

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ARITMA ÇAMURLARINDAKİ AĞIR METALLERİN  
BİTKİLERLE GİDERİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Seda ARLI**

**Enstitü Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Saim ÖZDEMİR**

**Ağustos 2006**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ARITMA ÇAMURLARINDAKİ AĞIR METALLERİN  
BİTKİLERLE GİDERİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda ARLI

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜH.

Bu tez 21 / 08 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Saim ÖZDEMİR  
Jüri Başkanı

Yrd.Doç.Dr.Nurtaç ÖGLENİ  
Üye

Yrd.Doç.Dr.Hüseyin KARACA  
Üye

## **TEŞEKKÜR**

Tezimin hazırlanması aşamasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Saim ÖZDEMİR'e, Araştırma Görevlisi Gülgün KÖSEOĐLU'na teşekkür ederim.

Ayrıca çalıŐmalarımı destekleyen sevgili aileme de teŐekkürü bir borç bilirim.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Arıtma Çamuru.....	3
2.1.1. Arıtma çamurundaki bileşikler .....	3
2.1.1.1. Çözünür katyon, anyon ve moleküller.....	4
2.1.1.2. İz elementler.....	4
2.1.1.3. Zehirli inorganik kimyasallar.....	5
2.1.1.4. Zehirli organikler.....	
2.2. Ağır Metaller.....	6
2.2.1. Ağır metallerin arıtma çamurlarındaki davranışları.....	7
2.2.1.1. Spesifik olmayan adsorpsiyon, iyon değişimi ya da fizikosorpsiyon.....	8
2.2.1.2. Spesifik adsorpsiyon.....	9
2.2.1.3. Presipitasyon.....	9
2.2.1.4. Organiklerle bileşik oluşturma.....	10

2.2.2. Ağır metallerin arıtma çamurlarındaki davranışlarına etki eden parametreler.....	11
2.3. Arıtma Çamurundaki Ağır Metalleri Giderim Yöntemleri .....	12
2.4. Bitkilerle İyileştirme ve Hiperkümülatör Bitkiler .....	13
2.4.1. Bitkilerle iyileştirilmeye giri.....	13
2.4.1.1. Fitoekstraksiyon.....	15
2.4.1.2. Fitodegradasyon.....	16
2.4.1.3. Fitovolatilizasyon.....	16
2.4.1.4. Rizosfer degradasyon (kök bölgesinde yıkım).....	17
2.4.1.5. Rizofiltrasyon.....	17
2.4.1.6. Fitobilizasyon .....	18
2.4.1.7. Fitorestorasyon.....	19
2.4.2. Toleranslı, gösterge ve hiper biriktirici türlerin tanımları.....	20
2.4.3. Bitkilerin metalleri topraktan alması.....	22
2.4.3.1. Toprak bünyesinden metallerin çözündürülmesi.....	22
2.4.3.2. Kök içine alım.....	23
2.4.3.3. Yapraklara taşınım.....	23
2.4.3.4. Zehirliliğin giderilmesi / kısıtlama.....	24
2.4.3.5. Sıkıştırma / uçucu duruma getirme.....	24
2.4.4. Hiperbiriktirici bitkilerin kullanıldığı bitkilerle iyileştirme prosesi için stratejiler.....	25
2.4.5. Genel elementsel kirlenmeler.....	26
2.4.5.1. Kadmiyum (Cd).....	27
2.4.5.2. Krom (Cr).....	28
2.4.5.3. Bakır (Cu).....	28
2.4.5.4. Civa (Hg).....	29
2.4.5.5. Nikel (Ni).....	30
2.4.5.6. Kurşun (Pb).....	31
2.4.5.7. Çinko (Zn).....	31
2.4.6. Bitkilerle iyileştirme tekniğinin kullanılmasının avantajları....	32
2.4.7. Gelecekteki stratejiler.....	32

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT .....	34
3.1. Deneme Alanı.....	34
3.2. Bitki Örneklerinin Hazırlanması.....	34
3.3. Arıtma Çamuru Analizi.....	34
3.3.1. Numune alma ve deney numunesi.....	34
3.3.2. Arıtma çamurunun analizinde incelenen parametreler ve kullanılan yöntemler.....	36
3.3.2.1. Ph.....	36
3.3.2.2. Elektriksel iletkenlik.....	36
3.3.2.3. Organik madde.....	36
3.3.2.4. Potasyum.....	36
3.3.2.5. Fosfor.....	36
3.3.2.6. Arıtma çamurunda ICP ile eser element analizleri.....	36
3.4. Bitki Örneklerinde Ağır Metal Analizleri.....	37
3.4.1. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması.....	37
3.4.2. Hesaplama ve Sonuçların Gösterilmesi.....	39

### BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAK.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	50

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan bitkiler.....	35
Şekil 3.1 A <i>Brassica juncea</i> .....	35
Şekil 3.1.B. <i>Conium maculatum</i> .....	35
Şekil 3.1.C <i>Conyza Canadensis</i> .....	35
Şekil 3.1.D <i>Abutilon theophrasti</i> .....	35
Şekil 3.1.E. <i>Datura stramonium</i> .....	35
Şekil 3.1.F <i>Echinochloa crus-galli</i> .....	35
Şekil 3.2. Standart çözeltiler için hazırlanan kalibrasyon eğrileri.....	38
Şekil 4.1.Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen kurşun konsantrasyonları.....	42
Şekil 4.2 Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen çinko konsantrasyonları .....	43
Şekil 4.3 Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen bakır konsantrasyonları .....	44
Şekil 4.4 Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen krom konsantrasyonları .....	45
Şekil 4.5 Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen nikel konsantrasyonları.....	45

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Tarımsal amaçlı kullanılacak arıtma çamurlarında müsaade edilen maksimum değerler.....	7
Tablo 2.2. Seçilen bazı ağır metallerin toprak – bitki transfer katsayıları ...	11
Tablo 2.3. Toprağın kirletilmeden önceki ve sonraki demir metali elementel seviyelerinin ve biyo çeşitlilik ile ekosistem fonksiyonlarının zıt olarak etkilendiği toprağın üst katmanındaki kritik yükleme seviyelerinin özeti ve EU (descommunautes europeennes) ile USA (enviromental protection Agency) tarafından izin verilen limit değerler.....	19
Tablo 2.4. Topraktaki ağır metal giderim yöntemlerinin maliyet karşılaştırması.....	33
Tablo 4.1. Biti dokularında ağır metal konsantrasyonlarının bulunma aralığı.....	41
Tablo 4.2. Adapazarı atıksu arıtma tesisinden alınan arıtma çamurunun kimyasal özellikleri.....	41



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Arıtma çamuru, Ağır Metaller

İçerisinde yüksek konsantrasyonlarda ağır metal bulunduran arıtma çamurları gübreleme ve toprak iyileştirme için kullanılır. Deney arıtma çamuru serili alanda doğal yetişen bitkilerin ağır metalleri kaldırıp dışarıya taşımamasını araştırır. Arıtma çamuru orta düzeyde Pb, Cr, Ni, Cu, Zn ihtiva eder fakat Cd bulundurmaz bu nedenle Türk Standartlarına göre çamur tarım için kullanılabilir haldedir. Deney aşamasında arıtma çamuru analiz edilmiş ve içindeki pH, organik madde, potasyum ve fosfor konsantrasyonları belirlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda en yüksek bakır konsantrasyonu *Echinochloa crus-galli* bitkisinin kök dokusunda 345 mg/kg değerinde bulunmuştur ve metal transför faktörü 1 den yüksektir. *Brassica juncea* bitkisi ise 193 mg/kg değerinde çinko biriktirmiştir ve metal transfer faktörü 1 den düşüktür. En yüksek bakır konsantrasyonu *Datura stramonium* bitkisinde 45 mg/kg bulunmuştur fakat transför faktörü 1in altındadır. Pb, Cr, Ni ve Cu konsantrasyonları bitki dokularında ihmal edilebilir yada Cd gibi yok sayılabilir.

# REMOVAL OF HEAVY METALS BY PLANTS IN SEWAGE SLUDGE

## SUMMARY

Key word: Sewage sludge, Heavy metals

The presence of elevated concentrations of heavy metals limits the usage of sewage sludge as a fertilizer and soil amendment. Experiment was carried out to examine the metal uptake efficiency of natural plants growing on dumped sewage sludge area. Sludge was contained moderate Pb, Cr, Ni, Cu, Zn and no Cd compared with the Turkish National Standard for Agricultural Use of Sewage Sludge. Agronomic characteristics of the sludge material, such as pH, organic matter content, and nitrogen, phosphorus, and potassium concentrations indicating that crops could be sustained by this material. The highest Zn concentration in plant tissues was obtain in *Echinochloa crus-galli* root with values of 345 mg/kg and metal transfer factor were higher than the 1 and *Brassica juncea* shoot with values of 193 mg/kg with metal transfer factor below 1. The highest Cu concentration was determined in *Datura stramonium* shoots with values of 45 mg/kg but transfer factor was below 1. Pb, Cd, Cr and Ni concentrations in plant tissues were negligible or even absent such as Cd.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Arıtma çamurlarının bertarafında üç temel yöntem vardır; düzenli çöp depolama alanlarında depolama, yakma ve arazide bertaraf. Her üç yöntemin uygulanmasında da arıtma çamurlarının yönetmeliklerde belirlenen bazı özellikleri taşınması gerekmektedir. Arazide bertaraf, arıtma çamurlarının geri dönüşüm olarak en fazla tüketilebileceği alandır. Arazide bertaraf yönteminde arıtma çamurlarının toprak ıslah edici özellikleri yanında, en önemlisi ağır metal içeriğinin sınır değerlerin altında olması gerekir. Avrupa Birliği çevre yönetmeliklerinde, organik madde kapsamı yüksek arıtma çamurlarının deponi alanlarına kabulünde kısıtlamalar getirilmekte, yararlı kullanım teşvik edilmektedir. Nihai bertaraf olarak arazi düşünüldüğünde, yönetmeliklerle belirlenen ağır metal düzeylerinin aşılmaması istenmektedir. Atıksu arıtma çamurlarında metal yükü ya kaynağında azaltma ile veya son üründe azaltılabilir.

Gerek sadece evsel nitelikli atıksuları arıtan belediye atıksu arıtma sistemleri, gerekse ön arıtmadan sonra kanalizasyon sistemine bağlanan endüstriyel atıksuların kapsamında var olan kirletici konsantrasyonu yüksek olmakta ve bu kirleticiler arıtma çamurunda konsantre olmaktadır. Bu nedenle kirletici konsantrasyonlarının kaynağa azaltımı yanında son ürünlerdeki kirletici konsantrasyonlarının da giderilmesi gerekmektedir. Çevre koruma konusunda ileri ülkelerde iki önemli arıtma çamuru bertaraf yöntemi ön plana çıkmaktadır; çamur ya tehlikeli atık gibi görülerek yakılmakta veya kirleticiler yönünden güvenli hale getirilip arazilerde yararlı olarak toprak iyileştirici şeklinde değerlendirilmektedir. Avrupa Birliği ülkelerinin yönetmeliklerinde izin verilen ağır metal konsantrasyonları sistemli bir şekilde aşağı çekilerek çamurların yararlı kullanımı yönünde ilerlemeler kaydedilmiştir. Bunun sonucunda, arıtma çamurları, birçok ülkede örneğin Lüksemburg'da % 98, Fransa'da % 60, İngiltere'de % 55, Hollanda'da % 70 oranında tarımsal amaçlı değerlendirilmektedir. Ülkemizde ise arıtma çamurları nispeten yenidir ve bertaraf yöntemleri henüz ciddi boyutta ele alınmamıştır. Arıtma çamurundan ağır metallerin

giderimini sağlayan uygulanabilir teknoloji henüz bulunmamaktadır. Ekonomikliği, uygulanabilirliği ve ekolojik yaklaşımdan dolayı kirlenmiş ortamlardaki ağır metallerin bitkilerle giderilmesi ise son yıllarda ön plana çıkmaktadır [6, 8, 11]. Günümüzde önerilen bitkilerle arıtım yönteminde, yüksek biriktirici özellikli bitkilerin kullanılması, ortamdaki ağır metal konsantrasyonlarını çevresel açıdan kabul edilebilir seviyelere çekebilir [10].

Yüksek konsantrasyonlarda (%2 ile 5) ağır metali alıp bünyesinde biriktirebilen bitkilerin kullanımı, bitkilerle arıtım tekniğinin temelini oluşturmaktadır [3]. Bitki türleri, metalleri ortamdan alabilmelerine, özümsemelerine ve hedef kirleticiyi kimyasal olarak ayrıştırmalarına göre seçilirler [4]. Bitki bünyesine alınan ağır metaller hücrenin değişik bölümlerinde depolama, kısıklama, biyolojik dönüştürme ve hücre onarım mekanizmalarıyla zararsız hale getirilir [6, 9]. Kurutulmuş, yakılmış ya da kompost edilmiş bitki artıkları ise ağır metalce zengindir ve bunlar tehlikeli atık olarak izole edilebilir ya da metal cevheri olarak geri dönüştürülebilmektedir [4, 10, 15, 18]. Uzun yıllar yapılan araştırmaların sonucunda, arsenik, kadmiyum, kobalt, bakır, manganez, nikel, kurşun, selenyum ve çinko için yüksek biriktirici bitkiler belirlenmiş, Ni, Zn ve Co için ABD ve İngiltere’de patentler alınmıştır [1, 3, 15, 16]. Yaklaşık 400 tür bitkinin yüksek biriktirici olduğu saptanmıştır [3, 13], Günümüzde, bitkilerle arıtımın etkisinin ya da verimliliğinin geliştirilmesi amacıyla araştırmalar ve ilerlemeler için pek çok imkân ve yaklaşım tanımlanmıştır [4]. Yeni ticari firmalar bu alanda hareket etmekte ve ileriki dönemlerde bitkilerle arıtım teknolojilerinin ticari uygulanabilirliğinin artması beklenmektedir [4, 11].

Çalışmada, Adapazarı atıksu arıtma tesisi arıtma çamurlarındaki metal seviyesinin, çamur üzerinde kendiliğinden yetişmiş doğal bitkilerdeki konsantrasyonu çalışılmış ve yerel bitkilerin ağır metal giderim etkinlikleri araştırılmıştır.

## **BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER**

### **2.1. Arıtma Çamuru**

1950'lerden önce evsel ve endüstriyel atıksular hiç bir arıtım işlemine tabi tutulmadan dere ve nehirlere bırakılmaktaydı. Şehir nüfusu arttıkça dere ve nehirlerin doğal arıtma kapasitesi aşıldı ve su kalitesinin bozulmasına neden oldu. Su kalitesinin bozulmasını önlemek için bu tarihten itibaren atıksu arıtma tesisleri kurulmaya başlandı. Bu şekilde dere ve nehirlerin su kalitesi artırıldı fakat uğraşılması gereken diğer bir madde "arıtma çamuru" ortaya çıktı. Arıtma tesislerine gelen atıksuyun yaklaşık % 99'ı temizlenmiş olarak dışarıya bırakılmaktadır. Geri kalan ve arıtma tesislerinde kalan diğer madde seyreltik katı süspansiyondur. Bu atıksu arıtma kütlesi genel olarak arıtma çamuru olarak adlandırılmaktadır.

Gerek sadece evsel nitelikli atıksuları arıtan belediye atıksu arıtma sistemleri, gerekse ön arıtmadan sonra kanalizasyon sistemine bağlanan endüstriyel atıksuların kapsamında var olan kirletici konsantrasyonu yüksek olmakta ve bu kirleticiler arıtma çamurunda konsantre olmaktadır. Bu nedenle kirletici konsantrasyonlarının kaynaktan azaltımı yanında son üründeki kirletici konsantrasyonlarının da giderilmesi gerekmektedir.

#### **2.1.1. Arıtma çamurundaki bileşikler**

Arıtma çamurundaki bileşikler dört grup altında toplanabilir: 1. Çözünür katyon, anyon ve moleküller, 2. İz elementler, 3.Zehirli inorganik kimyasallar, 4. Zehirli organikler.

### **2.1.1.1. Çözünür katyon, anyon ve moleküller**

Arıtma çamurlarındaki, tarımsal yönden önemli katyon, anyon ve moleküller, potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum, klor, sülfat, nitrat, bikarbonat, selenat ve bor (borik asit, borat)' dır. Bu maddelerin hepsini bitkiler absorbe eder ve bunlar arıtma çamurunun bir bakıma gübre değerini gösterir. Bunlar iyon değiştirme dengesine girer ve tutunamayanlar drenaj suyuyla yıkanır.

Arıtma çamurları ve atık sular aynı zamanda tuz da içerir. Tuz bitki kök bölgesinden uzaklaştırılmazsa toksik etki yapacak düzeyde birikebilir. Bu özellikle kurak bölgelerde sürekli sulama sonucunda ortaya çıkar. Yağışlı bölgelerde tuz topraktan yıkanır.

### **2.1.1.2. İz elementler**

Organik maddelerin ayrışması sonucu, arıtma çamurlarındaki iz elementler; arsenik, kadmiyum, bakır, kobalt, nikel, kurşun, selenyum, molibden ve diğerleri toprak solusyonuna geçer. Bu elementler bitkiler tarafından fazla kullanılmadığı için üst toprak katlarında birikir. Sürekli çamur uygulamalarında bu elementler toksik olacak seviyede birikebilir. Bitkilerde biriken bu elementler, onları yiyen insan, çiftlik hayvanı ve yaban hayvanlarında zehirli olacak düzeyde birikebilir.

Genel olarak asit karakterli topraklarda büyüyen bitki dokularında yüksek konsantrasyonlarda iz element birikir ve bitkiler bundan zarar görürler. Nötral ve alkali topraklardaki zarar fazla olmaz. Asit topraklarda yetişen bitkilere arıtma çamuru verildiği durumda bitki dokularında fazla miktarda, çinko, bakır, kadmiyum ve nikel biriktiği ve toksik belirtilerin görüldüğü değişik çalışmalarda ortaya koyulmuştur.

### 2.1.1.3. Zehirli inorganik kimyasallar

Endüstriyel atıksular etkin olarak ön arıtmadan geçtikten sonra şehir kanalizasyonlarına verildiğinde, belediye arıtma çamuru ve arıtılmış kentsel atık su çok az miktarda inorganik kimyasal içerir. Sonuçta belediye arıtma çamuru ve atık sularının tarım alanlarında kullanılması problem oluşturmaz.

Yönetmeliklerde belirtildiği şekliyle tarım alanlarına arıtma çamuru verildiğinde toprakta biriken ağır metaller kolaylıkla hesaplanabilir.

Genellikle arıtma çamuru uygulanmış alanlarda bitkilerin metal alımı çok yüksek değildir. Üç yıl boyunca hektara 15-90 ton arıtma çamurunun verildiği topraklarda yetiştirilen silaj ürününde kadmiyum, çinko oranının arttığı fakat, artışın sınır değerleri geçmediği, diğer elementler arsenik, krom, kurşun, cıva ve selenyumun ise alımının artmadığı tespit edilmiştir. Arıtma çamuru ile uzun yıllar bitki yetiştiriciliğinin yapıldığı çalışmalarda, arsenik, bakır, kurşun, cıva ve nikelin bitkiler tarafından az miktarda alındığı, kadmiyum, çinko ve selenyum alım oranının bir çok bitkide fazla olduğu, molibdeni özellikle baklagil bitkilerinin fazla aldığı tespit edilmiştir. Bakır, molibden ve çinko bitki beslenmesi için gereklidir ve arıtma çamuru bu elementlerin eksikliğini giderebilir. Kadmiyum uzun yıllar boyunca insan diyetine fazla miktarda var olduğunda kronik toksik etkide bulunur, Mo ve Se kritik düzeyin üstünde tüketildiğinde hayvanlara toksiktir.

Arıtma çamuru uygulanmış topraklarda yetişen bitkilerde ağır metal konsantrasyonu genellikle uygulanmamış topraklardan daha yüksektir. Bitkiler tarafından alınan bazı metaller bitkiler için gerekli olmakla birlikte, büyümeye olumlu etkisi olmayan metaller de (Cd, Pb vb.) bitkilerde birikebilir.

Arıtma çamuru uygulanmış alanlarda bitkilerin element alımı Zn>Cd>Ni>Cu>Pb>Hg>Cr. Fazla miktarda metal alımı fitotoksik semptomlar oluşturabilir, sonuçta ürün ve verim kalitesi düşer.

Bununla birlikte fitotoksik semptom ve verim düşüklüğünün olmaması metallerin bitki dokularında birikmediği anlamına gelmez. Cd, Fe ve Mo fitotoksik düzeyin altında bitkide birikebilir, fakat bu bitkiyi yiyen hayvan ve insanlarda birikim yapacak kadar yüksektir. Ağır metal birikimi çoğunlukla kök, gövde ve yapraklarda, son olarak da tohum ve yumrulara yüksektir. Birikim bitki tür ve çeşitlerine de bağlıdır. Solüsyon kültüründe Cd alımının incelendiği bir çalışmada, domates yapraklarındaki Cd oranının havuç yapraklarındakinden 70 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

#### **2.1.1.4. Zehirli organikler**

Organik kimyasallar toprağa verildiğinde volatilize olur, ayrışır veya toprağa adsorbe olur. Sonuçta volatilize olmayan, ayrışmaya dayanıklı olanlar toprakta birikir. Bir çok organik bileşik arıtma çamurunda az miktarda bulunur ve toprakta birikimi analitik metotlarla tespit edilemeyecek kadar azdır. Toprakta biriken kimyasallar da bitkiler tarafından çok az alınır veya hiç alınmaz.

#### **2.2. Ağır Metaller**

Ağır metaller, atom ağırlıkları  $6 \text{ g/cm}^3$  den büyük olan iz elementleridir. Ağır metaller, kayaç minerallerinden, temel toprak materyallerinden ve aynı zamanda da çeşitli insan kaynaklı endüstriyel faaliyetler sonucunda geniş alanlara yayılmışlardır.

Cu, Co, Ni , Zn vb. gibi ağır metallere, yararlı biyolojik faaliyetlerde gerek duyulurken Cd ve Pb gibi temel olmayan elementlerin bilinen yararlı bir biyolojik fonksiyonları yoktur.Önemli olarak, bazı ağır metaller hayvanlar için temel unsur olabilir (Se gibi) ancak bitkilerin büyümesi için temel unsur değildir.

Ortamda aşırı ağır metal yoğunluğu zehirlilik semptomlarına ve verim, mahsul azalmasına sebep olabilir. Temel olmayan elementlerin eksikliğine bağlı olarak semptom gözlenmez fakat verim azalması da, kritik konsantrasyona ulaşılan kadar kaydedilmez. Buna rağmen, tüm ağır metaller, yeterli yüksek yoğunlukta olduğunda biyolojik organizmalara zehirlidir. Bu durumda zehirli metalden kaçınılmalıdır.



Tablo 2.1. Tarımsal amaçlı kullanılacak arıtma çamurlarında müsaade edilen maksimum değerler

Kirlenici	Üst limit (mg/kg)*						
	ABD	Kanada	AT	İsveç	Danimarka	Almanya	Türkiye
Arsenik	75	75					
Kadmium	85	20	20-40	2	0.5	1.5	20
Krom	3000		1000-1750	100			1200
Bakır	4300		1000-1750	600	40	60	1200
Kurşun	840	500	750-1200	100	40	100	1200
Cıva	57	5	16-25	2.5			25
Molibden	75	20					
Nikel	420	180	300-400	50	15	50	1200
Selenyum	100	14					
Çinko	7500	1850	2500-4000	800	100	200	3000
PCB	8.6						

\*Kuru ağırlık

### 2.2.1. Ağır metallerin arıtma çamurlarındaki davranışları

Ağır metallerin kimyasal yapılarını anlamak temel zorunluluktur, böylelikle elementlerin bitkiler tarafından kullanılabilirlikleri ve bitki biyokütlesindeki taşınım mekanizmaları büyük ölçüde saptanabilir. Örneğin toprağın fiziko-kimyasal özellikleri, ağır metallerin kimyasını etkiler. Çeşitli yollarla toprağa ilave edilen ağır metaller, katı toprak bileşeniyle, fizikosorpsiyon (spesifik olmayan adsorpsiyon, iyon değişimi), spesifik adsorpsiyon, presipitasyon (çökelme) ve organiklerle bileşik oluşturma prosesleri yoluyla etkileşirler.

Adsorbe edilen iyonlar, toprak çözeltisine tekrar verilebilir yani desorbe olabilir, bu durum adsorplanan iyonlar ile toprak çözeltisindeki iyonların arasındaki mevcut dengeden kaynaklanır. Bu sorpsiyon / desorpsiyon mekanizmaları üzerinde önemli etkisi olan toprak fiziko-kimyasal parametreleri, pH, organik madde, karbonat muhtevası, klorür içeriği, redox potansiyeli ve kil muhtevasının türü ve seviyesidir.

Bu parametreler ağır metallerin bitkiler tarafından biyokullanılabilirlik potansiyelleri üzerinde temel etkiye sahiptir.

Toprak içindeki iyon havuzunda mevcut olan ağır metaller biyolojik olarak kullanılabilir ve biyolojik organizmalara (mikroorganizma, bitki kökü, solucan, böcek vb) doğru hareket edebilirler. Ağır metaller tabii organizmalar tarafından adsorplanacak formda (türde) mevcuttur. Toplam ve biyolojik olarak kullanılabilir ağır metalleri, öncesinde ölçülen asidik ortamda sızabilen konsantre metal ve sonrasında biyolojik organizmalar için kullanılabilir formdaki metalleri ayırt etmek önemlidir. Ağır metaller için yukarıda sıralanan pek çok sorpsiyon mekanizmalarında, belki ağır metallerin toplam ve biyolojik olarak kullanılabilir konsantrasyonları arasında sınırlı bir karşılıklı bir ilişki olabilir. Topraktaki ağır metallerin bazı sorpsiyon ve alıkoyma (bekleme mekanizmalarının dayanıklılığı ağır metallerin karasal ekosistem içindeki birikme ve yarılanma sürelerinin potansiyellerini açıklar. Eğer metallerin çevresel davranışları hedefleniyorsa toprak içinde her bir temel ağır metaller sorpsiyon mekanizmasının göz önüne alınması önemlidir.

### **2.2.1.1. Spesifik olmayan adsorpsiyon, iyon değişimi ya da fizikosorpsiyon**

Adsorpsiyon, çözelti içinde iyonların yüzeye fiziksel yada kimyasal bağlanmasıdır. Toprak çözeltisi içinde pek çok metal başlıca katyon olarak mevcut olduğundan bu metaller etkilenir ve toprağın koloidal kısmının negatif yüklü yüzeylerine adsorplanırlar. Bu yüzden adsorpsiyon elektrostatik kuvvet tarafından temel olarak tutulurlar. Genel olarak bu iyon değişimi, tersine çevrilebilir, difüzyon kontrollü bir prosestir ve adsorbentler tarafından bir iyonun diğerine seçiciliği söz konusudur. Bu seçicili katyonların aralarındaki sıralı yer değiştirmelerine hız verir. Örneğin aşağıdaki sıralama seçiciliği gösterir,

$Cd > Ca > Zn > Cu > Pb$

Adsorplanan katyonlar dinamik, hareketli durumdadırlar ve iyonların akışı aşağıdaki parametrelere bağlıdır,

1. İyonların doğasına (yük ve hidrasyon oranı)
2. Çözeltideki iyonların konsantrasyonuna
3. Torak çözeltisindeki diğer iyonların konsantrasyonlarına

### 2.2.1.2. Spesifik adsorpsiyon

Ağır metal iyonlarının, toprağın katı fazı tarafından adsorplanması spesifik adsorpsiyonudur ve tutulan bu iyonlar diğer iyonlarla resmen kovalent ( yada aynı derecede kovalent) bağların oluşması ile iç alan bileşikleri oluşur. Düşük toprak pH' ında, ağır metallerin divalent katyonları normal olarak ph 1 yükseldiğinde, temel monovalent iyonlar (örneğin  $\text{CuOH}^+$ ) daha önemli duruma geçer. Bu türler Fe, Mn ve Al nin sulu oksitlerinin yüzeylerindeki hidroksil gruplarıyla bileşik oluşturan türlerdir. Spesifik adsorpsiyon, pH değerinin düşmesiyle artar.

Yüksek konsantrasyonlar hariç, çoğu iz elementin katyonlarının spesifik adsorpsiyon yoluyla tutuldukları yada başlıca  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  gibi katyonlar ile takas yoluyla yerdeğıştirmeye uygun olmayan formlarda tutuldukları görülür.

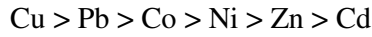
### 2.2.1.3. Presipitasyon

Presipitasyon (çökelme), ağır metallerin diğer elementlerle birleşerek eş zamanlı çökelmeleridir. Örneğin ağır metaller, Fe ve Mn oksitler yada kil mineralleri gibi ikincil minerallerle bileşik oluşturarak çökebilirler. Ortamın pH' ı, bu mekanizmadaki sorpsiyonu kontrol etmede yine önemli bir faktördür. Fe ve Mn oksitleri azaldığında, ağır metaller hareketliliği toprağın redox potansiyeline bağlı olur, oksitler azaldığında, daha çözünür hale gelir ve kendisiyle birlikte çökelen metalleri tekrar toprak çözeltisine desorbe ederler, tekrar verirler. Ağır metaller ve ilişkin iyonların çözünmez formdaki çözelti ürünlerinin konsantrasyonları( $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCO}_3$  ve  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)\text{Cl}$  gibi) aşırı oluştuğunda çökelme meydana gelir.

#### 2.2.1.4. Organiklerle bileşik oluşturma

Organik maddeler sahip oldukları fonksiyonel gruplarından ötürü, toprağın iyon değişim kapasitesine önemli ölçüde katkıda bulunur. Fakat bununla birlikte, bu fonksiyonel grupların doğası ve şekilleri, yapılarından dolayı, iz metallerin kısıpçalanması söz konusu olabilir. Kıspçalama ligandlarla bileşik oluşturmaz ve iyon değişimi gibi basit çekiciliklere, eğilimlere nazaran oldukça kuvvetli bir metal sorpsiyon mekanizmasıdır. Oluşan bağın oldukça değişkendir. Bazı durumlarda bu bağ, ağır metallerin, bitkiler yada mikroorganizmalar tarafından alımları için kullanılmayacak kadar kuvvetlidir, ta ki bileşik mikrobiyal aktivite/enzim aktivitesi ile ayrıştırılana kadar.

Metallerle bileşik oluşturan şellatların sabit kararlılık eğilimleri aşağıda sıralanmıştır.



Bakır, toprağın organik kısmıyla ve kil mineralleriyle son derece durağan kıspçalanır ve bileşikler oluşturur. Örneğın turbalık topraklarda (histosol) ve mineral topraklarda yetişen mahsuller, Cu' nun değişmez formlarda sorpsiyonundan dolayı özellikle Cu eksikliğine eğilimlidirler.

Bu mekanizmalar iç içe geçmiş mekanizmalar olup, ortamın kimyasal koşullarına bağlı olarak biri diğlerinden daha baskın olabilirler. Bu mekanizmalar, topraktaki çoğu mikronutrientin kullanılabilirliğinin kontrolünde önemlidir.

Kirlenmiş alanlardaki bitkiler tarafından çeşitli ağır metallerin alımına ilişkin bir gösterge olarak “ transfer kat sayısı” önerilir. Bu kat sayısı; bitkinin toprak üstü aksamındaki ağır metal konsantrasyonunun topraktaki metal konsantrasyonuna oranıdır. Aşağıdaki tabloda çeşitli ağır metaller için toprak – bitki transfer kat sayıları verilmiştir. Cd ve Pb en yüksek transfer kat sayısına sahiptirler ve bu yüzden bitki tarafından alıma ve bitki bünyesinde toprak üstü aksama doğru yer değiştirmeye en müsait metallerdir.

Tablo 2.2. Seçilen bazı ağır metallerin toprak – bitki transfer katsayıları

Metal	Transfer Katsayısı
As	0,01-0,1
Cd	1-10
Cu	0,1-10
Hg	0,01-0,1
Pb	0,01-0,1
Se	0,1-10
Zn	1-10

### 2.2.2. Ağır metallerin arıtma çamurlarındaki davranışlarına etki eden parametreler

Metallerin canlı organizmalara etkisi, metallerin biyoyararlanımlarına bağlıdır. Örneğin metallerin toprak solüsyonunda mevcut olabilmeleri gibi. Arıtma çamurundaki bileşiklerin dağılımına farklı parametreler etki eder.

pH, arıtma çamurundaki metallerin kullanılabilirliğine etki eden en önemli parametrelerdir. Arıtma çamuru pH'nın azalması (7 ve 4 aralığı) metal hareket kabiliyetinin atmasına neden olur. Buda ağır metallerin bitkiler tarafından alımlarının artmasını ifade eder (pH=5 en iyi kullanılabilirliği ifade eder). pH değerindeki değişimler, çözünemeyen hidroksitlerin çökelmelerini yada çözülmelerini arttırır. Arıtma çamurundaki mineral yada organik bileşik oluşumunu da arttır.

Metallerin arıtma çamurundaki durumunda etkili diğer önemli bir faktörde katyon değişim kapasitesidir (KDK). KDK arıtma çamurunun katyonları adsorplama kabiliyetini gösterir.

Bu parametre, pH, organik madde içeriği gibi başka faktörlere de bağlıdır. KDK, pH değeri, organik madde ve toprağın kil içeriğinin artması ile artar.

Organik madde muhtevası da metallerin arıtma çamurundaki kullanılabilirliklerine etki eder. Organik madde muhtevasının artışı, bağlanan metallerin artışını sağlar. Bu nedenle karalı organik madde içeren kompostun toprağa uygulanması, ortamdaki ağır metallerin hareketliliklerinin azalmasına neden olur.

Son olarak sıcaklık ve arıtma çamuru nemi de, ağır metal hareketliliğini etkileyebilir.(çamurun türü ve yapısı gibi)

### **2.3. Arıtma Çamurundaki Ağır Metalleri Giderim Yöntemleri**

Ağır metallerle kirlenmiş arazilerin giderek artmasına rağmen, ağır metal kirliliği ile bağlantılı yaygın olarak kullanılan metotlar hala pahalı giderim prosesleridir. Bunlar; Fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerdir.

Fiziksel prosesler; kirleticileri arıtma çamuru bünyesinden, kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve termal olarak ayrıştıran proseslerdir.bunlar;

Toprağın yıkanması; kirleticiler toraktaki ince partiküller, silt ve kil için çok yüksek çekiciliğe sahiptirler. Bu prensibe göre; hidrosiklonlar kullanılarak partikül boyutu ayırmasıdır.

Köpüklü yüzdürme; kirli partiküllerle, temiz materyallerin arasındaki yüzey özelliklerinin farklılıklarını kullanan bir tekniktir.

Fiziksel ekstraksiyon; topraktaki kirleticilerin, yıkama solüsyonuna su/ asitler/ aseton/ deterjan gibi aktarılmasıdır. Daha sonrasında, kirleticiler solüsyondan iyon değişimi, aktif karbon filtreleri yada biyolojik yaklaşımla giderilirler.

In- situ; kirliliğin olduğu yerde yapılan bir tekniktir. Topraktaki gaz buharlaştırılarak ekstrakte edilir ve oluşan buhar sökülür. Bu proses, özellikle uçucu organik bileşiklerle (VOC<sub>5</sub>) kirlenmiş toraklara uygundur.

Elektrokinetik teknolojiler; kirleticileri yüklü türler olarak mobilize etmek için toprağa yerleştirilen elektrodlar arasına düşük yoğunluklu doğru akım uygulanmasıyla gerçekleştirilir.

Kimyasal prosesler; zehirli bileşikleri tahrip edip nötralize ederek çevreye daha az zarar verici formlara dönüştürürler. Bu teknik, toprak kirleticilerinin sulu solüsyonlara aktarılmasına dayanır. Bu prosesler şunları içerir; nötralizasyon, oksidasyon, indirgeme, hidroliz, elektroliz ve ozonlamadır.

Biyolojik prosesler; kirleticilerin biyolojik yollarla daha az zehirli yada daha hareketli formlarına dönüştürülmesine ve mineralizasyonlarına dayanan proseslerdir. Bu prosesler, kirleticilerin bitkilerin budanabilir dokularında biriktirilmesinde ve yer değiştirmelerinde de kullanılır.

## **2.4. Bitkilerle İyileştirme ve Hiperkümülatör Bitkiler**

### **2.4.1. Bitkilerle iyileştirmeye giriş**

Ağır metallerin toprakta birikmesinin sadece toprak verimliliği ve ekosistem fonksiyonları üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Topraklardaki ağır metal kirliliği, endüstrinin ve madencilik aktivitelerinin gelişmesiyle ve atıksuyla yapılan sulamaların ve arıtma çamuru uygulamalarının yaygınlaşmasıyla global bir problem haline almaktadır. Kirlenmiş toprağın kompleks fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri ile kirleticilerin toprak ortamındaki davranış ve ilişkilerine ait bilgilerin sınırlı olması gibi faktörler, temizleme faaliyetlerinin maliyetlerinin yükselmesi yanı sıra klasik atık bertaraf teknolojilerinin uygulanmasının da sınırlı boyutlarda kalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle toprak kirliliğinin giderilmesinde maliyeti düşük ve etkinliği yüksek uygulanabilir yeni teknolojilerin gelişimine acil olarak ihtiyaç vardır. Bu nedenle bitkilerle iyileştirme diğer yöntemlere göre daha estetik ve düşük maliyete sahiptir.

Bitkilerin iyileştirme (phytoremediation), başlıca insan kaynaklı zehirli atıkları azaltmada, gidermede, parçalanmada ( bozundurmada ) yıkmada yada hareketsiz hale getirmede (immobilize) bitkilerin kullanılması ile özel ve genel uygulamalar için koşulları kullanışlı hale getirmek amacıyla alanları restore etmeyi hedefleyen bir teknolojidir.

Bitkilerle iyileştirme, organik kirleticilerin bitki kök ve kök bölgesi mikroorganizmalarının işbirliğiyle yıkımını yada tehlikeli ağır metallerin topraktan yada sudan giderilmesinde bitkilerin kullanılmasına odaklanmıştır. Kirlenmiş alanda kimyasal, fiziksel gibi öteki iyileştirme stratejileriyle karşılaştırıldığında kirlenmiş bir alanın bitkilerle temizlenmesi nispeten ucuz ve estetik açıdan hoş bir yöntemdir. Pek çok alan 10 yıldan daha fazla bir süredir tarım, madencilik, madenlerin tasfiyesi, hızlı sanayileşme, enerji ve yakıt üretimi gibi nedenlerden dolayı kirliliğe maruz kalmıştır. Birleştirilmiş teknolojiler, kirlenmiş alanın bitkilerle etkili bir biçimde iyileştirilmesinde çok büyük potansiyel sunar.

Artma çamurundaki çözünmüş ağır metaller, bitkinin kök symplast' ına, köklerdeki endodermal hücrelerin plazma zarından geçerek yada kök apoplast'ına hücreler arasındaki boşluklardan girerler. Eğer metal toprak üstü aksamına taşınacaksa ksilem tabakasından girmek zorundadır. Burayı geçmek içinde endodermis hücrelerinden geçerler. Casparian strip balmumu gibi bir tabakadır ve çözünmüş maddelere geçirimsizdir. Bu yüzden ksileme girebilmek için metaller muhtemel membran (zar) pompası yada kanal hareketi aracılığı ile bir zardan geçmek zorundadırlar. Ksilemin bir kere yüklenmesiyle, ksilem özsuyunun akışı metalleri yapraklara taşır ve burada metaller yine membrandan (zardan) geçerek yaprak hücrelerine yüklenirler. Gövde yada yaprak dokularına metaller, metalin türüne ve formuna bağlı olarak çeşitli bitkisel hücre tiplerinde, kimyasal dönüştürme yada bileşik oluşturma yoluyla daha az zararlı formlarına (bitkiye daha az zehirli formlarına) dönüştürülene kadar depolanırlar. Metaller bitkinin çeşitli alt (ikincil) hücrelerindeki bölmelerinde (hücre duvarı, cysrotosol, vacuole) sıkıştırılır yada yaprak yüzeyindeki stomadan atmosfere bırakılırlar.



### 2.4.1.1. Fitoekstraksiyon

Fitoekstraksiyon, ağır metallerin ve metalloidlerin (metal + kısaç organik bileşiği) bitki kökleriyle alımı ve sonrasında ağır metalleri bitkinin toprak üstü kısmına taşınımı ile giderilmesi demektir. Bitki gövde, dal ve yapraklarında toprakta bulunan kirleticileri biriktirir. Bitki içerisinde depolanan kirleticilerle birlikte budanır ve alandan uzaklaştırılır.

Fitoekstraksiyonda, toprağa hızlandırıcı yada kısaçlayıcı maddelerin (şelatlayıcıların) ilave edilmesiyle daha kısa zamanda ağır metal bitki bünyesine adsorplanabilir. Örneğin EDTA gibi kısaçlayıcı maddeler, metallerin hareketliliğini oldukça artırır. Yapılan deneyler sonucunda Pb, Cd, Cr, Cu, Ni ve Zn gibi toprak kirleticilerinin *Brassica juncea* (hint hardalı) ve *Helianthus annuus* (ayçiçeği) bitkilerinde oldukça büyük miktarlarda biriktirildiği saptanmıştır. CDTA, DTPA, EGTA, EDDHA ve NTA gibi diğer metal kısaçlayıcıların metal birikimini arttırmadaki yetenekleride, çeşitli bitki türlerinde tayin edilmiştir. Fakat bununla birlikte, özellikle suda yüksek çözünürlüğe sahip şelatlayıcı – zehirli bileşikler göz önünde tutulursa, bazı kısaçlayıcıların kullanımına bağlı olarak ve bu bileşiklerin toprağın derin katmanlarına hareketi ile muhtemelen yer altı suyu ve zehir ağzı, haliç kirliliği gibi riskler doğurabilir.

Fitoekstraksiyonda kullanılan bitkilerin bazı özelliklere sahip olması gerekir;

1. Topraktaki metallere tolerans
2. Yüksek biyokütle üretimi
3. Teknik ve kültürel işlemlere uygunluk (hasadının ve işlenmesinin kolay olması gibi)
4. Bölgeye iyi adapte olması istenir.

Önerilen fitoekstraksiyon prosesinde, pek çok devamlı, seri ürün veren hiperakümülatör bitkilerin kullanılması, yakılmış ya da kompost edilmiş bitki artıkları ağır metalce zengindirler ve bunlar tehlikeli atık olarak izole edilebilir ya da maden (metal) cevheri olarak geri dönüştürülebilirler. Bitki büyümesine olanak

vermeyen çok ağır bir biçimde kirlenmiş topraklarda, zehirli metal kirliliğini orta seviyelere çekmek için, metal biriktirici bitkiler bu alanlarda topraktaki ağır metal konsantrasyonlarını çevresel açıdan kabul edilebilir seviyelere çekebilir.

#### 2.4.1.2. Fitodegradation

Fitodegradasyonda; organik kirleticiler, bitkinin iç yapısında bulunan yada bitki tarafından salgılanan enzimlerle zehirli etkisi azaltmış bileşiklere dönüştürülürler. Mesela, başlıca bir su ve toprak kirleticisi olan *trichloroethylene* (TCE)' in, melez kavak ağacı *Populus deltoides x nigra* tarafından alındığı ve metabolik bileşenlerine ayrıştığı bulunmuştur. TCE ve diğer klorlu çözücüler, karbondioksit, klorür iyonu ve su formlarına parçalanabilirler.

*Datura innoxia* ve *Lycopersiconperuvianum*' un kök salgıları peroxidase, laccase ve nitrilase içerir ve içerilen bu maddeler toprak kirleticilerini parçalayabilirler. Nitroeductase ve laccae ile birlikte TNT, RDX ve HMX'i parçalayabilir, yıkıma uğratabilirler.

Bitkiler bu maddelerin halka yapısını parçalar ve zehirli olmadığı düşünülen yeni bitki materyaline yada organik toprak bileşenine dönüştürür.

#### 2.4.1.3. Fitovolatilizasyon

Bu prosede, çözülmüş kirleticiler su ile birlikte kökler tarafından alınır, yapraklara taşınır ve stomata' dan atmosfere verilir. En iyi örnek; gen aktarılmış *Arabidopsis*' de ve bakteriyel civa indirgeyici (mer A) içeren sarı kavak ağacında civanın (Hg), bileşik olmayan elemental forma dönüştürerek uçucu duruma getirilmesidir.

Melez kavaklarda, *tamarix parviflora* (saltcedar) ve *Medicago sativa*'da (yonja) uçucu organiklerin hareketlerinin Fourier dönüşüm kızılötesi spektrometre ile izlendiği bir çalışmada, klorlu hidrokarbonların bitki içinde kolayca hareket ettikleri gözlenmiştir. Fakat benzin teşkil eden kutuplu bileşiklerin bu kadar kolay hareket edemedikleri saptanmıştır. Fakat terleme yoluyla atmosfere bırakılan kirleticilerin

miktarı, su akışından kirletici miktarına ve özellikle arazideki miktarlara göre nispeten düşüktür.

#### **2.4.1.4. Rizosfer degradation (kök bölgesinde yıkım)**

Fitodegradasyonda olduğu gibi, rizosfer degradasyonunda (parçalama, yıkım, bozulma) organik kirleticilerin enzimatik yıkımı ile ilgilidir. Fakat mikrobiyal enzimatik aktivite yolu ile oluşmaktadır. Yıkım sonucu oluşan ürünler ya uçucu duruma getirilirler yada rizosferdeki (kök bölgesindeki) mikroorganizmalar tarafından toprak bünyesi içinde tutulurlar.

Kirlenmiş alanlarda büyüyen bitki türleri, mikrobiyal (mikroorganizma) popülasyonunun miktarını, çeşitliliğini ve aktivitesini etkiler.

Yüksek kök yoğunluğuna sahip çimenler, nitrojeni bağlayan legumeler, nitrojeni bağlayıp ve yüksek terleme (buharlaştırma) oranına sahip yonca bitkileri farklı mikrobiyal popülasyonlara sahiptir. Bu bitkiler, toprakta geniş bir aerobik ortam oluştururlar buda mikrobiyal aktiviteyi teşvik eder. Böylelikle organik kimyasal atıkların oksidasyonunun artması sağlanır. İkincil metabolikler, kök salgılarının diğer bileşenleri ve belli organik kirleticilerin degradasyonunun yan ürünleri de mikrobiyal aktiviteyi teşvik eder.

#### **2.4.1.5. Rizofiltrasyon**

Rizofiltrasyon, tarımsal yüzey akışı, endüstriyel deşarjlar ve nükleer madde işleme atıkları gibi nedenlerle suda ve sudan meydana gelen atık akımlarında oluşan kirleticilerin giderilmesidir.

Bu teknikte bitki kökleri ile absorpsiyon ve adsorpsiyon anahtar role sahiptir. Bundan dolayı da genellikle geniş kök yüzey alanına ihtiyaç duyulur. Besi maddelerinin (yosun) kullanılarak biyofiltrasyonun ve rizofiltrasyonun faydası sergilenmiştir.

Norman Terry (California University, Berkeley) tarafından yönetilen çalışmada rızofiltrasyonun faydalı olduğunu gösterilmiştir. Körfezin yanına inşa edilen yapay sulak alanda, çeşitli yağ rafinerilerinden bırakılan selenyumla içine akıtılan suda 20 – 30 µg L<sup>-1</sup> selenyum tespit edilirken, sulak alanın çıkış suyunda 5 µg L<sup>-1</sup> ‘den az selenyum ölçülmüştür.

San Joaquin vadisinde gerçekleştirilen tarımsal alt toprak (yüzeydeki toprağın hemen altındaki toprak) drenajın Se giderimi çalışmasında içine su akıtılan sulak alan sistemi ya tek bitki türü içeren yada farklı bitki türlerinin karışımından oluşan hücrelerden inşa edilmiştir. Bitkilerin ekiminden 4 yıl sonra yapılan kapsamlı analizler göstermiştir ki, Selenyumun %59 ‘ u sulak alanda (çoğunluklarda organik aşınmış katmanda ve yüzey tortusunda, çözeltilinde) tutulmuş, %35’ i çıkış suyunda kalmış, %4 ‘ ü sızıntıda kalmış ve %2 ‘ si de uçucu duruma getirilerek atmosfere verilmiştir.

Selenyumun sulak alan bitkileri tarafından alımı, türden türe çeşitlilik göstermiştir, *parrot’s feather* , karnı ve *sturdy bulrush* bitkilerinde özellikle yüksek Se alım potansiyeli not edilmiştir.

#### **2.4.1.6. Fitobilizasyon**

Erozyon ve sızma, toprak kirleticilerini harekete geçirir. Sonuçta toprakta; hava veya su kaynaklı ilave bir kirlilik oluşur.

Fitostabilizasyon, kirleticilerin bitki köklerinde biriktirilmesi ya da kök salgılarıyla kirleticilerin toprakta çökelmesi sonucunda toprak kirleticilerini hareketsiz hale getirerek, kullanılabilirliklerini azaltır.

2005 – 2010 dönemi için temel bir araştırma programı çorak ve yarı çorak ekosistemlerdeki maden kalıntılarını, döküntülerini iyileştirmek için yeniden bitkilendirme stratejisiyle bir fitostabilizasyon geliştirilmiştir. Araştırmacılar, yerel metallere ve kuraklığa toleranslı bitki türlerini kullanarak metallerin biyo kullanılabilirliklerini saptamışlardır. Çimen, saz ve saman gibi yüksek terleme

oranına sahip bitkiler ile kamışlar, kirliliğe sahip alanlardan göç eden yer altı suyu miktarını azaltarak fitostabilizasyon için kullanışlı bitkiler olduklarını ispatlamışlardır. Bu bitkilerin; dayanıklı , uzun süreli ve yoğun köklere veya derin köklü ağaçlarla (kavak , orman ağaçları) birlikte kullanılması etkili bir birleşme olacaktır.

Tablo 2.3. Toprağın kirlenmeden önceki ve sonraki demir metali elementsel seviyelerinin ve biyo çeşitlilik ile ekosistem fonksiyonlarının zıt olarak etkilendiği toprağın üst katmanındaki kritik yüklemeye seviyelerinin özeti ve EU (descommunautes europeennes) ile USA (enviromental protection Agency) tarafından izin verilen limit değerler

Element	Toprağın kirlenmeden önceki ağır metal seviyesi	Kirlenmiş topraktaki seviyeler (ppm)	Zengin alüvyon toprakda kritik yüklemeye(ppm)	(Avrupa) CCE limitleri (ppm)	(Amerika) EPA limitleri
As	2.2 – 25	1510	-	-	0.01 ppm
Cd	0.06 – 1.1	317	1.10	0.5	5 ppb
Cr	7-221	3450	64,41	1,5	100 ppb
Cu	6-80	3783	48,78	50	1,3 ppm
Hg	0,02 – 0,41	12000	0,56	1,5	2 ppb
Ni	4-55	11260	54,64	1	0,7ppm
Se	0,01-0,09	>50	-	-	0,05ppm
Zn	17 – 125	7480	207,32	150	5ppm

#### 2.4.1.7. Fitorestorasyon

Fitorestoresyon kirlenmiş bir torağın tüm fonksiyonlarının iyileştirilmesidir. Özellikle bitkilerle iyileştirmenin bu dalında araziye doğal durumuna dönüştürmede belirli alanlardaki yerel bitkiler kullanılır.

Fitorestorasyonun diğer bitkilerle iyileştirme türleriyle karşılaştırıldığı bir inceleme önemli bir sorunu açığa çıkarmıştır; bitkilerle iyileştirme projeleri kirliliği gidermede ne ölçüde başarılı olabilir?

Pek çok bitkilerle iyileştirme projesinin hedefi; kirliliği kanunen kabul edilebilir seviyelere çekmek amacıyla araziye doğal ortamına dönüştürmektir.

Son olarak bitkilerle iyileştirme yaklaşımlarının bileşimi etkili bir çevresel dönüştürme için kullanılabilir. Bu aynı zamanda farklı türlerdeki atıkların aynı araziden giderilmesine yardımcı olabilir. Örneğin; iyileştirme sistemi ağır metalleri yüksek oranlarda biriktirebilen ve organik kirleticilerin parçalanmasında uzman mikroorganizmaların aktivitesini teşvik eden bitkileri içerebilir.

#### **2.4.2. Toleranslı, gösterge ve hiper biriktirici türlerin tanımları**

Zehirli elementlerin varlığında büyüeyebilen bitkilerin sınıflandırılmasında; toleranslı, gösterge ve hiper biriktirici ifadeleri kullanılır.

Toleranslı türler, pek çok bitkiye zarar verecek belirli elementlerin topraktaki çözünürlüklerinde büyüeyebilen bitkilerdir. Hem gösterge türler hem de belirli hiper biriktirici türler toleranslıdır. Fakat yapılan çalışmalar ilgili mekanizmalarda genetik farklılıklar göstermiştir. Toleranslı olup, hiper biriktirici olmayan türler kök dokusuna aldıkları metalleri dışarı atabildikleri gibi, toleranslı türler illede bir gösterge değillerdir. Veya hiper biriktirici olmayabilirler. Örneğin toleranslı olup, metalleri dışarı atan türler *Holcus Lanatus*, *Agrotis Capillaris*, *Mimulus Gultatus* ve *Silene Vulgaris* şeklindedir.

Gösterge bitkiler biyojeokimyasal maden aramada kullanılır. 1865' lerin başlarında, F. Risse Almanya – Belçika sınırı yakınında büyüyen günümüzde *Thlaspi caerulescens* olarak bilinen, Zn biriktirici bitkiler tespit etmiştir. Bu gözlem, diğer bilim adamlarını da yüksek seviyelerde Zn içeren kirli topraklarda büyüyen bu bitkilerle ilgilenmeye itmiştir. 1950' lerde ve 1960' larda, Helen Cannon ve United States Geological Society' nin diğer üyeleri, biyolojik olarak maden, cevher aramada önemli olan gösterge bitkileri sınıflandırmışlardır. Örnekler; sudaki yüksek metal konsantrasyonlarının biyolojik göstergeleri olarak bilinen karasuyosunları ve Se göstergesi olarak bilinen *Stanleya Pinnata*' yı içermektedir.

Hiperbiriktiriciler, genelde metal yada metalloidler gibi zehirli maddeleri yüksek miktarlarda alıp, normal büyümeleri ve çoğalmaları esnasında gövdelerinde tutabilirler. Yaşlı bitkilerde rapor edilen hiperbirikimlerde, genelde dengeleme mekanizmalarının bozulması söz konusudur ve bu bozulmanın normal büyüme proseslerinin bir fonksiyonu olmadığı açıktır. Fakat birikim teknolojik olarak kullanışlıdır. Bitki hiperbiriktirici olarak tespit edilmeden önce bitki tarafından biriktirilen metal / metalloid konsantrasyonlarının metalleri ya da metalloidleri neye bağlı olarak biriktirdiği şüphelidir

Hiperbirikim ile ilgili yapılan ilk çalışmalarda, yapraklarının kuru ağırlıklarında 1000  $\mu\text{g L g}^{-1}$  dan fazla Ni biriktirebilen nikel hiperbiriktiricilerini tanımlanmıştır. Akabinde [2, 3], bitkide yüksek miktarda biriktirilen diğer metallerin bitkideki en yüksek, eşik konsantrasyonlarını tanımlamışlardır. Örneğin Cd için 100  $\mu\text{g L g}^{-1}$  kuru ağırlık, Ni, Cu, Co, Pb için 1000  $\mu\text{g L g}^{-1}$  kuru ağırlık ve Zn, Mn için 10000  $\mu\text{g L g}^{-1}$  kuru ağırlık şeklinde sonuçlar saptamışlardır.

Hiperbiriktiricilerdeki elementlerin tanımlanan seviyeleri, biriktirici olmayan türlerde saptanan seviyelerden çok daha yüksektir. Hiperbiriktirici türler, 45 farklı bitki familyasında saptanmıştır., en yüksek metal birikimi ise *Brassicaceae* familyasında olmuştur. Bu bitkiler yıllık küçük otlardan, uzun süreli çalı ve ağaçlara kadar değişebilir.

Tolerans, birikim için önemli olduğunda, elde edilen sonuçlar toleransın ve birikimin bağımsız, başlı başına özellikler olduğunu önermiştir. Toleranslılıkla bağlantılı bileşikler olan Glutathione (GSH), cysteine (Cys) seviyeleri ile, maden çıkarılan alanların yakınında olan ve uçuşan metallerle kirlenmiş topraklarda büyüyen *Thlapsi* türlerinin gövde dokularındaki nikel birikimi arasında olumlu kuvvetli bir karşılıklı ilişki vardır.

Bu bileşiklerin ve enzimlerin seviyelerinde meydana gelecek değişikliklerin, hiperbirikim için ihtiyaç duyulan Ni' e toleranslılık ile bağlantılı olduğu görülmektedir.

*A.thaliana*' da *T.goelsingense*' ye ait mitokondriyal SAT' ın ortamda fazla bulunup aşırı etkide bulunması kontrol bitkileriyle karşılaştırıldığında bitkiye yüksek bir Ni toleransı verdiği bulunmuştur. Bunları aşırı miktarlarda sentezleyen bitkilerde Cys ve GSH' lerin biyosentezlerinin de arttığı gözlenmiştir. Fakat aşırı miktarda SAT enzimini sentezleyebilen *A.thaliana* ve kontrol bitkileri gövdelerinde aynı Ni içeriğine sahip olmuşlardır. Bu durum şunu göstermektedir; aşırı miktarda SAT enzimini sentezleyen bitkiler nikeli ne yüksek oranlarda biriktirebilirler nede köklerinden geri atabilirler ve kimyasal tanımlamalar nikelin bu bitkilerde thiol' e bağlanmadığını göstermiştir. Şu göze çarpmaktadır ki; birikim olmadan nikel olan toleranslılık, metal tolerans mekanizmaları ve metal hiperbirikimi mekanizmaları arasındaki farkı göstermektedir ve bu kanıt hiperbirikimin ve toleranslılığın kısmen başlı başına, bağımsız olan genetik kontrollerini gösteren önceki bulguları destekler.

#### **2.4.3. Bitkilerin metalleri topraktan alması**

Metal biriktirme işlemi hiperkümülatör bitkilerde geliştirilmiş olan bir yada daha fazla çeşitli adımları içerir.

##### **2.4.3.1. Toprak bünyesinden metallerin çözündürülmesi**

Pek çok metal toprakta çözünmez formda bulunur. Bitkiler metalleri toprak yapısından geri çıkarabilmek için 2 metot kullanırlar.

Bu metotlar, plazma zarındaki proton pompalarının faaliyetleri ile kök bölgesinin asitlendirilmesi ve metalleri kısıpçlayan ligandların salgılanmasıdır. Bitkiler temel metalleri topraktan çıkarabilmek için bu prosesleri geliştirmişlerdir, fakat yüksek konsantrasyonda ağır metal içeren topraklar, hem temel hem de ağır metalleri çözeltiye (toprak çözeltisi) serbest bırakabilirler. Bilindiğine göre Pb' yi toprak bünyesinde çözebilen bir bitki rapor edilmemiştir. Pek çok toprakta Pb çözünmeyen formda bulunur.

Pb' nin hiperbirikiminin gösterildiği deneylerde Pb' nin çözünebilen formu olan  $Pb(NO_3)_2$  kullanılmıştır. Pb' nin dışında hiperbiriktirici bitkiler için çözündürme



mekanizmaları, tartışılan metaller için benzerdir, bu yüzden bu mekanizmalar her bir metal için ayrı ayrı belirtilmemiştir. Hiperbiriktirici bitkiler toprak çözeltisinde mevcut olan ağır metalleri yüksek konsantrasyonlarda bünyelerine almak için kendilerini geliştirmezlerse fito iyileştirici bitkiler, toprağa bağlı olan kirleticileri çözmeleri yada çözünür hale getirip bünyelerine alabilmeleri için ıslah edilebilirler.

#### **2.4.3.2. Kök içine alım**

Çözünen metaller, kök symplastına kök endodermal hücrelerinin plazma zarından yada hücreler arasındaki boşluklardan geçerek kök apoplastına girerler. Eğer çözünmüş metalleri bitki içinde apoplastik akış ile taşınmak mümkün olursa metalleri toprak üstü dokulara taşımanın en etkili yolu ksilem olarak adlandırılan bitkinin damarlı yapısının içinden taşımadır.

Ksileme girebilmek için çözünmüş, maddeler öncelikle casparian strip' i geçmek zorundadırlar. Burayı geçmek içinde endodermis hücrelerinden geçerler çünkü casparian strip, endodermis hücrelerinin içindedir. Bu casparian strip balmumu gibi bir tabakadır ve çözünmüş maddelere geçirimsizdir. Bu yüzden ksileme girebilmek için metaller muhtemelen membran pompası yada kanal hareketi aracılığı ile bir zardan geçmek zorundadır. Pek çok zehirli metalin temel elementleri nakletme amaçlı olan pompa ve kanallar vasıtasıyla bu membranları, zarları geçtikleri kabul edilir.

Metalleri köklerinden dışarı atan bitkiler ise, ya temel elementler için özgüllüklerini geliştirerek yada köklerine geçen zehirli metalleri tekrar bitki dışına pompalayarak hayatta kalırlar.

#### **2.4.3.3. Yapraklara taşınım**

Ksilem dolduğunda ksilem özsuyunun akışı ile metalleri yapraklara nakledilir ve metaller tekrar bir zardan geçerek yaprak hücrelerinde depolanırlar. Metallerin depolandığı hücre tipleri hiperbiriktirici bitki türleri arasında farklılık gösterir.

Örneğin; *T. Caerulescens*' in epidermis hücrelerinde, mezofil hücrelerine nazaran daha çok Zn biriktirir.

#### **2.4.3.4. Zehirliliğin giderilmesi / kıskaçlama**

Metallerin bitki içinde taşındığı güzergahın herhangi bir noktasında, metal, kimyasal dönüşüm yada bileşik oluşturma yoluyla daha az zehirli forma dönüşebilir. Ağır metallerin sahip oldukları değişik oksidasyon durumlarında, bitkide farklı alımlar, taşınımlar, sıkıştırılmalar yada farklı zehirlilik özellikleri söz konusudur. Ağır metallerin bitkinin içinden kaynaklanan bitki bileşikleri ile kıskaçlanması tüm bu özellikler üzerinde dahi benzer etkiye sahiptir. Pek çok kıskaçlayıcı lijand gibi thiol gruplarını kullanır, fakat sülfür (S) biyosentezi hiperbirikim fonksiyonu için kritik ve bitkilerle iyileştirme stratejileri için uygun olduğunu göstermiştir.

Oksitlenmeye karşı oluşan tepki, ağır metallerin bitkilerle birikimindeki en genel etkidir ve hiperbiriktirici bitkilerin artan anti-oksidant yeteneği metallerin bitkide yüksek konsantrasyonlarına izin verir.

#### **2.4.3.5. Sıkıştırma / uçucu duruma getirme**

Pek çok metalin birikiminde son basamak, metalin herhangi bir hücresel prosesten uzağa bir yere sıkıştırılmasıdır. Çünkü metal hücresel proseslerde bozulmalara neden olabilir ya da bu proseslere engel olabilir. Sıkıştırma genellikle ,metal / metal – ligand' ların vakuoler zardan geçerek taşındığı bitkinin kofullarında meydana gelir. Metaller aslında, hücre içine girmek için plazma zarından geçmek yerine hücre duvarında da kalabilirler, hücre duvarı üzerindeki negatif yüklü alanlar, polyvalent kationlarla etkileşim içine girebilirler. Selenyum ise stoma' dan uçucu duruma getirilip atmosfere verilir.

#### 2.4.4. Hiperbiriktirici bitkilerin kullanıldığı bitkilerle iyileştirme prosesi için stratejiler

Bitkilerle iyileştirme planının etkili olması uygun bitkinin yada bitkilerin seçilmesine bağlıdır. Temizlenmesi hedeflenen arazinin alandaki mevcut yerel bitkilerle iyileştirilmesi düşünülmelidir. Çünkü bu bitkiler yerel iklime, böceklere ve hastalıklara adapte olmuş türlerdir. Fitoiyileştirici olarak kullanılan herhangi bir bitki ilgi duyduğu ağır metali yüksek konsantrasyonlarda tolere etmek zorundadır. Ayrıca belli bir alanda diğer başka kirleticilerde bulunabilir, bu alanlar bitkilerle iyileştirme için aday arazilerdir ve genellikle çoklu kirleticiye sahiptirler.

Fitoekstraksiyon için kullanılan bitkiler, hızlı bir biçimde büyük miktarlarda biyokütle oluşturmalı, ekimleri ve budanmaları kolay olmalıdır, tercihen yıl içerisinde birkaç kez budanabilmelidir. Örneğin, 40 biyokonsantrasyon faktörüne sahip bir bitkinin eğer 5 ton ha<sup>-1</sup> ürün<sup>-1</sup> oluşturabilirse, 10 mahsulde toprağın 20 cm'lik kalınlığında metal konsantrasyonunu yarıya indirdiğini ölçülmüştür. Fakat 20 biyokonsantrasyon faktörüne sahip bir başka bitkinin aynı etkiyi gösterebilmesi için en az 10 ton ha<sup>-1</sup> ürün<sup>-1</sup> oluşturması gereklidir.

Pek çok hiper metal biriktirici bitkinin düşük biyokütleli bitkiler olması; yeni hiperbiriktirici türlerin bulunmasına gelecek vaat eden bitki özelliklerine sahip türlerin seçilmesine ve genleri değiştirilmiş ya da genleriyle oynanmış fitoiyileştirici türlerin yaratılmasına neden olmuştur. Örneğin arseniğin bir eğrelti otu olan *Pteris Vittata*' da hiperbirikimi, son yıllarda keşfedilmiştir.

Mahsul bitkinin biyokütlesinin artırmak ve besi maddesi niteliğini geliştirmek için kullanılan bitki yetiştirme yaklaşımları, potansiyel olarak hiperbiriktirici bitkinin biyokütlesini artırmak için kullanılır.

Pek çok araştırma grubu, bitkilerle iyileştirme için uygun bitkileri saptamada genlerle oynama çözümünü vurgulamışlardır. Bu yaklaşımın temelini teşkil eden genel strateji, hızla büyüeyebilen büyük biyokütleli bitkilerle ağır metalleri tolere etme ve hiperbiriktirme yeteneğini verebilen genleri hiperbiriktirici özelliğe sahip bitkilerde ortaya çıkarmak ve bunları bu büyük biyokütleli bitkilere nakletmektir.

İdeal genler kullanılacakları alandaki iklimde büyümeye alışkın bitkilere nakledilirler. Bitkiler farklı kirleticilerle kirlenmiş alanlardan, çoklu değişik metalleri biriktirebilmeleri amacıyla geliştirilmektedir. Mevcut hiperbiriktirici bitkilerin, biyokütleleri ve metal depolama kapasiteleri arttırılabilir. Yapılan pek çok çalışma, bitkilerdeki metal hiperbirikiminin ve toleransının temelini teşkil eden moleküler mekanizmaları izah etmeye başlamışlardır.

Tüm bu buluşlar, genleriyle oynanmış hiperbiriktiricilerin, arazilerin fitoiyileştirilmesinde yaygın uygulama yaklaşımına işaret eder. Fakat genetiği değiştirilmiş organizmaların tarımsal amaçlı kullanımları hala tartışılır. Genleri değiştirilmiş bitkilerin arazide kullanımlarının yaygınlaştırılmasına muhalif durum, özellikle karma iğne yapraklı türündeki hiperbiriktiricilerin çoğunluğunun yoğunlukları ile olan çok yakın ilişkisi bu tür bir fitoiyileştirme tekniğinin geniş çapta kullanımını önlemektedir.

Genetik açıdan değiştirilmiş fitoiyileştiricilerin kullanımlarının yaygınlaştırılabilmesi için, genler bitkiye aktarılmadan önce çeşitli sorular düşünülmelidir. İlgilenilen dokuya aktarılan genin optimizasyonunu sağlayan dokuya özgü gen destekleyici; etkililik ve verimlilik için mutlaka test edilmelidir. Farklı dokularda gen ifadeleri profillerinin çıkarılmasında Mikroarray tekniklerinin ve işaretli destek çizgilerinin harekete geçirilmesinin kullanılması bu işlem sürecini hızlandırır.

Eğer bitki dışındaki organizmalardan gen transfer edilirse, transfer edilen bu genler tarafından kodlanan yeni proteinlerin uygun hücresel yerleşimlerinin doğru bir biçimde tespit etmek için proteinler işaret dizisi ile işaretlenmelidir

#### **2.4.5. Genel elementsel kirleticiler**

Yer kabuğunda doğal olarak oluşan elementler, toprağın metallere kirlenmiş durumuna nazaran kritik yükleme seviyesinin altında bir dağılım gösterirler. Örneğin bu seviyenin üstündeki miktarlarda olan elementler, biyoçeşitlilik ve ekosistem fonksiyonları üzerinde olumsuz etkiye neden olur. Belli bir alanda bulunan elementlerin konsantrasyonları, ya doğal yollardan metallere kirlenmiş topraklar

meydana getirir ya da insan kaynaklı aktivitelerin döküntüleridir. Örneğin; madencilik, atık bertarafı gibi ki bunlar oldukça fazladır.

#### 2.4.5.1. Kadmiyum (Cd)

Cd, zehirli bir metaldir ve muhtemelen kanserojeniktir. Zn madenciliğinde ve endüstriyel işlemlerde, kadmiyum makinelerde oluşabilecek korozyonu önlemede kullanılır. Hava kaynaklı Cd tozlarının oluşumunda önemli bir sağlık tehlikesidir. *T. Caerulescens*' in eko türleri geniş bir aralıkta Cd seviyelerini biriktirebilir

*A.thaliana* gibi toleranslı olmayan bitkilerde Cd uygulaması fitokısıkaçlayıcıların (PC) sentezlenmesini teşvik etmediğinden metale tolerans pek çok bitki metal zehirliliğine rağmen fitokısıkaçlayıcı + metal bileşiklerini biriktirememiştir. Fakat *T. Caerulescens* ve *T.arvense* ' de, Cd uygulaması akabinde PCs artmasına rağmen, hiperbiriktirici *T. Caerulescens* ' de toplam PCs seviyesi düşüktür ve PC seviyelerinin, bu bitkideki artan toleranslılık ile ilişkisi yoktur.

Cd' un bitkilerle iyileştirilmesi; *T. Caerulescens*, Cd ve Zn ' yi topraktan gidermiştir. Fakat pek çok metalin istenilen oranda ve sadece sınırlı bir toprak alanında giderilebilmesi için 15 yıldan fazla bir süreye ihtiyaç vardır. İngiltere' de tarım topraklarında ki Cu zehirliliği *T. Caerulescens* ' in büyümesini kısıtlamıştır. Bu durum çoklu kirleticilerin zehirli konsantrasyonlarını tolere edebilen fitoiyileştirici bitkilere ihtiyaç olduğunu göstermektedir. *T. Caerulescens*' in iyileştirme potansiyeli küçük endamı ve düşük biyokütlesiyle sınırlandırılmıştır. Bir çalışmada, *T. Caerulescens*, yapraklarında çok yüksek konsantrasyonlarda Cd ve Zn ' yi biriktirebilmesine rağmen *B. Juncea* sahip olduğu büyük ebatlarından dolayı daha çok miktarda Zn' yi ve eşdeğer miktardaki Cd' yi giderebilmiştir.

Gen aktarımı yaklaşımı, ya *T. Caerulescens* ' in daha çok büyümesini sağlar yada *B. Juncea* ' nın daha çok Cd ve Zn biriktirmesini sağlar. Her iki yaklaşımda bu bitkileri Cd fitoekstraksiyonu için uygulanabilir yapar.. Hem ECS' nin hem de GS' nin ortamda aşırı bulunması, toprak Cd' unu %25' e kadar giderebilmiştir. Ve genleriyle

oylanmış bitkilerin, fitoekstraksiyonda yabancı tür bitkilere göre 1,5 – 3 kat daha etkili olduğunu tahmin etmiştir.

Genleri değiştirilmiş fidelerinde Cd toleranslılıkları, PCs,  $\gamma$ - glutamylcysteine, toplam non-protein thioller, ve Cd birikimleri artmıştır. Bu sonuçlar göstermiştir ki, ECS , Cd birikiminde ve toleranslılığında önemlidir ve ECS ‘ nin fazla etkide bulunması yada fazla sentezlenmesi potansiyel olarak etkili bir fitoyileştirme stratejisidir.

#### **2.4.5.2. Krom (Cr)**

Krom hayvanlar için temel bir besi maddesidir ve doğadaki pek çok oksidasyon basamağında bulunur.Genellikle endüstriyel proseslerin yan ürünüdür. Dünya Sağlık Örgütü ve EPA Cr ‘ ün kanserojen olduğunu saptamışlardır.

Kromun fitoyileştirilmesi; *Betula* ve *salix* ağaçları Cr’ u topraktan bünyelerine alabilirler ve bu yüzden nehir ağzındaki Cr kirliliği Hindistan cevizi kabuğu ve küspe ile absorplanırken, Cr ile kirlenmiş yer altı sularının fitoyileştirilmesi için bu ağaçlar kullanılmışlardır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, *salsola kali* Cr yi biriktirerek topraktaki Cr ‘ nin fitoyileştirilme için uygunluğunu kanıtlamıştır.

#### **2.4.5.3. Bakır (Cu)**

Cu temel bir elementtir ve oksidasyonu gerçekleştiren enzimler ve tyrosinas’ lar için enzim kofaktörüdür. Bununla birlikte hayvanlar ve bitkiler Cu’ nun zehirli seviyelerini biriktirebilir.

Bakırın Fitoiyileştirilmesi; Uygun seviyelerin üstündeki düzeylerde, Cu bitkilere ve bitkilerdeki Cu ligandları çok zehirlidir. Buna uygun olarak Cu ‘ a toleranslı pek çok bitki türü köklerinden dışarı atar ve tanımlı bir Cu biriktiricisi teyit edilmemiştir.

Başlıca shaban copper arc of congo ‘ dan olmak üzere Cu hiperbiriktiricisi 37 tür bitki rapor edildiğinde eğer yüksek Cu seviyeleri ya da yaprakların üstündeki Cu

tozunun döküntüleri hiper birikime izin veriyor ise saptamalar için daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır. *Salix nigra*, diğer *salix* türlerine göre daha çok Cd ve Cu ‘yu biriktirebilmektedir. Arazi çalışmalarında bu türlerin fitoyileştirme için uygulanabilirliklerini saptamıştır. Ayrıca fosfat gibi toprak ıslah edicilerin bitkilerin Cu alımını arttırdığı gözlenmiştir, bu yüzden daha ileriki fitoyileştirme çabalarında kullanılabilir

#### 2.4.5.4. Civa (Hg)

Civa insanlara zehirlidir ve hangi formda alındığına bağlı olarak, insanlarda ve hayvanlarda ağır nörolojik bozukluklar yaratır. İnsanlar civa ya genellikle balık yeme yoluyla maruz kalırlar. Çünkü Hg miktarı, suda yaşayan canlıların besin zincirinde biyolojik olarak küçük canlıdan büyük canlıya doğru artarak büyür ve amalgam dişdolgusu yoluyla da canlı bünyesinde biyolojik olarak birikir.

Hg, bitkilere zehirlidir ve günümüzde Hg hiperbiriktirici bitki tanımlanmamıştır. Fakat bununla birlikte, Hg hiperbiriktiricisi bir mantar olan *Amanita muscaria*’nın toplandığı alana bağlı olarak başlığında 96 – 1900 ng g<sup>-1</sup> kuru ağırlık ve saplarında 61 – 920 ng g<sup>-1</sup> kuru ağırlığa kadar civa biriktirdiği görülmüştür.

Hg’ nin bitkilerle iyileştirilmesi; Birçok çalışmada, bitkiler kullanılarak civanın topraktan fitoekstrakte edilmesi yerine, organomercuriallerin, Hg(0)’ a dönüştürülmesi ve böylece uçucu hale gelmesi ve atmosfere bırakılmasına odaklanmıştır. Georgia üniversitesi’nden, Meagher grubu, organomercunu *Iyase*’i kodlayan *merB* ve mercuric indirgeyicileri kodlayan *merA* bakteriyel genlerini, bitkilere naklederek bu dönüşümü başarmışlardır.

*Merb*, civa – karbon bağımlı koparır ve *merA*, iyonik civayı elementsel civaya indirger. *MerA* ve *merB* genleri nakledilmiş kavak ve pamuk gövdesi ağaçları fitoyileştiriciler olarak kullanılabilirler, ki bu ağaçlar budanmaya ya da her sezonda yeniden ekilmeye ihtiyaç duymazlar

#### 2.4.5.5. Nikel (Ni)

Nikel temel bir elementtir, fakat yüksek konsantrasyonlarda zehirli ve muhtemelen de kanserojeniktir. İnsanlarda ki Ni zehirliliği genellikle tekrarlanan askeri işgallere maruz kalma sonucunda olur ve cilt rahatsızlıkları, astım ve baş ağrısı yapar. Ancak topraklardaki Ni kirliliği esasen Sudbury, Ontario ve Harare, Zimbabwe gibi Ni madeninin tasfiye edildiği prosesleri çevreleyen alanlarda kısıtlanmıştır. Yani kirlilik bu sınırlı alanlarda meydana gelmiştir.

*Alyssum lesbiacum* ve *thlaspi goesingense*, *Brassicaceae* ailesinden Ni hiperbiriktirici bitkilerdir. Sadece *alyssum* cinsinde, yapraklarının kuru ağırlığında 1000 ile 30000  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında Ni içeren 48 farklı tür keşfedilmiştir. *Thlaspi goesingense*' nin kuru ağırlığında 9490  $\text{mg g}^{-1}$  Ni ' i biriktirdiği rapor edilmiştir. Ayrıca hiperbiriktirici bitkiler kullanılarak gerçekleştirilen Ni fitoekstraksiyonu patentlenmiştir.

Nikelin bitkilerle iyileştirilmesi; Maden alanlarının bitkilerle iyileştirilmesi için nikel hiperbiriktirici olan *alyssum*' un farklı türleri değerlendirilmiştir. Melez *alyssum* türleri Oregon ve Washington' da ki yakın maden sahalarından taşınan metallerle kirlenmiş topraklarda, nikel fitomadenciliği için uygun özellikle olduklarını göstermişlerdir. Bu fitomadencilik teknolojisi ticarileştirilmiştir. Toprakta, nikel, talyum ve altın fitomadenciliğinde kullanılabilirliklerini saptamak için diğer metal hiperbiriktiricilerde incelenmiştir.

Farklı hiperbiriktiricilerin genlerinin aşırı ifade edilmesi yada aşırı bulunması gövdedeki Ni birikimini yükseltir. Ek olarak çoklu MTP genlerinin metale toleranslılık geni SAT ile birleşmesi, hem metal birikimini hem de metale toleranslılığı artırır. Böylece nikel fitomadenciliği ve nikelin fitoyiyeleştirilmesi teknolojileri geliştirilebilir.



#### 2.4.5.6. Kurşun (Pb)

Kurşun çocuk sağlığına ve vahşi yaşamı ciddi bir biçimde tehdit eden fazlasıyla zehirli bir ağır metaldir ve Pb zehirlenmesinin temel kaynağı kurşun içeren boyalar ve eski petrol saçılmalarıdır. Sonuç olarak kirlenen toz ve toprakların yayılmasıyla yiyecekler ve suda nasibini alacaktır. Yüksek Pb konsantrasyonu içeren diğer alanlar, Leadington , Mo' daki leadington madenciliği gibi Pb madenlerini ve kalhanelerini içeren sahalar eski pillerin atıldığı bertaraf edildiği alanlardır.

Kurşunun bitkilerle iyileştirilmesi; Kurşunun verimli bir biçimde bitkilerle iyileştirilmesindeki en büyük zorluk kurşunun fazlasıyla düşük çözünürlüğe sahip olmasıdır. Topraktaki kurşunun yaklaşık sadece %0,1 ' i ekstraksiyon için kullanışlıdır. Kurşunun bitkilerle iyileştirilmesindeki çabalar kullanılabilir Pb' nin alımını arttırmak için daha çok EDTA gibi toprak ıslah edicilerin kullanılmasına yoğunlaşmıştır. Kısaçalayıcının ilavesi kurşunun çözünürlüğünü ve alımını artırır, fakat topraktaki kurşun miktarı hala düşüktür

Seleny *Sesbania drummondii*' nin ve pek çok *Brassica* türünün köklerinde önemli miktarlarda Pb' yi biriktirebildiği rapor edilmiştir. Bir çimen olan *Piptathertan miliacetall*' in 3 hafta boyunca herhangi bir zehirlilik belirtisi göstermeden direkt topraktaki Pb konsantrasyonuna bağlı olarak Pb' yi biriktirdiği rapor edilmiştir.

#### 2.4.5.7. Çinko (Zn)

Çinko temel bir elementtir fakat yüksek konsantrasyonlarda hayvanlara ve bitkilere zehirlidir. Tanımlanan ilk çinko hiperbiriktiricisi bitki *T. Caerulescens*' dir. Bu bitki herhangi bir zehirlilik belirtisi göstermede 25,000 ile 30,000  $\mu\text{g g}^{-1}$  arasında çinko biriktirebilmektedir. Bununla birlikte *t.caerulescens* gövdesinin kuru ağırlığında maksimum 40,000  $\mu\text{g g}^{-1}$  çinko' yu biriktirebilir. *Arabidopsis* halleride gövde çinko konsantrasyonu, herhangi bir zehirlilik belirtisi oluşmadan, 300  $\mu\text{g g}^{-1}$  kuru ağırlıkta 1  $\mu\text{M}$  çinko' dan 32,000  $\mu\text{g g}^{-1}$  kuru ağırlıkta 1000  $\mu\text{g g}^{-1}$  çinko' ya çıkabilmiştir.

Düşük alım oranına rağmen, *T.caerulescens*' e göre *T.arvense* köklerinde oldukça fazla çinko' yu biriktirebilmiştir. Bu fark hiperbiriktirici bitkilerde beklide yapraklara daha iyi bir taşınma izin verir. *T.caerulescens*, ksilem özsuyunda 5 kat daha fazla Çinko içerir ve *T. Arvense*' ye göre *T.caerulescens*' den 19 kat fazla çinko gövdeye nakledilir. Yaprak parçası yüksek çinko konsantrasyonlarına maruz bırakıldığında hiperbiriktiricilerin yaprak hücrelerinin daha çok çinko' yu biriktirebildiği gözlenmiştir. Bu artan akımın moleküler mekanizması bilinmemektedir.

#### **2.4.6. Bitkilerle iyileştirme tekniğinin kullanılmasının avantajları**

Kirletilmiş alanlardan metallerin gideriminde metal biriktirici bitkilerin kullanılması pek çok avantaj sağlar. Bu avantajlar;

1. Düşük maliyet
2. Geri dönüşebilen metalce zengin bitki artıklarının oluşması
3. Geniş bir aralıktaki zehirli metallere uygulanabilirliği
4. Çevresel rahatsızlığı azaltması, hava ya da su kaynaklı ikincil atıkları da giderebilmesidir.

Bunların yanı sıra dezavantaj sayılabilecek bir durum vardır. Buda; hiperkümülatörler arzu edilen şekilde metal biriktirici özelliğe sahiptirler. Fakat pek çoğu yavaş büyüyen, küçük ve çalı bitkileri olup düşük biyokütle üretirler, yaygın tarımsal tekniklere ve iklimsel koşullara fizyolojik adaptasyondan yoksun bitkilerdir.

#### **2.4.7. Gelecekteki stratejiler**

Bu bitkilerin biyokütle üretimi yükseltilebilirse topraktan kaldıracakları metal miktarında da artma olacağı düşünülmektedir. Bu düşünce, gübreleme, sulama gibi tekniklerle kısmen doğrulanmıştır.

Bu bitkilerin biyokütle üretimini arttırmak için iki strateji üzerinde durulmaktadır; gen teknolojisi ile yüksek biyokütle üretimine sahip bitkilerden bu genleri yüksek

biriktirme özellikli bitkilere nakletmek yâda yüksek biyokütle üretimine sahip bitkilere, yüksek biriktirme genlerini aktarmak.

Hangi yöntem gerçekleşirse gerçekleşsin sonuçta, biyomadencilik yöntemiyle toprakların daha kısa sürede metallere temizlenmesi gerçekleşecek diğer yandan biyomadencilik daha ekonomik hale gelecektir. Tablo 2.4 de toprağı temizleme yöntemlerinin maliyet karşılaştırması verilmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı üzere fitoremediasyon önemli ölçüde ekonomiktir.

Tablo 2.4. Topraktaki ağır metal giderim yöntemlerinin maliyet karşılaştırması

<b>Davranış Tipi</b>	<b>Maliyet Sıralaması \$/Ton</b>
Fitoremediasyon	\$10-35
Alanda Bioremediation	\$50-150
Toprağı Hava Verme	\$20-220
Dolaylı Sıcaklık uygulama	\$120-300
Toprağı Yıkama	\$80-200
Katılaştırma/Dengeleme	\$240-340
Solvent Ekstraksiyonu	\$360-440
Yakma	\$200-1,500

Bu yöntemler, kirlenmiş alanın kolay izolasyonuna dayanır. Fakat uzun vadeli olmasına karşın en ekonomik olanı bitkileri kullanarak temizleme Bu yöntemde yüksek biriktirme özellikli bitkiler, metal kapsamı yüksek topraklarda yetiştirilerek, metallere bitkilerde yoğunlaşması sağlanmakta, bitki hasat edildikten sonra metallere, maden cevherlerinde olduğu gibi, bitkiden kazanılmaktadır.

Arıtma çamurundan ağır metallere giderimini sağlayan uygulanabilir teknoloji henüz bulunmamaktadır. Ekonomikliği, uygulanabilirliği ve ekolojik yaklaşımdan dolayı kirlenmiş ortamlardaki ağır metallere bitkilerle giderilmesi ise son yıllarda ön plana çıkmıştır [6, 8, 11]. Günümüzde önerilen bitkilerle arıtım yönteminde, seri mahsul veren yüksek biriktirici özellikli bitkilerin kullanılması, ortamdaki ağır metal konsantrasyonlarını çevresel açıdan kabul edilebilir seviyelere çekebilir.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT**

### **3.1. Deneme Alanı**

Adapazarı atıksu arıtma tesisinden ortaya çıkan arıtma çamurları, tesisin yanında bulunan boş araziye yığılmaktadır. Arıtma çamurlarının üzerinde bölgeye özel kendiliğinden büyüyen bitkiler ile atıksu içinde bulunan ve çamur içinde çimlenerek ortaya çıkan bol miktarda farklı bitki türü bulunmaktadır. Çamur yığını üzerinde dominant olarak bulunan bitki türlerinden; *Conium maculatum*, *Datura stramonium*, *Conyza canadensis*, *Abutilon theophrasti*, *Echinochloa crus-galli* bitkileri (Şekil 3.1.) bitkilerin aktif olarak büyüdüğü dönem Ağustos ayında çamur üzerinden kökleriyle birlikte sökülüştür.

### **3.2. Bitki Örneklerinin Hazırlanması**

Bitkiler, kökleri çamurdan arındırıldıktan sonra çeşme suyu ile yıkanmış, saf su ile durulanmıştır. Kök ve gövdelerine ayrılan bitkiler ayrı ayrı kurutulmuştur. Etüvde 78 °C'de sabit ağırlığa gelene kadar kurutulan bitki bölümü örnekleri porselen havanda küçük parçalara ayrılmıştır.

### **3.3. Arıtma Çamuru Analizi**

#### **3.3.1. Numune alma ve deney numunesi**

Analizi yapılan arıtma çamuru, Adapazarı belediyesi atıksu arıtma tesisinden alınmış ve analizler 0,5 mm irilikte ve 70 °C kurutulmuş örneklerde yapılmıştır.



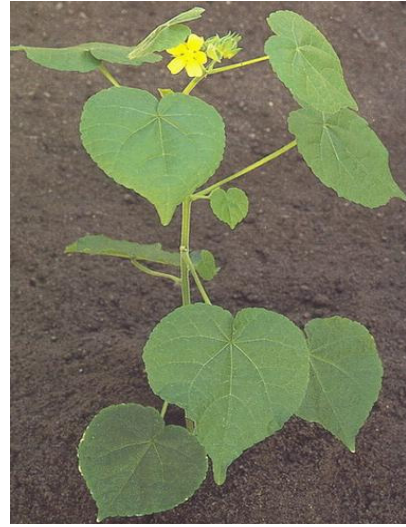
A



B



C



D



E



F

Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan bitkiler. A *Brassica juncea*, B *Conium maculatum*, C *Conyza canadensis*, D *Abutilon theophrasti*, E *Datura stramonium*, F *Echinochloa crus-galli*

### **3.3.2. Arıtma çamurunun analizinde incelenen parametreler ve kullanılan yöntemler**

#### **3.3.2.1. Ph**

100 gr elenmiş çamur örneği, saf su ile saturasyon çamuru haline getirilmiş ve pH metre elektrodu çamura daldırılarak ölçülmüştür.

#### **3.3.2.2. Elektriksel iletkenlik**

pH ölçümü için hazırlanmış numuneye EC metre elektrodu daldırılarak  $\mu\text{S/cm}$  olarak ölçülmüştür.

#### **3.3.2.3. Organik madde**

0.5 gr kompost örneğinde Walkley-Black yaş yakma metodu kullanılarak bulunmuş ve % organik madde olarak verilmiştir.

#### **3.3.2.4. Potasyum**

Amonyum asetat yöntemi kullanılmış, ekstrakte edilen solusyonda alınabilir potasyum Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresinde tayin edilmiştir.

#### **3.3.2.5. Fosfor**

Fosfor vanadomolybdofosforik asit yöntemi kullanılarak spektrofotometerde ölçülmüştür.

#### **3.3.2.6. Arıtma çamurunda ICP ile eser element analizleri**

Tesisten alınan arıtma çamuru numunesi ilk olarak 48 saat  $70^{\circ}\text{C}$  de kurutularak analiz için hazırlanmıştır. 250 mg çamur numunesi üzerine 6 ml  $\text{HNO}_3$  (65%), 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) eklenerek mikrodalga fırınında (MWS-3, DAP 60S, Berghof

Prodducsts Inst. Germany) 10 dakika 170 °C, 15 dakika 200 °C, 10 dakika 100 °C ve 10 dakika 100 °C olmak üzere 45 dakika yakılmıştır. Numuneler soğutulduktan sonra ultra saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır.

Çözeltideki Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, ve Cd konsantrasyonları ICP (Perkin Emler, Optima 2100 DV) optik emisyon spektrofotometrede ölçülmüştür.

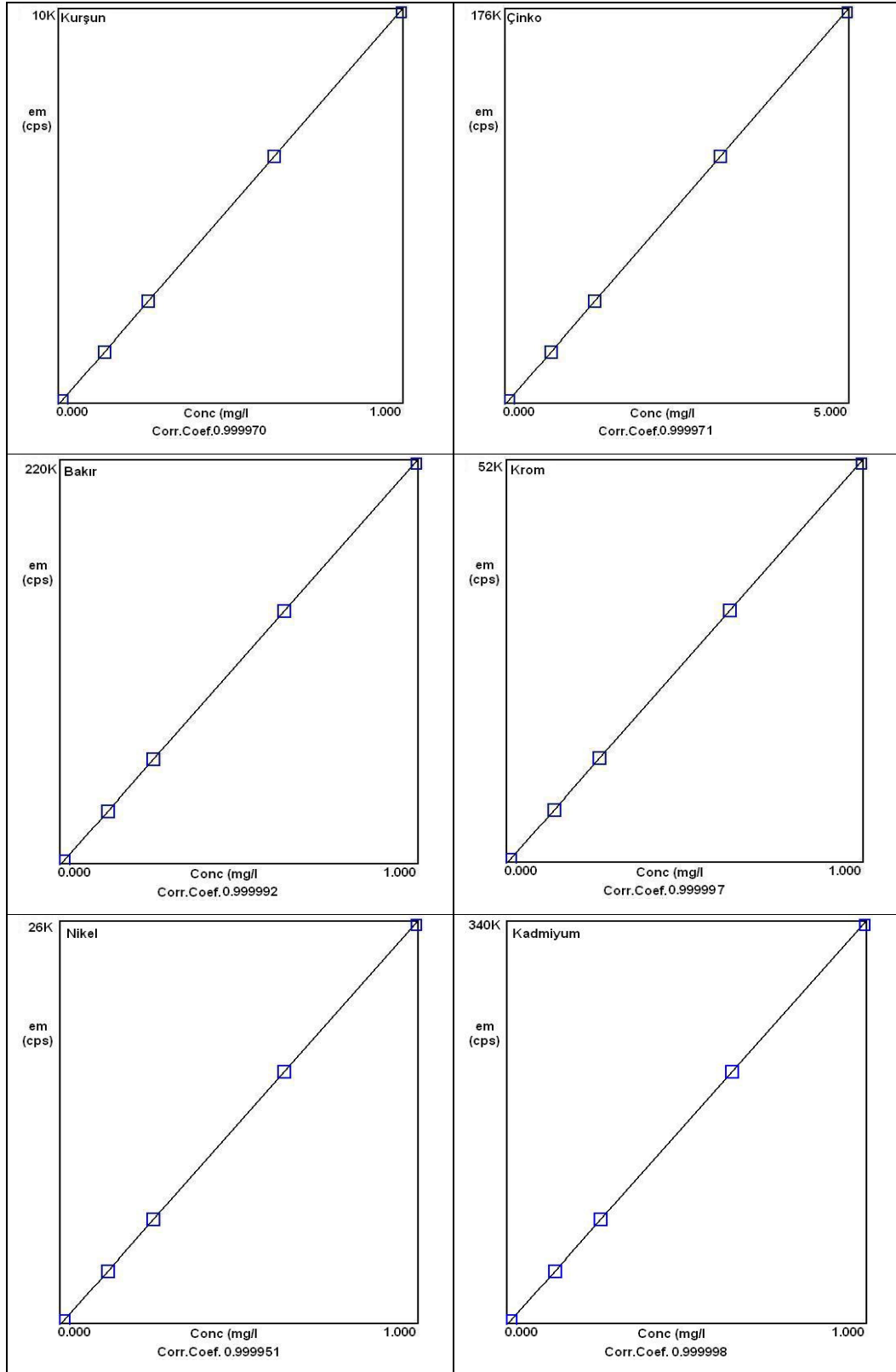
### **3.4. Bitki Örneklerinde Ağır Metal Analizleri**

250 mg kuru bitki örneği üzerine 6 ml HNO<sub>3</sub> (65%), 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) eklenerek mikrodalga fırınında (MWS-3, DAP 60S, Berghof Prodducsts Inst. Germany) 10 dakika 170 °C, 15 dakika 200 °C, 10 dakika 100 °C ve 10 dakika 100 °C olmak üzere 45 dakika yakılmıştır. Numuneler soğutulduktan sonra ultra saf su ile 25 ml'ye tamamlanmıştır. Deney numunesi alınmadan ve deney numunesine uygulanan bütün işlemler aynen uygulanarak bir tanık deney yapılmıştır

Bitki örneklerinin Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, ve Cd konsantrasyonları ICP (Perkin Emler, Optima 2100 DV) optik emisyon spektrofotometrede ölçülmüştür. Her ölçüm 4 defa okutularak bütün numuneler için en uygun kalibrasyon eğrisinde ölçülen değerler değerlendirilmeye alınmıştır.

#### **3.4.1. Kalibrasyon eğrisinin hazırlanması**

Tayin edilecek elemente ait ara stok veya standart çözelti, numunedeki element konsantrasyonunu içine alacak şekilde seyreltilerek 5 kalibrasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan bu kalibrasyon çözeltilerinin konsantrasyonlarına karşı absorpsiyon değerleri bulunmuş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 3.2). Bu eğri kullanılarak, numune çözeltisinin ve tanık deney çözeltisinin okunan absorpsiyonlarına göre element konsantrasyonu bulunmuştur.



Şekil.3.2. Standart çözeltiler için hazırlanan kalibrasyon eğrileri



### 3.4.2. Hesaplama ve Sonuçların Gösterilmesi

Numunedeki element muhtevası (K) her element için ayrı ayrı mg/l olarak aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$K = \frac{(a - b) \times v}{m}$$

Burada;

a = Numune çözeltisindeki element konsantrasyonu (mg/l),

b = Tanık çözeltisindeki element konsantrasyonu(mg/l),

v = Numune zeltisinin hacmi (ml),

m = Numunenin kütlesi (mg) dir.

## BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE BULGULAR

Atıksuların arıtılması sonucu ortaya çıkan arıtma çamurları bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de her geçen gün artmaktadır. Arıtma çamurlarının en fazla kullanılabilceği alan tarım alanları görülmektedir. Bu şekilde hem atıktan kurtulmakta hem de arıtma çamuru içindeki var olan organik madde ve bitki besin elementlerinden tarımsal üretimde faydalanılmaktadır. Arıtma çamurlarının tarım alanlarına verilip verilmemesini veya verilme miktar ve sıklığını büyük oranda kapsadığı ağır metal konsantrasyonları belirlemekte ve kullanımına yasal olarak sınırlamalar getirilmektedir.

Arıtma çamurundaki ağır metal konsantrasyonunu yasal limitlerin altında tutmanın en geçerli yolu kaynağında girişinin engellenmesi olmakla birlikte, çamurda var olan ağır metal muhtevasının düşürülmesinde en ekonomik ve ekolojik yol biyolojik yöntemlerle giderim olmaktadır. Bu anlamda bitkiler özel öneme sahiptir. Günümüzde kirletilmiş toprakların temizlenmesinde hiperakümülatör bitkiler üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Aynı teknoloji topraklar kirletilmeden toprağa verilecek kontamine malzemelerin temizlenmesinde de kullanılabilir düşüncesiyle bu çalışma yapılmıştır.

Çalışmada arıtma çamuru yığılmış alan üzerinde kendiliğinden yetişmiş bitkilerin dokularında ağır metal konsantrasyonlarının belirlenerek, yerel bitkilerin ağır metal alım etkinlikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Alanda en fazla bulunan bitkilerden *Conyza canadensis*, *Conium maculatum*, *Datura stromonium*, *Brassica juncea*, *Echinochloa crus-galli* ve *Abutilon theophrasti* bitkileri toplanarak, bu bitkilerin kök ve toprak üstü kısımlarında Pb, Zn, Cu, Cr, Ni ve Cd düzeyleri belirlenmiştir.

Bitki kök ve toprak üstü kısımlarda tespit edilen metal değerleri Tablo 4.1’de verilen bitkiler için yetersiz durum, yeterli veya normal ve fazla-toksik değerler dikkate alınarak kıyaslanmıştır.

Tablo 4.1. Biti dokularında ağır metal konsantrasyonlarının bulunma aralığı (mg/kg kuru ağırlık) [Kabata-Pendias 1992].

Element	Yetersizlik	Yeterli veya normal	Fazla veya toksik
mg/kg kuru ağırlık	mg/kg KA	mg/kg KA	mg/kg KA
Cd		0.05 – 0.2	5 – 30
Cr		0.1 – 0.5	5 – 30
Cu	2 – 5	5 – 30	20 – 100
Hg			1 – 3
Ni		0.1 – 5	10 – 100
Pb		5 – 10	30 – 300
Zn	10 – 20	27 – 150	100 – 400

Ağır metallerin bitki dokularında birikimi Zn > Cd > Ni > Cu > Pb > Hg > Cr sırasında olmaktadır.

#### Arıtma Çamurunun Özellikleri:

Çalışmada kullanılan arıtma çamurunun kimyasal özellikleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Çamurun bitki beslenmesi yönünden önemli parametreler azot, fosfor ve potasyum yönünden zengindir. pH nötral, elektriksel iletkenlik arıtma çamuru için normal değerdedir.

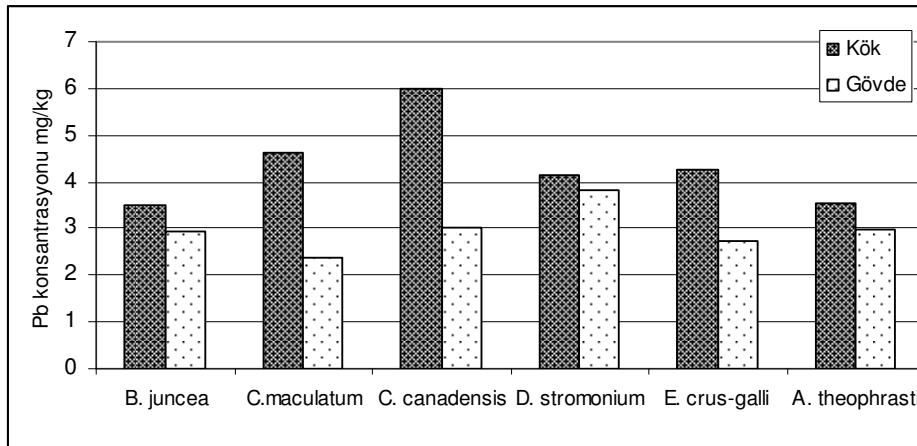
Tablo 4.2. Adapazarı atsu arıtma tesisinden alınan arıtma çamurunun kimyasal özellikleri

Organik Madde (%)	46.32
Toplam N (%)	2.316
P (mg kg <sup>-1</sup> )	710
K (mg kg <sup>-1</sup> )	5120
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	78
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	327
Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	88
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	28
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	17
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	0
pH	6.83
EC µScm <sup>-1</sup>	2160

Toprak kirliliğinin kontrolü yönetmeliğinde, arıtma çamurlarının tarımsal amaçlı kullanımı için verilen çamurda metal limit değerlerin oldukça altındadır. Bu özellikleri ile tarımsal alanlarda kullanılabilir niteliktedir.

### Kurşun:

Arıtma çamurlarının üzerinde doğal olarak yetişen bitkilerin kök ve gövdelerinde tespit edilen kurşun (Pb) konsantrasyonları Şekil 4.1’de verilmiştir. Bitkilerin kök ve gövdelerinde tespit edilen Pb düzeyi toksik seviyenin üzerine çıkmamıştır (Tablo 4.1, Şekil 4.1). En yüksek kurşun seviyesi 6.01 mg/kg ile *Conyza canadensis* bitkisinin kökünde ve 3.84 mg/kg ile *Datura stromonium* bitkisinin gövdesinde tespit edilmiştir. Bitkiler genellikle kurşunu köklerinde biriktirmekte, toprak üstü bölüme transferi düşük olmaktadır. Bitkilerin aktif olarak metal absorbe edip etmediklerinin göstergesi olan transfer faktörü *Conyza canadensis* bitkisi için 0,35 olarak hesaplanmış ve bu değer bitkinin aktif olarak kurşun absorbe etmediğini göstermektedir. Transfer faktörü değeri 1’in altında olduğunda bitkinin az miktarda metal absorbladığı, 1’in üzerinde olduğunda ise aktif olarak metal biriktirdiği kabul edilmektedir. Kurşun toprak organik maddesine bağlanmakta ve bitkilere transferi az olmaktadır. Literatürde rastlanan çalışmalarda bitki kurşun alımını kolaylaştırmak için toprağa EDTA uygulanmaktadır [14].

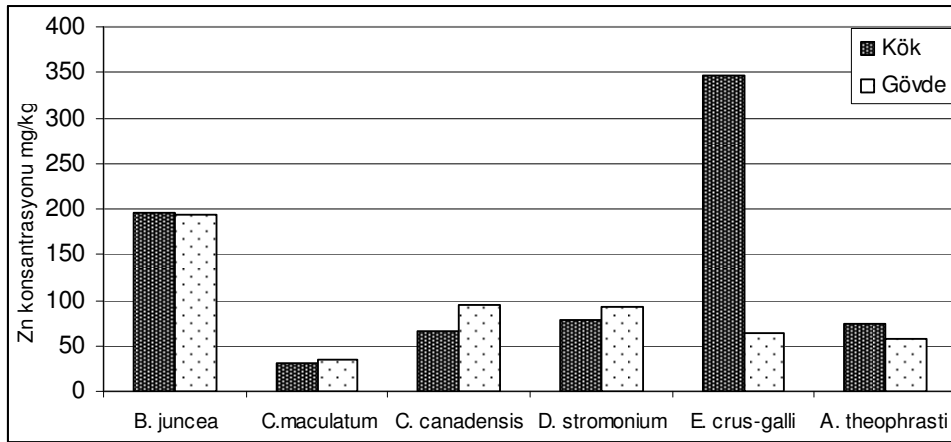


Şekil. 4.1. Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen kurşun konsantrasyonları

### Çinko:

Çinko bitkiler için temel besin elementlerinden biridir, dolayısıyla bitki dokularında çinko konsantrasyonuna bağlı olarak yetersizlik, normal değerler ve toksik seviyesi söz konusudur. Hiperakümülatör bitkiler çinkoyu 30000 mg/kg’a kadar

biriktirebilmektedir [12]. Bu çalışmada en yüksek çinko konsantrasyonu 345.39 mg/kg ile *Echinochloa crus-galli* bitkisinin köklerinde tespit edilmiştir. Bu bitkinin kökleri saçak kök yapısında ve diğer bitkilere kıyasla daha yoğun kök yapısına sahiptir. Bitkinin toprak üstü bölümlerinde ise en yüksek Zn konsantrasyonu *Brassica juncea* bitkisinde 193 mg/kg olarak tespit edilmiştir. Çalışılan bitkiler arasında yüksek düzeyde Zn biriktiren bitkiler Tablo 4.1 ile kıyaslandığında B.juncea ve E. crus-galli bitkisinin kökleri çinko biriktirici olarak dikkat çekmektedir. Biriktirilen düzey ise metal alımını kolaylaştırıcı EDTA gibi kimyasal uygulaması ve çamur pH'sının 6,83 gibi asit pH değerlerinin üzerinde olmasından dolayı düşük gerçekleşmiştir. Transfer faktörü E. crus-galli'nin kökleri için 1.05, B. Juncea'nın gövdesi için 0.59 olarak hesaplanmıştır. Her ne kadar E. crus-galli biriktirici özellikli görülmeyle birlikte metallerin hasat edilebilir bölgede istenmesinden dolayı metal giderimi için uygun bitki olarak görülmemektedir.

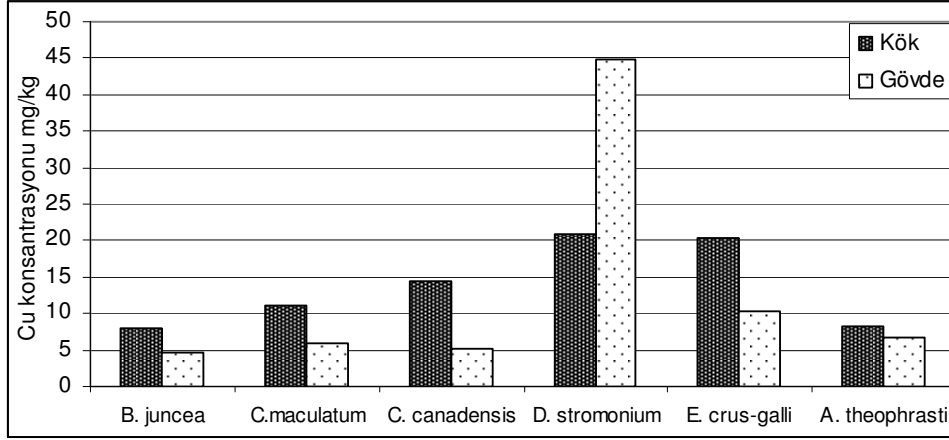


Şekil. 4.2. Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen çinko konsantrasyonları

#### Bakır:

Bakır, çinko gibi mutlak gerekli bitki besin elementlerinden birisidir. Arıtma çamuru üzerinde yetişen bitkilerde tespit edilen bakır konsantrasyonu *Datura stromonium* bitkisi hariç, diğerlerinin tümünde bitki beslenmesi için olması gerekli düzey civarındadır. *Datura* bitkisinin özellikle toprak üstü bölümünde 45 mg/kg düzeyinde Cu olması (Şekil 4.3), bu bitkinin bakır biriktirmede diğerlerinden daha etkin olduğunu göstermektedir. Gövdede tespit edilen konsantrasyonun, köklerden daha yüksek olması, bu bitkinin fitoremediasyonda daha avantajlı olduğunu

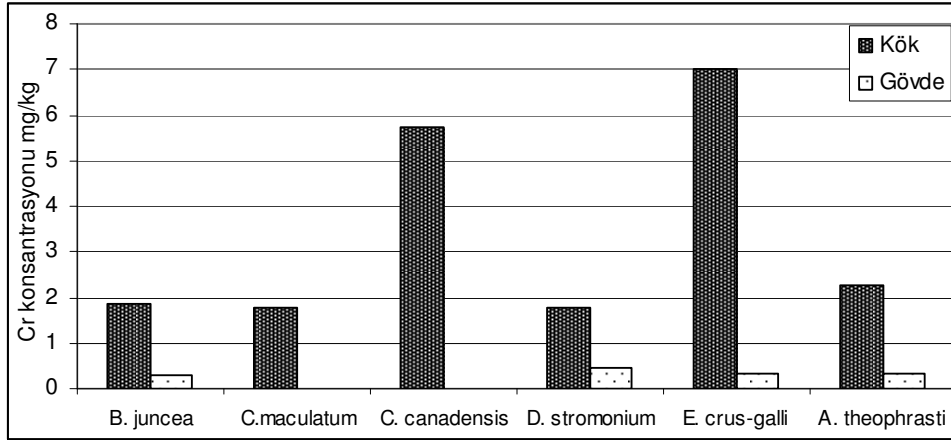
göstermektedir. Bakırın yetiştiği ortamdan bitkiye geçişini gösteren transfer kat sayısı bu bitki için 0.57 olarak hesaplanmıştır.



Şekil. 4.3. Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen bakır konsantrasyonları

Krom:

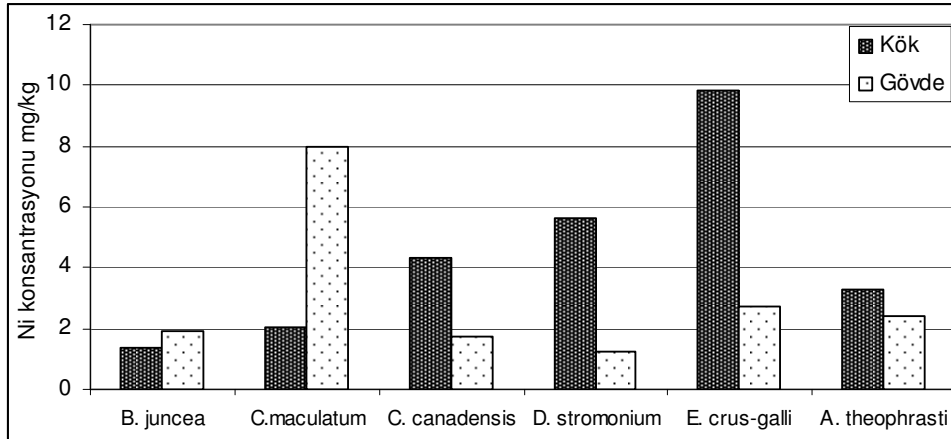
Bitkilerin toprak üstü bölümlerinde krom düzeyi en yüksek 0.44 mg/kg ile Datura bitkisinde tespit edilmiş, Conyza ve Conium bitkilerinin gövdelerinde krom düzeyi tespit edilebilir düzeyin altında gerçekleşmiştir. Tespit edilen krom düzeyleri de normal değerler arasında kalmıştır (Tablo 4.1, Şekil 4.4). Bitki köklerinde en yüksek krom düzeyi E.crus-galli bitkisinde 7.03 mg/kg olarak ölçülmüştür. Bu değer de yine Tablo 4.1. ile karşılaştırıldığında toksik düzeyin alt sınırında kalmaktadır. Bu bulgulara göre çalışmada kullanılan bitkiler normal koşullarda Cr biriktirmemektedir sonucu çıkmaktadır. Krom genellikle bitkilerde az veya hiç biriktirilmemektedir. Alınan krom da köklerde kalmakta, bitkinin toprak üstü bölümüne geçmemektedir. Metal alımını kolaylaştıran EDTA gibi maddelerin uygulaması da krom alımını değiştirmemektedir [5, 14]. Aynı zamanda krom metaller içinde bitki alımı en az olan elementtir.



Şekil. 4.4. Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen krom konsantrasyonları

#### Nikel:

Bitki dokularında en yüksek nikel konsantrasyonu *E. crus-galli* bitkisinin köklerinde 9,81 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Bitki gövdesinde ise en yüksek 7,98 mg/kg ile *C. Maculatum* bitkisinde ölçülmüştür. Nikel bütün bitkilerde ve bu bitkilerin kök ve gövde dokularında tespit edilmekle birlikte bu değerler bitkiler için normal değerlerde kalmış (Şekil 4.5, Tablo 4.1), bitkiler nikel biriktirici özellik göstermemiştir. Metal transfer katsayısı da Ni için 0,34 olarak hesaplanmıştır.



Şekil. 4.5. Bitki kök ve gövdelerinde tespit edilen nikel konsantrasyonları

Kadmiyum:

Bitki örneklerinde tespit edilebilecek miktarda kadmiyum bulunmamıştır.

Sonuç:

Atıksu arıtma tesislerinin devreye alınması ile birlikte her geçen gün arıtma çamuru miktarı artmaktadır. Arıtma çamurlarının fazla miktarlarda bertaraf edilebileceği arazide kullanımını, içerdikleri ağır metal konsantrasyonu belirlemekte ve yönetmeliklerle sınırlama getirilmektedir. Arıtma çamurlarının ağır metal seviyelerinin düşürülmesinde, ve arazide kullanılabilir hale getirilmesinde hiperakümülatör bitkilerden de faydalanılabilir. Arıtma çamurlarının üzerinde doğal olarak yetişen bitkilerin ağır metal seviyelerinin ve potansiyel hiperakümülatör olma özelliklerinin araştırıldığı bu çalışmada denenen bitkiler genellikle düşük performans göstermiştir. [2] bitkileri hiperakümülatör olarak değerlendirmek için sınır değerleri Cd 100 µg g-1, Ni, Cu, Co, Pb 1,000 µg g-1 ve Zn ile Mn 10,000 µg g-1 olarak değerlendirmiştir. Bu değerlerle kıyaslandığında çalışmada kullanılan bitkiler hiperakümülatör özelliği göstermemektedir.

Brassica türleri ve bu çalışmada da kullanılan özellikle *Brassica juncea* metal biriktirici özeliği yönünden literatürde en fazla çalışılan bitkilerden biridir. Bu bitkide Zn konsantrasyonunun 2000 mg/kg, Cu konsantrasyonunun 75 mg/kg, Pb konsantrasyonunun 55 mg/kg olduğunu gösteren çalışmalar bulunmakla birlikte bu seviyelere pH'nın 6'dan düşük olduğu durumlarda, toprak metal konsantrasyonunun bu çalışmadakinden daha yüksek olduğu durumda ve EDTA gibi kimyasalların bitki alımını artırmasıyla alınmaktadır [7, 20]. Bitkilerle metal giderim çalışmaları daha çok toprak üzerinde yapılmıştır. Toprakların organik maddesi genellikle düşüktür. Organik maddenin kation değiştirme kapasitesi yüksek olduğu için metaller daha fazla tutulmakta ve bitkilerin alabileceği forma daha az geçmektedir [19]. Bununla birlikte direk arıtma çamuru üzerinde bitki yetiştirerek metal gideriminin sağlandığı ve aynı zamanda çamurların 5 ay içinde stabilize edildiğini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır [17]. Bu çalışmada toprak altında yumru oluşturan *Alocasia macrorrhiza* bitkisinin yumrularında 1600 mg/kg Zn ve 29 mg/kg Cu



konsantrasyonu tespit edilmiştir. Diğer bitkilerde tespit edilen Zn ve Cu değerleri bu çalışmadakilerle aynı doğrultudadır [17].

Bu çalışmada kullanılan arıtma çamurunun pH'sının 6.88 gibi nötral pH civarında olması, çamurda metal konsantrasyonunun literatürde çalışılan toprak örneklerinden düşük olması, bitkilerin tamamen organik madde üzerinde yetişmiş olması ve metal ekstraksiyonunu kolaylaştıran kimyasalların kullanılmaması düşük metal giderimine neden olmuştur. Çinko hariç diğer elementlerin arıtma çamurundaki düzeyi yönetmeliklerde toprakta bulunmasına izin verilen limit değerinin de altındadır. Bundan sonraki çalışmaların yapılmasında sayılan özellikleri dikkate alınması ve farklı bitkilerin de çalışmalarda değerlendirilmesinde fayda görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] ANDERSON C.W.N., Brooks, R.R., Chiarucci, A., LaCoste, C.J., Leblanc, M., Robinson, B.H., Simcock, R., Stewart, R.B. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 67, 407-415, 1999.
- [2] BAKER A.J.M, Brooks R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate Metallic elements –a review of their distribution, ecology and phytochemistry *Biorecovery*. 1:81-126, 1989.
- [3] BROOKS R.R., Chambers, M.F., Nicks, L.J. and Robinson, B.H. Phytomining. *Trends in Plant Sciences*, 3(9):359-362, 1998.
- [4] CHANEY, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S. ve Baker, J.M.A. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*. 8:279-284, 1997.
- [5] CHEN, H., Cutright, T. EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*. *Chemosphere*, 45, 21, 2001.
- [6] CLEMENS, S., Palmgren M.G. ve Kramer, U. A long way ahead (7), 309- Understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in plant sciences*, 731, 2002.
- [7] CLEMENTE, R., Walker D.J., Bernal, M.P. Uptake of heavy metals and As by *Brassica juncea* grown in a contaminated soil in Aznalcóllar (Spain): The effect of soil amendments. *Environmental Pollution* 138, 46-58, 2005.
- [8] GLİCK, B.R., Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the Environment. *Biotechnology Advances*., 21, 383-393, 2003.
- [9] KRAMER, U., Phytoremediation: novel approaches to cleaning up polluted soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 16:133-141, 2005.
- [10] KUMAR, P.B.A.N., DUSHENKOV, v., Motto, H. and Raskin, I., Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soil. *Environ. Sci. technol.*, 29, 1232-1238, 1995.
- [11] MCGRATH, S.P. and Zhao, F.J., *Phytoextraction of metals and metalloids* 2003.

- [12] MCGRATH, S.P. Lombi, E. Gray, C.W., Caille, N Dunham S.J., Zhao, F.J. Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. Environmental Pollution. 141, 11,2006.
- [13] NEDELKOSKA, T.V. ve Doran, P.M., Characteristics of heavy metal uptake by Plant species with potential for phytoremediation and phytomining. Minerals Engineering13 (5), 549-561, 2000.
- [14] QUARTACCÌ, M.F., Argilla, A., Baker, A.J.M., Navari-Izzo, F. Phytoextraction of metals from a multiply contaminated soil by Indian mustard. Chemosphere, 63, 918-925,2006.
- [15] RASKIN, I., Smith, R.D. ve Salt,D.E., Phytoremediation of metals: using plants to Remove pollutants from the environment. Current Opinion in Biotechnology, 8:221-226, 1997.
- [16] ROBINSON, B.H., Chiarucci, A., Brooks,R.R., Petit,D., Kirkman, J.H., Gregg,P.E.H.,De Dominics V., The nickel hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel. Journal of Geochemical Exploration, 59, 75-86, 1997.
- [17] SAMAKE, M., WU, Q.T., MO, CH., MOREL, J.L., Plants grown on sewage sludge in South China and its relevance to sludge stabilization and metal removal. Journal of Environmental Sciences-China. 15 (5): 622-627,2003.
- [18] SAS- NOWOSIELSKA, A., Kucharski, R., Malkowski, E., Pogrzeba, M.,Kuperberg, J.M., Krynski, K., Phytoextraction crop disposal-an unsolved problem. Environmental Pollution, 128, 373-379,2004.
- [19] WALKER, D.J., Clemente, R., Roig, A., Bernal, M.P. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. Environmental Pollution. 122, 303-312,2003.
- [20] WU, L. H. Luo , Y. M. Xing X. R. Christie, PEDTA- enhance phytoremediation of heavy metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk. Agriculture, Ecosystems & Environment, 102, 307-318,2004.

## ÖZGEÇMİŞ

Seda ARLI 16.05.1979 Bursa doğumludur. 1998/2002 tarihleri arasında Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine devam etmektedir.