

**AĞIR METAL KİRLİLİĞİ OLAN
TOPRAKLARIN BİTKİLERLE ARITIMI ve
BİTKİLERİN PİROLİZ YOLUYLA
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Alev KULAÇ
Doktora Tezi

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Haziran-2015

**“Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1102F025”**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Alev Kulaç'ın “Ağır Metal Kirliliği Olan Toprakların Bitkilerle Arıtımı ve Bitkilerin Piroliz Yoluyla Değerlendirilmesi” başlıklı Çevre Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 12.06.2015 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. MÜFİDE BANAR
Üye	:
Üye	:
Üye	:
Üye	:

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET
Doktora Tezi

**AĞIR METAL KİRLİLİĞİ OLAN TOPRAKLARIN BİTKİLERLE
ARITIMI ve BİTKİLERİN PİROLİZ YOLUYLA DEĞERLENDİRİLMESİ**

Alev KULAÇ

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Müfide BANAR
İkinci Danışman: Doç. Dr. Aysun ÖZKAN
2015, 112 sayfa

Bu tezde, kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve çinko (Zn) ile kirlenmiş toprakların bitkilerle arıtım (fitoremediasyon) tekniği ile iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Tez, metallerle kirlenmiş toprakların bitkilerle temizlenmesi, kirlenen bitkilerin piroliz yoluyla değerlendirilmesi ve arıtım yöntemlerinin MCDM (Çok Ölçütlü Karar Verme) teknikleri ile karşılaştırılması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

Tezin ilk aşamasında, laboratuvarında Pb, Cd ve Zn içerikli bileşiklerin ilâvesiyle oluşturulan model topraklara ayçiçeği (*Helianthus annuus*), mısır (*Zea mays*) ve kanola (*Brassica napus*) ekilmiştir. İkinci aşamada, bitki bileşimlerini belirlemek için, elementel analiz (C, H, N, S), nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri yapılmıştır. Kirlenmiş bitkiler, 240 cm³'lük paslanmaz çelik (380S) sabit yatak bir reaktörde 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dak ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Pirolizden sonra, katı ve sıvı ürünlerin metal içeriği ve özellikleri belirlenmiş ve ayrıca katı üründe toksisite (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) analizi yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise, ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımı için en uygun yöntemin belirlenebilmesi ve karar vericilere destek olmak amacıyla, ANP (Analitik Serim Süreci) ve ELECTRE III (Elimination Et Choix Traduisant la Réalité) teknikleriyle, biyolojik arıtım, elektrokinetik, fitoremediasyon, fiziksel izolasyon, toprak yıkama ve vitrifikasyon yöntemleri değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, topraktan en iyi metal giderimi kanolayla sağlanmıştır. Piroliz sonucunda ağır metallerin katı üründe stabilize edildiği ve yapılan ANP ve ELECTRE III analizleri sonrasında da en uygun arıtım yönteminin fitoremediasyon olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkilerle Arıtım, Çinko, Çok Ölçütlü Karar Verme Teknikleri, Kadmiyum, Kurşun, Piroliz.

ABSTRACT

PhD Dissertation

PHYTOREMEDIATION OF HEAVY METAL POLLUTED SOIL AND UTILIZATION OF HYPERACCUMULATOR PLANTS VIA PYROLYSIS

Alev KULAÇ

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Environmental Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr Müfide BANAR
Co-supervisor: Assoc. Prof. Dr Aysun ÖZKAN
2015, 112 pages**

In this thesis, it was aimed to remediation of soil polluted with lead (Pb), cadmium (Cd), Zinc (Zn) through phytoremediation techniques. The thesis was carried out in three stages consist of remediation of polluted soil through plants, evaluation of polluted plants via pyrolysis and comparison of remediation technologies by MCDM (Multi Criteria Decision Making) methods.

In the first stage of the thesis, rape (*Brassica napus*), sunflower (*Helianthus annuus*) and corn (*Zea mays*) seeds were sowed in simulated soils which had been prepared with addition of Pb, Cd and Zn compounds in laboratory. In the second stage, initial plant compositions were determined by elemental analysis (C, H, N, S), moisture, ash, volatile matter, and fixed carbon analysis. The contaminated plants were pyrolyzed at 500 °C with the heating rate of 35 °C/min in a fixed bed stainless steel (380 S) 240 cm³ reactor. After pyrolysis, Pb, Cd and Zn content of solid and liquid products were determined. Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) analysis was also utilized for the solid product. In the third stage, biological treatment, electrokinetic, phytoremediation, physical isolation, soil flushing and vitrification technologies were evaluated by Analytic Network Process (ANP) and ELimination and Choice Expressing the REality (ELECTRE III) methods, on the purpose of determination of the most appropriate remediation technology for soil polluted with heavy metals and assist to decision makers.

In conclusion, the best metal removal efficiency from soil was obtained with rape. According to pyrolysis results, it was observed that heavy metals were stabilized at solid product, and phytoremediation was determined the most appropriate remediation technology, after the analyses of ANP (Analytic Network Process) and ELECTRE III (Elimination Et Choix Traduisant la Réalité) methods.

Keywords: Cadmium, Lead, Multi Criteria Decisions Making, Phytoremediation, Polluted Soil, Pyrolysis, Zinc.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans ve doktora yapmam konusunda bana cesaret veren, bilimsel çalışmaları ve titiz yönlendirmeleriyle yolumu aydınlatan, 15 yıllık meslek hayatımın her döneminde bana destek olan, sevinçlerimi paylaşan, sıkıntılara çözüm bulan, hayal kırıklıklarında anne şefkatiyle yol gösteren, her koşulda yanımda duran, alçakgönüllü ve asil tavırlarına her daim hayran olduğum, hayatımın altın şanslarından biri olarak gördüğüm Danışman Hocam Doç. Dr. Müfide BANAR'a,

Bu çalışmanın konu seçiminden, tamamlanmasına dek önemli katkılarıyla bana destek olan, genç, azimli, paylaşımcı, sabırlı, alçakgönüllü Değerli Bilim İnsanı, Arkadaşım, Danışman Hocam Doç. Dr. Aysun ÖZKAN'a,

Tez izleme komitesinde farklı yönlerden bakış açıları, kritik değerlendirmeleriyle tez çalışmamı güçlendiren Değerli Hocalarım Prof. Dr. Erdem Ahmet ALBEK ve Prof. Dr. Berrin BOZAN'a,

Tez çalışmasının toprak temini, analizi ile bitkilerin yetiştirilmesi konularında desteklerini esirgemeyen Eskişehir Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü Bitki Besleme ve Toprak Böl. Başkanı Ziraat Müh. Gülser YALÇIN, Ziraat Yük. Müh. Kadriye TAŞPINAR ve Kimyager Abdullah ALTAY'a,

Laboratuvar analizlerinde yardımlarını esirgemeyen Arkadaşım Yrd. Doç. Dr. Zerrin ÇOKAYGİL'e, Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi Çalışanı, Arkadaşım Emel ÇELİKEL'e, Lisans/Yüksek Lisans Öğrencileri Alper MERGEN, Ece TURAN, Funda ÖZDEMİR, Gülsevin GÖKÇE, Meltem KAYA, Özgün TEZER, Pınar BATI'ya, Kuzenim Serkan KULAÇ'a, Kardeşim Banu KULAÇ'a, yazım aşamasındaki desteğinden dolayı Kardeşim Berkin KULAÇ'a,

Desteklerinden dolayı Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonu Üyeleri'ne, iş yükümü paylaşarak katkı veren Mesai Arkadaşlarıma,

Beni hayata hazırlayan, dertlerimi destekleriyle eriten, sevinçlerimi paylaşarak büyüten, sevgi ve güvenleriyle beni güçlü kılan Değerli Aileme, yürek dolusu teşekkürü bir borç bilirim...

Alev KULAÇ

Haziran, 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç.....	2
2. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ	4
2.1. Ağır Metal Kirliliğinin Sebepleri ve Toprak Üzerine Etkileri.....	5
2.2. Ağır Metal Arıtım Yöntemleri.....	9
2.2.1. Başka bir yerde (ex-situ) yapılan arıtım çalışmaları.....	13
2.2.2. Toprağın Yerinde (in-situ) arıtımı/temizlenmesi.....	14
2.2.3. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri.....	15
2.2.4. Toprak yıkama (fushing).....	16
2.2.5. Solidifikasyon/stabilizasyon.....	18
2.2.6. Vitrifikasyon.....	19
2.2.7. Elektrokinetik.....	21
2.2.8. Biyolojik arıtım.....	25
2.3. Ağır Metallerin Bitkilerle Arıtımı (Fitoremediasyon)	25
2.3.1. Literatür Çalışmaları.....	28
2.3.1.1. Tek ağır metalle yapılan çalışmalar.....	29
2.3.1.2. İki ağır metalle yapılan çalışmalar.....	34
2.3.1.3. Üç ağır metalle yapılan çalışmalar.....	36
2.3.1.4. Üçten fazla ağır metalle yapılan çalışmalar.....	37
3. PİROLİZ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU	40
3.1. Piroliz Kullanım Alanları.....	40
3.2. Piroliz Ürünleri.....	43
3.3. Literatür Çalışmaları.....	45

4. MATERYAL VE YÖNTEM	48
4.1. Bitkilerle Arıtım İşlemi.....	49
4.1.1. Toprak özelliklerinin belirlenmesi.....	51
4.1.1.1. Bünye analizi.....	51
4.1.1.2. Daimi solma noktası tayini.....	51
4.1.1.3. Elektriksel iletkenlik ve toplam tuz tayini.....	52
4.1.1.4. Kireç (karbonat) tayini.....	53
4.1.1.5. Bitkiye yararılı makro ve mikro besi maddelerinin tayini.....	54
4.1.1.6. Mineral maddelerin belirlenmesi (Cu, Ni, Pb, Zn).....	54
4.1.1.7. pH tayini.....	55
4.1.1.8. Nem tayini.....	55
4.1.1.9. Organik madde tayini.....	55
4.1.1.10. Suya doygunluk analizi.....	56
4.1.1.11. Tarla kapasitesi analizi.....	56
4.1.1.12. Bitkiye yararılı fosfor tayini.....	57
4.1.1.13. Yoğunluk.....	58
4.1.1.14. Toprak ve bitkilerde Pb, Cd, Zn tayini.....	58
4.1.2. Model Toprakların Hazırlanması.....	59
4.1.3. Bitkilerin Ekimi ve Hasat.....	60
4.2. Piroliz.....	64
4.2.1. Bitkilerin analizi.....	64
4.2.1.1. Nem, kül uçucu madde ve sabit karbon tayini.....	64
4.2.1.2. Elementel analiz.....	66
4.2.2. Piroliz deneylerinin yapılması.....	66
4.2.3. Pirolizden elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi.....	67
4.2.3.1. pH analizi.....	68
4.2.3.2. Pb, Cd, Zn analizleri.....	68
4.2.3.3. Katı atıkların su ile çalkalanarak özütlenmesi.....	69
4.2.3.4. Yoğunluk analizi.....	70
4.3. Arıtım Yöntemlerinin MCDM Teknikleri ile Karşılaştırılması	70
4.3.1. ANP yöntemi.....	70

4.3.2. ELECTRE III yöntemi.....	77
5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	82
5.1. Kurşun ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	83
5.2. Kadmiyum ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	86
5.3. Çinko ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	90
5.4. Pb, Cd, Zn ile Eşanlı Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	93
5.5. MCDM Teknikleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları.....	98
6. SONUÇ	101
KAYNAKLAR.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Toprak yıkama (flushing) yönteminin şematik gösterimi.....	17
2.2. Vitrifikasyon teknolojisinin aşamaları	20
2.3. Elektrokinetik teknolojisi prosesi.....	22
4.1. Tez çalışmasının aşamaları.....	48
4.2. Tarla kapasitesi tayininde kullanılan deney düzeneği.....	57
4.3. Mikrodalga cihazı.....	58
4.4. ICP-OES cihazı.....	59
4.5. Genel görünüm.....	62
4.6. Saksı düzeni.....	63
4.7. Bitkilerin haftalık gelişimi.....	63
4.8. Bitkilerin kurutulması.....	64
4.9. Elementel analiz cihazı.....	66
4.10. Piroliz Reaktörü.....	67
4.11. Analitik Serim Süreci çalışmasıyla ilgili yazılım görüntüleri.....	76
(a) Fayda kümesi ölçütleri	
(b) Maliyet kümesi ölçütleri	
(c) Risk kümesi ölçütleri	
4.12. ELECTRE III yazılımına ait görüntü.....	80
4.13. ELECTRE III yönteminde kullanılan ölçütlere ait yazılım görüntüsü.....	80
4.14. ELECTRE III yönteminde değerlendirilen alternatiflere ait yazılım görüntüsü.....	81
4.15. Ölçütlerin ağırlıklandırılması ve eşik değerlerine ait yazılım görüntüsü....	81
5.1. Pb arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri.....	85
5.2. Cd arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri.....	89
5.3. Zn arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri.....	92
5.4. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri.....	95
5.5. Toprak arıtım yöntemi seçiminde ANP akış diyagramı ve sonuçlar.....	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1.Yerkabuğu tabakası ve sedimentlerin element bileşimleri.....	4
2.2.Toprak arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler.....	10
2.3.Toprak arıtımında kullanılan fiziksel/kimyasal yöntemler	11
2.4. Toprak arıtımında kullanılan termal yöntemler.....	12
2.5.Elektrokinetik teknolojilerde kirletici için gerekli enerji miktarı.....	24
2.6. Farklı topraklarda ağır metal giderim verimi.....	24
2.7.Farklı ortamlar ve kirleticiler için kullanılan fitoremediasyon teknikleri.....	26
3.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri.....	40
3.2. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri.....	44
4.1. Analiz Yöntemleri.....	50
4.2. Katı ürün ön işleme için kullanılan mikrodalga programı.....	68
4.3. Sıvı ürün ön işleme için kullanılan mikrodalga programı	69
4.4. ANP yönteminde kullanılan derecelendirmeler.....	71
4.5. Arıtım yöntemlerinin her bir ölçüt açısından değerlendirilmesi	74
4.6. ELECTRE III yöntemiyle toprak arıtım yöntemi seçiminde kullanılan ölçütlerin değerlendirilmesi.....	79
5.1. Çalışmada kullanılan toprağın özellikleri.....	82
5.2. Pb gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri	83
5.3. Pb içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Pb içeriği.	83
5.4. EDTA ve bitki türlerinin Pb giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	84
5.5. Pb arıtımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları.....	85
5.6. Pb arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri	86
5.7. Cd gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri.....	87
5.8. Cd içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Cd içeriği	87
5.9. EDTA ve bitki türlerinin Cd giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	88
5.10. Cd arıtımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları.....	88

5.11. Cd arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri	89
5.12. Zn gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri.....	90
5.13. Zn içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Zn içeriği.....	90
5.14. EDTA ve bitki türlerinin Zn giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları	91
5.15. Zn arıtımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları.....	91
5.16. Zn arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri	92
5.17. Pb, Cd, Zn ile eşanlı kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri.....	93
5.18. Pb, Cd, Zn'yi içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin metal içerikleri	94
5.19. EDTA ve bitki türlerinin Pb, Cd, Zn giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları	94
5.20. Pb, Cd, Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımından sonra bitki analiz sonuçları	95
5.21. Piroliz ürünlerinin metal içerikleri.....	96
5.22. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürünleri.....	96
5.23. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı kirlenmiş bitkilerin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin TCLP sonuçları.....	97
5.24. ANP yöntemine göre en uygun arıtım teknolojisi.....	99
5.25. Alternatif arıtım metodlarının ELECTRE III yöntemiyle karşılaştırılması..	99
6.1. Pb, Cd ve Zn ile hazırlanmış model topraklarda giderim verimleri (%)	100
6.2. Kanolanın pirolizinden elde edilen ürünlerin özellikleri	101
6.3. Alternatif arıtım metodlarının ANP ve ELECTRE III sonuçlarının karşılaştırılması	102

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- AD : Anlamlılık Düzeyi
- AHP : Analitik Hiyerarşi Süreci (Analytic Hierarchy Process)
- ANOVA : Varyans Analizi (ANalysis Of VAriance)
- ANP : Analitik Serim Süreci (Analytic Network Process)
- ASTM : Amerika Malzeme Test Derneği (American Society for Testing and Materials)
- ATSDR : Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)
- BOCR : Fayda-Fırsat-Maliyet-Risk (Benefit-Opportunity-Cost-Risk)
- CL : Toprak bünye sınıfından killi tınlı toprak. (C (Clay-Kil), L (Loamy-Tınlı))
- Daf : Kuru ve külsüz bazda (Dry and Ash Free)
- DNAPL : Yoğunluğu sudan fazla suyla karışmayan sıvı tehlikeli kimyasal madde (Dense NonAqueous Phase Liquids)
- DTPA : Dietilentriaminpentaasetikası
- EDDHA : Etilendiamin-N,N-bis (2-hidroksifenilasetikası)
- EDTA : Etilendiamintetraasetikası ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)
- EGTA : Etilenglikoltetraasetikası
- ELECTRE: Elimination Et Choix Traduisant la Réalité
- EPA : Amerika Çevre Koruma Ajansı (USA Environmental Protection Agency)
- HEDTA : N-(2-hidroksietil)-etilendiamintetraasetikası
- HIP : Hot Isostatic Press (sıcak izostatik presli sistemler)
- ICP-AES : İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma - Atomik Emisyon Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy)
- ICP-OES : İndüktif Olarak Çiftleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektroskopisi (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy)
- ISO : Uluslararası Standardizasyon Organizasyonu (International Organization for Standardization)
- KT : Kareler Toplamı

- LNAPL : Yoğunluğu sudan az suyla karışmayan sıvı tehlikeli kimyasal madde
(Light NonAqueous Phase Liquids)
- LoQ : Ölçüm limiti (Limit of Quantification)
- MCDM : Çok Ölçütlü Karar Verme (Multi Criteria Decision Making)
- MGWL : Monosodyum glutamat
- NTA : Nitritotriasetat
- PAH : Poli Aromatik Hidrokarbon
- S/S : Solidifikasyon / Stabilizasyon
- SHB : Sentetik biyokütle
- SD : Serbestlik Derecesi
- TCLP : Katı atıkların su ile çalkalanarak özütlenmesi
(Toxicity Characteristic Leaching Procedure)
- VOCs : Uçucu Organik Bileşikler (Volatile Organic Carbons)

1. GİRİŞ

Ağır metallerin, pestisitlerin, petrol atıklarının (hidrokarbonlar), organik bileşiklerin ve radyoaktif atıkların neden olduğu toprak kirliliği son yıllarda gittikçe artmaktadır. Bu durumun çevre sağlığı açısından en önemli etkisi, topraktaki kirleticilerin bitki bünyesine geçerek bu bitkilerin doğrudan ya da dolaylı olarak insan bünyesine geçme riskidir. Ayrıca bu durum, özellikle kirlenmiş toprakla çalışan çiftçiler (üretici) için kirlenmiş toprakla derinin teması, kirlenmiş toprak tozlarının yutulması, toprakta özellikle kuruma esnasında buharlaşan civa vb. kirleticilerin teneffüs edilmesi gibi nedenlerle sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Toprak kirliliğinin diğer önemli bir yönü ise, topraktaki kirleticilerin sızarak yer altı sularını ve erozyonla yüzey akışlarını kirlenmesidir. Tüm bu nedenlerden dolayı, kirlenmiş toprakların temizlenmesi çok büyük önem arz etmektedir.

Kirliliğin derecesine, risk seviyesine, maliyetine ve zaman kısıtlamasına bağlı olan toprak iyileştirme işlemi, yerinde veya başka bir yere nakledilerek yapılabilir. Toprak iyileştirme işlemi için kullanılacak en yaygın yöntemler; kimyasal yükseltgeme/indirgeme, toprak-buhar özütlemesi, çökeltme, yıkama, yakma, plazma, aerobik/anaerobik arıtım ve bitkilerle arıtımdır (Namlı, 2013; Türkoğlu, 2006).

Son yıllarda, toprak kirliliğinin kontrolünde, uygulama kolaylığı ve zaman tasarrufu gibi bazı avantajlara sahip olan ancak, gerek arıtım masraflarının yüksek oluşu, gerekse arıtma sonucunda ortaya çıkan diğer kirletici formların nihai giderimindeki zorluklar nedeniyle, kimyasal arıtım yöntemleri yerine bitkilerle arıtım yöntemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bitkilerle arıtım yöntemi, topraktaki kirleticilerin alınmasında ya da onların zararsız hale getirilmesinde yeşil bitkilerin kullanılması esasına dayanır. Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, düşük maliyetli, estetik, toprağa yerinde uygulanabilir olması, toprak matrisini değiştirmemesi nedeniyle arıttıktan sonra toprağın doğrudan tarımsal amaçlı kullanılabilmesi en önemli avantajlarıdır. Bitkilerle arıtım maliyetleri hektar başına 0,25 milyon Euro iken, geleneksel yöntemler için hektar başına yaklaşık 3 milyon Euro gereklidir (Stals ve ark., 2010a).

Başarılı bir bitkilerle arıtım uygulaması için, kirletici sadece topraktan alınmakla kalmayıp, aynı zamanda bitkinin hasat edilebilen kısımlarına taşınabilmelidir. Bunun için uygun bitki türlerinin seçilmesinin yanı sıra, metal kirleticilerin hareketliliğini ve alımını arttırarak köklerden yapraklara ve gövdeye metal taşınımını çoğaltan EDTA (etilendiamintetraasetikasit) gibi ağır metal şelatlayıcılarının kullanımı ile yöntem desteklenmelidir (Saifullah ve ark., 2009).

1.1. Amaç

Toprak kirliliğinin kontrolünde kullanılan kimyasal arıtım yöntemleri, kısa zamanda kolay uygulama avantajı sağlamalarına rağmen yüksek arıtım maliyetleri ve arıtma sonucunda ortaya çıkan ikincil kirleticilerin nihai gideriminin zorluğu gibi dezavantajlara sahiptir. Kimyasal arıtım yöntemlerinin uygulanmasında karşılaşılan bu dezavantajlar nedeniyle, son yıllarda, toprak kirliliğinin kontrolünde bitkilerle arıtım yöntemlerinin kullanılması ön plana çıkmıştır. O nedenle bu tezde, kurşun (Pb), kadmiyum (Cd) ve çinko (Zn) ile kirlenmiş toprakların bitkilerle arıtım (fitoremediasyon) tekniği ile iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Tez, metallere kirlenmiş toprakların bitkilerle temizlenmesi, kirlenen bitkilerin piroliz yoluyla değerlendirilmesi ve arıtım yöntemlerinin MCDM (Çok Ölçütlü Karar Verme) teknikleri ile karşılaştırılması olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Bitkilerle arıtım yöntemi geniş alanlarda uygulandığı zaman çok fazla miktarda kirlenmiş bitki oluşmaktadır. Ancak, henüz bu bitkilerin değerlendirilmesi ile ilgili çalışmalar çok sınırlıdır. Özellikle küresel ısınma problemlerinin arttığı ve fosil yakıtların kullanımının sınırlandırıldığı günümüzde, bu bitkilerden yakıt elde edilmesi, bu anlamda çok önemli olacaktır. Fosil yakıt yerine bu tür bir yakıtın kullanımı, hem küresel ısınmaya neden olan CO₂ oluşumunu azaltacak, hem de biyokütlenin düşük S içeriği nedeniyle düşük SO_x emisyonları ortaya çıkacaktır.

Tezin ilk aşamasında, laboratuvarında Pb, Cd ve Zn içerikli bileşiklerin ilâvesiyle oluşturulan model topraklara ayçiçeği (*Helianthus annuus*), mısır (*Zea mays*) ve kanola (*Brassica napus*) ekilmiştir. İkinci aşamada, bitki bileşimlerini belirlemek için, elementel analiz (C, H, N, S), nem, kül, uçucu madde ve sabit

karbon analizleri yapılmıştır. Kirlenmiş bitkiler, 240 cm³'lük paslanmaz çelik (380S) sabit yatak bir reaktörde 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dak ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Pirolizden sonra, katı ve sıvı ürünlerin metal içeriği ve özellikleri belirlenmiş ve ayrıca katı üründe toksisite (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP) analizi yapılmıştır. Üçüncü aşamada ise, ağır metallere kirlenmiş toprakların arıtımı için en uygun yöntemin belirlenebilmesi ve karar vericilere destek olmak amacıyla, ANP (Analitik Serim Süreci) ve ELECTRE III (Elimination Et Choix Traduisant la Réalité) teknikleriyle, biyolojik arıtım, elektrokinetik, fitoremediasyon, fiziksel izolasyon, toprak yıkama ve vitrifikasyon yöntemleri değerlendirilmiştir.

Sonuç olarak, topraktan en iyi metal giderimi kanıyla sağlanmıştır. Piroliz sonucunda ağır metallere kirli katı üründe stabilize edildiği ve yapılan ANP ve ELECTRE III analizleri sonrasında da en uygun arıtım yönteminin fitoremediasyon olduğu belirlenmiştir.

2. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g/cm³'ten büyük olan metaller olarak tanımlanmaktadır. Bu tanımlamaya göre ağır metaller periyodik cetvelde B grubu (Cu, Hg gibi) ve sınır elementleri (Pb, Cd, Zn, Fe gibi) olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bütün canlılar normal aktivitelerini sürdürebilmek için ortamda bulunan ağır metallere ihtiyaç duyarlar. Ancak son yıllarda ağır metaller hakkında yapılan bilimsel araştırmaların sayısının artmasının sebebi, aşırı miktarlarının canlı yaşamı üzerindeki toksik etkileri, ortamda ve organizmaların bünyesinde birikebilir olmaları ve doğal proseslerle giderilmelerinin çok yavaş olmasıdır (Başçı, 2009).

Topraklardaki ağır metallerin doğal derişimleri esas olarak topraklardaki ana materyallerin tipine ve kimyasına bağlıdır. Yerkabuğu, bazı sedimentler ve toprakların ağır metal derişimleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1.Yerkabuğu tabakası ve sedimentlerin element bileşimleri

Element	Ana kabuk	Ana sediment	Sıg su sedimenti	Kum taşı	Kireç taşı	Toprak
Bakır (ppm)	50	33	56	30	5,1	26
Civa (ppm)	0,05	0,19	-	0,29	16	0,1
Çinko (ppm)	75	95	92	30	20	60
Demir (%)	4,1	4,1	6,5	2,9	1,7	3,2
Kadmiyum (ppm)	0,11	0,17	-	0,05	0,03	0,6
Kalay (ppm)	2,2	4,6	2	0,5	0,5	5,8
Kobalt (ppm)	20	14	13	0,3	0,1	12
Krom (ppm)	100	72	60	35	11	84
Kurşun (ppm)	14	19	22	10	5,7	29
Nikel (ppm)	80	52	35	9	7	34
Titanyum (%)	0,6	0,4	0,5	0,4	0,03	0,5
Vanadyum (ppm)	160	105	145	20	45	108

Potansiyel toksik iz elementler de toprakların kirlenmesine neden olan önemli kirleticiler olarak dikkate alınmaktadır. Bu elementler, doğada tolerans değerlerini aşan bir derişime ulaştıklarında hızlı bir şekilde ekosisteme yayılarak

bitkiler, hayvanlar ve insanlar için toksik etkilere neden olurlar. Esas olarak iz elementler toprak ana materyalinde oluşurken, insan aktiviteleri sonucu miktarları devamlı olarak artmaktadır. Bu aktiviteler, kimyasal gübreler, endüstriyel atıklar, maden kalıntıları ve otomobil emisyon gazları olabilmektedir. İz element kirliliğinin ana kaynaklarından birisi de belediye kaynaklı atıklardır (arıtma çamuru, fosseptik). Başlıca toksik iz elementler: Arsenik (As), Bor (B), Krom (Cr), Kadmiyum (Cd), Bakır (Cu), Kurşun (Pb), Mangan (Mn), Cıva (Hg), Molibden (Mo), Nikel (Ni), Selenyum (Se) ve Çinko (Zn)'dur (Türkoğlu, 2006).

2.1. Ağır Metal Kirliliğinin Sebepleri ve Toprak Üzerine Etkileri

Küçük dozlarda bile canlılar üzerinde toksik etkilere sebep olan ağır metaller günümüzde birçok alandaki faaliyetler sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan başlıca **endüstriyel faaliyetler**, ağaç endüstrisi (As, Cr, Cu, Fe), atık yakma tesisleri (As, Cd, Cr, Co, Ni, Pb, Sb, Se, V), çimento üretimi (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V), demir-çelik sanayi (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn), ev aletleri imalatı (Cd, Cu, Fe, Sb, Ni, Zn), gübre sanayi (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Zn), kâğıt endüstrisi (Cr, Cu, Hg, Pb), petrokimya endüstrisi (Cd, Cr, Hg, Pb, Sn, Zn), plastik endüstrisi (Cd, Co, Cr, Hg), rafineri tesisleri (Cd, Cr, Pb, Ni), termik santraller (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Ni, Sn, Zn), tekstil endüstrisidir (Al, Sn, Ti, Zn). Havaya bırakılan ağır metaller, sonuçta toprağa, buradan bitkilere, besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar, aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar (Başçı, 2009; Şener, 2010).

Maden çıkarma faaliyetleri ve **metal** endüstrisi de, önemli ağır metal kaynaklarıdır. Özellikle kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak atılması gereken maden drenajları Al, As, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn ağır metal iyonlarını içerir. Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn gibi elementleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması, gerekse temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır ve bu sular yüksek derişimlerde adı geçen metal iyonlarını içerir. Metal işleme endüstrisinden Cd, Cr,

Cu, Pb, Ni, Zn ağır metalleri, metal kaplama endüstrisi faaliyetleri sonucu ise Ag, As, Cu, Pb, Ni, Zn ağır metalleri ortaya çıkmaktadır.

Tarımsal kaynaklı kirleticiler, kimyasal gübreler, diğer gübre çeşitleri ve pestisitleri içine alır. Ağır metal içeren pestisitlerin tarım alanlarında kullanımı son yıllarda hızla artmaktadır. Toprakta yaşayan zararlı organizmalara ya da bitkilere uygulanan pestisitler ve herbisitler nedeniyle ortaya çıkan Cd, Cu, Mn, Zn ağır metalleri, aşağı toprak katmanlarına doğru hareket edebilirler. Bunun sonucunda da bu zararlı kimyasallar toprak suyuna veya toprağın gaz fazına katılırlar. Kimyasal gübreler ve gübrelemeden kaynaklanan ana kirletici etki, ağır metallerin ve bileşiklerinin topraklara karışmasıyla oluşmaktadır. Tarım alanında kullanılan gübrelerden As, Cu ve Zn kirliliği meydana gelir.

Şehir merkezleri ve yakınlarında yapılan bazı yaşamsal faaliyetler de toprak kirliliğinin ana kaynaklarından birisini oluşturur. Arıtma tesisi çamurları (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), atık piller (Cd, Cu, Ni, Zn), elektrikli ve elektronik ev aletleri (Cd, Cu, Fe, Pb, Zn), ısınma ve taşımacılık faaliyetlerinde kullanılan fosil yakıtlar (As, Cd, Pb, Sb, Se, V, Zn), kazı ve dolgu işlemleri (As, Cd, Fe, Pb), metal yapı malzemelerinden (Ag, Cr, Fe, Ni, Sb, Zn) kaynaklanan kirleticiler, partikül olarak veya yağmurlarla toprağı kirletirler (Başçı, 2009).

Birçok sektörde hammadde olarak kullanılan ağır metaller için, gerek madencilik faaliyetlerinin çevresel ve ekonomik etkileri, gerekse doğal kaynaklardaki önemli düşüş nedeniyle, birincil üretim yerine geri dönüşüm teknolojileri geliştirilmiştir. Dünyada kurşun üretiminin üçte ikisi bu faaliyetler sonucunda elde edilmektedir. Ülkemizde de dünyada olduğu gibi akü geri dönüşüm tesisleri kurularak, aküler içindeki metaller ayrıştırılarak tekrar üretim sürecine sokulmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda her ne kadar arıtım yapılsa da arıtma çamurlarında ağır metaller bulunmaktadır. Küçük dozları bile besin zincirindeki tüm canlıları olumsuz yönde etkileyen bu metallerin etkilerini minimum düzeye indirmek amacıyla arıtım metotları geliştirilmektedir (Türkoğlu, 2006).

Topraktaki ağır metaller, yüzey suları ve yeraltı sularını da kirleterek daha geniş bir etki gösterirler. Ağır metaller, toprakta birikerek sadece toprak kalitesi üzerine etki etmez, aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığını

da olumsuz yönde etkileyerek ekosistemin fonksiyonlarını bozabilirler. Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) tarafından iki yılda bir hazırlanan tehlikeli maddeler öncelik listesinde, kimyasallar toksik etkilerinin dereceleri, kullanım yaygınlıkları, çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri göz önünde bulundurularak sıralanmaktadır. Ajansın, 2011 Tehlikeli Maddeler Öncelik Listesi'nde 275 bileşik arasında bu çalışmada arıtımı hedeflenen kurşun (Pb) 2., kadmiyum (Cd) 7., çinko (Zn) ise 75. sırada yer almaktadır. Bu atıklar Eskişehir'de bulunan otomotiv, cam, seramik, akü geri dönüşümü, madencilik faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında Pb, Cd, Zn ağır metalleri seçilmiştir.

Kurşun, topraktaki en önemli ağır metallere dendir. Topraktaki yüksek pH derecesi mevcut kurşunun, hidroksit, fosfat ve karbonat bileşikleri olarak çökmesine yol açmaktadır. Kireçli topraklarda kireç, kurşun iyonları ile yer değiştirerek kurşunun toprakta tutulmasına yol açmaktadır. İnorganik kurşun genel olarak bitkilerin dış cephesinde kaldığından, yıkama ile büyük ölçüde temizlenir. İnorganik kurşun tohum ve köklerde aşırı birikme yapmaz. Organik kurşun ise bitkiler tarafından hızla alınmaktadır (Başçı, 2009).

Kurşun elementi bitkiler için mutlak gerekli olmayıp, toprakta 15-40 ppm dozunda bulunur, topraktaki kurşun derişimi 150 ppm'i aşmadığı sürece insan ve bitki sağlığı açısından tehlike oluşturmaz. Ancak 300 ppm'i aştığında potansiyel olarak insan sağlığı açısından tehlikelidir. Kurşun elementi, hücre turgoru ve hücre duvarı stabilitesini olumsuz etkilemesi, stoma hareketlerini ve yaprak alanını azaltması nedeniyle bitki su rejimini etkilemektedir. Aynı zamanda kökler tarafından tutulması ve kök gelişimini azaltması nedeniyle bitkilerin katyon ve anyon alımını azaltmakta, dolayısıyla besin alımını etkilemektedir (Öktüren ve ark., 2006).

Kadmiyum, pek çok organizma için toksik olup, doğrudan sudan, bir miktar havadan ve besin yoluyla alınarak, hem bitkisel hem de hayvansal organizmalarda birikme özelliğine sahiptir. Otomobil lastiklerinde ve madeni yağlarda bulunması nedeniyle otoban çevrelerinde, çinko rafinerileri civarında sulanan topraklarda kadmiyum derişimi yüksektir. Bütün gıdalarda çok az da olsa bulunur. Özellikle mantarlar başta olmak üzere kabuklular, büyükbaş hayvanların

karaciğer ve böbrek etleri kadmiyumca zengindir. Nefes yoluyla insanlarda alımı akciğer hastalıklarına, yüksek kan basıncına, su ve gıdalarla alımı karaciğer, böbrek, beyin, sinir hastalıklarına, kemiklerde hassasiyete, demir eksikliği gibi pek çok hasarlara yol açar ve çoğu ölümcül olabilir. Kadmiyum, larvaların büyüme ve yaşama oranlarının düşmesine sebep olduğundan sucul organizmalar için oldukça toksiktir. Balıkta iyon dengesinin bozulmasına sebep olan kadmiyum zehirlenmesi kalsiyum metabolizmasını engelleyerek de zararlı olur. Yüksek pH derecelerinde, fazla killi veya fazla humuslu topraklarda kadmiyumun bitki tarafından alınması zorlaşır (Başçı, 2009).

Kadmiyum, bitki bünyesinde azot ve karbonhidrat metabolizmalarını değiştirmesi nedeniyle birçok fizyolojik değişikliğe neden olmaktadır. Proteinlerin -SH gruplarındaki enzimleri inaktive etmekte, fotosentezi engellemekte, stomaların kapanmasına, transpirasyon ile su kaybının azalmasına ve klorofil biyosentezinin bozulmasına neden olmaktadır. Aşırı kadmiyum dozlarının klorofil biyosentezini bozmasının en önemli nedeni klorofil biyosentezinde görev yapan protoklorofil reduktaz ile aminolevulinik asit sentezini engellemesidir. Ayrıca ağır metallerin serbest radikal oluşumuna yol açtığı ve bu yolla tilakoid membran lipitlerinin oksidatif yıkımına neden olduğu, bu gibi durumlarda ise klorofil yıkımının arttığı ve sentezinin engellendiği bilinmektedir (Öktüren ve ark., 2006).

Çinko, günümüzde çelik, alüminyum ve bakırdan sonra dünyada miktar olarak yıllık tüketimi en fazla olan metaldir. Çinko gerek kaplama ve parlatma malzemesi olarak gerekse alaşım olarak para basımında önemli bir elementtir. Ayrıca, hem bitkilerin ve hayvanların, hem de insanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için gerekli olan maddelerden birisidir. Ancak yüksek derişimlerde toksik etkileri olan bu ağır metal, besin zincirine girdiği zaman sağlık ve çevre açısından risklere sebep olur (Başçı, 2009; Bybordi ve ark., 2010).

Topraklardaki toplam Zn derişimi 10-300 ppm iken, bitkiler tarafından alınabilir Zn derişimi 3,6-5,5 ppm arasında değişmektedir. Bitkilerdeki Zn derişimleri normal bitkilerde 5-100 ppm arasındadır. Görülen toksisiteler genellikle 400 ppm'den sonra başlamaktadır. Çinko toksisitesinde bitkilerin kök ve sürgün büyümesi azalır, kökler incelik, genç yapraklar kıvrılır ve kloroz görülür, hücre büyümesi ve uzama engellenir, hücre organelleri parçalanır ve

klorofil sentezi azalır. Çinkonun kök meristem hücrelerinde bölünecek hücrelerde birikerek profazın sonundaki olayları engelleyerek mitoz bölünmeyi engellediği, ayrıca hücrelerin ligninleşmesine neden olarak, kök ve gövde büyümesini engellediği belirlenmiştir (Öktüren ve ark., 2006).

2.2. Ağır Metal Arıtım Yöntemleri

Endüstriyel, tarımsal ve madencilik faaliyetlerinin artması, ağır metal kirliliğinin yaygın ölçekli bir sorun olmasına neden olmuştur. Bu kirliliğin giderimi oldukça zor ve karmaşıktır. Toprağın yapısal özelliklerindeki değişkenlik ve ağır metallerin farklı ortamlardaki farklı davranışları gibi sebepler, entegre arıtım teknolojileri gerektirmektedir. Kirlenmiş topraklar için dört olası yönetim seçeneği söz konusudur:

- Kirleticiyi olduğu şekliyle bırakmak, o bölgenin kullanımını yasaklamak veya kirlenmiş toprağı özel bir bertaraf sahasında depolamak,
- Kirleticiyi bölge içinde immobilize etmek ve bölgeyi sürekli izleyerek diğer bölgelere geçişi kontrol altında tutmak (yerinde izolasyon),
- Toprağı bulunduğu bölge içinde temizlemek (in-situ),
- Toprağı bölge dışında temizlemek (ex-situ) (Başçı, 2009).

Toprağın temizlenmesi yani kirleticilerin uzaklaştırılması özellikle bölgenin yeniden kullanımının önemli ise ekonomik bir alternatif olabilmektedir. Uygun metodun seçimi, giderilecek kirleticinin tipi ve derişimi, bölge karakteristikleri, iklim, kirlenmiş arazinin sonraki kullanımı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Toprağın temizlenmesi genellikle kirlenmiş bölgenin kazılması, izole edilen veya temizlenen toprağın tekrar yerine doldurulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Ancak son yıllarda toprağı kazmadan doğrudan bölgede uygulanan (in-situ) teknolojiler üzerinde yapılan araştırmalar hız kazanmıştır. Toprak arıtımında kullanılan teknolojiler, biyolojik teknolojiler (Çizelge 2.2), fiziksel ve kimyasal teknolojiler (Çizelge 2.3); termal teknolojiler (Çizelge 2.4) olmak üzere dört grupta toplanabilir. Çizelgelerden de görüleceği üzere her teknolojinin uygulama yeri, prosesi ve kirletici türleri üzerindeki etkinlikleri farklıdır (Kocaer ve Başkaya, 2003; Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Çizelge 2.2. Toprak arıtımında kullanılan biyolojik yöntemler

Yöntem	Uygulama Şekli*	Kirletici türü	Açıklama
Biyolojik			
Arazide arıtım (landfarming)	B	Uçucu ve yarı-uçucu organikler (Petrol hidrokarbonları, PAH'lar)	Özel olarak hazırlanmış parsellere serilen kirlenmiş toprak, besin, hava ve karbon kaynağı ilavesiyle mikroorganizma faaliyeti için uygun hale getirilir; kirletici giderimi gerçekleştirilir.
Bulamaç fazda biyolojik arıtım	B/Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler (Petrol hidrokarbonları, PAH'lar), çözücüler, pestisitler	Toprak, biyolojik bozunmayı desteklemek amacı ile reaktörlerde veya geçirimsiz tabanlı lagünlerde su, besin ve mikroorganizma ile karıştırılır.
Fitoremediasyon	B/Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler (Petrol hidrokarbonları, PAH'lar), metaller	Kirlenmiş toprak üzerinde bitki yetiştirmek suretiyle arıtım sağlanır. Sonuç, toprak özellikleri, kirletici türü ve konsantrasyonu ile bitkinin absorblama kapasitesine bağlıdır.
Katı faz için kompostlama	B/Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler (Petrol hidrokarbonları, PAH'lar), çözücüler, pestisitler	Toprak, besin maddeleri ve mikroorganizma içeren gözenek veya hacim artırıcı maddelerle karıştırılıp vakumlu borular üzerine yığılır. Uçucu kirleticileri içeren toprak gazı çekilip yerine biyolojik bozunma için hava basılır.
Biyoremediasyon	Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler, pestisitler, metaller	Toprak ve yeraltı suyunda doğal olarak bulunan mikroorganizmaların kirleticinin bozunmasını sağlamaları için oksijen ve besin maddeleri ilavesiyle desteklenmesi suretiyle temizleme gerçekleştirilir.
Biyohavalandırma	Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler	Kirleticilerin biyolojik bozunmasının desteklenmesi amacı ile açılan kuyularla toprağa hava verilir.
İzlemeli doğal giderim	Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler, pestisitler	Toprak ve yeraltı suyunda doğal olarak bulunan mikroorganizmaların kirleticileri bozundurma yolu ile gerçekleşir. Yoğun izlemeye dayanır.

* : B: Başka bir yerde arıtım (ex-situ) Y: Yerinde arıtım (in-situ)

Çizelge 2.3. Toprak arıtımında kullanılan fiziksel/kimyasal yöntemler

Yöntem	Uygulama Şekli*	Kirletici türü	Açıklama
Fiziksel/Kimyasal			
İyon değişimi	B	Organikler, inorganikler, metaller	Zararlı pozitif ve negatif iyonların zararsızlarıyla değiştirilmesi prensibine dayanır.
Metal ekstraksiyonu	B	Metaller	Kirlenmiş topraktaki metallerin çeşitli yöntemlerle (flotasyon, elektrokinetik, ultrasonik karıştırma, asidik/bazik ajanlar içeren çözeltiler kullanılarak yıkama) ekstraksiyonuna dayanır.
Yükseltgenme / indirgenme	B	Yarı-uçucu organikler, çözücüler, pestisitler, metaller, inorganikler	Kirlenmiş toprak ozon, hidrojen peroksit ve klor gibi oksitleyici maddeler ya da alkali polietilen glikolit gibi indirgeyici maddelerle ısıtılabilen haznelerde karıştırılır.
Solidfikasyon / stabilizasyon	B/Y	Pestisitler, metaller, inorganikler	Kirlenmiş topraktaki kirleticiler, kireç ve benzeri pozolan malzemelerle karıştırılarak hareketsiz hale getirilir.
Toprak yıkama	B/Y	Uçucu organikler, yarı-uçucu organikler, inorganikler, metaller, solventler, pestisitler	Kirlenmiş bölgeden kirleticilerin çözünmesi/absorblanması için reaktif sıvı akışı sağlanarak yerinde artım yapılabildiği gibi, yüzey aktif madde, absorblayıcı çözücü maddeler içeren su ile yıkanarak kirleticilerin topraktan suya geçmesi sağlanır. Kullanılan su ve reaktif sıvı yüzeyde arıtılır.
Havalı / hidrolik çatlaklama	Y	Organikler, metaller	Basınçlı hava ya da akışkan, düşük geçirgenlikli malzemeye enjekte edilerek çatlakların oluşması sağlanır.
Vakumlu ekstraksiyon	Y	Uçucu organikler, solventler, metaller	Toprağa vakum uygulamak amacıyla kuyular açılır ve bu sayede uçucu kirleticileri ihtiva eden toprak gazı toplanır. Toplanan gaz arıtılmalıdır.
Geçirimsiz bulamaç duvar	İ	LNAPL**, DNAPL**	Kirlenmiş saha, etrafına açılan hendeklerin geçirimsiz bir bulamaç tabaka ile doldurulması ile çevrelenir.
Geçirimsiz bulamaç perde	İ	LNAPL**, DNAPL**	Kirlenmiş saha, etrafına açılan sondaj kuyularının geçirimsiz bir bulamaç tabaka ile doldurulması ile çevrelenir.
Metal duvar	İ	LNAPL**, DNAPL**	Kirlenmiş saha, etrafına yerleştirilen metal plaka ile çevrelenir.
Yüzey kaplaması	İ	LNAPL**, DNAPL**	Kirlenmiş sahanın yüzeyinde 0,5-1 m kalınlıkta geçirimsiz veya yarı-geçirimli tabakalar oluşturulur.

* : B: Başka bir yerde arıtım (ex-situ)

Y: Yerinde arıtım (in-situ)

İ: Yerinde izolasyon

** : LNAPL :Yoğunluğu sudan az suyla karışmayan sıvı tehlikeli kimyasal madde DNAPL :Yoğunluğu sudan fazla suyla karışmayan sıvı tehlikeli kimyasal madde

Çizelge 2.4. Toprak arıtımında kullanılan termal yöntemler

Yöntem	Uygulama Şekli*	Kirletici türü	Açıklama
Termal			
Piroliz	B	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, çözücüler, pestisitler	Toprak, reaktörlerde oksijensiz ortamda 400-750 °C'ye ısıtılarak su ve kirleticilerin buharlaşması sağlanır.
Yakma	B	Uçucu/ yarı-uçucu organikler, çözücüler, pestisitler	Toprak, reaktörlerde oksijenli ortamda 850-1200 °C'ye ısıtılarak su ve kirleticilerin buharlaşması sağlanır.
Isıl desorpsiyon	B/Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler, pestisitler	Toprakta bulunan kirleticilerin uçmasını sağlamak amacıyla yerinde ısı uygulanabildiği gibi, kirlenmiş toprak kazılarak reaktörlere yerleştirilip, düşük sıcaklığa (95-300 °C) ya da yüksek sıcaklığa (300 - 500 °C) ısıtılarak su ve kirleticiler buharlaştırılır.
Vitrifikasyon	B/Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler, pestisitler, metaller, inorganikler	Toprak, elektrotlar kullanılarak 1600-2000 °C'ye ısıtılır ve katıların erimesi kirleticilerin ise kristal yapıya geçmesi sağlanır.
Su buharlıyla sıyırma	Y	Uçucu ve yarı-uçucu organikler, solventler	Enjeksiyon ve ekstraksiyon kuyuları kullanılarak kirlenmiş bölgeden su buharı geçişi ve bu sayede kirleticilerin topraktan sıyırılması sağlanır.

* : B: Başka bir yerde arıtım (ex-situ) Y: Yerinde arıtım (in-situ)

2.2.1. Başka bir yerde (ex-situ) yapılan arıtım çalışmaları

Toprak ve benzeri hafriyata tâbi olabilen malzemelerin arıtımı/temizlenmesi için “ex-situ” yöntemler de kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde, kirlenmiş malzemenin arıtımı/temizlenmesi, saha içerisinde kurulmuş mobil teknolojik ünitelerde yapılabildiği gibi malzemenin saha dışında bulunan mobil ya da sabit tesislere nakledilmesi yoluyla da yapılabilmektedir.

Genellikle kirlenmiş sahalarda fiziksel, çevresel ve ekonomik şartların uygun olması durumunda “başka bir yerde (ex-situ) yapılan arıtım”ın, “yerinde yapılan (in-situ) arıtım”a tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden birisi, nispeten daha kısa sürede gerçekleştirilebilmesidir. Bu yöntemin, “yerinde yapılan arıtıma” tercih edilmesi, temizlemenin aciliyet gerektirmesi, yerinde yapılan arıtımın kirleticilerin giderimini sağlayamaması, fiziki kısıtlar nedeniyle yerinde arıtımın mümkün olmaması, kirliliğin kısa vadede diğer çevre bileşenlerini tehdit etmesi durumlarında söz konusu olabilir. Bu şartlar nedeniyle “başka bir yerde arıtım”a karar verildiği takdirde, kirli toprağın “arıtılması mı yoksa direkt bertarafı mı” gerektiğine karar verilir. Bu yöntemin avantajları şu şekildedir:

- Kirliliğe karşı uzun vadeli sorumluluğu azaltmak,
- Etkili ve düşük maliyetli bir çözüm olması,
- Tekrar kullanılabilir malzeme üretmek.

Yöntemin dezavantajları ise aşağıda yer almaktadır:

- Genellikle bertarafa göre maliyetin daha yüksek olması,
- Arıtım teknolojilerinin, arıtım etkinliği açısından taşıdığı belirsizlikler,
- Genellikle arıtımın bertarafa kıyasla daha uzun zamanda gerçekleştirilmesi,
- Özel yasal izinlerin alınmasını gerektirebilmesi.

Kirletilmiş toprağın başka bir yerde (ex-situ) yapılan arıtım çalışmalarının başarılı bir şekilde yürütülebilmesi için kirliliğin konumu, miktarı ve kompozisyonu doğru olarak tespit edilmelidir. Aksi takdirde arıtımın uygun olup olmadığı, arıtım metodu ve arıtımın maliyeti ile ilgili doğru karar vermek mümkün olmaz. Bu nedenle, uygun arıtım yönteminin belirlenmesi bir dizi laboratuvar veya pilot ölçekli çalışmalar sonucunda gerçekleştirilmelidir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

2.2.2. Toprağın yerinde (in-situ) arıtımı/temizlenmesi

Yerinde (in-situ) arıtım teknolojileri, toprağın hafriyatı yapılmaksızın kirliliğin bulunduğu yerde giderilmesini sağlamak üzere hem toprak da hem de akifer katmanlarında uygulanabilir. Yerinde yapılan (in-situ) arıtım teknolojilerinin avantajlarını şu şekilde sıralamak mümkündür:

- Toprağın temizlenmesinde in-situ teknolojilerin maliyet-fayda etkinliği, ex-situ teknolojilere kıyasla daha yüksektir. Kirliliğin hafriyatı nedeniyle ex-situ arıtım sistemlerinin işletim, bakım ve arıtım masrafları daha yüksektir.
- In-situ teknolojiler, ağır ekipman kullanımı, hafriyat veya yüzeyde geniş kullanım alanları gerektirmediğinden, sahada/tesiste halen devam eden faaliyetler üzerinde olumsuz etkisi ex-situ teknolojiler kadar değildir.
- Kirlenme gideriminin yerinde yapılıyor olması sebebiyle, in-situ teknolojilerde temizleme faaliyeti esnasında insan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyen kirleticilere maruz kalma riski asgari düzeydedir. Buna karşılık, derinde bulunan kirlenme hafriyat veya pompaj yoluyla yüzeye çıkarılması aynı alıcıların kirleticilere maruz kalma riskini önemli ölçüde arttırır.

Yukarıda bahsedilen nedenlere ek olarak ex-situ arıtımda, fiziki engeller (yeraltında mevcut kanalizasyon ve/veya su tesisatı, enerji nakil hatları, depolama tankları veya yüzeyde aktif yol veya binaların mevcudiyeti gibi), söz konusu olmaktadır. Bu nedenle, genellikle in-situ arıtım teknolojileri, ex-situ arıtım teknolojilerine tercih edilmektedir. Pek çok avantajına rağmen in-situ teknolojilerin aşağıda sıralanan bazı dezavantajları da mevcuttur:

- In-situ teknolojiler kullanılarak yapılan temizleme faaliyetleri genelde daha çok zaman almaktadır.
- Sahaya özgü, toprak veya akifer heterojenliği, düşük hidrolik iletkenlik, kirlilik dağılımı, kirlenmiş kirli bölgeye erişimi kısıtlayan fiziki engeller (örneğin bina, altyapı sistemleri vb.) gibi nedenlerle engellenmesi, proses kontrol kısıtlamaları gibi faktörler in-situ teknolojilerin etkinliğini azaltabilmektedir.
- Düşük hidrolik geçirgenlik veya heterojenlik, arıtımda kullanılacak maddelerin (örneğin oksijen, mikrobiyal besin maddeleri, yüzey aktif maddeleri gibi) toprak veya akiferdeki kirli bölgeye ulaşmasını ve orada homojen bir şekilde

dağılmasını engelleyebilir; bu da düşük geçirimsizliğe sahip kısımların yetersiz temizlenmesine veya hiç temizlenememesine yol açabilir.

Kirleticiler toprakta serbest, bakiye, çözülmüş ve gaz fazlarında bulunabilmektedir. Kirleticilerin toprakta bulunuş durumuna göre değişik in-situ teknolojilerinin tek başına veya ardışık olarak kombinasyon halinde birlikte kullanılması mümkündür. Toprağın yerinde (in-situ) arıtımı/temizlenmesi için kullanılabilir teknoloji seçenekleri toprak gazının vakumla ekstraksiyonu, biyohavalandırma, yerinde yapılan biyolojik arıtım, izlemeli doğal giderim, biyoremediasyon, biyosıyırma (serbest faz), yerinde toprak yıkama, yerinde yapılan ısı adsorpsiyon, vitrifikasyon, toprak karıştırma (yerinde solidifikasyon/stabilizasyon), fitoremediasyon, havalı/hidrolik çatlaklama, su buharı ile sıyırmadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

2.2.3. İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri

Yerinde izolasyon teknikleri kirleticilerin kaynaktan veya kirlenmenin çok yoğun olduğu yerden salınımını, yayılmasını ve böylece kirliliğin saha sınırları dışına taşacak şekilde dağılmasını önlemek amacıyla, bazı hallerde ara çözüm, bazı hallerde de kalıcı çözüm sağlamak üzere, yaygın olarak kullanılmaktadır. Yerinde izolasyon tekniğinde kirleticiler, tahrip edilmeksizin veya herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın buldukları yerde bırakılarak, kirlenmiş bölgenin etrafının fiziksel bariyer veya hidrolik kontrol araçlarıyla çevrilmesiyle izole edilmiş olurlar. Yerinde izolasyon, kirliliğin yerinde (in-situ) arıtımının veya başka bir yerde (ex-situ) yapılan arıtımının mümkün olmadığı veya bu tür seçeneklerin maliyetinin aşırı derece yüksek olduğu kirlenmiş sahalar için tercih edilen, fakat genellikle gerçek temizleme yapılmadığından veya saha kullanımına sınırlamalar getirebileceğinden en son seçenek olarak düşünülmesi gereken bir çözümdür. Yerinde izolasyon için geçirimsiz bulamaç fazdaki duvar, geçirimsiz bulamaç fazdaki perde, metal plaka duvar veya yüzey kaplama sistemleri gibi fiziksel bariyer seçenekleri mevcuttur. Bu teknolojiler kullanılarak hem kirlenmiş toprağın hem de yeraltı suyunun izolasyonu sağlanabilir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

İzolasyon ve immobilizasyon teknolojileri, topraktaki kirleticilerin hareketlerinin minimize edilmesi, atığın toprak içerisindeki geçirgenliğinin $1,10^{-7}$ m/s'nin altına indirilmesi ve atığın durağanlığının artırılması için uygulanmaktadır. Çelik, çimento, bentonit ve harç duvarlardan yapılan fiziksel bariyerler kirlenmiş bölgenin üzerini kaplamak ve kirleticinin topraktaki yatay ve düşey yöndeki hareketini sınırlamak için yaygın şekilde kullanılırlar. Bu bariyerlerin tasarlanmasında, kirleticinin taşınım proseslerini engellemek üzere düşük hidrolik iletkenliğin sağlanması esastır (Kocaer ve Başkaya, 2003).

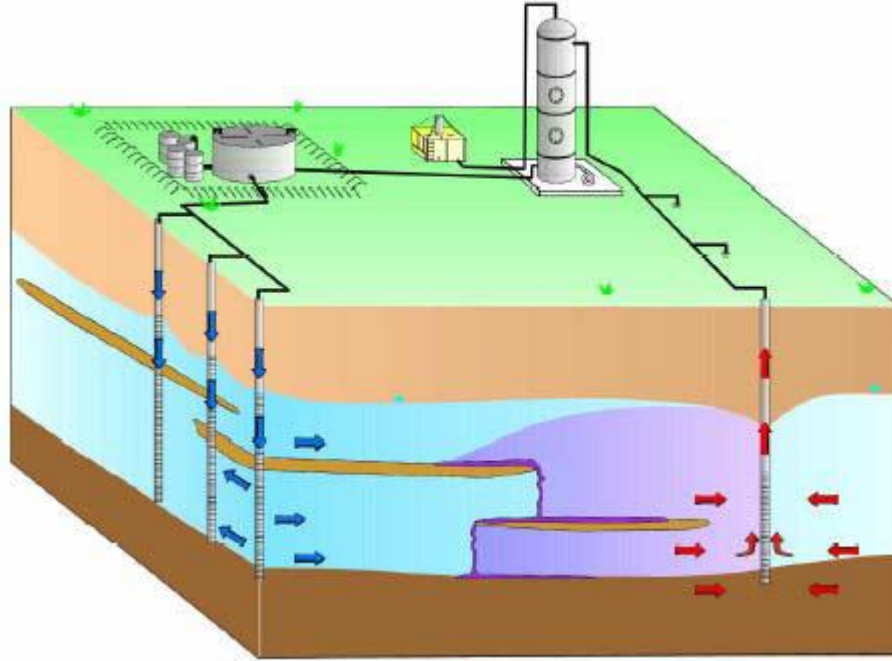
Fiziksel izolasyon, kirlenmiş materyalin kontrol altına alınmasının hedeflendiği bir alternatiftir. Bu teknikte, etkilenen toprak, düşük geçirgenlikli bir tabakayla, çamur duvarıyla, sıva tabakasıyla ya da duvar kesiti kullanılarak izole edilir. Kirlilik çeşidine göre düşük geçirgenlikli örtü veya tekstil malzemesiyle veya kil tabakasıyla kaplanarak kirliliğin alan dışındaki toprağa liçi ve yeraltısuyuna geçişi önlenir.

Bu tekniğin verimini en çok etkileyen faktör, toprağın jeolojik yapısıdır. Ancak verim zamanla azalır ve süreklilik arz etmez. Ayrıca bu teknik, sadece yüzeysel olarak kirlenen topraklarda uygulanabilir. Bu teknolojinin uygulama maliyeti, alanın jeolojik yapısı ve kirliliğin derinliğiyle değişir (Khan ve ark., 2004).

2.2.4. Toprak yıkama (flushing)

Toprak yıkama (flushing), yoğun su veya ajanlar kullanılarak toprağın yıkanması, organik ve inorganik kirleticilerin yerinde temizlenmesi için kullanılan metottur. Bu teknolojinin aşamaları; alanın karakterizasyonu, akışkan enjeksiyonu, kirliliğin mobil hale getirilerek geri kazanımı olmak üzere üç bölümden oluşur. Bu teknik, doymamış (vadoz zon) ya da doymuş zona, su, alkol ya da gerilimi azaltıcı bir çözücü karışım verilmesi esasına dayanır. Toprak yıkama tekniği, esas olarak radyoaktif kirleticileri içeren inorganikler tarafından kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için kullanılır. Bu yöntem, metallerin, özellikle de suda çözünebilir olan metallerin arıtımında çok etkindir. Bununla birlikte bu yöntem düşük geçirgenliğe sahip topraklar için etkili olmayabilir,

ayrıca ıslah projesinin finansal yükü artabilir. Bir başka deyişle bu yöntem, topraktaki veya akiferdeki kirleticilerin su ve benzeri çözücülerle yıkanarak alınması işlemidir. Yöntemde, yıkama çözeltisi zemine enjekte edilmekte veya spreyleme gibi yöntemlerle yüzeye yayılmaktadır. Zemine enjekte edilmiş veya yayılmış çözelti zemin içerisinde hareket ederken kirleticiyle karşılaştığında kimyasal reaksiyona girerek kirleticiyi çözelti içerisine almaktadır. Daha sonra bu çözelti pompayla yüzeye çıkarılmakta ve değişik yöntemlerle arıtılmaktadır. Yıkama çözeltileri su, asidik sıvılar (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4), bazik sıvılar (sodyum hidroksit gibi), şelatlaştırıcı veya kompleksleştirici maddeler, indirgeyici maddeler veya yüzeydeki aktif maddelerden oluşabilir. Şekil 2.1’de yöntem şematik olarak gösterilmiştir (Sims, 1990; EPA, 1997; Türkoğlu, 2006).



Şekil 2.1. Toprak yıkama (flushing) yönteminin şematik gösterimi

Hedeflenen kirleticiler radyoaktif kirlilikleri de içeren inorganik kirleticiler, VOCs’ler, metaller, petrol ve pestisitlerdir. Bu yöntem, bu kirlilik grupları için kullanılan diğer yöntemlerden daha düşük maliyetlidir. Toprak yıkama yönteminde;

- Toprağın hidrojeolojik yapısı (toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri), alt yüzeyinin yatay ve dikey akışı ve hızı, akifer özellikleri ve vadoz zonun doyunluğu verimi etkiler.

- Düşük geçirgenlikli veya heterojen topraklarda uygulamak güçtür.
- Sıvı fazda difüzyon genellikle yavaş olduğundan, remediasyon süresi uzundur.
- Proseste kullanılan su kalıntıları toprak katmanlarını ya da yeraltısuyunu kirletebilir.
- Kirliliğin alan dışına taşınımını engellemek için hidrolik kontrol gerektirir.
- Topraktaki kirliliğin, yeraltı suyuna, yeraltısuyundaki kirliliğin, toprağa geçişi önlenmelidir.
- Hidrofobik kirliliklerin topraktan uzaklaştırılması için kimyasal çözücüler ya da organik çözücüler gerekir.
- Geri kazanılan yeraltı suyunun arıtımı gerekebilir.
- Toprak yıkama işlemi, VOC'lerde kullanıldığında, havaya verilen emisyonlar da arıtılmalıdır.

Alanın kendine has özellikleri, kirli alanın büyüklüğü ve toprak flushing döngüsünün sayısı maliyeti değiştirebilir. Ayrıca kullanılan kimyasal çözücülerin türü de maliyeti etkiler. Tahmini maliyet 25-250 \$/m³ arasında değişir (Khan ve ark., 2004; EPA, 1997).

2.2.5. Solidifikasyon/stabilizasyon

Solidifikasyon/ stabilizasyon (S/S) teknolojileri ise, fiziksel bariyerler gibi kirlenmiş arazinin değil kirleticinin tutulmasını sağlarlar. **Stabilizasyon** genellikle kirliliğin çözünürlüğünün azaltılarak taşınımının önlenmesi veya daha az toksik, dolayısıyla daha az riskli bir forma dönüştürülmesi için başvurulan bir yöntemdir. **Solidifikasyon** ise atık materyallerin kapsüllenerek tek parça haline getirilmesidir. S/S teknolojilerinde, kimyasal madde ilavesine dayanan uygulamalar ve termal bazlı teknolojiler olmak üzere iki tür yaklaşım mevcuttur. Kimyasal madde ilavesine dayanan S/S teknolojileri kirleticilerin toprağa eklenen bağlayıcı bir katı matriks içinde kapsülasyonu ve kirleticinin mobilitesini azaltan kimyasal reaksiyonları içerir. Kirleticiler, kireç gibi pozolan malzemelerle karıştırılarak hareketsizleştirilebilir. S/S uygulamaları, kazılan toprağın organik veya inorganik bağlayıcı maddelerle belirli oranlarda karıştırılması (ex-situ) veya kirlenmiş arazide açılan kuyulara suda çözülmüş haldeki bağlayıcının basınçlı olarak

pompalanması şeklinde olmaktadır. Toprağın yerinde arıtımı, maliyet açısından tercih edilirken, toprağın bağlayıcı malzemelerle karıştırılmasında karşılaşılan problemler toprağın kazılarak arıtılması uygulamalarını daha yaygın hale getirmiştir. Küçük ölçekli pilot tesisler günde 100 ton kirli toprak arıtılabilirken, daha büyük tesislerde günde 500-1000 ton toprağı stabilize edilebilmektedir (Kocaer ve Başkaya, 2003; Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Yerinde stabilizasyon ve solidifikasyonun üç ana bileşeni vardır. Bunlar: Kirli toprağın karıştırılması; reaktif depolama, hazırlama ve besleme sistemi; reaktiflerin karıştırılmış toprağa dağıtımı. Yerinde ve yerinde olmayan stabilizasyon/solidifikasyon tekniği, ağır metaller ve diğer inorganik bileşenlerle kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

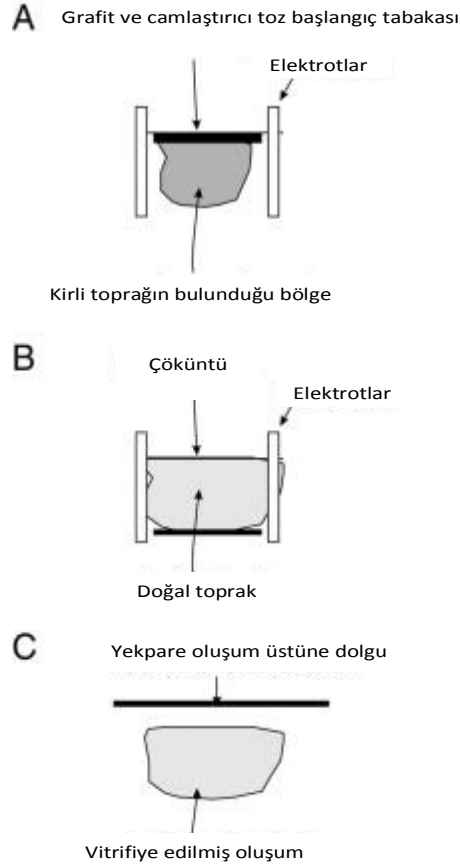
Bu teknolojinin uygulamasında kirleticinin özellikleri için analizler yapılmalıdır. Bunlar, partikül boyutu, alan yüzeyinin bağlayıcılarla ilişkisi, pH, alkalinite, liç yeteneği ve nem içeriğidir. Kirleticinin derinliği ve molozlardan oluşan ölü hacim miktarı, bu teknolojiyi sınırlayıcı parametrelerdir. Bu parametrelere göre taş kırma ve öğütme gibi ön işlemlere ihtiyaç olup olmadığına, kullanılacak reaktif türüne karar verilir.

Yerinde yapılmayan stabilizasyon/solidifikasyon maliyeti, kazı maliyeti de dahil yaklaşık 140 \$/m³'tür. Stabilizasyon/solidifikasyon tekniğinin yerinde uygulanması durumunda ise, yüzeysel uygulamalarda 80 \$/m³'ten başlayıp, derin uygulamalarda 330 \$/m³'e kadar çıkan maliyet söz konusudur (Sims, 1990; Khan ve ark., 2004).

2.2.6. Vitrifikasyon

Vitrifikasyon, termal enerjiye dayalı bir S/S teknolojisi olup, kirlenmiş toprakların ısıtılıp eritilmesi için elektrik enerjisinin kullanıldığı bir yöntemdir. Büyük elektrodların toprağa yerleştirilmesiyle yakılıp eritilen toprak, soğuduğunda sert, yekpare, kimyasal olarak inert ve cam benzeri bir materyale dönüşmektedir. Bu uygulamayla organik kirleticiler tamamen yok edilmekte, inorganik maddeler ise düşük sızma özelliği gösteren camsı materyal içinde tutulmaktadır. Şekil 2.2'de bu teknolojinin temel aşamaları yer almaktadır.

Yüksek ısıya dayalı proses boyunca gaz fazına geçen kirleticiler ise filtrelerde tutulmak suretiyle toplanmaktadır. Kullanımı çok yaygın bir teknoloji değildir. (Kocaer ve Başkaya, 2003; Mulligan ve ark., 2001).



Şekil 2.2. Vitrifikasyon teknolojisinin aşamaları

Vitrifikasyon teknolojilerinin farklı uygulama çeşitleri vardır. Alanın özellikleri, maliyet gibi ölçütler dikkate alınarak aşağıda yer alan sistemlerden birisi tercih edilebilir.

Seramik ısıtıcı kullanılan sistemler: Bu tip uygulamalar, cam formundaki katkı maddeleri ya da camlaştırıcı tozlarla atıkların, seramik ısıtıcılarla eritilmesi esasına dayanır.

Konteynerde veya yerinde vitrifikasyon: Bu yöntemde, ısıtma işlemi için dirençli galvaniz elektrot kullanılır.

Erimeyi tetikleyici içeren sistemler: Metal karıştırma tankında erimeyi başlatan radyo dalgaları varlığında atık ve erimeyi başlatacak katkı maddeleri karıştırılarak proses başlatılır.

Plazma eritme sistemleri: Devirli ve devirsiz olarak sınıflandırılan iki tipinde de elektrot arasına elektrik verilerek gerilimle atık ve katkı malzemelerinden eritme havuzu oluşturulur.

Sıcak izostatik presli sistemler (HIP): Bu tipte, yüksek sıcaklık (genellikle 1300 °C'nin üstünde) ve basınç uygulama (argon gazı, 100-200 MPa) kombinasyonu ile erime işlemi gerçekleştirilir (http1, 2013).

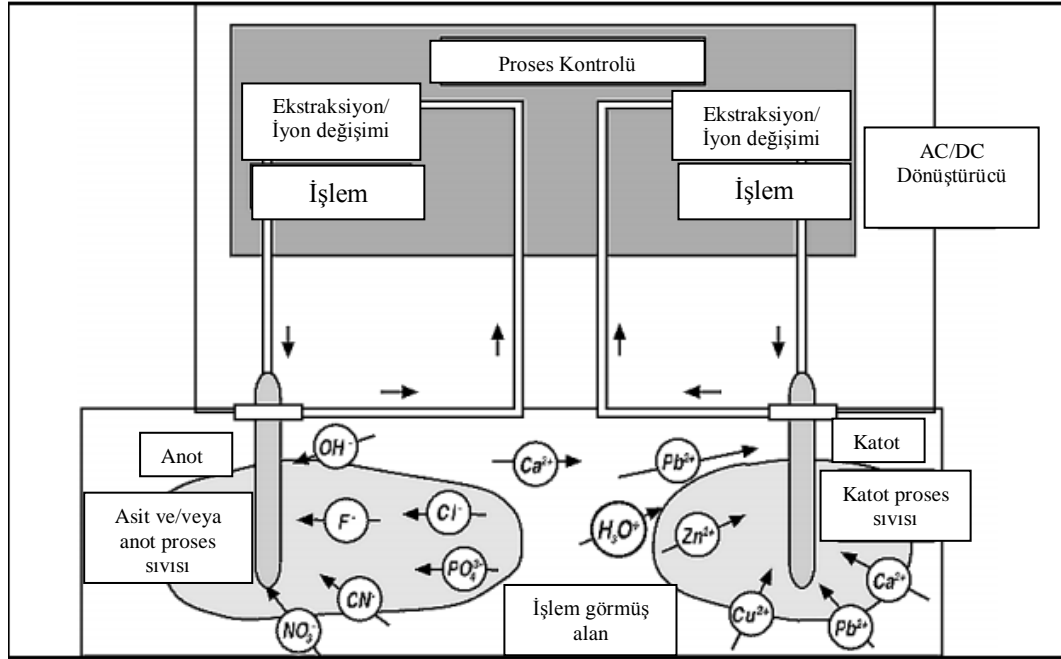
Vitrifikasyon teknolojisinin verimini etkileyen parametreler şunlardır:

- Kirliliğin derinliği bu prosesleri sınırlandırır.
- Kirliliğin taşınabilir olmadığından emin olmak için uzun bir monitorlama süresi gerekir.
- Kirleticilerin ağırlıkça % 10'unu aşan oranda organik madde içerdiği bölgeler için uygun değildir.
- Topraktaki metal içeriğinin % 25'i (ağırlıkça) geçtiği, inorganik kirletici içeriğinin % 20'yi (hacimce) geçtiği bölgelerde de yöntem önerilmemektedir.
- Su drenajı olabileceğinden, doymuş topraklarda uygulanması önerilmemektedir.
- Kirleticideki tutuşabilir sıvı/katı içeriği % 5-15'ten fazlaysa verim düşer.
- Kirleticideki metal miktarının ağırlıkça % 5-15'inden fazlası veya önemli bir miktarı elektrodla yakınsa proses verimi düşer.
- Hassasiyetle ve tamamen doğru tamamlanmayan süreç olursa, kirlilik miktarı önemli derecede artabilir (Khan ve ark., 2004; Kocaer ve Başkaya 2003; Sims, 1990).

2.2.7. Elektrokinetik

Metallerle kirlenmiş toprakların ıslahı için kullanılan elektrokinetik teknolojilerde, kirleticileri mobilize etmek için, toprağa yerleştirilen elektrodlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanır. İyonlar ve küçük yüklü partiküller, elektrodlar arasında suyla birlikte taşınırlar. Şekil 2.3'te şematik olarak gösterildiği üzere, anyonlar pozitif yüklü elektroda doğru hareket ederken, kationlar negatif yüklü elektroda doğru yol alırlar.

Uygulanan akımın topraktaki yüklü türleri, partikülleri ve iyonları hareket ettirmesi, elektromigrasyon (yükü kimyasal türlerin bir elektrik gradyanı altında taşınımı), elektroosmoz (gözenek suyunun bir elektrik gradyanı altında taşınımı), elektroforez (yükü partiküllerin bir elektrik gradyanı altında taşınımı) ve elektroliz (elektrik alanıyla ilgili kimyasal reaksiyonlar) prosesleri ile gerçekleşir.



Şekil 2.3. Elektrokinetik teknoloji süreci

Gözenek sıvısı olarak su kullanılabilir. Elektrotlar nedeniyle su hidroliz olur ve çözeltinin pH'ı değişir. Anot elektrottaki çözelti, üretilen hidrojen iyonları ve açığa çıkan oksijen gazı nedeniyle asidikleşerek, hidroksil iyonlarının üretildiği ve hidrojen gazının açığa çıktığı katot elektrodun başlangıçtaki çözeltisine yakın hale gelir. Anotta pH 2'nin altına düşerken, katot 12'nin altına düşerek, toplam uygulamanın pH'ını değiştirir. Sonunda asidik anottan katoda doğru topraktaki kirliliğin taşınımı olur. Asidifikasyon nedeniyle arıtım, pH dengeleninceye kadar devam eder ve başka bir prosese gerek kalmaz. Çalışmalarda, metal elektrotların elektroliz ve korozyon nedeniyle çözünerek toprakta kalıntı oluşturabileceği belirtilmiştir. Karbon, grafit ve platin gibi inert elektrotlar, arıtılmış toprakta kalıntı oluşturmazlar. Kirliliğin yerine ve yayılış şekline göre elektrotlar dikey ya da yatay olarak yerleştirilebilirler.

Elektrokinetik teknolojiler, ince tanecikli ve yüksek derecede geçirgen topraklardaki kirleticilerin ekstraksiyonunda oldukça etkilidir. Teknolojinin verimi, kirletici hareketinin yönü ve derecesi, kirleticinin tipi ve derişimi, sistemin arayüzey kimyası, toprağın tipi ve yapısı gibi çok sayıda faktör tarafından belirlenmektedir. Verimi yükseltmek ve kirleticinin mobilitesini arttırmak için su veya bazı uygun tuz çözeltileri sisteme eklenebilmektedir. Elektrodalara ulaşan kirleticiler, elektroda elektro-kaplama veya çökeltim prosesi uygulanmasıyla, elektrod yakınındaki suyun yüzeye pompalanmasıyla veya iyon değiştirici reçineler yardımıyla bölgeden uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin en büyük avantajı, hem toprağın yerinde arıtımında (in-situ), hem de toprağın kazılmasından sonra uygulanmasında (ex-situ) düşük maliyetli bir proses olma potansiyeli taşımasıdır. Ancak, toprak kütlesi içinde iletken bir gözenek sıvısının bulunması gerekliliği, uygulamaya, arazi özelliklerine bağlı sınırlamalar getirmektedir. Ayrıca, kirlenmiş yörede bulunan büyük metal objeler, kayalar, oluşumlar, molozlar ve diğer engeller giderim verimini düşürmektedir (Kocaer ve Başkaya, 2003).

Bu teknolojiyedeki deneyimler, genellikle pilot ölçekli çalışmalar ve deneysel çalışmalarla sınırlıdır. Bu teknoloji birçok farklı metalin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Avrupa'da bakır, kurşun, çinko, arsenik, kadmiyum, krom ve nikelin arıtımında elektrokinetik teknolojisi uygulanmıştır. Bu prosesin tahmini kurulum maliyeti, 120-200 \$/m³ arasındadır (EPA, 1997).

Bu teknolojiyle gerçekleştirilen pilot çalışmalarda farklı büyüklükteki enerji uygulamalarının ağır metal giderimlerine etkileri belirlenmiştir. Uygulanan enerji ve topraktaki ağır metal miktarlarının verildiği Çizelge 2.5'te bu çalışmaya ait sonuçlar yer almakta olup, enerji miktarıyla ağır metal giderimi arasında doğru orantı olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada, yöntemin farklı özellikteki topraklarda farklı verime sahip olduğu saptanmıştır. Çizelge 2.6'da ise farklı özellikteki topraklardaki giderim verimleri yer almaktadır (Lageman, 1993).

Çizelge 2.5. Elektrokinetik teknolojilerde kirletici için gerekli enerji miktarı

Enerji	Cd	Pb	Zn
kWh/m³	mg/kg	mg/kg	mg/kg
0	300	210	480
20	150	120	320
65	50	90	120
180	<2	<10	<10

Çizelge 2.6. Farklı topraklarda ağır metal giderim verimi

Toprak	Metal uzaklaştırma verimi (%)									
	Cd	Pb	Zn	As	Cr	Cu	Co	Hg	Ni	Sr
Nehir çamuru	50	54	94	66	64	71	-	60	91	-
Kaolin	94,6	69	54,6	54,7	93,1	-	92,2	26,5	88,4	97,8
Kaolinve humik	92,7	66,9	36,3	27,2	97,6	-	95,9	42,5	93,9	96
Killi	86,6	-	64,4	64,3	93,5	-	89,4	-	93,6	92,3
Killi kum	98	83	54,5	54,7	96,8	-	97,5	78,3	95,9	99

Bu teknolojinin verimini etkileyen hususlar şunlardır:

- Elektrokinetik iyileştirme tekniği, doymuş/doymamış tüm topraklarda uygulanabilir. Tek sorun, anot çevresindeki vadoz zonun kuru olmasıdır.
- Toprağın jeolojik yapısı, toprağın elektriksel iletkenliğini, dolayısıyla, uygulanması gereken enerjinin voltajını değiştirdiğinden detaylı olarak bilinmelidir.
- Elektrodlar arasındaki mesafe, kirlilik seviyesi ve voltaja bağlı olarak değişir. Bu mesafe, genellikle 3 m kadardır.
- Saha özelliklerine göre değişen iyileştirme süresi, voltaj artırılarak kısaltılabilir. Ancak, yüksek voltajlardaki sıcaklık artışı, proses verimini düşürebilir.
- Kirletici derişimini arttırma ihtimalini önlemek için gözenek sıvısında çözünen anyon ve katyonlar analiz edilmelidir. Ayrıca bu sıvının elektriksel iletkenliği ve pH'ı da ölçülmelidir.
- Kirletici iyonlarının değeriği, çözünürlüğü ve emilimi etkilediğinden, gözenek sıvısı ve toprağın pH'ı belirlenmelidir.
- Kirlenmiş toprağın tamponlama kapasitesi belirlenmelidir (EPA, 1997).

2.2.8. Biyolojik arıtım

Biyolojik arıtım teknolojileri, kirletilmiş topraktaki metaller, petrol hidrokarbonları ve PAH'lar gibi organik bileşenlerin çoğunlukla mikroorganizmalar kullanılarak parçalanması esasına dayanır. Ana biyolojik arıtım çeşitleri şunlardır: Katı faz için kompostlama, arazide arıtım (landfarming), bulamaç fazda açık ya da kapalı reaktörlerle arıtım, yerinde yapılan (in-situ) biyolojik arıtım, fitoremediasyon.

Biyolojik arıtım, 15-55 °C arasında asidik (pH<4) ve aerobik şartlarda sülfür bileşiklerini indirgeyebilen *Thiobacillus sp.* ile gerçekleştirilir. Arıtım, metal sülfürlerin okside olarak sülfürik asit oluşturması ve topraktaki metallerin yerine protonların bağlanmasıyla, metallerin adsorbe edilmesi şeklinde doğrudan gerçekleşebildiği gibi, Fe⁺²'nin Fe⁺³'e dönüştürülmesi şeklinde dolaylı olarak da gerçekleşebilmektedir. Çeşitli fizibilite çalışmaları, kirlenmiş toprakların *Thiobacillus* tarafından etkin bir şekilde ıslah edilebileceğini göstermiştir. Bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları şu şekildedir:

- Diğer metodlara göre daha ekonomiktir. Bu metodun tipik uygulama maliyeti 100-200 \$ iken, insinerasyon ve depolama için 250-1000 \$'dır.
- Bu yöntemde tehlikeli kirleticiler çözündürülerek ya da toksisiteleri giderilerek arıtılırken, stabilizasyon/solidifikasyon, toprak yıkama ve depolamada kirlilik sadece farklı bir yere ya da merkeze taşınır (Khan ve ark., 2004).

2.3. Ağır Metallerin Bitkilerle Arıtımı (Fitoremediasyon)

Fitoremediasyon, kirleticilerin bitkiler kullanılarak giderilmesini ya da zararsız hale getirilmesini sağlayan bir tekniktir. Fitoremediasyon hem organik hem de inorganik kirleticiler için, katı (toprak gibi), sıvı (su gibi) ve gaz ortamda uygulanabilir. Çizelge 2.7'de, çeşitli ortamlar için kullanılan fitoremediasyon teknolojileri ve bu amaçla kullanılabilen uygun bitki türleri yer almaktadır (Salt ve ark., 1998; Mudgal ve ark., 2010; http2, 2013).

Çizelge 2.7. Farklı ortamlar ve kirleticiler için kullanılan fitoremediasyon teknikleri

Teknik	Mekanizma	Proses Hedefi	Ortam	Kirleticiler	Kullanılabilecek bitkiler
Fitoekstraksiyon	Kirliliğin bitki kökleri tarafından alınması ve bitki içerisine taşınması	Kirleticici alma ve uzaklaştırma	Toprak, sediment ve çamur	Metaller, metalloidler, radionükleidler	Ayçiçeği, hibrit kavaklar, hindistan hardalı, kuduzotu
Rizofiltrasyon	Metallerin kök tarafından alınması ya da tutulması	Kirleticici alma ve uzaklaştırma	Yüzey ve yeraltı suyu	Metaller, radionükleidler	Ayçiçeği, hindistan hardalı, su sümbülü
Fitostabilizasyon	Kirleticicilerin, kökler tarafından alınarak, kök yüzeyine yapışarak veya bitkinin kök bölgesinde hareketsizleştirilmesi	Kirleticici etkisizleştirme	Toprak, sediment ve çamur	Metaller	Çimler, hindistan hardalı, hibrit kavaklar
Rizodegradasyon	Organik kirleticicilerin kök bölgesinde mikroorganizmalar tarafından biyolojik parçalanması	Kirleticici giderme	Toprak, sediment ve çamur, yeraltı suyu	Organik bileşikler	Çeltik, çimler, hibrit kavaklar, kırmızı dut, su kamışı
Fitodegradasyon	Bitki dokuları içerisinde kirleticicilerin bozunmaya uğraması	Kirleticici giderme	Toprak, sediment, çamur, yeraltı suyu, yüzey suyu	Organik bileşikler, klor, çözücüler, fenoller, herbisitler	Alg, hibrit kavaklar, servi siyah söğüt
Fitovolatilizasyon	Kirleticicilerin kökler tarafından alındıktan sonra yapraklar aracılığıyla buharlaşması	Kirleticiciyi buharlaştırma	Toprak, sediment ve çamur, yeraltı suyu	Klorinat çözücüler, bazı inorganikler (Se, Hg, As)	Hindistan hardalı, kavaklar, siyah salkımağacı, yonca
Hidrolik Kontrol	Suyun bitki tarafından alınmasıyla, toprak akışının kontrolü	Kirleticici bozunma	Yüzey ve yeraltı suyu	Suda çözünen organik ve inorganikler	Hibrit kavaklar, söğüt
Vejetatif Örtü	Suyun dikey akışının toprak altındaki kirleticiciye ulaşımının bitki tarafından engellenmesi	Erozyon kontrolü	Toprak, sediment ve çamur	Organik ve inorganik bileşikler	Çimler, kavaklar
Tampon Şerit	Kirleticicilerin su ile, dere, akarsulara taşınmasının engellenmesi	Kirleticici giderme	Yüzey ve yeraltı suyu	Suda çözünen organik ve inorganikler	Kavaklar

Toprak arıtımı için kullanılan fizikokimyasal teknolojilerin çoğu topraktaki biyolojik aktiviteyi tamamen yok etmekte ve toprağı bitki büyümesi için uygun olmayan bir ortam şekline dönüştürmekteyken, fitoremediasyon toprağın biyolojik özelliklerini ve fiziksel yapısını korumaktadır. Ancak, teknolojinin arazi ölçeğinde verimli olarak kullanılabilmesi için, ağır metallerin bitki bünyesinde birikimini karakterize eden moleküler, biyokimyasal ve fizyolojik proseslerin iyi anlaşılması gerekmektedir.

Fitoremediasyon yönteminin kullanımında iklim şartları ve metallerin yararışlılık durumları göz önünde bulundurulmalıdır. Yöntemin uygulanmasından sonra yüksek metal içeriğine sahip bitkiler kurutma, yakma, gazlaştırma, piroliz, asit ekstraksiyonları, anaerobik çürütme gibi yöntemlerle uzaklaştırılmalıdır. Fitoremediasyon teknolojisi yeni bir teknoloji olup, henüz gelişim safhasının başlarındadır ve bu nedenle performansı ve maliyetiyle ilgili veriler oldukça sınırlıdır. Fitoremediasyon teknolojisi, kirlenmiş toprakların temizlenmesinde biyolojik bazlı ve düşük maliyetli bir alternatif olarak kabul edilmektedir. Kirleticilerin yüzeye yakın yerde bulunduğu bölgeler için uygun bir teknoloji olarak geliştirilebileceğı düşünölmektedir. Bu yöntemin en büyük dezavantajı ise, diğer metodlarla karşılaştırıldığında prosesin çok daha uzun sürmesidir. Ayrıca bitki tarafından ekstrakte edilebilen metal miktarlarını arttırmak üzere genetik tür çalışmalarının yapılması gerekmektedir (Kocaer ve Başkaya, 2003).

Fitoremediasyon, küçük ölçekli alan/laboratuvar deneylerinde birçok kirliliğın giderimi için uygulanmıştır. Bu kirlilikler arasında ağır metaller, radyoaktif çekirdekler, klorlu çözücüler, petrol hidrokarbonları, PCB'ler, PAH'lar, organofosfatlı insektisitler vardır (Khan ve ark., 2004).

Fitoremediasyon teknolojisinin verimine etki eden en önemli faktörler şunlardır:

- Genellikle en sınırlayıcı faktör kirliliğın derinliğidir. Toprak yapısına ve bitkiye göre değışmekle birlikte kirliliğın kökleşme bölgesi olan 20-100 cm arasında olması gerekir. Kirlenmenin toprak yüzeyinde olduğu sahalarda verimi yüksektir.
- Bu teknikle küçük ölçekli çevresel problemler giderilebilir. Düşük seviyedeki karışık kirleticilerde de etkilidir.

- Estetik ve durağan bir tercihtir, minimum deformasyon olur, toprak yüzeyinde hiç bozulma olmaz, güneş enerjisine dayalı bir teknolojidir.
- Metallerin geri kazanımı sağlanır.
- İkincil atık oluşumu minimum seviyededir.
- Organik kirleticiler, toksik bileşikler yerine, CO₂ ve H₂O'ya dönüşebilir.
- Kirlilik geniş alanlarda ve kirletici derişimi düşükse maliyet açısından verimlidir.
- Toprağın üst yüzeyi zirai faaliyetlerde kullanılabilir duruma getirilebilir.
- Kirliliğin taşınımı engellenerek yeraltı suyu kirliliği önlenir.
- Bu teknikte, genellikle birden fazla büyüme sezonu gerekir. Büyüme sezonu zaman alabilir, kirleticiler bitkilerin gelişimini yavaşlatabilir.
- Arıtım, yeraltı suyunun yüzeye üç metreden daha yakın olduğu yerlerde sınırlıdır.
- İklim, sel veya kuraklık gibi büyümeyi kısıtlayıcı faktörler ve bitki türü bu yöntemi etkileyen faktörlerdendir.
- Fitoremediasyon sürecinde, bitkileri yiyen hayvanlar nedeniyle kirletici besin zincirine katılabilir. Kirleticileri bünyelerinde biriktiren bu bitkiler doğal yaşam ve besin zinciri için tehlike oluşturur.
- Kullanılan bitkilerin özel olarak depolanması gerekir (Khan ve ark., 2004; Scragg, 2005).

Elli santimetre derinliğindeki 1 dönüm arazi için fitoremediasyonun maliyeti yaklaşık 15.000-25.000 \$ değişirken, aynı hacimli toprağın kazılması ve depolamaya gönderilmesinin maliyeti 100.000 \$ ile 420.000 \$ arasında değişir (Khan ve ark., 2004).

2.3.1. Literatür Çalışmaları

Ağır metallerin toksik etkileri ve taşıdıkları riskler nedeniyle yapılan pekçok bilimsel çalışma olmakla birlikte, son yıllarda bu metallerin bitkilerle uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmaların arttığı görülmektedir. Bu bölümde, bu tezin konusu olması nedeniyle de, özellikle fitoremediasyonla ilgili çalışmalar

incelenmiştir. Bitkilerle toprakta ağır metal arıtımı konusunda yapılan çalışmalar, çalışılan ağır metal sayısına göre gruplandırılmıştır.

2.3.1.1. Tek ağır metalle yapılan çalışmalar

Kurşun ağır metali, yüksek toksisiteye sahip olması ve yaygın olarak doğada bulunması nedeniyle literatürde diğer iki ağır metalden daha fazla yer bulmuştur. Bu çalışmaların bir kısmında yardımcı şelatlar kullanılmıştır.

Ayçiçeği ile yapılan bir çalışmada, kontrol bitkileri ile kurşun biriktirme kapasitesi yüksek bitkilerin yaprak ve gövdelerindeki Pb derişimleri karşılaştırılmıştır. Buna göre ayçiçeği bitkisinin, terk edilmiş maden alanlarının iyileştirilmesinde ve fabrika bölgelerindeki kirlenmiş alanlarda Pb gideriminde en iyi sonucu veren bitki olduğu görülmüştür (Boonyapookana ve ark., 2005).

Mısır bitkisinin ağır metal alımına EDTA ilavesinin etkisinin araştırıldığı saksı deneyinde, Pb ile kirlenmiş (480 mg kg^{-1}) toprakta yetişen mısır bitkisindeki Pb birikiminin, $0,02 \text{ M}$ EDTA eklendiğinde 135 mg kg^{-1} 'den 490 mg kg^{-1} 'a yükseldiği saptanmıştır (Jørgensen, 1993).

Pb ile kirlenmiş bir toprakta yardımcı şelat bileşenleri ile mısır (*Zea mays* L.) ve bezelye (*Pisum sativum* L.) bitkileri kullanılarak Pb alımı üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda çeşitli şelatların etkisinin EDTA > HEDTA > DTPA > EGTA > EDDHA şeklinde olduğu saptanmıştır. EDTA ilavesi her iki türde de, gövdedeki Pb derişimini 500 mg kg^{-1} 'den 10000 mg kg^{-1} 'a yükseltmiştir. Ayrıca EDTA'nın köklerden gövdelere metal taşınımını arttırdığı da saptanmıştır (Huang ve ark., 1997).

Mısırla yapılan bir çalışmada, kirlenmiş toprakta doğrudan çimlenme yapılması veya fidelerin başka bir yerde kirlenmiş toprağa dikilmesi durumlarında mısır (*Zea mays* L.) bitkilerindeki Pb derişimlerinin farklılaştığı gözlenmiştir. Mısır bitkileri çimlendikten 10 gün sonra kirlenmiş toprağa dikildiğinde 4500 mg/kg (kontrol derişiminin 45 katı) Pb derişimleri elde edilmiştir. Oysa kirlenmiş toprakta bitkiler çimlendirildiğinde sadece kontrol derişiminden 6 kat daha yüksek Pb derişimleri elde edilmiştir. Böylece, kirlenmiş toprakta çimlenen bitkilerle

karşılaştırıldığında hızlı ve verimli metal taşınım çalışması, Pb derişiminin gövde-kök oranı olarak değerini, 0,23'ten 1,57'ye yükseltmiştir (Wu ve ark., 1999).

Mısır bitkisinin bünyesine Pb ağır metalinin alımına EDTA şelatının etkisini araştırmak için yapılan çalışmada toprak örneğine 500 mg/L kurşun uygulanmıştır. EDTA ile zenginleştirilmiş toprakta mısır bitkisi ile yapılan araştırmada EDTA'nın 0 (kontrol), 0,5 (düşük), 1,0 (orta), ve 2,5 mmol/kg (yüksek) düzeylerindeki Pb alabilirliği arasındaki farklılıklar incelenmiştir. Sonuçlar, kontrol düzeyindekilerinden daha az gelişim göstermelerine rağmen yüksek ve orta EDTA düzeylerinde bitkilerin yapraklarındaki kurşun derişiminin, arttırılan EDTA miktarı ile birlikte arttığını göstermiştir. Orta düzeyde EDTA'ya maruz kalmış bitkilerde, Pb'nin kökten yapraklara taşınımının en yüksek düzeyde olduğu görülmüştür (Hovsepyan ve ark., 2005).

Kanola ve hint hardalı bitkilerinde EDTA uygulamasının etkilerine yönelik olarak yapılan bir çalışmada, çözülmüş Pb derişimlerinin sırasıyla kanola ve hint hardalı bitkilerinde 70 ve 150 mg Pb kg⁻¹ değerlerini aştığı ve kanola (*Brassica napus* L. var. *napus*) ve hint hardalı bitkilerinin biyokütlelerinde azalmaya neden olduğu saptanmıştır. Pb birikim verimine şelat uygulama sıklığının etkisi üzerine yapılan araştırmada, serada yetiştirilen lahana bitkisinde Pb birikiminin tek doz 2,9 g EDTA uygulandığında 105 kat arttığı, ancak aynı EDTA miktarı 4 doza bölünüp uygulandığında 44 katlık bir artış olduğu görülmüştür (Grcman ve ark., 2001).

Hint hardalı (*B. juncea*) ile yapılan bir çalışmada, şelat ilavesinin Pb alımına etkisi araştırılmıştır. EDTA'nın *B. juncea* bitkisinin gövdesinde Pb alımını arttırdığı ve 600 mg kg⁻¹ Pb içeren topraktan, bir hasatta, 90 kg Pb ha⁻¹ alındığı saptanmıştır. Ayrıca, hint hardalı tarafından Pb ve diğer metallerin alımına EDTA ve diğer şelatların etkileri üzerine çalışılmış olup; EDTA ve asetik asit bileşiminin en iyi sonucu verdiği saptanmıştır. pH değerleri 5 ile 7,5 arasında test edilmiş olup, EDTA'lı ya da EDTA'sız uygulamalarda en iyi sonucun pH 5'te olduğu belirlenmiştir. Ayrıca toprağa EDTA ilavesinin, gövdeye Pb taşınımını arttırdığı da saptanmıştır (Blaylock ve ark., 1997).

Pb ile kirlenmiş bir toprakla (8000 g Pb kg⁻¹) yapılan tarla denemesinde, nitriлотriasetat (NTA) ve glifosat bileşiminin ilavesi hardal bitkisinde, tek başına

NTA uygulamasından daha etkili olmuş ve Pb derişimini arttırmıştır. NTA ve glifosat bileşiminin toprağa uygulanması sonucu, bitkideki Pb derişiminde 2,5 kat artış sağlanmış, bununla birlikte tek başına NTA uygulamasının Pb derişimini 1,2 kat arttırdığı saptanmıştır (Kayser ve ark., 1999).

Pb ile kirlenmiş toprağın arıtımı için hint hardalıyla (*Brassica juncea*) yapılan bir çalışmada, bitkilerin çevresinde elektriksel alan oluşturularak metal alımının, EDTA şeladıyla ise köklerden filizlere Pb taşınımının sağlanarak fitoremediasyon veriminin artırılması hedeflenmiştir. Pb birikimini, 0,5 mmol/kg EDTA'nın elektriksel alanla birlikte uygulanması, tek başına uygulanmasından 2-4 kat daha etkili olmuştur. Filizlerdeki azami Pb birikimi, EDTA varlığında 9 gün boyunca günde 1 saat elektriksel alanla birlikte uygulanması ile sağlanmıştır (Lim ve ark., 2004).

Genellikle Pb fitoekstraksiyonunda kullanılan hint hardalı (*Brassica juncea*) ile tuzlu topraklara dayanıklı deniz semizotu (*Sesuvium portulacastrum*) bitkisinin Pb fitoekstraksiyon kapasitesinin karşılaştırıldığı bir çalışmada, her iki tür de, besi maddesi içeriğinde 0, 200, 400, 800 ve 1000 M Pb⁺² olan topraklara ekilmiştir. 21 gün sonra kurşunun *B. juncea*'nin gelişimini yavaşlattığı gözlenirken *S. portulacastrum* bitkisine bir etkisi olmamıştır. Sonuçlar *S. portulacastrum*'un Pb⁺² ekstraksiyon veriminin *B. juncea*'dan daha yüksek olduğunu göstermiştir (Zaier ve ark., 2010).

Ağır metallerle kirlenmiş toprağın hint hardalı kullanılarak arıtımında EDTA şeladının etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada saksı deneyleri yapılmıştır. Pb (100, 200, 300 and 500 mg/kg toprak) ile farklı derişimlerde kirlenmiş toprağa *Brassica juncea L.* bitkisi çimlenmesinin 10., 15., 25. ve 35. gününde ekilmiştir. Bu saksılara farklı derişimlerde EDTA (1, 3, 5 ve 10 mmol/kg toprak) eklenmiştir. 10 gün sonra hasat edilen bitkilerde EDTA uygulamasının *B. juncea* bitkisinde Pb birikimini ve ağır metalin köklerden filizlere taşınımını önemli bir oranda arttırdığı görülmüştür. Bitki filizindeki en yüksek Pb (371, 433 mg/kg) birikimi, en yüksek derişimde (500 mg Pb/kg toprak) kirlenilen saksıdaki en yüksek derişimdeki EDTA (10 mmol EDTA/kg) uygulamasında olmuştur (Kumar ve ark., 2011).

Kurşun yönünden kirlenmiş topraklarda şelat ilavesinin etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada; 300-4500 ppm Pb içeren toprakta yetiştirilen güve otu çimlerinde 1390-1450 ppm Pb tespit edilmiştir. En yüksek Pb miktarı bitki köklerinde bulunmuştur. Ölümcül olmayan miktardaki, yavaş hareket eden bir herbisitinin EDTA ile birlikte eklenmesinin, Pb'nin sürgünlere nüfuzunu arttırıcı yönde etki etmediği görülmüştür. Güve otunun (*Vetiver grass*) şelatlanmış toprak ile birlikte kullanılması işleminin, kurşunla kirlenmiş alanların iyileştirme stratejisi olarak yüksek potansiyele sahip olduğu görülmüştür (Wilde ve ark., 2005).

Şelat uygulamalarının topraktaki Pb derişimine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada; şelat uygulanmayan toprak çözeltilisindeki Pb derişimi 15,2 mg/L olarak bulunmuştur. Seçilen şelatlar 1,5 mmol kg⁻¹ toprak şeklinde uygulandığında ise, 3 gün sonra toprak çözeltilisindeki Pb derişiminde önemli derecede artış gözlenmiştir. Seçilen şelatların arasından en etkilisi olarak EDTA bulunmuştur. EDTA uygulanan toprak çözeltilisindeki Pb derişimi, kontrol toprağından 42 kat daha yüksek bulunmuştur. Sitrik asit uygulamasının toprak çözeltilisindeki Pb derişiminde çok az bir artış sağladığı ve bu artışın diğer şelatlardan çok daha az etkili olduğu belirtilmiştir (Shen ve ak., 2002).

Kadmiyum ile kirlenmiş toprağın arıtımında kamış otunun (*Calamagrostis epigejosis*) kullanıldığı bir çalışmada, ağır metalin, bitkinin farklı bölümlerinde birikim oranının belirlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmayla, bitkinin vejetatif organlarındaki birikim miktarı saptanırken, bitkinin kuru ağırlığı da hesaba katılmıştır. Saksı deneyi şartlarında kamış otu (*Calamagrostis epigejosis*) bitkisinin dokularında biriken ve farklı derişimlerde CdCl₂ olarak eklenen Cd, bitkinin köklerinde 40,96 mg/kg, saplarında 25,70 mg/kg ve yapraklarında ise 9,20 mg/kg kuru madde olarak belirlenmiştir (Lehmann ve ark., 2004).

Tuza dayanıklı bitki türlerinden deniz semizotu (*Sesuvium portulacastrum*) ve buz çiçeğı (*Mesembryanthemum crystallinum*) potasyum ve kalsiyum varlığında Cd birikimleri karşılaştırılmıştır. Farklı derişimlerdeki Cd ile kirlenmiş topraklara ekilen bitkiler 1 ay sonra hasat edilmiştir. *S. portulacastrum*'un Cd'a karşı toleransının, *M. crystallinum*'dan belirgin olarak daha fazla olduğu ve Ca ve

K besin maddesinin, tuza dayanıklı bitkilerin ikisinin de bitki gelişimini ve Cd fitoekstraksiyonunu arttırdığı saptanmıştır (Ghnayaa ve ark., 2005).

Çinko ile kirlenmiş toprağın arıtımında huş ağacının (*Betula pendula*) kullanımının belirlenmesi amacıyla yapılan bir çalışmada, ağaçlar yüksek seviyede kirlilik içeren metal atık yığnında kontrol koşulları altında yetiştirilmiştir. Çalışma, bu türün, kontrollü ve kirli alandaki Zn'nin büyük kısmını yapraklarında biriktirebildiğini kanıtlamıştır. Yazarlar, huş ağacının Zn hiperakümülatörü bitkiler arasına alınmasını önermiştir (Dmuchowski ve ark., 2014).

Zn akümülatörü olarak bilinen köpek üzümü (*Solanum nigrum*) bitkisinin çiçeklenme öncesi ve sonrasında Zn toleransı, birikimi ve organik asit üretiminin araştırıldığı bir çalışmada, sonuçlar Zn toleransının çiçek öncesinden sonrasına doğru arttığını, organik asit üretiminde ise bitki organlarına göre farklılaştığını göstermiştir. Kök bölgesinde, iki dönemde de Zn konsantrasyonu birbirine yakınken, organik asit üretimi çiçeklenme öncesinde düşüş, sonrasında ise artış göstermiştir. Dallarda ise Zn birikimi ve organik asit üretimi genel olarak iki evrede de artış göstermiştir. Bu çalışma, *S. nigrum*'un Zn birikim ve toleransının yüksek olduğunu ve fitoremediasyon yaklaşımında verimi arttırabileceğini göstermiştir (Samardjieva ve ark., 2015).

Saksı deneyleriyle yapılan bir çalışmada, **bakır** ile kirlenmiş topraklarda yetiştirilen iki yaşında eşit ölçülerdeki iki bambu türünün (*Phyllostachys auresulcata* subsp. *spectabilis* ve *Pleioblastus chino* subsp. *hisauchii*) büyümeleri, fizikokimyasal özellikleri, Cu adsorpsiyonları, Cu'ya toleransları araştırılmıştır. Saksılar, sıvı Cu çözeltileriyle 500, 1000 ve 2000 mg CuSO₄.5H₂O kg⁻¹ derişimleriyle kirlenmiştir (kontrol saksısına sadece su ilâve edilmiştir). Cu ile kirlenmiş bir ortamda yetiştirilen bitkilerde 60 gün sonra, bitki gelişimi, klorofil içeriği, fotosentez oranı, yaprak, gövde ve kökteki Cu derişimleri ve her saksıdaki sürgünlerin Cu içeriği ölçülmüştür. Her iki bambu türünün de Çin'in Cu kirliliği olan bölgelerinde biyoenerji kaynağı ve fitoremediasyon bitkisi olarak hesaba katılmaları için yeterli olduğu saptanmıştır (Jiang ve ark., 2013).

Eğreli otunun (*Pteris vittata* Chinese brake fern) **arsenik** hiperakümülatörü olarak tanımlanması üzerine yapılan saha çalışmasında, farklı

derişimlerdeki As için *P. vittata*daki arsenik toleransı ve birikiminin fizyolojik ve moleküler mekanizmaları ortaya konularak, bu mekanizmalara ilişkin bazı soruların aydınlatılmasına çalışılmıştır. *P. vittata*, arsenat ve arsenitin her ikisini de biriktirebilmiş, arseniğin büyük miktarını iğne yapraklarında sadece küçük bir kısmını ise köklerinde muhafaza etmiştir. *P.vittata*’nın arsenik fitoremediasyonundan elde edilen bulgular, bitkinin biyokütle ürününün düşük (872-4767 kg ha⁻¹ yıl⁻¹) olduğunu ve toprak yüzeyinden itibaren sadece 0-30 cm'ye inebilen sığ kök sistemi olduğunu göstermiştir. Bu çalışma sonucunda *P. vittata* bitkisinin düşük seviyedeki arsenikle kirlenmiş toprakların fitoremediasyonu için uygun olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Danh ve ark., 2014).

2.3.1.2. İki ağır metalle yapılan çalışmalar

Puschenreiter ve ark. (2001) tarafından **Pb** ve **Cd** ağır metalleriyle kirlenmiş topraklarda metal biriktirme kapasiteleri ve biyokütleleri farklı iki bitkinin metal alımına şelat ve gübre ilavesinin etkisini araştırmak üzere saksı deneyi yapılmıştır. Düşük biyokütleli, metal biriktirme kapasitesi yüksek bir bitki olan *Thlaspi goesingense* (lahanagillerden otsu bitki) ve yüksek biyokütleli, metal biriktirme kapasitesi düşük bir bitki olan *Amaranthus hybridus* (*Amaranthaceae*)’un sürgünlerinde EDTA ve amonyum sülfat ilavesinin ağır metal birikimine önemli oranda etkisinin olduğu saptanmıştır.

Pb ve **Zn** ağır metallerinin olduğu maden sahasında yapılan bir çalışmada, sütleğen (*Euphorbia macroclada*) ve acı süpürge (*Centaurea virgata*), hiperakümülatör bitkilerin özellikleri açısından incelenmiştir. Sonuçlar, metal birikim miktarının ve biriktirildiği organın bitki türüne göre değiştiğini, bu iki bitkinin de çalışılan ağır metaller için hiperakümülatör özellikler gösterdiğini ortaya koymuştur (Lorestani ve ark., 2012).

Cd ve **Zn** ağır metallerinin alımına EDTA şeladı ve gıda endüstrisi kaynaklı sıvı sitrik asit, asetik asit, oksalik asit, glutamin ve monosodyum glutamat (MGWL) atıklarından oluşan reaktifin etkisini belirlemek için yapılan çalışmada, *Thlaspi caerulescens* (otsu bitki) ve dam kuruğu (*Sedum djiediitilen*) bitkilerinin Cd ve Zn alımını iki maddenin de arttırdığı fakat, bu iki hiperakümülatöre reaktif

karışımının (MGWL) etkisinin, güçlü bir şelat olarak bilinen EDTA'nın etkisinden daha fazla olduğu bulunmuştur (Wu ve ark., 2006).

Farklı mısır tohumlarıyla yapılan çalışmada, mısırın (*Zea mays* L.) bazı çeşitlerine (*DK626*, *DK743*, *Doge*, *Luce*, *Vero*, *31G98*, *3223* ve *32D99*) ait tohumlar erken fide evresinde farklı derişimlerde **Pb** (0, 1, 2, 4 ve 6 mM) ve **Cd** (0; 0,1; 0,2; 0,3 ve 0,4 mM) uygulamalarına 8 gün maruz bırakılmıştır. Çeşitlerin çimlenme yüzdelerinde önemli bir düşüş gözlenmezken, filiz ucunu saran örtü ve kök uzunluklarındaki düşüş, önemli bulunmuştur. Tüm çeşitlerin kök nisbi büyüme hızının artan Pb derişimleriyle azaldığı, ancak bu etkinin Cd stresinde sadece *Doge* türünde önemli olduğu belirlenmiştir. Kök uzunluklarında meydana gelen inhibisyonların kontrole göre yüzde oranları belirlenerek yapılan sınıflandırmaya göre dayanıklı çeşitlerin Cd için *32D99*, Pb için *Vero*, daha az dayanıklı çeşidin ise her iki metal için de *3223* olduğu saptanmıştır (Ayhan ve ark., 2007).

Hint hardalı (*Brassica juncea*) bitkisiyle metallere kirlenmiş bir toprağın arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, *B. juncea* (*182921*, *211000* ve *426308*) bitkisinin üç türü **Pb** ve **Cd** ile kirlenmiş topraklara ekilmiş, daha sonra EDTA uygulaması yapılmıştır. Deneysel çalışmalar, hint hardalının, üç türünün de bünyesinde topraktaki Pb ve Cd'yi yüksek derişimlerde biriktirebildiğini ama en çok *B. juncea 211000*'in biriktirebildiğini göstermiştir. Hasattan 7 gün önce eklenen EDTA'nın metal birikiminde önemli bir artış sağladığı gözlenmiştir (Lai ve ark., 2008).

Çeltik darıcanla (*Echinochloa crus galii*) yapılan çalışmada **Pb** ve **Cr** için farklı derişimlerdeki (0; 2,5; 5; 10 mmol kg⁻¹) EDTA şeladı ilâvesinin, fitoekstraksiyon verimlerine ve fitoekstraksiyon süreçlerinde bitkideki potansiyel birikim verimlerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, köklerin biyoderişim faktörlerinin, filizlerinkinden çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. EDTA ilâvesinin metal alımında ve bitkinin organlarındaki Pb ve Cr derişimlerinde önemli bir artış sağladığı görülmüştür. Optimum fitoekstraksiyonun, tek doz 5 mmol kg⁻¹ EDTA ilâvesinde, 60 gün sonra yapılan bitki hasadında olduğu, dolayısıyla da geçen zamanda topraktaki Pb ve Cr derişiminin azaldığı saptanmıştır (Ebrahimi, 2014).

2.3.1.3. Üç ağır metalle yapılan çalışmalar

Doğu Avusturya ikliminde **Pb**, **Zn** ve **Cu** ile kirlenmiş toprakların kanolayla arıtımı araştırılmıştır. Açık havada yapılan saksı deneyleri sonucunda kanolanın köklerinde, EDTA kullanılmadığı şartlarda, 130 mg kg⁻¹ Cu, 30 mg kg⁻¹ Pb ve 180 mg kg⁻¹ Zn birikmiştir. Ayrıca kanolanın gövde kısmında da yaklaşık 20 mg kg⁻¹ Cu, 2 mg kg⁻¹ Pb ve 120 mg kg⁻¹ Zn bulunmuştur (Wenzel ve ark., 2003).

Saksı deneyleriyle yapılan bir çalışmada **Pb** (1000 mg/kg), **Cd** (20 mg/kg) ve **Zn** (500 mg/kg) ile kirlenmiş toprakların, çin karanfili (*Dianthus chinensis*) ve güve otuyla (*Vetiver zizanioides*), üç farklı derişimdeki (0, 5, 10 mmol/kg toprak) Na₂-EDTA varlığında arıtım verimlerinin bulunması hedeflenmiştir. Deney sonuçları, EDTA ilâvesinin ardından karanfilin topraktaki Pb, Cd ve Zn birikimini önemli miktarda arttırdığını, Pb ve Cd birikiminin sürgünlerde de önemli bir artış gösterdiğini, fakat Zn için filizlerde önemli bir artış olmadığını, güve otunun da yüksek derişimlerde ağır metallere karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir (Lai ve Chen, 2004).

Pb, **Cd**, **Zn** ile kirlenmiş toprakta farklı şelat derişimlerinin ağır metallerin mobilitesine etkisinin araştırıldığı çalışmada: Cd (30 mg kg⁻¹), Pb (4600 mg kg⁻¹), Zn (1800 mg kg⁻¹) kirleticilerinin bulunduğu alana farklı derişimlerdeki (2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0) EDTA ilave edildiğinde, ağır metal hareket gradyanı, Cd için % 17'den % 74'e; Pb için % 6'dan % 73'e; Zn için % 3'ten % 23'e çıkmıştır (Udovic ve ark., 2009).

Farklı tahıl türlerinin özellikle ayçiçeği, mısır ve kolzannın (*Helianthus annuus* L., *Zea mays* L. ve *Brassica napus* L.) metallere kirlenmiş topraklarda ağır metal alım kapasiteleri ve şelat ilavesinin etkilerinin incelendiği çalışmada, şelat ilavesinin **Cd**, **Zn**, **Cu** ağır metallere karşı alımını arttırdığı saptanmıştır (Vamerali, 2010).

2.3.1.4. Üçten fazla ağır metalle yapılan çalışmalar

Endüstriyel faaliyetler sonucu kirlenmiş bir alana farklı uzaklıklarda keten, pamuk, kenevir bitkileri ekilerek bu bitkilerin köklerinde, gövdelerinde, tohumlarında, yapraklarında **Pb, Cd, Zn, Cu** ağır metallerinin birikim oranları araştırılmıştır. Keten ve kenevirde ağır metal birikim oranları: Kök>Gövde> Yaprak> Tohum iken, pamukta: Yaprak> Tohum>Kök> Gövde şeklindedir. Bu çalışmada en çok ketenin ağır metal biriktirdiği tespit edilmiştir (Angelova ve ark., 2003).

Ağır metallerle kirlenmiş sahaların fitoremediasyonunda ağaçların kullanım potansiyelini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada **Pb, Cd, Zn, Cu** ağır metalleriyle kirlenmiş topraklardan, ağaçlarla metal arıtımı incelenmiştir. İncelemeler sonucunda, hızlı büyüyen, budanabilen bölümlerinde ağır metal biriktirebilen bir söğüt türü olan *Salix spp.* 'nin kirli topraklardaki metal arıtımında kullanılabileceği belirlenmiştir (Pulford ve Watson, 2003).

Ağır metal alımına EDTA şeladı ilavesinin etkisinin incelendiği çalışmada, altısı çift çenekli, dördü tek çenekli olmak üzere 10 tür bitki (arpa, ayçiçeği, bezelye, buğday, dane mısır, fasulye, hardal, karabuğday, lahana, süpürge darısı) ile çalışılmıştır. 2,5 mmol kg⁻¹ ve 5 mmol kg⁻¹ derişimlerindeki EDTA varlığında **Pb, Cd, Zn** ve **Cu** içeren bir toprakta ağır metal birikim oranları araştırılmıştır. Altı çift çenekli türün filizlerinde ölçülen 1000-3000 mg kg⁻¹ Pb birikiminin tek çenekli bitkilerdeki birikimden daha çok olduğu tespit edilmiştir. En çok Pb birikimi 2,9 mg ile ayçiçeğinde olmuştur. Ayçiçeğini 1,8 mg Pb oranı ile mısır ve 1,1 mg Pb oranıyla bezelye izlemiştir. % 3,5 Pb, % 15,8 Cu, % 13,7 Zn ve % 20,6 Cd oranlarında ağır metal bulunan toprağa 5 mmol kg⁻¹ EDTA eklendiğinde ayçiçeğinin gelişiminde çok az bir değişiklik gözlenmiştir. Bunun nedeni toprak katmanının sığılığı ve kısa vadede ağır metallerin bitkilerin sadece köklerine alımı olabileceği sonucuna varılmıştır (Chen ve ark., 2004).

EDTA varlığında mobil hale gelen ağır metaller yer altı suyu kirliliğine neden olabilirler. Bu durumun araştırılması için yapılan çalışmanın ilk bölümünde güve otunun ağır metal (**Pb, Cd, Zn, Cu**) biriktirme kapasitesi ve EDTA şeladının etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde ise kısa toprak liçi kolonu (9

cm çapında ve 20 cm uzunluğunda) deneyinde % 3,7 Pb, % 15,6 Cu, % 14,3 Zn, % 22,2 Cd ve 5 mmol/kg EDTA içeren toprak kompozisyonu yaklaşık 126 mm yağmurlama metoduyla sulanmıştır. Uzun toprak liçi kolonu (9 cm çapında ve 60 cm uzunluğunda) deneyinde ise saf toprağa (kirlili toprak tabakası altındaki yer altı toprağına benzetilmeye çalışılmıştır) güve otu ekilmiştir. Kısa kolondaki ağır metal liçi, uzun kolondaki toprak yüzeyine uygulanarak yapay yağmur suyu süzdürülmüştür ve son liç, kolonun dibinde biriktirilmiştir. Sonuçlar, Pb içeren topraklarda güve otunun yüksek derişimde Pb'yi tolere edebileceğini göstermiştir. EDTA varlığında güve otunun köklerinden filizlerine Pb taşınımının arttığı gözlenmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, toprak matrisine ekilen güve otlarının başlangıçta uygulanan ağır metal derişimlerinden Pb'nin % 98'ini, Cu'nun % 54'ünü, Zn'nin % 41'ini ve Cd'nin % 88'ini tekrar adsorbe edebileceğini göstermiştir ki bu durum bitkinin, aşağı doğru akan ve yeraltı sularına karışan ağır metal riskini azalttığıın göstergesidir (Chen ve ark., 2004).

Pb, Cd, Zn, Cu içeren bir toprağın tüylü pavlonya ile ağır metal gideriminin araştırıldığı çalışmada, EDTA, tartarat ve glutamat derişimlerinin bitkilerde metal birikimine ve topraktaki metal mobilizasyonuna etkileri değerlendirilmiştir. Kök/filiz metal derişim oranları Zn için 3-5, Cu için 7-17, Cd için 9-18 ve Pb için 11-39 aralığında olup kompleks ajanlarının tip ve derişimine göre değişmiştir. Deney sonunda EDTA ile arıtılan topraklarda metal alımının, tartarat ve glutamat ile arıtılandan daha fazla olduğu ortaya çıkmıştır (Doumet ve ark., 2008).

İran'da yapılan bir çalışmada, bir sanayi kasabasındaki bazı yabancı ot türlerinin [*Cirsium arvense* (papatyagil), *Suaeda altissima* (papatyagil), *Chenopodium album* (ıspanakgil), *Chenopodiaceae* (ıspanakgil), *amphorosma monospeliacum* (ıspanakgil), *Salsola soda* (ıspanakgil), *Hordeum glaucum* (buğdaygil), *Lepidium perfoliatum* (turpgil)] fitoekstraksiyon ve fitostabilizasyon aşamalarındaki verimleri ağır metal derişimleri (**Pb, Zn, Fe, Mn, Cu**) ölçülerek incelenmiştir. Bu amaçla, yedi bitki türünün filizlerinden, köklerinden ve toprak örneklerinden numuneler alınıp biriktirilerek ağır metal analizleri yapılmıştır. ICP-AES ile Pb, Zn, Fe, Mn, Cu derişimleri ölçülmüş ve her bir element için biyolojik adsorbsiyon katsayıları, biyoderişim faktörü parametreleri

hesaplanmıştır. Sonuçlar, seçilen bitkiler arasından *Salsola sodanın* (soda otu) fitoekstraksiyon ve fitostabilizasyon açısından en verimli bitki türü olduğunu göstermiştir. Bu bitki türlerinden *Cirsium arvense*'de (papatyagil) ölçülen ağır metal miktarları, bu bitkinin fitostabilizasyon potansiyeli olduğunu göstermiştir (Lorestani, 2013).

Atıksuyla kirletilmiş bir tarım alanında yapılan çalışmada ağaçların, otların ve çiçekli bitkilerin **Pb, Cd, Cr, Cu** ağır metallerini birikim miktarları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, otsu bitkilerden *V. zizanooides*'in; mevsimlik çiçekli bitkilerden *C. coronarium* ve *C. winterianus*'un kirletilmiş alanların fitoremediasyonu için uygun olduğunu ve ağaçların, fitostabilizasyon için kullanılabileceğini göstermiştir (Sinha ve ark., 2013).

Makedonya'da terkedilmiş bir madende yapılan çalışmada, bölgedeki endemik iki menekşe türü (*Viola allcharensis* G.Beck, *Viola arsenica* G. Beck) ve Balkanlardaki endemik bir menekşe türünün (*Viola macedonica* Boiss. & Heldr.) bu bölgedeki elementleri bünyelerinde birikimleri incelenmiştir. Üç endemik bitki türünün çeşitli elementleri (**Pb, Cd, Zn, Ag, Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Rb, S, Sb, Sr, Tl, V**) alımı belirlenmişse de, As, Sb, Tl elementlerine odaklanılmıştır. Bu endemik bitki türlerinde As, Sb ve Tl birikiminin belirgin bir biçimde yüksek olduğu tespit edilmiştir (Baceva ve ark., 2014).

3. PİROLİZ VE PİROLİZ ÜRÜNLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümüdür. Bu ürünlerden her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığı, ısıtma hızı, kalış süresi gibi parametrelere bağlıdır. Düşük proses sıcaklığında ve uzun alıkonma sürelerinde katı ürün verimi artarken; yüksek sıcaklık ve uzun alıkonma süresinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artar. Orta sıcaklık ve kısa alıkonma sürelerinde ise maksimum sıvı üretimi gerçekleşir (Şimşek, 2006).

3.1. Piroliz ve Kullanım Alanları

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flaş piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır (Çizelge 3.1). Ayrıca vakum, flaş gaz piroliz, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur (Şimşek, 2006).

Çizelge 3.1. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Mohan, 2006; Bridgwater, 1999; Nan ve Best, 1994; Li ve ark., 2004)

Teknoloji	Alıkonma süresi	Isıtma hızı	Sıcaklık (°C)	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	450-600	Katı
Geleneksel (Yavaş)	5-30 dk	Düşük	500-600	Katı, sıvı, gaz
Hızlı	0,5-5 s	Çok yüksek	500-800	Biyoyakıt
Flash (sıvı)	< 1 s	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Flash (gaz)	< 1 s	Yüksek	< 650	Kimyasallar, gaz
Ultra	< 0,5 s	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum	2-30 s	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 s	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	< 10 s	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz, lignin ve düşük miktarlarda organiklerden oluşur. Bu bileşenlerin bozunma oranları ve piroliz mekanizmaları farklıdır. Ligninin parçalanması, sınırlı sıcaklık aralığında hızlı bozunan selüloz ve hemiselüloza nazaran daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşir. Bileşenlerin

her birinin parçalanma oranı ve derecesi, piroliz reaktörünün sıcaklığına, ısıtma hızına ve basıncına göre değişir. Ayrıca lignin ve hemiselülozun saf formlarının ayrılması ve geri kazanımı, yapılarının değişimi nedeniyle zordur, saf selüloz ürün içinse nispeten daha kolaydır (Bridgwater, 1999).

Piroliz işlemiyle hem oluşan atıkların değerlendirilmesi, hem de enerji eldesi sayesinde çevresel ve ekonomik faydalar sağlanabilmektedir. Başlıca biyokütle kaynakları tarımsal atıklar, hayvansal atıklar, kanalizasyon atıkları, kentsel katı atıklar ve enerji bitkileridir. Bu atıklar ve bitkiler ön işlemlerin ardından piroliz işlemine tâbi tutularak yakıt ve elektrik enerjisi eldesi sağlanabilmektedir.

Biyokütle kaynağı olarak kullanılan hayvansal atıkların, su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi bazı istenmeyen özellikleri vardır. Hayvan besinleri içindeki zengin karbon bileşikleri, genellikle tamamen sindirilir ve hazmedilir. Bu nedenle hayvansal atıklar, enerji değeri olmayan kül veya metabolizma için yararsız enerjili lifli maddeler içerir. Bileşimlerinin farklılığına rağmen hayvansal atıkların ısıl içeriği, bitkilerin ısıl içeriğinden çok farklı değildir. Bu değerler yaklaşık olarak hayvansal atıklar için 14-22 MJ/kg aralığında değişirken, kuru bazda bitkiler için 17,5 MJ/kg olarak verilmektedir (Bay, 2006).

Evsel ve endüstriyel katı atıkların bertarafı, maliyetli olmasının yanında büyük alanlara ihtiyaç duyulması açısından da zorluklar içermektedir. Katı atık yönetim sisteminde piroliz teknolojisi seçilerek atıklar, enerjiye ya da tercihe göre güvenli depolanabilecek bir katı ürüne (char), sıvı ya da gaz ürüne dönüştürülebilir. Bu tip atıkların piroliz işlemine tâbi tutulması, diğer biyokütle atıklarına nazaran daha kolaydır. Çünkü bu atıklar diğerlerinden daha kuru olduğundan, daha az ön işlem gerektirirler. Öte yandan bu atıkların heterojen dağılımı ve içindeki inert maddeler piroliz işlemi için olumsuz özelliklerdir. Hem lojistik hem de ekonomik nedenlerle, bu atıklara ön işlemler uygulanır: Öncelikle, cam, metal ve inert maddeler ayıklanır. Daha sonra atıklar küçük parçalara ayırma işlemine tâbi tutulur. Homojenizasyon için organikler ve inorganikler karıştırılır. Organiklerin nem oranının yüksek olması halinde havalandırma/kurutma işlemi yapılır. Atıkların içeriğine ve istenilen ürüne göre uygun piroliz parametreleri

seçilir. Ön işlemlerin ardından gerçekleştirilen piroliz işlemi ile hem enerji elde edilir hem de nihai bertaraf prosesleri ve depolama için ihtiyaç duyulan alan azalır (Chen ve ark., 2014; http3, 2013; Becidan, 2007).

Kanalizasyon atığı, insan dışkısı, evsel ve endüstriyel sıvı atıkların değişik oranlarda karışımından oluşur. Dışarı atılan organik atıklar yaklaşık 23 MJ/kg ısı değere sahiptir, bu da kişi başına günde 1,39 MJ, yani hemen hemen kişi başına yılda 0,5 GJ değerindedir. Piroliz teknolojisinden enerji eldesi, sadece katı atıklardan sağlanmaz, piroliz sonucu sentez gazı ve sıvı yakıt elde edilen sıvı atıklardan da sağlanabilir. Piroliz işleminden önce çamur kurutulur ve boyut küçültme işlemi için elekten geçirilir. Çamurun yüzey artışı, piroliz verimini arttıracığından; duruma göre çözücü kimyasallar içinde bekletilebilir. Kurutma işleminin ardından da reaktörde piroliz işlemi gerçekleştirilir. Çamurdaki organik madde içeriği CH₄, CO₂, CO, H₂ ve enerjiye dönüştürülmektedir. Çamurların enerji bakımından zengin olan bu gazlara dönüştürülmesi, sentez gazı prosesleri olarak adlandırılmaktadır. Piroliz kademesinden sonra uygulanan gazlaştırma prosesinde, piroliz sonucunda elde edilen kok tamamen gazlaştırılarak sentez gazına dönüştürülmektedir. Bu gaz da elektrik ve ısı enerjisine dönüştürülmektedir. Bu gaz fraksiyonunun yanısıra, sıvı kısımda asetik asit, aseton ve metanol gibi bileşenleri içeren katran ve/veya yağ karışımı; tamamen kömürümsü bir yapıya sahip koka benzer bir katı fraksiyonun oluşumu da söz konusudur (Bay, 2006; Aydın ve ark., 2007; Ayol, 2011; Beneroso ve ark., 2014).

Enerji bitkileri, fotosentez sırasında yüksek oranda karbondioksiti tutan ve şeker oluşturan biyokimyasal mekanizmalara sahip bitkilerdir. Bünyelerinde tuttıkları karbon atomu sayısına göre C3 ve C4 enerji bitkileri olarak adlandırılırlar. ATP formundaki enerji girişine C4 bitkileri, C3 bitkilerinden daha çok ihtiyaç duyar. Bu nedenle C4 sistemi daha fazla ışık ve ısı kullanır. Ancak elverişli koşullarda C4 bitkilerinin fotosentez etkinliği, C3 bitkilerine göre daha fazladır ve daha verimli su, azot kullanımı sağlarlar. Enerji tarımında ülkemizde henüz çok tanınmayan, dünyada ise yavaş yavaş yaygınlaşmaya başlayan C4 enerji bitkileri arasında en çok yetiştiriciliği yapılan fil çimeni (*miscanthus*), tatlı sorgum (*sweet sorghum*) ve dallı darıdır (*switchgrass*). *Panicum*, *pennsitum*,

şeker kamışı, mısır, şeker pancarı bitkileri de bu grupta yer alır (http3, 2012; http4, 2013).

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve oldukça verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu çalışmaların çoğunda, toprak kirliliğinde önemli bir sorun olan ağır metallerin bitkilerle arıtılmasına odaklanılmıştır. Fitoremedasyon yönteminde kirliliğe ekilen bitkiler, kirlenmeleri budanabilir organlarına taşıdıktan sonra budanmaktadır. Kirlenmeleri bünyelerine alan biyokütle için de piroliz yöntemi uygulanarak hem enerji elde edilmekte hem de hacimce ve ağırlıkça azalma sağlanmaktadır. En önemlisi de ağır metaller katı üründen (char) geri kazanılabilmektedir (Chami ve ark., 2014; http2, 2013).

3.2. Piroliz Ürünleri

Piroliz işlemi sonucunda, birincil ve ikincil olmak üzere iki tip ürün elde edilebilir. Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilir gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir (Gürleyik, 2006).

Piroliz işlemi sonucunda öncelikle birincil ürünler oluşur. Birincil ürünlerin özellikleri ve verimleri, işlemin yapıldığı birçok parametreye göre değişim göstermektedir. Bu şekilde oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda üç farklı fazda toplanabilirler:

- a) Yanıcı gazlar (karbon atom sayısı<4)
- b) Sıvı ürün (bio-oil) (karbon atom sayısı<20)
- c) Katı ürün (char) (uzun karbon zincirleri).

Birincil ürünlerin farklı teknolojilerle işlemlerden geçmesi sonucunda, ikincil ürünler elde edilmektedir. İkincil ürünler, benzin ve dizel, metanol ve yapısında hidrojen ve amonyak içeren kimyasalları içermektedir. Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri, güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz tribünlerinde ve dizel motorlarda yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında

katı sıvı karışımı halinde katı yakıt olarak, demir-çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler.

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerdeki katı (char), sıvı (katran, tar) ve gaz ürün verimleri; sıcaklık, ısıtma hızı, basınç, partikül boyutu, katalizör ve biyokütlenin bileşimi gibi işlem parametrelerine bağlı olarak değişmektedir (Çizelge 3.2). Bu parametreler, yalnızca piroliz mekanizmasını değiştirmekle kalmayıp, aynı zamanda ikincil reaksiyonların oluşmasını da sağlarlar. Bu nedenle piroliz deneylerini bu parametreler yardımıyla, ikincil reaksiyonlara girmeyen birincil ürünleri daha yüksek miktarda elde edecek şekilde yürütmek mümkündür. Yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler yorumlanırken bunu dikkate almak gerekmektedir (Işıkdağ, 2007; Şimşek, 2006).

Çizelge 3.2. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri

	Flaş (Düşük sıcaklık)	Flaş (Yüksek sıcaklık)	Yavaş	Karbonizasyon
HAMMADDE				
Partikül boyutu	Küçük	Küçük	Orta	Büyük
Nem	Çok düşük	Çok düşük	Düşük	Düşük
PARAMETRELER				
Sıcaklık (°C)	450-600	650-900	500-600	450-600
Basınç (bar)	1	0,1-1	1	1
Beslenme hızı (t/h)	0,05	0,02	5	10
Gaz	< 30	< 70	< 40	< 40
Isıl değeri (MJ/Nm ³)	10-20	10-20	5-10	2-4
Sıvı	< 80	< 20	< 30	< 20
Isıl değeri (MJ/kg)	23	23	23	10-20
Katı	< 15	< 20	< 30	< 35
Isıl değeri (MJ/kg)	30	30	30	30

Araştırmalar en yüksek sıvı ürün veriminin, reaksiyon sıcaklığı 500 °C civarında ve buhar fazdaki ürünlerin piroliz ortamında tutulma süresi kısa iken (30-1500 ms) gerçekleştiğini göstermiştir. Özellikle kimyasallar ve petrol ürünlerinin verimini arttırmak için hızlı piroliz prosesleri geliştirilmektedir. 400-500 °C'de çoğu gaz/buhar fazdaki kimyasalın organik sıvı ürün veriminin

arttırılması için hem alıkonma süresi hem de zaman kontrolü çok önemlidir (Bridgwater, 1999).

Piroliz sonrasında oluşan birincil ürünlerin gaz ürüne dönüşümü, sıcaklık arttıkça artmaktadır. 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda birincil katran CH₄, C₂H₆, H₂ gibi düşük moleküllü gazlara dönüşecektir. Bu nedenle, yüksek gaz ürün verimi 700-900 °C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında alınabilmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkların, hem birincil piroliz reaksiyonlarının hızını hem de gaz ürünlere dönüşmek üzere katranda meydana gelen termal parçalanmaları arttırması ile açıklanabilir. Sıcaklık önemli ölçüde ısıtma hızını da etkilemektedir. Isı aktarımı, biyokütle parçacıkları ile çevre arasındaki sıcaklık farkıyla orantılıdır.

Düşük ısıtma hızlarında ve düşük sıcaklıklarda yapılan piroliz işlemlerinde yüksek katı ürün veriminin elde edilmesi, dehidrasyon reaksiyonlarının baskın olması ile açıklanabilir. 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda selülozun dehidrasyon reaksiyonları, dolayısıyla katı ürün verimi yüksektir. Selüloz, daha kararlı olan susuz selüloza dönüşürken, gaz ürünler olarak CO₂, CO ve H₂O oluşur. 300 °C'nin üzerine çıkıldığında, selüloz katranının yapısını oluşturan levoglikosanı (1,6-anhidro-D-glikoz) meydana getirmek üzere depolimerize olur. Yüksek ısıtma hızlarında dehidrasyonun oluşması için yeterli zaman olmadığından, birincil uçucu bileşenlerin depolimerizasyonu için daha az kararlı bileşenlerin oluşmasına ve buna bağlı olarak katı ürün veriminin düşmesine neden olmaktadır. Düşük ısıtma hızlarındaki yüksek katı ürün verimini yine buhar-katı etkileşimi (ikincil reaksiyonlar) ile açıklamak mümkündür (Işıkdağ, 2007).

3.3. Literatür Çalışmaları

Literatürde, bitkilerle arıtım çalışmaları oldukça fazla olmasına karşın, kirlenmiş bitkilerin pirolizi ile ilgili çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Salix fragilis, *Salix jorunn* ve *Populus grimminge* isimli farklı meşe türleriyle yapılan bir çalışmada, **Pb**, **Cd**, **Zn** ile kirlenmiş topraklarda bitkilerle arıtım uygulamasından sonra, en verimli türün *Salix fragilis* olduğu belirlenmiş ve bu bitkinin gövdesinin, yapraklarının ve gövde/yaprak karışımının 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de pirolizi gerçekleştirilmiştir. En yüksek sıvı ürün veriminin 450

°C’de, en yüksek katı ürün veriminin ise 350 °C’de olduğu görülmüştür. Sıvı ürünün büyük oranda fenolik bileşiklerden oluştuğu, gövdenin 350 °C ve 450 °C’de pirolizinden elde edilen sıvı üründe ağır metal bulunmadığı belirlenmiştir (Stals ve ark., 2010a).

Asetat ve sitrat tuzları kullanılarak **Zn, Cu, Co, Cr** ve **Ni** metallerinin biriktirildiği mısır anızlarından sentetik biyokütleler (SHB) hazırlanmıştır. Çalışmanın devamında, elde edilen SHB’lerin laboratuvar ortamında 600 °C’de pirolizi gerçekleştirilmiş ve piroliz sonrası oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir. Asetat tuzlarıyla hazırlanan SHB’lerde sıvı ürün verimi % 10 iken sitrat tuzlarında bu değer % 23,3 olmuştur (Koppolu ve ark., 2003a; Koppolu ve ark., 2003b).

Yapılan bir çalışmada fitoremediasyon teknolojisi kullanılarak ağır metalle kirlenmiş bitkilerin hızlı piroliz potansiyeline, sıcaklık, biyokütle türü ve katı ısı taşıyıcıların (kum ve silika) etkisi değerlendirilmiştir. **Pb, Cd, Zn** ve **Cu** ağır metalleriyle kirlenmiş huş ağacı ve ayçiçeği için gerçekleştirilen hızlı piroliz çalışmalarında, farklı ısı taşıyıcıları kullanılarak (kum, slika), farklı piroliz sıcaklıklarında (350, 400, 500 ve 600 °C) ağır metallerin kül/katı üründe kalması hedeflenmiştir. Deneyler sonucunda, düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen hızlı piroliz sonucu, biyokütle türlerinde sadece ağırlık ve hacimce düşüş sağlanmadığı, aynı zamanda katı ürünlerdeki ağır metal derişiminin de arttığı gözlenmiştir. 400 °C’de, Cd’nin uçuculuk açısından diğer ağır metallere göre daha riskli olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta, Cu ve Pb silika katı ısı taşıyıcı tarafından alıkonurken, kum malzeme tarafından alıkonmamıştır (Lievens ve ark., 2008a).

Bu çalışmanın ikinci bölümünde ise fitoremediasyon teknolojisi kullanılarak **Cd, Cu, Pb** ve **Zn** ile kirlenmiş huş ağacı ve ayçiçeğinin hızlı pirolizinde, farklı sıcaklıklardaki (400, 500, 600 °C) gaz ve sıvı fraksiyonlar incelenmiştir. Pirolizdeki sıvı fraksiyonların niteliğini biyokütlenin ya da bitki parçasının biyokimyasal yapısının, selülöz, hemiselülöz, lignin bileşenlerinin, nem içeriğinin, parça büyüklüğünün ve kül fraksiyonların etkilediği belirlenmiştir. Ağır metalle kirlenmiş biyokütlenin silika ısı taşıyıcıdaki pirolizinde farklı sıcaklıklar, önemli (CO₂, CO, CH₄) ve önemsiz miktardaki gaz fraksiyonlarını değiştirdiği görülmüştür. Ağır metaller açısından ise, Cd ve Zn gibi ağır metallerin bazı

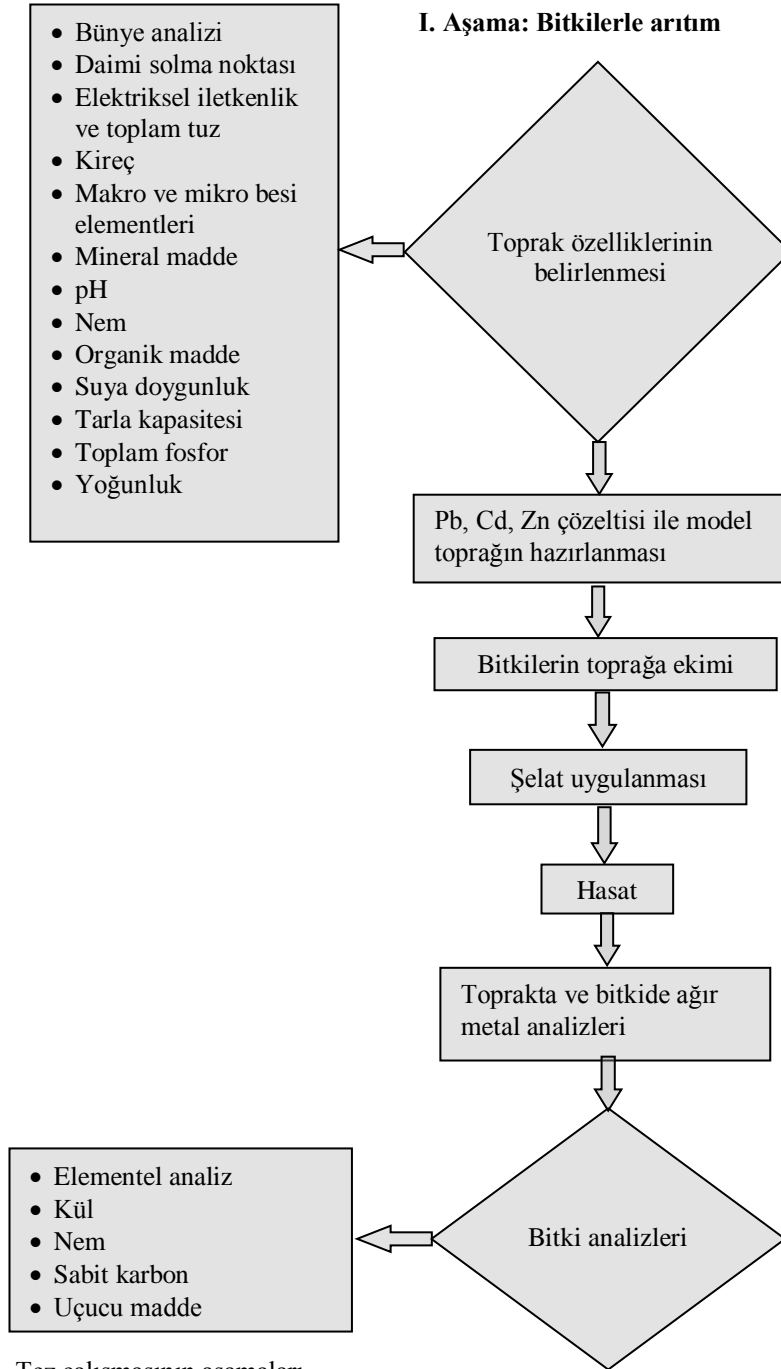
sıcaklıklarda uçuculaştığı tespit edilmiştir. Slika ısı taşıyıcıyla 400 °C'deki piroliz sıcaklığında ağır metal miktarının en az olduğu belirlenmiştir (Lievens ve ark., 2008b).

Lievens ve arkadaşları tarafından fitoremediasyon sonucu **Pb**, **Cd**, **Zn** ve **Cu** ile kirlenmiş söğüt ağacının farklı bölümlerinin hızlı pirolizi yapılmıştır. Ağır metal dağılımı bitkinin her bir bölümünde (yaprak ve dal) farklı olsa da, 350 °C'deki pirolizinde sıvı ürün (biyo-yakıt/katran) ve gazlarda ağır metal saptanmamıştır. Bu ürünlerde sadece organik bileşen türleri ve miktarları arasında küçük farklılıklar olduğu belirlenmiştir (Lievens ve ark., 2009).

Sera ortamında gerçekleştirilen bir çalışmada, fitoremediasyon sonucu **Zn** ve **Ni** ağır metalleriyle kirlenmiş *Sorghum bicolor*'a hızlı ve yavaş piroliz uygulanarak filiz ve kök biyokütlesinin metal içerikleri belirlenmiştir. 450 °C'de yavaş pirolizde, Ni'nin % 99'u Zn'in ise % 98'i katı üründe tutulurken hızlı pirolizdeki oranlar daha düşük olmuştur. Katı üründen enerji geri kazanımı yavaş pirolizde, hızlı pirolize göre daha yüksektir. Çalışma sonucunda, yavaş ve hızlı pirolizin, fitoremediasyon sonucu oluşan atıkların depolanmasının zor olduğu durumlarda uygulanabilir bir yöntem olduğuna karar verilmiştir (Chami ve ark., 2014).

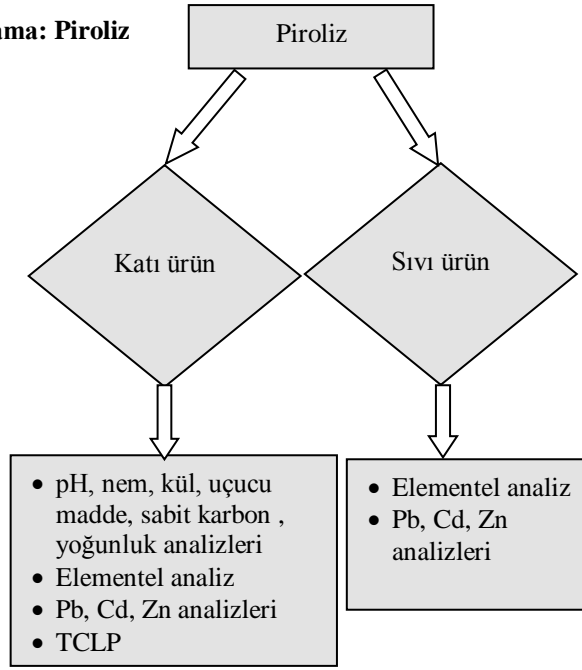
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu doktora tezi kapsamında yapılan çalışmalar üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.'de yer alan çalışmaların I. Aşamasını “Bitkilerle Arıtım” işlemleri oluştururken, II. Aşamasını “Piroliz” işlemleri, III. Aşamasını ise “Arıtım Yöntemlerinin MCDM Teknikleri ile Karşılaştırılması” oluşturmaktadır.

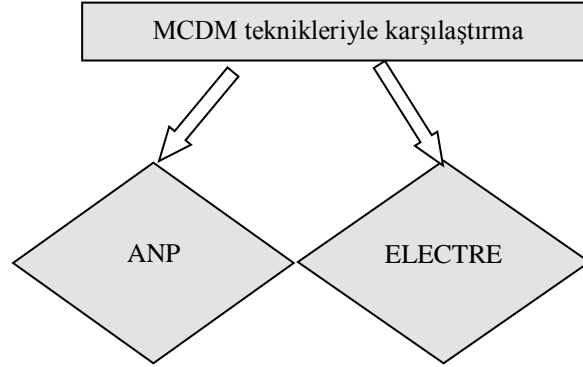


Şekil 4.1. Tez çalışmasının aşamaları

II. Aşama: Piroliz



III. Aşama: Arıtım Yöntemlerinin MCDM Teknikleri ile Karşılaştırılması



Şekil 4.1. (Devam) Tez çalışmasının aşamaları

4.1. Bitkilerle Arıtım İşlemleri

Bu doktora tezinin birinci aşamasını oluşturan “bitkilerle arıtım” aşamasında öncelikle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü’ne ait buğday tarlasının yüzeyinin 20 cm altından toprak örneği alınarak 5 mm’lik elekten geçirilmiş ve Çizelge 4.1’de verilmiş olan analizler, üç tekrarlı olarak yapılmıştır.

Çizelge 4.1. Analiz yöntemleri

Analiz adı	Kaynak	Metod	T*	B*	K*	S*
Bünye analizi	Tüzüner (1990)	Bouyocus Metodu	x			
Daimi solma noktası	Tüzüner (1990)	Daimi Solma Noktası Tayini	x			
Elektriksel iletkenlik, toplam tuz	Tüzüner (1990)	Elektriksel İletkenlik ve Toplam Tuz Tayini	x			
Elementel analiz		LECO TruSpec CHNS-O Elementel Analiz Cihazı		x	x	x
Kireç	TS 8335	Topraklar- Kireç Tayin Standardı	x			
Kül	ASTM D-3174	Kömür ve Kaktaki Kül Analizi İçin Standart		x	x	
Makro ve mikro besi elementleri	Jackson (1958)	Yaş Yakma Ön İşlemi-Atomik Absorbsiyon Cihazı	x			
Mineral madde	TS ISO/DIS 11047 (1995)	Toprak Kalitesi Kadmiyum, Krom, Kobalt, Bakır, Kurşun, Mangan, Nikel ve Çinko Muhtevası Tayini-Alevli ve Elektrotermal Atomik Absorbsiyon Spektrometrik Metotlar	x			
Nem	ASTM D-3173	Kömür ve Kaktaki Nem Analizi İçin Standart	x	x	x	
Organik madde	TS 8336	Topraklar-Organik Madde Tayini	x			
Pb, Cd, Zn analizleri	EPA 3051 B; EPA 200.7	Mikrodalgada Asitle Parçalama (Ön İşlem); ICP-OES Analizi	x			
	Kaçar ve İnal (2008), Miller (1998); EPA 200.7	Ön İşlem; ICP-OES Analizi		x		
	Stals ve ark. (2010a); EPA 200.7	Ön İşlem; ICP-OES Analizi			x	x
pH	TS 8332 ISO 10390	Toprak Kalitesi-pH Tayini	x			
	ASTM D-1512	Karbon Siyahının pH Analizi İçin Standart			x	
Sabit karbon	ASTM D-3172	Kömür ve Kokun Kısmi Analiz Uygulama Standardı		x	x	
Suya doygunluk	Tüzüner (1990)	Suya Doygunluk Tayini	x			
Tarla kapasitesi	Tüzüner (1990)	Tarla Kapasitesi Tayini	x			
TCLP	EPA 1311	Atıklar- Katı Atıkların Su ile Çalkalanarak Ekstraksiyon Metodu			x	
Toplam fosfor	Olsen Metodu	Toplam fosfor analizi	x			
Uçucu madde	ASTM D-3175	Kömür ve Kaktaki Uçucu Madde Analizi İçin Standart Deney Yöntemi		x	x	
Yoğunluk	Tüzüner (1990)	Yoğunluk Tayini	x			
	ASTM D-1513	Karbon Siyahının Yoğunluk Analizi İçin Standart			x	

*: T: Toprak, B: Bitki, K: Katı ürün (piroliz), S: Sıvı ürün (piroliz)

4.1.1. Toprak özelliklerinin belirlenmesi

Toprakta yapılan ve Çizelge 4.1’de yer alan analizler detaylı olarak takip eden bölümlerde verilmiştir.

4.1.1.1. Bünye analizi

Tüzüner (1990)’de yer alan Bouyocus Metodu ile Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları’nda bünye analizi yapılmıştır. Bu analizde, 2 gün boyunca 105 °C’de etüvde bekletilip kuru ağırlığı tayin edilmiş olan 50 g toprak numunesi behere konularak üzerine 1 N 5 ml NaOH ve 5 ml doygun sodyum okzalat eklenip, 100 ml saf su ilâve edilmiştir. 1 gece beklendikten sonra beherdeki toprağın tümü mikserin haznesine yerleştirilip üstten 6 cm boşluk kalıncaya dek saf su ile doldurulmuştur. 10 dakika karıştırılan toprağın tamamı cam silindire aktarılmıştır. Cam silindire hidrometre daldırılarak su seviyesi 1130 ml’ye getirilmiştir. Hidrometre çıkarılarak cam silindirin dibinde hiçbir süspansiyon kalmayacak şekilde karıştırma yapılmıştır. Karıştırma işleminden 15 saniye sonra hidrometre yavaşça süspansiyona bırakılarak okuma yapılmıştır. Daha sonra 40 saniye tamamlandığında ve 2. saatte aynı yöntemle okumalar yapılarak sonuçlar kaydedilmiştir.

$$\% \text{ Kil} + \% \text{ Silt} = \% 50 \text{ M} = 40.s\text{'deki değer g} \times 100 / \text{kuru toprak ağırlığı g} \quad (4.1)$$

$$\% \text{ Kil} = \% 2 \text{ M} = 2.sa\text{'teki değer g} \times 100 / \text{kuru toprak ağırlığı g} \quad (4.2)$$

$$\% \text{ Kum} = 100 - (\% \text{ Kil} + \% \text{ Silt}) \quad (4.3)$$

4.1.1.2. Daimi solma noktası tayini

Tüzüner (1990)’de verilen yöntemle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları’nda yapılan analizde, basınç haznesindeki seramik levha üzerindeki lastik halkalara 2 mm’lik elekten geçirilen toprak

numunelerinden 25'er gram konulup saf suyla doymun hale getirilmiştir. Halkaların üzerine 2-3 cm yüksekliğinde saf su eklenip, haznenin kapağı kapatılarak, tam doymuş hale gelmesi için 12 saat beklenmiştir. 12 saat sonunda halkaların dışındaki sular pipet yardımıyla uzaklaştırılmıştır. Kapak kapatılarak özel civatalar sıkıştırılıp, sistemin tahliye ucu lastik boruyla 50 ml'lik bürete bağlanmıştır. 15 atm basınçta 20 dakika bekletilmiştir. Daha sonra 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulan örnekler tekrar tartılmış ve ilk tartımdaki ağırlıkla kuru ağırlık arasındaki fark bulunarak solma noktası değeri, kuru ağırlık yüzdesi cinsinden bulunmuştur.

4.1.1.3. Elektriksel iletkenlik ve toplam tuz tayini

Tüzüner (1990)'de verilen yöntemle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan bu analizde 2 mm'lik elekten geçirilmiş 5 g toprak örneğine, yavaş yavaş saf su ilâve edilirken toprak karıştırılmıştır. Kil tanecikleri varsa su ile iyice temas etmeleri için ezilmiş ve toprak macun kıvamına gelince işlem sonlandırılmıştır. Bu ekstraktın sıcaklığı ölçülüp, Wheatstone Köprüsü esasına göre yapılan cihaz elektrodu saf su ve ekstrakt ile yıkanıp kurulandıktan sonra, deliklerin bulunduğu seviyeye kadar ekstrakt çekilmiştir. Cihazın düğmesi "ohm" konumuna getirilip göz lambasında en koyu gölgenin oluşturulduğu değer okunmuştur.

$$\% \text{ Doygunluk} = [\text{İlâve Edilen Su (ml)} (100 + \% \text{ Nem})] / \% \text{ Nem} \quad (4.4)$$

$$EC_{25^{\circ}\text{C}} = EC_t \times f_t \times K \quad (4.5)$$

EC_t : Ekstrakt sıcaklığı

f_t : Ekstrakt sıcaklığının 25°C'ye düzeltilmesi için sıcaklık faktörü,

K : Hücre sabiti

$$\% \text{ Tuz} = (0.064 \times EC \times 10^3 \text{ (mmhos/cm)} \times \% \text{ doymunluk}) / 100 \quad (4.6)$$

4.1.1.4. Kireç (karbonat) tayini

TS 8335'e "Topraklar-Kireç Tayin Standardı" göre Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan bu analizde kalsimetre şişelerine 0,5 g toprak konularak hidroklorik asit ile tamamlanmıştır. Tüplerin kapakları kapatılarak toprakla tam teması sağlanmıştır. Şişeler kalsimetre tüpüne yerleştirildikten sonra şişenin ağzı, dereceli tüpe bağlanarak lastik tıpa ile sıkıca kapatılmıştır. Dereceli borunun vanası açık tutularak su dolu ağırlık aşağı yukarı hareket ettirilmek suretiyle iki boru içindeki su sıfırlandıktan sonra vana kapatılarak dereceli borunun hava ile teması kesilmiştir. Kalsimetre şişesi yavaş yavaş yatay duruma getirilerek toprakla teması sağlanmıştır. Eş zamanlı olarak su dolu ağırlık aşağı çekilirken, borulardaki su düzeyi düşürülerek suyun taşması önlenmiştir. Toprak, kalsimetre şişesinin kenarlarına bulaşmayacak şekilde, kalsimetreye bağlı su dolu erlende hiç kabarcık kalmayınca kadar, şişe hafifçe çalkalanmıştır. Kalsimetre bu durumda iken su dolu ağırlık aşağı-yukarı hareket ettirilerek okumalar yapılmıştır. Hesaplama Boyle-Mariotte (basınç-hacim) ve Gay Lussac (hacim-sıcaklık) formüllerinin birleştirildiği genel gaz denklemi kullanılarak normal koşullara dönüştürülmüş gaz hacmi bulunmuştur. Daha sonra normal koşullar altında hesaplanan katsayı kullanılarak kireç yüzdesi bulunmuştur.

$$V_o = [V_t \times (b - e) \times 273] / [760 \times (273 + T)] \quad (4.7)$$

V_o : Normal koşullara dönüştürülmüş gaz hacmi (cm^3)

V_t : Kalsimetrede gaz hacmi (cm^3)

b : Barometre basıncı (mm Hg^{-1})

e : T sıcaklığındaki suyun buhar basıncı.

$$\text{Kireç (CaCO}_3\text{)\%} = (V_o \times 0,4464) / A \quad (4.8)$$

A : Tartılan toprak miktarı, g.

0,4464: Normal koşullar altında 1 mol CaCO_3 'tan çıkan 1 mol CO_2 'ye göre A g örnekten çıkan CO_2 hesabıyla belirlenen katsayı.

4.1.1.5. Bitkiye yarayışlı makro ve mikro besi maddelerinin tayini

Bitkiye yarayışlı makro ve mikro besi maddelerinin tayini (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn), Jackson (1958)'de yer alan "Yaş Yakma Yöntemi" ile ön işlem yapılarak gerçekleştirilmiştir. Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda gerçekleştirilen bu analizde 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak örneğinden 0,5 g tartılıp yakma tüpüne konulmuştur. Üzerine 5 ml HNO₃ eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 gece bekletilmiştir. Soğutulduktan sonra üzerine 3 ml % 30'luk H₂O₂ eklenerek 125 °C'de eker ocakta yakılmıştır. Çözelti renksiz hale gelince 3ml % 30'luk H₂O₂ eklenmiştir. Bu arada yakma tüplerinin kurumaması için HNO₃ eklenmiştir. Numune renksiz hale gelince sıcaklık 125 °C'ye düşürülmüştür. Numune tamamen kuruyunca işlem sonlandırılmıştır (geriye kalan numune berrak olduğu için 3 ml % 30'luk H₂O₂ eklenerek 125 °C'de eker ocakta yakma işlemine gerek kalmamıştır). Yakma tüpü soğuduktan sonra % 10'luk HCl eklenerek numune tüpten 50 ml ölçülü şişeye konulmuştur. Oda sıcaklığına ulaşıldığında HNO₃ ile 50 ml'ye tamamlanıp 5-6 saat bekletilerek Varian Spectra AA 220 marka atomik absorpsiyon cihazında okumalar yapılmıştır.

4.1.1.6. Mineral maddelerin belirlenmesi (Cu, Ni, Pb, Zn)

TS ISO/DIS 11047'ye (1995) "Toprak Kalitesi-Kadmiyum, Krom, Kobalt, Bakır, Kurşun, Mangan, Nikel ve inko Muhtevası Tayini-Alevli ve Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Metotlar"a göre Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yaş yakma metoduyla mineral maddeler hesaplanmıştır. 0,5 g kuru toprak 150 ml'lik erlene konulmuş, üzerine 12 ml kral suyu [1:4 oranında perklorik asit (HClO₄) ve nitrik asit (HNO₃)] eklenip hafifçe çalkalanmıştır. eker ocakta sıcaklık yavaş yavaş 150-7200 °C'ye yükseltilmiş, erlen hafifçe çalkalanarak açık sarı bir renk oluşuncaya dek işleme devam edilmiştir. Erlenin içi beyaz dumanla dolduktan sonra yarım saat daha bu işleme devam edilmiştir. Erlenin içinde 1-1,5 ml renksiz sıvı kalınca işleme son verilmiştir. 100 ml'lik balon jöjeye süzölen çözeltinin okumaları, Varian Spectra AA 220 marka atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.

4.1.1.7. pH tayini

TS 8332 ISO 10390 “Toprak Kalitesi-pH Tayini” ne göre yapılan pH tayininde, analizi yapılacak toprak örneklerinden 5'er gram numune alınarak, numune şişelerine konulmuş ve hacminin 5 katı su ilave edilerek 5 dakika boyunca çalkalanmış, 2 saat bekletildikten sonra pH metre ile pH ölçümü yapılmıştır.

4.1.1.8. Nem tayini

ASTM D-3173'e “Kömür ve Kaktaki Nem Analizi İçin Standart Deney Yöntemi” göre yapılan nem miktarı tayininde, 250 µm'lik elekten geçirilen topraktan 1 gram alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konulup, 110 °C'deki etüvde 1 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan kroze desikatörde soğutulup tekrar tartılarak, nem miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Nem, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (4.9)$$

A: Örneğin ağırlığı, g

B: Etüvden çıkan örneğin ağırlığı, g

4.1.1.9. Organik madde tayini

TS 8336 “Topraklar-Organik Madde Tayini”ne göre yapılan organik madde tayininde, elenmiş toprak numunesinden 0,5 g tartılarak 500 ml' lik erlene konulmuş ve üzerine 10 ml K₂Cr₂O₇ (potasyum dikromat) eklenmiştir. Daha sonra 20 ml derişik H₂SO₄ eklenerek 1 dakika boyunca el ile çalkalanarak 150 °C' ye ısıtılmış manyetik karıştırıcının üzerine konulmuş ve 1 dakika bekletildikten sonra alınmıştır. Rengi yeşilden koyu kırmızı/kahverengiye dönüşünceye dek (10 ml daha) K₂Cr₂O₇ (potasyum dikromat)eklenerek bu işleme devam edilmiştir. Manyetik karıştırıcıdan alınan erlen soğutulularak üzerine 200 ml saf su konulmuş ve çalkalandıktan sonra 0,5 N'lik FeSO₄ (demir sülfat) çözeltisi ile titre edilmiştir.

$$\text{Organik madde (\%)} = \frac{(A - B.N_k) \times 0.581}{T} \quad (4.10)$$

A: 1,0 N potasyum dikromattan alınan miktar, ml

B: Titrasyonda harcanan standart demir sülfat çözeltisinin hacmi, ml

N_k: standart demir sülfat çözeltisinin kesin normalitesi

T: Deney numunesi, g

4.1.1.10.Suya doygunluk analizi

Tüzüner (1990)'de verilen yöntemle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan bu analizde, 100 g toprak numunesi 105 °C'de 48 saat bekletilerek kurutulmuştur ve porselen çanağa konulmuştur. Sıfırlanmış otomatik büretten çanağa azar azar su ilâve edilip toprak karıştırılmıştır. Çamur yüzeyi parlayıp beyazımsı grilikler oluşuncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Topakları giderilen çamurun, porselen çanak yana eğildiğinde kıvamlı kıvamlı aktığı gözlemlendiğinde bürette harcanan su miktarı okunmuştur.

4.1.1.11.Tarla kapasitesi analizi

Bitkilerin sulanması için gerekli su miktarının belirlenmesi amacıyla, Tüzüner (1990)'de verilen yöntemle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan bu analizde, alınan toprak numuneleri 2 mm'lik elekten geçirilmiştir. Geçirgen seramik levha üzerine konulan özel lastik halkalara yaklaşık 25-30 g toprak örneği doldurulup, saf su ile doygun hale getirilerek özel hazneye yerleştirilmiştir (Şekil 4.2). Örnekler 1/3 atm basınçta 48 saat bekletilirken çıkan su, bir çıkış borusu aracılığıyla haznenin alt tarafından alınmış ve örnekler haznedeki çıkarılarak tartılmıştır. 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulan örnekler tekrar tartılmış ve ilk tartımdaki ağırlıkla kuru ağırlık arasındaki fark bulunarak tarla kapasitesi değeri, kuru ağırlık yüzdesi cinsinden bulunmuştur.



Şekil 4.2. Tarla kapasitesi tayininde kullanılan deney düzeneği

4.1.1.12.Bitkiye yarayışlı fosfor tayini

Olsen Metodu ile Eskişehir Geçit Kuşığı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan fosfor tayininde, elenmiş toprak numunesinden 5 gram tartılarak 125 ml'lik erlene konulmuştur. 100 ml ekstraksiyon çözültisi (sodyum bikarbonat) eklenerek 30 dakika çalkalama aletinde çalkalanmıştır. Filtre kâğıdıyla hunilerden 100 ml'lik şişelere süzölmüştür. Süzölen çözültiden 5 ml alınarak 25 ml'lik balonlara konulmuştur. Üzerine 5 ml amonyum molibdat eklenerek el ile iyice çalkalanmıştır. Su ile 20 ml'ye tamamlanarak 10 damla amonyum molibdat eklenip çalkalanmıştır. Sonra 10 damla indirgeyici çözülti eklenerek çalkalanmıştır. 15 dakika sonra 660 nm dalga boyunda okumalar yapılmıştır.

0,4393 g KH_2PO_4 1 litrelik ölçü balonuna aktarılmıştır. 500 ml saf su ilave edilerek tuz çözümlüncüye kadar çalkalanmıştır. Daha sonra çözülti, saf su ile 1 litreye tamamlanarak 100 ppm'lik standart fosfor çözültisi hazırlanmıştır. Standart fosfor çözültisinden 10 ml alınarak seyreltik fosfor çözültisi saf su ile 1 litreye tamamlanmıştır. 1 ppm'lik P çözültisinden 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5 ml'lik alınıp 100 ml'lik erlenlere konulmuş ve su ile 10 ml'ye tamamlanmıştır. 10 ml ekstraksiyon çözültisi, 10 damla amonyum molibdat ve 10 damla indirgeyici çözülti eklenmiştir. 15 dakika sonra çalkalanarak indirgeyici eklenmiştir. Spektrofotometre cihazı 660 nm dalga boyuna ayarlanarak 15 dk ısınması beklendikten sonra saf suyla 0 ayarı yapılmıştır. Daha sonra sırasıyla okumalar yapılarak x eksenini mg fosfor y eksenini absorbans değeri olacak şekilde standart eğri hazırlanmıştır.

4.1.1.13.Yoğunluk

Tüzüner (1990)'de verilen yöntemle Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Laboratuvarları'nda yapılan bu analizde 2 mm'lik elekten geçirilmiş toprak numunesi, 100 cm³'lük dereceli mezüre alınmıştır. En iyi yerleşmenin olabilmesi için mezür, 6-7 cm'lik yükseklikten lastik tampon üzerine yavaş yavaş vurulmuştur. Toprağın fazlası atılarak hacim 100 cm³'e getirilmiştir. Alüminyum rutubet kabına aktarılan numune 105 °C'de bir gece bekletilip desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Elde edilen değer 100'e bölünerek örneğin hacim ağırlığı bulunmuştur.

4.1.1.14.Toprak ve bitkilerde Pb, Cd, Zn tayini

Arıtım işleminden sonra toprakta kalan ağır metal içeriklerinin belirlenmesi amacıyla önce toprak ve bitkiler kurutulmuş ve EPA 3051 B "Mikrodalgada Asitle Parçalama Tekniği"ndeki esaslara göre ön işlem yapılmıştır. Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası Laboratuvarı'nda bulunan mikrodalga cihazında (Şekil 4.3) içerisinde ağzı contalı kapakla kapalı olan asit kaplarında bulunan numunelere kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili ışınlar gönderilerek yüksek basınç ve sıcaklıkta numunelerin kısa sürede ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Analiz için 0,5 g toprak örnekleri tartılmış ve mikrodalga cihazında bulunan tüplere konularak üzerlerine 10 ml HNO₃ (nitrik asit) ilave edilmiştir. Daha sonra cihazdan alınan tüpler soğutulmuş ve süzümüştür.



Şekil 4.3. Mikrodalga cihazı

Bitki örneklerinin ön işlemleri ise, Kaçar ve İnal (2008) ve Miller (1998)'de verilen yöntemle gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 0,1 g örnek tartılarak mikrodalga tüplerine konulmuş ve üzerine 9ml HNO₃ ile 3 ml HClO₄ eklenmiştir. Cihazın sıcaklığı 15 dakikada 200 ± 5 °C'ye yükseltilerek, bu sıcakta 15 dakika tutulduktan sonra soğutulmuş ve süzülür. Filtre kâğıtlarından süzülen numuneler, saf su ile 100 ml' ye tamamlanarak EPA 200.7 "ICP-OES Kullanım Standardı"na göre Anadolu Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan Varian marka ICP-OES cihazında analizler yapılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. ICP-OES cihazı

4.1.2. Model Toprakların Hazırlanması

Model topraklar hazırlanırken kurşun, kadmiyum ve çinko derişimleri, Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Ek I-A'da yer alan topraktaki ağır metal sınır değerleri tablosunda, bu ağır metaller için verilen sınır değerlerin üç katı olacak şekilde belirlenmiştir. Ayçiçeği, mısır, kanola bitkilerinin ekimi yapılacak saksılar, şelatlı, 5 ve 10 mmol EDTA şelatlı ve 5 tekrarlı yapılacağından her bitki için 15'er adet saksı bulunan setler hazırlanmıştır. Bu saksıların 15'ine 900 mg/kg Pb içerecek şekilde 5 g Pb (NO₃)₂, 15'ine 9 mg/kg Cd içerecek şekilde 0,05 g CdCl₂, geri kalan 15 adet saksıya da 900 mg/kg Zn içerecek şekilde 14 g ZnSO₄.7H₂O saf suda çözülerek eklenmiştir. Tüm saksılardaki N miktarının eşit

olması için $Pb(NO_3)_2$ ile gelen azot hesaplanarak kadmiyum ve çinko denemeleri yapılan saksıların her birine 1,2 g % 33'lük amonyum nitrat, 500 ml suda çözülerek ilave edilmiştir. Bitkiler ekilmeden önce 5 gün toprağın kurumması ve ekime hazır hale gelmesi beklenmiştir.

4.1.3. Bitkilerin Ekimi ve Hasat

Öncelikle, bitki köklerinin hava alabilmesi için ekim yapılacak saksıların altına 3 adet delik açılmıştır, 3 l'lik saksılara 3,5 kg toprak konulmuştur. Eskişehir Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü Yetkilileri tarafından temin edilen ayçiçeği (*Helianthus annuus* L. 'Sirena'), mısır (*Zea mays* 'TTM 815') ve kanola (*Brassica napus* L. 'Bristol'), tohumları, Eskişehir yöresi'nde yetişebilen yağlık türlerden seçilmiştir. Takip eden bölümde bu bitkilerin genel özellikleri verilmiştir.

Ayçiçeği, kazık kök yapılıdır, kuraklığa karşı dayanıklı bir bitkidir. Yeterli yağış olmadığında verim düşer. Yıllık yağışı 450 mm ve üzeri olan yerlerde sulama yapmadan ayçiçeği yetiştirilebilir. Yetersiz yağış olursa, sulama gerekebilir. Sulama ile ürün ve danelerdeki yağ miktarı artar. Susuz koşullarda dekardan 125-130 kg verim alınır. Bir defa sulandığında 250 kg, iki kez sulandığında 310 kg, üç kez sulandığında da 400 kg ürün alınmaktadır (Süzer, 2004).

Ayçiçek yağında ortalama % 43,38 oleik, % 40,25 linoleik, % 7,16 palmitik ve % 7,48 stearik asit bulunmaktadır. Oleik asit oranıyla yağın işlenebilirliği doğru orantılıdır. Bu nedenle oleik asit oranının yüksek olduğu bitki türleri tercih edilmektedir (Bayrak ve Bayraktar, 1995).

Bu tezde kullanılan ve yağlık ayçiçeği bitkisinin İç Anadolu Bölgesi'nde yetişebilen hibrit türü olan *Helianthus annuus* l. 'Sirena', % 44-48 seviyelerinde yağ oranına sahiptir. Bu ayçiçeği türü, 60-64 günde çiçeklenmekte, 115-120 günde hasada gelmektedir. Bitki boyu 160-170 cm olup, tablası tam eğik ve dışbükeydir. Tavsiye edilen ekim normu: Kuru koşullarda:Max.5.000 bitki/da, Sulu koşullarda:6.000-7.000 bitki/da'dır (Doğan, 2010; http5, 2015).

Mısır üretimi, özellikle ülkemizde sulanır alanların artmasına bağlı olarak son yıllarda önemli artışlar göstermiştir. Sulu tarım alanlarında özellikle ikinci

ürün mısır tarımının yapılması, süt ve besi hayvanı yetiştiricileri için kaliteli, bol ve ucuz yem kaynağı sağlamaktadır. Mısır, doğrudan şeker içermeyip, şekerin bir formu olan nişasta içerir. Nişasta ön işlemlerden geçirilerek glikoz açığa çıkarılıp, fermantasyonla etanol elde edilir (http6, 2013; Meral ve Kanberoğlu, 2012).

Mısırözü yağı, % 19-49 oleik asit, % 34-62 linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Başlıca doymuş yağ asidi ise yaklaşık % 10 ile palmitik asittir (http7, 2014).

Kanola, dünyada farklı tarımsal-iklimsel alanlarda, değişik besin içerikli topraklarda yetiştirilmektedir. Tohumlarında % 40-50 arasında yağ bulunan kanola, soğuklara karşı çok dayanıklı olması, doğal yağışlarla yetinerek ek bir sulama ihtiyacı göstermemesi, en geç Temmuz ayı içerisinde hasat olgunluğuna gelmesi, hasadının kolaylıkla yapılabilmesi ve de kuru tarım koşullarında veriminin yüksek olması nedeniyle ön plâna çıkmaktadır.

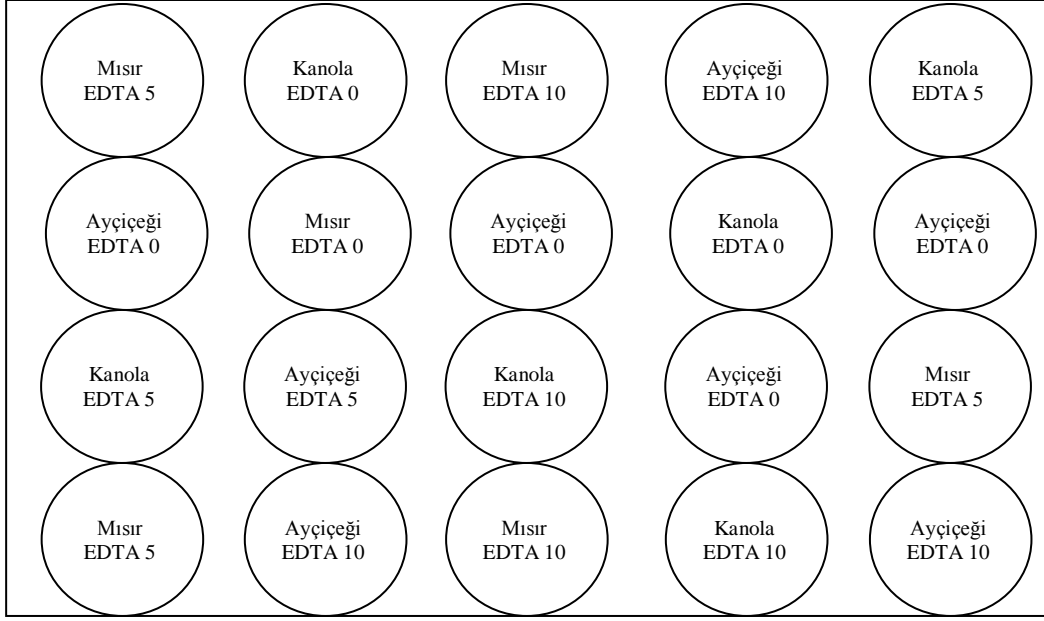
Kanola yağında ortalama % 65 oleik, % 20 linoleik, % 9 linolenik, % 4 palmitik ve % 2 stearik asit bulunmaktadır. Böylece, % 60'ın üzerinde oleik asit içeren kanola, petrol türevi yakıtlara alternatif olabilecek en önemli kaynaklardandır. Günümüzde kanola yağı başta olmak üzere birçok bitkisel yağ “biyodizel” adıyla dizel motorlarda kullanılmakta, sadece bu nedenle bile kanola AB ülkelerinde stratejik ürün olarak kabul edilmektedir (Baydar, 2005).

Tez kapsamında çalışılan bu üç bitki, ekilmeden önce beş gün toprağın kurumması ve ekime hazır hale gelmesi beklenmiştir. Üç bitki türünün her biri için beş tekrarlı olarak yapılan ekimler EDTA “0, 5,10” şeklinde gruplandırılmıştır. Saksılar, Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarının olduğu koridorda paletler üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Genel görünüm

Bir palet üzerindeki saksı düzeni Şekil 4.6’da yer almaktadır.

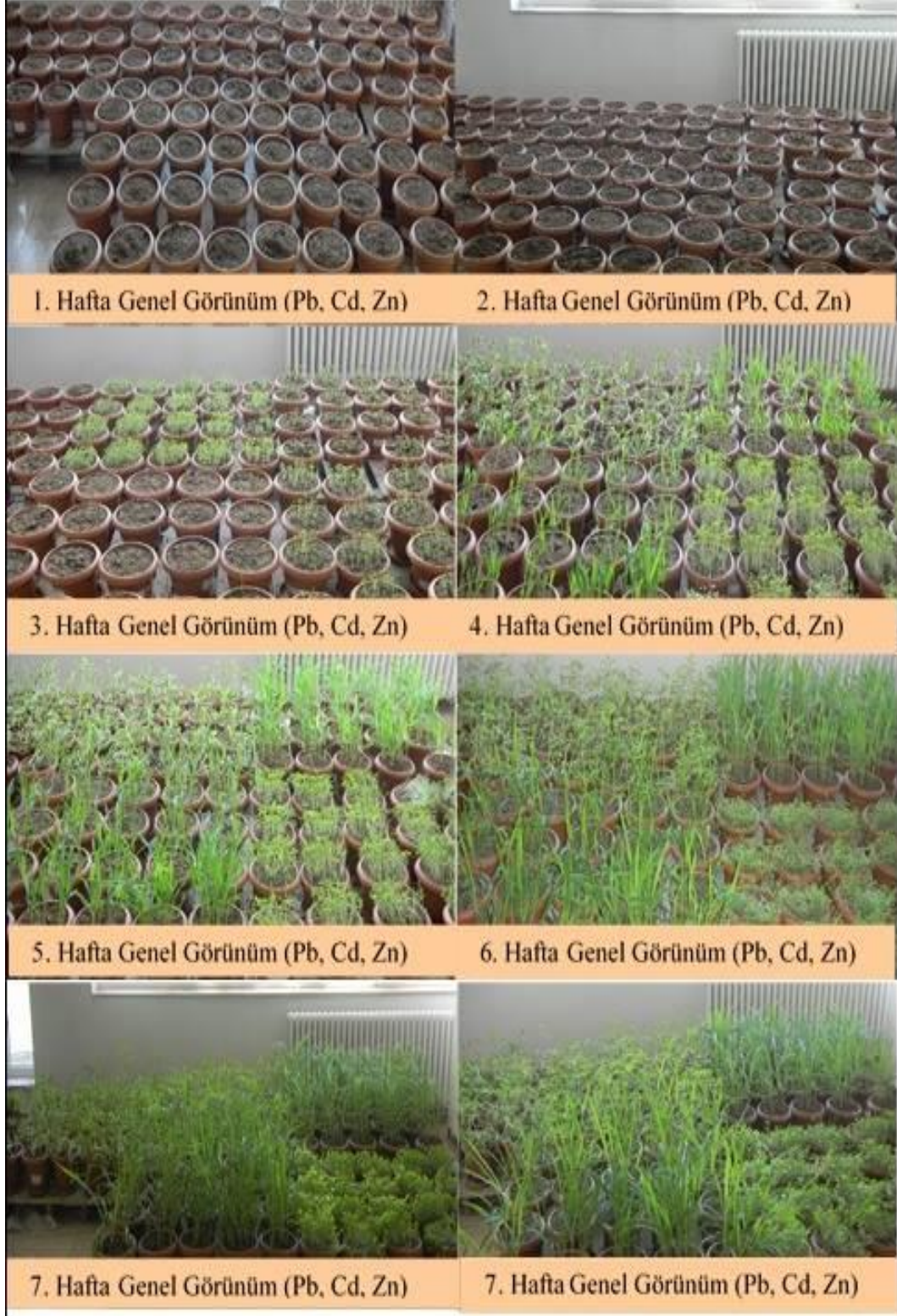


Şekil 4.6. Saksı düzeni

Bitkilere verilecek su miktarı tarla kapasitesi deneyi ile bulunmuştur. Bu deney sonucunda su tutma kapasitesi % 30 bulunmakla beraber, bitkiler saksıda yetişeceğinden, bu oran % 25 olarak alınmıştır.

İlk hafta tohumlarda herhangi bir çimlenme gözlenmemiştir. **İkinci hafta** tüm saksılarda çimlenme başlamıştır. Özellikle ayçiçeği ve kanolalar hızlı gelişim göstermiştir. **Üçüncü hafta** tüm bitkiler gelişim göstermiştir. En çok gelişim ayçiçeğinde olmuştur. **Dördüncü hafta** en çok gelişim mısırlarda olmuştur. Pb ile kirletilmiş saksılar dışındaki tüm saksılara % 33'lük N ilâvesi yapılmıştır. **Beşinci hafta** tüm bitkilerde yeni yapraklar çıkmıştır. **Altıncı hafta** yeni çıkan yapraklar gelişim göstermiş, kanolalarda ise sararmalar başlamıştır. **Yedinci hafta** bitkilerde önemli bir gelişim kaydedilmezken, bazı ayçiçeği yapraklarının sarardığı, bazı kanolaların ise kuruduğu gözlenmiştir. Yedinci haftanın sonunda şelat denemelerinin yapılacağı 30 adet saksının 15'inin her birinde 5 mmol olacak şekilde 1,86 g; geri kalan 15 adet saksının her birinde ise 10 mmol olacak şekilde 3,72 g EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) saf suda çözülerek sulama suyu eklenmiştir. **Sekizinci hafta** itibariyle bitkiler gelişimini tamamlamış olup, EDTA ilâvesinden

1 hafta sonra, saksılardaki bitki gövdeleri makasla kesilerek hasat edilmiştir (Şekil 4.7). Bitkilerin gelişimini belirlemek amacıyla gövde ve kök uzunlukları ölçülmüş ve hasat yapılmıştır.



Şekil 4.7. Bitkilerin haftalık gelişimi

Her bitkinin gövde ve kökleri tartılarak ağırlıkları ölçüldükten sonra kurutma kâğıdı üzerinde kurutulmuştur (Şekil 4.8). Kuruyan bitki kök ve gövdeleri tartılarak kuru ağırlıkları belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Bitkilerin kurutulması

4.2. Piroliz

Tezin ikinci aşamasında, ağır metalleri bünyesine almış bitkiler, türlerine göre piroliz edilmiştir.

4.2.1. Bitkilerin analizi

Piroliz öncesinde hammadde olarak kullanılan bitkilerin analizi gerçekleştirilmiştir. Toprakta kullanılan metodla (ASTM D-3173) nem analizi yapılmıştır. Kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz ile bitkilerin C, H, N, S içerikleri belirlenmiştir. Takip eden bölümde yapılan analizler detaylı olarak verilmiştir.

4.2.1.1. Kül uçucu madde ve sabit karbon tayini

ASTM D-3174'e "Kömür ve Kaktaki Kül Analizi İçin Standart Deney Yöntemi" göre yapılan "kül miktarı" tayininde, nem analizinden çıkan kroze ve örnekler soğuk kül fırınına konulmuş ve sıcaklık 1 saat içerisinde 450-500 °C olana kadar kademeli olarak ısıtılmıştır. Isıtmaya sıcaklık, ikinci saatin sonunda 700-750 °C olacak şekilde devam edilmiş, sıcaklık 750 °C'de iken 2 saat daha

bekletilmiştir. Dördüncü saatin sonunda kül fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Kül miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Kül, \%} = [(A-B) / C] \times 100 \quad (4.11)$$

A: Fırından çıkan kroze+kül ağırlığı, g.

B: Boş krozenin ağırlığı, g.

C: Örneğin ağırlığı, g.

ASTM D-3175'e "Kömür ve Kaktaki Uçucu Madde Analizi İçin Standart Deney Yöntemi" göre yapılan "**uçucu madde miktarı**" tayininde ise 250 µm'lik elekten geçirilen örnekten 1 g alınmış, sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış kroze konulmuştur. Kroze, soğuk fırına konulduktan sonra sıcaklık 950 °C'ye ayarlanmıştır. Sıcaklık 950 °C'ye yükseldikten sonra 7 dakika bekletilmiş ve kroze fırından alınmıştır. Fırından çıkarılan kroze desikatörde soğutulmuş ve tekrar tartılmıştır. Uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı, \%} = [(A-B) / A] \times 100 \quad (4.12)$$

A: Örneğin ağırlığı, g.

B: Fırından çıkan örneğin ağırlığı, g.

$$\text{Uçucu Madde, \%} = C - D \quad (4.13)$$

C: Ağırlık kaybı, %.

D: Nem, %.

Uçucu madde miktarı belirlendikten sonra, "**sabit karbon miktarı**" ASTM D-3172'ye "Kömür ve Kokun Kısmi Analiz Uygulama Standardı" göre aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit Karbon, \%} = 100 - (\text{nem, \%} + \text{kül, \%} + \text{uçucu madde, \%}) \quad (4.14)$$

4.2.1.2. Elementel analiz

Organik bileşiklerdeki C, H, N, S elementlerinin miktar tayini elementel analiz cihazı ile yapılmaktadır. Örnekler yüksek sıcaklıkta, oksijenli ortamda katalitik yakma prensibi ile yakılmakta ve oluşan yanma gazları ayrı ayrı kolonlarda tutulduktan sonra her birinin örnekteki miktarı termal iletkenlik dedektörü aracılığıyla belirlenmektedir. Çalışmada, elementel analiz cihazına verilmek üzere 1-2 mg örnek alınmış ve Anadolu Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO TruSpec CHNS-O Elementel Analiz Cihazı'nda yapılmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Elementel analiz cihazı

4.2.2. Piroliz deneylerinin yapılması

Piroliz deneyleri, Anadolu Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör, 380 S paslanmaz çelikten yapılmış olup, 240 cm³ hacminde sabit yataklı Heinze tipi reaktördür. Bu reaktörü 4000 Watt gücünde, rezistanslı, izolasyonu yapılmış bir fırın çevrelemektedir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. Piroliz Reaktörü

Piroliz deneylerinde ayçiçeği, mısır ve kanola örnekleri reaktöre yerleştirilmiş, sıvı toplama kapları ile bağlantıları yapılmış, kaçakları önlemek amacıyla bağlantı yerleri teflon bant ile iyice sarılmıştır. Sıvı ürün toplama kapları, buz makinesinden elde edilen buzların kullanıldığı buz banyosuna yerleştirilmiştir. Daha sonra, reaktörün kontrol panelindeki voltaj ayarı ile ısıtma hızı 35 °C/dak olarak ayarlanmış, piroliz sıcaklığı ise 500 °C'ye ayarlanmıştır. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra bir saat beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Bağlantılar sökülerek sıvı toplama kapları içinde biriken katran ile su karışımı, diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve ayırma hunisi yardımı ile katran ve su birbirinden ayrılmıştır. Sıvı ürün (katran), susuz Na₂SO₄'tan süzölmüş ve daha sonra döner evaporatörde çözücüsü (DCM) uzaklaştırılarak kalan miktar belirlenmiştir. Katı ürün miktarı, reaktörde kalan miktar tartılarak bulunmuştur. Gaz ürün ise, farktan hesaplanmıştır.

4.2.3. Pirolizden elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi

Pirolizden sonra katı ürünün özelliklerini belirlemek için, bitkilerde kullanılan metotlarla nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz ve ASTM D-1512'ye "Karbon Siyahının pH Analizi İçin Standart Yöntem" göre pH ve ASTM D-1513'e "Karbon Siyahının Yoğunluk Analizi İçin Standart Yöntem" göre yoğunluk analizleri yapılmıştır. Ayrıca Stals ve ark. (2010a) ve EPA

200.7'ye göre katı ve sıvı ürünlerde Pb, Cd, Zn analizleri, sıvı üründe elementel analiz ve katı ürünün stabilizasyon özelliklerini belirlemek için TCLP analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.3.1. pH analizi

Elde edilen katı üründe ASTM D-1512'e göre yapılan pH tayininde, 1,5 g örnek alınmış ve 50 ml'lik behere konulmuştur. 20 ml saf su ve birkaç damla aseton ilave edildikten sonra ultrasonik banyoda üç dakika karıştırılmış ve daha sonra pH metre ile ölçüm yapılmıştır.

4.2.3.2. Pb, Cd, Zn analizleri

Piroliz sonrası katı ve sıvı ürünlerin ön işlemi için Stals ve arkadaşlarının (2010a) bu konuda yaptıkları çalışmada yer alan analiz yöntemi kullanılmıştır. Piroliz katı ürününden 250 mg tartılarak, iki aşamalı bir ön işlem yapılmıştır. İlk aşamada; 5 ml HNO₃ ve 3 ml H₂O₂ eklenerek tüpün ağzı kapatılmış ve mikrodalgada, Çizelge 4.2'de verilen program kullanılmıştır. İkinci aşamada, örnekler soğuduktan sonra tüplere 2 ml HNO₃ ve 1 ml H₂O₂ eklenerek tüpün ağzı kapatılmış ve Çizelge 4.3'te verilen program kullanılmıştır. Sonra, ürünler balon jojeye konularak üzerleri saf su ile 50 ml'ye tamamlanmış ve Varian marka ICP-OES cihazında ağır metal miktarları (Pb, Cd, Zn) ölçülmüştür.

Çizelge 4.2. Katı ürün ön işlemi için kullanılan mikrodalga programı

Süre (dk)	Güç (W)
Aşama I: örneğe 5ml HNO ₃ + 3 ml H ₂ O ₂	
2	200
1	0
5	200
5	340
5	400
20	340
10	Havalandırma

Çizelge 4.2. (Devam) Katı ürün ön işlemleri için kullanılan mikrodalga programı

Süre (dk)	Güç (W)
Aşama II: soğutulduktan sonra örneğe 2ml HNO ₃ + 1 ml H ₂ O ₂	
5	200
5	340
5	400
5	500
15	340
10	Havalandırma

Piroliz sıvı ürününün üzerine 4 ml HNO₃ ve 2 ml H₂O₂ eklenerek tüpün ağzı kapatılmıştır. Mikrodalgada Çizelge 4.3'te verilen program kullanılarak ön işlem gerçekleştirilmiştir. Sonra, ürünler balon jöjeye konularak üzerleri saf su ile 25 ml'ye tamamlanmış ve yine ICP-OES cihazında ağır metal (Pb, Cd, Zn) miktarları ölçülmüştür.

Çizelge 4.3. Sıvı ürün ön işlemleri için kullanılan mikrodalga programı

Süre (dk)	Güç (W)
5	250
5	400
5	0
5	500
10	Havalandırma

4.2.3.3. Katı atıkların su ile çalkalanarak özütlenmesi

Çalışmada TS 9394 "Atıklar-Katı Atıkların Su İle Çalkalanarak Ekstraksiyon Metodu" kullanılarak elde edilen özütlerde ağır metal analizleri yapılmıştır. $\pm 0,01$ g duyarlılıkta en az 70 g olarak tartılan numuneler etüvde 16-20 saat $104 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuş, analiz için kullanılacak numunelerin katı madde miktarı belirlenmiştir. Ayrıca, en az 40 g olacak şekilde numuneler hazırlanmış ve numunenin bulunduğu kaba, numune kütlesinin 20 katına eşit miktarda ml olarak bir hacim saf su ilave edilmiş ve karışım 18 ± 2 saat 30 rpm'de karıştırılmıştır. Daha sonra süzülen numunelerin ağır metal miktarları (Pb, Cd, Zn) ICP-OES cihazında ölçülmüştür.

4.2.3.4. Yoğunluk analizi

Elde edilen katı üründe ASTM D-1513'e göre yapılan yoğunluk tayininde, darası alınmış bir mezüre kütlesi belli olan bir miktar örnek konulmuş ve örneğin mezürde kapladığı hacim belirlenmiştir. Kütleinin hacme bölünmesiyle yoğunluk hesaplanmıştır.

4.3. Arıtım Yöntemlerinin MCDM Teknikleri ile Karşılaştırılması

Bu tez çalışmasının son aşamasında, ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımı için en uygun yöntemin belirlenebilmesi ve karar vericilere destek olmak amacıyla, MCDM (Çok Ölçütlü Karar Verme) teknikleri kullanılmıştır. Bu teknikler ANP (Analitik Serim Süreci) ve ELECTRE (Elimination Et Choix Traduisant la Réalité) olarak bilinen yöntemler olup, değerlendirmeye alınan arıtım yöntemleri ise biyolojik arıtım, elektrokinetik, fitoremediasyon, fiziksel izolasyon, toprak yıkama (flushing), vitrifikasyon şeklindedir.

4.3.1. ANP yöntemi

ANP (Analitik Serim Süreci-Analytic Network Process), bileşenler arasındaki ilişkileri ve yönlerini tanımlayarak bir serim şeklinde ifade eder. Bu yapı sayesinde, doğrudan ilişkilendirilmemiş bileşenler arasında olabilecek dolaylı etkileşimler ve geri bildirimler de dikkate alınmaktadır. Sistem, karar vericinin kişisel yargı ve değerlendirmelerine bağlı olarak seçenekleri en önemliden en önemsiz doğru sıralar. Hatta seçeneklerin önem derecesini de belirleyerek seçeneklerin birbirlerine ne kadar yakın veya uzak olduğunu, bir seçeneğin belirlenen hedefi ne kadar sağladığını da gösterir.

En basit ANP yapısı, tek bir serimden ibarettir, en karmaşık halde ise, her bir seçeneğin doğurabileceği fayda, maliyet, fırsat ve riskler birlikte analiz edilebilir. Çeşitli formüller kullanılarak, seçeneklerin her bir model için aldığı değerler tek bir değere dönüştürülürler. Dikkat edilmesi gereken konu; faydalar, maliyetler, fırsatlar ve risklerin, problemin yapısına göre farklı önem derecelerine

sahip olabilecekleridir. Bu ağırlıklandırmaya “Fayda-Fırsat-Maliyet-Risk” (Benefit Opportunity Cost Risk) (BOCR) analizi denir (Özkan, 2008).

ANP’de ölçütlerin ve seçeneklerin birbirine göre önemlerini belirleyebilmek için ikili karşılaştırmalar yapılır. Seçeneklerin karşılaştırılması, her bir ölçüt için ayrı ayrı yapılır. Sayısal olarak ifade edilebilen ölçütler için seçenekleri karşılaştırmada bir sorun yoktur. Ama sayısal olarak ifade edilemeyen ölçütler için bir seçeneğin diğerinden ne kadar önemli olduğunu belirlemek kolay değildir. Sayısal olarak ifade edilemeyen ölçütlerin karşılaştırılmasında Çizelge 4.4’teki ölçütler kullanılır (Kulaç, 2006).

Çizelge 4.4. ANP yönteminde kullanılan derecelendirmeler

Önem derecesi	Tanım	Açıklama
1	Eşit derecede önemli	İki faaliyet, amaca eşit düzeyde katkıda bulunuyor.
3	Orta derecede önemli	Tecrübe ve yargı, bir faaliyeti diğerine orta derecede tercih ettiriyor.
5	Kuvvetli derecede önemli	Tecrübe ve yargı, bir faaliyeti diğerine kuvvetli derecede tercih ettiriyor.
7	Çok kuvvetli derecede önemli	Bir faaliyet güçlü bir şekilde tercih ediliyor ve baskınlığı uygulamada rahatlıkla görülüyor.
9	Aşırı derecede önemli	Bir faaliyetin diğerine tercih edilmesine ilişkin kanıtlar çok büyük güvenilirliğe sahip.
2, 4, 6, 8	Ortalama değerler	Uzlaşma gerektiğinde kullanılmak üzere iki yargı arasına düşer.

Çizelgeye göre belli bir ölçüt için seçeneğin biri diğerinden çok daha önemli ise 9 değeriyle, seçenekler arasında eşitlik varsa veya önem derecesi açısından bir fark olmadığı düşünülüyorsa 1 değerini kullanmak gerekir. Kararsız kalınan durumlarda 2, 4, 6, 8 gibi ara değerleri kullanmak gerekir. Örneğin karşılaştırılan iki öge arasından biri diğerinden 5 kattan daha fazla önemliyse ama 7 kat da önemli değilse, bu durumda ortalama değer olan 6 kullanılması uygundur. Yöntemin ayrıntıları için Kulaç (2006) ve Özkan (2008) çalışmaları incelenebilir.

Bu çalışmada, ANP yöntemi yaklaşımıyla, fayda ve fırsat kümeleri birlikte ele alınarak BCR (Benefit-Cost-Risk, Fayda-Maliyet-Risk) modeli kurulmuştur. Biyolojik arıtım, elektrokinetik, fitoremediasyon, fiziksel izolasyon, toprak yıkama (flushing), vitrifikasyon olmak üzere altı arıtım yöntemi değerlendirilmiştir. Karar vericiler olarak, üniversitedeki akademisyenler ve

toprak uzmanlarından oluşan bir ekip kurulmuş ve bu ekip aşağıdaki ölçütleri kullanarak değerlendirme yapmıştır.

Fayda kümesindeki ölçütler:

- Arıtım süresi: Hem maliyetler açısından hem de kirletici yapısının ve kirleticinin yeni ortamlara taşınımının önlenmesi açısından, işlemin kısa sürmesi önemlidir.
- Uygulama kolaylığı: Yöntemdeki prosesler, ihtiyaç duyulan malzeme miktarı, her tür toprakta uygulanabilme olanakları açısından karşılaştırma yapılmıştır.
- Kimyasal kullanımı: Bu ölçüt, maliyeti arttırmanın yanında yeni kirleticilerin oluşumuna sebep olarak ek prosesler gerektirebilir. Bu nedenle kimyasal kullanımı ne kadar azsa proses verimi de o kadar artacaktır.
- Yöntemin etkinliği (%): En önemli ölçütlerden biridir. Her alternatifin, etkinlik yüzdesi değerlendirilmiştir.

Maliyet kümesindeki ölçütler:

- İşletme maliyeti: Metreküp başına düşen enerji ihtiyacı, personel maliyeti, nakliye işlemlerine ait giderlerdir.
- Ön işlem maliyeti: Metreküp başına düşen hazırlık maliyetleridir. Kirli bölgenin işleme hazır hale getirilmesi, kazı, gerekli ekipmanların sağlanması bu maliyetler içindedir.
- Yatırım maliyeti: Metreküp başına düşen ilk yatırım maliyeti ele alınmıştır.

Risk kümesindeki ölçütler:

- Etkin arıtım derinliği: Her yöntemin verimli olduğu saha derinliği farklıdır.
- İklim koşulları: Prosesin iklim koşullarından etkilenmesi, her bölgede kullanımını ve her mevsim uygulanabilmesini sınırlandırdığı gibi arıtım süresini de değiştirebilir.
- Prosesin uygulanması sonucu atık oluşumu: Gerek proste kullanılan ana materyaller gerekse katkı maddeleri nedeniyle oluşan atıkların arıtımı ve nihai bertarafı gerekebilir.
- Toprak kalitesinin bozulması: Kullanılan kimyasallar, katkı maddeleri, uygulanan işlemler nedeniyle toprak yapısında değişiklikler olabilir.

Çalışmada, ANP yönteminin uygulanmasında kullanılan Super Decision yazılımı ile, BCR (Benefit, Cost, Risk-Fayda, Maliyet, Risk) Modeli kurulmuştur.

BCR Modelinde formüle ait değerler;

- Fayda = 1/6,
- Maliyet = 1/3,
- Risk = 1/2

$$\text{Maliyet}=\text{Fayda}+1/\text{Maliyet}+1/\text{Risk} \quad (4.16)$$

Seçilen altı arıtım teknolojisi için her bir alternatif “fayda, maliyet, risk” açısından değerlendirilmiştir (Çizelge 4.5).

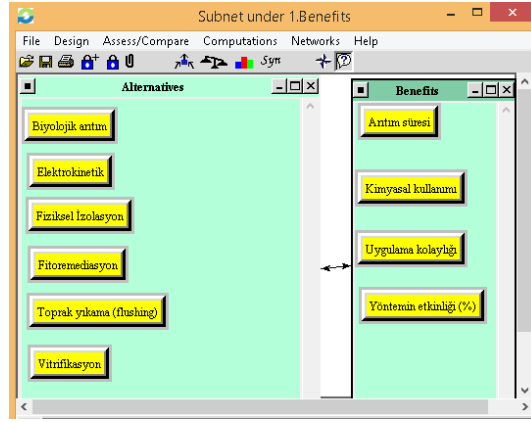
Çizelge 4.5. Arıtım yöntemlerinin her bir ölçüt açısından değerlendirilmesi

Küme	Ölçüt	Biyolojik arıtım	Elektrokinetik	Fitoremediasyon	İzolasyon	Toprak yıkama (flushing)	Vitrifikasyon
FAYDA	Uygulama kolaylığı	Bakterilerin pH, toksisite, sıcaklık gibi faktörlerden çabuk etkilenmesi nedeniyle sistem bozulduğunda düzeltmek zordur (Khan ve ark., 2004).	Vadoz zonun kuru olmadığı tüm topraklara uygulanabilir. Uygulama uzmanlık gerektirir(EPA, 1997).	Uygulaması kolaydır. Bölgeye uygun bitki türleri kullanılabilir.	Jeolojik yapısı uygun olan tüm bölgelerde uygulanabilir.	Homojen ve geçirgenliği yüksek topraklarda verimlidir (Sims, 1990; Türkoğlu, 2006).	Tanecik boyutu önemlidir, uzmanlık gerektirir (Kocaer ve Başkaya 2003).
	Arıtım süresi	1-5 yıl (Khan ve ark., 2004).	10 gün-3 ay arasında değişir (Cauwenberghe, 1997; EPA, 1997).	2 ay-5 yıl arasında değişir. 5 yılı aştığı durumlar da olabilir (Khan ve ark., 2004).	6 ay-2 yıl arasında değişir (Khan ve ark., 2004).	1- 6 ay arasında değişir (Khan ve ark., 2004).	10-20 gün arasında değişir (EPA, 1997).
	Yöntemin etkinliği	% 50-75 (Khan ve ark., 2004).	% 90'ın üzerindedir (Lageman, 1993; Palma, 2005).	% 50-75 (Khan ve ark., 2004).	% 75-90 (Khan ve ark., 2004).	% 90 üzerindedir. (Khan ve ark., 2004).	% 90'ın üzerindedir (Khan ve ark., 2004).
	Kimyasal kullanımı	Besi maddesi olarak kimyasal eklenmesi gerekebilir.	Gözenek sıvısı ya da elektrolit ilâvesi gereken durumlarda kullanılır (Bilgin, 2010).	Gübre ilâvesi gerekebilir.	Yoktur.	Kimyasal ajanlar kullanılır (Nakagawa ve ark., 2008).	Yoktur.
MALİYET (\$/m ³) (Khan ve ark., 2004).	Ön işlem	30	30	20	50	30	200
	Yatırım	15	60	10	75	140	150
	İşletme	15	45	10	25	50	500

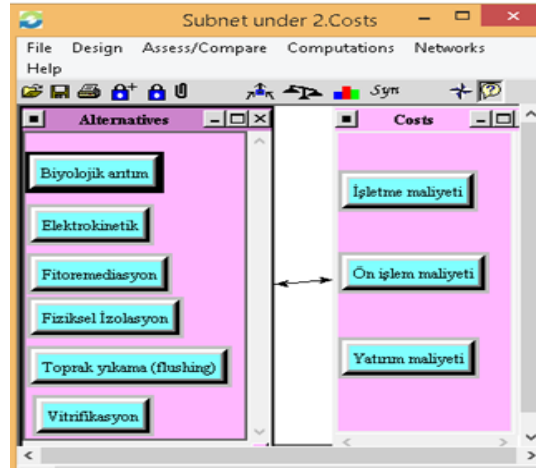
Çizelge 4.5. (Devam) Arıtım yöntemlerinin her bir ölçüt açısından değerlendirilmesi

Küme	Ölçüt	Biyolojik arıtım	Elektrokinetik	Fitoremediasyon	İzolasyon	Toprak yıkama (flushing)	Vitrifikasyon
RİSK	Toprak kalitesinin bozulması	Mikroorganizmalar için uygun ortam sağlanması halinde toprak kalitesi artar (EPA , 2010).	Minerallerde azalma veya elektrotların korozyon ya da elektrolizi nedeniyle kalite düşebilir (Kocaer ve Başkaya, 2003).	Toprak kalitesi artar.	Kalite çok düşüktür (kirlilik giderimi yoktur) (Khan ve ark., 2004).	Proses eklenen kimyasallar nedeniyle yapı değişebilir (Khan ve ark., 2004).	Isıl işlem sonucu organiklerin de yapısı değişebilir ve kalite düşebilir (Khan ve ark., 2004).
	Etkin arıtım derinliği	Sınırlıdır (Khan ve ark., 2004).	Her derinlikte uygulanabilir (EPA, 1997).	Yüzeyden 100 cm derinliğe kadar etkindir (EPA, 1997)	Her derinlikte uygulanabilir (EPA, 1994)	Her derinlikte uygulanabilir (EPA, 1997).	Her derinlikte uygulanabilir 3 m' den daha yakın kirleticiler için ekonomik değildir (EPA, 1997).
	İklim koşulları	Çok önemlidir.	Önemsizdir.	Çok önemlidir.	Önemsizdir.	Önemsizdir.	Önemsizdir.
	Prosesin uygulanması sonucu atık oluşumu	Oluşmaz.	Kimyasal etkileşimler sonucu oluşabilir (Kocaer ve Başkaya, 2003).	İkincil atık oluşumu minimumdur. Bitkiler depolanmalıdır (Khan ve ark., 2004; Scragg, 2005).	Oluşmaz.	Su ve uçucu emisyon oluşabilir (EPA, 1997).	Gaz emisyonlar oluşabilir (Kocaer ve Başkaya, 2003).

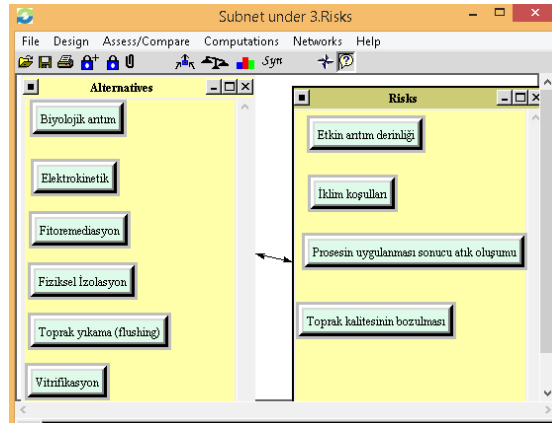
Yöntemler, fayda/maliyet/risk kümeleri altındaki ölçütler açısından Çizelge 4.4'teki derecelendirmeler kullanılarak karşılaştırılmıştır (Şekil 4.11).



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.11. Analitik Serim Süreci çalışmasıyla ilgili yazılım görüntüleri

- (a) Fayda kümesi ölçütleri
- (b) Maliyet kümesi ölçütleri
- (c) Risk kümesi ölçütleri

4.3.2. ELECTRE III yöntemi

ELECTRE sözcüğü, “Elimination Et Choix Traduisant la Réalité” sözcüklerinin baş harflerinden oluşmaktadır ve “Gerçeği Yansıtan Eleme ve Seçim” anlamına gelmektedir. Geliştirilen birçok MCDM modelinin her biri katı kısıtlara sahiptir. Analitik Serim Süreci (ANP) ve bulanıklık modelleri ile sadece sıralamaların üstesinden gelinebilirken, ELECTRE yönteminde farklı ölçütler tek bir ölçüğe indirgenmeksizin analiz edilebilirler. ELECTRE III yöntemi, çoklu alternatiflerin öntanımlı kategorilerinin belirlenmesine olanak sağlar (Türker, 1986; Tam ve ark., 2003).

ELECTRE III yöntemi, her bir ölçütün diğerleriyle ikili karşılaştırılmasıyla başlamaktadır. Buradaki karşılaştırma, “a” alternatifi en az “b” kadar iyidir ya da “a” “b”den üstündür savının güvenilirliğini kabul etmek veya reddetmek ya da daha genel bir ifadeyle değerlendirebilmek amacıyla yapılmaktadır. Bu sırada aşağıdaki üç görüş dikkate alınmaktadır:

- Her bir ölçüt için farksızlık ve tercih eşikleri belirlenir.
- Her bir ölçütün görelî önem katsayısı belirlenir.
- İki alternatifin görelî karşılaştırılmasında, ölçütlerin alt kümesinde birinin diğerinden önemli derecede üstün olması durumunda, ortaya muhtemel darboğazlar çıkabilmektedir. Ancak, tamamlayıcı bir alt grupta en azından bir ölçüt açısından daha kötüsü olabilmektedir (Okan, 2009).

ELECTRE III sürecinde öncelikle, uygunluk $[C(a,b)]$ ve ardından uygunsuzluk $[D(a,b)]$ değerlerinin hesaplanması gerekir. İzleyen adımda veto değerlerine bağlı olarak öne geçme veya güvenilirlik derecesi olarak adlandırılan $S(a,b)$ değerleri hesaplanır. Son adımda distilasyon süreci ile seçenekler sıralanır (Özkan, 2008).

Bu yöntemde eşik kavramı da çok önemlidir. ELECTRE III yönteminde, açıkça kayıtsızlık (indifference), tercih (preference) ve veto (veto) olarak adlandırılan eşikler gözönüne alınır. Bu eşikler; sayısal sabitler veya her bir ölçüt için karşılaştırılan seçeneklerin performans değerinin bir fonksiyonu olarak iki şekilde olabilirler. ‘q’, ‘p’ ve ‘v’ harfleri sırasıyla kayıtsızlık (indifference), tercih (preference) ve veto (veto) eşiklerini tanımlar ve $q[g(a)]$, $p[g(a)]$, $v[g(a)]$ olarak

gösterilir. Problem, belirlenen ölçütler ve seçeneklere göre formüle edildikten sonra her bir ölçütün ağırlıklarına ve eşik değerlerine ihtiyaç vardır ve bunları karar vericiler belirlemelidir (Özkan, 2008).

Yöntemin ayrıntıları için Tam ve ark. (2003) ile Özkan (2008) çalışmaları incelenebilir.

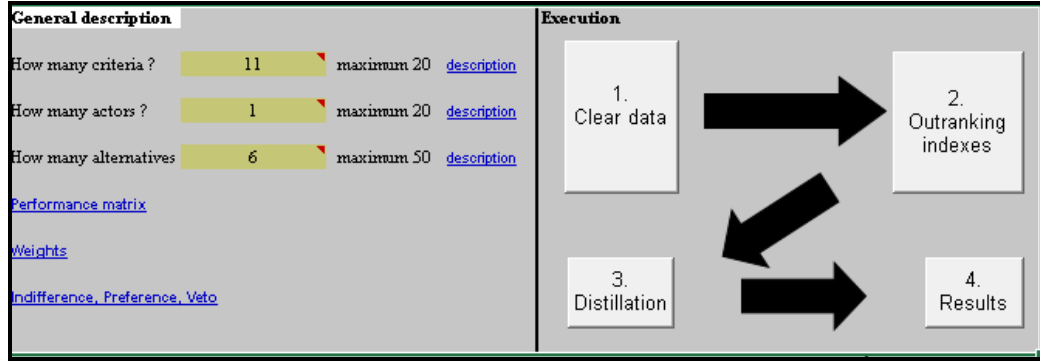
ELECTRE III tekniğinin gereği olarak bir başlangıç tablosundan hareket edilir. Bu tabloda, sütunlar seçeneklere (alternatiflere), satırlar ise (ölçütlere) ayrılır. Üstteki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanan alternatifler ve ölçütler, oluşturulmuş olan karar verici ekip tarafından ELECTRE III yöntemi ile değerlendirilmiştir. Bu ölçütler, ortak bir değerlendirmeyle ağırlıklandırılmış (toplamları 100'dür) ve Çizelge 4.6'daki performans matrisi oluşturulmuştur.

Çizelge 4.6. Electre III yöntemiyle toprak arıtım yöntemi seçiminde kullanılan ölçütlerin değerlendirilmesi

Ölçüt no	Ölçüt Adı	Ölçüt Ağırlığı (w)	Tercih Yönü	Birim*	Alternatifler						Tercih eşik değerleri (p _j)		Performans eşik değerleri (q _j)	
					a1	a2	a3	a4	a5	a6	A	β	A	β
g1	Arıtım süresi	10	azalan	Gün	180	90	180	730	180	20	0	20	0	10
g2	Kimyasal kullanımı	10	azalan	Puan (1-9)	5	7	2	1	9	6	0	2	0	1
g3	Uygulama kolaylığı	20	artan	Puan (1-9)	3	2	9	5	4	2	0	3	0	1
g4	Yöntemin etkinliği	5	artan	%	65	95	65	80	95	95	0	10	0	5
g5	İşletme maliyeti	5	azalan	\$/m ³	15	45	10	20	50	500	0	30	0	10
g6	Ön İşlem maliyeti	10	azalan	\$/m ³	30	30	20	50	30	200	0	20	0	10
g7	Yatırım maliyeti	10	azalan	\$/m ³	15	60	10	75	140	150	0	30	0	10
g8	Etkin arıtım derinliği	5	artan	M	1	50	1	50	15	50	0	20	0	5
g9	İklim koşulları	5	azalan	Puan (1-9)	8	1	6	1	1	1	0	3	0	1
g10	Prosesin uygulanması sonucu atık oluşumu	10	azalan	Puan (1-9)	2	8	2	2	8	5	0	3	0	2
g11	Toprak kalitesinin bozulması	10	azalan	Puan (1-9)	3	4	1	9	3	4	0	5	0	1

*:Sayısal olmayan değerler 1-9 arasında ölçeklendirilmiştir. 1: kabul edilemez; 2: çok kötü; 3: kötü; 4: orta kötü; 5:orta; 6: orta iyi; 7: iyi; 8: çok iyi ve 9: mükemmel.

Karar vericiler tarafından oluşturulan performans matrisindeki veriler, excel formatında hazırlanmış ELECTRE III yönteminin uygulandığı yazılıma aktarılarak alternatif arıtım yöntemlerinin sıralanması sağlanmıştır. Şekil 4.12’de ELECTRE III yazılım görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.12. ELECTRE III yazılımına ait görüntü

Karar vericiler tarafından, alternatif arıtım seçeneklerini değerlendirme esnasında kullanılacak ölçütler ve özellikleri tanımlanmıştır. Bu ölçütlere ait değerler girilerek performans matrisi oluşturulmuştur. Bu matris oluşturulurken sayısal olmayan değerler 1-9 arasında ölçeklendirilmiştir. 1: kabul edilemez; 2: çok kötü; 3: kötü; 4: orta kötü; 5:orta; 6: orta iyi; 7: iyi; 8: çok iyi ve 9: mükemmel (Şekil 4.13).

Criteria description		return to the general description	
Name	Ascending order	Units	
criterion 1	Artım süresi	decreasing	gün
criterion 2	Kimyasal kullanımı	decreasing	Score between 1 to 9
criterion 3	Uygulama Kolaylığı	increasing	Score between 1 to 9
criterion 4	Yöntemin etkinliği	increasing	%
criterion 5	İşletme Maliyeti	decreasing	\$/m ³
criterion 6	Ön İşlem Maliyeti	decreasing	\$/m ³
criterion 7	Yatırım Maliyeti	decreasing	\$/m ³
criterion 8	Etkin arıtım derinliği	increasing	m
criterion 9	İklim koşulları	decreasing	Score between 1 to 9
criterion 10	Prosesin uygulanması sonucu atık oluşumu	decreasing	Score between 1 to 9
criterion 11	Toprak kalitesinin bozulması	decreasing	Score between 1 to 9

Şekil 4.13. ELECTRE III yönteminde kullanılan ölçütlere ait yazılım görüntüsü

Sonra ELECTRE III yönteminde karar vericiler tarafından değerlendirilen alternatifler tanımlanmıştır (Şekil 4.14)

Actors description return to the general description			Alternatives description return to the general description			Execution
Name	Acronym		Name	Acronym		
actor 1	Antum Metodu	ArtMtd	alternative 1	Biyolojik antum	a1	
actor 2			alternative 2	Elektrokinetik	a2	
actor 3			alternative 3	Fitoremediasyon	a3	
actor 4			alternative 4	Fiziksel İzolasyon	a4	
actor 5			alternative 5	T oprak yıkama (flushing)	a5	
actor 6			alternative 6	Vitrifikasyon	a6	

Şekil 4.14. ELECTRE III yönteminde değerlendirilen alternatiflere ait yazılım görüntüsü

Karar vericiler tarafından ölçütler kendi aralarında değerlendirilerek, toplamda 100 olacak şekilde, her bir ölçüt için ağırlıklandırma ve eşik değerler belirlenmiştir (Şekil 4.15). Her bir ölçüt için kayıtsızlık (indifference), tercih (preference) ve veto (veto) değerleri girilmiştir.

Weights		return to the general description				Execution						
Sum of weights	100	critterion 1	critterion 2	critterion 3	critterion 4	critterion 5	critterion 6	critterion 7	critterion 8	critterion 9	critterion 10	critterion 11
Antum Metodu		10,00	10,00	20,00	5,00	5,00	10,00	10,00	5,00	5,00	10,00	10,00
Indifference, Preference, Veto		return to the general description				Execution						
		critterion 1	critterion 2	critterion 3	critterion 4	critterion 5	critterion 6	critterion 7	critterion 8	critterion 9	critterion 10	critterion 11
Indifference	alpha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	beta	10	1	1	5	10	10	10	5	1	2	1
Preference	alpha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	beta	20	2	3	10	30	20	30	20	3	3	5
Veto	alpha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	beta	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Şekil 4.15. Ölçütlerin ağırlıklandırılması ve eşik değerlerine ait yazılım görüntüsü

5. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Tezde kullanılan toprağın fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan toprağın özellikleri

Toprak özellikleri		mg/kg	
		Al	1540
pH	8,09	Ca	4264
Bünye analizi	CL	Cd	0,19
Yoğunluk (g/cm ³)	1,38	Cr	7,97
Elektriksel iletkenlik (mmhos/cm)	0,63	Cu	10,1
Bitkiye yararışlı potasyum (K ₂ O) (kg/da)	456	Fe	769
Bitkiye yararışlı fosfor (P ₂ O ₅) (kg/da)	17	K	976
%		Mg	6569
Kireç	7,1	Mn	305
Toplam tuz	0,04	Na	182
Tarla kapasitesi	31	Ni	27
Solma noktası	21	P	364
Suya doygunluk	62	Pb	7,5
Organik karbon	2	S	260
Organik madde	3	Zn	22,3

Geçit Kuşağı Araştırma Enstitüsü ile gerçekleştirilen ortak çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre saksı deneylerinde kullanılan toprağın özellikleri şu şekildedir:

- Doymuşluk değeri % 62 oranında ve kum-silt-kil yüzdelere göre bünye üçgeninde CL (clay-loam) sınıfında olduğundan, toprak “killi tınlı toprak” grubuna girmektedir. Bu tip topraklar % 30-50 arasında kum içermekte olup; tava gelmesi kolay olduğundan tarım için elverişlidir.
- Toplam tuz oranı % 0,04 ile “tuzsuz” (0-0,15) sınıfındadır. Tuz seviyesinin yüksek olmayışı, alkalilik ve bitkiye gerekli besin maddelerinin uygun formda muhafazası açısından olumludur.
- Toplam kireç oranı % 7,1’dir (4-8) ve “orta kireçli” toprak sınıfındadır. Su tutma kapasitesi için etkili bir parametredir, bu seviye ile olumsuz bir etkisi bulunmamaktadır.
- Organik madde oranı % 2 olup “orta” düzeydedir ve bitki yetiştirmek için uygundur. Bitkilerin temel besin maddeleri fosfor ve kükürdün ana kaynağıdır. Fosfor analizleri ile toprağın yeterli miktarda fosfor içerdiği belirlenmiştir.

- pH değeri 8 olup “orta derecede alkali toprak” grubu içinde yer almaktadır. Yüksek alkali topraklarda organik madde miktarı az olmakla birlikte bu düzeyde çoğu bitki sorunsuzca yetişmektedir. Ayrıca yukarıda da belirtildiği üzere organik madde oranı yeterlidir.

5.1. Kurşun ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Kurşun gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir. Mısır ve ayçiçeği en az Pb’li toprakta gelişim göstermiştir. Materyal ve Yöntem Bölümü’nde belirtildiği üzere, Pb ile kirletilmiş model toprak için, toprağa Pb(NO₃)₂ bileşiği eklenmiştir. Diğer saksılara Pb bileşiği içindeki N’yi karşılamak üzere, beşinci hafta, % 33’lük azot, suda çözülerek eklenmiştir. Kurşunla kirletilmiş saksılardaki N, bitki bünyesine yeterince alınamadığından, bitkilerdeki büyüme diğerleri kadar olmamıştır.

Çizelge 5.2. Pb gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri

Kirlenici	Pb			
	Uzunluk (cm)		Nem, %	
	Gövde	Kök	Gövde	Kök
Ayçiçeği	35,25±1,73	5,84 ±0,56	95,62±1,18	87,09±2,98
Mısır	30,37±1,25	11,18±3,06	88,25±2,16	61,37±2,05
Kanola	7,15 ±0,96	3,12 ±0,72	85,27±3,63	78,65±4,63

± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Bitkilerle arıtım çalışmalarından sonra yapılan ağır metal analizleri ile belirlenen toprak ve bitki gövdelerinin Pb içeriği Çizelge 5.3’te verilmiştir. Toprakta en yüksek Pb giderim verimi (% 92) kanolayla elde edilmiş ve Pb alımı şelat ilâvesiyle birlikte artmıştır.

Çizelge 5.3. Pb içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Pb içeriği

Bitki	EDTA	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
		mg Pb/kg bitki		
Bitki	EDTA 0	48,17 ±2,33	67,63 ±4,33	58,15 ±4,00
	EDTA 5	168,42±2,02	116,68±3,18	185,21±1,39
	EDTA 10	353,18±5,20	354,58±3,11	492,48±4,34
Toprak	mg Pb/kg toprak			
	EDTA 0	574,30 ±1,48	601,54 ±1,80	762,81 ±3,25
	EDTA 5	413,76 ±1,96	300,67 ±2,25	267,35 ±1,88
	EDTA 10	299,83 ±1,96	232,63 ±3,48	95,97 ±2,05

EDTA0: EDTA’sız; EDTA 5: 5 mmol EDTA’lı; EDTA 10: 10mmol EDTA’lı
± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Elde edilen sonuçlar Pb giderimi üzerinde EDTA ve bitki türlerinin etkisinin anlamlılığını belirlemek için lisanslı Minitab 16 yazılımı kullanılarak tek yönlü varyans analiziyle (ANOVA, ANalysis Of VAriance-Varyans Analizi) değerlendirilmiştir (Çizelge 5.4). Çok sayıda bağımsız değişken grubunun olması durumunda tercih edilen ANOVA, bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır. Tezde, ANOVA sonucu elde edilen F değerleri % 95 güven düzeyinde irdelenmiştir. Tüm sonuçlarda $p < 0,05$ olduğu için: %95 güvenle, ağır metal derişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilir. Toprakta hem EDTA hem de bitki türleri için bulunan F değerleri “5,27 ve 15,63”, $F(0,05; 2; 126) = 3,07$ değerinden büyük olduklarından, bitki türlerinin ve EDTA’nın topraktan Pb giderimine istatistiki açıdan anlamlı etkisinin olduğu ancak, EDTA ve bitki türlerinin etkileşimi için bulunan F değeri “1,28”, $F(0,05; 4; 126) = 2,68$ değerinden küçük olduğundan, bu iki bağımsız değişkenin birbiriyle etkileşimi olmadığı söylenebilir. Bitki sonuçları değerlendirildiğinde, bulunan F değerleri, $F(0,05; 2; 18) = 3,55$ değerinden büyük olduğundan, yine bitki türlerinin ve EDTA’nın Pb giderimine istatistiki açıdan anlamlı etkisi gözlenmektedir.

Çizelge 5.4. EDTA ve bitki türlerinin Pb giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

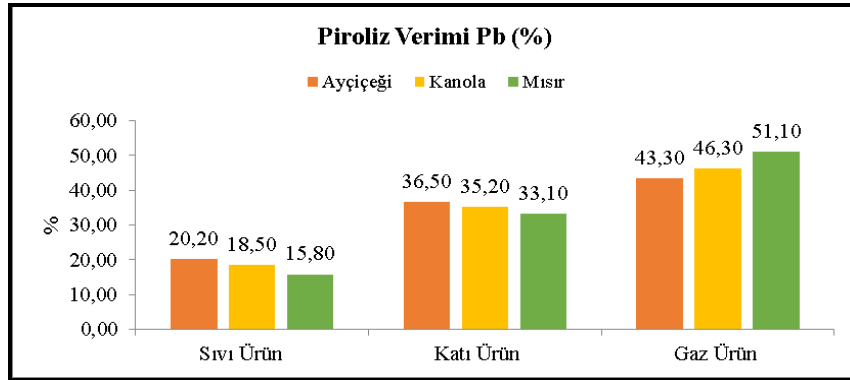
Faktör	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	F faktör	Anlamlılık düzeyi (p)
Toprak				
Bitki türleri	2	78668	5,27	0,011
EDTA	2	4568021	15,63	0,000
Etkileşimler	4	748154	1,28	0,021
Diğer	126	18408846		
Toplam	134	23803688		
Bitki				
Bitki türleri	2	22437	44,02	0,000
EDTA	2	557961	1094,60	0,000
Etkileşimler	4	24209	23,75	0,000
Diğer	18	4588		
Toplam	26	609195		

Pb arıtımının ardından hasat edilerek oda sıcaklığında gölgede kurutulan ve piroliz için hammadde olarak kullanılan bitkilerin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.5’te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Pb arıtımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	27,20	36,80	27,06
H	4,27	5,20	3,45
N	4,64	2,57	4,25
S	0,77	0,77	0,57
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,11	0,13
Kül	12,45	4,65	10,48
Uçucu madde	79,80	85,35	80,42
Sabit karbon	7,63	9,89	8,97
Isıl değer (kJ/kg) (daf*)	5256	10550	5120
Kurşun mg/kg	190	180	250
*: kuru ve külsüz bazda			

Ağır metalleri bünyelerine alan bitkilerin 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekildeki sonuçlar değerlendirildiğinde, en yüksek katı (% 36,5) ve sıvı (% 20,2) ürün veriminin ayçiçeğinde, en yüksek gaz (% 51,1) ürün veriminin ise mısırdan elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.1. Pb arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri

Piroliz sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün özellikleri Çizelge 5.6’da yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde katı ürünlerdeki metal miktarlarının sıvı ürüne göre fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.6. Pb arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri

Analizler	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Katı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	23,93	44,54	27,85
H	0,40	1,03	0,16
N	<0,01	<0,01	<0,01
S	0,46	0,31	0,58
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,11	0,11
Kül	45,30	33,24	45,60
Uçucu madde	43,50	45,05	48,80
Sabit karbon	2,08	21,60	5,49
pH	9,15	11,00	9,51
Yoğunluk (g/cm ³)	0,14	0,12	0,11
Sıvı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	68,45	69,18	65,42
H	9,92	9,17	10,28
N	4,85	4,62	6,18
S	1,45	1,62	1,30

Pb ile kirlenmiş bitkilerin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün kentsel katı atık depolama sahalarında bertaraf edilmesi halinde herhangi bir toksik etki yaratıp yaratmayacağını belirlemek için TCLP deneyi yapılmıştır. Analiz sonucunda, ayçiçeği, mısır ve kanola için sırasıyla, 0,001 mg Pb/l, 0,008 mg Pb/l ve 0,005 mg Pb/l bulunmuştur. Bu sonuçlar, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'teki Atık Kabul Kriterleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünlerdeki Pb derişimlerinin, sınır değerin (1 mg Pb/l) altında olduğu görülmüştür. O nedenle, piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin, II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde (Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis) depolanabilecek özellikte olduğu düşünülmektedir.

5.2. Kadmiyum ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Kadmiyum, arıtımı için kullanılan bitkiler hasat edildikten sonra, kök ve gövdelerin uzunlukları ölçülmüş ve nem tayinleri yapılmıştır. Kanolanın diğer bitkilere nazaran daha az gelişim göstermesi, yapısı gereği, beklenen bir durumdur. Hasat sonrası bitkilerin kök ve gövde uzunlukları ile nem içerikleri Çizelge 5.7'de yer almaktadır.

Çizelge 5.7. Cd gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri

Kirleticisi	Cd			
	Uzunluk (cm)		Nem %	
	Gövde	Kök	Gövde	Kök
Ayçiçeği	42,22±2,80	7,68±2,19	90,4 ±1,38	79,8 ±4,79
Mısır	56,37±2,27	55,8±3,77	87,75±3,68	57,75±5,84
Kanola	20,17±0,50	5,61±2,14	92,16±2,32	68,85±2,16

± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Bitkilerle arıtım çalışmalarından sonra toprak ve bitkilerde belirlenen Cd içeriği Çizelge 5.8’de verilmiştir. Toprakta en yüksek Cd giderim verimi (% 93,5) kanolayla elde edilmiş ve Cd alımı şelat ilâvesiyle birlikte artmıştır.

Çizelge 5.8. Cd içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Cd içeriği

		Ayçiçeği	Mısır	Kanola
		mg Cd/kg bitki		
Bitki	EDTA 0	8,81 ±0,22	10,22±1,12	9,74 ±0,29
	EDTA 5	10,87±0,67	10,34±1,29	14,07±0,98
	EDTA 10	11,45±0,54	11,75±0,85	14,78±1,71
		mg Cd/kg toprak		
Toprak	EDTA 0	2,33±0,39	2,09±0,51	1,25±0,24
	EDTA 5	1,44±0,98	1,78±0,37	0,87±0,43
	EDTA 10	1,24±0,61	1,58±0,24	0,78±0,29

EDTA0: EDTA'sız; EDTA 5: 5 mmol EDTA'lı; EDTA 10: 10 mmol EDTA'lı
± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Elde edilen sonuçlar Cd giderimi üzerinde EDTA ve bitki türlerinin etkisinin anlamlılığını belirlemek için lisanslı Minitab 16 yazılımı kullanılarak tek yönlü varyans analiziyle (ANOVA) değerlendirilmiştir (Çizelge 5.9). ANOVA sonucu elde edilen F değerleri % 95 güven düzeyinde irdelenmiştir. EDTA ve bitki türlerinde $p < 0,05$ olduğu için: %95 güvenle, ağır metal derişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilir. Toprakta hem EDTA hem de bitki türleri için bulunan F değerleri “12,18 ve 7,63”, $F(0,05; 2; 90) = 3,1$ değerinden büyük olduklarından, bitki türlerinin ve EDTA'nın topraktan Cd alımına etkisinin olduğu ancak, EDTA ve bitki türlerinin etkileşimi için bulunan F değeri “0,76”, $F(0,05; 4; 90) = 2,48$ değerinden küçük olduğundan, bu iki bağımsız değişkenin birbiriyle etkileşimi olmadığı söylenebilir. Bitki sonuçları değerlendirildiğinde, bulunan F değerleri, $F(0,05; 2; 18) = 3,55$ değerinden büyük olduğundan yine bitki türlerinin ve EDTA'nın Cd giderimine istatistiki açıdan anlamlı etkisi gözlenmektedir.

Çizelge 5.9. EDTA ve bitki türlerinin Cd giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

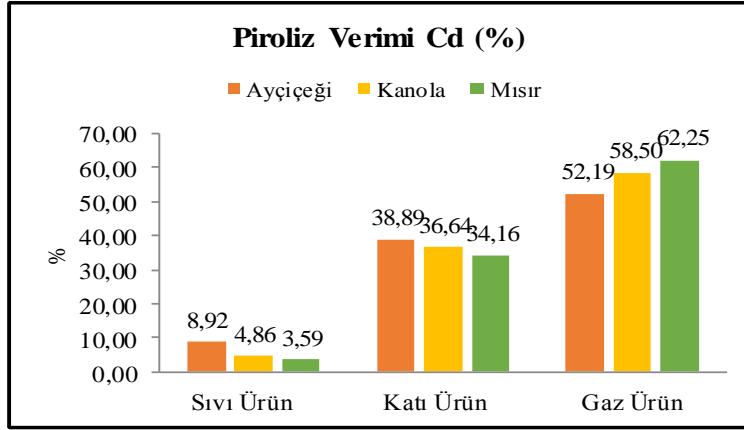
Faktör	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	F faktör	Anlamlılık düzeyi (p)
Toprak				
Bitki türleri	2	13,69	12,18	0,000
EDTA	2	8,57	7,63	0,001
Etkileşimler	4	1,70	0,76	0,555
Diğer	90	50,58		
Toplam	98	74,55		
Bitki				
Bitki türleri	2	383,58	34,69	0,000
EDTA	2	67,30	6,09	0,010
Etkileşimler	4	5,98	0,27	0,893
Diğer	18	99,52		
Toplam	26	556,39		

Cd arıtımının ardından oda sıcaklığında gölgede kurutulan ve piroliz için hammadde olarak kullanılan bitkilerin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Cd arıtımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	27,88	35,28	27,59
H	3,30	4,82	3,63
N	3,59	2,67	4,41
S	0,42	0,23	0,43
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,14	0,13
Kül	13,48	6,3	10,93
Uçucu madde	80,16	83,1	80,32
Sabit karbon	6,24	10,46	8,62
Isıl değer (kJ/kg) (daf*)	5392	10468	5167
Kadmiyum mg/kg	7,61	5,81	8,70
*: kuru ve külsüz bazda			

Bitkilerin C oranı, ısıl değer ile doğru, kül oranıyla ters orantılı olarak değişim göstermiştir. Bitkilerin 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 5.2'de verilmiştir. Şekildeki sonuçlara göre, en yüksek katı (% 38,89) ve sıvı (% 8,92) ürün veriminin ayçiçeğinde, en yüksek gaz (% 62,25) ürün veriminin ise mısırdan elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.2. Cd artırımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri

Piroliz sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün özellikleri Çizelge 5.11’de yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde katı üründeki metal miktarlarının sıvı ürüne göre fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.11. Cd artırımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri

Analizler	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Katı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	25,06	41,02	21,58
H	0,57	0,6	0,16
N	<0,01	<0,01	<0,01
S	0,47	0,43	0,46
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,11	0,13	0,12
Kül	51,05	35,40	48,61
Uçucu madde	41,05	42,71	46,48
Sabit karbon	7,79	21,76	4,79
pH	9,79	9,45	10,3
Yoğunluk (g/cm ³)	0,15	0,11	0,13
Sıvı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	65,71	69,15	65,72
H	10,92	10,63	8,67
N	5,11	6,30	5,01
S	1,32	1,49	1,88

Her üç bitki türünün pirolizi sonucu elde edilen katı ürün için de TCLP ölçüm limiti (LoQ:0,0008 mg/L) değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik’teki Atık Kabul Kriterleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünlerdeki Cd derişimlerinin, sınır değer

(0,1 mg Cd/l) altında olduğu görülmüştür. O nedenle, piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin, II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde (Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis) depolanabilecek özellikte olduğu düşünülmektedir.

5.3. Çinko ile Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Zn gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri Çizelge 5.12’de verilmiştir. Ayçiçeği ve kanolanın gelişimi en çok bu ağır metalde olmuştur.

Çizelge 5.12. Zn gideriminde kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri

Kirletici	Zn			
	Uzunluk (cm)		Nem %	
	Gövde	Kök	Gövde	Kök
Ayçiçeği	54,88±3,64	8,2 5±1,84	91,76±2,26	82,05±6,06
Mısır	55,47±4,53	30,54±4,75	92,46±0,79	83,37±4,41
Kanola	22,45±2,20	6,09 ±1,46	90,41±1,00	75,06±5,27

± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Bitkilerle arıtım çalışmalarından sonra toprak ve bitkilerde belirlenen Zn içeriği Çizelge 5.13’te verilmiştir. Topraktan en yüksek Zn giderim verimi (% 91) yine kanolayla elde edilmiş ve Zn alımı şelat ilâvesiyle birlikte artmıştır.

Çizelge 5.13. Zn içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin Zn içeriği

		Ayçiçeği	Mısır	Kanola
		mg Zn/kg bitki		
Bitki	EDTA 0	59,5 ±1,44	126,6±2,23	173,0±1,95
	EDTA 5	139,6±2,61	150,8±1,92	325,8±0,97
	EDTA 10	167,7±1,77	194,9±2,11	343,3±2,05
		mg Zn/kg toprak		
Toprak	EDTA 0	179,0±2,79	301,0±2,14	212,9±1,93
	EDTA 5	149,3±2,63	273,7±2,05	148,9±1,21
	EDTA 10	111,6±2,01	242,2±1,67	83,8 ±1,78

EDTA0: EDTA'sız; EDTA 5: 5 mmol EDTA'lı; EDTA 10: 10 mmol EDTA'lı
± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Elde edilen sonuçlar Zn giderimi üzerinde EDTA ve bitki türlerinin etkisinin anlamlılığını belirlemek için lisanslı Minitab 16 yazılımı kullanılarak tek yönlü varyans analiziyle (ANOVA) değerlendirilmiştir (Çizelge 5.14). ANOVA sonucu elde edilen F değerleri % 95 güven düzeyinde irdelenmiştir. EDTA ve

bitki türlerinde $p < 0,05$ olduğu için: %95 güvenle, ağır metal derişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilir. Toprakta hem EDTA hem de bitki türleri için bulunan F değerleri “23,15 ve 8,09”, $F(0,05; 2; 90) = 3,1$ değerinden büyük olduklarından, bitki türlerinin ve EDTA’nın topraktan Zn alımına etkisinin olduğu ancak, EDTA ve bitki türlerinin etkileşimi için bulunan F değeri “0,55”, $F(0,05; 4; 90) = 2,48$ değerinden küçük olduğundan, bu iki bağımsız değişkenin birbiriyle etkileşimi olmadığı söylenebilir. Bitki sonuçları değerlendirildiğinde, bulunan F değerleri, $F(0,05; 2; 18) = 3,55$ değerinden büyük olduğundan yine bitki türlerinin ve EDTA’nın Zn giderimine istatistiki açıdan anlamlı etkisi gözlenmektedir.

Çizelge 5.14. EDTA ve bitki türlerinin Zn giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

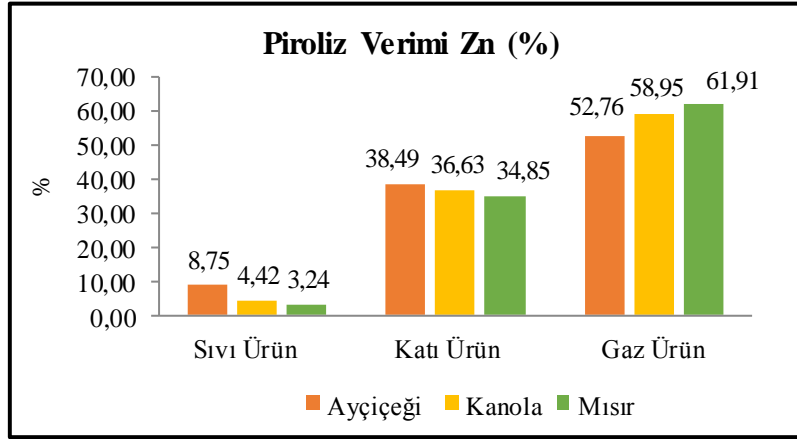
Faktör	Serbestlik derecesi	Kareler toplamı	F faktör	Anlamlılık düzeyi (p)
Toprak				
Bitki türleri	2	342225	23,15	0,000
EDTA	2	119536	8,09	0,001
Etkileşimler	4	16249	0,55	0,7
Diğer	90	665211		
Toplam	98	1143220		
Bitki				
Bitki türleri	2	124608	36,52	0,000
EDTA	2	64812	19,00	0,000
Etkileşimler	4	13977	2,05	0,130
Diğer	18	30706		
Toplam	26	234104		

Zn artırımından sonra oda sıcaklığında kurutulan bitkilerin (piroliz hammaddesi) kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.15’te verilmiştir.

Çizelge 5.15. Zn artırımından sonra kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	27,68	37,75	27,06
H	2,99	4,31	3,33
N	3,90	2,49	4,44
S	0,37	0,42	0,52
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,18	0,15	0,13
Kül	14,60	6,80	11,55
Uçucu madde	82,54	83,52	81,35
Sabit karbon	2,68	9,53	6,97
Isıl değer (kJ/kg) (daf*)	5339	10587	5143
Çinko mg/kg	120	160	280
*: kuru ve külsüz bazda			

Zn arıtımında kullanılan bitkilerin 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Şekildeki sonuçlara göre, en yüksek katı (% 38,49) ve sıvı (% 8,75) ürün veriminin ayçiçeğinde, en yüksek gaz (% 61,91) ürün veriminin ise mısırdan elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.3. Zn arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri

Piroliz sonucu elde edilen katı ve sıvı ürün özellikleri Çizelge 5.16'da yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde katı üründeki metal miktarlarının sıvı ürüne göre fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.16. Zn arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürün bileşimleri

Analizler	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Katı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	23,36	38,92	27,97
H	0,44	0,35	0,36
N	<0,01	<0,01	<0,01
S	0,46	0,46	0,52
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,13	0,11
Kül	51,51	38,19	48,80
Uçucu madde	39,93	44,72	48,34
Sabit karbon	8,44	16,96	5,54
pH	10,6	9,93	10,3
Yoğunluk (g/cm ³)	0,15	0,11	0,13
Sıvı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	59,2	66,8	61,4
H	9,8	10,38	8,32
N	5,97	6,59	6,25
S	1,31	1,33	1,92

Her üç bitki türünün pirolizi sonucu elde edilen katı ürün için de TCLP ölçüm limiti (LoQ:0,0013 mg/L) değerinin altında sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'teki Atık Kabul Kriterleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünlerdeki Zn derişimlerinin, sınır değer (5 mg Zn/l) altında olduğu görülmüştür. O nedenle, piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin, II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde (Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis) depolanabilecek özellikte olduğu düşünülmektedir.

5.4. Pb, Cd, Zn ile Eşanlı Kirletilmiş Topraklarla Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Pb, Cd, Zn ile eşanlı kirlenmiş toprakların arıtımı için kullanılan bitkiler hasat edildikten sonra, kök ve gövdelerinin uzunlukları ölçülmüş ve nem tayinleri yapılmıştır (Çizelge 5.17). Çizelgeden de görüleceği üzere kanolanın yapısı gereği diğer bitkilere göre daha az büyüme göstermiştir ki bu beklenen bir durumdur.

Çizelge 5.17. Pb, Cd, Zn ile eşanlı kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin uzunlukları ve nem içerikleri

Kirletici	Pb, Cd, Zn			
	Uzunluk (cm)		Nem %	
	Gövde	Kök	Gövde	Kök
Ayçiçeği	23,50± 1,90	5,69 ± 2,17	82,73± 8,00	70,44±4,85
Mısır	21,44± 1,87	3,62 ± 2,35	91,20±4,49	91,59±2,21
Kanola	24,38± 2,70	12,70± 1,64	89,57±2,81	75,06±1,70

± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Model topraklardaki başlangıç Pb ve Zn derişimleri 900 mg/kg iken, Cd miktarı 12 mg/kg olarak bulunmuştur. Fitoremediasyon sonrasında metal miktarı, topraklarda azalırken, bitkilerde artmıştır (Çizelge 5.18). Çizelge incelendiğinde, her üç metal türünün arıtımı için en etkin bitki türünün kanola olduğu görülmektedir. Ayrıca tüm metal ve bitki türlerinde şelat ilâvesiyle bitkilerin topraktan metal alımı artmıştır. Topraktan en yüksek Cd giderim verimi (% 93,5) kanolayla elde edilmiş ve Cd alımı şelat ilâvesiyle birlikte artmıştır.

Çizelge 5.18. Pb, Cd, Zn'yi içeren toprakların arıtımı sonrası toprak ve bitki gövdelerinin metal içerikleri

	EDTA (mmol)	Topraklarda ağır metal miktarı (mg/kg toprak)			Bitkilerde ağır metal miktarı (mg/kg bitki)		
		Ayçiçeği	Mısır	Kanola	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Pb	0	645±40,80	419±14,10	374±25,84	64±3,49	49±0,48	969±40,29
	10	452±31,27	295±9,63	254±10,09	1672±6,76	1075±5,55	1771±1,83
Cd	0	6,03±0,46	6,17±0,38	4,28±0,22	6,68±0,43	28,91±0,98	14,08±0,83
	10	5,11±0,43	3,92±0,12	2,88±0,18	29±3,66	30,51±1,88	15,48±3,27
Zn	0	586±19,39	544±31,02	399±6,32	241±6,97	427±40,91	834±58,42
	10	451±29,61	352±14,05	206±16,85	930±16,55	989±9,91	1098±38,89

± ile verilen değerler standart sapma değerleridir.

Elde edilen sonuçlar, metal giderimi üzerinde EDTA ve bitki türlerinin etkisinin anlamlılığını belirlemek için lisanslı Minitab 16 yazılımı kullanılarak tek yönlü varyans analiziyle (ANOVA) değerlendirilmiştir (Çizelge 5.19). ANOVA sonucu elde edilen F değerleri % 95 güven düzeyinde irdelenmiştir. EDTA ve bitki türlerinde $p < 0,05$ olduğu için: %95 güvenle, ağır metal derişimleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık olduğu söylenebilir. EDTA için bulunan F değerleri “12,85; 13,30, 13,29”, $F(0,05; 1; 66) = 3,99$ değerinden, bitki türleri için bulunan F “12,53; 8,16; 7,13” değerleri, $F(0,05; 2; 66) = 3,14$ değerinden büyük olduklarından, bitki türlerinin ve EDTA'nın eşanlı kirlenmiş topraktan Pb, Cd, Zn alımına etkisinin olduğu ancak, EDTA ve bitki türlerinin etkileşimi için bulunan F değerleri “0,34; 0,87; 0,16”, $F(0,05; 2; 66) = 3,14$ değerinden küçük olduğundan, bu iki bağımsız değişkenin birbiriyle etkileşimi olmadığı söylenebilir.

Çizelge 5.19. EDTA ve bitki türlerinin Pb, Cd, Zn giderimine etkisinin varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Faktör	SD*	KT*	F	AD* (p)	SD	KT	F	AD (p)	SD	KT	F	AD (p)
Ağır metal	Pb				Cd				Zn			
Bitki türleri	2	747.367	12,53	0,001	2	41.528	8,16	0,001	2	580.793	7,13	0,001
EDTA	1	383.237	12,85	0,001	1	50.934	13,30	0,001	1	541.189	13,29	0,001
Etkileşimler	2	20.493	0,34	0,710	2	5.425	0,87	0,424	2	13.092	0,16	0,852
Diğer	66	1.968.305			66	206.111			66	2.688.330		
Toplam	71	3.119.402			71	303.997			71	3.823.405		

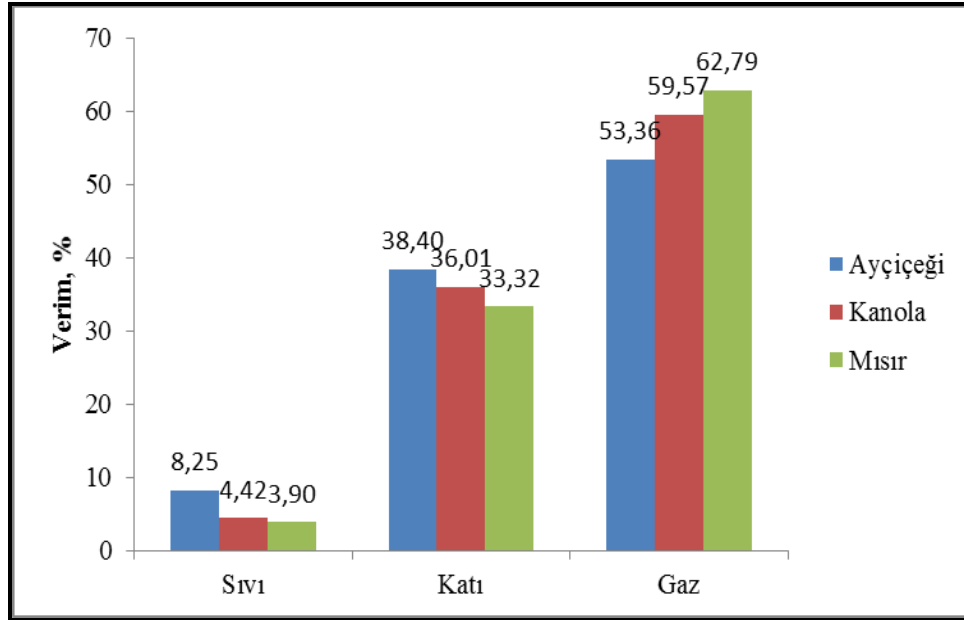
*: SD: Serbestlik derecesi, KT: Kareler toplamı, AD: Anlamlılık düzeyi

Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirlenmiş toprakların arıtımından sonra oda sıcaklığında gölgede kurutulan ve piroliz için hammadde olarak kullanılan bitkilerin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 5.20'de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Pb, Cd, Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımından sonra bitki analiz sonuçları

	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	28,98	39,75	27,96
H	3,02	4,82	3,55
N	4,23	2,89	4,21
S	0,35	0,48	0,59
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,11	0,14
Kül	12,38	6,20	11,30
Uçucu madde	82,28	81,29	80,71
Sabit karbon	5,22	12,40	7,85
Isıl değer (kJ/kg) (daf*)	5354	10425	5199
*: kuru ve külsüz bazda			

Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Şekil 5.4'te verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, en yüksek katı (% 38,40) ve sıvı ürün (% 8,25) veriminin ayçiçeğinde, en yüksek gaz ürün (% 62,79) veriminin ise mısırdaki elde edildiği görülmektedir.



Şekil 5.4. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürün verimleri

Piroliz ürünlerinin metal içerikleri Çizelge 5.21’de verilmiştir. Sonuçlara bakıldığında, piroliz sıcaklığı metalleri katı üründe konsantre etmek üzere ayarlandığı için, katı üründeki metal miktarlarının sıvı ürüne göre fazla olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.21. Piroliz ürünlerinin metal içerikleri

	Ayçiçeği		Mısır		Kanola	
	Katı	Sıvı	Katı	Sıvı	Katı	Sıvı
Pb (mg/kg)	1028	<0,002	401	<0,002	640	<0,002
Cd (mg/kg)	3,68	0,64	2,14	0,19	1,96	0,091
Zn (mg/kg)	699	23,2	672	66,2	818	4,64

Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin pirolizi sonucu oluşan katı ve sıvı ürünlere ait analiz sonuçları Çizelge 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı olarak kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan bitkilerin piroliz ürünleri

Analizler	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Katı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	22,23	43,72	28,12
H	<0,01	<0,01	<0,01
N	<0,01	<0,01	<0,01
S	0,3	0,45	0,37
Kısa analiz (Ağırlıkça %)			
Nem	0,13	0,15	0,13
Kül	45,25	33,90	43,8
Uçucu madde	42,25	44,01	46,57
Sabit karbon	12,37	21,94	9,5
pH	10,25	9,8	10,31
Yoğunluk(g/cm ³)	0,11	0,10	0,16
Sıvı ürün			
Elementel analiz (Ağırlıkça %)			
C	62,11	69,12	69,57
H	9,2	9,87	7,85
N	5,12	5,16	5,46
S	1,99	1,64	1,52

Pb, Cd ve Zn ile eşanlı kirlenmiş bitkilerin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünün kentsel katı atık depolama sahalarında bertaraf edilmesi halinde herhangi bir toksik etki yaratıp yaratmayacağını belirlemek için TCLP deneyi yapılmış ve sonuçları Çizelge 5.23'te verilmiştir. Bu sonuçlar, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'teki Atık Kabul Kriterleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünlerdeki ağır metal derişimlerinin, sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür. O nedenle, piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin, II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde (Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis) depolanabilecek özellikte olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 5.23. Pb, Cd ve Zn ile eşanlı kirlenmiş bitkilerin pirolizi sonucu elde edilen katı ürünlerin TCLP sonuçları

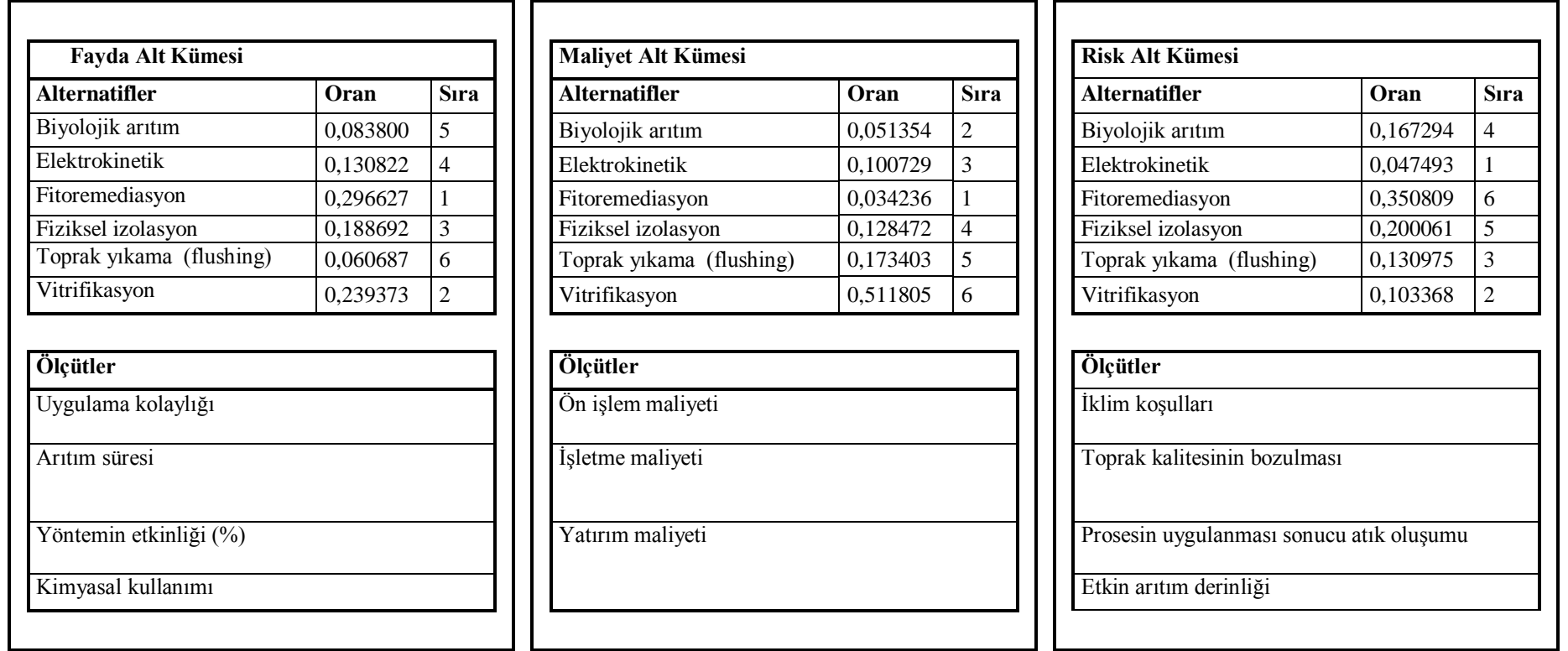
TCLP sonuçları	Bitki türleri		
	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Pb (mg/L)	0,023	0,025	0,89
Cd (mg/L)	<0,0008	<0,0008	<0,0008
Zn (mg/L)	0,004	0,45	1,58
Atıkların Düzenli Depolanması Yönetmeliği'ndeki Atık Kabul Kriterlerine göre Pb, Cd ve Zn sınır değerleri sırasıyla 1; 0,1; 5			

Sonuçta, Pb, Cd ve Zn ile kirlenmiş topraklarda yapılan fitoremediasyon çalışmalarında yüksek verimler elde edilmiştir. Kanola, fitoremediasyondaki en etkin bitki olmuştur. Ayrıca şelat ilâvesiyle verim arttırılmıştır. Ağır metalleri bünyelerine alan bitkilerle gerçekleştirilen piroliz çalışmalarında, pirolizin kütleli/hacimsel azalma sağlamasının yanı sıra, ağır metallerin katı üründe stabilize edilmesini sağlaması açısından da önem taşıdığı belirlenmiştir.

5.5. MCDM Teknikleri ile Yapılan Çalışmaların Sonuçları

Ağır metallerle kirlenmiş toprakların arıtımında kullanılan altı farklı alternatif belirlenmiş ve bu alternatifler, fayda/fırsat, maliyet ve risk kümelerinde yer alan alt kümelerdeki ölçütler esas alınarak karşılaştırılmıştır. Ayrıca ölçütler bazında da kıyaslamalar yapılmıştır. Buna göre genel anlamda ANP akış diyagramı Şekil 5.5'te verilmiştir.

TOPRAK ARITIM YÖNTEMİ SEÇİMİ



Şekil 5.5. Toprak arıtım yöntemi seçiminde ANP akış diyagramı ve sonuçlar

Şekil 5.5'te alt kümelerde yapılan sıralamalarda fayda kümesinin olumlu; maliyet ve risk kümesinin ise olumsuz etkileri göz önünde bulundurulmuştur. Bu kapsamda fayda alt kümesindeki senaryolar sıralanırken oranlarla doğru orantılı; maliyet ve risk alt kümelerindeki senaryolar sıralanırken ise ters orantılı bir sıralama yapılmıştır.

Buna göre **fayda** ve **maliyet** alt kümesi açısından bakıldığında **fitoremediasyon**, **risk** alt kümesi açısından bakıldığında **elektrokinetik** yöntemi ön plana çıkmaktadır. Super Decisions yazılımıyla oluşturulan BCR modeli, bütün olarak değerlendirildiğinde ise Çizelge 5.24'te görüldüğü üzere çalışmada kullanılan toprak için en uygun yöntemin **fitoremediasyon** tekniği olduğu saptanmıştır.

Çizelge 5.24. ANP yöntemine göre en uygun arıtım teknolojisi

Arıtma Yöntemi	Oran	Sıralama
Biyolojik arıtım	0,15	4
Elektrokinetik	0,21	2
Fitoremediasyon	0,25	1
Fiziksel İzolasyon	0,14	5
Toprak yıkama (flushing)	0,09	6
Vitrifikasyon	0,16	3

Toprak arıtım yöntemi seçimi amacıyla, belirlenen alternatif arıtım metotlarının ELECTRE III yöntemiyle karşılaştırılması sonucunda elde edilen sıralama Çizelge 5.25'te yer almakta olup; en uygun sistem fitoremediasyon ile arıtmıdır. Bunu sırasıyla fiziksel izolasyon, elektrokinetik, vitrifikasyon, eşit sıralamada toprak yıkama (flushing) ve biyolojik arıtım izlemektedir.

Çizelge 5.25. Alternatif arıtım metodlarının ELECTRE III yöntemiyle karşılaştırılması

Arıtma Yöntemi	ELECTRE III
Biyolojik arıtım	3
Elektrokinetik	2
Fitoremediasyon	1
Fiziksel İzolasyon	3
Toprak yıkama (flushing)	4
Vitrifikasyon	3

6. SONUÇ

Endüstriyel işlemler sonucu toprak, su ve hava ortamına karışan ağır metaller hem çevreyi hem de insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı'nın 2011 tehlikeli maddeler öncelik listesinde 275 bileşik arasında ikinci sırada bulunan kurşun (Pb)., yedinci sırada bulunan kadmiyum (Cd), yetmişbeşinci sırada bulunan çinko (Zn), ağır metalleriyle kirlenmiş topraklar etkin bir şekilde arıtılmalıdır. Bu bağlamda, etkin maliyeti ve çevre dostu bir teknoloji olmasıyla dikkat çeken fitoremediasyon tekniği, farklı kirleticilerle kirlenmiş toprakların bitkiler kullanılarak temizlenmesine olanak sağlamaktadır. Ancak, büyük çaptaki fitoremediasyon uygulamaları sırasında, metalle kirlenmiş bir biyokütle oluşumu söz konusu olduğundan, güncel literatürde bu biyoküteller için uygun bir değerlendirme metodunun olmadığı görülmektedir. Bu nedenle bu çalışmada Pb, Cd ve Zn ile kirlenmiş topraklara bitkiler (ayçiçeği, mısır, kanola) ile fitoremediasyon işlemi uygulanmış, ağır metalleri bünyelerine alan biyoküteller ise piroliz edilerek değerlendirilmiştir.

Pb, Cd ve Zn ile kirlenmiş topraklarda yapılan fitoremediasyon çalışmalarında yüksek verimler elde edilmiştir (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1. Pb, Cd ve Zn ile hazırlanmış model topraklarda giderim verimleri (%)

	EDTA	Pb	Cd	Zn
Ayçiçeği	0	51,49	80,58	80,11
	5	65,05	88,00	83,41
	10	74,68	89,67	87,60
Mısır	0	49,19	82,58	66,56
	5	74,61	85,17	69,59
	10	80,35	86,83	73,09
Kanola	0	35,57	89,58	76,34
	5	77,42	92,75	83,46
	10	91,89	93,50	90,69

Çizelgeden de görüleceği üzere, bitki türleri arasında en iyi fitoremediasyon kapasitesine sahip olan bitki **kanola** olmuştur. Buna ilâveten, ayçiçeği, mısır ve kanolanın kadmiyum üzerinde diğer ağır metallere nazaran daha etkili olduğu görülmektedir. Ayrıca EDTA ilâvesinin toprakta metal çözünürlüğünü arttırarak,

metallerin bitkiler tarafından alınımı hızlandırdığı görülmüş ve en iyi sonuçlar 10 mmol EDTA kullanıldığı koşullarda elde edilmiştir. Elde edilen bulgular literatür çalışmaları ile de desteklenmiştir (Blaylock ve ark., 1997 ; Huang ve ark., 1997; Pulford ve Watson, 2003; Lim ve ark., 2004; Lai ve Chen, 2004; Kumar ve ark., 2011)

Çalışmanın ikinci aşamasında, topraktan metal giderimi için kullanılan bitkiler piroliz edilmiş ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Piroliz sonucunda en yüksek katı ve sıvı ürün verimleri **ayçiçeğinde**, gaz ürün verimi de **mısırdada** elde edilmiştir. Tüm sıvı ürünlerde metal miktarları çok düşükken, metallerin katı üründe stabilize edildikleri görülmüştür. Katı üründe yapılan TCLP deneylerinden elde edilen sonuçlar, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'teki Atık Kabul Kriterleri ile karşılaştırıldığında, katı ürünlerdeki Pb, Cd, Zn derişimlerinin, sınır değerlerin altında olduğu görülmüştür. O nedenle, piroliz sonrası elde edilen katı ürünlerin, II. Sınıf Düzenli Depolama Tesislerinde (Belediye atıkları ile tehlikesiz atıkların depolanması için gereken altyapıya sahip tesis) depolanabilecek özellikte olduğu düşünülmektedir. Bitkilerle arıtım aşamasında en yüksek giderim verimlerinin elde edildiği kanolanın pirolizinden elde edilen katı ve sıvı ürünlerin özelliklerinin ortalama değerleri Çizelge 6.2'de verilmiştir. Çizelgeye göre, katı ürünün karbon içeriğinin düşük olmasına karşın, sıvı ürünün karbon değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Dulong formülüne göre sıvı ürün için üst ısıl değer yaklaşık 30 MJ/kg olarak hesaplanmıştır:

$$HHV=(33,86xC) + \{ 144,4x[H-(O/8)] \} + (9,428xS) \quad (6.1)$$

Çizelge 6.2. Kanolanın pirolizinden elde edilen ürünlerin özellikleri

Analizler	Katı ürün	Sıvı ürün
Elementel analiz (Ağırlıkça %)		
C	26,23	64,89
H	0,19	8,66
N	<0,01	5,40
S	0,45	1,63
Kısa analiz (Ağırlıkça %)		
Nem	0,12	
Kül	16,32	
Uçucu madde	47,07	
Sabit karbon	7,05	
pH	10,21	
Yoğunluk (g/cm ³)	0,14	

Ağır metallerin bitkilerle giderimi ve bu bitkilerin pirolizinin ardından ağır metalle kirletilmiş toprakların arıtımında kullanılan altı arıtım metodu, çok ölçütlü karar verme tekniklerinden ANP ve ELECTRE III yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Değerlendirmeler yapılırken saksı deneylerinde kullanılan toprak özellikleri baz alınmıştır. Çizelge 6.3'te görüleceği üzere, her iki değerlendirme sonucu karşılaştırıldığında metallerle kirletilmiş toprakların arıtımı için en uygun yaklaşımın **fitoremediasyon** tekniği olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elektrokinetik ve vitrifikasyon yöntemlerinin sıralaması da değişmemiştir. Öte yandan diğer alternatiflerdeki sıralamalarda değişiklikler olmuştur. Bu değişikliğin sebebi, ağırlıklandırmalar yapılırken iki yöntemde farklı matematiksel yaklaşımlar kullanılmasıdır. Şöyle ki; ANP'de üç farklı alt küme altındaki ölçütler bir serim şeklinde birbirleriyle kıyaslanmak suretiyle detaylı olarak sıralama yapılırken, ELECTRE'de ölçütler ayrı ayrı ağırlıklandırılıp belirlenen eşik değerler dikkate alınarak sıralama yapılmaktadır.

Çizelge 6.3. Alternatif arıtım metodlarının ANP ve ELECTRE III sonuçlarının karşılaştırılması

Arıtma Yöntemi	ANP	ELECTRE III
Biyolojik arıtım (a1)	4	3
Elektrokinetik (a2)	2	2
Fitoremediasyon (a3)	1	1
Fiziksel İzolasyon (a4)	5	3
Toprak yıkama (flushing) (a5)	6	4
Vitrifikasyon (a6)	3	3

Sonuç olarak bu tezde, Pb, Cd ve Zn ile kirletilmiş topraklarda, toprağı herhangi bir yere taşımak yerine, kanolayla yerinde yapılacak fitoremediasyon çalışmasının etkin olacağı ortaya konulmuştur. Buna ilâveten, metalleri bünyesine alan bitkilerin pirolizi ile de oluşan kirlenmiş bitkiler ısı değeri yüksek faydalı bir ürüne dönüştürülerek değerlendirilmiştir. Ülkemizde, ağır metallerle kirlenmiş sahaların temizlenmesinde bu tezdeki yonteme benzer bir yolun izlenmesinin hem maliyet hem de atıktan faydalı ürünler elde edilmesi açısından çok önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Angelova, V., Ivanova, R., Delibaltova, V., Ivanov, K., “Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp)”, *Industrial Crops and Products*, 19 , 197-205, 2004.
- Aydın, S., Güneysu, S., Arayıcı, S., “Aritma tesisi çamurlarından piroliz ile elde edilen adsorbentlerin tekstil atıksularından KOI ve renk giderimi için araştırılması”, *Ekoloji Dergisi*, 16, 64, 43-48, 2007.
- Ayhan, B., Ekmekçi, Y., Tanyolaç, D., Erken fide evresindeki bazı mısır çeşitlerinin ağır metal (kadmiyum ve kurşun) stresine karşı dayanıklılığının araştırılması, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8, 2 , 411-422, 2007.
- Ayol, A., “Atıksu arıtma çamurlarının kurutulması, bertaraf edilmesi ve yararlı kullanım alternatifleri”, *Tekirdağ İli Arıtma Çamurlarının Değerlendirilmesi Çalıştayı*, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Tekirdağ, 2011.
- Baceva, K., Stafilov, T., Matevski, V., “Bioaccumulation of heavy metals by endemic viola species from the soil in the vicinity of the As-Sb-Tl mine “Allchar”, Republic of Macedonia”, *International Journal of Phytoremediation*, 16, 347-365, 2014.
- Beneroso, D., Bermúdez, J.M., Arenillas, A., Menéndez , J.A., “Influence of the microwave absorbent and moisture content on the microwave pyrolysis of an organic municipal solid waste”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 234-240, 2014.
- Başçı, N., *Cr (VI) İyonunun süs bitkileri kullanılarak topraktan gideriminin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2009.
- Bay, B., *Çeşitli biyokütle kaynaklarının termal davranımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- Baydar, H., “İsparta Koşullarında Kanola (*Brassica napus L.*) Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özellikleri”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 3, 9-11, 2005.

- Bayrak, A., Bayraktar, N., “Ayçiçek yağının yağ asitleri kompozisyonu, (*Helianthus annuus*)”, *Gıda Teknolojisi Derneği Dergisi*, 20, 6, 393-396, 1995.
- Becidan, M., *Experimental studies on municipal solid waste and biomass pyrolysis*, Doktora Tezi, Norwegian University, Science and Technology Faculty of Engineering , Norveç, 2007.
- Bilgin, M., *Electrokinetic remediation of contaminated soils*, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2010.
- Blaylock, M., Salt, D., Dushenkov, S., Zakharova, O., Gussman, C., Kapulnik, Y., Ensley, B. and Raskin, I., “Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents”, *Environmental Science and Technology*, 31, 860-865, 1997.
- Boonyapookana, B., Parkpian, P., Techapinyawat, S., Delaune, R.D., Jugsujinda, A., “Phytoaccumulation of lead by Sunflower (*Helianthus annuus*), Tobacco (*Nicotiana tabacum*), and Vetiver (*Vetiveria zizanioides*)”, *J. Environ. Sci. Heal.*, 40, 117-137, 2005.
- Bridgwater, A.V., “Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51, 3-22, 1999.
- Bybordi, A., Garib, A., “Evaluation of Application Methods Efficiency of Zinc and Iron for Canola (*Brassica napus L.*)”, *Notulae Scientia Biologicae*, 2, 1, 94- 103, 2010.
- Cauwenberghe, L.V., *Electrokinetics: Technology Overview Report, Groundwater Remediation Technologies Analysis Centre*, No:TO-97-03 Pensilvanya, Amerika, 1997.
- Chami, Z.A., Amar, N., Smets, K., Yperman, J., Carleer, R., Dumontet, S., Vangronsveld, J., “Evaluation of flash and slow pyrolysis applied on heavy metal contaminated *sorghum bicolor* shoots resulting from phytoremediation”, *Biomass and Bioenergy*, 63, 268-279, 2014.
- Chen, Y., Shen, Z., Li, X., “The use of vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the phytoremediation of soils contaminated with heavy metals”, *Applied Geochemistry*, 19, 1553-1565, 2004.

- Chen, D., Yin, L., Wang, H., He, P., “Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review”, *Waste Management*, 34, 2466-2486, 2014.
- Çevre ve Orman Bakanlığı, Kirlenmiş Saha Temizleme ve İzleme Teknik Rehberi, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, 2009.
- Danh, L. T., Truong, P., Mammucari, R., Foster, N., “A critical review of the arsenic uptake mechanisms and phytoremediation potential of *pteris vittata*”, *International Journal of Phytoremediation*, 16, 429-453, 2014.
- Doumett, S., Lamperi, L., Checchini, L., Azzarello, E., Mugnai, S., Mancuso, S., Petruzzelli, G., Bubba, M., “Heavy metal distribution between contaminated soil and *Paulownia tomentosa*, in a pilot-scale assisted phytoremediation study: Influence of different complexing agents”, *Chemosphere*, 72, 1481-1490, 2008.
- Doğan, M., *Sulanmayan koşullarda ayçiçeği (Helianthus L.) çeşitlerinin tarımsal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi üzerine bir araştırma*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- Dmuchowski, W., Gozdowski, D., Bragoszewska, P., Baczewskaa, A.H., Suwara, I., “Phytoremediation of zinc contaminated soils using silver birch (*Betula pendula Roth*)”, *Ecological Engineering*, 71, 32-35, 2014.
- Ebrahimi, M., “The effect of EDTA addition on the phytoremediation efficiency of Pb and Cr by *Echinochloa crus galii (L.) beave* and associated potential leaching risk”, *Soil and Sediment Contamination*, 23, 245-256, 2014.
- EPA, *Remediation Technologies screening matrix and reference guide*, U.S.Environmental Protection Agency U.S. Army Environmental Technology Innovation Office, Amerika, 4-27, 1994.
- EPA, *Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils*, EPA, No:011059, 1997.
- EPA, *Green Remediation Best Management Practices: Bioremediation*, EPA, No:542-F-10-006, 2010.
- Eweis, J.B., Ergas, S.J., Chang, D.P.Y., Schroeder, E.D., *Bioremediation Principles*, McGraw-Hill, Malezya, 1998.

- Ghnayaa, T., Nouairib, I., Slamaa, I., Messedia, D., Grignonc, C., Abdellya , C., Ghorbe, M. H., “Cadmium effects on growth and mineral nutrition of two halophytes: *Sesuvium portulacastrum* and *Mesembryanthemum crystallinum*”, *Journal of Plant Physiology*, 162, 1133-1140, 2005.
- Grcman, H., Velikonja-Bolta, S., Vodnik, D., Kos, B., Lestan, D., “EDTA enhanced heavy metal phytoextraction: Metal accumulation, leaching, and toxicity”, *Plants and Soil*, 235, 105-114, 2001.
- Gürleyik, E., *Fosil kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- Hovsepyan,, A., Greipsson, S., “EDTA enhanced phytoremediation of lead-contaminated soil by corn”, *Journal of Plant Nutrition*, 28, 11, 2037-2048, 2005.
- http1, Hyatt, N.C., James, M., *Thermal treatment of intermediate level wastes*, 2003, <http://www.neimagazine.com/features/featurethermal-treatment/>
- http2 , *Biyokütle Yetiştiriciliği*, 2013,
http://www.eie.gov.tr/yenilenebilir/biyokutle_yetistiriciligi.aspx
- http3, Depertmant for Environment Food Rural Affairs of UK, *Advanced Thermal Treatment of Municipal Solid Waste*, 2013,
https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/221035/pb13888-thermal-treatment-waste.pdf
- http4, C4 enerji bitkileri nedir, 2012,
<http://www.marmore.com.tr/c4-enerji-bitkileri-nedir>
- http5, May Tohum, *Ürünler*, 2015,
<http://www.may.com.tr/tr/urun1.asp?id=194>
- http6, Süzer, S., *Mısır tarımı*, 2013,
<http://hayrabolutb.org.tr/media/ziraat/Misir-Tarimi.pdf>
- http7, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, *Bitkisel Yağlar*, 2014,
http://www.bysd.org.tr/uploads/dosyalar/bitkisel_yaglar.pdf
- Huang, J.W., Chen, J., Berti, W.R., Cunningham, S.D., “Phytoremediation of lead-contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction”, *Environ. Sci. Technol.*, 31(3), 800-805, 1997.

- Işıkdag, M.A., *Değişik biyokütle kaynaklarından piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi ve elde edilen ürünlerin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- Jackson, M.L., “Emission spectrophotometry”, *Soil Chemical Analysis*, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, N.J., USA, 1958.
- Jiang, L., Shi, G., Ding, Y., Lou, L., Cai, Q., “Differential responses of two Bamboo Species (*Phyllostachys Auresulcata* ‘Spectabilis’ and *Pleioblastus Chino* ‘Hisauchii’) to excess copper”, *Bioenergy Resource*, 6,1223-1229, 2013.
- Jørgensen, S.E., “Removal of heavy metals from compost and soil by ecotechnological methods”, *Ecological Engineering*, 2, 89-100, 1993.
- Kaçar, B., İnal, A., *Bitki Analizleri*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2008.
- Kocaer, F.O., Başkaya, S., “Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8,1, 121-131, 2003.
- Kayser, A., Schulin, R., Felix, H., “Mobilization of Zn and Cd in three Swiss soils by use of elemental sulphur”, (Ed: Lazoro, J.D.), 5th Int. Conf. on the Geochemistry of Trace Elements (ICOBTE), Vienna, 788-789, 1999.
- Khan, F. I., Husain, T., Hejazi, R., “An overview and analysis of site remediation Technologies”, *Journal of Environmental Management*, 71, 95-122, 2004.
- Kocaer, F.O. ve Başkaya, H.S., “Metallerle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde uygulanan teknolojiler”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 8,1, 121-131, 2003.
- Koppolu, L., Clements, D., “Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators, Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass”, *Biomass and Bioenergy*, 24, 69-79, 2003a.
- Koppolu, L., Clements, D., “Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis os synthetic hyperaccumulator biomass”, *Biomass and Bioenergy*. 25, 651-663, 2003b.

- Kulaç, A., *Eskişehir Tepebaşı Belediyesi için katı atık yönetim sistemi seçiminde analitik serim süreci yaklaşımı (ANP)*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- Kumar, J., Srivastava, A., Singh, V.P., “EDTA enhanced phytoextraction of Pb by indian mustard (*brassica juncea l.*)”, *Plant Sciences Feed*, 9, 160-166, 2011.
- Lageman, R., “Elektroreclamation: Applications in The Netherlands”, *Environ. Sci. Technol*, 27(13), 2648-2650, 1993.
- Lai, H.-Y., Chen, S.-W., “Effects of EDTA on solubility of cadmium, zinc, and lead and their uptake by rainbow pink and vetiver grass”, *Chemosphere*, 55, 412-430, 2004.
- Lai, H.-Y., Chen, S.-W., Chen, Z.-S., “Pot experiment to study the uptake of Cd and Pb by three indian mustards (*brassica juncea*) grown in artificially contaminated soils”, *International Journal of Phytoremediation*, 10, 91-105, 2008.
- Lehmann, C., Rebele, F., “Assessing the potential for cadmium phytoremediation with *Calamagrostis epigejos*: A pot experiment”, *International Journal of Phytoremediation*, 6, 2, 169-183, 2004.
- Li S., Xu S., Liu S., Yang C., Lu Q., “Fast pyrolysis of biomass in free fall reactor for hydrogen-rich gas”, *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211, 2004.
- Lievens, C., Yperman, J., Vangronsveld, J., Carleer, R., “Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals”, *Fuel*, 87, 1894-1905, 2008a.
- Lievens, C., Yperman, J., Cornelissen, T., Carleer, R.,” Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part II: Characterisation of the liquid and gaseous fraction as a function of the temperature”, *Fuel*, 87, 1906-1916, 2008b.

- Lievens, C., Carleer, R., Cornelissen, T., Yperman, J., “Fast pyrolysis of heavy metal contaminated willow: Influence of the plant part”, *Fuel*, 88, 1417-1425, 2009.
- Lim, J.-M., Salido, A.L., Butcher, D.J., “Phytoremediation of lead using Indian mustard (*Brassica juncea*) with EDTA and electrodrugs”, *Microchemical Journal*, 76, 3-9, 2004.
- LoRESTANI, B., Cheraghi, M., Yousefi, N., “The potential of phytoremediation using hyperaccumulator plants: a case study at a lead-zinc mine site”, *International Journal of Phytoremediation*, 14, 786-795, 2012.
- LoRESTANI, B., Yousefi, N., Cheraghi, M., Farmany, A., “Phytoextraction and phytostabilization potential of plants grown in the vicinity of heavy metal-contaminated soils: a case study at an industrial town site”, *Environ. Monit. and Assess.*, 185,10217–10223, 2013.
- Meral, R., Kanberoğlu G.S., “Tahıllardan etanol üretimi”, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2, 3, 61-68, 2012.
- Miller, R.O., “Microwave digestion of plant tissue in a closed vessel”, *Reference Methods for Plant Analysis*, (Ed: Kalra, Y.P.), CRC Press, Florida, USA, 9-73, 1998.
- Mohan, D.,Pittman, C.U., Steele P., “Pyrolysis of wood/biomass for Bio-oil: A Critical Review”, *Energy and Fuels*, 20, 848 – 889, 2006.
- Mudgal, V., Madaan, N., Mudgal, A., “Heavy metals in plants: phytoremediation: plants used to remediate heavy metal pollution”, *Agric. Biol. J. N. Am.*, 1,1, 40-46, 2010.
- Mulligan, C.N., Yng, R.N., Gibbs, B.F., “Remediation Technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation”, *Engineering Geology*, 60, 193-207, 2001.
- Nakagawa, K., Wada, S.I., Momii, K., Berndtsson, R., “Soil heterogeneity effects on acid flushing of lead-contaminated soil”, *Environ. Model. Assess.*, 13, 121-134, 2008.
- Namlı, A., *Toprak kirliliğinin biyolojik yöntemlerle arıtılması ders notları*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.

- Nan, L., Best, G., *Integrated energy systems in China-the cold northeastern region experience*, FAO Raporu, No:T4470, Roma, İtalya, 1994.
- Okan, T., *Orman endüstri sektörünün yapısı ve kalkınmaya katkısının geliştirilmesi önlemleri (levha sektörü örneği)*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2009.
- Öktüren, A., Filiz, Sönmez, S., “Ağır metal toksisitesinin bitki metabolizması üzerine etkileri”, *Derim Dergisi*, 23, 2, 36-45, 2006.
- Özkan, A., *Kentsel katı atık yönetim sistemlerinin oluşturulmasında farklı yönetim sistemlerinin oluşturulmasında farklı karar verme tekniklerinin kullanımı*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2008.
- Palma, L.D., Ferrantelli, P., Medici, F., “Heavy metals extraction from contaminated soil: Recovery of the flushing solution”, *Journal of Environmental Management*, 77, 3, 205-211, 2005.
- Pulford, I.D., Watson, C., “Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review”, *Environment International*, 29, 529-540, 2003.
- Puschenreiter, M., Stoger, G., Lombi, E., Horak, O., Wenzel, W.W., “Phytoextraction of heavy metal contaminated soils with *Thlaspi goesingense* and *Amaranthus hybridus*: Rhizosphere manipulation using EDTA and ammonium sulfate”, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 164, 615-621, 2001.
- Saifullah, Meers, E., Qadir, M., Caritat, P., Tack, F.M.G., Du Laing, G., Zia, M.H., “EDTA-assisted Pb phytoextraction”, *Chemosphere*, 74, 1279-1291, 2009.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin I., “Phytoremediation”, *Annu. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol.*, 49, 643-668, 1998.
- Samardjieva, K.A., Gonçaves, R.F., Valentão, P., Andrade, P.B., Pissarrab, J., Pereirab, S., Tavares, F., “Zinc accumulation and tolerance in *solanum nigrum* are plant growth dependent”, *International Journal of Phytoremediation*, 3, 17, 272-279, 2015.
- Scragg, A., *Environmental Biotechnology*, Oxford University Press, New York, USA, 2005.

- Shen, Z.G., Li, X.D., Chen, H.M., Wang, C.C., Chua, H., “Lead phytoremediation from contaminated soil with high biomass plant species”, *Journal of Environmental Quality*, 31, 1893-1900, 2002.
- Sims, R.C., “Soil Remediation Techniques at Uncontrolled Hazardous Waste Sites”, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 40, 5, 704-732, 1990.
- Sinha, S., Mishra, R. K., Sinam, G., Mallick, S., Gupta, A. K., “Comparative evaluation of metal phytoremediation potential of trees, grasses, and flowering plants from tannery-wastewater-contaminated soil in relation with physicochemical properties”, *Soil and Sediment Contamination*, 22, 958-983, 2013.
- Stals, M., Carleer, R., Reggers, G., Schreurs, S., Yperman, J. (2010a), “Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: characterisation of biomass, pyrolysis oil and char/ash fraction”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 22-29, 2010a.
- Stals, M., Thijssen, E., Vangronsveld, J., Carleer, R., Schreurs, S., Yperman, J., “Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, 1-7, 2010b.
- Süzer, S., Ayçiçeği Tarımı, Ege Üniversitesi Tarımsal Araştırma Merkezi Çiftçi Broşürü, İzmir, 2004.
- Şener, Ş., “Ağır metallerin çevresel etkileri”, *Çevre İçin Jeoloji Dergisi*, Süleyman Demirel Üniversitesi Elektronik Dergi, 3, 33-36, 2010.
- Şimşek, Y.E., *C3 enerji bitkisi olan enginar (cynara cardunuculus l.) saplarının pirolizi ve biyoyakıt üretiminin incelenmesi*, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri, Eskişehir, 2006.
- Tam, C.M., Tong, T.K.L. ve Lau, C.T., “ELECTRE III in evaluating performance of construction plants: case study on concrete vibrators”, *Construction Innovation.*, 3, 45-61, 2003.
- Türker, A., *Ağaçlandırmalarda çok ölçütlü karar verme*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986.

- Türkoğlu, B., *Toprak kirlenmesi ve kirlenmiş toprakların ıslahı*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Toprak Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Adana, 2016.
- Tüzüner, A., *Toprak ve Su Analiz Laboratuvarları El Kitabı*, T.C. Tarım Orman ve Köyşleri Bakanlığı, Köy Hizmetleri Genel Müdürlüğü, Ankara, 1990.
- Udovic, M., Lestan D., “Pb, Zn and Cd mobility, availability and fractionation in aged soil remediated by EDTA leaching”, *Chemosphere*, 74, 1367-1373, 2009.
- Vamerali, T., Bandiera, M., Mosca, G., “Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land:A review”, *Environmental Chemistry Letters*, 8, 1-17, 2010.
- Wenzel, W., Unterbrunner, R., Sommer, P., Sacco, P., “Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus L.*) in outdoors pot and lysimeter experiments”, *Plant and Soil*, 249, 1, 83-96, 2003.
- Wilde, E.W., Brigmon, R.L., Dunn, D.L., Heitkamp, M.A., Dagnan, D.C., “Phytoextraction of lead from firing range soil by Vetiver grass”, *Chemosphere*, 61,10, 1451-1457, 2005.
- Wu, J., Hsu, F.C., Cunningham, S.D., “Chelate-assisted Pb phytoextraction: Pb availability, uptake, and translocation constraints, *Environ. Sci. Technol*, 33, 1898-1904, 1999.
- Wu, Q., Deng, J., Long, X., Morel, J., Schwartz, C., “Selection of appropriate organic additives for enhancing Zn and Cd phytoextraction by hyperaccumulators”, *Journal of Environmental Sciences*,6, 18, 1113-1118, 2006.
- Zaier, H., Ghnaya, T., Lakhdar, A., Baiouia, R., Ghabriche, R., Mnasria M., Sghaira, S., Lutts, S., Abdelly, C., “Comparative study of Pb-phytoextraction potential in *Sesuvium portulacastrum* and *Brassica juncea*: Tolerance and accumulation”, *Journal of Hazardous Materials*, 183, 609-615, 2010.