



Effect of Biochar on Phytoextraction of Persistent Organic Pollutants

Pınar Sevim Elibol^a

Environmental Engineering Department, Faculty of Engineering, Düzce University, 81620 Düzce, Turkey

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<p><i>Research Article</i></p> <p>Received : 21/11/2018 Accepted : 29/11/2018</p> <p>Keywords: Biochar <i>p,p'</i>-DDE POPs Pesticides Phytoextraction</p>	<p>Cucurbita pepo spp. pepo has a unique ability to phytoextract Persistent Organic Pollutants (POPs) such as <i>p,p'</i>-DDE from the contaminated soil to plant compartments. Although the uptake mechanism of the POPs by the plants still remains unknown, <i>p,p'</i>-DDE has been accumulated in the plants grown in the contaminated fields, posing the environmental and human health risks. In this study, <i>p,p'</i>-DDE accumulation was investigated in the plants grown in contaminated soils amended with of 0%(control), 0.1%, 1%, and 10% of biochar produced from activated sludge under greenhouse conditions. The <i>p,p'</i>-DDE concentrations in soil and plant samples were measured by an Agilent 7890A GC with μ-ECD detector. The <i>p,p'</i>-DDE concentrations in roots and shoots of the plants were decreased 94% and 87% compared to the control set, respectively by 10 % biochar amendments which are significantly different from the other sets. On the other hand, <i>p,p'</i>-DDE concentrations in roots were not affected by biochar amendments and measured between 7 ng/g to 8 ng/g for the all sets. Biochar from activated sludge will help sustainable usage of the sludge as soil amendments to the contaminated fields, highlighting the importance of some future studies on the products from waste materials.</p>

Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi 7(3): 516-522, 2019

Biyokömürün Kalıcı Organik Kirleticilerin Fitoekstraksiyonu üzerine Etkisi

MAKALE BİLGİSİ	ÖZ
<p><i>Araştırma Makalesi</i></p> <p>Geliş : 21/11/2018 Kabul : 29/11/2018</p> <p>Anahtar Kelimeler: Biyokömür <i>p,p'</i>-DDE KOK Pestisit Fitoekstraksiyon</p>	<p><i>Cucurbita pepo</i> spp. <i>pepo</i> cinsi bitkilerin kalıcı organik kirleticiler (KOK) ile kirlenmiş olan topraklardaki <i>p,p'</i>-DDE gibi kirleticileri fitoekstrakte ettiği bilinmektedir. Kalıcı organik kirleticiler ile kirlenmiş olan alanlarda yetişen bitkilerin çevre ve insan sağlığı açısından riskleri ortaya çıkmış olmasına rağmen henüz bu kirleticilerin bitkideki birikim mekanizması tam olarak aydınlatılmamıştır. Bu çalışmada, <i>p,p'</i>-DDE ile kirlenmiş olan topraklara %0 (kontrol), %0,1, %1 ve %10 oranlarında aktif çamurdan üretilmiş olan biyokömür (biyokömür) eklenmesi yapılarak bitkilerdeki kirletici birikim miktarları incelenmiştir. Bitki ve topraklardaki <i>p,p'</i>-DDE miktarları Agilent 7890A Gaz kromatografisi ve μ-ECD detektör kullanılarak ölçülmüştür. Bitkilerin kök ve gövdelerindeki <i>p,p'</i>-DDE konsantrasyonlarında %10 biyokömür eklenmesi durumunda kontrol gruplarına göre sırasıyla %94 ve %87 oranında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Diğer taraftan yaprak dokusundaki kirletici miktarında biyokömür eklenmesi ile herhangi bir değişiklik olmazken, tüm setlerde <i>p,p'</i>-DDE miktarı 7 ng/g ile 8 ng/g arasında ölçülmüştür. Aktif çamurdan elde edilen biyokömür kalıcı organik kirleticiler ile kirlenmiş olan alanlardaki toprak ıslahında sürdürülebilir kullanımının yanı sıra atıklardan değerli ürün eldesi üzerine yapılacak olan çalışmaların önemine vurgu yapacaktır.</p>

^a pinarsevim@duzce.edu.tr

<http://orcid.org/0000-0001-7758-4583>



Giriş

Biyokömür, son yıllarda toprak ıslah maddesi olarak kullanılan, oksijensiz ortamda düşük sıcaklıkta organik maddelerin piroliz işleminden sonucunda üretilen karbonca zengin bir materyaldir (Verheijen ve ark., 2010). Biyokömür eklenmesi ile toprak yapısındaki besin ve su sızma oranlarını azaltırken (Atkinson ve ark., 2010), yüksek poroz yapısı, spesifik yüzey alanı ve karbon içeriği ile toprağın katyon değiştirme kapasitesini arttırması (Chen ve Zhou 2008; Novak ve ark., 2009) sonucunda sürdürülebilir karbon sekestrasyonunun ve toprağın toplam emme kapasitesi arttırmaktadır (Liang ve ark., 2006).

Biyokömür ve aktif karbon (AK), kalıcı organik kirleticileri (KOK) absorplamakta ve toprak/sediment yapısındaki biyoyararlanım miktarlarını düşürmektedir. Aktif karbon ve biyokömürün fizikokimyasal özellikleri prosese göre farklılık gösterirken birbirlerinden de oldukça farklıdır. Aktif karbonun gözeneklilik yapısını en üst seviyeye çıkarmak için fiziksel ve kimyasal işlemler ile etkinleştirilmesi gerekmektedir (Cao ve ark., 2009). Aktif karbonun ticari olarak üretilmesi yüksek yatırım maliyeti ve pahalı ekipman gerektirmesi sebebiyle biyokömürden çok daha pahalı bir materyal olarak karşımıza çıkmaktadır. Biyokömür, üretimi esnasında kimyasal madde gerektirmediğinden ve belediye, ormancılık ve tarım gibi birçok alanın atık malzemelerinden üretilmesi sebebiyle aktif karbona göre daha sürdürülebilir bir materyaldir (Bridgwater, 2003). Bu duruma rağmen, üretiminin bir sonucu olarak aktif karbona göre daha çevreci ve daha düşük maliyetli bir materyal olan biyokömür kullanma potansiyeli hakkında yapılan çalışma sayısı oldukça sınırlıdır.

Biyokömür ile organik kirleticilerin sorpsiyonu; amorf organik maddeye nispeten zayıf ve doğrusal absorpsiyon veya biyokömür yüzey üzerine nispeten güçlü ve doğrusal olmayan adsorpsiyon olmak üzere iki ayrı işlem sonucunda oluşur (Cheng ve ark., 2008; Huang ve Chen, 2010). Kalıcı organik kirleticilerin karbon materyalleri tarafından sorpsiyonu ve sonrasında immobilizasyonu, bu kirleticilerin toksisitesini kontrol eder ve besin ağı yoluyla biyoakümülyasyon ile ilişkili olumsuz sağlık etkilerini azaltabilir (Alexander, 2000; Ghosh ve Luthy, 2011; Semple ve ark. 2013; Xu ve ark. 2016). Chen ve Yuan (2011) yaptıkları çalışmada 700°C'de piroliz işleminden geçirilerek çam iğnelerinden üretilen biyokömürün tarımsal topraklarda PAH'ların emilimini arttırdığını göstermiştir (Chen ve Yuan, 2011). Benzer şekilde ahşap yongalardan üretilen biyokömürün salatalık bitkilerinde dieldrin birikimini %91 oranında baskıladığı bildirilmiştir (Saito ve ark., 2011). Zheng ve arkadaşları biyokömür'ün (yeşil atıktan 450°C'de üretilen), atrazin ve simazin için yüksek bir sorpsiyon afinitesi sergilediğini ve bu zirai ilaçları sulu çözeltiden uzaklaştırmada etkili olduğunu tespit etmişlerdir (Zheng ve ark., 2010). Yapılan başka bir çalışmada bambudan üretilen ve %5 oranında toprağa eklenen biyokömürün in-situ olarak kullanılması durumunda pentaklorofenil'in solucanlardaki biyoyararlanımı minimize ettiği belirlenmiştir (Denyes ve ark., 2016; T. Xu ve ark., 2012).

p,p'-DDE gibi organoklorlu pestisitlerin tarihsel kullanımı sonucu bu kirleticilerin topraklarda uzun süre kalması, lokal ekosistemde sürekli risk teşkil etmektedir.

Kirliliğin giderilmesine yönelik fiziksel ve kimyasal birçok yöntem bulunmakla birlikte, yüksek maliyetler arz etmektedir (Semple ve ark., 2001). Çoğu fiziksel ve kimyasal teknik, büyük miktarlarda kirlenmiş toprağın çıkarılması ve işlenmesi gibi prosesleri içermekte olup maliyetli ve zaman alıcı bir işlemdir. Toprağı arıtma amacıyla yerinden çıkarma maliyetlerinin dönüm başına 10bin dolar ile 250bin dolar arasında olduğu tahmin edilmektedir (Gavrilescu, 2005; Hood, 2006). Fitoremediasyon toprak ve su yapısındaki organik ve inorganik kirleticilerin giderimi için bitkilerin kullanıldığı bir arıtma yöntemidir (Burken ve Schnoor, 1996; Dietz ve Schnoor, 2001; Kamath ve ark., 2004; Schnoor ve ark., 1995). Yapılan çalışmalarda *Cucurbita pepo* spp. *pepo* bitkilerinin *p,p'*-DDE ve klordan gibi kalıcı organik kirleticileri toprak yapısından ekstrakte etme özelliğinin olduğu ve bu özelliğin bitkilerin alt türlerine ve cinslerine göre farklılık gösterdiği belirlenmiştir (White, 2002; White ve ark., 2003, 2005). Ancak henüz KOK'ların bitkiler tarafından alınma mekanizması bilinmemekle birlikte, KOK'ların bitki ve gıda zincirinde birikerek çevresel ve insan sağlığı üzerine riskleri devam etmektedir (Smith ve ark., 2011; Zeeb ve ark., 2006). Bu çalışma kapsamında *p,p'*-DDE ile kirlenmiş topraklara biyokömür eklenmesinin kalıcı organik kirleticileri biriktirme potansiyeli yüksek olan *Cucurbita pepo* ssp. *pepo* cv. *Costata* bitkisindeki birikim miktarına etkisi incelenmiştir.

Materyal ve Metot

Çalışmalarda kullanılan *p,p'*-DDE içeren toprak örnekleri, daha önceki bir çalışmada toprak kirlilik profili tanımlanmış olan Sakarya ilinin Kuzeyinde yer alan Karasu ilçesindeki bir tarım arazisinden 0-25 cm derinliğinden alınmıştır (İsleyen ve ark., 2013). Bu bölgedeki toprağın %3,87 oranında organik madde içerdiği, pH'sının 6,17 olduğu ve sınıfsal olarak %25 kil, %35 silt, %40 kum içeriği ile tınlı toprak özelliği taşıdığı belirlenmiştir. Deneyler 4 set halinde sınıflandırılarak %0, %0,1, %1 ve %10'luk biyokömür eklenerek 5 tekrarlı olarak ekime hazırlanmıştır ve setin her bir saksısına 16 mm gözenekli elek ile elenmiş 1 kg *p,p'*-DDE içeren toprağa doldurulmuştur. Bitkilerin ekimi öncesi ve bitki hasadından sonra her bir saksıdan *p,p'*-DDE analizi ve pH analizleri için toprak numuneleri alınmıştır. Toprak numunelerinin *p,p'*-DDE analizleri 5 tekrarlı olarak White tarafından 2005 yayınlanan metot modifiye edilerek yapılmıştır (White ve ark., 2005). Bu metotta 3 gr toprak teflon kapaklı 40 ml'lik şişelere tartılmıştır. Tartılan toprağın üzerine iç standart olarak 506 ng α -BHC ve 15 ml n-heksan eklenerek kapakları sıkıca kapatılmış ve 65°C'de 5 sa. etüvde bekletilen numuneler, etüvden çıkarılarak oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 5 gr susuz Na₂SO₄ içeren teflon kapaklı temiz bir vialer transfer edilmiştir. Bu şekilde 24 saat oda sıcaklığında bekletilen numuneler 0.45 μ m cam mikrofiber filtreden geçirilerek analize kadar -4°C bekletilmiştir.

Deneylerde kullanılan biyokömür 500°C'de anaerobik koşullar altında hızlı piroliz işlemi ile aktif çamurun üretilmiştir. Piroliz işlemine tabii tutulan aktif çamur Sakarya Büyükşehir Belediyesi Karaman atıksu arıtma

tesisinden temin edilmiştir. Elde edilen biyokömürün içeriği %70,5 karbon, %3,32 hidrojen, %0,5 azot ve %10,9 kül olarak belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında, literatürde klordan, DDT, DDE, DDD gibi kalıcı organik kirleticiler için hiperakümülatör olarak belirlenmiş olan Cucurbita pepo ssp pepo bitkisinin alt türü olan “Costata Romanesco” bitkileri kullanılmıştır (White ve ark., 2003). Tohumlar Johnny’s Selected Seeds (Albion, ME, USA) temin edilerek, ekim öncesinde torf doldurulmuş viollerde çimlendirilmiştir. Çimlendirilen tohumlar hazırlanan saksılara ekilerek 45 günlük bir yetiştirme periyodu sonunda hasat edilmiştir. Hasat edilen bitkiler kök, gövde ve yaprak kısımlarına ayrılarak tartıldıktan sonra yıkanıp kurularak ayrı ayrı paketlenmiştir. Laboratuvara getirilen bitkiler blendırdan geçirilerek homojenize edilmiştir. Her bir numuneden uygun miktarda tartılarak 105°C’de 24 sa. bekletilerek nem miktarları belirlenmiştir. Ekstraksiyona hazırlanmış olan numuneler Slizovskiy ve ark. (2010) tarafından yayınlanan metod kullanılarak analize hazırlanmıştır (Slizovskiy ve ark., 2010). Her bir bitki dokusu 4 tekrarlı olarak kök (1 g), gövde ve yaprak (10 g) numuneleri teflon kapaklı 40 ml’lik viallere tartılmıştır. Tartılan numunelerin üzerine internal standart olarak 506 ng α -BHC, 12 mL heksan/izopropanol (5:1 v/v) karışımı eklenerek kapakları sıkıca kapatılmıştır. Numuneler etüvde 65°C’de 4.5 sa. ısıtıldıktan sonra oda sıcaklığında soğuması için bırakılmıştır. Soğuyan numuneler cam yününden süzülerek ayırma hunisine transfer edilmiştir. Numunenin işlem gördüğü vial hekzan/isopropanol (1:2 v/v) karışımı ile durulanarak, supernatant ayırma hunisine aktarılmıştır. Ekstratların üzerine 100 ml ultrasaf su ve 10 ml doymun Na₂SO₄ çözeltisi eklenerek 5 sn süre ile çalkalanmıştır. Faz ayırımı için 2 dk bekledikten sonra altta kalan kısım ayrılarak bu işlem 50 ml ultrasaf su ve 50 ml doymun Na₂SO₄ çözeltisi ile tekrarlanmıştır. Bu işlemler sonunda hekzan fazı, 5 gr susuz Na₂SO₄ içeren viallere alınarak 24 saat bu şekilde bekletilmiştir. Numuneler susuzlaştırma işleminden sonra cam filtreden süzülerek -4°C’de analize kadar saklanmıştır.

Toprak ve bitki numunelerindeki *p,p*’-DDE konsantrasyonları, Agilent 7890A GC/ μ -ECD cihazında HP-5MS (30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μ m) kolon kullanılarak yapılmıştır. Enjeksiyon, 1 μ L hacim, splitless modda ve 300°C’de gerçekleştirilmiştir. Fırın sıcaklığı başlangıç değeri olan 80°C’de 2 dk tutularak 25°C/dk artış hızıyla 190°C çıkarılmış burada beklemeden 5°C/dk ile 280°C’ye 280°C’den 25°C/dk ile 300°C’ye çıkarılarak burada 2 dk bekletilmiştir. Toplam analiz süresi 27,2 dk olarak belirlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak He 1ml/dk, ve dedektör sıcaklığı 300°C olarak ayarlanmıştır.

Ekstraksiyon ve analizler sırasında her set ile birlikte bir kör, bir şahit numune ile çalışılmış olup, her numune 4 tekrarlı olarak analiz edilmiştir. Şahit numuneye bilinen konsantrasyonda *p,p*’-DDE eklenerek numuneler ile aynı işlemlerden geçirilmiştir. Tüm numunelere iç standart olarak α -BHC eklenmiştir. Kör numunelerin hiçbirinde (tespit limiti<0,1 ng/g) DDE kontaminasyonu gözlenmemiştir. Kontrol numunelerinin geri kazanım oranları 85-110% güvenilirlik aralığında tespit edilmiştir.

Toprak ve bitki örneklerindeki *p,p*’-DDE konsantrasyonları kuru ağırlık olarak ifade edilmiştir. Deneyde her bir çalışma grubu için toprak, kök, gövde ve yaprak 4 tekrarlı olarak çalışılmıştır. Bitki dokularında

kirletici birikim miktarları Student NewmanKeuls çoklu karşılaştırma ve one-way ANOVA kullanılarak yapılmıştır (bağımlı değişken kök ve gövde de DDE konsantrasyonu, bağımsız değişken biyokömür yüzdesi). Tüm testlerde P<0,05 anlamlılık düzeyi kullanılmış ve sonuçlar ortalamaların standart hataları ile kaydedilmiştir.

Bulgular ve Tartışma

Topraktaki ortalama *p,p*’-DDE konsantrasyonları 0%, 0,1%, 1% ve 10% biyokömür eklenen saksılar için sırası ile 150,6 ng/g, 162,1 ng/g, 178,6 ng/g ve 191,12 ng/g olarak belirlenmiş olup sonuçlar Şekil 1a’da verilmiştir. Topraktaki *p,p*’-DDE konsantrasyonlarının setlere göre istatistiksel olarak farklılık göstermediği belirlenmiştir (P<0,05).

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında *Cucurbita pepo* türü bitkilerin klordan ve DDT/DDE gibi organoklorlu kirleticileri biriktirme bakımından etkili bir tür olduğu ve alt türlerine göre birikim miktarlarının değiştiği görülmektedir (Alexander, 2000; White, 2002; White ve ark., 2003; 2005). Bu nedenle çalışma kapsamında *Cucurbita pepo*’nun alt türlerinden biri olan ve hiperakümülatör sınıfına giren Costata Romanesco bitkisi, farklı konsantrasyonlarda biyokömür eklenmiş *p,p*’-DDE ile kirli topraklarda yetiştirilen bitkilerin kök, gövde ve yapraklarındaki *p,p*’-DDE birikim miktarlarını incelemek için model bitki olarak seçilmiştir. Kirlenmiş toprağa biyokömür eklenmesi ile birlikte model bitkideki *p,p*’-DDE birikim miktarının azalması durumunda biyokömür eklenmesinin diğer bitkilerdeki kirletici birikim miktarını azaltacağı öngörülmektedir.

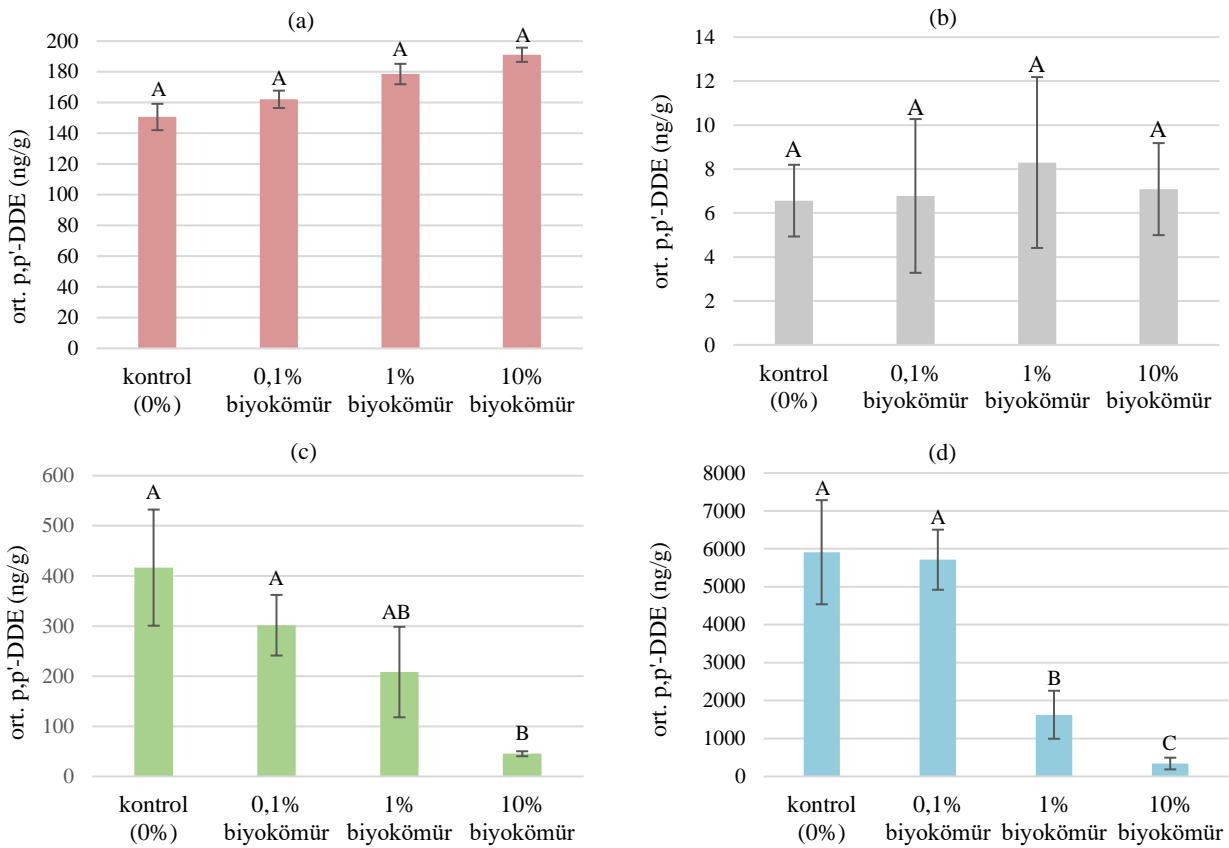
Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, *Cucurbita pepo* bitkisinin organlarında biriken kalıcı organik kirletici miktarının kök, gövde, yaprak ve meyve sırası ile azalmaktadır ve bu konsantrasyon yaprak dokularında istatistiksel farklılık göstermemektedir (White ve ark., 2003). Bu çalışma kapsamında da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, biyokömür eklenen ve eklenmeyen bitkilerin yapraklarındaki *p,p*’-DDE konsantrasyonları aynı oranda ölçümlenmiştir. Ortalama *p,p*’-DDE konsantrasyonları, 0%, 0,1%, 1% ve 10% biyokömür eklenen saksılarda yetiştirilen bitkilerin yapraklarında sırasıyla 6,56 ng/g, 6,78 ng/g, 8,29 ng/g ve 7,09 ng/g olup, birbirlerinden istatistiksel olarak farklı değildir (Şekil 1b). Datalar, kirlenmiş toprağa farklı miktarlarda biyokömür eklemenin bitkilerin yapraklarındaki *p,p*’-DDE miktarını etkilemediğini göstermektedir.

Kontrol grubu ile kıyaslandığında (biyokömür eklenmemiş ya da 0% biyokömür), gövde dokusundaki *p,p*’-DDE konsantrasyonunun 1% ve 10% oranında biyokömür eklenmesi ile sırası ile 39% ve 87% azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 1c). Diğer yandan 0,1% biyokömür eklenen saksılarda yetiştirilen bitkilerin gövdelerindeki *p,p*’-DDE miktarı istatistiksel olarak kontrol grubundan farklılık göstermemiştir (P<0,05). Gövde verilerinde oluşu gibi kök dokularında da kirletici miktarındaki azalma en çok 10% biyokömür eklenen saksılarda olmuştur. Kontrol (0%) ve 0,1% biyokömür eklenen bitkilerin köklerinde ortalama *p,p*’-DDE konsantrasyonları 5912 ng/g ve 5714 ng/g ölçülmüş olup istatistiksel farklılıkları bulunmamaktadır. Biyokömür ekleme miktarı 1% ve 10% olan gruplarda ise kontrol grubuna göre sırasıyla 72% ve 94% daha az kirletici birikmiştir (Şekil 1d). Bu sonuçlara

benzer şekilde Denyes ve ark. (2012) yayınladıkları çalışmada 2,8% ve 11,1% oranında biyokömür eklenmiş olan toprakta yetiştirilen bitkilerde PCB konsantrasyonun kök dokularında 77% ve 89% oranında azalırken, gövde dokusunda bu oran 22% olarak belirlenmiştir.

Biyokömür tarımda bitki verimliliğini arttırmak için toprak katkı maddesi olarak kullanılabilir (Chan ve ark., 2007; Lehmann ve ark., 2003). Çalışmada kullanılan biyokömür eklenen topraklarda bitkiler sağlıklı bir şekilde büyümüş ve herhangi bir toksisite belirtisi gözlemlenmemiştir. Tablo 1’de bitkilerin kök, gövde ve yapraklarının biyokütleri gösterilmekte olup 10% biyokömür eklenen bitkilerin kütlelerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir. Yine de istatistiksel olarak incelendiğinde bu artış biyokömür eklenmiş ve eklenmemiş gruplar arasında istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık arz etmemektedir.

Bitkilerin kök dokularındaki konsantrasyon yerüstü dokuları ile kıyaslandığında kalıcı organik kirletici konsantrasyonu meyve, yaprak, gövde ve kök sıralaması ile arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, bitkinin toprak üstü dokularının, kirletici maddenin topraktan uzaklaştırılması için biyokütle dağılımına bağlı olarak gerekli kısımlar olduğu ortadadır (Lunney ve ark., 2004; White, 2002). Bitkiler büyük miktarlarda biyokütle ürettiklerinde, yaprak ve gövde tarafında alınan toplam kirletici miktarı, topraktan uzaklaştırılan kirletici miktarında önemli bir yüzdeyi kapsamaktadır. Bu çalışma kapsamında bunun gözlemlenmemiş olması saksılarda yetiştirilen bitkilerin biyokütle miktarlarının sınırlı kalmasından kaynaklanmaktadır. Bitki dokuları tarafından topraktan uzaklaştırılan toplam *p,p'*-DDE miktarları Tablo 1’de nanogram(ng) olarak verilmiştir.



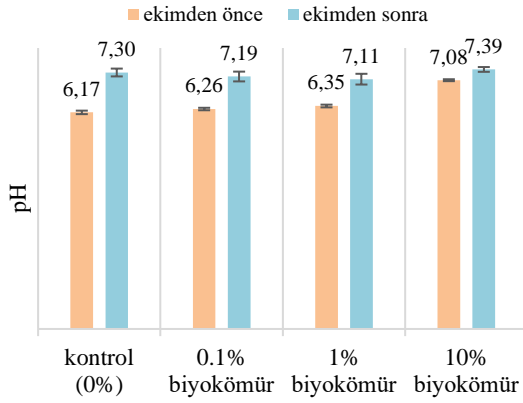
Şekil 1 *p,p'*-DDE konsantrasyonları (a) toprak, (b) yaprak, (c) gövde ve (d) kök. Harfler istatistiksel farklılığı ifade etmektedir. Student Newman-Keuls çoklu karşılaştırma testi ile tek yönlü ANOVA ($P<0,05$).

Figure 1 *p,p'*-DDE concentrations in (a) soil, (b) leaves, (c) stem, and (d) roots. Letter represents statistically differences. one-way ANOVA with a Student Newman-Keuls multiple comparison test; significance ($P<0,05$)

Table 1 Biyokömürün bitki büyümesi ve *p,p'*-DDE birikimine etkisi
Table 1 Effect of Biochar on plants growth and *p,p'*-DDE uptake

Deney grupları	Biyokütle (gr kuru ağırlık)			<i>p,p'</i> -DDE miktarı (ng)		
	Yaprak	Gövde	Kök	Yaprak	Gövde	Kök
Kontrol (%0)	8,97 ^a	10,97 ^a	9,53 ^a	48,23 ^a	2846,79 ^a	45367,82 ^a
0,1% Biyokömür	8,99 ^a	11,39 ^a	10,88 ^a	52,26 ^a	2866,95 ^a	51942,57 ^a
1,0% Biyokömür	7,69 ^a	7,72 ^a	11,05 ^a	58,22 ^a	1052,14 ^b	14722,83 ^b
10% Biyokömür	11,53 ^a	12,74 ^a	11,72 ^a	65,94 ^a	446,59 ^c	3123,15 ^c

Bir sütunda, farklı harflerin izlediği ortalama değerler önemli ölçüde farklıdır (ANOVA çoklu karşılaştırma testi).



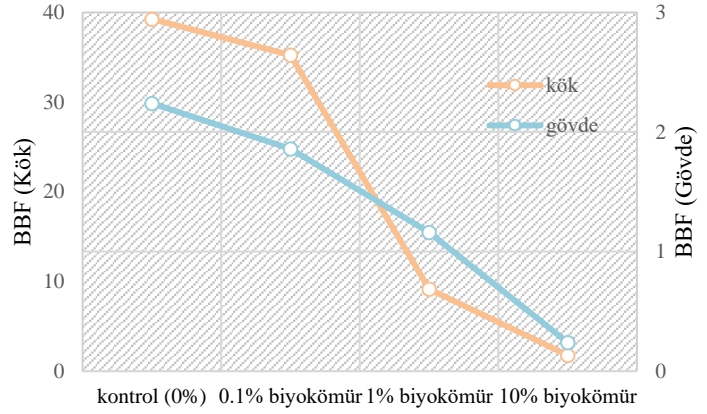
Şekil 2 Biyokömürün toprak pH'sına etkisi
Figure 2 Effect of biochar on soil pH

Elde edilen göz önüne alındığında biyokömür eklenen bitkiler tarafından biriktirilen toplam *p,p'*-DDE miktarı önemli derecede azalmıştır. Örneğin, 10% biyokömür eklenen bitkilerin gövde kısmındaki *p,p'*-DDE konsantrasyonu %84, kök dokularındaki ise 94% oranında azalma göstermiştir.

Toprağın pH değerleri bitki ekimi ve sonrasında ölçülerek Şekil 2'de verilmiştir. Her ne kadar bitki ekiminden önce toprak pH değerleri biyokömür eklenmemiş saksılardan (pH=6,17), 10% biyokömür eklenmesine (pH=7,08) doğru artmış olsa da bitki hasadından sonra pH değerlerinde gruplar arasında farklılık gözlemlenmemiş olup tüm deney setleri için ortalama değer 7,30 olarak belirlenmiştir.

Biyolojik birikim faktörü (BBF) bitki dokularındaki *p,p'*-DDE konsantrasyonunun topraktaki *p,p'*-DDE konsantrasyonuna bölünerek ($BBF = \frac{[DDE]_{\text{dokü}}}{[DDE]_{\text{toprak}}}$) hesaplanmış olup, farklı kirlilik seviyelerinde bulunan topraklarda yetiştirilen bitkilerden elde edilen dataları direkt olarak karşılaştırılabilmesine olanak sağlamaktadır. BBF değerinin 1'den büyük olması bitkilerdeki hiperakümülatör özelliğini göstermektedir. Deneysel çalışmalarda bitkilerin kök ve gövde dokuları için hesaplanan BBF değerleri Şekil 3'te verilmiştir.

Şekil 3'te verilen veriler doğrultusunda hem kök hem de gövde için hesaplanan biyolojik birikim faktörü toprağa eklenen biyokömür miktarı ile ters orantılı şekilde hareket ederek, eklenen biyokömür miktarı arttıkça biyolojik birikim faktörü azalmıştır. Örneğin, kök ve gövde BBF değerleri biyokömür eklenmeyen bitkilerde sırasıyla 39,24 ve 2,24 olarak belirlenmiştir. 10% biyokömür eklenen saksılarda BBF değeri kök dokusunda 1,78'e, gövde de ise 0,78 değerine düşmüştür. BBF verileri göz önüne alınarak kontrol grubu (%0) bitkiler ile kıyaslandığında, 10% biyokömür eklenen bitkilerin kök dokularında %95, gövde dokusunda ise %90 oranında daha az *p,p'*-DDE biriktiği görülmektedir. Bu çalışmada olduğu gibi farklı toprak katkı maddelerinin cucurbita bitkilerinin klordan ve *p,p'*-DDE gibi kalıcı organik kirleticileri biriktirme miktarlarına etkisi belirlenmiş olmasına rağmen bitkilerin biriktirme mekanizmaları halen tam olarak bilinmemektedir (White, 2002; White ve ark., 2003; 2005). Çalışma sonucu elde edilen datalar, kontrol bitkilerine göre biyokömür eklenen bitkilerdeki *p,p'*-DDE konsantrasyonunu dikkate değer bir oranda azalttığını göstermektedir. Bunun sebebinin



Şekil 3 Gövde ve Kök dokusu BBF değerleri
Figure 3 Bioconcentration factor in shoot and roots

rizosferdeki kirleticinin kök dokuları yerine organik materyale nüfuz etme eğilimi göstermesi ve buna bağlı olarak da kirletici maddenin biyoyararlanım seviyesinde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte biyokömür eklenmesi ile birlikte bitkinin kök dokularında daha az *p,p'*-DDE birikmesi bitkinin gövde dokularına daha az kirletici transferine yol açarak gövde BBF değerlerinde düşüşe sebep olmaktadır.

Elde edilen sonuçlara dayanarak, biyokömür eklenmesinin toprak yapısındaki hidrofobik kirleticilerin biyoyararlanımını düşürdüğü söylenebilir. Biyokömür gibi malzemelerin, geniş yüzey alanına ve organik maddeleri absorblama özelliğinin sahip olduğu bilinmektedir. Sediment yapısındaki PCB'leri inceleyen bir çalışmada kirleticilerin sadece toprağın organik maddesi ile değil aynı zamanda biyokömür fraksiyonu ile ilişkili olduğu belirlenmiştir (Hung ve ark., 2007). Biyokömürün organik kirleticilerin çevredeki akıbeti üzerindeki rolü incelendiğinde, biyokömürün üzerine aşırı derece absorplanmanın hem modelleme hem de risk tahminini zorlaştırdığını ve kirletici biyoyararlanımının tahmin edildiğinden daha düşük olabileceğini belirtilmektedir (Koelmans ve ark., 2006; Sun ve Ghosh 2008). Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar, kirlenmiş olan topraklara karbon içerikli adsorbentlerin eklenmesi ile arıtılması üzerine yoğunlaşmaktadır. Örneğin Chai ve ark. (2007), kütlece %0,5 biyokömür eklenmesi ile sediment matriksinde HCB desorpsiyonunu %11 azalttığını belirlemişlerdir. Werner ve ark. (2005) kütlece %2 lik aktif karbon eklenmesinin sulu çözeltideki PCB iktarının %98 azalttığını gözlemlemişlerdir. Cho ve ark. (2009), gübreden üretilen biyokömürün, atrazini etkili bir şekilde emdiğini gözlemlemişler ve benzer kirletici maddeleri bağlamak için toprak katkı maddesi olarak potansiyel kullanımını tartışmışlardır. Benzer şekilde biyokömür eklenmesinden sonra, solucan dokularında pentaklorofenol (PCP) birikiminin azaldığı gözlemlenmiştir (Wen ve ark., 2009)]. Bu çalışmanın sonuçları da literatür çalışmaları ile uygunluk göstermekte olup, *p,p'*-DDE ile kirlenmiş topraklara biyokömür eklenmesi durumunda bitkide birikim miktarlarının azaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda organik kirleticilerin bitkilerdeki birikiminin engellenmesi ile bu maddelerin besin zincirine katılmasının önüne geçilerek potansiyel yan etkilerinin ortadan kaldırılabileceği ile ilgili önemli ip uçları

sunmaktadır. Ayrıca aktif çamurdan üretilen biyokömürün toprak katkı maddesi olarak sürdürülebilir kullanımına yardımcı olması ve atık materyallerden elde edilen ürünler ile ilgili gelecek çalışmaların önemini vurgulamaktadır.

Kaynaklar

- Alexander M. 2000. Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34: 4259–65.
- Atkinson CJ, Jean DF, Neil AH. 2010. Potential Mechanisms for Achieving Agricultural Benefits from Biochar Application to Temperate Soils: A Review. *Plant and Soil*, 337(1): 1–18.
- Bridgwater AV. 2003. Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass. *Chemical Engineering Journal*, 91(2–3): 87–102.
- Burken JG, Schnoor JL. 1996. Phytoremediation: Plant Uptake of Atrazine and Role of Root Exudates. *Journal of Environmental Engineering*, 122(11): 958–63.
- Cao XD, Ma LN, Gao B, Harris W. 2009. Dairy-Manure Derived Biochar Effectively Sorbs Lead and Atrazine. *Environmental Science & Technology*, 43(9): 3285–91.
- Chai YZ, Qiu XJ, Davis, JW, Budinsky RA, Bartels, M.J.; Saghir, S.A, 2007, Effects of Black Carbon and Montmorillonite Clay on Multiphasic Hexachlorobenzene Desorption from Sediments. *Chemosphere*, 69(8): 1204–12.
- Chan KY, Van ZL, Meszaros I, Downie A, Joseph S. 2007. Agronomic Values of Greenwaste Biochar as a Soil Amendment. *Australian Journal of Soil Research* 45(8): 629.
- Chen B, Miaoxin Y. 2011. Enhanced Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Soil Amended with Biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(1): 62–71.
- Chen B, Dandan Z. 2008. Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures, 42(14): 5137–43.
- Cheng CH, Lehmann J, Engelhard MH. 2008. Natural Oxidation of Black Carbon in Soils: Changes in Molecular Form and Surface Charge along a Climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(6): 1598–1610.
- Cho YM, Ghosh U, Kennedy AJ, Grossman A, Ray G, Tomaszewski JE, Smitherly DW, Bridges TS, Luthy RG. 2009. Field Application of Activated Carbon Amendment for In-Situ Stabilization of Polychlorinated Biphenyls in Marine Sediment. *Environmental science & technology* 43(10): 3815–23.
- Denyes MJ, Allison R, Zeeb BA. 2016. Bioavailability Assessments Following Biochar and Activated Carbon Amendment in DDT-Contaminated Soil. *Chemosphere*, 144: 1428–34.
- Dietz AC, Schnoor JL. 2001. Advances in Phytoremediation. *Environmental Health Perspectives*.
- Gavrilescu M. 2005. Fate of Pesticides in the Environment. *Journal of the Indian Chemical Society*, 88(10): 1525–32.
- Ghosh U, Luthy RG. 2011. In-Situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management. *Environmental Science & technology*, 1163–68.
- Hood E. 2006. The Apple Bites Back: Claiming Old Orchards for Residential Development. *Environmental health perspectives*, 114(8): 470–76.
- Huang W, Baoliang C. 2010. Interaction Mechanisms of Organic Contaminants with Burned Straw Ash Charcoal. *Journal of Environmental Sciences*, 22(10): 1586–94.
- Hung CC, Gong GC, Chen HY, Hsieh HL, Santschi PH, Wade TL, Sericano JL. 2007. Relationships between Pesticides and Organic Carbon Fractions in Sediments of the Danshui River Estuary and Adjacent Coastal Areas of Taiwan. *Environmental Pollution*, 148(2): 546–54.
- Isleyen M, Sevim P, Usilan M. 2013. DDX Profiles in Agricultural Fields Used for Cucurbit Production in Sakarya, Turkey. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 22(6): 689–700.
- Kamath R, Rentz JA, Schnoor JL, Alvarez PJJ. 2004. Phytoremediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils: Principles and Applications. *Petroleum Biotechnology: Developments and Perspectives Studies in Surface Science and Catalysis*, 151: 447–78.
- Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson O. 2006. Black Carbon: The Reverse of Its Dark Side. *Chemosphere* 63(3): 365–77.
- Lehmann J, Silva JP, Steiner C, Nehls T, Zech W, Glaser B. 2003. Nutrient Availability and Leaching in an Archaeological Anthrosol and Alferralsol of the Central Amazon Basin: Fertilizer, Manure and Charcoal Amendments. *Plant and Soil*, 249: 343–357.
- Liang B, Lehmann J, Solomon D, Kinyangi J, Grossman J, O'Neill B, Skjemstad JO, Thies J, Luizao FJ, Petersen J, Neves EG. 2006. Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5): 1719.
- Lunney AI, Zeeb BA, Reimer KJ. 2004. Uptake of Weathered DDT in Vascular Plants: Potential for Phytoremediation. *Environmental Science & Technology*, 38(22): 6147–54.
- Novak JM, Busscher WJ, Laird DL, Ahmedna M, Watts DW, Niandou MAS. 2009. Impact of Biochar Amendment on Fertility of a Southeastern Coastal Plain Soil. *Soil Science* 174(2): 105–12.
- Saito T, Otani T, Seike N, Murano H, Okazaki M. 2011. Suppressive Effect of Soil Application of Carbonaceous Adsorbents on Dieldrin Uptake by Cucumber Fruits. *Soil Science and Plant Nutrition*, 57(1): 157–66.
- Schnoor JL, Licht LA, Mccutcheon SC, Wolfe NL, Carreira LH. 1995. Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants. *Environmental Science and Technology*, 29: A318-A323
- Semple KT, Reid BJ, Fermor TR. 2001. Impact of Composting Strategies on the Treatment of Soil Contaminated with Diesel Fuel. *Environmental Pollution*, 112: 269–83.
- Semple KT, Riding MJ, McAllister LE, Sopena-Vazquez F, Bending GD. 2013. Impact of Black Carbon on the Bioaccessibility of Organic Contaminants in Soil. *Journal of Hazardous Materials*, 261: 808–16.
- Slizovskiy IB, White JC, Kelsey JW. 2010. Technical Note: Evaluation of Extraction Methodologies for the Determination of an Organochlorine Pesticide Residue in Vegetation. *International journal of phytoremediation*, 12(8): 820–32.
- Smith DT, Hosken DJ, Rostant WG, Yeo M, Griffin RM, Bretman A, Price TAR. 2011. DDT Resistance, Epistasis and Male Fitness in Flies. *Journal of Evolutionary Biology*, 24: 1351–62.
- Sun X, Ghosh U. 2008. The Effect of Activated Carbon on Partitioning, Desorption, and Biouptake of Native Polychlorinated Biphenyls in Four Freshwater Sediments. *Environmental toxicology and chemistry, SETAC*, 27(11): 2287–95.
- Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, Velde MVD, Diafas I. 2010. JRC Scientific and technical Report Biochar Application to Soils: A Critical Review of Effects on Soil Properties. Processes and Functions.
- Wen B, Li RJ, Zhang SZ, Shan XQ, Fang J, Xiao K, Khan SU. 2009. Immobilization of Pentachlorophenol in Soil Using Carbonaceous Material Amendments. *Environmental Pollution*, 157(3): 968–74.
- Werner D, Higgins CP, Luthy RG. 2005. The Sequestration of PCBs in Lake Hartwell Sediment with Activated Carbon. *Water Research*, 39(10): 2105–13.

- White JC, Wang XP, Gent MPN, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Schultes NP, Arienzo M, Mattina MI. 2003. Subspecies-Level Variation in the Phytoextraction of Weathered p,p'-DDE by Cucurbita Pepo.. *Environmental Science & Technology*, 37(19): 4368–73.
- White JC, Parrish ZD, Isleyen M, Gent MPN, Iannucci-Berger W, Eitzer BD, Mattina MJI. 2005. Uptake of Weathered p,p'-DDE by Plant Species Effective at Accumulating Soil Elements. *Microchemical Journal*, 81(1): 148–55.
- White JC. 2002. Differential Bioavailability of Field-Weathered p,p'-DDE to Plants of the Cucurbita and Cucumis Genera. *Chemosphere*, 49(2): 143–52.
- Xu EG, Bui C, Lamerdin C, Schlenk D. 2016. Spatial and Temporal Assessment of Environmental Contaminants in Water, Sediments and Fish of the Salton Sea and Its Two Primary Tributaries, California, USA, from 2002 to 2012. *Science of the Total Environment*, 559: 130–40.
- Xu T, Lou LP, Luo L, Cao RK, Duan DC, Chen YX. 2012. Effect of Bamboo Biochar on Pentachlorophenol Leachability and Bioavailability in Agricultural Soil. *Science of the Total Environment*, 414: 727–31.
- Zeeb BA, Amphlett JS, Rutter A, Reimer KJ. 2006. Potential for Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyl-(PCB)-Contaminated Soil. *International Journal of Phytoremediation*, 8(3): 199–221.
- Zheng W, Guo MX, Chow T, Bennett DN, Rajagopalan N. 2010. Sorption Properties of Greenwaste Biochar for Two Triazine Pesticides. *Journal of Hazardous Materials*. 181(1–3): 121–26.
- White JC. 2002. Differential Bioavailability of Field-Weathered p,p'-DDE to Plants of the Cucurbita and Cucumis Genera. *Chemosphere*, 49(2): 143–52.
- Xu E. G., Bui C., Lamerdin C., Schlenk D., 2016, Spatial and Temporal Assessment of Environmental Contaminants in Water, Sediments and Fish of the Salton Sea and Its Two Primary Tributaries, California, USA, from 2002 to 2012, *Science of the Total Environment*, 559: 130–40.
- Xu T., Lou L.P., Luo L., Cao R.K., Duan D.C., Chen Y.X., 2012, Effect of Bamboo Biochar on Pentachlorophenol Leachability and Bioavailability in Agricultural Soil, *Science of the Total Environment*, 414: 727–31.
- Zeeb, B. A., Amphlett J. S., Rutter A., Reimer K. J., 2006, Potential for Phytoremediation of Polychlorinated Biphenyl-(PCB)-Contaminated Soil, *International Journal of Phytoremediation*, 8(3): 199–221.
- Zheng W, Guo MX, Chow T., Bennett DN, Rajagopalan N. 2010. Sorption Properties of Greenwaste Biochar for Two Triazine Pesticides *Journal of Hazardous Materials*, 181(1– 3): 121–26.