

Nitratin Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon Hızlarının İncelenmesi

Cevdet AKOSMAN*, Tuba ÖZDEMİR

Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 23119 ELAZIĞ

*cakosman@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 19.02.2018; Kabul/Accepted: 08.06.2018)

Özet

Bu çalışmada nitratin çeşitli topraklardaki (kumlu, kireçli ve killi) adsorpsiyon hızları kesikli sistemde incelenmiştir. Kesikli sistem deneysel çalışmaları ortalama 1 mm boyutunda toprak örnekleriyle 25-500 mg/L konsantrasyon değerleri aralığında değişen başlangıç nitrat çözeltileri, farklı sıcaklık değerleri (15, 25, 35 ve 45 °C) kullanılarak yürütülmüştür. Adsorpsiyon hız değerlerinin başlangıç nitrat konsantrasyonu artışıyla arttığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla ise adsorpsiyon hız değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon hız kinetiğinin belirlenmesinde pseudo birinci derece ve ikinci derece hız ifadeleri kullanılmış ve üç toprak örneği için de nitrat adsorpsiyonunun ikinci dereceden hız denklemi ile daha iyi temsil edildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nitrat, Toprak, Adsorpsiyon, Adsorpsiyon Hızı, Adsorpsiyon Kinetiği

Investigation of Nitrate Adsorption Rates in Various Soils

Abstract

In this study, adsorption rates of nitrate in various soils (sandy, calcareous and clay) were investigated in the batch system. The experimental studies were carried out with soil samples with average size of 1 mm soil samples, initial nitrate solutions varying in concentration range 25-500 mg/L and different temperature values (15, 25, 35 and 45 °C). It was determined that adsorption rate values increased with increasing initial nitrate concentration. As the temperature increased, the adsorption rate values decreased. The pseudo first order and pseudo second order kinetic models were applied to the adsorption of nitrate on sand, loam and clay samples. The adsorption processes between nitrate and soils used were found to obey pseudo second order kinetic model.

Key Words: Nitrate, Soil, Adsorption, Adsorption Rate, Adsorption Kinetics

1. Giriş

Su kirliliği günümüzde karşılaşılan en önemli çevre kirliliklerinden birini oluşturmaktadır. Su kirliliğinin azaltılmasının ve su kaynaklarının korunmasının sağlanabilmesi için su kirlleticilerinin kaynaklarının, yayılma mekanizmalarının ve etkilerinin bilinmesi gerekmektedir.

Yüze ve yeraltı sularının kirlenmesine yol açan tarımsal faaliyetler; tarımsal ilaçlamalar, gübre ve hayvansal atıkların doğrudan toprağa atılmasıdır. Bu maddeler, su ile toprakta yüzeye yakın bölgelere kolaylıkla taşınabilmekte ve önemli ölçüde kirliliğe sebep olmaktadır. Yüze ve yeraltı sularında kirliliğe neden olan parametrelerin başında sulardaki çözünmüş azot gelmektedir. Çözünmüş azotun yeraltındaki en sık rastlanan formu nitrat (NO_3^-) olmakla birlikte,

amonyum (NH_4^+), nitrit (NO_2^-), azot oksit (N_2O) ve organik azot şeklinde de bulunabilmektedir. Aerobik ortamlarda bulunan bakteriler amonyağı nitrit veya nitrat iyonu haline dönüştürürler. Nitrit iyonu ise oksijen gibi yükseltgen maddeler bulunan ortamlarda kararsız olup hemen yükseltgenerek nitrat iyonu haline dönüşür. İçme sularında fazla miktarlarda bulunan nitrat insan sağlığını büyük oranda etkiler. Yüksek nitrat seviyesinin bebeklerde mavi bebek sendromu denilen hastalığa, yetişkinlerde ise bazı kanser türlerinin ortaya çıkmasına neden olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya çıkmıştır [1-3]. Sulardaki nitrat kirliliğinin başlıca kaynakları şunlardır: (1) topraktaki organik maddelerin biyolojik olarak parçalanması, (2) tarımsal ilaç ve gübre kullanımı (3) evsel ve endüstriyel atık sular. Toprakta oluşan nitratin bitkiler tarafından tamamen

tüketilmemesi durumunda kalan nitrat yağmur suları ile toprakta taşınarak hem yeryüzü ve hem de yeraltı sularını kirletmektedir. Diğer taraftan gerektiğinden fazla gübre kullanımı da toprağa dolayısıyla suya nitrat geçmesine sebep olmaktadır. Genellikle toprağa atılan azotun %50-70'nin bitkiler tarafından kullanıldığı, % 2-20'sinin buharlaşma yoluyla havaya geçtiği, %15-25'nin ise kil ve toprakta bulunan organik maddelerle birleştiği ve geriye kalan %2-10'luk kısmının yüzey ve yeraltı sularına karıştığı bilinmektedir [4-8]. Ancak toprakta biriken nitratın suya geçişini etkileyen pek çok faktör bulunması nedeniyle, bu değerler değişebilmektedir. Topraktaki nitrat yayınmasını etkileyen faktörler başlıca: toprağın yapısı, bitkilerin azot ihtiyacı, topraktaki biyolojik parçalanma prosesinin hızı, sıcaklık, yağmur, gübre kullanım miktarı, toprağın su içeriği vb. olarak sıralanmaktadır [1,4].

Toprağa atılan veya toprakta oluşarak yeraltı sularına taşınması ve buradan da içme sularına karışması sonucu insan sağlığını büyük oranda etkileyen nitrat vb. inorganik kirleticilerin toprak içerisinde yayınmasının ve taşınımının bu kirleticilerin toprak içerisindeki oluşumu ve birikimi üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu yapılan araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur [9-14]. Birçok fiziksel faktör inorganik kirleticilerin toprak içerisindeki difüzyon ve taşınımını etkilemektedir. Bu nedenle çevresel faktörlerin, inorganik kirletici ve toprak özellikleri ile adsorpsiyon karakteristiklerinin araştırılması gerekmektedir. Ayrıca nitratın toprak içerisindeki yayınma ve taşınım mekanizmasının aydınlatılması, gübreleme ve sulama gibi işlemlerin daha kontrollü yapılmasına ışık tutacaktır.

Bu çalışmada, nitratın çeşitli topraklardaki adsorpsiyon hız kinetiği araştırılmıştır. Bu amaçla Elazığ çevresinden temin edilen kum, killi ve kireçli topraklara nitratın adsorpsiyon hız kinetiği sıcaklık ve başlangıç nitrat derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir.

2. Adsorpsiyon Hız Eşitlikleri

Bir kesikli adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} = \frac{1}{X_o} \cdot \frac{dC}{dt} \quad (1)$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan kirletici/g adsorbent-dak)

t: Zaman (dak)

X_o : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g adsorbent/L çözelti)

C: Adsorplanan bileşenin herhangi bir t anında çözeltideki konsantrasyonu (mg/L) ,

q: Herhangi bir t anında birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan miktar (mg/g adsorbent) olup aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$q = \frac{C_o - C}{X_o} \quad (2)$$

Burada C_o adsorplanan bileşenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)' dur.

Diğer taraftan q değerlerinin zamanla değişimi verileri yardımıyla çizilen grafikten, t=0 anında çizilen teğetin eğiminden ilk adsorpsiyon hızı belirlenir.

$$r_{ad} \Big|_0 = \frac{dq}{dt} \Big|_{t=0} \quad (3)$$

Sulu çözeltilerden adsorpsiyon mekanizmasının ortaya konulması ve kütle transferi ve adsorpsiyon hızı prosesi gibi potansiyel hız kontrol basamaklarının belirlenmesi için deneysel verilere uygulanan birçok kinetik ifade geliştirilmiştir. Bunlardan en fazla kullanılan ifadeler aşağıda verilmiştir.

2.1. Pseudo 1. mertebe adsorpsiyon hız eşitlikleri

Lagergren tarafından türetilen ve katı-sıvı faz sistemlerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan pseudo 1. mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad} (q_{den} - q) \quad (4)$$

Bu eşitliğin, $t=0$ için, $q=0$ ve $t=t$ için, $q=q$ sınır şartlarında integrali alınrsa,

$$\ln\left(\frac{q_{den}}{q_{den} - q}\right) = k_{1,ad} t \quad (5)$$

eşitliği elde edilir. Burada;

q_{den} : Adsorplanan bileşenin dengedeki miktarı (mg/g), $k_{1,ad}$: Pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (L/dak.)

(5) eşitliği yeniden düzenlenerek aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\ln(q_{den} - q) = \ln(q_{den,h}) - k_{1,ad} t \quad (6)$$

Burada $q_{den,h}$ hesaplama yoluyla bulunan q_{den} değeridir. (6) eşitliği kullanılarak birinci mertebeden hız sabitleri, $\log(q_{den}-q)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek hesaplanır. Çizilen doğrunun eğimi $-k_{1,ad} / 2,303$ 'e, kayma noktası ise $\log(q_{den,h})$ 'e eşittir.

2.2. Pseudo II. mertebe adsorpsiyon hızı eşitlikleri

Eğer adsorpsiyon hızı ikinci mertebendense, pseudo ikinci mertebeden kinetik hız ifadesi,

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $k_{2,ad}$ Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg-dak.)' dir.

(7) eşitliği,

$$\frac{dq}{(q_{den} - q)^2} = k_{2,ad} dt \quad (8)$$

olarak yazılabilir. Pseudo birinci mertebeden hız ifadesinin integrali alındığında aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{1}{(q_{den} - q)} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad} t \quad (9)$$

(9) eşitliğindeki q için,

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{t}{q_{den}}} \quad (10)$$

ifadesi elde edilir. (10) eşitliği yeniden düzenlenerek aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (11)$$

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, (11) eşitliğinden yararlanılarak, t/q değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafikten çizilen doğrunun eğimi $1/q_{den}$ 'i, y eksenini, kesim noktası $1/(k_{2,ad} \cdot q_{den}^2)$ 'i verir [15-17].

3. Materyal ve Metot

3.1. Materyal

Adsorpsiyon hızı çalışmaları için kil bünyeli toprak Elazığ ili çevresinden temin edildi. Bütün toprak örnekleri açık havada 2-3 gün bekletilerek kurumaları sağlandı. Toprak örnekleri eleme işlemine tabi tutularak ortalama 1 mm tanecik boyutundaki fraksiyon deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere plastik kaplarda saklandı. Toprakların pH'sı potansiyometrik yöntemle tayin edilmiştir. Toplam organik madde modifiye Walkley-Black yöntemiyle, toplam azot Kjeldahl yöntemi ve kimyasal bileşimler Perkin Elmer Optima 2000 ICP cihazı ve alev fotometre ve magnezyum EDTA (versanat) titrasyon metodu ile kation değişim kapasiteleri sodyum asetat metodu ile belirlenmiştir. Yoğunluk, toplam gözeneklilik hacmi, spesifik yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları F.Ü Kimya Mühendisliği Bölümünde Micromeritics ASAP 2020 yüzey alanı ve Porozimetri cihazında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan toprakların kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan toprakların bazı özellikleri: (a) kimyasal (b) fiziksel

Toprak Cinsi	Kimyasal Bileşim, %								O.G %	T.A. %	İ.(mmhos/cm)	K.D.K (me/100 g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	K.K.				
Kum	68.57	9.97	5.96	4.85	0.0017	0.0019	3.77	6.87	0.193	0.02	0.18	6.48
Kireçli	31.53	8.52	4.28	30.84	0.0018	0.0034	3.45	21.37	0.989	0.06	0.37	30.13
Killi	73.04	12.14	3.53	1.25	0.0069	0.0081	5.78	4.25	0.844	0.07	0.31	57.10

O.G.: organik madde, T.A.: Toplam azot, K.D.K.: Katyon değişim kapasitesi, K.K.: Kızdırma kaybı, İ.: İletkenlik

	Yığın yoğunluğu, ρ , g/cm ³	Yüzey alanı, S _g , m ² /g	Toplam gözenek hacmi, cm ³ /g	Ortalama gözenek çapı, d, μ m
Kum	1.47	4.08	0.0077	0.0076
Kireçli toprak	0.92	14.80	0.0286	0.0078
Killi toprak	0.88	70.34	0.0847	0.0048

3.2. Deneysel yöntem ve deneylerin yapılışı

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan adsorpsiyon kaplarında yürütülmüştür. Kesikli sistemde başlangıç konsantrasyonu tayin edilmiş belirli hacimdeki çözelti ortamına belli miktarda adsorbant ilavesiyle adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilir. Sabit karıştırma hızında belirli bir çalkalama süresi sonunda çözelti analiz edilerek adsorplanmayan miktar tayin edilir.

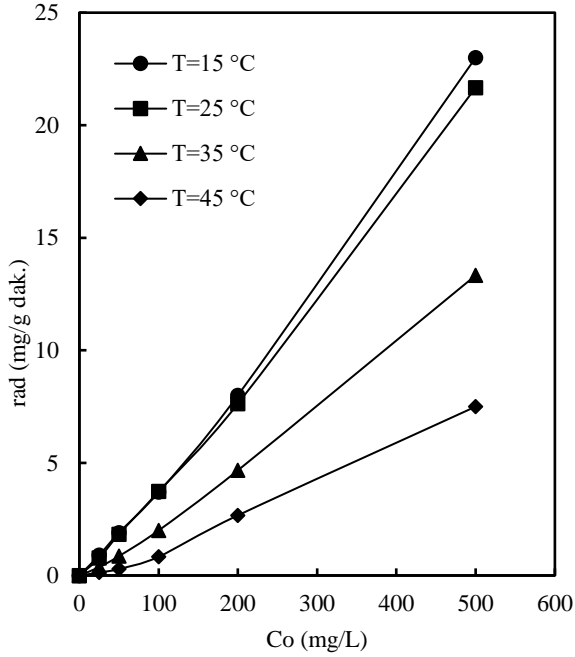
Bu amaçla adsorpsiyon kabı olarak 150 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Çalkalama işlemi için sabit karıştırma hızı ve sabit sıcaklığın sağlandığı bir hava ısıtmalı çalkalayıcı kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin tamamlanmasından sonra çözeltiler Schleicher&Schuell marka 589/3 nolu ($\phi=125$ mm) süzgeç kağıdı yardımıyla süzülerek analize hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları farklı konsantrasyonlarda nitrat içeren 50 mL'lik çözeltilere 5 g toprak örneği ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Erlenlerin ağzları adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını engellemek amacıyla plastik kapaklarla sıkı bir şekilde kapatılarak çalkalayıcıya konulmuştur. Daha sonra değişik sürelerde yürütülen çalkalama işlemi sonunda çözeltiler süzme işlemine tabi tutularak toprak örnekleri üzerine adsorplanan nitrat miktarları belirlemek üzere analiz edilmiştir. Adsorpsiyon ortamında adsorplanmayan nitrat derişimi mg/L cinsinden spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu amaçla J. P. Selecta marka 2005 model UV Spektrofotometre kullanılmıştır.

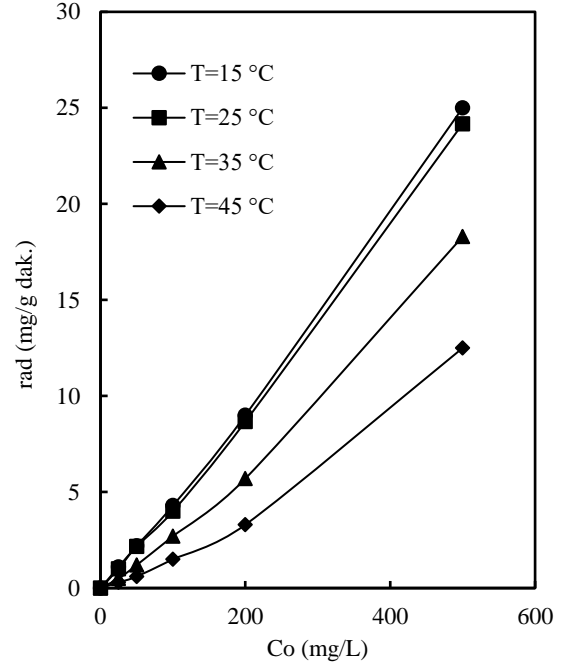
Çalışmada 25-500 mg/L aralığında değişen konsantrasyon değerlerine sahip nitrat çözeltileri kullanılarak 15-45 °C aralığında farklı sıcaklıklarda ve ortalama 1 mm boyutlara sahip toprak örnekleri için 100 rpm sabit çalkalama hızında deneyler yürütülmüştür.

4. Bulgular ve Tartışma

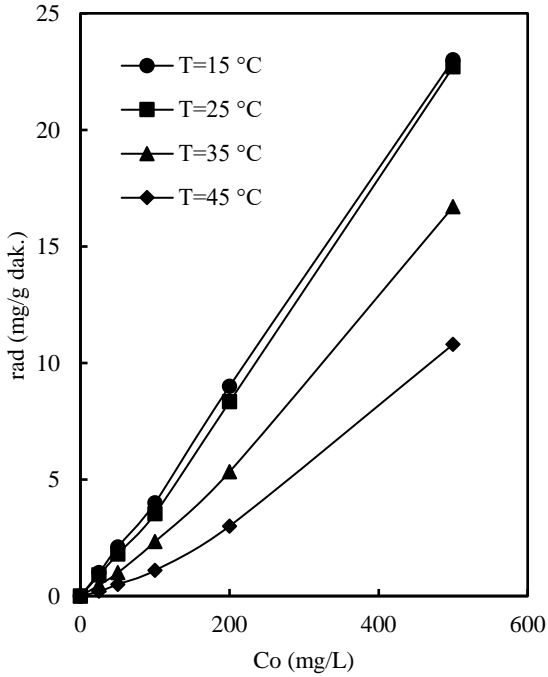
Nitratın toprak içerisindeki adsorpsiyon kinetiğinin bilinmesi adsorpsiyon derecesinin daha iyi anlaşılmasına yardımcı olur. Bu amaçla nitratın kum, kireçli toprak ve killi topraktaki adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Şekil 1-3'de çalışılan toprak örneklerindeki nitratın ilk adsorpsiyon hızı ile başlangıç konsantrasyonu arasındaki ilişki görülmektedir. Şekil 1-3'den de görüldüğü gibi bütün toprak örnekleri için nitrat ilk adsorpsiyon hızı başlangıç konsantrasyonu atışıyla artmaktadır. Bu artışın killi toprak için daha fazla olduğu görülmektedir. Başlangıç nitrat konsantrasyonunun artmasıyla katı ve sıvı arasındaki konsantrasyon farkı olan sürücü güç (ΔC) artmakta ve dolayısıyla nitratın toprak örnekleri üzerine adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. Bununla birlikte toprak örneklerindeki ilk adsorpsiyon hızları sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Diğer taraftan çalışılan bütün başlangıç nitrat konsantrasyon değerleri için nitratın toprak üzerine adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızı üzerine literatürde benzer sonuçlar elde edilmiştir [18-20].



Şekil 1. Kum örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda rad ile Co arasındaki ilişki



Şekil 3. Killi toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda rad ile Co arasındaki ilişki

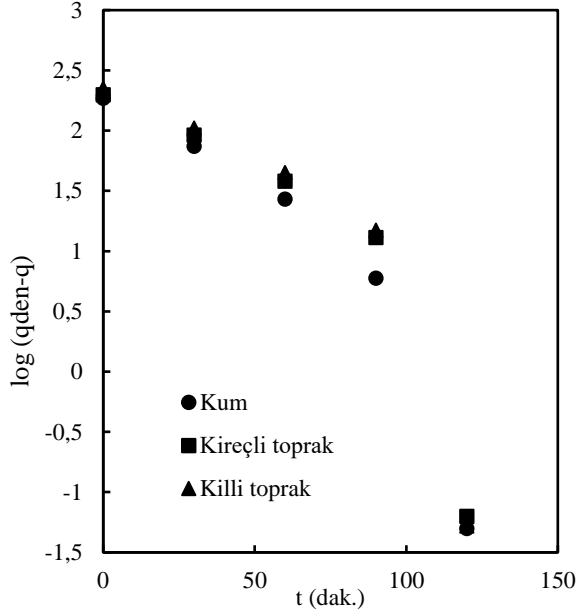


Şekil 2. Kireçli toprak örnekleri üzerine nitrat adsorpsiyonunda rad ile Co arasındaki ilişki

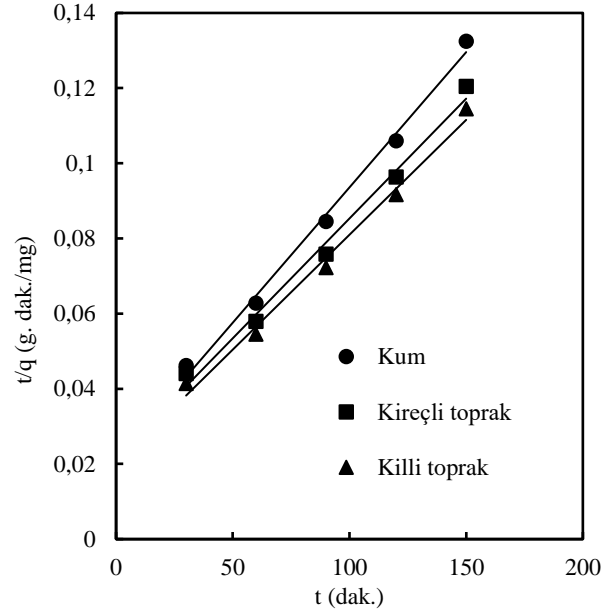
Nitratın kum, killi toprak ve kireçli toprak üzerine adsorpsiyon hızı için, öncelikle Eşitlik 6 yardımıyla t değerlerine karşı $\ln(q_{den}-q)$ değerleri grafiğe geçirilerek pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız ifadesine uygunluğu araştırılmıştır.

Şekil 4'de 25 °C sıcaklık ve 100 ppm nitrat başlangıç konsantrasyonu için kum, kireçli toprak ve killi toprak için pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hızlarının lineer formu görülmektedir. Bu grafikten anlaşıldığı üzere pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız ifadesinin lineer formunun deneysel değerlerle uygunluk derecesi fazla yüksek görülmemektedir. Benzer durum çalışılan diğer sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonu değerleri için de gözlenmiştir. Pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hızının deneysel verilere uygunluğu ise Eşitlik 11 kullanılarak çizilen grafiklerle test edilmiştir. Şekil 5'de 25 °C sıcaklık ve 100 ppm nitrat başlangıç konsantrasyonu için kum, kireçli toprak ve killi toprak için pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız grafiği görülmektedir. Bu grafiklerden anlaşıldığı üzere pseudo ikinci dereceden adsorpsiyon hız ifadesinin lineer formunun deneysel değerlerle uygunluk derecesinin yüksek olduğu görülmektedir. Benzer durum çalışılan diğer sıcaklık ve nitrat başlangıç konsantrasyonu değerleri için de gözlenmiştir.

Nitratın kum, killi toprak ve kireçli toprak üzerine adsorpsiyonunda, Eşitlik 5 yardımıyla pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($k_{1,ad}$), korelasyon katsayıları ve $q_{den,h}$ değerleri bulunmuştur. t değerlerine karşı $\ln(q_{den}-q)$



Şekil 4. Toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 1. Dereceden Kinetik Model (T=25 °C, C₀=100 mg/L)



Şekil 5. Toprak örnekleri ile nitrat adsorpsiyonuna ilişkin Pseudo 2. Dereceden Kinetik Model (T=25 °C, C₀=100 mg/L)

değerlerinden elde edilen doğrularının eğim ve kaymasından hız sabiti ($k_{1,ad}$) ve $q_{den,h}$ değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 11 yardımıyla çizilen doğrularının eğim ve kaymasından ise hız sabiti ($k_{2,ad}$) ve $q_{den,h}$ değerleri bulunmuştur. Tablo 3-45'de 25-500 mg/L arasında değişen başlangıç nitrat konsantrasyonu ile 15 °C, 25 °C, 30 °C ve 45 °C sıcaklıklarında sırasıyla kum, kireçli ve killi toprak örnekleri için ($k_{1,ad}$), ($k_{2,ad}$), deneysel q_{den} ve teorik $q_{den,h}$ değerleri ile korelasyon katsayıları verilmiştir. Tablolardan da görüldüğü üzere deneysel veriler çoğunlukla pseudo ikinci dereceden hız ifadesine, pseudo birinci dereceden hız ifadesine göre daha büyük uyumluluk göstermiştir ve oldukça yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Ancak 45 °C'de kum örneklerinde 25, 50 ve 100 ppm değerlerinde kireçli toprak örneklerinde ise 25, 50 ppm değerlerinde ikinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayıları birinci dereceden hız ifadesine ait korelasyon katsayılarına göre oldukça düşüktür. Bunun nedenin adsorpsiyon prosesi ekzotermik olduğundan 45 °C'de nitratın düşük başlangıç konsantrasyonlarında sulu çözelti ile katı arasındaki kütle transfer direnci etkisini ortadan kaldırmada etkili olamadığı söylenebilir. İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin, teorik olarak hesaplanan $q_{den,h}$ değerlerine pseudo ikinci

dereceden hız modelinde daha yakın olduğu görülmektedir. Literatürde nitratın çeşitli topraklardaki adsorpsiyonu için adsorpsiyon dengesi üzerine bazı çalışmalar bulunmasına karşın adsorpsiyon hız kinetiğine ait verilere rastlanmamıştır.

5. Sonuçlar

Toprak-su ortamında nitratın taşınım ve adsorpsiyon davranışını anlamak, topraklardaki azot dengesi bilgisi için gereklidir. Diğer taraftan günümüzde tarım alanlarında azotlu gübrelerin uygulanmasının etkinliğini arttırmak için topraklarda nitrat taşınması ve adsorpsiyonunun belirlenmesi çok önemli bir konu haline gelmiştir. Bu araştırmada, nitratın kumla karşılaştırıldığında, kireçli ve killi topraklarda daha fazla adsorplandığı gözlenmiştir. Bu nedenle, toprak ortamındaki çözünmüş nitratın daha yüksek kil, kireç ve organik madde içeriğine sahip topraklara kıyasla kum ve düşük organik madde içeriğine sahip topraklarda ve topraklarda yeraltı sularına daha hızlı ulaşacağı kaçınılmazdır. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesinde pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece hız ifadeleri kullanılmış ve üç toprak örneği için de nitrat adsorpsiyonunun pseudo

Tablo.2 Kum örnekleri için Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitleri ile deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerleri

Sıcaklık (°C)	C _o (ppm)	q _{den} (mg/g)	k _{1,ad} x10 ² (L/dak)	q _{den,h} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} x10 ⁴ (g/mg.dak.)	q _{den,h} (mg/g)	R ²
15	25	0.038	4.95	0.066	0.8512	8.54	0.045	0.9957
	50	0.091	3.96	0.126	0.9027	2.96	0.111	0.9966
	100	0.199	4.31	0.356	0.8162	0.86	0.263	0.9926
	200	0.425	5.0	0.796	0.8175	0.57	0.526	0.9867
	500	1.249	5.20	3.095	0.7536	0.07	2.000	0.9756
25	25	0.040	5.30	0.072	0.9203	7.26	0.049	0.9907
	50	0.087	5.64	0.174	0.8537	4.23	0.102	0.9973
	100	0.186	6.33	0.452	0.8588	1.75	0.222	0.9938
	200	0.412	6.75	1.275	0.7957	0.56	0.526	0.9916
	500	1.132	7.35	4.119	0.7553	0.23	1.429	0.9939
35	25	0.027	6.75	0.083	0.8539	4.29	0.039	0.9205
	50	0.061	5.41	0.151	0.8156	1.69	0.091	0.9632
	100	0.131	6.08	0.361	0.8342	1.03	0.185	0.9665
	200	0.300	6.03	0.868	0.7937	0.45	0.417	0.9788
	500	0.851	5.76	2.117	0.8489	0.19	1.111	0.9721
45	25	0.018	5.94	0.054	0.8436	0.24	0.086	0.1063
	50	0.043	5.18	0.122	0.7883	0.02	0.435	0.0287
	100	0.096	5.87	0.299	0.8099	0.16	0.270	0.4363
	200	0.231	6.29	0.804	0.7550	0.23	0.417	0.8681
	500	0.675	5.62	1.841	0.8319	0.07	1.250	0.8098

Tablo.3. Kireçli toprak örnekleri için Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitleri ile deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerleri

Sıcaklık (°C)	C _o (ppm)	q _{den} (mg/g)	k _{1,ad} x10 ² (L/dak)	q _{den,h} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} x10 ⁴ (g/mg.dak.)	q _{den,h} (mg/g)	R ²
15	25	0.046	5.18	0.097	0.8382	4.56	0.059	0.9930
	50	0.103	3.94	0.160	0.8335	2.02	0.130	0.9939
	100	0.219	3.71	0.325	0.8448	0.79	0.286	0.9922
	200	0.459	4.58	0.818	0.8372	0.44	0.588	0.9903
	500	1.373	4.63	2.808	0.7795	0.09	2.000	0.9896
25	25	0.044	5.48	0.078	0.9398	8.01	0.052	0.9936
	50	0.094	5.69	0.187	0.8576	4.18	0.109	0.9975
	100	0.198	6.17	0.549	0.7927	1.03	0.256	0.9916
	200	0.444	4.88	0.789	0.9056	0.54	0.556	0.9931
	500	1.245	7.51	4.811	0.7686	0.17	1.667	0.9897
35	25	0.031	4.97	0.065	0.8554	4.16	0.043	0.9794
	50	0.071	5.07	0.154	0.8506	1.65	0.103	0.9625
	100	0.143	6.15	0.387	0.8391	1.17	0.192	0.9773
	200	0.330	6.13	0.964	0.7970	0.44	0.455	0.9826
	500	0.950	6.86	3.222	0.7821	0.20	1.250	0.9886
45	25	0.022	5.83	0.073	0.7655	0.53	0.069	0.4380
	50	0.054	5.34	0.149	0.7985	0.26	0.156	0.4193
	100	0.108	5.96	0.333	0.8181	0.28	0.238	0.6580
	200	0.260	4.88	0.605	0.8402	0.19	0.476	0.8742
	500	0.775	5.64	2.060	0.8208	0.11	1.250	0.9554

Tablo.4. Killi toprak örnekleri için Pseudo 1. ve 2. derece hız sabitleri ile deneysel ve hesaplanan nitrat denge konsantrasyon değerleri

Sıcaklık (°C)	C _o (ppm)	q _{den} (mg/g)	k _{1,ad} x10 ² (L/dak)	q _{den,h} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} x10 ⁴ (g/mg.dak.)	q _{den,h} (mg/g)	R ²
15	25	0.048	5.23	0.086	0.8754	6.98	0.057	0.9948
	50	0.110	3.87	0.176	0.7820	1.71	0.141	0.9799
	100	0.232	4.42	0.408	0.7717	0.79	0.303	0.9736
	200	0.487	5.07	0.970	0.7995	0.42	0.625	0.9819
	500	1.490	3.75	2.410	0.8407	0.09	2.000	0.9879
25	25	0.047	5.30	0.083	0.8987	8.13	0.055	0.9971
	50	0.105	4.68	0.161	0.9135	3.31	0.123	0.9972
	100	0.225	6.26	0.646	0.7856	0.87	0.294	0.9918
	200	0.472	6.84	1.454	0.7941	0.53	0.588	0.9891
	500	1.310	5.99	3.172	0.8374	0.18	1.667	0.9906
35	25	0.033	5.11	0.065	0.8982	5.42	0.044	0.9769
	50	0.076	5.57	0.181	0.8318	2.02	0.104	0.9750
	100	0.160	5.39	0.341	0.9011	1.07	0.213	0.9792
	200	0.360	6.98	1.465	0.7223	0.32	0.526	0.9846
	500	1.031	5.85	2.518	0.8394	0.23	1.250	0.9893
45	25	0.024	5.99	0.072	0.8114	2.72	0.041	0.8737
	50	0.059	5.41	0.156	0.8083	0.68	0.116	0.7624
	100	0.125	6.15	0.383	0.8342	0.49	0.217	0.8697
	200	0.289	4.86	0.703	0.8050	0.15	0.556	0.8965
	500	0.853	5.73	2.242	0.8292	0.13	1.250	0.9632

ikinci dereceden hız denkleminin temsil ettiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak, çeşitli sebeplerle toprağa karışan nitrat iyonları sular tarafından toprak içerisinde taşınırken bir miktar toprak üzerine adsorplanmaktadır. En fazla adsorpsiyon killi toprak üzerinde olmaktadır. Bunu sırasıyla kireçli toprak ve kum takip etmektedir. Böylece Toprağa verilen nitrat iyonlarının büyük bir kısmı toprak içerisinde sular tarafından taşınarak yer altı sularına karışıp kirliliğe neden olabilir.

6. Kaynaklar

1. Yetiş, Ü., Dilek, F.B. (1998). Su kaynaklarında kirlenme, Yerel Yönetimler Araştırma ve Eğitim Merkezi Kentsel Hizmetler Dizisi /2: 1-5.
2. Brady, N. C. (1998). Nitrogen and sulfur economy of soils. In *The Nature and Properties of Soils*, 12th ed., eds N. C. Brady and R. R. Weil, pp. 492–522. Elsevier, New York.
3. Haugen, K.S, Semmens, M.J. and Novak, P.J. (2002). A novel in situ technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, *Water Research*, **36**: 3497-506
4. Antonopoulos, V.Z. and Wyseure, G.C.L. (1998). Modeling of water and nitrogen dynamics on an undisturbed soil and restored soil after open-cast mining. *Agricul. Water Manag.*, **37**: 21-40.
5. Hallberg, G.B. (1989). Nitrate in groundwater in the United States. In: Follett RF, editor. Nitrogen management and groundwater protection, developments in agricultural and managed-forest ecology, vol. 21. New York: Elsevier, 35–74.
6. Spalding, R.F., Watts, D.G., Schepers, J.S., Burbach, M.E., Exner, M.E., Poreda, R.J. and Martin, G.E. (2001). Controlling nitrate leaching in irrigated agriculture. *J Environ. Quality*, **30**: 1184-1194.
7. Spruill, T.B., Showers, W.J. and Howe, S.S. (2002). Application of classification-tree methods to identify nitrate sources in ground water. *J Environ. Quality*, **31**: 1538-1549.
8. Lake, I.R., Lovett, A.A., Hiscock, K.M., Betson, M., Foley, A., Sünnerberg, G., Evers, S. and Fletcher, S. (2003). Evaluating factors influencing groundwater vulnerability to nitrate pollution: developing the potential of GIS. *J Environ. Management*, **68**: 315-328.
9. Singh, B.R. and Kanehiro, Y. (1969). Adsorption of nitrate in amorphous and kaolinitic Hawaiian soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **33**: 681-683.
10. Black, A.S. and Waring, S.A. (1976). Nitrate leaching and adsorption in a krasnozem from

- redland bay: effect of nitrate concentration on adsorption and movement in soil columns. *Aust. J. Soil Res.*, **14**:189-195.
11. Black, A.S. and Waring, S.A. (1979). Adsorption of nitrate, chloride and sulfate by some highly weathered soils from South-East Queensland. *Aust. J. Soil Res.*, **17**: 271-282.
 12. Eick, M.J., Brady, W.D. and Lynch, C.L. (1999). Charge properties and nitrate adsorption of some acid Southeastern soils. *J. Environ. Qual.*, **28**: 138-144.
 13. Aksu, Z. and Gülen, H., 2002, Binary biosorption of iron (III) and iron (III)-cyanide complex ions on *Rhizopus arrhizus*: modelling of synergistic interaction, *Process Biochemistry*, **38**: 161-173.
 14. Chu, K. H., 2002, Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials B*, **90**: 77-95.
 15. Aksu, Z. and Kabasakal, E., 2004; Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, **35**: 223-240.
 16. Eid, N., Elshorbagy, W., Larson, D. and Slack, D. (2000). Electro-migration of nitrate in sandy soil. *J Hazard. Mater. B*, **79**: 133-149.
 17. Mikolajkow, J. (2003). Laboratory methods of estimating the retardation factor of migrating mineral nitrogen compounds in shallow groundwater. *Geol. Quarterly*, **47**: 91-96.
 18. Öztürk, N., Bektaş, T. E., 2004, "Nitrate Removal From Aqueous Solution By Adsorption Onto Various Materials", *J. Hazardous Materials*, **112**: 155-162.
 19. Li, K., Torello, W.A. and Xing, B., 2000, "Retention of organic and inorganic chemicals by the drainage/supply piping material", *Environmental Pollution*, **108**: 397-403.
 20. Khan, A.A. and Singh, R.P., 1987, "Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms", *Journal of Colloidal Sci.*, **24**: 33-42.