

Kadmiyum'un Kirlenmiş Topraklardan EDTA Tuzlarıyla Ekstraksiyonu ve Spesiasyonu (Türlendirmesi)

Aydeniz Demir DELİL¹, Ferhat Sadi YİMSEK¹, Nurcan KÖLELİ¹

¹Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 33342, Mersin

(Alınış / Received: 28.09.2016, Kabul / Accepted: 29.12.2016,
Online Yayınlanma / Published Online: 02.05.2017)

Anahtar Kelimeler
ağır metal
giderimi,
kadmiyum,
toprak yıkama,
EDTA,
türlendirme

Özet: Toprak yıkama, diğer teknolojilerle kıyaslandığında ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımı için basit ve kullanışlı bir teknolojidir. Bu çalışmada, 10 ve 50 mg/kg kadmiyum (Cd) ile yapay olarak kirlenmiş farklı tekstüre sahip iki topraktan, maksimum metal giderim verimini sağlayacak optimum yıkama koşulları, etilendiamin tetra asetik asit (EDTA)'nın farklı tuzları kullanılarak belirlenmiştir. Kesikli desorpsiyon testleri; Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın farklı derişimlerinde (0.01, 0.05 ve 0.10 M) ve farklı toprak:çözelti oranlarında (1:5, 1:10 ve 1:20) gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda topraktan Cd gideriminin artan EDTA derişimleri ile arttığı, kullanılan şelatlayıcı ajanların Cd giderim verimliliğinin sırasıyla Na₂EDTA ≥ ZnEDTA > FeEDTA olduğu belirlenmiştir. Ayrıca topraktaki Cd'nin EDTA ile yaptığı komplekslerin spesiasyonu (türlendirme) FITEQL programıyla değerlendirilmiştir.

Chelating Extraction and Speciation of Cadmium From Soil Using EDTA Salts

Keywords
heavy metal
removal,
cadmium,
soil washing,
EDTA,
speciation

Abstract: Soil washing is one of relatively simple and useful technologies for ex situ remediation of heavy metals-contaminated soils. In present study, initial total cadmium concentrations were maintained at 10 and 50 mg/kg in two different soil types. The use of different salts of EDTA on removal Cd of contaminated soils was evaluated with washing treatment methods. Batch washing experiments were conducted with Na₂EDTA, FeEDTA, and ZnEDTA at different concentrations (0.01, 0.05 and 0.1 M) and solid (m) to liquid (v) ratios (1:5, 1:10, and 1:20). Results showed that the removal efficiency of Cd from soil increased with increasing EDTA concentrations, and the efficiency of chelating agents in the order Na₂EDTA ≥ ZnEDTA > FeEDTA. In addition, speciation of Cd-EDTA complexes in the soil was evaluated with FITEQL program.

*Sorumlu yazar: aydenizdemir@mersin.edu.tr

1.Giriş

Yirminci yüzyılın başından itibaren modern tarıma geçilmesi ve sanayileşmenin artması ile birlikte hızla artan dünya nüfusunun da oluşturduğu etkiyle doğal kaynaklar ve ekosistemler büyük ölçüde tahrip edilmiş, kirletilmiş ve bunların sonucunda toprak kirliliği bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaya başlamıştır. Ağır metaller en önemli toprak kirletici unsurları olup; arıtma çamurlarının uygulanması, pestisit ve aşırı gübre kullanımı gibi tarımsal etkinlikler, metal endüstrisi ve madencilik aktiviteleri, araba egzozları, atık su deşarjları ve belediye atıklarının yanmasından kaynaklanan emisyonlar nedeniyle ya da ağır metal içeren kayaçların çözünerek su ve toprak ortamına taşınması ile ortaya çıkabilmektedir [1]. Tüm bu faaliyetler nedeniyle topraklar kadmiyum (Cd), bakır (Cu), kurşun (Pb), krom (Cr) ve nikel (Ni) gibi toksik ağır metallerle kirlenmektedir [2-3]. Ağır metaller, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA)'nın hazırladığı 129 öncelikli çevre kirleticisi arasında yer almaktadır [4].

Ağır metallerin biyolojik sistemlerde, insanlarda, hayvanlarda, mikroorganizmalar ve bitkilerde birikmesinin canlı bünyelerinde toksik etki yarattığı rapor edilmiştir [5]. Ağır metaller parçalanabilir değildir ve buldukları ortamda uzun süre kalabilmektedir. Canlı ortama ulaşabilirlikleri toprakta buldukları kimyasal türlerine bağlıdır [6]. Toprakların ağır metallerle kirlenmesi tüm dünyada yaygın bir problemdir ve kirlenmiş arazilerin düzgün bir şekilde yönetimi ya da ıslahının hem zor hem de maliyetli olduğu kanıtlanmıştır. Şelatlayıcı ajanlarla kimyasal toprak yıkama gibi temizleme teknolojileri, topraktaki ağır metal miktarını azaltmakta ve doğal bir kaynak olan toprağı koruyabilmektedir. [7]

Kadmiyum insan ve çevre sağlığı açısından toksik etkiye sahip ağır metaldir. Kadmiyum; fosfatlı gübrelerde, deterjanlarda, rafine petrol türevlerinde bulunur ve bunların çok yaygın kullanımı sonucunda da önemli miktarda Cd kirliliği ortaya çıkar. Başta Mersin İli olmak üzere ülkemizde fosforlu gübrelerin aşırı ve bilinçsiz bir şekilde kullanılması özellikle tarım topraklarında Cd kirliliğinin birincil kaynağı olarak düşünülebilir. [8]. Fosforlu gübreler hammadde kaynağına bağlı olarak 1-75 mg/kg arasında Cd içermektedirler. Fosforlu gübrelerin uzun yıllar toprağı uygulanmasının yanında orman yangınları, volkanik patlamalarla doğal yollardan da toprağı ulaşan Cd, toprakta tolere edilebilir sınır değer olan 3 mg/kg değerini aşmaktadır. Gıda Tarım Örgütü (FAO) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından günde 70 µg Cd alımının insanlar için maksimum tolere edilebilir sınır değeri olduğu bildirilmiştir [9]. İnsan vücuduna alınan Cd özellikle böbreklerde, karaciğer ve dalakta birikmektedir. Jackson ve ark. tarafından günlük 200 µg ya da üzeri Cd alımının böbrek yetmezliğine ve yüksek tansiyona neden olduğu bildirilmiştir [10].

Kadmiyum'un toksik etkileri ve davranışı ile ilgili potansiyel riskler göz önüne alındığında Cd ile kirlenmiş toprakları arıtmak için ihtiyatlı bir yaklaşımın gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Toprak arıtım teknolojileri arasında yer alan toprak yıkama teknolojisi, başta Amerika Birleşik Devletleri ve Kanada olmak üzere pek çok ülkede hızlı sonuç vermesi nedeniyle en çok kullanılan yöntemdir [11].

Bu yöntemin başarılı bir şekilde uygulanması, yıkamada kullanılan şelatlayıcı ajana ve yıkama çözültisinin

topraktaki ağır metalleri çözebilmesine bağlıdır. Topraklarda bulunan ağır metallerin ekstraksiyonunda, ağır metallerle güçlü kompleksler yapması nedeniyle, en fazla kullanılan şelatlayıcı ajan, etilendiamin tetra asetik asit (EDTA)'in sodyum (Na) tuzudur. Etilendiamin tetra asetik asit'in, katyonik ağır metallerin topraktaki hareketliliğini ve çözünürlüğünü arttırdığı birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir [12-14].

Wuana ve arkadaşları, toprakta karışık halde bulunan Ni, Cu, Zn, Pb, Cd' nin giderimi için ayrı ayrı 0,05 M EDTA, sitrik asit ve tartarik asit kullanmıştır. Buna göre; % 60 lık giderim verimiyle EDTA tüm metaller için en etkili çözücü olurken bunu sırasıyla, % 40 giderim verimiyle sitrik asit, % 20 giderim verimiyle tartarik asit takip etmiştir [15].

Naghipour ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada İran'da 0-20 cm derinlikten alınmış kumlu tınlı bir toprak, laboratuvarında Pb, Cd ve Zn ile yapay olarak kirlenmiştir. Dört hafta süren inkübasyon sonrasında 0.1 M EDTA ve sodyum nitrilo triasetat (NTA) şelatlayıcı ajanların toprak kolonunda Pb, Cd ve Zn giderimine etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonunda pH 4.5 te, 0.1 M EDTA ile Pb, Cd ve Zn için sırasıyla % 85.25, % 83.2 ve % 69.7 oranında, 0.1 M NTA ile % 21.8, % 83.56 ve % 24.49'luk giderim verimine ulaşılmıştır [16].

Qiao ve arkadaşları 1.00 g Pb ve Cd ile kirlenmiş toprağı farklı derişimlerdeki (0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05 M) 25 mL EDTA çözeltileriyle 170 rpm'de 24 saat boyunca çalkalamış ve EDTA'nın Pb ve Cd giderimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonrasında pH 6'da Pb ve Cd için sırasıyla % 56 ve % 52 oranında giderim verimine ulaşmışlardır [17].

Kadmiyum ile kirlenmiş toprakların temizlenmesi ile ilgili çalışmalar incelendiğinde özellikle Na₂EDTA ile yüksek oranda çalışıldığı görülmektedir. Bu çalışmanın farkı, Cd'nin topraktan giderilmesi için Na₂EDTA'ya alternatif olarak FeEDTA ve ZnEDTA'nın yıkama çözeltilerinin kullanılmasıdır.

Araştırma kapsamında, 10 mg/L ve 50 mg/L Cd ile yapay olarak kirlenmiş iki toprak örneğinde üç farklı derişimde (0,01, 0,05 ve 0,1 M) Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltileri ile kesikli olarak yıkama yapılmıştır. Amaç, Cd'nin EDTA türüne, derişimine ve toprak:çözelti oranına bağlı olarak topraktan giderim verimini belirlemektir.

Kadmiyumun toprakta taşınma oranı ve derecesi; toprak pH'sı, Cd derişimi, redoks potansiyeli, Cd ile bileşik oluşturabilen inorganik kompleks (H₃PO₄), organik asit (fulvik asit, humik asit, sitrat) ve şelatlayıcı kimyasalların derişimlerine bağlı olarak değişir [18]. Bu nedenle, topraktaki toplam Cd derişimine göre FITEQL yüzey kompleksleşme modeli [19] kullanılarak yıkama çözeltileri EDTA ile Cd'nin toprakta oluşturması muhtemel kompleksler belirlenmiştir. Kesikli olarak gerçekleştirilen desorpsiyon testinde ayrıca PHREEQC bilgisayar programı [20] kullanılarak Cd'nin EDTA ile yaptığı kimyasal reaksiyonların spesiasyonu (türlendirme) ve oluşan reaksiyonların denge sabitleri (log K) de belirlenmiştir.

Geleneksel olarak kullanılan Na₂EDTA çözeltilerine alternatif olarak FeEDTA ve ZnEDTA'nın seçilmesinde amaç, Fe ve Zn'nin canlılar için mutlak gerekli besin elementleri olmalarının yanı sıra ülkemiz tarım topraklarının yaklaşık yarısının yararlı Zn ve Fe yönünden noksan olmasıdır [21]. Bu noktadan hareketle EDTA'nın Fe veya Zn tuzlarıyla toprakta istenen Cd giderim

verimine ulaşılması durumunda, bu elementlerce noksanlığın olduğu topraklarda FeEDTA ya da ZnEDTA'nın kullanılabileceği öngörülmektedir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Araştırmada, tarım toprağı olarak kullanılan, Cd içermeyen iki adet toprak örneğı Mersin'in Kale Köyü'nden farklı noktalardan ve yüzeyden (0-30 cm) alınmıştır. Toprak örnekleri Toprak 1 ve Toprak 2 olarak adlandırılmıştır. Yaklaşık 1.00 kg fırın kurusu toprak örneğı Cd(SO₄)₂.8H₂O'dan hazırlanan 10 ve 50 mg Cd (II)/kg derişimli çözelti ile yapay olarak kirletilmiştir. Oluşan çamur, 1 ay süre ile oda sıcaklığında (~25 °C) inkübasyona bırakılmıştır. Laboratuvar koşullarında kurutulan örnekler, 2 mm'lik elekten geçirilmiş ve toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Yapay olarak kirletilen Toprak 1 ve Toprak 2 örnekleri Cd derişimlerine bağılı olarak T1₁₀, T1₅₀, T2₁₀ ve T2₅₀ olarak adlandırılmıştır.

2.2. Metot

Elekten geçirilen toprak örneklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve daha sonra toprak örneklerinde kesikli yıkama testleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak toprak örneklerinin nem içeriğı belirlenmiştir [22]. Toprakların pH'sını belirlemek amacıyla toprak örnekleri 1:2.5 toprak-su (kütle:hacim) oranında sulandırılmış, süspansiyon cam baget ile 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra toprak örneklerinin pH'sı, pH metre ile potansiyometrik olarak saptanmıştır. Organik madde miktarı ise modifiye Walkley-Black yöntemine göre tayin edilerek, sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Kireç içerikleri ise Scheibler kalsimetresi ile belirlenmiştir. Katyon değışim kapasitesi (KDK) sodyum asetat metoduna göre belirlenmiştir. Sonuçlar miliekivalan (meq) 100 g⁻¹ toprak

olarak ifade edilmiştir [22]. Toprakların kum, silt ve kil fraksiyonları, hidrometre yöntemi kullanılarak yapılmış ve sonuçlar % olarak ifade edilmiştir. Toprakların tekstür sınıfları, tekstür üçgeninden yararlanarak tespit edilmiştir [23]. Toprakların yüzey alanı, etilen glikol mono etil eter (EGME) yöntemine göre belirlenmiştir [24]. Toplam Cd analizleri EPA 3050b metoduna göre yapılmış olup bu metallerin derişimleri Perkin Elmer AAnalyst 700 Model Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi'nde (AAS) analizlenmiştir [25]. Cihazın Cd için dedeksiyon limiti 0.003'tür. Analizlerin doğruluğı standart sertifikalı siltli killi tın toprak (CRM 7003) ile doğrulanmıştır.

Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra, optimum toprak-çözelti oranını (1:0.5, 1:1.0 ve 1:2.0 kütle/hacim oranı) ve farklı derişimlerdeki Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltilerinin Cd giderimine etkisini tespit etmek amacıyla oda sıcaklığında (~25°C) 2 sa süre ile 175 rpm'de yıkama yapılmıştır. Çalkalanan örnekler 5000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Tüpten alınan berrak sıvının Cd derişimi, pH'sı ve elektriksel iletkenliğı (EC) ölçülerek kayıt edilmiştir.

3. Bulgular

Araştırmada kullanılan toprakların başlangıçtaki bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Tabloda gösterilen toprakların kum, kil ve silt yüzdelerine göre tekstür üçgeninde belirlenen tekstür sınıfları Toprak 1 için siltli killi tın (SiCL), Toprak 2 için kum (S)'dur. Toprağın elektriksel iletkenliğı dikkate alınarak hesap yoluyla belirlenen çözünebilir tuz konsantrasyonuna göre tuzluluk derecesi Toprak 1 ve Toprak 2 için tuzsuz'dur Toprak örneklerinin spesifik yüzey alanları, Toprak 1 ve 2 için sırasıyla 177 ve 40 cm²/g'dır.

Toprak çözeltilerinde belirlenen pH'ya göre Toprak 1 ve Toprak 2 nötr (6.9-7.6) karakterdedir. Toprak organik maddesi her iki toprakta da az (%1-2), kireç içeriği ise fazla (% 15-50) bulunmuştur.

Tablo 1. Çalışmada Kullanılan Toprak Örneklerinin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Parametreler	T ₁	T ₂
pH (1:1)	7.36	7.36
Organik Madde (%)	1.41	1.20
Kireç (% CaCO ₃)	21.6	24.64
Tekstür Sınıfı	SiCL	S
Kum (%)	16.08	89.77
Silt (%)	51.75	10.41
Kil (%)	32.17	0.0
Toplam Çözünmüş	925	207
Tuz (mg kg ⁻¹)		
Elektriksel	1381	368
İletkenlik (µs cm ⁻¹)		
Spesifik Yüzey Alan (cm ² g ⁻¹)	177	40
KDK (me 100 g ⁻¹)	27.96	7.03
Cd (mg kg ⁻¹)	0.07	0.03

Toprağın değişim komplekslerindeki negatif elektrik yüklerini nötralize eden, kolaylıkla değişebilir durumda bulunan katyonların toplam miktarını gösteren KDK değeri Toprak 1 ve 2 için sırayla 27.96 ve 7.03 miliekivalan 100 g⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Toprak-çözelti oranının (1:5, 1:10 ve 1:20 kütle/hacim oranı) ve farklı derişimlerdeki Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA çözeltilerinin Cd giderimine etkisini belirlemek amacıyla 1.00 g toprağın kullanıldığı yıkama testinde elde edilen bulgular sırasıyla Tablo 2, 3 ve 4'te gösterilmiştir. Tablolardan görüleceği gibi maksimum Cd giderimi 1:10 toprak:çözelti oranında ve 0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile elde edilmiştir. 1:10 ile 1:20 katı-sıvı oranı arasında Cd giderim yüzdesi birbirine yakın olup her iki toprak:çözelti oranında da yüksek giderim verimlerine ulaşılmıştır.

Tablo 2. Farklı Toprak:Çözelti Oranı ve Na₂EDTA Derişiminin Cd Giderimine Etkisi

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kütle (g)	Toprak:Çözelti Oranı	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T ₁₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	7.4	1150	570	55
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	7.1	>1990	1850	80
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	6.5	>1990	>1990	88
T ₁₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	7.4	940	510	51
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	7.1	>1990	1540	71
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	6.8	>1990	>1990	81
T ₂₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	7.5	1030	500	62
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	6.1	>1990	1670	79
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	5.1	>1990	>1990	87
T ₂₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	6.8	970	470	52
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	6.2	>1990	1770	65
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:05	5.2	>1990	>1990	77
T ₁₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	7.2	1420	700	57
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	5.1	>1990	>1990	86
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.9	>1990	>1990	91
T ₁₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	6.4	1500	740	52
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	6.0	>1990	>1990	67
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.9	>1990	>1990	75
T ₂₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	6.3	1270	620	70
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.8	>1990	>1990	95
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.8	>1990	>1990	99
T ₂₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	6.7	1270	620	57
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.9	>1990	>1990	77
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:10	4.7	>1990	>1990	89
T ₁₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	6.2	1310	640	68
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	5.0	>1990	>1990	84
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.8	>1990	>1990	98
T ₁₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	6.1	1450	750	71
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.9	>1990	>1990	78
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.8	>1990	>1990	87
T ₂₁₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	5.0	1190	580	77
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.7	>1990	>1990	87
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.7	>1990	>1990	93
T ₂₅₀	0.01 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	5.1	1200	570	69
	0.05 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.7	>1990	>1990	76
	0.1 M Na ₂ EDTA	1.00	01:20	4.6	>1990	>1990	93

Tablo 3. Farklı Toprak:Çözelti Oranı ve ZnEDTA Derişiminin Cd Giderimine Etkisi

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kütle (g)	Toprak:Çözelti Oranı	pH _{filtrat}	EC _{filtrat} (µS/cm)	TDS _{filtrat} (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T ₁₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.5	750	370	59
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.9	>1990	1420	80
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:05	8.0	>1990	>1990	91
T ₁₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.6	750	350	62
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.9	>1990	1400	72
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.9	>1990	>1990	86
T ₂₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.5	830	400	55
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.5	>1990	1710	76
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:05	8.1	>1990	>1990	82
T ₂₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.2	850	390	52
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.4	>1990	1620	69
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:05	7.6	>1990	>1990	81
T ₁₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:10	6.3	1120	550	68
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:10	6.4	>1990	>1990	87
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:10	6.8	>1990	>1990	92
T ₁₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.1	1100	540	65
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:10	6.9	>1990	>1990	79
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.6	>1990	>1990	86
T ₂₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.0	1080	1080	63
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.5	>1990	>1990	82
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.7	>1990	>1990	92
T ₂₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.0	1040	510	55
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:10	6.8	>1990	1680	73
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:10	7.4	>1990	>1990	82
T ₁₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.5	1110	540	75
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.5	>1990	>1990	91
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:20	7.0	>1990	>1990	97
T ₁₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.5	1110	540	70
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.5	>1990	>1990	80
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:20	7.0	>1990	>1990	91
T ₂₁₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.7	1070	520	72
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:20	7.4	>1990	>1990	94
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:20	7.8	>1990	>1990	97
T ₂₅₀	0.01 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.4	1020	500	61
	0.05 M ZnEDTA	1.00	01:20	6.6	>1990	>1990	79
	0.1 M ZnEDTA	1.00	01:20	7.5	>1990	>1990	88

A.Demir Delil vd. / Kadmiyum'un Kirlenmiş Topraklardan EDTA Tuzlarıyla Ekstraksiyonu ve Spesiasyonu (Türlemdirmesi)

Tablo 2 ve 3 başlangıç metal derişimi açısından incelendiğinde, 10 mg/kg Cd derişimine sahip toprak örneğinde 50 mg/kg Cd içerene kıyasla Cd giderimi daha fazla olmuştur.

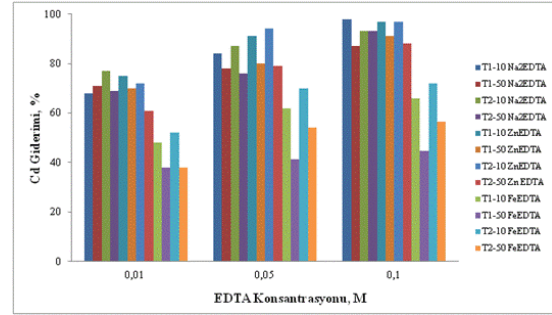
1:10 toprak:çözelti oranında 0.1 M NaEDTA ile T1₁₀ ve T2₁₀ için sırayla %91 ve %99 oranında yıkama giderimi elde edilirken T1₅₀ ve T2₅₀ için yaklaşık %87 ve %93 oranında Cd giderimi sağlanmıştır. Aynı toprak:çözelti oranında 0.1 M ZnEDTA ile T1₁₀ ve T2₁₀ için %97 oranında yıkama giderimi elde edilirken T1₅₀ ve T2₅₀ için yaklaşık %91 ve %88 oranında Cd giderimi sağlanmıştır.

Tablo 4. Farklı Toprak:Çözelti Oranı ve FeEDTA Derişiminin Cd Giderimine Etkisi

Toprak No	Yıkama Çözeltisi	Toprak Kıtlığı (g)	Toprak-Çözelti Oranı	pH _{son}	EC _{son} (µS/cm)	TD _{son} (mg/kg)	Cd Giderimi (%)
T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:05	7,3	650	320	32,5
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:05	7,0	1680	930	43,5
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:05	6,9	>1990	1670	44
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:05	7,4	510	300	30,4
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:05	7,1	1980	970	33,9
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:05	7,0	>1990	1510	39
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:05	7,1	620	300	15,5
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:05	6,9	>1990	990	28
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:05	6,8	>1990	1570	39
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:05	7,2	580	280	14,6
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:05	7,1	1940	940	22,2
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:05	6,9	>1990	1590	30,5
T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:10	7,0	830	400	38
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:10	6,9	>1990	1310	57
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:10	6,7	>1990	>1990	70
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:10	7,2	810	390	34,6
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:10	7,1	>1990	1200	44,6
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:10	6,9	>1990	>1990	39,4
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:10	7,0	720	720	64
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:10	6,8	>1990	>1990	86
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:10	6,6	>1990	>1990	62
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:10	7,1	730	360	38,2
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:10	6,8	>1990	1240	59,6
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:10	6,6	>1990	>1990	59,6
T1 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:20	6,9	770	370	48
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:20	6,8	>1990	1280	62
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:20	6,6	>1990	1970	66
T1 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:20	6,9	810	390	38
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:20	6,7	>1990	1270	41,2
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:20	6,6	>1990	>1990	44,8
T2 ₁₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:20	7,0	700	340	52
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:20	6,7	>1990	1220	70
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:20	6,4	>1990	>1990	72
T2 ₅₀	0.01 M FeEDTA	1.00	01:20	4,8	>1990	>1990	38
	0.05 M FeEDTA	1.00	01:20	6,5	>1990	1140	54
	0.1 M FeEDTA	1.00	01:20	6,4	>1990	1880	56,4

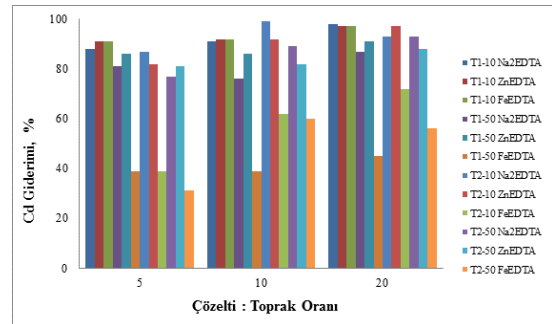
Tablo 4 incelendiğinde FeEDTA ile 1:10 toprak:çözelti oranında ve 0.1 M derişimde gerçekleştirilen yıkama testlerinde Cd giderimi maksimum değere ulaşmış olup %70'tir. Bu sonuç, başlangıç Cd derişimine (10 mg/kg) göre değerlendirildiğinde iyi bir giderim verimi olmakla birlikte Na₂EDTA ve ZnEDTA'nın Cd giderimine kıyasla daha azdır. Özellikle pH 7'de Cd giderim

veriminin azaldığı görülmektedir. Toprak-çözelti oranının 1:20 olduğu durumda Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın farklı derişimlerinin Cd giderimi üzerine etkisi Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. 1:20 Toprak-Çözelti oranında farklı derişimlerdeki Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın iki farklı toprakta Cd giderimine etkisi

Şekilden de görüldüğü gibi Na₂EDTA ve ZnEDTA çözeltilerinin farklı Cd derişimine sahip iki toprakta da Cd'yi desorplama/çözme kapasiteleri birbirine yakın bulunmuştur. FeEDTA'nın Cd'yi desorplama kapasitesi, diğer EDTA tuzlarıyla kıyaslandığında düşük bulunmuştur. Yıkama çözeltisi olarak 0.1 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın kullanıldığı testlerde toprak çözelti oranının her iki toprak için Cd giderimi üzerine etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Çözelti-Toprak oranının iki farklı toprakta 0.1 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA'nın çözeltileriyle Cd giderimine etkisi

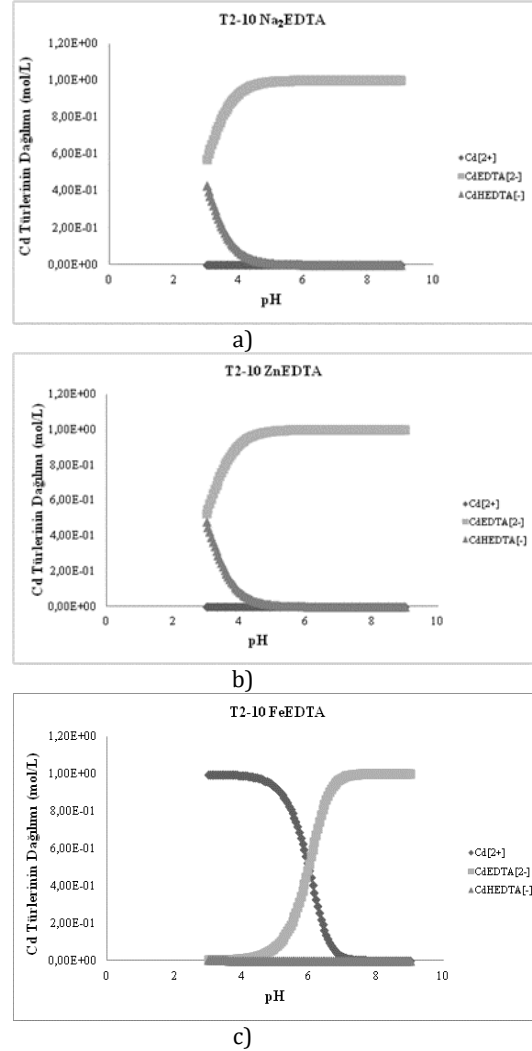
Şekil 2 incelendiğinde 1:10 ve 1:20 toprak:çözelti oranlarında yapılan yıkama testlerinde her iki oranda da yüksek giderim verimine ulaşıldığı görülmüştür. En fazla giderim, 1:10 toprak çözelti oranında T2₁₀'da 0.1 M Na₂EDTA ile gerçekleştiği (%99) görülmektedir.

0.05 M Na₂EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA yıkama çözeltileri ile Cd'nin yapması muhtemel reaksiyonlar ve denge sabitleri PHREEQC [20] bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiş olup sonuçlar Tablo 5'te verilmiştir.

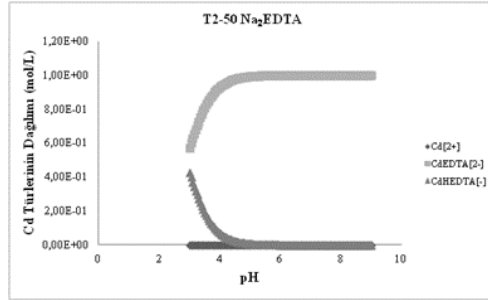
Tablo 5. Na₂EDTA, ZnEDTA ve FeEDTA yıkama çözeltilerinin Cd ile türlendirme (spesiasyon) ve denge reaksiyonları (T= 25 °C, I= 0,05M) [20]

Reaksiyon	Log K
$Cd^{2+} + 3CO_3^{2-} \leftrightarrow Cd(CO_3)_3^{4-}$	6.22
$Cd^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow CdHCO_3^+$	12.4
$Cd^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CdCO_3$	5.399
$Cd^{2+} + EDTA^{4-} \leftrightarrow CdEDTA^{2-}$	18.2
$Cd^{2+} + EDTA^{4-} + H^+ \leftrightarrow CdHEDTA^-$	21.5
$Zn^{2+} + H_2O \leftrightarrow ZnOH^+ + H^+$	-8.96
$Zn^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2 + 2H^+$	-16.899
$Zn^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_3 + 3H^+$	-28.399
$Zn^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-41.199
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow ZnHCO_3^+$	12.4
$Zn^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow ZnCO_3$	5.3
$Zn^{2+} + 2CO_3^{2-} \leftrightarrow Zn(CO_3)_2^{2-}$	9.63
$Zn^{2+} + EDTA^{4-} \leftrightarrow ZnEDTA^{2-}$	16.44
$Zn^{2+} + EDTA^{4-} + H^+ \leftrightarrow ZnHEDTA^-$	9.0
$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow FeOH^{2+} + H^+$	-2.19
$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	-5.67
$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$	-13.6
$Fe^{3+} + 4H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_4^- + 4H^+$	-21.6
$Fe^{3+} + EDTA^{4-} \leftrightarrow FeEDTA^-$	27.7
$Fe^{3+} + EDTA^{4-} + H^+ \leftrightarrow FeHEDTA^{2-}$	29.2
$Fe^{3+} + EDTA^{4-} + H_2O \leftrightarrow FeOHEDTA^{2-} + H^+$	19.8
$Fe^{3+} + EDTA^{4-} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2EDTA^{3-} + 2H^+$	9.7
$Na^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow NaCO_3$	1.268
$Na^+ + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow NaHCO_3$	10.08
$Na^+ + EDTA^{4-} \leftrightarrow NaEDTA^{3-}$	2.5
$H^+ + EDTA^{4-} \leftrightarrow EDTAH_3^{3-}$	9.96
$2H^+ + EDTA^{4-} \leftrightarrow EDTAH_2^{2-}$	16.21
$3H^+ + EDTA^{4-} \leftrightarrow EDTAH_1^-$	18.86
$4H^+ + EDTA^{4-} \leftrightarrow EDTAH_0$	20.93
$Cd^{2+} + H_2O \leftrightarrow CdOH^+ + H^+$	-10.097
$Cd^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2H^+$	-20.294
$Cd^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_3 + 3H^+$	-32.505
$Cd^{2+} + 4H_2O \leftrightarrow Cd(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-47.288
$2Cd^{2+} + H_2O \leftrightarrow Cd_2(OH)^{3+} + H^+$	-9.397
$Cd^{2+} + H_2O + Cl^- \leftrightarrow CdOHCl + H^+$	-7.404
$Cd^{2+} + NO_3^- \leftrightarrow CdNO_3^+$	0.399

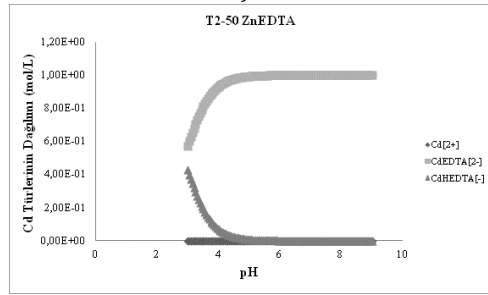
10 ve 50 mg Cd /kg içeren toprakta 0.05 M Na₂EDTA, FeEDTA ve ZnEDTA varlığında pH'ya bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı FITEQL yüzey kompleksleşme modeli kullanılarak belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 3 ve 4'te gösterilmiştir.



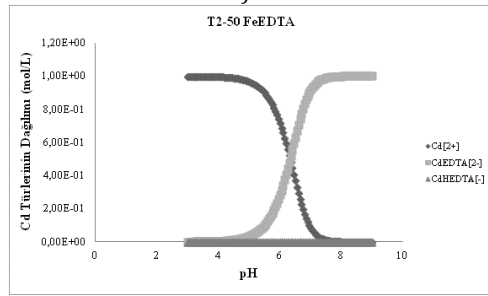
Şekil 3. 10 mg/kg Cd içeren toprak çözeltisinde a) Na₂EDTA, b) FeEDTA ve c) ZnEDTA varlığında pH'a bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı (I:0.05 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)



a)



b)



c)

Şekil 4. 50 mg/kg Cd içeren toprak çözeltisinde a) Na₂EDTA, b) FeEDTA ve c) ZnEDTA varlığında pH'a bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı (I:0.05 M ve atmosferik P_{CO2} ile dengede)

4. Tartışma ve Sonuç

Genellikle yıkama çözeltisi derişiminin yüksek olması, metal giderimini arttırmaktadır. Yapılan bir çalışmada üç farklı yıkama çözeltisi (Na₂EDTA, okzalik asit ve fosforik asit) ağır metallerle kirlenmiş bir toprağın iyileştirilmesi için kullanılmış ve metaller için optimum giderim koşulları belirlenmiştir. Buna göre üç yıkama çözeltisinin de Cd'nin uzaklaştırılmasında etkili olduğu

görülmüştür. Yıkama çözeltisi derişimi arttıkça Cd giderim verimi de artmıştır. En fazla Cd giderimi, 0.075 M Na₂EDTA yıkama çözeltisiyle 150 rpm'de 1:15 toprak:çözelti oranında 1 sa'lik çalkalama sonrasında elde edilmiş olup giderim verimi % 74.1 belirlenmiştir [26]. Sonuçlar, bu çalışmada elde edilenlerle paraleldir.

Yapay olarak Cd ve Pb ile kirlenmiş bir toprakta pH 7'de 0.001, 0.005 ve 0.01 M EDTA, NTA ve DTPA (dietilenetriamin penta asetik asit) çözeltileri ile yapılan kesikli yıkama testlerinde şelatlayıcıların Cd için giderim verimi sırası EDTA>NTA> DTPA iken Pb için EDTA≈NTA≈DTPA şeklinde olmuştur [27].

Birden fazla ağır metalle kirlenmiş toprak örneğinde yapılan bir çalışmada 1:1 toprak:çözelti oranında 60 mM Na₂EDTA ile 2 sa boyunca yıkama yapılmış ve Pb, Zn ve Cd için sırasıyla %72, %27 ve %71 oranında giderim sağlanmıştır [28]. Çalışmanın sonuçları yaptığımız çalışma ile karşılaştırıldığında giderim verimi üzerinde, EDTA derişiminin ve toprak:çözelti oranının etkili olduğu görülmektedir.

Na₂EDTA ve ZnEDTA ile yapılan deney sonuçları incelendiğinde her iki EDTA çözeltisiyle de tüm toprak:çözelti oranlarında yüksek Cd giderimi elde edildiği görülmüştür. Bu sonuç, Zn noksanlığı bulunan ve özellikle Cd arıtımı yapılması gereken topraklarda ZnEDTA'nın da kullanılabileceğini göstermektedir.

Yıkama çözeltilerinin ekstraksiyon sonrası pH, EC ve TDS ölçümleri yapılmıştır. Tablolardan da görüleceği üzere EDTA çözeltilerinin tamamı katyonik metalleri uzaklaştırmada etkili

olmuştur ve asidik ortam Cd'nin topraktan giderimini (mobilitasını) arttırmıştır. Cd giderim verimi, çözeltilerin pH'larının azalmasıyla birlikte artmaktadır. Düşük pH'nın metallerin çözünürlüğünü arttırdığı bilinmektedir [29]. Metal çözünürlüğünün artmasına bağlı olarak yıkama sonrası elde edilen çözeltilerin elektriksel iletkenlik (EC) ve toplam çözünmüş katı (TDS) değerleri de artmıştır.

En fazla giderimin, 1:10 toprak:çözelti oranında T2₁₀'da 0.1 M Na₂EDTA ile gerçekleştiği (%99) görülmektedir. Bu sonuç, topraktaki başlangıç Cd derişiminin düşük olması ve T2'nin kumlu yapıya sahip olması nedeniyle, Cd'yi adsorplama kapasitesinin düşük olmasıyla, ilişkilendirilebilir. Toprak 1, ince tekstüre sahip olup siltli killi tın sınıfına girmektedir. Toprak 2 kumlu toprak sınıfına girmekte olup KDK değeri ve yüzey alanı da buna bağlı olarak düşüktür. Her iki toprak örneği de farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmasına rağmen Cd giderim verimleri oldukça yüksek bulunmuştur. Desorpsiyon/Çözünme olaylarında katı fazdan sıvı faza geçiş söz konusudur. Bu durumda çözünme, metal iyonlarının mobilitesinde artış meydana getirmektedir. Araştırmada kullanılan EDTA çözeltilerinin başlangıçtaki pH değerlerinin 4.6-5.0 arasında olduğu belirlenmiştir. Toprak ortamında bir maddenin çözünürlüğü o maddenin sıcaklık, basınç, pH ve Eh (redoks potansiyeli) gibi fiziksel parametrelerine bağlıdır [30]. Çalışmada kullanılan yıkama çözeltilerinin pH'larının düşük olması elde edilen yüksek Cd gideriminin bir başka nedeni olarak açıklanabilir.

Meydana gelen reaksiyonların denge sabitleri (log K) incelendiğinde EDTA'nın; Cd, Zn ve Fe iyonlarıyla güçlü

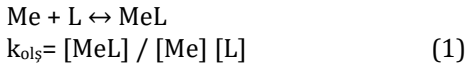
kompleksler oluşturduğu görülmektedir. Na₂EDTA'nın giderim veriminin yüksek olmasının nedeni, bu çalışmada EDTA'nın Na⁺ iyonu ile oluşturduğu reaksiyon denge sabitinin (log K=2,5) Cd, Zn ve Fe iyonlarıyla oluşturduğu reaksiyonlara göre daha düşük olmasıdır (Tablo 5). Denge sabitinin düşük olması Na⁺ iyonunun hızlı iyonlaşmasıyla ilgilidir. Şekilden 3 ve 4'ten görüldüğü gibi Na₂EDTA ve ZnEDTA çözeltileri ortamdaki Cd iyonunun tamamıyla tüm pH'larda kompleks oluşturmuştur. pH 4.3'ten sonra çözeltideki CdHEDTA⁻ türleri azalırken pH 3'ten itibaren CdEDTA²⁻ türleri artmıştır. Bu sonuç Cd iyonu ile EDTA'nın kompleks yaptığını göstermektedir. PHREEQC ve FITEQL programları ile elde edilen bulgular incelendiğinde FeEDTA varlığında CdEDTA²⁻ oluşumunun pH 'ya bağlı olduğu ve pH 6'ya kadar ortamda CdHEDTA⁻ türünün hakim olduğu görülmektedir.

pH 6'nın üzerinde ortamda CdHEDTA⁻ azalırken CdEDTA²⁻ oluşumu artmaktadır. Şekil 3 ve 4 incelendiğinde Na₂EDTA ile ZnEDTA çözeltilerinin, Cd ile kompleks oluştururken, benzer davranışlar sergilediğini göstermektedir. Na₂EDTA ve ZnEDTA ile yapılan yıkamada Cd, EDTA ile pH değişimine bağlı olmaksızın kompleks yaparken FeEDTA ile Cd'nin kompleks yapmasının pH'ya (~pH 5) bağlı olduğu görülmüştür.

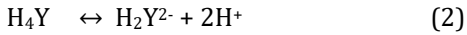
Metaller ile çok güçlü kompleks yapması ve toprağın özelliklerini bozmaması nedeniyle geleneksel olarak en fazla kullanılan EDTA çözeltisinin, metalleri topraktan desorpladığı bilinmektedir [31]. Metallerin topraktan desorpsiyonunda meydana gelen olası

mekanizmalar şunlardır: (i) asitleşme, (ii) diğer metal iyonlarının ve anyonların rekabet edici sorpsiyonu, (iii) katı fazın çözünmesi ya da indirgenme, (iv) ligandlarla metal iyonlarının kompleks yapmasıdır [32].

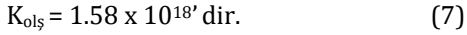
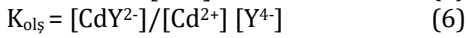
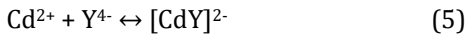
Metal ve yıkama çözeltilisinin (ligand) davranışı aşağıdaki denklemde gösterildiği gibi ifade edilebilir.



Burada Me; bir metal katyonu, L; bir ligand anyonu ve k; denge oluşum sabitini göstermektedir. EDTA literatürde H₄Y ile gösterilmektedir. Aşağıdaki sıralı reaksiyonlarla iyonlaşarak çözeltiye proton veren ve bu suretle çözeltilinin pH'sını düşüren EDTA özellikle toprak alkali metaller ile çok güçlü kompleks meydana getirmektedir [33].



Tamamen deprotone olmuş EDTA (Y⁴⁻) şeklinde gösterilir. Deprotone olmuş EDTA (Y⁴⁻) Cd²⁺ ile reaksiyonu ve bu çalışma için hesaplanan CdEDTA²⁻ denge oluşum sabiti aşağıdaki gösterilmiştir.



EDTA proton verdiğiinde, karboksil gruba bağlı olan 2 azot ve 4 oksijen atomunu kullanarak Cd ile oldukça stabil anyonik kompleks oluşturmaktadır. EDTA, metallerle yükleri ne olursa olsun 1:1 yapıda kompleks oluşturur. Ancak oluşan metal komplekslerinin denge sabitleri farklıdır [33].

0.1 M Na₂EDTA ve ZnEDTA ile T₁₀ ve T₂₀ için yaklaşık % 99 oranında yıkama giderimi elde edilirken T₁₅₀ ve T₂₅₀ için yaklaşık % 96-97 oranında Cd giderimi sağlanmıştır. Deiyonize su ile Cd giderimi T₁₀ ve T₂₀ için sırayla % 19 ve % 20 oranında iken T₁₅₀ ve T₂₅₀ için %26 'dır. Bu durum Cd'nin su ile çözünürlüğünün yüksek olduğunu göstermektedir. Toprakta kalan toplam Cd konsantrasyonu Na₂EDTA için sırayla 0,14; 2,18; 0,06; 1,36 ve ZnEDTA için sırayla 0,09; 2,43; 0,07 ve 1,41 mg/kg dır. Bu miktar Toprak Kirliliği Kontrol Yönetmeliği'nde belirlenen toprakta müsadde edilebilir Cd konsantrasyonunun (3mg/kg) altındadır.

Kullanılan yıkama çözeltilerinin topraktan Cd giderim etkinliği, Na₂EDTA ≥ ZnEDTA > FeEDTA şeklinde bulunmuştur. Metal-EDTA kompleksleriyle sediment ve Fe oksitlerden metallerin giderimini inceleyen Nowack ve ark. (2001)'da giderim etkinliğinin Na₂EDTA > CaEDTA > CuEDTA > FeEDTA şeklinde sıralandığını ortaya koymuştur [34].

Bu araştırmada toprağa adsorbe olmuş Cd'yi, desorpsiyon/çözünme ile sıvı faza transfer etmek amacıyla geleneksel olarak kullanılan Na₂EDTA'ya alternatif olarak FeEDTA ve ZnEDTA kullanılmıştır. Geleneksel olarak kullanılan Na₂EDTA çözeltilisine alternatif olarak FeEDTA ve ZnEDTA'nın seçilmesinde amaç Fe ve Zn'nin canlılar için mutlak gerekli besin elementleri olmalarının yanı sıra ülkemiz tarım topraklarının yaklaşık yarısının yarayışlı Zn ve Fe yönünden noksan olmasıdır. Çalışma sonunda ZnEDTA ile yüksek giderim verimine ulaşılması Zn noksanlığı bulunan kirlenmiş

topraklarda Na_2EDTA yerine ZnEDTA 'nın da kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada topraklardaki Cd(II) konsantrasyonlarının yönetmelikte belirtilen sınır değerinin altına (3 mg/kg) düşürülmesi hedeflenmiş ve bu hedefe ulaşılmıştır.

Toprakta zayıf bağlı yani suda çözünabilir Cd fraksiyonunu belirlemek amacıyla deiyonize su ile yapılan testlerde Cd serbestlenmesinin topraktaki derişime bağlı olarak %19-%26 arasında değiştiği belirlenmiştir. Deiyonize su ile yapılan testte Cd 'nin suda çözünürlüğünün yüksek olduğu tespit edilmiştir. İnce tekstüre sahip olup siltli killi tın toprak ile kumlu toprak karşılaştırıldığında kumlu olanda daha fazla Cd yıkanmasının ve deiyonize su ile çözeltilmeye geçen Cd(II) iyonlarının fazlalığı Cd 'nin toprak yüzeyine zayıf bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Farklı EDTA çözeltileri ile yapılan ve yıkama süresinin Cd(II) giderimine etkisinin araştırıldığı yıkama testlerinde, 1 saatlik temas süresi sonunda çözeltideki Cd konsantrasyonunun dengeye geldiği, dolayısıyla 1 saatlik temas süresinin giderim veriminde yeterli olduğu ortaya konmuştur.

Yıkamanın etkinliği, yıkama çözeltilisinin topraktaki ağır metalleri çözebilme yeteneğiyle ilgilidir. Ancak topraklarla metaller arasında güçlü bağların olması arıtma prosesini zorlaştırmaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlar, T_{210} toprak örneğinde Cd gideriminin daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç, söz konusu toprak örneğinin kumlu olması ve toprak organik

maddesinin az olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Yapılan araştırmalar ağır metallerin topraktan çözünmesinin/ekstraksiyonunun toprak tipine göre farklılaştığını ortaya koymuştur [15, 35].

Türlendirme testi Cd 'nin çözeltide hangi formda olduğunu ve EDTA ile oluşan kompleksleri belirlemek için yapılmıştır. 10 ve 50 mg/kg Cd içeren toprak çözeltisinde pH'ya bağlı olarak değişen Cd türlerinin dağılımı belirlendiğinde 0.05 M Na_2EDTA ve ZnEDTA varlığında ortamdaki Cd 'nin tamamının pH'ya bağlı olmaksızın EDTA ile kompleks yapabildiği belirlenmiştir. EDTA'nın tamamı çözeltideki Cd ile güçlü kompleks oluşturmuş ve ortamda Cd iyonları kalmamıştır. FeEDTA varlığında ise CdEDTA^{2-} oluşumu pH 'ya bağlıdır. pH 6'ya kadar ortamda Cd^{2+} iyonu, pH 6'nın üzerinde ise CdEDTA^{2-} oluşumu artmaktadır. Bunun nedeni Fe 'nin EDTA ile oluşturduğu reaksiyonun ($\text{Fe}^{+3} + \text{EDTA}^{-4} \leftrightarrow \text{FeEDTA}^{-1}$) denge sabitinin ($\log K=27,7$) diğer metal katyonlarına göre daha yüksek olmasındandır. Fe ile EDTA kararlı kompleks oluşturmakta ve bu kararlı kompleks oluşumu topraktan Cd giderimini düşürmektedir. Türlendirme testi sonrasında elde edilen bulgular FeEDTA ile Cd gideriminin diğer EDTA tuzlarına kıyasla daha düşük olmasının nedenini açıklamaktadır.

Bu çalışma, gelecekte toprak kirliliği ve kontrolü ile ilgili yapılacak çalışmalara yön vermesi açısından önem taşımaktadır. Toprakta ağır metallerin giderilmesi için yapılmış olan laboratuvar ölçekli yıkama testlerinin, kesikli sistem yerine sürekli sistem şeklinde yapılması yöntemin arazide uygulanabilmesi açısından önem arz etmektedir.

Teşekkür

FITEQL ve PHREEQC bilgisayar programının kullanımına katkısından dolayı Prof. Dr. Çetin Kantar'a teşekkürlerimizi sunarız. Ayrıca Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (MEÜ BAP) Birimi'ne desteklerinden dolayı (Proje No: FBE ÇM(FSY) 2007-1 YL) teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Knox, A.S., Gamberdinger, A.P., Adriano, D.C., Kolka, R.K., Kaplan, D.I. 1999. Sources and Practices Contributing to Soil Contamination, s. 53-87. Adriano, D.C., Bollag, J.M., Frankenber, W. T., Sims, R. C., ed. 1999. Bioremediation of the contaminated soils, Agronomy Series No. 37, Madison, Wisconsin, USA,
- [2] Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y.M., Huang, Y.Z., Zhu, Y.G. 2008. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China, *Environmental Pollution*, Cilt. 152, s.686-692. DOI:10.1016/j.envpol.2007.06.056.
- [3] Zhang, M.K., Liu, Z.Y., Wang, H, 2010. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice, *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Cilt. 41, s.820-831. DOI: 10.1080/00103621003592341
- [4] Alloway, B.J. 1995. Cadmium. s.122-151. Alloway, B.J. ed. 1995. Heavy metals in soils, Blackie Academics&Professional, New York, 368s.
- [5] D'amore, J.J., Al-abel, S.R., Scheckel, K.G., Ryan, J.A. 2005. Methods of speciation of metals in soils. *Journal of Environmental Quality*, Cilt. 34, s.1707-1745. DOI:10.2134/jeq2004.0014
- [6] Doumett, S., Lamperi, L., Checchini, L., Azzarello, E., Mugnai, S., Mancuso, S., Petruzzelli, G., Del Bubba, M. 2008. Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents. *Chemosphere*, Cilt. 72, s.1481-1490. DOI:10.1016/j.chemosphere.2008.04.083.
- [7] Voglar, D., Lestan, D. 2013. Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling. *Chemosphere*, Cilt. 91, s.76-82. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.12.016.
- [8] Köleli, N., Kantar, Ç. 2005. Fosfat Kayası, Fosforik Asit ve Fosforlu Gübrelerdeki Toksik Ağır Metal (Cd, Pb, Ni, As) Konsantrasyonu. *Ekoloji*, Cilt.14, s.1-5.
- [9] Kloke, A., Sauerbeck, D.R., Vetter, H. 1984. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains, s.113-141. Nriagu, J.O., ed. 1984. Changing metal cycles in human health, Springer Verlag, Berlin.
- [10] Jackson, A.P., Alloway, B.J. 1995. Transfer of cadmium from soil to the human food chain, s.122-151. Adriano, D.C., ed. 1995. Biogeochemistry of trace metals, Lewis Publisher, Baton Rouge.
- [11] Ortega, L.M., Lebrun, R., Blais, J., Hausler, R., Droguie, P. 2008. Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Research*, Cilt. 42, s. 1943-1952.

DOI:10.1016/j.watres.2007.11.025.

[12] Peters, R.W. 1999. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 66, s.151-210. DOI: 10.1016/S0304-3894(99)00010-2.

[13] Kim, C., Lee, Y., Ong, S.K. 2003. Factors affecting EDTA extraction of lead from lead contaminated soils, *Chemosphere*, Cilt. 51, s.845-853. DOI: 10.1016/S0045-6535(03)00155-3.

[14] Zou, Z., Qiu, R., Zhang, W., Dong, H., Zhao, Z., Zhang, T., Wei, X., Cai, X. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA, *Environmental Pollution*, Cilt. 157, s. 229-236. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.07.009

[15] Wuana, R.A., Okieimen, F.E., Imborvungu, J.A. 2010. Removal of heavy metals from a contaminated soil using organic chelating acids. *International Journal of Environmental Science Technology*, Cilt. 7, s.485-496. DOI:10.1007/BF03326158

[16] Naghipour, D., Gharibi, H., Taghvi, K., Jaafari, J. 2016. Influence of EDTA and NTA on heavy metal extraction from sandy-loam contaminated soils. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Cilt. 4, s.3512-3518. DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.034.

[17] Qiao, J., Sun, H., Luo, X., Zhang, W., Mathews, S., Yin, X. 2017. EDTA-assisted leaching of Pb and Cd from contaminated soil. *Chemosphere*,

Cilt.14, s.422- 428. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.034.

[18] İkizoğlu, G. 2008. Fosfat ve Sitrat Ligandlarının Kadmiyumun tarım Topraklarında Adsorpsiyonuna ve Taşınımına Etkilerinin Araştırılması, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 75s. Mersin

[19] Herbelin, A.L., Westall, J.C. 1996. FITEQL, A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data Report, Oregon State University, Corvallis.

[20] Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. United States Geological Survey Water-Resources Investigations Report, Denver, Colorado,U.S.A, 326s.

[21] Eyüpoğlu, F., Kurucu, N., Talaz, S. 1995. Türkiye Topraklarının Bitkiye Yarayımlı Mikro Elementler Bakımından Genel Durumu. Toprak Gübre Araştırma Enstitüsü, 620/A-002 Projesi Toplu Sonuç Raporu No:98, Ankara.

[22] Kacar, B. 1995. Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri III. Toprak Analizleri. Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, No:3. Ankara.

[23] Bouyoucos, G.J. 1952. Hydrometer method improved for making particle size analysis of soil. *Agronomy Journal*, Cilt. 54, s.466- 465.

- [24] Carter, D.L., Heilman, M.D., Gonzalez, C.L. 1965. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. *Soil Science*, Cilt.100, s.356-360.
- [25] Anonymous, 1984. Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846. 2ndEd. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.
- [26] Wei, M., Chen, J., Wang, X. 2016. Removal of arsenic and cadmium with sequential soil washing techniques using Na₂EDTA, oxalic and phosphoric acid: Optimization conditions, removal effectiveness and ecological risks. *Chemosphere*, Cilt.156, s.252-26. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.04.106.
- [27] Lim, T.T., Tay, J.H., Wang, J.Y. 2004. Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil. *Journal of Environmental Engineering*. Cilt.130, s.59-66.
- [28] Pocięcha, M., Lestan, D. 2012. Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 201, s.2732-279. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.092
- [29] Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Lafleche, M. 2008. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal Hazardous Materials*, Cilt.21, s.1-31. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.043.
- [30] Chuan, M.C., Shu, G.Y., Liu, J.C.C. 1996. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: effects of redox potential and pH. *Water, Air and Soil Pollution*, Cilt.90, s.543-556. DOI: 10.1007/BF00282668.
- [31] Papassiopi, N., Tambouris, S., Kontopoulos, A. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water, Air and Soil Pollution*, Cilt.109, s.1-15. DOI: 10.1023/A:1005089515217.
- [32] Coughline, B.R., Stone, A.T. 1995. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn[II], Co[II], Ni[II], Cu[II], and Pb[II]) onto goethite: effects of acidification, Fe[II] addition, and picolinic acid addition. *Environmental Science and Technology*, Cilt. 29, s.2445-2455. DOI: 10.1021/es00009a042.
- [33] Gabas, P. 1998. Extraction of Lead From Contaminated Soil using EDTA,
- [34] Nowack, B., Kari, F.G., Kruger, H.G., 2001. The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal-EDTA complexes. *Water, Air and Soil Pollution*, Cilt. 125, s.243-257. DOI: 10.1023/A:1005296312509.
- [35] Demir, A., Köleli, N. 2013. Kirlenmiş Topraklardan Kurşun Giderimine Farklı EDTA Tuzlarının Etkisi. *Ekoloji*, Cilt 22, s.58-67. DOI: 10.5053/ekoloji.2013.867.