0.9703
23	0.1211	-1.0785	0.8666	2.0429	9.306	0.813	0.4221	-0.0878	0.9131	0.4495	0.11	0.979
24	0.1781	-1.3555	0.8172	0.4045	0.031	0.936	0.6116	0.3568	0.9495	0.5621	0.3528	0.9863
25	0.6078	0.1671	0.9484	0.6347	0.811	0.984	0.5371	-0.1677	0.9516	0.8237	0.9376	0.9614
26	0.7823	0.7433	0.9205	0.9039	2.732	0.828	0.1527	-1.5202	0.7484	0.6269	-0.0523	0.8711
27	0.4183	-0.0126	0.9518	1.8441	8.193	0.707	0.4295	-0.245	0.8819	0.5975	0.5903	0.9155
28	0.2586	-0.9588	0.9262	0.5927	1.478	0.957	0.2127	-1.1521	0.891	0.4056	-0.6969	0.8364
29	0.3418	-0.2385	0.9094	0.6598	1.87	0.935	0.3199	-0.5046	0.8758	0.268	-0.7899	0.9273
30	0.1852	-1.1043	0.9443	0.4925	0.643	0.915	0.3597	-0.2987	0.8207	0.6732	1.0633	0.8813
31	0.2689	-1.024	0.8843	0.5803	0.832	0.81	0.4354	-0.2327	0.9741	0.5926	0.512	0.9531
32	0.381	-0.5275	0.9686	0.5747	1.142	0.975	0.323	-0.7473	0.9414	0.5132	-0.1744	0.9321
33	0.2129	-0.9923	0.9735	0.5719	0.988	0.9	0.5751	0.5886	0.8299	0.5798	0.8065	0.8686
34	0.2255	-0.8669	0.8677	0.4865	0.501	0.924	0.3425	-0.2915	0.9138	0.6199	1.0148	0.8441
35	0.4969	0.0463	0.9628	0.6192	1.26	0.771	0.4563	-0.4341	0.9533	0.4766	-0.2058	0.931
36	0.3819	-0.6764	0.9641	0.942	2.991	0.824	0.3333	-0.9123	0.9346	0.4236	-0.7028	0.8448
Ort	0.329			0.942			0.425			0.5728		

Ortalama değerlere bakıldığında Freundlich n parametresi Cu için 0.942, Cd için 0.5728, Ni için 0.425 ve Zn için 0.329 l/g olduğu görülmektedir. Liao ve Selim (2009) yaptıkları çalışmada Freundlich n parametresinin 0.5-0.64 arasında dar bir limitte değişim gösterdiğini bildirmektedir. Çalışılan toprakların önemli bir kısmı bu sınırlara yakın olmakla beraber oldukça yüksek veya düşük değerler de bulunmuştur. Bu durumun temel nedeni bu çalışmada 7 farklı ilden (iklim ve jeolojik toprak oluşum süreçleri birbirinden çok farklı) 36 farklı toprağın kullanılmasıdır (Çizelge 3. 1). Zira bu şekilde birçok toprak karakteri çok geniş sınırlar içinde değişim gösterdiğinden daha geniş bir değişim aralığı elde edilmiştir. Topraklar farklı toprak yapan süreçler altında olduğundan fiziksel, kimyasal özelliklerinin yanında mineralojik özellikleri de önemli farklılıklar göstermektedir.

Freundlich izoterm parametreleriyle toprak özellikleri arasında yapılan korelasyon analizleri, özellikle toprak pH'sının, kireç miktarı ile kil miktarının önemli bir etki yaptığını göstermektedir (Çizelge 4.2). Dünyanın farklı kesimlerinde çalışan araştırmacılar toprakların ağır metalleri tercihli olarak adsorbe etmesini toprakların mineralojik özelliklerine (Lafuente ve ark., 2008; Covelo, 2008), toprak pH'sına (Serrano ve ark., 2009), kil tipi, miktarı ve KDK'ya (Umsan, 2009), pH ve KDK'ya (Lu ve Xu, 2009), genelde toprak özelliklerine (Shaheen, 2009) bağlamışlardır. Şüphesiz ki toprak ve fiziksel çalışma şartlarının dışında çalışılan elementlerin başlangıç konsantrasyonunda temelde gerçekleşecek reaksiyonu (adsorpsiyon veya çökeltme) etkilediğinden önemli bir parametre olması gerekmektedir. Zira artan konsantrasyon ile yüzeyin farklı bir yapı kazanması adsorbent adsorbata karşı olan ilgisini veya bağlanma eğilimini önemli ölçüde değiştirmektedir ki bu linear izotermelerde konsantrasyon artışıyla görülen plato oluşumunun temel nedenleri arasındadır. Freundlich izoterminin Zn, Ni ve Cd nin n parametresi ile toprak pH' sı arasında çok önemli ($P > 0.01$ ya da **) ilişkiler olduğunu göstermektedir. Bu durum toprak pH' sı arttığında çözelti fazında bulunan metal iyonlarının daha az adsorbe olan formlara dönüştüğünü ya da bu pH larda meydana gelen reaksiyonların bağlanma enerjisinin azaldığını göstermektedir. Bu şekilde olduğunda izotermin eğiminde bir azalma meydana gelmektedir. Benzer şekilde Hongping ve ark. (2000) ve Uygur (1998) pH 6.5 üzerinde metal iyonların adsorpsiyonunun arttığını ancak bu artıştan genellikle çökeltme reaksiyonlarının sorumlu olduğunu ve bu bölgede Freundlich izoterminin eğiminin

azaldığı bildirilmektedir. Bu eğim azalması kireçli topraklarda genellikle karbonat ve/veya hidroksi fazlarının çökmesiyle gerçekleşmektedir (Uygur ve Rimmer, 2000).

Freundlich izoterminin parametreleri ile kireç içeriği arasında pH da olduğu gibi önemli bir negatif ilişki belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Ancak kireç içeriği ile Kf (n) parametresi arasında belirlenen pozitif ilişki karbonatların bakırın çözelti fazından uzaklaştırılmasında önemli bir etkisinin olduğunun göstergesi olarak değerlendirilebilir. Nitekim Lindsay (1979) bakır karbonatların termodinamik açıdan kararlı bir bileşen olduğunu bildirmektedir. Yine Cu'nun adsorpsiyon parametreleri kil içeriğiyle de önemli derecede pozitif ilişki korelasyon vermiştir. Bu da artan kil içeriğiyle daha fazla bakırın adsorbe edildiğinin bir göstergesidir. Bakır adsorpsiyon parametreleri toprakların içerdiği toplam Ni içeriğiyle de ilişkili bulunmuştur. Bu durum toprakların minerolojisinden kaynaklanabilir.

Langmuir parametreleri ile toprak özellikleri arasındaki korelasyonlar Çizelge 4.3 te verilmiştir. Langmuir k parametresi toprak pH sı ve kireç içeriğiyle çok önemli negatif korelasyonlar vermiştir. Aslında kireçli topraklar da toprak pH'sı büyük ölçüde ortamda bulunan karbonatlar tarafından belirlenmektedir. Yani bu iki parametre arasında özellikle alkalın pH larda önemli ilişkiler bulunmaktadır. Artan pH ile diğer taraftan ağır metallere karşı büyük ilgisi bulunan oksit minerallerinin hem elektrik yükü olarak nötralize olması (sıfır elektrik yüküne yaklaşması) hem de oksitlerin azalan çözünürlüğü nedeniyle oksitlerle birlikte çökme eğilimini azaltması nedeniyle adsorpsiyonun azalması mümkün olabilmektedir.

Cd 'nin reaksiyonları açısından ilginç bir nokta bulunmaktadır. Çözelti fazında bulunan tuz konsantrasyonu ile Cd adsorpsiyonunda önemli bir artış olduğu korelasyon katsayılarından anlaşılmaktadır. Bu durum, özellikle kireçli topraklarda çözünebilir tuzun anyonlarından önemli bir kısmını karbonat ve bikarbonatların oluşturmasıdır. Yine Papadopoulos ve Rowell (1989) kireçli topraklarda Cd nin $CdCO_3$ şeklinde çökeldiğini bildirmektedir ki bu davranışı bir derece açıklamaktadır.

Çizelge 4. 4. Freundlich parametreleri ile toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkileri

Element	İzoterm Parametresi	Toprak Özellikleri							Toplam Element İçeriği				
		Tuz	KDK	Kum	Silt	Kil	pH	O.M.	Kireç	Ni	Cu	Zn	Cd
Çinko	<i>n</i>	-0.276	-0.321	-0.016	0.078	-0.036	-0.493	0.172	-0.454	-0.105	0.136	-0.081	0.322
	<i>K_f</i>	-0.056	-0.300	-0.193	0.183	0.111	-0.212	0.094	-0.274	-0.025	-0.002	-0.027	0.291
Bakır	<i>n</i>	0.313	-0.032	-0.294	0.103	0.356	0.230	-0.214	0.325	0.319	-0.157	-0.054	-0.086
	<i>K_f</i>	0.329	-0.047	-0.288	0.097	0.355	0.261	-0.230	0.343	0.357	-0.138	-0.052	-0.077
Nikel	<i>n</i>	-0.282	0.033	0.060	0.196	-0.217	-0.459	0.108	-0.344	-0.213	-0.035	-0.096	0.093
	<i>K_f</i>	0.031	0.200	-0.068	0.265	-0.088	-0.165	-0.042	-0.134	-0.208	-0.209	-0.049	-0.033
Kadmiyum	<i>n</i>	-0.180	-0.115	0.060	0.103	-0.119	-0.466	-0.005	-0.458	0.002	-0.215	-0.002	0.068
	<i>K_f</i>	-0.130	0.117	0.161	0.047	-0.224	-0.440	0.206	-0.209	-0.310	0.008	0.034	-0.022

P<0.05 seviyesinde r= 0.3246; P< 0.01 seviyesinde r=0.4182 önemlidir.

Çizelge 4. 5. Langmuir parametreleri ile toprakların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkileri

Element	İzoterm Parametresi	Toprak Özellikleri								Toplam Element İçeriği			
		Tuz	KDK	Kum	Silt	Kil	pH	O.M.	Kireç	Ni	Cu	Zn	Cd
Çinko	b	-0.163	0.005	-0.037	0.205	-0.077	-0.055	-0.169	-0.248	0.186	-0.018	-0.190	0.117
	k	-0.271	-0.110	0.127	-0.023	-0.100	-0.664	0.214	-0.412	-0.074	0.163	-0.108	0.107
Bakır	b	-0.095	0.073	0.015	0.178	-0.181	-0.005	-0.087	-0.170	-0.101	0.069	0.024	0.017
	k	-0.151	-0.029	-0.064	0.114	0.063	-0.498	0.200	-0.336	0.169	0.006	-0.112	0.275
Nikel	b	-0.089	-0.314	0.115	0.177	-0.247	-0.336	-0.066	-0.238	0.236	0.228	-0.148	0.393
	k	-0.322	-0.147	0.234	-0.050	-0.242	-0.606	0.245	-0.407	0.025	0.411	-0.172	0.342
Kadmiyum	b	0.488	-0.145	0.059	0.060	-0.052	0.261	-0.184	0.070	0.287	-0.116	-0.072	0.092
	k	-0.288	-0.169	0.075	0.017	-0.087	-0.699	0.158	-0.437	-0.088	0.258	-0.093	0.013

P<0.05 seviyesinde r= 0.3246; P< 0.01 seviyesinde r=0.4182 önemlidir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sonuç olarak toprakların rekabetli adsorpsiyonunun değerlendirilmesinde özellikle Freundlich izotermi başarıyla kullanılabilirdiği gözlenmiştir. Genelde Freundlich izotermindeki n veya K_d katsayısı bu değerlendirme için uygun bir parametredir.

Rekabet koşullarında, yani birden fazla element ekivalant miktarlarda toprağa uygulandığında hem Freundlich hem de Langmuir izotermi kullanılabilir. Ancak herhangi bir element için adsorpsiyon kapasitesi ve bağlama enerjisi çok yüksek olan topraklarda genelde Langmuir izotermi yeterince tanımlama yapamamaktadır.

Topraklarda çalışılan ağır metaller genelde Cu, Cd, Ni ve Zn şeklinde bir sıralama ile adsorbe edilmektedir. Diğer bir deyişle Cu en fazla miktarda adsorbe edilirken bunu Cd, Ni ve Zn takip etmektedir. Ancak bu sıralama her toprak için geçerli olmayıp toprak özellikleri değiştiğinde adsorpsiyon tercih sırasında da değişmeler meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon izoterm parametreleri ile toprak özelliklerinden pH, karbonat ve kil miktarı önemli karakterlerdir. Cd diğer elementlerin aksine toprak tuzluluğu ile de önemli bir korelasyon vererekten farklı bir davranış göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Adriano, D.C., 1986. **Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. Springer-Verlag, New York.
- Allison, L.E., Moode, C.D., 1965. Carbonate. (ed: C.A. Black), **Methods of Soil Analysis. Part 2**. Agronomy Series. No. 9, ASA. 1379-1396, Wisconsin.
- Alloway, B.J., 1995b. The origins of heavy metals in soils. In: Alloway, B.J. (Ed.), **Heavy metals in soils**. Blackie Academic & Professional, London, pp. 38–57.
- Aydin, M.E., Özcan, S., Sari, S. 2004. Agir Metallerin Doğal Killerle Uzaklaştırılması. **1. Ulusal Çevre Kongresi** 13-15 Ekim.
- Baker, D.L., 1990. Copper. In: Alloway, B.J. (Ed.), **Heavy Metals in Soils**. Blackie & Sons, London, UK, pp. 151–176.
- Basta, N.T., and M.A. Tabatabai. 1992. Effect of Cropping Systems on Adsorption of Metals by Soils.3. Competitive Adsorption. **Soil Science** 153:331-340.
- Başar, H., 2001. Bursa İli Topraklarının Verimlilik Durumlarının Toprak Analizleri ile İncelenmesi. **Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi**, 15 (2):69-83
- Battaglia, A., N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, and M. Pietroletti. 2007. Reduction of Pb and Zn bioavailable forms in metal polluted soils due to paper mill sludge addition - Effects on Pb and Zn transferability to barley. **Bioresource Technology** 98:2993-2999.
- Bergmann, W., 1993. **ErnShrungsstorungen bei Kulturpflanzen. Dritte, erweiterte Auflage**, Gustav Fischer Verlag Jena. Stuttgart.
- Berti, W.R., Jacobs, L.W., 1996. Distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge application. **Journal of Environmental Quality** 27 (6), 1280–1286.
- Bolton, K. A. and L. J. Evans (1996). "Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils." **Canadian Journal of Soil Science** 76(2): 183-189.
- Bouyoucos, G.J., 1952. A Recalibration of the Hydrometer for Making Mechanical Analysis of Soil. **Agronomy Journal**, 43 (9): 434-438.
- Breusch, F.L., 1957. **Genel Kimya. Fen Fakültesi Yayınları** No:336. İstanbul
- Chapman, H.D., 1965. Cation Exchange Capacity. In: C.A. Black et al. (ed.). In: **Methods of Soil Analysis**. ASA, Inc, Agronomy , 9: 891-901, Wisconsin
- Chao, T T. 1972.
- Covelo, E.F., M.L.A. Couce, and F.A. Vega. 2004. Competitive adsorption and Desorption of cadmium, chromium, copper, nickel, lead, and zinc by humic umbrisols. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 35:2709-2729.
- Covelo, E.F., F.A. Vega, and M.L. Andrade. 2008. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a Fibric Histosol and its organo-mineral fraction. **Journal of Hazardous Materials** 159:342-347.

- Çamur, M. Z., Yazıcıgil, H. 2005. Laboratory Determination of Multicomponent Effective Diffusion Coefficients for Heavy Metals in Compacted Clay. **Turkish Journal of Earth Science**. 14(1):91-103.
- Çepel, N., 1997. **Toprak Kirliliği Erozyon ve Çevreye Verdiği Zararlar. Türkiye Erozyonla Mücadele, Ağaçlandırma ve Doğal Varlıkları Koruma Vakfı Yayın No: 14 3-35s.**
- Elzinga, E.J., Reeder, R.J., 2002. X ray absorption spectroscopy study of Cu⁺² and Zn²⁺ adsorption complexes at the calcite surface: implications for site specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. **Geochimica Cosmochimica Acta** 66, 3943–3954.
- Freibach, H. S., Hadar, Y. 2004. Interaction of Iron Chelating Agents with Clay Minerals. **Soil Science Society American Journal**, 68(2): 470-481.
- Gao, S.A., W.J. Walker, R.A. Dahlgren, and J. Bold. 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water Air and Soil Pollution** 93:331-345.
- Gao, S., Walker, W.J., Dahlgren, R.A., Bold, J., 1997. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water Air Soil Pollution** 93, 331–345.
- G. Renella, P. Adamo, M. R. Bianco L. Landi, P. Violante & P. Nannipieri .2004. availability and speciation of cadmium added to a calcareous soil under various managements. **European Journal of Soil Science**, 55, 123–133.
- Groenenberg, J.E., G.F. Koopmans, and R.N.J. Comans. 2010. Uncertainty Analysis of the Nonideal Competitive Adsorption-Donnan Model: Effects of Dissolved Organic Matter Variability on Predicted Metal Speciation in Soil Solution. **Environmental Science and Technology** 44:1340-1346.
- Gomes, P.C., Fontes, M.P., da Silva, A.G., Mendoca, E.S., Netto, A.R., 2001. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metal by Brazilian soils. **Soil Science Society American Journal** 65, 1115–1121.
- Hakerlerler.H D.Okur B. Saatçi.N (1994) **Gümöldür ve Bolçova'daki satsuma mandalin bahçelerinde Ağır Metal Kirliliğinin Araştırılması**. E.Ü Araştırma proje raporu. Proje No:92-2Rf-47.
- He, Z.L., Zhang, M.K., Calvert, D.V., Stoffella, P.J., Yong, X.E., and Yu, S., 2004. Transport of heavy metals in surface runoff from vegetable and citrus fields. **Soil Science Society American Journal**, cilt ve sayfanı?.
- Herms, U. und G. Briimmer, 1980. Einfluß der Bodenreaktion auf Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, und Blei in Boden und Kompostierten Siedlungsabfällen. **Landwirtsch. Forschung** 33,4, 408-423.
- Hongping, H., Jiugau, G., Xiande, X., Jinlian, P. 2000. Experimental Study of the Selective Adsorption of Heavy Metals onto Clay Minerals. **Chinese Journal of Geochemistry**. 19(2):105-109.
- Hooda, P.S., Alloway, B.J., 1993. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *Soil Sci.* 44, 97–110.

- Hooda, P.S., Alloway, B.J., 1994. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludge soils. **Water Air Soil Pollution** 74, 235–250.
- Jalali, M., and S. Moharrami. 2007. **Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. Geoderma** 140:156-163.
- Jalali, M. and G. Khanboluki. 2008. Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter. **Environmental Monitoring and Assessment** 136:327–335
- Janssen, R. P. T., Bruggenwert, M. G. M., Van-Rjemsddk, W. H. 2003. Zinc Adsorption on Montmorillonite-Al Hydroxide Polymer Systems. **European Journal of Soil Science**, 54: 347-355.
- Jeong, C.Y., S.D. Young, and S.J. Marshall. 2007. Competitive adsorption humic substances by a of heavy metals in simple ligand model. **Soil Science Society of America Journal** 71:515-528.
- Kabata-Pendias, A. and H. Pendias , 1992. **Trace Elements in Soils and Plants**. 2nd Edition CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor London.
- Karathanasis, A.D. 1999. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. **Soil Science Society of America Journal** 63:830-838.
- Knudsen, D., Peterson, G.A. and Pratt, P.F., 1982. Lithium, Sodium, and Potassium. In: A.L. Page (editor). **Methods of Soil Analysis Part 2. Chemical and Microbiological Properties**. Second edition ASA, Inc., 9: 225-246, Wisconsin.
- Lafuente, A.L., C. Gonzalez, J.R. Quintana, A. Vazquez, and A. Romero. 2008. Mobility of heavy metals in poorly developed carbonate soils in the Mediterranean region. **Geoderma** 145:238-244.
- Lair, G. J., M. H. Gerzabek, et al. (2007). "Retention of copper, cadmium and zinc in soil and its textural fractions influenced by long-term field management." **European Journal of Soil Science** 58(5): 1145-1154.
- Liao, L.X., and H.M. Selim. 2009. Competitive Sorption of Nickel and Cadmium in Different Soils. **Soil Science** 174:549-555.
- Lin, S.H., and R.S. Juang. 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. **Journal of Hazardous Materials** 92:315-326.
- Leita, L., M. Dee Nobili, G. Pardini, F. Ferrari and P. Segui, 1989. Anomalous contents of heavy metals in soils and vegetation of a mine area in S.W. Sardinia, Italy. **Water, air, and soil Pollution** 48: 423-433.
- Lothenbach, B., Krebs, R., Furrer, G., Gupta, S. K., Schulin, R. 1998. Immobilization of Cadmium and Zinc in Soil by Al-Montmorillonite and Gravel Sludge. **European Journal of Soil Science**. 49: 141-148.
- Lu, S.G., and Q.F. Xu. 2009. Competitive adsorption of Cd, Cu, Pb and Zn by different soils of Eastern China. **Environmental Geology** 57:685-693. Li, Z., Shuman, L.M., 1996. Redistribution of forms of zinc, cadmium and nickel in soils treated with EDTA. **Science of Total Environment** 191, 95–107.
- Lund, L.J., Page, A.L., Nelson, C.O., 1976. Movement of heavy metals below sewage disposal ponds. **Journal of Environmental Quality** 5, 330–334.

- M. B. McBride and D. R. Bouldin Long-Term Reactions of Copper(II) in a Contaminated Calcareous Soil *Soil Sci Soc Am J* 1984 48: 56–59
- Mengel, K., E. A. Kirkby, 1987 **Principles of Plant Nutrition**. International Potash Institute P. O. Box. CH-3048, Worblaufen-Bern Switzerland.
- Mehra, O.P., Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by dirhionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Mineralogy* 7:317-327.
- M. Jalali & G. Khanboluki. 2008. Redistribution of zinc, cadmium, and lead among soil fractions in a sandy calcareous soil due to application of poultry litter. **Environmental Monitoring and Assessment** 136:327–335.
- Morera, M. T., J. C. Echeverria, et al. (2001). Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution** 113(2): 135-144.
- Marosits, E., K. Polyak, and J. Hlavay. 2000. Investigation on the chemical bonding of copper ions on different soil samples. **Microchemical Journal** 67:219-226.
- Marschner, H. 1983. Nutrient dynamics in the rhizosphere. **Berichte Der Deutschen Botanischen Gesellschaft** 96:176-179.
- Merdy, P., L.T. Gharbi, and Y. Lucas. 2009. Pb, Cu and Cr interactions with soil: Sorption experiments and modelling. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects** 347:192-199.
- Merkel, D., W. Koster, 1980. Schwermetallgehalte von Grünlandboden in der Oker- und Alleraue. **Landwirtsch Forsch.** 37: 556-563.
- Moral, I., and J.M. Rodriguez-Poo. 2004. An efficient marginal integration estimator of a semiparametric additive modelling. **Statistics & Probability Letters** 69:451-463
- Morera, M.T., J.C. Echeverria, C. Mazkarian, and J.J. Garrido. 2006. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution** 113:135-144.
- Mouni, L., D. Merabet, D. Robert, and A. Bouzaza. 2009. Batch studies for the investigation of the sorption of the heavy metals Pb²⁺ and Zn²⁺ onto Amizour soil (Algeria). **Geoderma** 154:30-35.
- Nascimento, C.W.A., and R.L.F. Fontes. 2004. Correlation between characteristics of latosols from Minas Gerais State, Brazil, and parameters of adsorption equations of copper and zinc. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo** 28:965-971.
- Özbek, H., Z.Kaya, M Gok, H Kaptan, 1993 **Toprak Bilimi**. 1. Zir. Fak. Genel Yayın No.73 , Ders Kitapları Yayım No: 16 Adana.
- Rai, U.N., Tripathi, R.D., Vajpayee, P., 2002. Bioaccumulation of Toxic Metals (Cr, Cd, Pb and Cu) by **Seeds of Euryale Ferox Salisb.** (Makhana). *Chemosphere* 46: 267-272.
- Rid, H., 1984. **Das Buch vom Boden Verlag Eugen Ulmer. Stuttgart.**
- Richards, L.A., 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. **USDA Handbook**. 60 p.
- R. Moral, R.J. Gilkes and M.M. Jorda' N, 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 162: 127–142.

- Saatci, F., H. Hakerlerler, H. Tuncay, İ.B. Okur, 1988. **İzmir ili ve civarındaki bazı önemli endüstri kuruluşlarının Tarım Arazileri ve Sulama Sularında Oluşturdukları çevre kirliliği sorunu üzerinde bir araştırma.** E.Ü. Rektörlüğü Araştırma Fonu, Proje No: 127.
- Samsoe-Petersen, L., Larsen, E.H., Larsen, P.B., Bruun, P., 2002. Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetable from contaminated soils. **Environmental Science and Technology** 36, 3057–3063.
- Scheidegger, A.M., Lamble, G.M., Sparks, D.L. 1996. Spectroscopic Evidence for the Formation of Mixed-Cation Hydroxide Phases upon Metal Sorption on Clays and Aluminum Oxides. **Journal of Colloid and Interface Science**. 186, 118–128.
- Scheffer, F., P. Schachtschabel, 1989. **Lehrbuch der Bodenkunde**. 12 Aufl. Ferdinand Enke Verlag. Stuttgart (442).
- Schindler, P.W and Stumm, W.(1987). The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the particle-Water Interface* (W. Stumm, ed), pp.83-110. John Wiley and Sons, New York.
- Schirado, T., Vergara, I., Schalscha, E.B., Pratt, P.F., 1986. Evidence for movement of heavy metals in a soil irrigated with untreated wastewater. **Journal of Environmental Quality** 15, 9–12.
- Shuman, L.M. 1979. Zinc, Manganese and Copper in Soil Fractions. **Soil Science**, 127: 10-17.
- Shuman, L.M. 1988. Effect of removal of organic matter and iron-or manganese oxides on zinc adsorption by soil. **Soil Science** 146, 248-254.
- Serrano, S., P.A. O'Day, D. Vlassopoulos, M.T. Garcia-Gonzalez, and F. Garrido. 2009. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. **Geochimica Et Cosmochimica Acta** 73:543-558.
- Shaheen, S.M. 2009. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. **Geoderma** 153:61-68.
- Singh, S. P., Ma, L.Q., Harris, W.G. 2001. Heavy Metal Interactions with Phosphatic Clay. **Journal of American Quality**. 30: 1961-1968.
- Taboada-Castro, M. M., Dieguez- Villar, A., Taboada-Castro, M.T., 2002. Effect of Soil Use and Agricultural Practices on Heavy Metal Levels in Surface Waters. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 33 (15-18): 2833-2849.
- Usman, A.R.A. 2008. The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. **Geoderma** 144:334-343.
- Welp, G. and G. W. Bruemmer. 1999. Adsorption and solubility of ten metals in soil samples of different Composition. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science (1999)** 162, 155-161.
- Veeresh, H., S. Tripathy, D. Chaudhuri, B.R. Hart, and M.A. Powell. 2003. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. **Environmental Geology** 44:363-370.
- Vega, F.A., E.F. Coveló, and M.L. Andrade. 2009. Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. **Journal of Colloid and Interface Science** 331:312-317.
- Vega, F.A., M.L. Andrade, and E.F. Coveló. 2010. Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by

- 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. **Journal of Hazardous Materials** 174:522-533.
- Zanini, E., E. Banifacio, 1992. **Heavy metals pollution in agricultural soils A geostatistical approach near Turin (Italy)**. Fresenius Envir. Bull. 1:821-826. Birkhouser Verlag, Basel/ Switzerland.
- Zhang, M.K., He, Z.L., Calvert, D.V., Stoffella, P.J., Yang, X. E., Li, Y. C.2003. Phosphorus and Heavy Metal Attachment and Release in Sandy Soil Aggregate Fractions. **Soil Science Society of America journal**. 97: 1158-1167.
- Zhang, M.K., and S.A. Zheng. 2007. Competitive adsorption of Cd, Cu, Hg and Pb by agricultural soils of the Changjiang and Zhujiang deltas in China. **Journal of Zhejiang University-Science A** 8:1808-1815.
- Zhuang, J., and G.R. Yu. 2002. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. **Chemosphere** 49:619-628.
- Zhang, -XX, -LH. Guo, 1991. **Studies on the heavy metals pollution of soil and plant in Tianjin waste-water irrigated area** *Ekologia*, -CSSR. 1991, 10:1,27-97; 2 ref.

TEŞEKKÜR

Tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, değerli fikir ve katkılarıyla ışık tutan ve yönlendiren danışman hocam, Sayın Doç.Dr Veli UYGUR'a (Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü), analiz sonuçlarımın ICP cihazında okunmasında yardımlarını esirgemeyen Kimyager Tuba ÖZDEMİR'e ve laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşlarım Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesi yüksek lisans öğrencisi Engin ÖZDEL ve Kimyager Irmak AYZA'ya tezimin hazırlanması konusunda yardımcı olan Yüksek Ziraat Mühendisi Tarık KADIOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Toprak örneklerini temin ettiği için Ziraat Yüksek Mühendisi Mehmet KEÇECİ (Toprak, Gübre ve Su kaynakları Araştırma Enstitüsü, Y. Mahalle, Ankara), denemelerin kurulması analizler ve sırasında gösterdiği özverili yardımlarından ötürü Yüksek Kimyager Abdo ÖZKAN (MKU, Fen Bilimleri Araştırma Enstitüsü) teşekkürlerimi borç bilirim.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Şanlıurfa'nın Siverek ilçesinde doğdum. İlkokulu Karakoyun köyü ilkokulunda okudum. Orta ve lise öğrenimimi Siverek İlçesinde tamamladım. 2002 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Ziraat Fakültesini kazandım ve 2007 yılında ziraat fakültesinden mezun oldum.2007 yılında Mustafa Kemal Üniversitesinde Fen Bilimleri Enstitüsünde Toprak ana bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladım ve halen yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim ve 2008 yılından itibaren Siverek İlçe Tarım Müdürlüğünde Ziraat Mühendisi olarak çalışmaktayım.