

CCA (Bakır, Krom, Arsenik) ELEMENTLERİNİN TOPRAKTA HAREKETLERİ

Engin Derya GEZER
Turan YÜKSEK

Kafkas Üniversitesi, Artvin Orman Fakültesi, 08000 ARTVİN
Ümit C. YILDIZ
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, 61080 TRABZON

Geliş Tarihi: 09.07.2004

Özet: CCA (Chromated copper arsenate) ilk olarak, 1933 yılında formüle edilmiş ve patenti alınan emprenye maddesi olup; telefon, tel direkleri ve traverslerin empreyensinde uzun yıllardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden yıkanıp uzaklaşan bakır, krom ve arsenik; gerek toprağa gerekse su kaynaklarına karışması sonucunda toprak ve su özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Bu çalışmada, CCA emprenye maddesinin topraktaki hareketleri ve toprakla reaksiyonları ele alınmıştır. Genel olarak, CCA ile emprenye edilmiş tel direklerinden uzaklaşan ve toprakta tutunan bakır, krom ve arsenik konsantrasyonu; direklerden uzaklaştıkça ve toprak derinliği arttıkça azalmaktadır.

Anahtar kelimeler: CCA, toprak özellikleri, topraktaki reaksiyonları.

THE MOBILITY OF CCA ELEMENTS IN SOILS

Abstract: CCA was firstly developed in 1933 and has been extensively used to impregnate utility poles and railroad sleepers in all over the world. However, the leachate elements from CCA treated wood products may alter soil and water properties and may have some negative influence on environment and other living organisms. In this study, mobility of CCA elements in different types of soils and their reactions with soils were reviewed and summarized. Generally, the concentrations of copper, chromium and arsenic in the soil which leach out from CCA treated-utility poles decrease with the increase of soil depth and distance soil sample take from utility poles.

Keywords: CCA, Soil properties, mobility of CCA elements in soils.

1. GİRİŞ

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

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

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

CCA emprenye maddesi; telefon, tel direkleri ve traverslerin empreyensinde uzun yıllardan beri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden yıkanıp uzaklaşan bakır, krom ve arsenik; gerek toprakta gerekse su kaynaklarına karışması sonucunda, toprak ve su özellikleri olumsuz yönde etkilenebilmektedir. Bu nedenle, ABD Çevre Koruma Kurumunun (Environmental Protection Agency, EPA) 12 Şubat 2002 tarihinde almış

olduğu kararla; çocuk oyun alanlarında, park ve bahçe alanlarında kullanılan CCA ile emprenyeli peyzaj kerestelerinin ve evlerde kullanılan yine CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin 31 Aralık 2003 tarihinden itibaren kullanılmasını yasaklanmıştır. CCA ile emprenye ile edilmiş telefon ve elektrik direkleri, demiryolu traversleri ve köprü elemanlarının kullanılmasına devam edilecektir. Ancak, bu ağaç malzemelerin üzerine CCA ile emprenye edilmiştir etiketi konulması tavsiye edilmiştir. Bu karar, Kanada'daki Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu tarafından (Canada Pest Management Regulatory Agency)12 Şubat 2002 ve Avrupa Birliği Ülkeleri Batı Avrupa Odun Koruma Enstitüsü (Western-European Institute for Wood Preservation) tarafından ise 30 Nisan 2002 tarihinde aynen kabul edilmiştir. Ancak ülkemizde CCA emprenye maddesinin kullanımıyla ilgili herhangi bir yasal düzenleme henüz yapılmamıştır. Bu nedenle, ülkemizde de yaygın olarak kullanılan CCA emprenye maddesinin topraktaki hareketleri bu çalışma kapsamında ele alınmıştır.

2. AĞIR METALLERİN TOPRAKTAKİ HAREKETLERİ

Ağır metaller toprakta; iyon değişim bölgelerinde absorblanmış olarak, kristallerin ve kristal olmayan inorganik çökeltilerin yüzeyinde, organik bileşikler tarafından kompleksleştirilmiş biçimde veya toprak çözeltileri gibi birkaç farklı yapıda meydana gelebilirler (3). Bu metallerin hareketleri ve oluşturdıkları yapıların temeli toprağın direk kendi özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Toprak, hem organik hem de inorganik katı kümeler halinde bir araya gelmiş, hava veya suyla yada her ikisiyle dolu olan boşluklardan oluşmaktadır (4). Genel olarak toprağın tekstürü, yüzey alanı, serbest demir oksitlerin yüzde miktarı ve toprağın pH'sı bir elementin topraktaki hareketlerini tahmin etmede en kullanışlı özelliklerdir (5).

Topraktaki organik maddeler canlı organizmalardan ve ölmüş bitkisel maddelerden veya çöplerden oluşmaktadır (4,6). Bunlar, genellikle hümik ve hümik olmayan organik maddeler olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Hümik olmayan materyaller amino asitleri, karbonhidratları, organik asitleri, yağları ve canlı organizmalar tarafından her hangi bir değişikliğe uğratılmamış asitleri kapsar. Hümik materyaller ise mikroorganizmaların dahil olduğu reaksiyonlarla oluşan poli-elektrolitlerdir (4).

Metaller, inorganik çökeltilerden daha kolay çözünebilir bileşikler oluşturmak için organik materyallerle kompleksleşebilir (3). Düşük molekül ağırlıklı organik ligandlar (bağlayıcılar, tutucular) yaklaşık olarak mevcut karboksil grupların sayısı kadar aynı sayıda organik tutucu bölgesi sayısına sahiptir. Bunların metallerle kompleksleşerek çözünebilir bir yapı oluşturdıkları bilinmektedir (4). Bu komplekslerin kararlılığı organik maddenin karakteristiği ve bu reaksiyona giren metale bağlıdır. Tipik olarak, metallerin organik maddelerle bağlanmasındaki kararlılığın azalan sıraya göre dizilimi aşağıdaki gibidir:

$Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$ (5).

Toprağın pH'sı hem organik hem de inorganik metallerin absorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Ağır metallerin toprakta başlanma oranı pH'nın artmasıyla maksimuma ulaşırken, kationların özel adsorpsiyonu büyük ölçüde pH'ya bağlıdır (4).

pH'nın en önemli etkisi mikro besin elementlerinin; özellikle demir, çinko, bakır ve manganezin çözünürlüğünü azaltmasıdır (6). Toprağın pH'sı 0-14 arasında değişmesine rağmen, genel olarak rutubetli bölgelerde 4-7, kurak bölgelerde ise 7-9 arasındadır. Ayrıca, ekstrem koşullarda en düşük 2 ve en yüksek 10.5 olabilmektedir (4).

Metallerin toprağa doğru hareketi genellikle üç şekilde olmaktadır; serbest iyon veya kompleks olarak, suyla birlikte kütle akışı şeklinde veya metal yüklü parçacıkların topraktaki boşluklara hareket etmesiyle gerçekleşmektedir (3).

2.2. CCA’NIN TOPRAKTAKİ HAREKETİ: AÇIK ALAN ARAŞTIRMALARI

DeGroot ve arkadaşları CCA ile emprenye edilmiş 30 yıl süreyle kullanımda olan kazıkların bulunduğu ince kumlu topraklarda yıkanan bakır, krom ve arsenik miktarının yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Toprak seviyesinden 30.5 cm derinlikte ve 15.2 cm uzaklıkta alınan toprak örneklerindeki arsenik ve krom miktarları kontrol örneklerindeki oranla aynı bulunmuştur. Bakır konsantrasyonunda da aynı eğilim olmasına rağmen yıkanan bakır miktarının arsenik ve kroma oranla iki kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir (7).

2.2.1. Kromun Topraktaki Organik Maddeler İle Reaksiyonu

CCA içerisinde bulunan üç elementten (bakır, krom ve arsenik) organik maddeler tarafından en güçlü şekilde bağlanan element kromdur (8). CCA ile kirlenmiş topraklarda yapılan çalışmalarda, toprak yüzeyinde en yüksek konsantrasyona sahip element krom iken, toprak seviyesinden derine doğru gidildikçe krom konsantrasyonu azalmaktadır. Bu bulgular toprak yüzeyinin organik maddelerce zengin olduğunu ve kromun güçlü bir şekilde bağlandığını doğrulamaktadır (8).

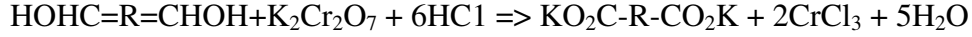
Cr^{+++} ile olan organik kompleksleşmenin temel etkisi pH’yı artırmak olup, bu pH seviyesinde krom hala çözeltide kalmakta; bu da kromun hareketliliğini artırmaktadır (9). Cr (+3) sitrik asit ve fulvik asit ile 1:1 oranında karıştırıldığında 7.0-7.5 pH seviyelerine kadar hala çözünür halde kalabilirken, saf suyla karıştırıldığında 4.5-5.5 pH seviyelerinde krom çökelmektedir.

Asit/krom (+3) oranı 10:1 şeklinde ayarlandığında pH>8 seviyelerinde bile krom hala çözünür durumda kalmaktadır (10). pH>7 seviyelerinde suda çözünen organik maddeler, mevcut krom (+3)’un tamamı (%100) ile kompleks oluşturduğu belirlenmiştir (10). Buna zıt olarak, 5.5 pH dan daha düşük seviyelerde humik asitle krom (+3) kompleksleştğinde çökme meydana gelmektedir (10). Organik bağlayıcıların olmadığı durumlarda sadece krom (+6) toprak çözeltisinde (süspansiyonunda) çözünür halde kalmakta, buda krom (+3)’un inorganik adsorpsiyonun da önemli bir rol oynadığını göstermektedir (10). Suda çözünen krom(+3)-sitrat kompleksi toprağa ilave edildiğinde, krom(+3)-sitrat seviyesi birinci haftanın sonunda hızlı bir şekilde azalmış, takip eden haftalarda azalış yavaş olarak devam etmiştir. Bununla birlikte, bir yılın sonunda krom (+3)-sitrat konsantrasyonunun toprağın pH’sına bağlı olmaksızın, hala tayin edilebilecek kadar yüksek olduğu bildirilmiştir. Bu olgu krom(+3)-sitratın bir bölümünün demir oksitler tarafından adsorblanmış olabileceğini düşündürmektedir (10).

Krom (+3)’ün toprakta fülvik asit ile humik materyallerle olandan daha güçlü bir şekilde bağlandığı görüşü ortaya atılmaktadır (11). Toprakların pyro-fosfatlarla ($Na_5P_2O_7$) muamele edilmesi sonucunda organik maddelerin %80’ini kompleksleşmiş olup, bunun büyük bir kısmı fülvik asittir (11).

Yapılan bir çalışmada, nötr pH seviyesindeki iki ayrı toprak örneğine krom (+6) ilave edildiğinde, beşinci haftanın sonunda kromun tamamının indirgendiği saptanmıştır (11). Oksijen zengin topraklarda, krom (+6) organik maddeler tarafından kolaylıkla oksidasyona uğratılır (12). Topraktaki organik maddelerin diğer bir fonksiyonu da CCA çözeltisinde de

bulunan +6 değerlikli kromun +3 değerlikli kroma indirgenmesine yardım etmeleridir. Bu reaksiyonun asidik topraklarda çok daha hızlı gerçekleşmekte ve toprağın pH'sının artmasına neden olduğu belirtilmektedir (9,13). Reaksiyonun teorik olarak aşağıdaki gibi gerçekleşebileceği tahmin edilmektedir (13):

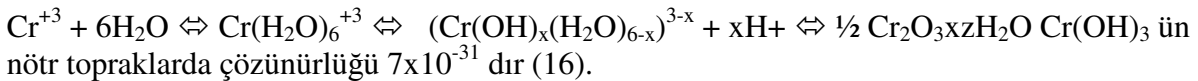


Genel olarak, topraktaki +6 değerlikli kroma sitrik asit ilave edilmesi durumunda, asit/krom (+6) oranının artması sonucu kromun indirgenmesi söz konusu olmakta ve bu reaksiyonun hızı artmaktadır (14). Bununla birlikte, sitrik asitin +3 değerlikli krom ile muamele edilmiş sepi maddesi atıklarına ilavesi +6 değerlikli krom konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlanmaktadır (14). Krom içeren ve pH'sı 5.3 ve 6.5 olan toprak örneklerine sitrik asit ilave edildiğinde, krom +6 değerlikten +3 değerliğe indirgenmiş ve çözünür organik krom (+3) kompleksleri oluşmuştur. Sitrik asit ilave edilmediği durumlarda, çözünür +3 değerlikli krom bileşikleri bulunamamıştır.

Yüksek seviyelerde düzensiz mineralleri içeren toprak tarafından adsorblanan + 6 değerlikli kromun indirgenmesi bazen, yüksek seviyelerdeki organik maddenin bulunduğu durumlarda bile gallik (sarımsak) asit tarafından önlenebilmektedir (14).

2.2.2. Krom ile Topraktaki İnorganik Maddelerin Reaksiyonu

Toprakta nötr pH ve Eh şartlar altında krom, 4 değişik temel yapıda bulunmaktadır. Genellikle, +3 değerlikli katyon Cr^{+3} ve CrO_2^- olarak bulunurken, +6 değerlikte olduğunda $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ve CrO_4^{-2} şeklinde bulunmaktadır. CCA ile kirlenmiş topraklarda yapılan çalışmalarda krom konsantrasyonunun toprak profilinin üst seviyelerinde yüksek miktarlara ulaştığı belirtilmiştir (8). Kırılmış kireç taşının kullanımı krom konsantrasyonunun ani olarak artışı engellemeye etkili olduğu bildirilmiştir (15). Bununla birlikte, bu engelleyici maddelerin etkinliği pH'ya ve toprak içerisine girecek çözeltinin hacmine bağlıdır. Kromun (+3) topraktaki davranışı alüminyuma benzemekte ve büyük oranda pH'ya bağımlı olmaktadır. pH'nın 5-6 dan daha yüksek olduğu durumlarda krom çözünmez kompleksler oluşturur. pH değeri 4 seviyesinin üstüne yükseldiğinde, +3 değerlikli krom çökelmeye başlar ve hidrojen iyonları adsorblanır veya toprak tarafından kompleksleştirilir (11). pH değeri 4.7 nin üstüne çıktığında, +3 değerlikli kromun sitrik asit ile kompleksleştiği belirlenmiştir (10). Grove ve Ellis yaptıkları çalışmada topraktaki suda çözünebilir krom miktarının; toprağa +3 değerlikli kromun ilavesiyle +6 değerlikli krom ilave edildiği duruma oranla hızlı bir şekilde düşüş gösterdiğini tespit etmişlerdir (16). Bu orandaki düşüş +3 değerlikli krom için alkali topraklarda en yüksek miktara ulaşırken, aynı durum asidik topraklarda +6 değerlikli krom için gerçekleşmiştir. Bu bulgular ve bunun yanında +3 değerlikli kromun ilavesi ile toprağın pH sınırının azalması süreci, Grove ve Ellis'in ortaya attığı aşağıdaki reaksiyon ile açıklanmaya çalışılmıştır:



Adsorbsiyonun yanında, +3 değerlikli krom topraktan +6 değerlikli kroma oksidasyonu sonucunda uzaklaştırılabilir. Bu oksidasyonu kısıtlayan topraktaki manganezi unutmamak gerekir, çünkü manganez elektron alıcı gibi davranmaktadır. Araştırmalara göre, bu oksidasyonun hızı taze topraklarda ilk 24 saat içinde artmakta ve daha sonra +6 değerlik krom miktarının artmasıyla giderek yavaşlamaktadır (17). Tazelik ve topraktaki mevcut su miktarı kromun oksidasyonunda hayati rol oynamaktadır. Toprağın su kaybetmesiyle en çok aktif halde

bulunan manganın azalmasına neden olduğu düşünülmekte, dolayısıyla topraktaki mevcut su miktarı oksidasyonda önemli rol oynamaktadır. Buna ilave olarak, toprağın pH'sının düşürülmesi de +3 değerlikteki kromun oksidasyonunu artırmakta ve dolayısıyla +6 değerlikli krom miktarının artmasına yol açmaktadır (17). Diğer önemli bir konu ise, ilave edilen +3 değerlikli krom kaynağının oksidasyonda çok önemli rol oynamasıdır. Yapılan bir çalışmada, krom-sitrat, bekletilmiş $\text{Cr}(\text{OH})_3$ veya taze halde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ olarak +3 değerlikli krom kullanılması sonucunda, taze haldeki $\text{Cr}(\text{OH})_3$ kaynağından gelen +3 değerlikli kromun en fazla miktarda +6 değerlikli kromun üretilmesine neden olduğu gözlemlenmiştir (17).

2.2.3. Topraktaki Organik Maddelerin Bakır ile Reaksiyonu

Organik kompleksleşme, topraktaki bakırın adsorpsiyonu için en güçlü yöntemdir (18). Lund ve Fobian (8) toprağın üst tabakalarındaki bakır retensiyonunun topraktaki yüksek organik karbon miktarıyla ilgi olduğunu, toprağın alt tabakalarındaki bakır retensiyonunun ise metal-oksit oranlarıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Organik maddeler tarafından adsorbe edilen bakırın 24 saat sonra sadece %20'si izotropik olarak değişebilirken, buna karşılık oksit materyallerindeki bakırın %65'i ve kildekilerin ise %75'i izotropik olarak gerçekleşmiştir (18). Bakır ile kontamine olmuş pH'sı 4.2 olan ve 30 yıllık yağış miktarına eşit hacimdeki su ile yıkanan toprakta mevcut bakırın sadece %1-2'si topraktan yıkanmaktadır (19).

Topraktaki tüm bakırın %20-50' si kadarı organik olarak bağlı yapıda bulunurken, toprak çözeltisi içerisindeki bakırın %99'a varan bir oranda organik yapıda olduğu bilinmektedir (20). Çözeltide bulunan bakırın organik bölümünün özellikle adsorbe edilmiş bakır ile dengelendiği düşünülmektedir (20).

Basit alifatik asitler, amino asitler, peptinler ve proteinler, polisakkaritler ve hümitik ve fülvik asitler gibi organik bileşikler, bakır ile kompleks oluşturabilirler (20). Buna ilave olarak, toprakla en yaygın şekilde ilişkili olan bakır +2 değerlikteki bakır olup, toprak çözeltisinde genellikle CuO_2 olarak bulunur (18).

Organik maddelerle reaksiyona giren toplam bakır miktarını etkileyen en önemli faktörler pH, süre ve mevcut organik madde miktarıdır (20). Denize yakın bölgelerde, organik maddelerini bakırla reaksiyonu tuzluluk derecesiyle ters orantılı olarak gerçekleşmektedir (21). Mineral topraklarda, organik maddeler kil-metal-organik kompleks olarak kil ile bağlanır. Organik madde miktarı %8'den daha az olan toraklarda, gerek mineraller gerekse organik yüzeyler bakır ile adsorplanırken, organik yüzeylerde kompleksleşme organik madde miktarı %8'den daha fazla olan topraklarda yaygındır (20). Hem hümitik hem de fülvik asidin ikisi de +2 değerlikli bakırı bağlayıcı olarak bilinir. Bu iki asidin bağlama kapasitesi kabaca asidik fonksiyonel grupların miktarına eşit olup, pH'ya, molekül ağırlığına ve iyonik güce ve çözünmüş organik karbon miktarına bağlıdır (20, 21). Ortamdaki pH artarken, CO_2H ve OH , C=O ve NH gibi diğer fonksiyonel grupların iyonlaşması en yüksek miktara ulaşmaktadır ve seçici olarak +2 değerlikli bakırı tutmaktadırlar. Bununla birlikte, hümitik asit tarafından tutulan bakır miktarı ortama eklenen bakırın miktarının artmasıyla azalmaktadır. Hümitik asit kompleksleri, metal/hümitik asit oranının düşük olduğu durumda çözünür yapıda iken, bu oran artığında +2 değerlikli bakır konsantrasyonu artması sonucunda hümitik asit zincirinin polimerleşmesiyle ve CO_2 gruplarının tuz köprüsü boyunca nötr hale gelmesiyle çökler (20). Bu organik komplekslerin kararlılığı pH'nın artmasıyla artmaktadır.

2.2.4. Topraktaki İnorganik Maddeler İle Bakırın Reaksiyonları

Bakırın hareketliliği ve kimyası, topraktaki mevcut organik maddelerden dolayı çok etkilenmekle birlikte, bakır topraktaki inorganik maddeler ile de reaksiyona girmektedir. Ancak bu bakırın organik maddelerle girdiği reaksiyonlara göre daha az gerçekleşmektedir. CuCO_3 , CuOH^+ ve Cu(OH)_2 ve diğer inorganik kompleksler çözünür bakırın ve inorganik maddelerin çok önemli bölümünü temsil etmesine rağmen, topraktaki çözünür bakırın sadece %1'lik kısmını oluşturlar (22). Toprak tabakasının hemen alt kısmında, topraktaki bakır konsantrasyonu metal oksitlerin miktarıyla direk olarak ilişkilidir. İlave edilen bakırın miktar ve kaynağının bakırın hareketliliğine etkisi olduğu düşünülmektedir (23).

Toprağın iyon değiştirme kapasitesi bakırın maksimum spesifik adsorpsiyonundan çok daha fazla olmasına rağmen, maksimum spesifik adsorpsiyon çözeltideki bakırın konsantrasyonunun kontrol edilmesinde çok daha önemli ve etkilidir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda ($<0.4 \mu\text{g/ml}$) bakırı tutan serbest kısımlar daha az olduğundan bakırın güçlü bir şekilde bağlanması mümkün olmamaktadır. Bakırın demir ve alüminyum hidroksitlerle reaksiyonu büyük oranda pH'ya bağımlı olup, fakat asidik koşullarda çökme gerçekleşmektedir. pH 6-7 den daha yüksek seviyelere yükseldiğinde, çözeltideki +2 değerlikli bakır konsantrasyonu azalmasına rağmen, bakırın aktivitesi ilginç bir şekilde azalmamaktadır. Buna kanıt olarak bakırın aktivitesinin çökme tarafından değil, iyon değişimi tarafından kontrol edilmesi gösterilmektedir. Çözeltideki serbest bakır iyonlarının kompleksleşmesi büyük oranda pH ile etkilenmekte ve asitlik artarken kompleksleşmeyen bakırın konsantrasyonu da artmaktadır (24). Kirlenmemiş topraklarda, serbest +2 değerlikli bakır iyonlarının konsantrasyonu toplam bakırın sadece %0.01'i kadardır. pH 5'den yüksek olduğu zaman, +2 değerlikli bakırın çoğu muhtemelen CuCO_3 , CuOH^+ ve Cu(OH)_2 ile kompleksleşir. Bakırın büyük bir bölümü çözeltide pH=6 seviyesinde, $\text{Cu(H}_2\text{O)}_6^{+2}$ olarak bulunurken, +2 değerlikli bakırın tamamına yakın kısmı (%99.9) pH=8'de kompleksleşir. Killi topraklarda +2 değerlikli bakır iyonları, kalsiyum, magnezyum ve özellikle alüminyum iyonları ile rekabet içerisinde. Kil yüzeyleri serbest +2 değerlikli bakır iyonlarına oranla bakır-hidroksil iyonlarını tercih etmektedir. Bu da bakır adsorpsiyonunu diğer katyonlarla rekabette daha seçici yapmakta ve büyük oranda pH'ya bağımlı kılmaktadır. Yaklaşık olarak +2 değerlikli bakırın %1'i CuOH^+ ye hidrolize olurken, temel yapıdaki kil tarafından adsorblanan +2 değerlikli bakırın $\text{CuOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 'ye dönüştüğü düşünülmektedir (25).

Toprağın tekstürü de bakırın hareketliliğinde önemli rol oynamaktadır. Bakırın toprak profilini geçirgen hale getirdiği ve hatta toprakta yağmur sularının yardımıyla 3 m derine kadar ulaştığı belirtilmiştir (8).

2.2.5. Topraktaki Organik Maddelerin Arsenik İle Reaksiyonu

Topraktaki arseniğin hareketliliği CCA'yı oluşturan elementler içerisinde topraktaki organik maddelerden en az etkilenendir. Kirlenmiş olan toprak horizonunun üst kısımlarındaki organik madde miktarıyla arsenik arasında iyi bir korelasyon olmasına rağmen, toprakta bulunan yüksek arsenik konsantrasyonunun nedeni sadece yüksek organik karbon miktarı değildir (8). CCA'nın diğer bileşenlerinde olduğu gibi, hümitik asit miktarı ve pH arseniğin kompleksleşmesinde çok önemli rol oynamaktadır. +5 değerlikli arseniğin hümitik asit tarafından maksimum sorpsiyonu pH=5.5 olduğu zaman gerçekleşir. Hümitik asit +5 değerlikli arseniğe oranla, +3 değerlikli arseniğe %20 daha az

tutmaktadır (26). Genel olarak, pH artarken, hümik maddeler daha fazla çözünür hale gelir ve topraktan daha fazla arseniği uzaklaştırabilir.

Topraktaki arseniğin en önemli özelliklerinden birisi de arseniğin oksi-anyonlarının metil bileşikleri oluşturması kabiliyetidir. Toprakta monometilarsenik asit ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), dimetilarsenik asit ($((\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH}))$), trimetilarsenik oksit ($((\text{CH}_3)_3\text{AsO})$), trimetilarsin ($((\text{CH}_3)_3\text{As})$) ve dimetilarsin ($((\text{CH}_3)_2\text{AsH})$) bulunmaktadır. Toprak pH'sının yaklaşık olarak nötr olduğu durumlarda, $((\text{CH}_3)\text{AsO}_2(\text{OH}))$ mevcut ana ürün (26) olup, bu ana ürünlerdeki arsenatın mikroorganizmalar tarafından da arsenite indirgediği tespit edilmiştir (27).

2.2.6. Topraktaki İnorganik Maddelerin Arsenik İle Reaksiyonu

Araştırmalar göstermiştir ki, kirlenmiş topraklarda toprak yüzeyine yakın bölümlerinde ve toprağın kireçli tabakasında arsenik miktarı en yüksek değere ulaşmasına rağmen, arsenik konsantrasyonu toprak profili boyunca yüksektir. Arseniğin taşınması ve konsantrasyonu toprağın geçirgenliği ve içerdiği kimyasal maddeler gibi fiziksel özelliklerinden etkilenmektedir (8). Arsenik toprakta genellikle ya +3 yada +5 değerlikli halde bulunmaktadır. Aşırı şekilde indirgenmiş ortamlarda arsenik element halinde mevcut olabilirken, ılımlı indirgenmiş ortamlarda +3 değerlikli arsenik ortamda baskın halde bulunur. Oksijenleşmiş ortamlarda +5 değerlikli arsenik kararlı halde bulunur. Normal pH koşullarında, arseniğin toprakta $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ($\text{PKa}=4.19, 8.77$) yapıda bulunduğu düşünülmektedir. Çözelti içerisinde ise +5 değerlikli arsenik türleri H_3AsO_4 ($\text{pH}<2.5$), H_2AsO_4^- ($\text{pH } 2.5-7$) ve HAsO_4^{2-} ($\text{pH}>7$) baskındır. Artı 5 değerlikli arseniğin maksimum sorpsiyonu pH'nın 4 olduğu durumlarda H_2AsO_4^- olarak gerçekleşirken, +3 değerlikli arseniğin maksimum adsorpsiyonu pH'nın 7 olduğu durumlarda H_3AsO_3 olarak meydana gelir (26).

Topraktaki arsenik tutulmasının çökeltme reaksiyonunun dışında kil minerallerine adsorpsiyonuyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Demir ve alüminyum oksitler ve çok daha az miktarda titanyum oksitler en önemli reaksiyonları sağlarlar (26). + 3 değerlikli arsenik +5 değerlikli arseniğe göre 4 ila 10 kat daha fazla çözünmektedir. Daha fazla miktarda +5 değerlikli arsenik kil mineralleri, demir ve alüminyum oksitlerle adsorbe edilebilmektedir (26). Toprağa ilave edilen arseniğin toprakta dengeye ulaşması için beklenen sürenin artmasıyla topraktan ekstrakte edilen arsenik miktarı kullanılan ekstraksiyon maddesi ve toprağın tekstürüne bağlı olarak daha az olmaktadır (28). Geçirgen topraklardan daha fazla arsenik ekstrakte edilebilir. Ortamın indirgenmesiyle çözünür arsenik miktarı artmaktadır. Çözünür yapıdaki arsenik miktarındaki artış +3 değerlikli arsenik ve yapıdaki diğer +3 değerlikli demir ve arseniklerin ortamdaki mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır.

Artı üç (+3) değerlikli arsenik adsorpsiyonu pH'nın artmasıyla artmaktadır. +3 değerlikli arsenik adsorpsiyonun hızı başlangıçta yüksek olmasına rağmen zamanla yavaşlamakta ve ilk yarım saatte adsorpsiyonun %80'i gerçekleşmektedir.

Arsenatların toprakla reaksiyonunun fosfatlarınkine benzer şekilde gerçekleştiği düşünülmekte olup, genel olarak alüminyum ($\text{Ksp AlAsO}_4=1.6 \times 10^{-16}$), demir ($\text{Ksp FeAsO}_4=5.7 \times 10^{-21}$) ve kalsiyum ile çözünmez yapıda bileşikler oluşturdıkları bilinmektedir (29). Arseniğin adsorpsiyonu Fe_2O_3 , Al_2O_3 ve topraktaki kil miktarıyla ilişkilidir. Demir oksitler ve kil miktarı +5 değerlikli arsenik için çok daha önemlidir (30). Ayrılmış kolloidal çökeltiler halinde toprakta bulunabilen hem alüminyum hem de demir, polimer yüzeyleri ve kil minerallerinin uç kısımlarını kaplar veya hem inorganik hem de organik tutucularla kompleksler oluştururlar (31). Fiksasyon sürecinde kalsiyumun işlevinin demir ve alüminyuma oranla çok

daha az olduğu düşünülmekte ve çok az miktarda kalsiyum-arsenik bileşikleri oluşmaktadır (29). Killi ve kumlu topraklarda yapılan çalışmalarda, killi toprakların arseniği çok daha hızlı olarak fikse ettiği tespit edilmesine rağmen (29), kilin özellikle bazik koşullarda arseniği adsorblamada oldukça zayıf olduğu ispatlanmıştır (32). Kil tarafından adsorblanan arseniğin H_3AsO_4 olduğu düşünülmektedir (32).

Genel olarak, alüminyum, demire oranla arseniği sabitlemede (bağlamada) daha az etkindir. Demir, arseniğinin fiksasyonunda çok önemli olmasına rağmen, demir hidroksitler pH=7 olduğunda maksimum adsorpsiyona ulaşırken, alüminyum yüksek pH seviyelerinde çok daha önemli rol oynamaktadır (29). Yapılan bir çalışmada, toprağa ilave edilen arseniğin 4 ila 6 hafta içerisinde denge konsantrasyonuna ulaştığı tespit edilmiştir (29). Demir-arsenik komplekslerinin miktarının arsenik uygulamasından dolayı zamanla arttığı bulunmuş fakat topraktaki toplam yüzde arsenik miktarı, arsenik ilave edilmesine rağmen azalmıştır (29). pH 5.6-7.5 seviyelerinde iken, demir çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda daha yüksek seviyelerde (pH>10) suda çözünür arsenik miktarında artış meydana gelmektedir (29). Bunun aksine, alüminyum-arsenik konsantrasyonları 4 ila 8 hafta içerisinde maksimum noktaya ulaşmakta, küçük bir düşüşü takiben topraktaki toplam % arsenik konsantrasyonu sabitleşmektedir. Toprak örnekleri KH_2PO_4 ile yıkanmaya maruz bırakıldığında alüminyum-arsenik bileşikleri, demir-arsenik bileşiklerinden daha hızlı şekilde yıkanmaktadır (29).

Kurşun ve manganez topraktaki arseniğe bağlanan diğer iki elementtir. Asitliği (pH) 4.75 olan toprak örneklerine arsenik ilave edildiğinde, kurşun ve manganez arsenatlar kararlı hale gelir ve çözeltideki arsenik konsantrasyonunu kontrol ederler (33). pH seviyesi 4.75 den daha düşük olduğu durumlarda manganez arsenat demir, alüminyum, kalsiyum ve kurşun arsenatlara oranla daha kararlı bir yapıya sahiptir. Arsenik ayrıca sülfür ile de kompleksler oluşturur.

3. SONUÇLAR

CCA emprenye maddesinin topraktaki hareketleri ve reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan bazı önemli bulgular özetle şunlardır:

1. Toprağın pH'sı hem organik hem de inorganik metallerin absorpsiyonunda önemli rol oynamaktadır. Ağır metallerin toprağa tutunma oranı pH'nın artmasıyla maksimuma ulaşmaktadır.
2. CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerden yıkanan elementlerin sıralaması, çoktan aza doğru, bakır, arsenik ve krom şeklinde gerçekleşmektedir.
3. CCA ile kirlenmiş topraklarda yapılan çalışmalarda, toprak yüzeyinde en yüksek konsantrasyona sahip element krom iken, toprak seviyesinden derine doğru gidildikçe krom konsantrasyonu azalmaktadır. Cr (+3) ile olan organik kompleksleşmenin temel etkisi pH'yı artırmaktır. Bunun aksine, kırılmış kireç taşının kullanımının krom konsantrasyonunun ani olarak artışını engellemede etkili olduğu belirtilmektedir.
4. pH'nın 5-6 dan daha yüksek olduğu durumlarda krom çözünmez kompleksler oluşturmaktadır.
5. Toprağın iyon değiştirme kapasitesinin bakırın maksimum spesifik adsorpsiyonundan çok daha fazla olmasına rağmen, maksimum spesifik adsorpsiyon çözeltideki bakırın konsantrasyonunun kontrol edilmesinde çok daha önemli ve etkilidir. Denize yakın bölgelerde, organik maddelerin bakırla reaksiyonu tuzluluk derecesiyle ters orantılı olarak gerçekleşmektedir.

6. Toprağın tekstürü de bakırın hareketliliğinde önemli rol oynamaktadır. Bakırın toprak profilini geçirgen hale getirdiği ve hatta toprakta yağmur sularının yardımıyla 3 m derine kadar ulaştığı belirtilmektedir.
7. Topraktaki arseniğin hareketliliği CCA'yı oluşturan elementler içerisinde topraktaki organik maddelerden en az etkilenendir. Kirlenmiş topraklarda toprak yüzeyine yakın bölümlerinde ve toprağın kireçli tabakasında arsenik miktarı en yüksek değere ulaşmasına rağmen, arsenik konsantrasyonu toprak profili boyunca yüksektir. Ayrıca arseniğin taşınması ve konsantrasyonu toprağın geçirgenliği ve içerdiği kimyasal maddeler gibi fiziksel özelliklerinden etkilenmektedir. + 3 değerlikli arsenik adsorpsiyonu pH'nın artmasıyla artmaktadır. +3 değerlikli arsenik adsorpsiyonun hızı başlangıçta yüksek olmasına rağmen zamanla yavaşlamakta ve ilk yarım saatte adsorpsiyonun %80'i gerçekleşmektedir.
8. Killi ve kumlu topraklarda yapılan çalışmalarda, killi toprakların arseniği çok daha hızlı fikse ettiği tespit edilmesine rağmen, kilin özellikle bazik koşullarda arseniği adsorblamada oldukça zayıf olduğu görülmektedir.
9. pH 5.6-7.5 seviyelerinde iken, demir çözünürlüğü artmakta ve bunun sonucunda daha yüksek seviyelerde suda çözünür arsenik miktarında artış meydana gelmektedir

KAYNAKLAR

1. Richardson, B.A., Wood Preservation, Second edition, Chapter 1, Preservation Technology, Chapman & Hall Press, NY, USA, 1993.
2. Wilkinson, J.G., Industrial Timber Preservation, Associated Business Press., London, England, UK, 1979.
3. Dowdy, R.H., Volk, V.V., Movement of Heavy Metals in Soils, p. 229-240. In D.W. Nelson (ed.) Chemical Mobility and Reactivity In Soil Systems, Spec. Publ. 11, ASA, Madison, WI, USA, 1983.
4. Alloway, B.J., Soil Processes and the Behaviour of Metals, In B.J. Alloway (ed.) Heavy Metals in Soils, John Wiley and Sons Inc., New York, USA, p.7-28, 1990.
5. Korte, N.E., Skopp, J., Fuller, W.H., Niebla, E.E., Alesil, B.A., Trace Element Movement in Soils: Influence of Soil Physical and Chemical Properties, Soil Science, 122 (1976) 350-359.
6. Miller, R.W., Donahue, R.L., Soils, An Introduction to Soils and Plant Growth, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NY, 1990, 768p.
7. DeGroot, R.C., Popham, T.W., Gjovik, I.R., Forehand, T., Distribution Gradients of Arsenic, Copper and Chromium Around Preservative Treated Wooden Stakes, Journal of Environmental Quality, 8 (1979) 39-41.
8. Lund, U., Fobian, A., Pollution of Two Soils by Arsenic, Chromium and Copper, Denmark, Geodenna, 49 (1991) 83-103.
9. McGrath, S.P., Smith, S., Chromium and Nickel, In B.J. Alloway (ed.) Heavy Metals In Soils, John Wiley and Sons Inc., New York, p.125-150, 1990.
10. James, B.R., Bartlett, R.J., Behavior of Chromium in Soils: V. Fate of Organically Complexed Cr(III) Added to Soil, Journal of Environmental Quality 12 (1983) 159-172.

11. Bartlett, R.J., Kimble, J.M., Behavior of Chromium in Soils: I. Trivalent forms, *Journal of Environmental Quality*, 5 (1976) 379-383.
12. James, B.R., Bartlett, R.J., Behavior of Chromium in Soils: VTJ, Adsorption and Reduction of Hexavalent Forms, *Journal of Environmental Quality*, 12 (1983) 177-181.
13. Bartlett, R.J., Kimble, J.M., Behavior of Chromium in Soils: Hexavalent forms. *Journal of Environmental Quality*. 5(1976):383-386.
14. James, B.R., Bartlett, R.J., Behavior of Chromium in Soils: VI. Interactions Between Oxidation-reduction and Organic Complexation, *Journal of Environmental Quality*, 12 (1983) 173-176.
15. Arriola, J., Fuller, W.J., Effect of Crushed Limestone Barriers on Chromium Attenuation in Soils, *Journal of Environmental Quality*, 8 (1979) 503-510.
16. Grove, J.H., Ellis, B.G., Extractable Chromium as Related to soil pH and Applied Chromium, *Soil Science Society Am. Journal*, 44 (1980) 238-242.
17. Bartlett, R.J., James, B., Behavior of Chromium in Soils: Oxidation, *Journal of Environmental Quality*, 8 (1979) 31-35.
18. Baker, D.E., *Heavy Metals In Soils*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1990.
19. Tiller, K.G., Merry, R.H., Copper Pollution of Agricultural Soils: In J.F. Loneragan, A.D. Robson and G.D. Graham (ed.) *Copper in Soils and Plants*, Academic Press, p. 119-137, Toronto, Canada, 1981.
20. Stevenson, F.J., Fitch, A. Reactions With Organic Matter, In J.F. Loneragan, A.D. Robson and G.D. Graham (ed.) *Copper In Soils And Plants*, Academic Press, p. 69-95 Toronto, Canada, 1981.
21. Newell, A.V., Sanders, J.G., Relative Copper Binding Capacities of Dissolved Organic Compounds in a Coastal Plain Estuary, *Environmental Science Technology*, 20 (1986) 817-821.
22. McBride, M.B., Bouldin, D.R., Long-term Teactions of Copper(II) in a Contaminated Calcareous Soil, *Soil Sci Society Am. Journal*, 48 (1984) 56-59.
23. Payne, G.G., Martens, D.C., Karnegay, E.T., Lindermann, M.D., Availability and Form of Copper in Three Soils Following Eight Annuals Applications of Copper-enriched Swine Manure, *Journal of Environmental Quality*, 17 (1988) 740-746.
24. Sanders, J.R., The effect of pH Upon the Copper and Cupric Ion Concentrations in Soft Solutions, *Journal of Soft Science*, 33 (1982) 679-689.
25. MenzeL, R.G., Jackson, M.L., Mechanism of Sorption of Hydrous Cupric Ions by Clays, *Soil Science Society, Am. Proc.*, 15 (1950) 122-124.
26. O'Neill, P., Arsenic, In B.J. Alloway (ed.) *Heavy Metals In Soils*, John Wiley and Sons Inc., New York, USA, p. 83-99, 1990.
27. Bautista, E.M., Alexander, M., Reduction of Inorganic Compounds by Soil Microorganisms, *Soil Sci Am. Proc.*, 36 (1972) 918-920.

28. Jacobs, H., Reed, R.M., Thien, S.J., Withee, L.V., Soils Laboratory Exercise Source Book, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, 1971.
29. Woolson, E.A., Axley, J.H., P Kearney, C., The Chemistry and Phytotoxicity of Arsenic in Soils: Effects of Time and Phosphorus, Soil Science Society Amer. Journal, 37 (1973) 254-259.
30. Elkhatib, E.A., Bennet, O.L., Wright, R.J., Arsenite Sorption and Desorption in Soils, Soil Science Society American Journal, 48 (1984) 1025-1030.
31. Livesey, N.T., Huang, P.M., Adsorption of Arsenate by Soils and Its Relation to Selected Chemical Properties and Anions, Soil Science, 131 (1981) 88-94.
32. Frost, R.R., Griffin, R.A., Effect of pH on Adsorption of Arsenic and Selenium From Landfill Leachate by Clay Minerals, Soil Science Society American Journal, 41 (1977) 53-57.
33. Hess, R.E., Blanchar, R.W., Arsenic Stability in Contaminated Soils, Soil Science Society American Journal, 40 (1976) 847-852.