

**PETROL VE PETROL ÜRÜNLERİYLE KİRLENMİŞ  
TOPRAKLARIN ISLAHI**

**EFSUN DİNDAR**



T.C.

ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PETROL ve PETROL ÜRÜNLERİYLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ISLAHI**

**EFSUN DİNDAR**

PROF. DR. HÜSEYİN S. BAŞKAYA  
(Danışman)

DOKTORA TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

BURSA-2014

## TEZ ONAYI

Efsun DİNDAR tarafından hazırlanan “Petrol ve Petrol Ürünleriyle Kirlenmiş Toprakların Islahı” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA

**Başkan:** Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA  
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. Ufuk ALKAN  
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. A. Vahap KATKAT  
Uludağ Üniversitesi, Ziraat Fakültesi  
Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı

**Üye:** Prof. Dr. A. Bülent ŞENGÖRÜR  
Kırklareli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

**Üye:** Doç. Dr. F. Olcay TOPAÇ ŞAĞBAN  
Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Ali Osman DEMİR**  
**Enstitü Müdürü**

.../.../.....

## **Bilimsel Etik Bildirim Sayfası**

**U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;**

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

**beyan ederim.**

**15/08/2014**

**Efsun DİNDAR**

## ÖZET

Doktora Tezi

PETROL VE PETROL ÜRÜNLERİYLE KİRLENMİŞ TOPRAKLARIN ISLAHI

**Efsun DİNDAR**

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

**Danışman:** Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA

Petrol ve petrol ürünlerinin sebep olduğu çevresel kirlilik son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Ham petrol üretiminin artmasına bağlı olarak artan kazalar sebebiyle petrol bileşikleri toprakta karşılaşılan en sık kirleticiler olmaktadır. Yüksek miktarda oldukça zehirli bileşik içerdiklerinden toprak canlılarına fiziksel, kimyasal ve biyolojik açıdan zarar vermektedirler. Petrol hidrokarbonları, toprak kalitesinde önemli kayıplara sebep olarak toprak ekosistemini etkileyebilmektedirler. Gösterdikleri olumsuz etkiler, toprak mikroorganizmaları tarafından katalizlenen biyolojik proseslere olan toksisiteden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bu tür toprak kirleticileri için uygun giderim ve kontrol çözümleri bulunmalıdır. Besin ilavesi, petrol kirleticilerin biyolojik parçalanmasını geliştirmesinde gereklidir. Arıtma çamuru bitkilerin ihtiyaç duyduğu azot, fosfor, potasyum ve mikro besin elementlerini önemli miktarda içermektedir. Bu durum arıtma çamurlarını, tarım ve ormanlık alanlar için mükemmel bir gübre yapmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, farklı kirletici türlerinin (ham petrol ve atık motor yağı), farklı dozlarda (% 0,5-düşük doz ve % 5-yüksek doz) ve farklı sıcaklıklarda (18°C ve 28°C) toplam petrol hidrokarbonlarının (TPH) konsantrasyonu ve giderimi üzerindeki etkilerini 12 aylık inkübasyon periyodu boyunca belirlemektir. Bunun yanı sıra, petrol ile kirlenen topraklarda arıtma çamurunun biyolojik uyarıcı olarak olası kullanımını da değerlendirilmiştir. 12 aylık inkübasyon sonunda, ham petrol ile kirlenmiş topraklarda 18°C'de meydana gelen giderim oranları yüksek doz için %63, düşük doz için %90,5 olarak bulunurken, 28°C için sırasıyla %76 ve %90 olarak tespit edilmiştir. Atık yağ ile kirlenmiş örnekler için 18°C'de meydana gelen giderim oranları yüksek doz için %49, düşük doz için %68 olarak belirlenirken, 28°C için sırasıyla %61 ve %81 olarak tespit edilmiştir. Yüksek dozda ham petrol ve atık yağ ile kirlenmiş topraklarda arıtma çamuru ilavesi (ham petrol için %16-%26, atık motor yağı için %30-%32), biyolojik parçalanmayı önemli ölçüde geliştirirken, düşük doz ile kirlenmiş topraklarda ise önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Maksimum TPH giderimi ise 28°C'de ham petrol ile kirlenmiş toprakta %91 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** arıtma çamuru, atık motor yağı, biyolojik uyarım, ham petrol, petrol hidrokarbonları, toprak

2014, viii+ 100 sayfa

## ABSTRACT

PhD Thesis

### REMEDIATION OF SOIL CONTAMINATED WITH CRUDE OIL AND ITS PRODUCTS

**Efsun DİNDAR**

Uludağ University  
Graduate School of Natural ve Applied Sciences  
Department of Environmental Engineering

**Supervisor:** Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA

Environmental pollution by petroleum and petrochemical products has attracted much attention in recent decades. Due to the increasing production of crude oil and the increasing probability of accidents, petroleum compounds are one of the most frequently encountered pollutants in soil. Because it contains many toxic compounds in relatively high concentration, crude petroleum is physically, chemically and biologically harmful to soil microorganisms. Petroleum hydrocarbons can affect soil ecosystems to the extent that significant losses of soil quality occur. Their negative impact results from their toxicity to biological processes catalysed by soil microorganisms. Therefore, suitable solutions for the removal or control of these soil contaminants must be found. The addition of nutrients is necessary to enhance the biodegradation of oil pollutants. Wastewater sludge contains significant amounts of nutrients required by plants, including nitrogen, phosphorus, potassium, and micronutrients, making them an excellent fertiliser for use in agriculture and forestry.

The objective of this study was to evaluate the effects of different types (crude oil and waste engine oil) and doses (%0.5 and %5) of hydrocarbon pollution on TPH removal from soil and determine the fate of total petroleum hydrocarbons (TPH) at different temperature (18°C and 28°C) during an incubation period of 12 months. The possible use of wastewater sludge as a biostimulating agent in petroleum-contaminated soils was also evaluated. The results indicated that TPH removal percentages in soils contaminated with doses of 0.5% and 5% crude oil were 90.5% (18°C)-90% (28°C) and 63% (18°C)-76% (28°C) after an incubation period of 12 months, respectively. The corresponding values for waste engine oil contaminated soils were 68% (18°C)-81% (28°C) and 49% (18°C)-61% (28°C) after an incubation period of 12 months, respectively. The degradation of crude oil and waste engine oil dose of 5% in contaminated soils were significantly enhanced (16%-26% for crude oil and 30%-32% for waste engine oil) by the addition of wastewater sludge, whereas no apparent biostimulating effect on TPH removal was observed in the case of low dose of (0.5%) crude oil and waste engine oil contamination. The maximum TPH removal (91%) was obtained in the case of crude oil pollution (5%) at 28°C.

**Key words:** biostimulation, crude oil, soil, petroleum hydrocarbons, wastewater sludge  
2014, viii+ 100 pages.

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Öncelikle Doktora çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerinden yoğun bir şekilde yararlandığım çok değerli tez danışmanım ve hocam, U.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Hüseyin S. BAŞKAYA'ya en içten teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca, çalışmamın her aşamasını yakından takip eden, görüş ve önerileriyle yol gösteren U.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. F. Olcay TOPAÇ ŞAĞBAN'a,

Destek ve görüşlerini esirgemeyen, Tez İzleme Komitesinde yer alarak çalışmamı yakından takip eden, U.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof.Dr. Ufuk ALKAN'a ve U.Ü. Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. A. Vahap KATKAT'a

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarıyla yanımda olan sevgili öğrencim Çevre Müh. Aslı Cansu ÖZGEN'e,

Çevreci bir anlayış ve ileri görüşlülük ile gösterdikleri kolaylıklardan ve yardımlardan dolayı, numune aldığım Penguen Gıda Sanayi A.Ş. Arıtma Tesisi çalışanlarına ve ham petrol temininde ziyaret ettiğim Aliğa Rafinerisi yetkililerine,

Maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim sevgili arkadaşlarıma ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	viii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	2
2.1. Petrol ve Petrol Ürünleri .....	2
2.1.1. Tarihçesi ve oluşumu .....	2
2.2. Petrol Kimyası.....	6
2.3. Dünyada Petrol ve Durumu .....	13
2.4. Türkiye’de Petrol ve Rezervler .....	15
2.4.1. Türkiye’de petrol üretim ve tüketimi .....	17
2.4.2. Türkiye’nin petrol ithalat ve ihracatı.....	20
2.5. Petrol Ürünleri .....	23
2.5.1. Ham petrol.....	23
2.5.2. Mineral yağlar.....	25
2.6. Petrol ve petrol ürünleri kirliliği.....	27
2.7. Petrol ve Atık Yağ Kirliliğinin Çevresel Etkileri.....	31
2.7.1 Petrol ve mineral yağların toprağı kirlletmesi.....	33
2.8. Petrol İle Kirlenmiş Toprakların Biyolojik Olarak Arıtılması.....	34
2.8.1. Biyolojik bozunmaya etki eden faktörler.....	35
2.8.2 Petrolün kimyasal yapısı .....	37
2.8.3 Hidrokarbonların konsantrasyonu .....	37
2.8.4. Biyolojik Bozunma Hızı .....	38
2.8.5 Besleyici tuzlar.....	38
2.8.6. Çevresel faktörler .....	39
2.9. Ham Petrol ve atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların ıslahına ilişkin yapılan çalışmalar .....	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	45
3.1. Materyal .....	45
3.1.1. Arıtma Çamuru.....	45
3.1.2. Toprak .....	45
3.1.3. Petrol ve petrol ürünleri .....	45
3.2. İnkübasyon çalışması .....	47
3.3. Analitik Metotlar .....	49
3.3.1. Arıtma çamuru örneklerinin alınması, analize hazırlanması ve karakterizasyonu.....	49
3.3.2. Toprak örneklerinin alınması, analize hazırlanması ve karakterizasyonu .....	50
3.3.3. İnkübasyon süresince alınacak toprak örneklerde toplam petrolü hidrokarbon (TPH) miktarının belirlenmesi .....	50
3.4. İstatistiksel Analizler.....	50
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	52
4.1. Ham materyallerin Karakterizasyonu .....	52



4.1.1. Arıtma çamuru .....	52
4.1.2. Toprak örneği .....	53
4.2. Arıtma Çamuru Uygulamasının İnkübasyon Süresince Farklı Sıcaklıklardaki Topraklarda Meydana Getirdiği TPH Değişimleri .....	55
4.2.1. Ham petrol ile kirlenmiş topraklar .....	55
4.2.2 Atık motor yağı ile kirlenmiş topraklar .....	66
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR .....	81
EKLER .....	89
EK 1 .....	89
EK 2 .....	90
EK 3 .....	91
EK 4 .....	92
EK 5 .....	93
EK 6 .....	94
EK 7 .....	95
EK 8 .....	96
EK 9 .....	97
ÖZGEÇMİŞ .....	98

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Doğadaki Karbon Döngüsü.....	4
Şekil 2.2. Ham petrol bulunan hidrokarbon olan ve olmayan bileşenler .....	10
Şekil 2.3. Yıllar itibariyle Türkiye’de ham petrol üretimi .....	20
Şekil 2.4. Ülkemizde petrol boru hattının patlaması sonucu meydana gelen kirlilik .....	41
Şekil 3.1. Kirletici içermeyen kontrol toprağı görüntüsü .....	47
Şekil 3.2. İnkübasyonun başlangıcında atık motor yağı ile kirlenmiş toprak görüntüsü .....	47
Şekil 3.3. İnkübasyonun başlangıcında ham petrol ile kirlenmiş toprak görüntüsü .....	48
Şekil 4.1. %0,5 ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	57
Şekil 4.2. %0,5 ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	58
Şekil 4.3. Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	60
Şekil 4.4. 18 °C’de yüksek doz (%5) ham petrol ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprak örneğı görüntüsü.....	61
Şekil 4.5. 28 °C’de yüksek doz (%5) ham petrol ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprak örneğı görüntüsü.....	62
Şekil 4.6. Ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH giderim oranları.....	63
Şekil 4.7. Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28°C’deki TPH konsantrasyonları.....	64
Şekil 4.8. Ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28°C’deki TPH giderim oranları.....	65
Şekil 4.9. Arıtma çamuru uygulanmış ham petrol ile kirlenmiş toprağın 12 ay sonundaki SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.10. Arıtma çamuru uygulanmamış ham petrol ile kirlenmiş toprağın 12 ay sonundaki SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.11. Yüksek dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	68
Şekil 4.12 .Yüksek dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	70
Şekil 4.13. Arıtma çamuru uygulanmamış atık motor yağı ile kirlenmiş toprağın 5. ay sonundaki SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.14. Arıtma çamuru uygulanmış atık motor yağı ile kirlenmiş toprağın 5. ay sonundaki SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.15. Düşük dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	73
Şekil 4.16. Düşük dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH konsantrasyonları.....	74
Şekil 4.17. Atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH giderim oranları.....	75
Şekil 4.18. 28 °C’de en yüksek giderimin gerçekleştiğı yüksek dozda kirlenmiş-arıtma çamuru uygulanmamış toprak örneğinin 12 ay sonundaki SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.19. 28 °C’de en yüksek giderimin gerçekleştiğı yüksek dozda kirlenmiş+arıtma çamuru uygulanmış toprak örneğinin 12 ay sonundaki SEM görüntüsü.....	76

Şekil 4.20. Atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C'deki TPH giderim oranları.....77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Dünya Toplam Ham Petrol Üretimi.....	1
Çizelge 2.2. Dünya Toplam Ham Petrol Tüketimi .....	2
Çizelge 2.3. Türkiye Ham Petrol Rezervleri (2012 Yılı).....	3
Çizelge 2.4. Türkiye’de Petrol Üretim ve Tüketimi (Bin Ton) .....	4
Çizelge 2.5. Ham petrol fraksiyonları .....	5
Çizelge 2.6. Hafif ve Orta Petrol Sıvıları (Normal Destilatlar) .....	24
Çizelge 2.7. Ağır Petrol Sıvıları (Vakum Destilatları) .....	25
Çizelge 2.8. Artan biyolojik bozunma seviyelerinde petrolün özelliklerinin değişim tablosu .....	37
Çizelge 3.1. Deneme Deseni .....	49
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan arıtma çamuru ve toprak özellikleri .....	55
Çizelge 4.2. Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi .....	56
Çizelge 4.3. Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	58
Çizelge 4.4. Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	59
Çizelge 4.5. Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi .....	60
Çizelge 4.6. Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	61
Çizelge 4.7. Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	64
Çizelge 4.8. Yüksek Dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi .....	68
Çizelge 4.9. Yüksek dozda (%5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	69
Çizelge 4.10. Yüksek Dozda (%5) Atık yağ ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	70
Çizelge 4.11. Düşük Dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi .....	72
Çizelge 4.12. Düşük dozda (%0,5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	73
Çizelge 4.13. Düşük dozda (%0,5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi .....	74

## 1.GİRİŞ

Dünya’da ve Türkiye’de ekonomik kalkınmanın en temel ağırlıklı enerji girdisi olan petrole, gün geçtikçe daha fazla gereksinim duyulmaktadır. Dünya nüfusunun artması ve teknolojinin gelişimi ile birlikte enerji tüketiminin de artışı, petrol sektöründe yaşanan gelişme ve değişimlerin yakından izlenmesini zorunlu hale getirmektedir.

Stratejik öneminin yanı sıra, petrolün üretimi, taşınımı ve kullanımı safhalarında meydana gelen kazalar sonucu çevrede de önemli ölçüde kirlilik meydana gelmektedir.

Petrol, yapısında karmaşık organik yapıları bulundurmaktadır. Bu karmaşık yapı, çevresel açıdan zararlara neden olmaktadır. Petrol kirliliği ortamdaki canlı hayatının tehlikeye girmesine, bazı türlerin yok olmasına, yer altı ve yer üstü kaynaklarının kirlenmesine neden olmakta, yapısında bulunan uçucu bileşenlerin buharlaşması ile yangın tehlikesine yol açabilmekte ve böylece doğanın ekolojik dengesini bozmaktadır. Petrol ile kirlenmiş toprakların arıtılması oldukça pahalı ve güç olup, uzun zaman gerektirmektedir. Petrol, toprak kırıntılarını dağıtarak toprak yapısını etkilemekte, böylece toprağın hava ve su ekonomisini bozmaktadır. Toprak kolloidleri olan humus ve kilin yüzeyini kaplayarak bunların besin maddelerini tutma kapasitesini (adsorpsiyon kapasitesini) azaltmakta ve böylece toprakta besin maddesi iyon dengesinin de bozulmasına sebep olmaktadır. Petrol ürünü olan mineral yağların toprakta kalma süresi (30-40 yıl), petrolün kalma süresi (70 yıldan çok) çok uzun olduğundan zarar derecesi de o derece tehlikelidir. Bu nedenle petrol kökenli hidrokarbon konsantrasyonları kirliliğin gideriminde tespit ve takip edilmelidir.

Bu kapsamda çalışmanın başlıca amacı, ham petrol ve atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda petrollü hidrokarbonların zamana bağlı olarak giderim oranını tespit etmektir. Ayrıca biyolojik yollarla giderimi sağlayıcı alternatifler geliştirmek adına arıtma çamuru uygulamasıyla biyolojik uyarımı sağlamak, çalışmanın amaçları arasındadır.

Bu çalışma kapsamında, meydana gelebilecek gerçek durumları simüle etmek amacıyla kirlenici dozlar literatürdeki diğer çalışmalar incelenerek reel bir şekilde belirlenmiştir. Son yıllarda petrol ve petrol ürünlerine olan ihtiyacın artmasıyla yeni petrol kuyularının açılması ve ham petrolün işlenmek üzere rafinerilere gönderilmesi söz konusudur. Ham

petrolün çıkarılması, taşınması ve depolanması esnasında meydana gelen dökülmeler, sızmalar ve çeşitli kazalar sonucu ham petrolün çevreye karışması oldukça sık rastlanır bir çevresel sorun haline gelmiştir. Ayrıca motor yağları ile de topraklar yaygın bir şekilde kirlenmektedir. Bu nedenle bu çalışma kapsamında ham petrolün ve atık motor yağının toprağa karışması ile oluşan kirliliğin giderilmesi için farklı sıcaklıklarda yapılan arıtma çamuru uygulamasının zamana bağlı etkisi ve doğal giderim incelenmiştir.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

Teknolojinin gelişmesiyle hızla büyüyen sanayi ve endüstri çalışmaları daha fazla enerji gereksinimini doğurmuştur. Bu artan enerji talebi petrol ve petrol ürünlerinin kullanımını arttırarak, petrolün çıkarılmasını, işlenmesini ve nakliyesini gündeme getirmiştir. Bu faaliyetler sırasında ortaya çıkan kazalar, sızıntılar, dikkatsizlikler büyük bir çevre sorunu haline gelmiştir. Zaman zaman meydana gelen bu tür kirlenmeler büyük bir çevre kirliliği oluşturmasına rağmen petrol ve petrol türevlerinden kaynaklanan kirliliğin giderilmesi konusunda kapsamlı çalışma ve bilgi birikimi bulunmamaktadır. Petrol ve türevlerinden kaynaklanan kirliliğin giderilmesi konusunda bazı araştırmaların yapılması ve uygun yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

### **2.1. Petrol ve Petrol Ürünleri**

#### **2.1.1 Tarihçesi ve oluşumu**

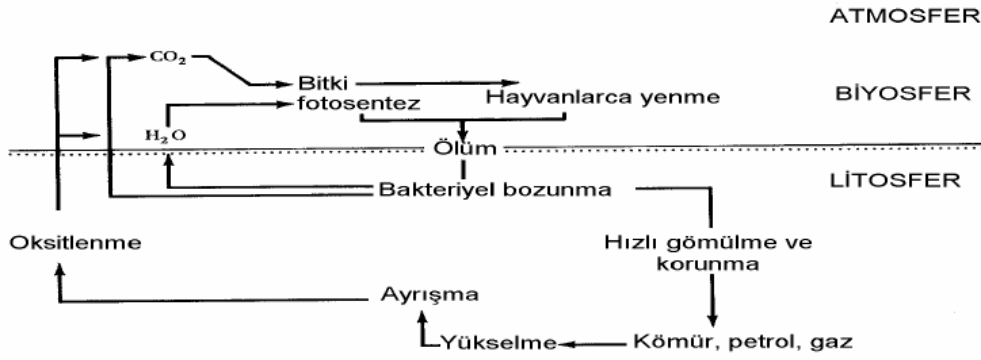
Petrolün insanlar tarafından kullanılmaya başlanması M.Ö. ki dönemlere kadar uzanır. Yeryüzüne sızan petrolden ilk yararlananların Sümerler, Asurlular ve Babilliler olduğu bilinmektedir. M.Ö. 3000 yıllarında Fırat ırmağı kıyısında bulunan Tuttul'daki (bugün Irak sınırları içerisindeki Hit) sızıntılardan toplanan ham petrol ve asfalt çeşitli biçimlerde kullanılıyordu. Eski Mısırlıların ise petrolden ilaç olarak yararlandıkları sanılmaktadır. M.Ö. 480'li yıllarda ve Hıristiyanlığın ilk dönemlerinde Persler ve Araplar petrolü damıtarak askeri amaçlarla yanıcı madde olarak kullanmışlardır. 12. yüzyılda Arapların İspanya'yı işgali ile Avrupa'ya gelen petrol, bu dönemden sonra Avrupa'da aydınlatma için kullanılmıştır. İspanyol kâşifler, bugünkü Küba, Meksika, Bolivya ve Peru bölgelerinde yerlilerin petrolü ilaç olarak kullandığını yazmışlardır.

Sanayi devrimi ile petrol ucuz ve bol bir enerji kaynağı ve yağlayıcı olarak ağaç, turba ve kömür gibi yakıtların yerini almıştır. 1859'da Pennsylvania'daki Titusville'de ilk petrol kuyusu açılmıştır. Bir süre sonra pek çok ülkede petrol sanayisi yaygınlaşmış, 20. yüzyılın başlarında otomobilin de yaygınlaşmasıyla, petrol başlıca enerji kaynağı olmuştur (Uysal 2006).

Hidrokarbonların ve dolayısıyla petrol ve gazın yeraltında nasıl oluştuğu, 20. yüzyılın başından beri süregelen bilimsel araştırmalar ile incelenmektedir. Petrolün oluşumuna ilişkin birkaç teori vardır. En önemlisi, tüm hidrokarbonların yaşamını yitirmiş canlıların artıklarının durgun deniz ve göl gibi ortamların tabanında birikmesiyle oluşmaya başladıklarını ortaya koymaktadır. Deniz, göl veya akarsularda yaşamını yitirmiş olan bitkisel ve hayvansal canlılar (yani ölü organizmalar) akarsuların bu ortamlara taşıdığı kum, kil ve mineral tanecikleri ile birlikte dibe çökerek yığılırlar. Birkaç milyon yıl sonra, yer bilim tabakalarının kayması sonucunda bu hammadde, yerini karmaşık bir karbon-hidrojen karışımına bırakmıştır. Bu karışım, sıvı haldeyken petrolü, gaz haldeyken doğal gazı oluşturmaktadır. Milyonlarca yıl boyunca yer kabuğunun geçirdiği sarsıntılar petrolün doğduğu deniz kayaçlarından dışarı çıkmasına yol açmış, böylece komşu kayaçlara sızdıktan sonra açık havaya ulaşan petrol sızıntıları bitüm örtüleri oluşturmuştur. Ama genellikle, geçirimsiz sert kayaçlarla karşılaşarak alttaki tabakalara sızıp kararlı bir hal almış ve yoğunluk sırasına göre yayılmış, böylece, sünger gibi gözenekli kayaçlar içine yerleşerek petrol yataklarının oluşmasına yol açmıştır (Anonim 2012).

Organik karbon dönüşümünden (Şekil 2.1) tüm dönüşüme ne kadar organik madde aktarıldığını belirleyen değişkenler; depolanan organik madde miktarı, bu organik maddenin türü (karasal, deniz vs.) ve depolanan çevredir. Son terim, aerobik (oksijenli) ya da anaerobik (oksijensiz) bölgedeki depolanma oranı ve depolanma süresince biyolojik aktivitenin türü ve derecesi gibi birkaç değişkeni daha içermektedir.

Organik maddenin petrole dönüşümü kompleks bir prosestir. Biyolojik aktivite organik maddeyi değiştirerek petrolün oluşumunu başlatmış olur. Denizdeki canlılar öldükten sonra büyük bir kısmı diğer canlılara yem olur ya da dibe çökerek bakterilerin etkisinde kalır.



**Şekil 2.1.** Doğadaki Karbon Döngüsü (Uysal 2012)

Dipte sular oksijence zengin ise, organik maddeler oksitlenip su ile karbondioksit dönüşürler. Oksitlenmeden su dibine ulaşan ve üzerleri çökellerle örtülen organik maddeler ise gömülmeye başlar. Gömülen organik madde giderek artan basınç ve sıcaklık etkisi altına girer ve 3 önemli safha geçirir:

- Diyajenez
- Katajenez
- Metajenez

Bitkisel ve hayvansal kökenli malzemeler mikroskobik boyuttan gözle görülebilecek boyuta kadar değişen büyüklüklerdeki organik atıklardan oluşurlar. Bu atıkların farklı tip bakterilerle, oksijenli ve oksijensiz ortamlarda mikrobiyal bozulmaları sonucunda süreç başlar. Milyonlarca yıl süren bu çökeltme ve yığılma olayı tüm çökel malzemenin kalınlığının artmasına neden olur. Ancak, artan kalınlıkla birlikte çökellerin tabana uyguladıkları ağırlık da artar. Önce çökelen ve altta kalan kayaç bileşenleri sürekli artan üst ağırlık etkisi altında sıkışmaya ve birbirlerine tutunmaya başlarlar. Organik atıklar da sıkışan katı tanecikler arasında gözenek adı verilen çok küçük boşluklarda ve çatlaklarda su ile birlikte sıkışır ve yeraltındaki ısı, radyoaktif element ışıması, bakteri etkisi ve üst ağırlık baskısı gibi etkenler altında kimyasal bozunmaya ve moleküler değişime uğrarlar. Engler Kuramı olarak bilinen bu bozunma yüz binlerce, milyonlarca yıl sürer (Beşergil 2009a).

Diyajenez; organik madde içindeki oksijenin eksiltilmesi veya yok edilmesidir, bu sırada hidrojen-karbon oranı ise önemli bir değişime uğramamaktadır. İlk basamak olan diyajenez, mikrobiyal aktivite sayesinde biyolojik moleküllerin ilk kez daha küçük



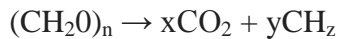
moleküllere dönüştüğü bir prosestir. Bunlar daha sonra, organik fonksiyonel grupların oluşmasıyla, doğal olarak başarılı bir şekilde polimerleşirler. Bu olaylar sonrasında organik maddeden metan, karbondioksit ve su açığa çıkartılarak organik madde kerojen adı verilen çok atomlu bağlarla birbirine bağlanmış kondense benzen halkalarından oluşan bir makro moleküler kompleks hidrokarbona dönüşür. Gömülme devam ettikçe daha derinde, daha fazla sıcaklık ve basınç altında katajenez gelişir. Katajenez, petrol ve doğal gaz oluşumu için kerojenin ısısal bozunmasıdır. Tortullaşmanın sürmesiyle bunların daha derine inmesi, kerojenin diğer petrol ürünlerine dönüşmesini sağlar. Organik malzemenin miktarına ve türüne bağlı olarak, 760 ve 4480 metre arası derinliklerde, 65°C ve 150°C arasındaki sıcaklıklarda sıvı petrol oluşumu başlar. Maksimum petrol oluşum derinliği 2000 ilâ 2900 metredir. Bunun altında doğal gaz oluşumu başlar. Katajenez esnasında kerojenden önce petrol, daha sonra doğal gaz ayrılır. Bu olay ile kerojendeki hidrojen/karbon oranı düşerken, oksijen/karbon oranında önemli bir değişme olmaz.

Metajenez basamağında kerojenden son hidrokarbonlar da atılır ki bu genellikle metandır. Hidrojen/karbon oranı giderek azalır, sonuçta sadece karbon kalır ve bu da grafit oluşturur (Anonim, 2012).

Organik kökenli katılar bu evrelerden geçerek petrolü sıvı ve gaz fazlarında oluşturur. Bunlardan sıvılar ve gazlar bozunmalarını sürdürerek ham petrole ve doğal gaza dönüşmüşlerdir. Kimyasal olarak bu dönüşüm, okyanus ve deniz altında organik atıkların suda çözünen inorganik bileşiklere (CO<sub>2</sub>) dönüşmesidir. Bu bileşiklerin enerji ortamında karbonhidrata dönüşümü mümkündür.



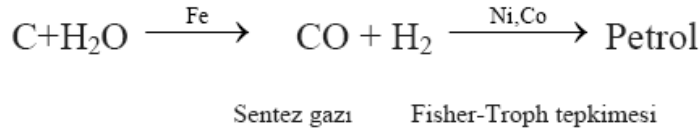
C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> organik bileşiği karbonhidrat olarak adlandırılır, sulu bir ortamda bu bileşik parçalanarak hidrokarbona dönüşür.



En basit üyesi CH<sub>4</sub>'dir ve bu dönüşüme Metajenez denir. Jeolojik dönüşüm süresi 1 milyon yıldır ve aşağıda verilen etkilere bağlıdır.

1. sıcaklık ve basınç (≈100-120°C; 17 MPa)
2. radyoaktif ışınlar
3. katalitik reaksiyon (Vanadyum ve Nikel katalizörlüğünde oluşum hızlanır)

Glogozawski kuramı; magmada demirin katalizlediği dönüşüm reaksiyonu ile oluşur.



Diğer bir teori de; kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ ) alkali metal ile kalsiyum karbide ( $\text{CaC}_2$ ), sonra su ile asetilene ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ve daha sonra da petrole dönüşmesidir. Diyajenez sırasında killer, kumlar, organik artıkların kabukları ve mineraller hem kimyasal hem de fiziksel olarak değişim geçirirler ve sıkılaşılarak taşlaşılar, yer altı kayaç katmanlarını oluştururlar. Gözenekleri içinde petrol ve gaz oluşan bu kayaçlara hazne kayaç adı verilir. Bir hazne kayacın içerisinde oluşan petrol ve gaz, kırılmaların oluşturduğu çatlak ve kırık yüzeyleri boyunca kaçarak daha gözenekli kayaçların gözenekleri ve/veya çatlakları içine göç edebilirler. Bu olay petrol veya gazın birincil göçü olarak adlandırılır. Göç olayı, petrol ve gaz içine yerleşebilecekleri gözenekli ve geçirgen bir kayaç bulabildikleri sürece, kilometrelerce uzağa kadar yatay veya düşey yönde olabilir. Gözenekleri suya doymun, geçirgen bir kayaca göç etmeye çalışan petrol ve/veya gaz, sudan daha düşük yoğunluğa sahip olması nedeniyle yavaş yavaş su ile düşey yönde yer değiştirmeye başlar. Bu olay petrol veya gazın ikincil göçü olarak adlandırılır. Eğer petrol ve gaz bu kayaç gözenekleri içinde sıkışır ve bir başka kayaç içine göç edemezlerse, petrol ve gaz artık kapanlanmıştır. Yoğunluğu düşük olan gaz üstte, onun altında petrol ve en altta da su olmak üzere kayaç gözenekleri içinde aşağı doğru sıralanırlar. Molekülleri petrolden çok daha küçük olan gaz bazen petrolün içine giremeyeceği yeni bir göç yolu bulup petrolden ayrılabilir. Bu şekilde, gözenekleri içinde petrol ve gaz kapanlanmış bir kayaç parçasına petrol rezervuarı, yalnızca gaz kapanlanmış bir kayaç parçasına da doğal gaz rezervuarı adı verilir (Beşergil 2009a, Anonim 2012).

## 2.2. Petrol Kimyası

Dünya enerji ve ham madde tüketimi açısından petrolün önemi çok fazladır. Ham petrol fraksiyonları başlıca enerji sektöründe kullanıldığı gibi kimya endüstrisinin de önemli ham ve ara maddeleridir. Petrol fraksiyonlarının yapısının bilinmesi, rasyonel olarak kullanımını, kaynak sarfını ve çevre kirliliğini azaltır. Rasyonel değerlendirmede amaca

uygun operasyon ve proseslerin seçilmesi gerekmektedir. Bu seçimler, petrokimyasal maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesini gerektirir.

Petrol temelde sadece karbon ve hidrojen elementlerinden oluşan hidrokarbonlardan oluşur, ancak bu iki element çok çeşitli ve karmaşık molekül yapıları oluşturur. Fiziksel ve kimyasal özellikleri çok farklı olmalarına rağmen, hemen hemen tüm sıvı petrol çeşitleri ağırlıkça %82-%87 arası karbon ve %12-%15 arası hidrojen içerir. Petrolde hidrokarbonların yanı sıra bunlara oranla düşük, ancak malzemenin yapısını etkileyebilecek kadar da yüksek oranlarda azot, kükürt ve oksijen de bulunur (Uysal 2012).

Ağırlığı %0,5 ile %5 arasında değişen kükürt, yandığında çıkardığı zehirli gazlar nedeniyle petrolden uzaklaştırılır. Ağır hidrokarbonların yapısında olan oksijen, ağırlıkça %2'yi geçmez. Azot ise hemen hemen bütün petrol türlerinde %0,1'den daha azdır. Çoğu ham petrolün bileşiminde sodyum klorür de bulunur, ancak bu da kükürt gibi üründen uzaklaştırılır.

Petrolde, oluştuğu organik biçimler ve deniz suyu arasındaki ilişkiden dolayı deniz suyunda bulunan metal elementlerin çoğu dahil, birçok metal element yer alır. En bol bulunan elementler vanadyum ve nikelidir. Petroldeki vanadyum ve nikel miktarlarının (5-40g/ton) petrolün asfalten içeriğinin artması ile arttığı bilinmektedir.

Ayrıca Fe, Co, Cr, Hg, As, Sb gibi elementlerin de bileşikleri halinde ham petrolde varlığı bilinmektedir. Bu elementler ham petrolde genellikle organometalik bileşikler, asidik reçinelerin tuzları, karışık kompleksleri halinde veya koloidal anorganik tuzlar halinde (NaCl ve silikatlarda olduğu gibi) bulunmaktadır (Beşergil 2009b).

Farklı kaynaklardan elde edilen petrolün kimyasal yapısının yanı sıra renk, özgül ağırlık ve akışkanlık gibi fiziksel özellikleri de çok değişiktir. Petrol sudan hafif olduğundan suyla karışmaz ve üzerine çıkar. Ham petroler özgül ağırlıklarına ve akışkanlıklarına göre bitümlü (katranlı) kumlar, ağır, orta ve hafif petroler olarak sınıflandırılır. Bitümlü kumların içerdiği petrol akışkan değildir ve kuyulardan çıkmaz. Amerikan Petrol Kurumu'nun uygulamaya koyduğu uluslararası ham petrol yoğunluğu ölçeği olan API ölçeğinde arı suyun yoğunluğu 10 kabul edilir. Sıvının sudan hafifliği arttıkça bu değer büyümektedir. Buna göre API yoğunluğu 20'den küçük olan petroler ağır, 20-25 arası

olanlar orta ve 25'ten büyük olanlar hafif olarak tanımlanmaktadır. Petrol rezervlerinden çıkan ham petrolün içinde binlerce farklı tip hidrokarbon bulunmaktadır. Genel formülü  $C_xH_y$  dir ve en hafif üyesi metan ( $CH_4$ ) gazıdır. Metan, doğal gazın esas bileşenidir.

Hidrokarbonlar beş gruba (PIONA) ayrılırlar;

1. Parafin (n-alkan)
2. İzo parafin
3. Olefin (n-alken)
4. Naften (sikloalkan)
5. Aromatik

Petrol içerisinde elementlerin kütlece dağılımı şu şekilde verilmektedir.

- Karbon (C); %83,0-87,0
- Hidrojen (H); %10,0-14,0
- Azot (N); % 0,1-2,0
- Oksijen (O); %0,05-1,50
- Kükürt (S); % 0,05-6,0
- Metal; Nikel, Vanadyum, Bakır (<1000ppm;%0,1)

Ağır petrollerde karbon, azot, kükürt ve oksijenin arttığı hidrojenin ise azaldığı gözlenmektedir. Molekül içerisindeki karbon atomlarının sayısına ve dizilişine bağlı olarak normal sıcaklık ve basınç şartlarında gaz, sıvı ve katı hallerde bulunurlar. 4 karbon atomluya kadar gaz, 4-20 karbon atomlular sıvı, 20'den fazla karbon atomlular katı halledirler.

Parçalanma ve destilasyon yöntemleri ile çeşitli petrol ürünlerinin elde edilmesine yarayan ham petrolün % 55-98'ini hidrokarbonlar oluşturur. Karbon atomunun, diğer karbon atomları ya da başka element atomları ile bağlanabilecek 4 bağı mevcuttur (Beşergil 2009b).

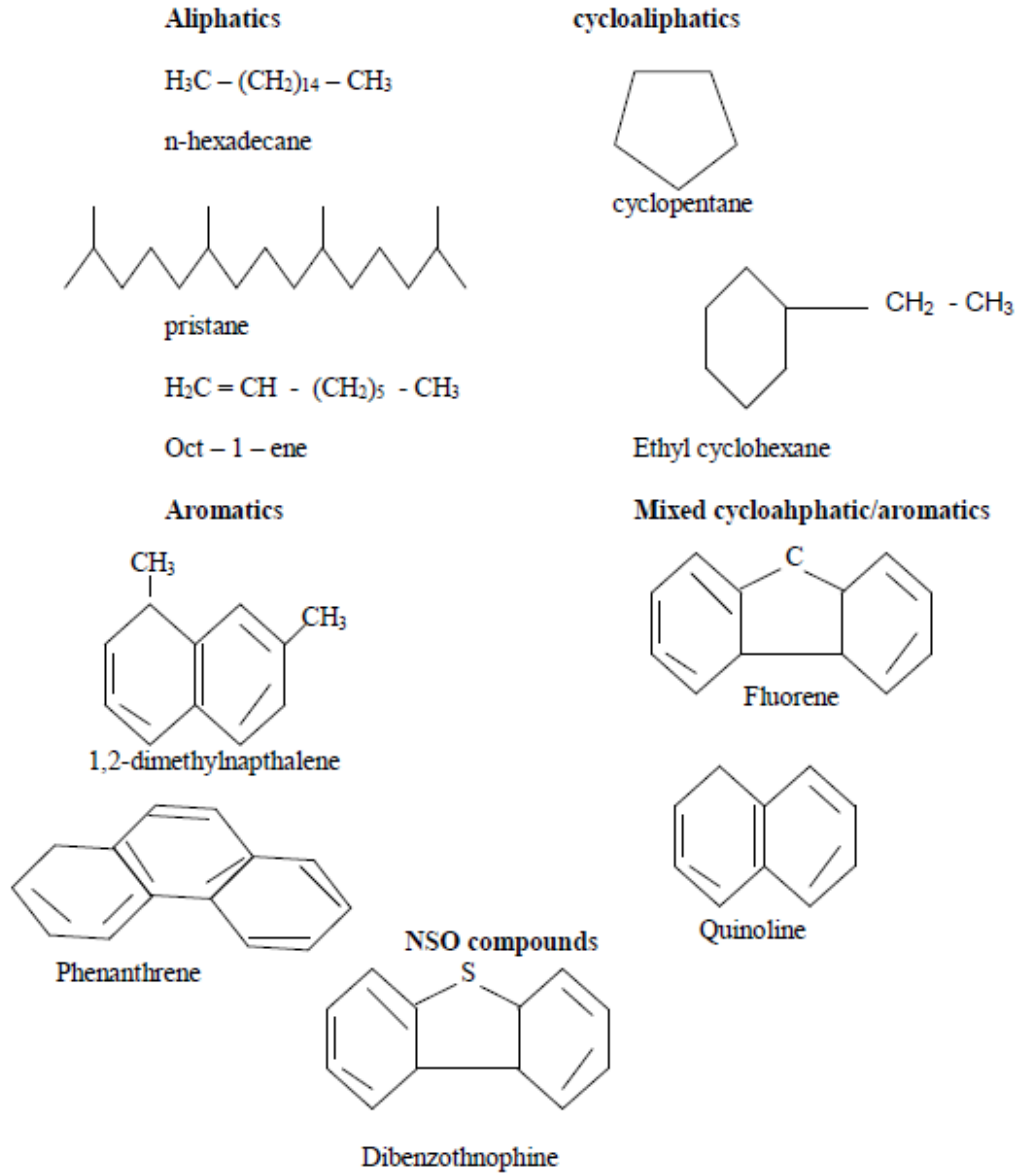
Hidrojen atomu ise tek bağı olup, ancak tek bir değişik element atomu ile bağlanabilir. Yapıdaki tüm karbon atom bağıları hidrojen atomları ile doldurulmuş ise bu tip hidrokarbonlara 'Doymuş Hidrokarbonlar' adı verilir ve bunlar parafinler, parafinik hidrokarbonlar, alkanlar ve sikloalkanlar olarak bilinirler. Alkanlar (parafinik

hidrokarbonlar) tek karbonlu metan (CH<sub>4</sub>) ve iki karbonlu etandan, 60 veya daha fazla karbonlu bileşiklere kadar uzanmaktadır. Düz zincirli ya da dallanmış yapıda bulunabilirler. Petrolde düz zincirli bileşikler diğerlerine oranla daha çok bulunmaktadır. Düz zincir yapıları; normal parafinler, dallanmış zincir yapıları; izo parafinler, halka yapıları; siklo parafinler veya naftenlerdir.

Sikloalkanlar (naftenler) 5 veya 6 karbon atomu halkasına sahip tek halkalı siklopentan veya sikloheksan ve türevleri ile bazı çok halkalı yapılar ve alkil grupları bağlı halkalı yapılardan oluşmaktadır (Sonel 1997).

Hidrokarbon yapısı olması gerekenden daha az sayıda hidrojen atomu mevcut ise bunlara 'Doymamış Hidrokarbonlar' adı verilir. Söz konusu hidrokarbonların karakteristik özellikleri; bitişik iki karbon atomunun birbirine 2 ya da 3 bağla bağlanmış olmalarıdır. Bu bağlar çift ya da üçlü bağ olarak isimlendirilir. Bunlar tek bağların aksine daha zayıftırlar. Bu nedenle doymamış hidrokarbonlar doymuş olanlara nazaran kimyasal olarak daha reaktiftirler. Bir adet çift bağ içeren düz veya dallanmış zincir yapıları hidrokarbonlar mono olefinler veya alkenlerdir. Bir adet çift bağ bulunduran halka yapıları hidrokarbonlar siklo-olefinler veya siklo-alkenlerdir. İki adet çift bağ ihtiva eden hidrokarbonlar diolefinler olarak isimlendirilirler. Üç bağlı hidrokarbonlar asetilenler veya alkinler olarak bilinirler. Olefin serisinin en basit maddesi etilendir; CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>. Diolefin serisinin en basit maddesi bütadien'dir; CH<sub>2</sub>=CH=CH=CH<sub>2</sub>. Asetilen serisinin en basit maddesi asetilendir; CH=CH.

Olefinler ve asetilenler ham petrol ya da doğal gaz içerisinde bulunmazlar, ancak rafinasyon sırasında elde edilenler ve kimyasal sentezler için çok önemli hammaddeleri teşkil ederler. Bünyesinde bir ya da daha fazla benzen halkası bulunduran halka yapıları bileşiklere 'Aromatik' adı verilir. En basit üyesi benzendir. Aromatik bileşikler ham petrolde az miktarda yer almaktadır. Benzen, toluen ve ksilen gibi yapılardan oluşurlar. Bu gruplara ek olarak petrolün yüksek kaynama fraksiyonlarında polinükleer aromatik hidrokarbonlar da bulunurlar. Polinükleer aromatik hidrokarbonlar, alkil naftalinler ve bifeniller olarak iki genel grubu içerirler. Ham petrol ve diğer petrol ürünleri içerisinde mevcut bulunan hidrokarbon olmayan maddeler miktar olarak az olmakla birlikte bazılarının ürün kalitesi üzerindeki etiketleri oldukça önemlidir (Şekil 2.2). Çoğu zaman bunların etkisi zararlı olup üründen ayrıştırılmaları ya da etkisi daha az zararlı olan maddelere dönüştürülmeleri gerekir (Beşergil 2009b).



**Şekil 2.2.** Ham petrol bulunan hidrokarbon olan ve olmayan bileşenler (Jim ve ark. 2005)

Hidrokarbon olmayan maddeler grubu içerisinde yer alan önemli elementler; kükürt (S), azot (N), oksijen (O) ve bazı ham petrol cinslerinde eser miktarda, metal bileşikleri halinde vanadyum (Va), nikel (Ni), kobalt (Co), sodyum (Na) ve potasyum (K) bulunabilir.

Petrol içinde yer alan hetero atomlardan en önemlisi kükürttür. Düz zincirli ve halkalı yapılarda Merkaptan (R-S-H) ve Sülfid (R-S-R') olarak bulunabilir. R alkil gruplarıdır. Bazı doğal gaz içinde hacimce %30 oranında H<sub>2</sub>S bulunmaktadır. Kükürt hem zehirleyici özelliği, hem de araba motorlarında korozif etkileri nedeniyle petrolde istenmeyen bir elementtir (Jim ve ark. 2005).

Ham petroler görünüşleri ve yoğunlukları bakımından elde edildikleri bölgelere göre farklılık gösterirler. Bunlar yeşilimsi kahverengi akışkan halden, siyah yarı katı özelliğe kadar farklılık gösterirler. Fakat hepsinin sahip olduğu ortak bir husus esas olarak hidrokarbonlardan oluşmalarıdır. Farklı hidrokarbon yapılarına, fonksiyonel gruplara ve bunların miktarlarına bağlı olarak farklılık gösterirler. Bazıları parafinlerden bazıları naftenlerden oluşurken çok miktarda erimiş gaz bulunduranlar olduğu gibi hemen hiç erimiş gaz ihtiva etmeyenlerde mevcuttur. Kullanılan ham petrolün cinsi elde edilen petrol ürünlerinin tiplerini etkiler. İhtiva ettikleri hidrokarbonların cinslerine göre ham petroler başlıca üç sınıfta toplanırlar:

**1. Parafinik Ham Petroller:** Parafinik hidrokarbonlardan oluşurlar, mum ihtiva ederler. Asfaltik maddeler yok denecek kadar azdır. Bunlardan yüksek miktarda mum ve yüksek dereceli yağlama yağları elde edilir.

**2. Naftenik Ham Petroller (Asfaltik Ham Petroller):** Naftenik hidrokarbonlardan oluşurlar, hemen hiç mum ihtiva etmezler. Önemli miktarda asfaltik madde ihtiva ederler. Bunlardan elde edilen yağlama yağlarının viskoziteleri parafinik ham petrolerden elde edilenlere nazaran sıcaklığa karşı daha hassastırlar. Ancak özel rafinasyon metotları sayesinde parafinik esaslı ham petrolerden elde edilen yağlama yağlarına eşdeğer hale getirilirler.

**3. Karışık Ham Petroller:** Bunlar hem naftenik hem de parafinik hidrokarbonlar ile bir miktar aromatik hidrokarbonlardan oluşurlar. Mum ve asfaltik maddeler ihtiva eder. Petrol ürünlerinin elde edilmesinde destilasyon prensibinin çeşitli uygulamaları kullanılır. Rafinasyon prosesinde destilasyonun önemi petrolün değişik kaynama noktasına sahip kompleks organik bileşiklerin (hidrokarbonların) bir karışımı olmasından ileri gelmektedir (Beşergil 2008).

Petrokimya rafineri ürünleri oldukça kompleks hidrokarbon karışımlarını içerirler. PIANO fonksiyonel grupları ürünün asıl bileşenleri olmakla birlikte eser miktarda hetero atom içeriği de mevcuttur. Hidrokarbonların bu farklı karakterizasyonu bazı fiziksel ve aktarım özelliklerinin (yoğunluk, viskozite, ısı iletim, difüzyon) değişmesine neden olur. Bu ürünlerin kimyasal yapısının aydınlatılması fiziksel özelliklerinin açıklanması açısından proses tasarımında oldukça önemlidir. Petrolün karakterizasyonunda en önemli veri mol kütlesi ve kaynama noktalarıdır. Mol kütlesi kromatografik ve koligatif özellikler kullanılarak bulunabilir. Bunlar; GC-MS, SEC (size exclusion chromatography), GPC (gel permeation chromatography, ASTM D5296), kriyoskopi (donma noktası alçılması), buhar basıncı (ASTM D2503) yöntemleri kullanılarak bulunabilir. Kaynama noktaları ASTM D86 yöntemi uygulanarak bulunur, 100 ml petrolün destilasyon eğrisi (T, °C, Vol% Buharlaşma) nde, hacimce %50 buharlaşmanın olduğu sıcaklıktır.

Simulasyonlu Gaz Kromatografi yöntemi (ASTM D2887 ve 3710) kullanılarak, kaynama noktası 750°C'ye kadar olan petrolün destilasyonunu yapmak mümkündür.

Kompleks hidrokarbon karışımlarında fonksiyonel grupları tanımlamada IR, FT-IR, NMR gibi yöntemler kullanılırken, daha ayrıntılı analizlerde tek boyutlu GC-FID kullanımı yaygındır. Çok boyutlu kromatografik tekniklerden GC-GC, GC-MS, HPLC-GC, SFC-GC, HTGC, HTGC-MS ve SFC-GC-MS amaca uygun tercih edilen yöntemlerdir (Fernandez-Lima ve ark. 2009).

Hidrokarbonlarda, çift bağlı bileşiklerin tayininde ya da aromatik karbon atomlarının sayısını belirlemede <sup>13</sup>C ve <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi yöntemi kullanılmaktadır. Nafta'da PONA tayinlerinde, IR(ASTM D-5986), GC(ASTM D-5443) ve MS(ASTM D-2789) standartlara geçerken, <sup>1</sup>H NMR spektroskopisi yöntemi de literatürde yerini almıştır (Daling ve ark. 2002).

Nafta(C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), kerosin(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>), dizel(C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>), motor yağları, vaks ve bitumen(C<sub>20</sub><sup>+</sup>) gibi örneklerin nitel ve nicel hidrokarbon (PIANO) tayinlerinde, sıcaklık programlı GC-FID tek boyutlu kromatografik yöntemi kullanımı mümkündür. Katı yakıtlarda daha çok bulunan alifatik kükürt içeren bileşiklerin tayinlerinde, GC-FPD yöntemi kullanılmaktadır. Günümüzde, çok bileşenli(~150) bu tarz karışımların yapı



aydınlatılmasında, analiz süresini azaltmak amacıyla hızlı yüksek ayırımı kapiler kolonlar (FHRC) tercih edilmektedir.

Karbon sayısı 20'den yüksek olan hidrokarbon karışımların (motor yağları, vaks ve bitümen örnekleri (C<sub>20+</sub>)) kromatografik tayinlerinde, yüksek sıcaklıklı gaz kromatografisi (HTGC) yöntemi kullanılmaktadır. HTGC-FID yönteminde, yüksek sıcaklık aralığında (40-370°C) deney yapılarak, hidrokarbonların kaynama noktaları ile alıkonma süreleri arasındaki bağıntı incelenmektedir. Ağır petrol karışımlarının ve katı fosil yakıtların analizlerinde, SFE ve soxhlet ekstraksiyonu yöntemleri kullanılarak, polar ve apolar organikler olarak iki gruba ayrılan örnekler HTGC-FID veya HTGC-MS yöntemlerinden birisi seçilerek analizleri mümkün olmaktadır.

Nicel tayinde FID detektör, MS'e oranla daha iyi sonuç vermekle birlikte, ortalama mol kütlesi tayininde MS tercih edilmektedir.

Petrokimyasallarda, mineral yağlarda ve çeşitli kirleticilerde yer alan polisiklik hidrokarbon(PAH), polikloro bi-fenil, polibromo di-fenil-eter, bifenil, polikloro naftenlerin analizlerinde genellikle GC-FID veya HPLC teknikleri kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerin yanı sıra iki boyutlu kromatografik tayinlerden; GC-GC, HPLC-GC, GC-MS, SFC-GC teknikleri amaca uygun seçilen yöntemlerdir (Wang ve ark. 2005).

Petrol fraksiyonlarının yapılarının tayininde veya hidrokarbon grup tiplerinin (alkan, izoalkan, alken, alkadien, aromatik ve sikloalkan) nitel ve nicel olarak analizlerinde kullanılan en eski ve bilinen analitik metot, şüphesiz gaz kromatografisi yöntemidir.

Gaz kromatografisi yöntemi, durgun fazın sıvı ya da katı olmasına göre farklı isimler alır. Kolon sıcaklığında uçucu olmayan ve son derece kararlı yapıda olan dolgu maddeleri durgun faz olarak seçilmelidir (Simanzhenkov ve Idem 2003).

### **2.3.Dünyada Petrol ve Durumu**

Sürdürülebilir ekonomik kalkınma için, kesintisiz bir enerji kaynağı gereklidir. Dünya ekonomisinde birçok ülkenin kesintisiz enerji türlerinden birisi olan petrole sahip olma ve/veya kontrol etmek istemeleri, petrolün siyasi açıdan vazgeçilemez bir kaynak olduğunu göstermektedir.

Günümüzdeki rezerv, üretim ve tüketim miktarları dikkate alındığında, petrolün 40, doğalgazın 62, kömürün ise, 204 sene daha kullanımının mümkün olduğu tahmin edilmektedir. 2000 yılında küresel enerji tüketiminin % 89'unu sağlayan fosil yakıtların payı artarak, 2020 yılında ise % 92'ye yükseleceği düşünülmektedir. Bu durum gelecek 20 yıl içerisinde, dünya ülkelerinin petrol, kömür ve doğalgazdan oluşan fosil yakıt tüketmeye devam edeceklerini göstermektedir.

Dünya petrol rezervi, 2008 yılında toplam 1,3 trilyon varildir. Coğrafi bölgelere göre bu rezervin, % 31,9'üne Orta Doğu, % 24,3'üne Amerika, % 21,7'sine Avrupa-Avrasya, % 12,4'üne Afrika, kalan % 9,7'sine ise, Asya-Pasifik bölgesi sahiptir.

Dünyadaki ham petrol üretiminin bölgeler bazındaki 2002-2008 yılları arasındaki gelişimi Çizelge 2.1'de yer almaktadır. Dünya toplam petrol üretimi rezervlerdeki gelişmelere bağlı olarak artış göstermiş ve 2008 yılında toplam üretim 3928,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Bayraç 2005).

**Çizelge 2.1.** Dünya Toplam Ham Petrol Üretimi (Milyon Ton) (BP 2009)

Bölgenin Adı	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Kuzey Amerika	660,2	669,8	667,4	645,3	646,7	642,0	619,2
Güney-Orta Amerika	334,2	318,3	337,9	347,1	345,0	332,7	335,6
Avrupa-Avrasya	786,0	818,9	850,1	844,8	848,1	860,0	851,0
Orta Doğu	1039,4	1123,0	1193,1	1215,1	1223,5	1202,2	1253,7
Afrika	378,1	397,8	440,9	467,1	473,4	488,5	488,1
Asya-Pasifik	377,5	373,3	377,2	377,7	377,6	377,0	381,2
Toplam Dünya	3575,3	3701,1	3866,7	3897,0	3914,3	3902,3	3928,8

Bu dönemde en fazla üretim, Orta Doğu (% 31,9) bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Bu bölgeyi, Avrupa-Avrasya (% 21,7), Kuzey Amerika (% 15,8), Afrika (% 12,4) ve Asya-Pasifik (% 9,7) bölgeleri izlemektedir (BP 2009).

Petrolün tüketimi; ülkelerin nüfus ve toprak genişliğinden çok, ekonomileri ile yakından ilgilidir. Bu nedenle, dünya petrol tüketiminde OECD grubu ülkelerin ve bunun içinde de, G-7 olarak bilinen sanayileşmiş yedi ülke (ABD, Kanada, Fransa, İtalya, İngiltere, Almanya, Japonya) ve Rusya Federasyonunun önemli payı mevcuttur. Aşağıdaki

Çizelge 2.2.'de bölgeler bazında, dünya ham petrol tüketimlerinin 1997-2003 yılları arasındaki gelişimi yer almaktadır.

Petrol tüketimi açısından, 2003 yılı rakamlarına göre ABD 914,3 milyon ton ve % 25,1 pay ile birinci sırada yer almaktadır. Bu ülkeyi sırasıyla 275,2 milyon ton ve % 7,6 payla Çin, 248,7 milyon ton ve % 6,8 payla Japonya, 125,1 milyon ton ve % 3,4 payla Almanya, 124,7 milyon ton % 3,4 payla Rusya Federasyonu ve 105,7 milyon ton % 2,9 payla Güney Kore izlemektedir (BP 2004).

**Çizelge 2.2. Dünya Toplam Ham Petrol Tüketimi (Milyon Ton) (BP 2004)**

<b>Bölgenin Adı</b>	<b>1997</b>	<b>1998</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>
Kuzey Amerika	1012,3	1033,4	1058,5	1071,4	1071,5	1071,0	1093,2
Güney-Orta Amerika	212,7	219,6	219,0	218,2	221,5	219,2	216,6
Avrupa-Avrasya	936,2	942,7	937,4	929,4	934,9	933,1	942,3
Orta Doğu	201,3	202,1	206,8	208,1	209,7	213,1	214,9
Afrika	108,9	112,4	115,1	115,7	116,3	117,9	120,5
Asya-Pasifik	926,6	906,6	948,3	983,3	984,3	1008,3	1049,1
Toplam Dünya	3398,0	3416,9	3485,1	3526,1	3538,2	3562,6	3636,6

Dünya petrol arzını ve dolayısıyla fiyat oluşumunu etkileyen faktörler; ülkelerin stratejik petrol rezervleri, üretici ülkelerin ellerindeki stok durumu, üretim ve taşıma maliyetleri ile mevsim koşulları yer almaktadır. Ayrıca IEA, ABD, Büyük Petrol Şirketlerinin strateji ve yatırım politikaları da arz üzerine etki yapmaktadır (Bayraç 1999).

#### **2.4.Türkiye’de Petrol ve Rezervler**

Türkiye enerji hammaddesi açısından zengin bir ülke olmasına karşın, günümüze kadar yapılan araştırmalar petrol açısından yeterli rezerv kaynağına sahip olmadığını ortaya çıkarmıştır. Anadolu’nun tektonik evrimine bağlı olarak çok kıvrımlı ve kırıklı, engebeli, karmaşık bir jeolojik yapıya sahip olması, Türkiye’deki petrol arama çalışmalarını oldukça zorlaştırmakta ve arama yatırımları maliyetlerinin artmasına neden olmaktadır.

Türkiye’de petrol arama amacıyla açılan ilk derin kuyu 20 Mayıs 1933’de, 2189 sayılı yasa ile kurulan “Petrol Arama ve İşletme İdaresi” tarafından delinen ve 1351 metre derinlikte kuru olarak bitirilen Baspirin-1 arama kuyusudur. İlk ticari petrol keşfi 20 Nisan 1940’da Raman sahasındaki Raman-1 kuyusunda 1048 metre’de yapılmıştır.

Türkiye’de petrol arama çalışmaları 1942-1958 yılları arasında MTA ve TPAO’nun kurulmasıyla birlikte giderek hızlanmış ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Raman ve Garzan sahaları keşfedilmiştir. Bu keşiflerden sonra 7 Mart 1954 tarihinde, 6326 sayılı Petrol Yasası çıkarılarak yerli ve yabancı firmaları da petrol arama ve üretim çalışmaları yapmalarına olanak sağlanmıştır (DPT 2001).

Petrol Yasasının yürürlüğe girmesiyle, Türkiye’de petrol aramaları 18 bölgeye ayrılmıştır. Arama faaliyetleri başlangıçta X. Bölge Siirt, XI. Bölge Diyarbakır, XII. Bölge Gaziantep üzerinde yoğunlaştırılmış, daha sonra I. Bölge Marmara, XIII. Bölge Hatay, XIV. Bölge Konya, XVI. Bölge Antalya yörelerinde sürdürülmüştür. II. Bölge Bolu, III. Bölge Ankara ve XVII. Bölge İzmir’de de sınırlı aramalar gerçekleştirilmiştir. Ancak yukarıda sayılan bu onsekiz bölgenin yeterince detaylı arandığını belirtmek mümkün değildir. Öncelikle Güneydoğu Anadolu, Batı Toroslar, Batı Karadeniz, İç Anadolu ve denizlerde yapılacak yeni aramalarla bilinen petrol rezervlerinin artması olasıdır (Kaya 2004).

Türkiye’de aramacılık çalışmalarının % 70’den fazlasını TPAO yürütmektedir. TPAO yurtiçinde deniz alanları ve karadaki petrol ve doğalgaz aramalarını yabancı ortaklarla birlikte gerçekleştirmektedir.

Türkiye’de petrol aramacılığının yapılmaya başladığından günümüze kadar geçen sürede 1118 arama kuyusu, 467 tespit kuyusu, 1284 üretim kuyusu, 30 enjeksiyon kuyusu ve 81 jeolojik inkişaf kuyusu olmak üzere 2980 kuyu açılmıştır.

Türkiye’de petrol giderek daha derin kuyularda bulunabilmektedir. Geçmişte MTA tarafından bulgularan Raman ve Garzan’da ortalama derinlik 1450 metre’yi geçmezken, TPAO’nun bulguladığı alanlarda 1000-3250 metre arasında N.V.Turkse Shell tarafından bulunan sahalarda 1439-2531 metre, diğer firmalarca saptanan alanlarda 1040-3030 metre arasında değişmektedir (TPAO 2008).

Çizelge 2.3'den izlenebileceği gibi Türkiye'deki petrol sahalarının %7'si 25-500 milyon varil rezerve sahip olup, kalan %93'ünün rezervi 25 milyon varilden azdır. Başka bir deyişle, Türkiye'de keşfedilmiş petrol sahalarının %93'ü küçük saha %7'si ise orta saha sınıfındadır.

**Çizelge 2.3.** Türkiye Ham Petrol Rezervleri (2012 Yılı) (milyon varil) (Anonim 2013)

Şirket	Rezervardaki Petrol (*)		Üretilabilir Petrol		Kalan Üretilabilir Petrol	
	Varil	M.Ton	Varil	M.Ton	Varil	M.Ton
T.P.A.O.	5 514 091 948	820 810 262	758 730 312	111 509 663	224 706 625	33 385 230
N.V.Turkse Perenco	656 525 935	88 902 663	330 673 283	45 121 897	11 655 568	1 613 181
TransAtlantic E.M.I. & DMLP Ltd.	539 000 000	73 247 984	98 500 000	13 385 763	11 847 026	1 634 515
Trway & T.P.A.O.	49 611 000	6 953 650	19 600 000	2 747 204	888 455	111 013
N.V.Turkse Perenco & T.P.A.O.	111 994 955	15 626 370	32 149 116	4 478 759	13 791 727	1 950 439
GYP	57 200 000	8 576 457	10 050 000	1 481 923	1 984 334	269 197
Aladdin & GYP	1 508 701	211 627	308 701	43 326	236 902	33 364
Aladdin & GYP & Madison (Turkey) LLC.	24 300 000	3 615 690	6 190 000	914 922	3 934 812	586 553
Aladdin & GYP & Talon	25 000 000	3 280 000	7 500 000	983 800	7 078 647	928 663
Arar	56 300 000	8 083 583	16 900 000	2 426 601	16 897 193	2 426 194
Extreme-Petrako	8 390 000	1 168 700	1 680 000	235 000	1 680 000	235 000
TPIC	661 393	101 664	661 393	101 664	114 253	20 209
Amity Oil & T.P.A.O.	142 811	16 282	142 254	16 217	7 101	1 051
Diğer	148 574	21 155	148 574	21 155	3 509	498
<b>Toplam</b>	<b>7 044 875 317</b>	<b>1 030 616 086</b>	<b>1 283 233 633</b>	<b>183 467 894</b>	<b>294 826 152</b>	<b>43 195 107</b>

\*İspatlanmış, muhtemel ve mümkün rezervler toplamıdır.

Son yıllarda Türkiye'de petrol aramaları giderek azaldığından, rezerv rakamları küçülmekte ve yapılan üretime karşılık yeterli yeni rezerv artışı sağlanamamaktadır. Bu olumsuz gelişimi ortaya çıkaran nedenleri arasında; TPAO'ya tanınan aşırı ruhsat hakkı ile olası petrol sahalarının kapatılarak bekletilmesi, TPAO'nun ise, arama çalışmalarını yurtdışına kaydırması ve yurtiçinde aramaların zayıflatılması, yabancı petrol şirketlerine gerekli kolaylığın sağlanmaması olarak belirlemek mümkündür.

#### 2.4.1 Türkiye'de petrol üretim ve tüketimi

1980'li yılların öncesinde akaryakıt ithalatçısı olan Türkiye, artık ithal ettiği ham petrolü kendi rafinerilerinde işlemektedir. Türkiye'de ham petrol üretiminin yaklaşık % 75'i TPAO tarafından gerçekleştirilmekte ve ikinci sırada Shell gelmektedir.

Üretim yapılan petrol sahalarının ortalama rezerv derinliği 2000-2500 metre dolaylarındadır. Keşfedilen rezervlerin derinlikleri en fazla 3500 metredir. Buna göre, Türkiye'de petrol aramaları çok derin seviyelerde yapılmamaktadır. Ayrıca bu sahalardan üretilen petrolerin API graviteleri incelendiğinde; API gravitesi 30 ve daha yüksek hafif petrolerin üretildiği petrol sahalarının sayısı 53'dür ve bu sahalarda mevcut olan yerinde petrol miktarı da çok azdır. 10-25 API graviteli ağır ve orta

petrollerin üretildiği saha sayısı 47'dir ve bu sahalarda mevcut üretilebilir petrol miktarı çok fazladır (Anonim 2013).

Sahalar ekonomik ömürlerini tamamlamaya başladıkları halde, % 70'lere varan miktarlarda petrol rezervlerde üretilemeden kalmaktadır. Bu kalan petrolün ikinci ve üçüncül üretim yöntemleriyle üretilmesi gereklidir.

Toplam enerji tüketiminin önemli bir bölümünü kapsayan petrolün öncelikle, kendi öz kaynaklarımızdan sağlanması petrol arama stratejimizin ana hedefi olmalıdır. Bu hedefe ulaşmak için; petrol arama ve üretim yatırımlarının artırılması, risk paylaşımı, know-how teknolojileri, yabancı sermaye transferi amaçlanmalı daha geniş ve derin alanlarda arama yapılmalı keşfi yapılmamış sahaların yanı sıra etrafımızı çevreleyen denizlerde de arama faaliyetlerinin devam ettirilmesi gereklidir. Daha önceki yıllara keşfedilmiş petrol sahalarındaki üretimi arttırmak için, yeni üretim kuyularının açılması ve bunların üretim performanslarının artırılması için çalışmalar yapılmalıdır.

Türkiye'de halen üretim yapılan petrol sahalarının % 80'i orta ve ağır petrol içermekte ve bu petrollerin çoğu üretilmeden rezervde kalmaktadır. Üretimi arttırıcı yöntemlerin uygulanması ve varili 10-15 dolara mal olabilecek olan bu petrollerin üretimiyle ekonomimize büyük katkı sağlanmış olacaktır.

Ham petrol varil fiyatlarının günümüzde 100 dolar civarında olduğu göz önüne alınırsa, kendi öz kaynaklarımızdan üretilen petrolün ithal girdi maliyetlerinde önemli ölçülerde düşme yaratacaktır.

Çizelge 2.4'de görüldüğü gibi, Ülkemizde ham petrol üretimi 2011 yılında 2,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Petrol üretiminin bugünkü düzeyi, 1999 yılındaki seviyesinin oldukça gerisindedir. 1999 yılına göre üretim % 19 daha düşük bir düzeydedir. Üretim düzeyi yıllar içinde, Türkiye'de 1991 yılında ulaşılan ve bir rekor olarak kayıtlara geçen 4,5 milyon tonluk üretim seviyesine yaklaşamamıştır. Ülkemizde petrol üretimi, 2000-2007 yılları arasında (2005 yılındaki küçük artış dışında) sürekli düşmüş, 2008 yılından itibaren artmaya başlamış, ancak 2011 yılında % 5,2 oranında azalmıştır.

Türkiye'de ham petrolün büyük bir bölümü Güneydoğu Anadolu bölgesinde üretilmekte olup, bir miktar üretim de Trakya bölgesinden elde edilmektedir. Halen üretimde kullanılan rezervlerin tükenmesi nedeniyle, yeni rezerv sahalarının bulunmaması durumunda önümüzdeki yıllarda üretimin giderek düşmesi beklenmektedir.

Üretimin yaklaşık % 70 TPAO, geri kalanının büyük bir kısmı N.V.Turkse Perenco, Alaaddin Middle East ve Petroleum Exp. Med Şirketi olmak üzere, diğer Türk ve yabancı firmalar tarafından gerçekleştirilmektedir (Üşümezsoy ve Şen 2003).

**Çizelge 2.4.** Türkiye’de Petrol Üretimi (Ton) (Anonim 2013)

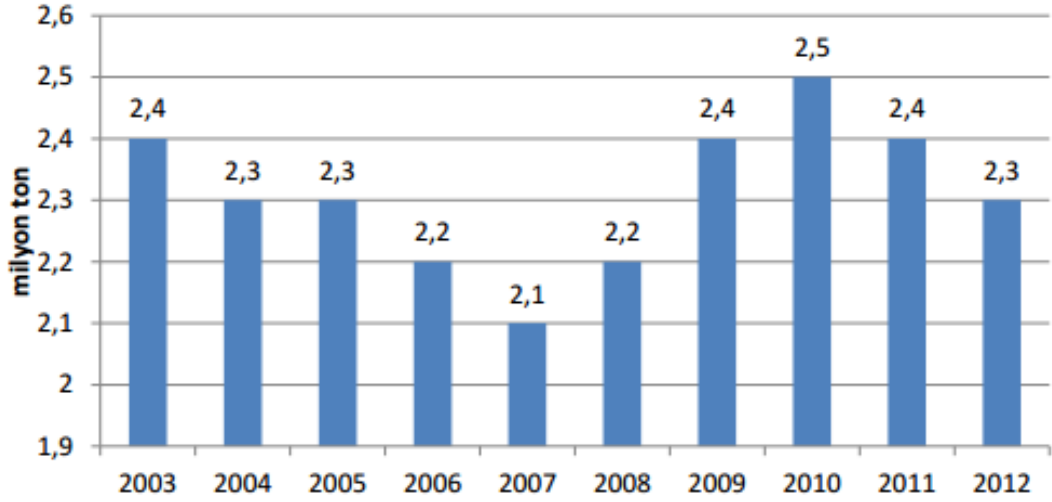
Yıllar	Üretim	Artış (%)
1999	2.939.896	
2000	2.749.105	-6,5
2001	2.551.467	-7,2
2002	2.441.534	-4,3
2003	2.375.044	-2,7
2004	2.275.530	-4,2
2005	2.281.131	0,2
2006	2.175.668	-4,6
2007	2.134.175	-1,9
2008	2.160.067	1,2
2009	2.401.799	11,2
2010	2.497.022	3,9
2011	2.367.251	-5,2
2012*	2.132.407	

\* 11 Aylık

Petrol tüketiminde ise, ekonomik gelişmeye bağlı olarak sürekli bir yükselme eğilimi görülmektedir. Türkiye’de yılda yaklaşık 30 milyon ton ham petrol tüketilmekte ve bu rakamın önümüzdeki beş yıl içinde 41 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir.

Türkiye’nin petrol tüketimi, % 44 ile toplam enerji tüketiminde en büyük paya sahiptir ve gelecekte de petrol ürünleri tüketiminin, hızlı büyümesini sürdüreceği beklenmektedir. Türkiye’de petrol üretiminin tüketimi karşılama oranı, yıldan yıla düşme sürekli göstererek 1993 yılında % 14,4 seviyesinden 2003 yılında % 7,74’e düşmüştür. Bu durum petrolde dışa olan bağımlılığı ortaya koymaktadır.

Şekil 2.3 incelendiğinde, 2012 yılında toplam 2,3 milyon ton petrol üretilmiş olup, günümüze kadar toplam 140,2 milyon ton petrol üretimi gerçekleştiği görülmektedir (Anonim 2013).



**Şekil 2.3.** Yıllar itibariyle Türkiye’de ham petrol üretimi (Anonim 2013).

Türkiye’de ham petrolün işlenmesi ile petrol ürünleri üretimi ağırlıklı olarak, Tüpraş’ın sahip olduğu rafinerilerde yapılmaktadır. Bunlar, yılda 11,5 milyon ton kapasiteli İzmit, yılda 10 milyon ton kapasiteli İzmir Aliağa, yılda 5 milyon ton kapasiteli Kırıkkale Orta Doğu ve yılda 1,1 milyon ton kapasiteli Batman rafinerileridir. Türkiye’de Petrol Kanunu’na göre yabancı sermaye ile kurulan tek rafineri yılda 4,4 milyon ton kapasite ile çalışan Mersin’deki Ataş rafinerisidir.

Tüpraş’a ait İzmit ve İzmir rafinerilerinin, toplam rafinaj kapasitesinin yaklaşık % 70’ini elinde bulundurduğu görülmektedir. Buna karşın Batman rafinerisi, % 3’lük düşük bir paya sahiptir.

2012 yılı yurtiçi üretilebilir petrol rezervi 294,8 milyon varil (43,2 milyon ton) olup, yeni keşifler yapılmadığı takdirde, bugünkü üretim seviyesi ile yurtiçi toplam ham petrol rezervinin 18,5 yıllık bir ömrü bulunmaktadır (TPAO 2012).

#### **2.4.2 Türkiye’nin petrol ithalat ve ihracatı**

Türkiye’nin petrol ithalatının değeri petrol fiyatlarıyla doğru orantılı olarak değişmesine rağmen, ithalatın metrik ton olarak tersi bir seyir izlemiştir. Diğer bir ifadeyle; petrol fiyatları yükseldiğinde daha az, düştüğünde daha fazla petrol ithal edilmiş, ancak petrol talebi fiyatlara karşı esnek olmadığı için ithalatın değeri fiyatlara bağlı olarak değişmiştir (Yıldırım 2003).



Net petrol ithalatçısı konumunda olan Türkiye'nin ithal ettiği petrolün miktarı ve değeri, genel olarak uluslararası petrol fiyatlarına bağlı olarak değişmeler göstermektedir.

Türkiye'nin toplam enerji ihtiyacının yaklaşık % 44'ü petrolden sağlanmaktadır. Ancak son yıllarda doğalgaz kullanımının artması bu oranın biraz düşmesine neden olmuştur.

Türkiye'nin petrol ihtiyacının % 90'ı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Türkiye'nin toplam ithalatının yaklaşık % 9'unu ham petrol oluştururken, GSMH'nin % 2,27'si petrol ithalatı için harcanmaktadır. Son yıllarda Türkiye'de ithal edilen petrol miktarı biraz dalgalanma göstermekle birlikte, ortalama olarak 23-24 milyon ton dolayında gerçekleşmiştir.

Türkiye, petrol ithalatını, büyük ölçüde Suudi Arabistan, İran, Libya gibi çevresindeki petrol üretimi yapan ülkelerden yapmaktadır. Son yıllarda Rusya ve Türkiye Cumhuriyetleri'den petrol ithalatı konusunda büyük gelişmeler yaşanmaktadır.

Türkiye'de ham petrol ihracatı üretimin çok kısıtlı olması nedeniyle, çok düşük düzeyde, tek seferlik anlaşmalar sonucu gerçekleştirilmekte ve süreklilik arz etmemektedir.

Türkiye'nin çok düşük seviyede olan petrol ihracatı 1999 yılında İtalya'ya 4,3 milyon dolar değerinde petrol ihracatı sonucu, 5 milyon doların üzerine çıkmıştır. Hollanda'ya 1998 yılında 2,6 ve 2000 yılında 4,7 milyon dolarlık petrol ihraç edilmiştir. 2001 ve 2002 yıllarında ABD'ye yıllık 3 milyon dolar düzeyinde petrol ihraç edilmiştir. ABD'nin enerji arzını çeşitlendirme politikasına bağlı olarak Suudi Arabistan, Meksika, Kanada gibi önemli ham petrol tedarikçilerinin yanında, ikincil olarak başvurduğu ülkeler arasına Türkiye'yi de katmıştır (Yıldırım 2003). 2003 yılı şubat ayında ihracat rakamı 2,8 milyon dolara ulaşmıştır. Bu artış Irak operasyonundan önce ABD'de stoklama amacıyla petrol talebinin artmasından kaynaklanmıştır. Irak operasyonundan sonraki aylarda petrol ihracatı, Türkiye'nin Irak petrollerinin dünya piyasalarına açılmasında etkin rol oynamasına bağlıdır.

Irak petrollerinin Türkiye üzerinden batıya taşınmasını sağlayan 965 km uzunluğundaki Kerkük-Yumurtalık Boru Hattı, Türkiye'nin üstleneceği stratejik öneme sahiptir. Günde 1,1 milyon ton petrol taşıma kapasitesi olan boru hattı ile 1. Körfez Savaşı öncesinde 700 bin varil petrol pompalanmakta iken, 2001 yılında 230 bin varil, 2002 yılında ise,

175 bin varil petrol taşınabilmiştir. Irak'ta 2003 yılı başında gerçekleştirilen operasyonun ardından hat yoluyla günde 400 bin varil petrol taşınabileceği hesaplanmaktadır.

SSCB'nin dağılmasından sonra, yeni kurulan Kafkasya ve Orta Asya Cumhuriyetlerinin kalkınmalarında katkıda bulunacak hidrokarbon rezervlerinin işletilmesi ve bunların batı pazarlarına ulaştırılması amacıyla, Doğu-Batı Koridoru Projesi geliştirilmiştir. Proje, Trans-Hazar ve Trans-Kafkasya petrol ve doğalgaz boru hatlarının yapımına dayanmakta ve Bakü-Tiflis-Ceyhan (BTC) Ham petrol Boru Hattı, Bakü-Tiflis-Erzurum Doğalgaz Boru Hattı ile Hazar Geçişli (Türkmenistan-Türkiye-Avrupa) Doğalgaz Boru Hattı tasarılarını kapsamaktadır (Anonim 2014).

Hazar petrolerini batı piyasalarına taşıyacak Bakü-Tiflis-Ceyhan Ham petrol Boru Hattı Projesi, Azerbaycan ACG (Azeri-Çıralı-Güneşli) ve diğer projelerden üretilen petrolerin dünya piyasalarına taşınmasını hedeflemektedir. BTC Projesi Azerbaycan-Bakü'den başlamak üzere, Gürcistan-Tiflis yakınlarından geçerek Türkiye-Ceyhan'da sonlanan 50 milyon ton/yıl kapasiteli yaklaşık 1750 km uzunluğundaki boru hattında petrol sevkiyatı yapılmaya başlanmıştır. BTC hattı günlük 1 milyon varillik kapasitesi ile dünya üretiminin önemli bir bölümünü taşıyacağı ifade edilmektedir (Bayraç 2005).

Diğer taraftan Doğu-Batı Enerji Koridorunun önemli bir parçasını oluşturan ve Azerbaycan'ın Şahdeniz sahasında keşfedilen doğalgazın Gürcistan üzerinden Türkiye'ye taşınmasını amaçlayan Bakü-Tiflis-Erzurum Doğalgaz Boru Hattı tamamlanarak devreye alınmıştır. Bu hatlar bugün ikisi de hızla ilerleyen Türkiye-Yunanistan-İtalya ve Türkiye-Bulgaristan-Romanya-Macaristan-Avusturya Doğalgaz Botu Hattı Projelerine bağlandığında koridor tamamlanacaktır.

Türkiye Doğu-Batı Enerji Koridorunun yanı sıra, Kuzey-Güney Eksenini çerçevesindeki işbirliğine de önem verilmektedir. BOTAŞ'ın önümüzdeki yıllarda 30 milyar m<sup>3</sup> Rus doğalgazı alması öngörülmektedir. Bu gazın 14 milyar m<sup>3</sup>'ü Ukrayna-Romanya-Bulgaristan'dan geçen ve kapasitesi arttırılan mevcut Batı Hattı üzerinden, 16 milyar m<sup>3</sup>'ü Şubat 2003'de devreye giren Mavi Akım Boru Hattı üzerinden alınacaktır. İran'dan gaz alımına ise Aralık 2001'de başlanmıştır.

Doğu-Batı ve Kuzey-Güney eksenli koridorlar aracılığı ile Türkiye, gerek petrol ve gerekse doğalgazın Orta Doğu ve Hazar Bölgelerinden batı piyasalarına aktarımı açısından tam anlamıyla bir enerji köprüsü niteliğine ulaşmış olacaktır.

2011 yılında ham petrolün % 12'lik kısmı yerli üretimden karşılanmıştır. İthal edilen 18,1 milyon tonluk ham petrolün % 51'i İran'dan, % 17'si Irak'tan, % 12'si Rusya'dan ve % 11'i ise S. Arabistan'dan alınmıştır. Ham petrol ithalatı içerisinde İran'ın payının ABD'nin yaptırımları nedeniyle önümüzdeki yıllarda azalması beklenmektedir (Anonim 2012).

## **2.5. Petrol Ürünleri**

Petrolün rafinasyonunda çeşitli ürünler elde edilir: gaz ürünler: propan, butan ve her ikisinin karışımı (LPG) beyaz ürünler: nafta (petrokimya şarjı ve benzin hammaddesi), benzin, jet yakıtı, gazyağı, motorin, mineral yağ ve solventler. Katı ve siyah ürünler: parafin wax, hafif-orta-ağır fuel oil, asfalt, kok ve kükürt.

### **2.5.1 Ham petrol**

Ham petrolün rafinerilerde arıtılması ve işlenmesi sonucunda ortalama olarak %43 benzin, %18 fuel oil ve motorin, %11 LPG (sıvılaştırılmış petrol gazı, propan veya propan-butan karışımı), %9 jet yakıtı, %5 asfalt ve %14 oranında diğer ürünler elde edilmektedir (İTÜ 2013).

Ham petrol, su gibi tek bir bileşik yapısında değildir. Farklı tip hidrokarbon moleküllerinin karışımından oluşmuştur. Ham petrol kaynama ve donma noktaları çok farklı bileşiklerin karışımı olduğundan, tek bir kaynama veya donma noktasından söz edilemez. Saf su bir beherde ısıtıldığında 100°C (212°F)'ye ulaştığında kaynamaya başlar, çünkü her tarafında tek tip H<sub>2</sub>O molekülleri vardır. Ham petrol 21°C (70°F)'de kaynamaya başlamaktadır ve sıcaklık arttıkça kaynama yüksek sıcaklıklara kadar devam etmektedir. Hidrokarbon molekülleri farklı sıcaklıklarda kaynar. Propan için -44°F (-41°C)'den, 1500°F (816°C)'de asfalta kadar geniş kaynama sıcaklığı göstermektedir.

Petrol fraksiyonları; karbon aralıklarına göre gaz (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), nafta (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>), kerosin (C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>), dizel (C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>), yağlama yağı (C<sub>18</sub>-C<sub>50</sub>) ve vaks (C<sub>16</sub>-C<sub>70</sub>) olarak gruplanacağı gibi

(Çizelge 1), kaynama noktası aralıklarına göre de hafif (0- 150°C), orta (150-370°C) ve ağır (<370°C) olarak da sınıflandırılabilir (Anonim 2012).

**Çizelge 2.5.** Ham petrol fraksiyonları (Beşergil 2009a).

Fraksiyonlar	Karbon aralığı	Kaynama noktası aralığı (K)
Doğal gaz	(C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	110-300
Nafta	(C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> )	300-450
Kerosin	(C <sub>10</sub> -C <sub>14</sub> )	450-530
Dizel	(C <sub>14</sub> -C <sub>18</sub> )	530-600
Yağlama yağı	(C <sub>18</sub> -C <sub>50</sub> )	600-850
Vaks	(C <sub>16</sub> -C <sub>70</sub> )	560-920

Petrol fraksiyonlarını, yapısına bağlı olarak hidrokarbonlar ve hetero-bileşikler olarak iki ana grupta toplamak mümkündür. Kükürt, azot, oksijen ya da metal (nikel, demir, vanadyum gibi) içeriği düşük olan ve genelde istenmeyen (kirlilik açısından) hetero-bileşiklerdeki safsızlıklar, petrol rafinasyonu sırasında giderilmektedir.

Petrolün yapısı ve içeriği, bulunduğu alana göre değişmektedir. Petrol sıvıları; hafif ve orta petrol sıvıları (C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>) ile ağır petrol sıvıları (C<sub>16</sub>-C<sub>70</sub>) olmak üzere iki grupta incelenmektedir.

**a) Hafif ve orta petrol sıvıları (C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub>):** Ham petrolün normal destilasyonu sonucunda elde edilen nafta, kerosin ve dizel numuneleridir (Çizelge 2.6).

**Çizelge 2.6.** Hafif ve Orta Petrol Sıvıları (Normal Destilatlar) (Beşergil 2009a).

Petrol Fraksiyonları	Karbon Sayısı Aralığı
Nafta	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>
Kerosin	C <sub>8</sub> -C <sub>14</sub>
Dizel	C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub>

**b) Ağır petrol sıvıları (C<sub>16</sub>-C<sub>70</sub>):** Fuel Oil'in vakum destilasyonu sonucunda elde edilen ham yağlama yağları ve vaks (parafin) numuneleridir (Çizelge 2.7).

**Çizelge 2.7** Ağır Petrol Sıvıları (Vakum Destilatları) (Beşergil 2009a).

Petrol Fraksiyonları	Karbon Sayısı Aralığı
İnce Yağ (Spindle Oil)	C <sub>18</sub> -C <sub>33</sub>
Hafif Nötral (Lt. Neutral)	C <sub>19</sub> -C <sub>43</sub>
Ağır Nötral (Hv. Neutral)	C <sub>25</sub> -C <sub>43</sub>
Parlak Ürün (Bright Stock)	C <sub>30</sub> -C <sub>50</sub>
Vaks	C <sub>16</sub> -C <sub>70</sub>

### 2.5.2. Mineral yağlar

Mineral yağlar yıllardır kullanılmakta olan klasik yağlardır. Yeraltındaki bildiğimiz petrolün distile edilmesinden sonra deterjan, viskozite geliştirici ve aşınma önleyici birtakım katkıları eklenmek suretiyle üretilirler. Fiyatları genelde ucuzdur ve ortalama bir performans sunarlar. Elde edilen yağlar başlıca ince, orta ve ağır yağlardır. Mineral esaslı yağlar ile fatty yağlar dediğimiz hayvani ve nebati yağların yapılarında bir oksijen köprüsünün bulunmasıdır (Toprak 2007).

Mineral esaslı yağlar kimyasal yapı bakımından başlıca 3 büyük gruba ayrılır:

- I- Alifatik
- II- Aromatik
- III- Karışık (alifatik ve aromatik)

Alifatik yapıda olan mineral esaslı yağlar, uzun karbon ve hidrojen atom zincirlerinden yapılmışlardır. Bu zincirler bazen bir halka da oluşturabilirler.

#### **Alifatik yapıda olan mineral esaslı yağlar:**

1-parafinik

2-naftanik olmak üzere ikiye ayrılır.

Parafinik mineral yağların yapısı şöyledir: -CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>

Naftanik yapıda olanlarda ise CH grupları bir zincir yerine bir halka teşkil ederler. Kaba formülü bakımından her ne kadar aromatik halkaya benzerse de fonksiyonu bakımından tamamen alifatiktir.

### **Aromatik yapıda olan mineral esaslı yağlar;**

Bu yapıya sahip olan madeni yağların esasını bir benzen halkası teşkil eder. Aromatik sınıfın, alifatik sınıfına nazaran üstünlüğü birçok maddelerin türetilmesinde baş rolü oynayabilmesidir. Alifatik hidrokarbonlardan yalnız alifatik bileşikler yapılabilmesine rağmen, aromatik hidrokarbonlardan birçok sınıflar türeyebilir.

### **Aromatik ve alifatik (mixed base) yapıda olan mineral esaslı yağlar;**

Bu tip madeni yağlar, hem doymuş hem de doymamış hidrokarbon molekülleri ihtiva ederler.

Madeni yağların özellikleri hidrokarbonların yapılarına göre de şu şekilde özetlenebilir:

- 1- Düz parafin zinciri: -yüksek viskozite indeksi, -yüksek oksidasyon stabilitesi, -yüksek akma noktası
- 2- Dallanmış parafin zinciri: -yüksek viskozite indeksi, -yüksek oksidasyon stabilitesi, -molekül uzunluğuna bağlı olarak düşük akma noktası
- 3- Naftanik halka, kısa parafin zinciri: -düşük viskozite indeksi, -yüksek oksidasyon stabilitesi, -düşük akma noktası, -soğukta pseudo plastik hale gelme
- 4- Naftanik halka, uzun parafin zinciri: -yüksek viskozite indeksi, -yüksek oksidasyon stabilitesi, -molekül yapısına bağlı olarak düşük akma noktası
- 5- Aromatik halka, kısa parafin zinciri: -düşük viskozite indeksi, -düşük oksidasyon stabilitesi, yüksek termal stabilite, molekül yapısına bağlı olarak düşük akma noktası
- 6- Aromatik halka, uzun parafin zinciri: -düşük viskozite indeksi, -aromatik halka nisbeti azaldıkça yüksek oksidasyon stabilitesi, -molekül yapısına bağlı olarak düşük akma noktası (Toprak 2007).

Motor yağları, petrol formülasyonunun en az %85'ini oluşturur. En çok kullanılan mineral yağlar; parafinler, naftenler ve aromatikleri içeren ve ham petrolden üretilen hidrokarbonların bir karışımıdır. Ormancılık, madencilik ya da motor hasarları gibi çevreyle ilgili hassas uygulamalarda, çevrede motor yağı miktarlarında önemli kayıplar olmaktadır. Bu petrol ürünlerinin topraktan ve sudan uzaklaştırılması için asıl yol biyolojik bozunmadır. Mineral yağların düşük biyolojik bozunabilirlik göstermesi sebebiyle, çevresel yan etkileri azaltmak için mineral yağların bozunabilirliğinin kontrol edilmesi gereklidir (Haus ve ark. 2004).

## 2.6. Petrol ve petrol ürünleri kirliliği

Petrol ve petrol ürünlerine olan talebin ve kullanımın artmasıyla petrollü hidrokarbonların çevreyi kirlletmesi son yıllarda yaygın olarak görülmeye başlanmıştır. Petrolün yapısında bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici, bazılarının ise kanserojen etkiye yol açtığı bilinmektedir. Petrollü hidrokarbonlar uzun zamandan beri halk sağlığı ve çevreye olan etkilerinden dolayı bilimsel camia tarafından dikkat çeken bir konudur.

Ham petrol ve atık mineral yağların kirlletici gücü oldukça yüksektir. Atık motor yağları, düşük ve yüksek moleküler ağırlıkta olan (C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>) alifatik hidrokarbonları, aromatik hidrokarbonları, PCB'leri, klorodibenzofuranları, yağlayıcı katkı maddelerini, ayrılmış ürünleri, ağır metalleri (alüminyum, krom, tin, kurşun, mangan, nikel) ve silikon gibi farklı kimyasalları içermektedir (Achuba ve Clarke 2008). Bu yağlar doğada doğal bulunmayan fakat yaygın olarak rastlanan toksik kirlleticilerdir. Yüksek miktarda atık motor yağı, motor yağı değiştiğinde ve kanallara verildiğinde su drenajıyla, açık boş arazi ve tarım arazilerinde motor mekanikleri ve üretici mekanizmalar tarafından çevreye karışmaktadır.

Ham petrol ise üretimi ve taşınımı sırasında uygun olmayan şartlar ve sızma sonucu toprağı kirlletebilir. Petrol kirliliği önemli çevresel etkilere sebep olmakta ve insan sağlığı tehdit etmektedir (Xu ve Lu 2010). Çünkü toprağı girmiş petrol türevlerinin yer altı sularına erişip, orada birikmeleri ve böylece içme ve kullanma sularını kirlletmeleri son derece tehlikelidir. Bir litre mineral yağ veya benzinin 1 milyon litre içme suyunu kullanılamaz hale getirdiği düşünülürse, bu yolla kirlenmenin yarattığı tehlikenin boyutu kolayca anlaşılır. Karadaki petrol kirlenmelerinde ise, toprak üzerinde görülen etkinin niteliği ve boyutu daha farklıdır. Petrol tabakası, toprağın üzerini ince film halinde kaplayarak oksijen difüzyonunu engellemekte ve bitki köklerine oksijen gitmesini önlemektedir. Bu durum topraktaki besin elementlerinin kullanımını ve mikrobiyal aktiviteyi kısıtlamaktadır.

Petrollü hidrokarbonların toprağı kirlletmesi; yetersiz havalanma, mikrobiyal faaliyetlerin azalması, toprak nutrientlerinin immobilizasyonu ve toprak pH'nın düşmesi gibi olumsuz etkiler meydana gelmektedir. Bu durum toprağın verimliliğini ve kalitesini

düşürmektedir. Bu kirleticilerin topraktan giderilmesi oldukça güç ve zaman isteyen bir işlemdir. Bu kirleticileri gidermek için son yıllarda biyolojik parçalama yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlerle kirleticiler zararsız formlara dönüştürülerek konsantrasyonları azaltılmaktadır.

Petrol hidrokarbonlarının aerobik ve anaerobik koşullar altındaki bozunması, Grishchenkov ve ark. (2000) tarafından incelenmiştir. Aerobik ve anaerobik koşullar altında, petrol hidrokarbonlarını bozabilen nitrat indirgeyici bakteriyel soylar (*Pseudomonas sp* ve *Brevibacillus sp*) petrol ile kirletilmiş topraktan izole edilmiştir. Aerobik koşullarda, ham petrol bakteriler ile etkileştirilmiştir. İyon kromatografisi kullanılarak, petroldeki nitrat konsantrasyonu belirlenmiştir. 7 bakteriyel soy, nitratı indirgeyebilmiş ve petrolü karbon kaynağı olarak tüketebilmiştir. Petrol hidrokarbonlarındaki kayıp, gravimetrik olarak GC-MS ile belirlenmiştir. Aerobik koşullarda (10 günlük periyotta), alkanların %90-95'ini içeren örneğin %20-25'i bakteriler tarafından bozunmuştur. Anaerobik koşullar altında (50 günlük periyotta), bu organizmalar örneğin tamamını %15-18 oranında bozarken, alkanlar %20-25 ve poliaromatik hidrokarbonlar %15-18 oranında bozunmuştur. Petrol hidrokarbonlarının biyolojik bozunmasından sorumlu olan bakteriler, bazen hidrofobik kirleticilerin çözünürlüğünü düzenleyen yüzey aktif maddeler üretebilmektedir. Son olarak, seçilen soyların yüzey aktif madde üretebilmeleri incelenmiştir. İnkübasyon periyodundan sonra, örneklerin kontrol örneğe göre yüzey gerilimlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Böylece, soyların büyümeleri süresince petrolü karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak, yüzey aktif madde üretebildikleri test edilebilmektedir. Doğal ortamlarından izole edilen farklı mikrobiyal soylar kullanılarak, motor yağındaki petrol hidrokarbonlarının biyolojik bozunabilirliği incelenmiştir. *Cyanobacteria* kültüründen olan tanımlanamayan bir bakteri soyunun motor yağında %98 oranında bulunan (n-C<sub>15</sub>-n-C<sub>40</sub>) alkanların bozunmasında önemli olduğu bulunmuştur. 50 günlük inkübasyon periyodu süresince, GC-MS analizleri ile hidrokarbon içeriklerine bakılmıştır. 5 günlük inkübasyon periyodu içinde, (n-C<sub>15</sub>-n-C<sub>22</sub>) alkanların %70'i, (n-C<sub>22</sub>- n-C<sub>30</sub>) alkanların %45'i, (n-C<sub>30</sub>- n-C<sub>40</sub>) alkanların %20'sinden fazlası biyolojik olarak bozunmuştur. Beklenildiği gibi, alkan zincir uzunluğu arttıkça, bozunma sonucu görülen kayıpların azaldığı görülmüştür. İnkübasyon süresi arttıkça, kayıplar da artmaktadır (Plohl ve ark. 2001).



Mrayyan ve Battikhi'nin yapmış oldukları çalışmada (2005), Jordanian petrol rafineri alanından alınan örnekteki organik bileşiklerin bozunmasında bakterilerin performansını saptamak için laboratuvar deneyleri yapılmıştır. Besin eklenmesinden önce en yüksek bozunma oranı %28 iken, azot, fosfor ve sülfür içeren besinlerin eklenmesiyle toplam organik karbon azalması %43 oranında bulunmuştur. Coulon ve ark. (2005) dizel veya ham petrol ile kirlenmiş topraklarda 4°C ve 20°C de 6 aylık bir inkübasyon çalışması yürütmüşlerdir. Bu sürede parçalanmayı hızlandırmak amacıyla N ve P içeren gübre ilavesi yapmışlardır. Çalışma sonucunda TPH (total petroleum hydrocarbons) konsantrasyonunun azaldığı total alkan kaybının %77-95 arasında gerçekleştiği görülmüştür.

Yapılan başka bir çalışmada 50 g ham petrol ile kirlenmiş 5 kg toprağın 7 hafta boyunca biyolojik parçalanmasına çeşitli miktarlarda inorganik gübre ilavesinin etkisi araştırılmıştır. 100 gr kirlenmiş toprağa sırasıyla 30, 60 ve 90 g NPK ilave edilmiştir. İnkübasyon sonunda gravimetrik hidrokarbon kaybı sırasıyla %40, %50,52, %36,84 olarak belirlenmiştir. NPK uygulanmayan kontrol toprağında ise bu oran %29,47 olarak bulunmuştur (Ubochi ve ark. 2006). Topraktaki petrollü hidrokarbonların parçalanma oranları nutrient özellikle azot ilavesiyle artmaktadır. Petrol ve ürünleriyle kirlenmiş toprakların azot ile arıtımı, hücre büyüme oranının artmasını, mikrobiyal lag fazının azalmasını, yüksek aktivite seviyelerinde mikrobiyal popülasyonun sürdürülmesini ve hidrokarbon parçalanma oranının artmasını sağlamaktadır (Walworth ve ark. 2007). Ancak azotun aşırı miktarda olması lag fazının uzamasına ve aromatiklerin parçalanmasının inhibe olmasına sebep olmaktadır.

Yapılan çalışmalar 100 mg/kg'lık azot uygulamasında respirasyonun en iyi gerçekleştiğini göstermektedir (Braddock ve ark. 1997;1999). Bunun yanı sıra sıcaklığın da artması parçalanmayı arttırmaktadır. Yapılan çalışmalarda parçalanmanın en yüksek olduğu sıcaklıklar 20° C civarı olarak belirlenirken sıcaklık 41°C yükseldiğinde parçalanmanın azaldığı görülmüştür (Walworth ve ark. 2001). Ham petrol ile kirlenmiş topraklarda doğal şartların güçlendirilmesi biyolojik parçalanmaya yardımcı olmaktadır.

Yapılan bir çalışmada TPH konsantrasyonu 11004 mg/kg olan kumlu bir toprakta 10 hafta sonra konsantrasyonun 282 mg/kg'a düştüğü tespit edilmiştir (Ebuehi ve ark. 2005). Motor yağları, hidrokarbonların ve bazı organometalik bileşenler gibi organik

içeriğe sahip kompleks bir karışımdır. Kullanılmış motor yağları metaller, ağır poliaromatik hidrokarbonlar içermesi sebebiyle mutajenik ve karsinojenik kronik tehlikelere sebep olmaktadır.

USEPA (1996) göre 1 litre kullanılmış motor yağı 1 milyon galon temiz suyu kirletmektedir. Bu nedenle etkili ve ucuz arıtım yöntemleri gündeme gelmektedir. Bu atıkların biyolojik parçalanmasını sağlamak için çeşitli nutrient ilaveleri yapılmaktadır. Yapılan bir çalışmada, toprak örneğine %10 (w/w) oranında kullanılmış motor yağı uygulandıktan sonra %10 oranında çeşitli organik atıklar (muz kabuğu, bira atıkları, atık mantar kompostu) ilave edilmiştir. Nem, %60 su tutma kapasitesine göre ayarlanmış ve 28 °C de 84 gün inkübe edilmiştir. 14 günde bir örnek alınarak aerobik heterotrofik bakteri popülasyonu, hidrokarbon kullanan bakteri popülasyonu ve kalan TPH konsantrasyonu belirlenmiştir. Çalışma sonucunda ilk 14 günde TPH seviyesinde hızlı bir azalma meydana geldiği görülmüştür. İlk 14 günün sonunda TPH konsantrasyonunda sırasıyla mantar kompostu, bira atıkları ve muz kabuğu için %55, %71 ve %76 giderim elde edilmiştir. 84 günün sonunda en yüksek giderim bira atıkları uygulanan çalışmada % 95 oranında belirlenirken, muz kabuğu ile yapılan uygulamada %93 ve mantar atıkları uygulamasında %92 olarak tespit edilmiştir (Abioye ve ark. 2010).

Yapılan başka bir çalışmada, ağır mineral yağların biyolojik parçalanmasına çam talaşı, pirinç sapı ve domuz gübre kompostunun etkisi incelenmiştir. Çam talaşı ve kompost %5, kıyılmış pirinç sapları %1 oranında uygulanmıştır. Amonyum sülfat ve  $K_2HPO_4$  ile C/N/P oranı 100/10/1 ayarlanmıştır. 105 gün boyunca 15 gün aralıklarla örnekler alınarak hidrokarbon içeriği belirlenmiştir. 105 günün sonunda ilave yapılan topraklarda %18-40 oranında azalma tespit edilirken, ilavesiz topraklarda %9 giderim belirlenmiştir. En yüksek giderim, içerisinde alternatif azot, fosfor, vitaminler ve iz elementler içermesi ve mikrobiyal aktiviteyi canlandırması sebebiyle gübre kompostu olmuştur (Lee ve ark. 2008).

Petrol vb. ürünlerin kullanımı esnasında geri kazanımı oldukça zor olan hava-su toprak kaynakları hızla kirlenmektedir. Karasal çevrelerde sorun yaratan en önemli petrol kirliliği sondaj sonrasında rafine etme, depolama ve taşıma gibi aşamalarda sızıntı, patlama ve kazalar yolu ile çevreye petrol bulaşmasıdır. Petrol öncelikle toprağın

içindeki gözenekleri doldurarak bitki kökleri ve yüzeye yakın katmanlarda yaşayan toprak canlıları için gerekli olan hava giriş-çıkışını engeller. Ayrıca toprağın yapısında bulunan kil ve humus toprağa dahil olan maddeleri adeta bir filtre gibi geçici veya sürekli olarak tutma görevi görür. Petrol ve türevleri kil ve humus yüzeylerini tamamen kaplayarak toprağın bu doğal filtrasyon özelliğini ortadan kaldırır. Bu değişimlere bağlı olarak toprağın fiziksel niteliklerinde kayıplar meydana gelir. Yapısında yüksek molekül ağırlıklı bileşenler bulunan petrol ve benzeri ürünler suda çok düşük çözünürlük gösterirler. Böylece toprağa su girişini ve toprakta mevcut olan suyun hareketini de engeller ve bu nedenle toprakta yaşamın sürekliliği için gereken besin maddelerinin taşınması işlevi sekteye uğrar. Böylece fiziksel nitelik kaybına ek olarak toprağın kimyasal özelliklerinde de bir azalma meydana gelmektedir. Ayrıca ham petrol polisiklik aromatik hidrokarbonlar, benzen ve türevleri, siklo-alkan zincirleri gibi oldukça yüksek konsantrasyonlarda birçok öldürücü bileşik içerir. Bu nedenle petrol ve yan ürünlerinin doğal kaynaklara karıştığı veya bulaştığı durumlar her zaman kritik çevre ve sağlık sorunlarına neden olmuştur (Karaca ve Turgay 2012).

## **2.7. Petrol ve Atık Yağ Kirliliğinin Çevresel Etkileri**

Petrol kirliliğinin nedenleri araştırıldığında, petrolün üretimi ve nakli sırasında meydana gelen kazalardan kaynaklandığı görülmektedir. Denizde tanker taşımacılığı sırasında; karada ise üretim kuyuları, pompa istasyonları ve boru hatlarında oluşan arıza ve hasarlar sonucunda etrafa yayılan petrol ve ürünleri kirliliğe yol açmaktadır. 1960'lı yıllardan günümüze kadar büyük boyutlarda kirliliğe yol açan birçok petrol kazalarının meydana geldiği görülmektedir. Son yılların büyük kazalarına örnek olarak Meksika Körfezi, Antartika ve Alaska'da meydana gelen tanker kazaları gösterilebilir. Bu kazaların önemli derecede denizde ve dalgalar yolu ile sahilde petrol kirliliğine neden olduğu görülmüştür.

Petrolün yapısında bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici, bazılarının ise kanserojen etkiye yol açtığı bilinmektedir. Bununla birlikte karadaki petrol kirlenmelerinde, bitkiler üzerinde görülen etkinin niteliği ve boyutu daha farklıdır. Petrol tabakası, bitkilerin üzerini ince film halinde kaplayarak oksijen difüzyonunu engellemekte ve bitki

köklerine oksijen gitmesini önlemektedir. Bitki birkaç gün yeşil kaldıktan sonra sararmakta ve solunum yapamaz hale gelmektedir. Sonunda bitki, petrol kirliliğine direnç gösteremeyerek ölmektedir. Bu nedenle kirliliğin ilk aşamasında, petrolün bitkilere zehirli etkisinden çok, yarattığı fiziksel etkilerin zarar verdiği görülmektedir (Altınbaş ve Alper 1992). Petrol ile kirlenmiş topraklarda yeni bitkilerin ekilip yetiştirilmesi de oldukça zordur. Toprağa karışmış olan petrol ve ürünlerinin bitkinin filizlenmesini engellediği, toprağın yapısını ve su tutma özelliğini; değiştirerek ürünün verimini etkilediği bilinmektedir.

Petrol, bitkilere olan zararlarının yanı sıra, toprağın fiziksel özelliklerini değiştirmekte, biyolojik aktiviteyi etkilemekte ve yapısındaki bileşiklerden dolayı kirletmektedir. Aynı zamanda toprağın yapısına, dökülen petrol miktarına ve petrol viskozitesine bağlı olarak toprakta sızma oluşmakta ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır. Sızma hızı, petrolün viskozitesine bağlı olarak hafif petrol için kuru ve gözenekli toprakta, killi toprağa kıyasla daha yüksek olacaktır. Bu gibi durumlarda yer altı suyunun kirlenme olasılığı oldukça yüksektir. Buna karşılık ağır petrolün sızmasının zor, ancak yüzey alana yayılmasının daha kolay olduğu bilinmektedir (Altınbaş ve Alper 1992). Petrol öncelikle toprağın içindeki gözenekleri doldurarak bitki kökleri ve yüzeye yakın katmanlarda yaşayan toprak canlıları için gerekli olan hava giriş-çıkışını engeller. Ayrıca toprağın yapısında bulunan kil ve humus toprağa dahil olan maddeleri adeta bir filtre gibi geçici veya sürekli olarak tutma görevi görür. Petrol ve türevleri kil ve humus yüzeylerini tamamen kaplayarak toprağın bu doğal filtrasyon özelliğini ortadan kaldırır. Bu değişimlere bağlı olarak toprağın fiziksel niteliklerinde kayıplar meydana gelir. Yapısında yüksek molekül ağırlıklı bileşenler bulunan petrol ve benzeri ürünler suda çok düşük çözünürlük gösterirler. Böylece toprağa su girişini ve toprakta mevcut olan suyun hareketini de engeller ve bu nedenle toprakta yaşamın sürekliliği için gereken besin maddelerinin taşınması işlevi sekteye uğrar.

Atık motor yağları ise, içerdikleri kurşun, bakır, kadmiyum, krom, nikel gibi yüksek ağır metal içerikleri sebebiyle oldukça tehlikelidir. Çevrede bakteriyel faaliyetler sonucunda bu metaller hızlıca taşınabilir hale gelebilirler. Bunun yanı sıra atık motor yağlar benzo[a]pyrene gibi karsinogenik içeriğe sahip yüksek konsantrasyonlu PAH içerirler. Motor yağlarının içerisinde PAH birikimi motor faaliyetleri sonucunda oluşur.

Böylece, kullanılmış bir atık yağdaki PAH konsantrasyonu kullanılmamış yeni bir yağa göre 670 kat daha fazla olmaktadır. Atık motor yağı bakterilere karşı oldukça mutajenik iken, kullanılmamış motor yağı ise herhangi bir mutajenik etki göstermemektedir. Bu durum, yağın motorda kullanılmasıyla metallerle ve yanma tozuyla kontamine olmasıyla açıklanabilir. Sonuç olarak, atık motor yağları kanser türlerinin (akciğer kanseri, deri kanseri vb.) ortaya çıkmasına sebep olmaktadır. Atık motor yağların toprakta biyolojik bozunma oranı 1 yılda %24-82 oranında gerçekleşmektedir (Vazquez-Duhalt 1989).

Alvarez ve ark. (1991), petrol ile kirlenmiş toprakların bulunduğu ekosistemde yaşayan canlıların zarar göreceğini ve bu süreçle birlikte genetik bozuklukların ve hatta ölümlerin meydana gelebileceğini açıklamışlardır.

Walworth ve Reynolds (1995), ham petrolle kirlenmiş topraklar bitki gelişiminin olumsuz yönde etkilenmesine neden olmakta ve yer altı su kirliliğinin başlıca kaynağını oluşturmaktadır. Chaîneau ve ark. (1995), fiziksel ve biyolojik süreçlere rağmen, hidrokarbonların uzun zaman boyunca toprakta kalabildiğini bildirmişlerdir.

Caravaca ve Roldan (2003), petrol ürünlerinin yapısında bulunan düşük çözünürlüklü ve yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin, toprağa strüktürel yapı kazandıran hava ve su ile dolu boşluklarının dengesini bozarak organik madde dönüşümleri için gereken hava ve su kaynaklarını sınırlandırdıklarını ve dolayısı ile olağan biyolojik aktiviteleri olumsuz etkilediklerini belirtmişlerdir.

### **2.7.1 Petrol ve mineral yağların toprağı kirletmesi**

Petrol ve mineral yağların kirletici gücü yüksektir. Çünkü toprağı girmiş petrol türevlerinin yer altı sularına erişip, orada birikmeleri ve böylece içme ve kullanma sularını kirletmeleri son derece tehlikelidir. Bir litre mineral yağ veya benzinin 1 milyon litre içme suyunu kullanılamaz hale getirdiğı düşünülürse, bu yolla kirlenmenin yarattığı tehlikenin boyutu kolayca anlaşılır.

Ayrıca yağ parçacıkları toprak aracılığı ile bitkilere, su aracılığı ile de insan ve hayvanlara ulaşabilmektedir. Sıhhat ve sağlık bakımından en büyük tehlike, kanserojen

yağ kısımlarıyla ortaya çıkmaktadır. Çünkü cıva ve yağlarda diğer ağır metal iyonlarıyla klorlu biyositler yoğunlaşmaktadır. Bunun dışında yağlar bitki köklerinin etrafını sararak topraktan bitki besin maddelerini almalarına ve toprak canlılarının da önemli derecede zarar görmelerine neden olur.

Petrol ve mineral yağların, zararlı etkiler yapacak derecede toprağı ve suları geniş alanlarda kirlettiğı yerler ve zamanlar da vardır. Örneğın Avusturya'da ve benzeri ülkelerde 21000 ton petrolün kayba uğrayarak çevreye yayıldığı bildirilmektedir. Petrol taşıyan tankerlerin batması, petrol üreten ülkelerde istasyonların savaşıla tahrip edilmesi (Körfez Savaşı örneğı) gibi bazı olaylarla petrol ve türevleri ile toprak ve suların kirlenme alanı çok genişleyebilmektedir.

Zararlı etkilerin derecesi, her zaman için toprağıa karışan petrol miktarıyla da ilgili olmayabilmektedir. Örneğın tarımsal ilaçlarda taşıyıcı ve çözüdürücü madde olarak dizel yağları kullanılmaktadır. Bunların miktarı hektara 1-2 litre gibi az bir değer olarak gözükmekte ise de, tekrarlanmaları ve püskürtme ile verilmeleri nedeniyle etki alanları genişlemiş olmaktadır.

## **2.8. Petrol İle Kirlenmiş Toprakların Biyolojik Olarak Arıtılması**

Petrol ile kirlenmiş toprakların arıtılması oldukça pahalı ve güç olup, uzun zaman gerektirmektedir. Bu işlemde, petrolün içeriğı ve kirlettiğı hacim, toprağın yapısı, mevsimsel özellikler göz önüne alınarak uygun arıtım yöntemleri denenmektedir. Örneğın, toprakta petrolün dağılması, yüzeyde kalıp yaklaşık 5 cm derinliğe kadar sızmış ise, en pratik çözüm kirlenmiş toprağın yüzeyden toplanarak kaldırılmasıdır. Temizleme işlemi, petrolün yayılmış olduğı yüzey alanına bağılı olarak insan gücü ile veya mekanik ekipmanlar ile yapılmaktadır. Toplanan toprak, yakma fırınında yakılarak petrolden arıtılır veya kontrollü olarak araziye gömülerek uzaklaştırılır. Petrolün daha derinlere sızması durumunda ise kirlenmiş toprağın yüzeyden kaldırılıp atılması, çok geniş alanlar için pratik bir çözüm olmamaktadır. Bu gibi durumlarda daha uygun yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Biyolojik yollarla arıtım (biyoremedasyon) kolay, ucuz ve çevre açısından emniyetli olması nedeniyle en yaygın kullanılan işlemdir.

Biyoremediasyon, organik içerikli kirleticilerin mikroorganizmaların tarafından metabolik potansiyellerini kullanarak biyolojik olarak parçalanmasını sağlayan bir prosestir. Petrol ve yağların biyoremediasyonunda 2 yaklaşım vardır:

-biyoaşılama (bioaugmentation): yağı parçalama kabiliyeti olan mikroorganizmaların ilave edilmesi

-biyostimülasyon (biostimulation): yağ parçalama kabiliyeti olan doğal mikroorganizmaları büyümesini sağlamak için nutrient ya da ko-substrat ilavesi yapılması (Nilanjana ve Preethy, 2010).

Biyoremediasyon biyolojik bir süreç olduğundan bozunmayı etkileyen birtakım faktörler bulunmaktadır. Bu faktörlerin kontrol altında tutulması biyolojik bozunmanın ideal şartlarda meydana gelmesinde rol oynamaktadır.

### **2.8.1. Biyolojik bozunmaya etki eden faktörler**

Ham petrol ve ürünleri çok sayıda farklı fonksiyonel gruplarda (PIANO: parafin, izoparafin, aromatik, naften, olefin) hidrokarbon içermektedir. Bu petrokimyasallar sulu bir sisteme girdiklerinde; fiziksel, kimyasal ve biyolojik faktörlerin etkisiyle, bazı bileşenlerin kaybolduğu ya da değişikliğe uğradığı gözlenmektedir. Uçucu bileşikler buharlaştırma ile yok edilebilirler, fotokimyasal reaksiyonlar değişikliğe katkıda bulunabilir ve rüzgar, dalga ya da diğer etkiler petrol ile suyun karışmasına sebep olabilirler ve mikroorganizmalar ile uygun çevresel koşullar altında hidrokarbonların çoğu değişikliğe uğrarlar (Leahy ve Colwell 1990).

Mikroorganizmalar, buldukları ortam şartlarına bağlı olarak, ham petrolü %30-50 oranında bozabilmektedirler. Petroldeki birçok organik bileşik ve kompleks hidrokarbon yapıları mikrobiyal etki ile kolaylıkla parçalanmamaktadır. Bununla birlikte, elverişli şartlar ve uygun mikroorganizmalar ile farklı fonksiyonel grupta yer alan hidrokarbonların çoğu (düz zincirli, dallanmış zincirli, halkalı, aromatik, asfalten) kısmen ya da tamamen oksidasyona uğramaktadır.

Bakteriyel aktivite ile dünyanın petrol rezervlerinin çoğunda meydana gelen biyolojik bozunma, yataklardaki petrolün kalitesini düşürmektedir. Biyolojik bozunma petrol yatağında meydana gelirse, bu durum petrolün akışkanlık özelliklerini etkilemektedir.

Petrolün biyolojik bozunması tipik olarak;

- a) Asfaltın miktarını artırır. (parafin, naften ve aromatik bileşiklere göre)
- b) Bazı metallerin konsantrasyonunu artırır.
- c) Sülfür miktarını artırır (Çizelge 2.8).

Petrolün biyolojik bozunması süresince, petrol akışkanlık özellikleri değişir çünkü petroldeki farklı bileşik sınıfları biyolojik bozunmaya karşı farklı dayanıklılıktadır.

**Çizelge 2.8.** Artan biyolojik bozunma seviyelerinde petrolün özelliklerinin değişim tablosu (Beşergil 2009b).

	API Gravitesi	Sülfür (w%)	Vanadyum (ppm)	Nikel (ppm)	Doymuş	Aromatik	Polar	Asfaltın
Bozunmamış petrol	32	0,6	30,6	16,4	%55	%23	%21	%2
Kısmen bozunmuş petrol	12	1,6	224	75,1	%25	%21	%39	%14
Aşırı bozunmuş petrol	4	1,5	137,5	68,5	%20	%21	%41	%21

Biyolojik bozunmanın ilk evrelerinde, n-parafinlerin (n-alkanlar) daha sonra da izoprenoid'lerin (norpristane, pristane, phytane) kaybolduğu görülür. Petrolün dökülmesi sonucunda, petrol dağılır ve birkaç yıl içinde bozunur. Geçmişte yapılan ölçümler, petrolün denizdeki tortulardan doğal yollarla uzaklaştırılmasının yavaş olduğunu ve petrolün uzun yıllar birikmeye devam ettiğini göstermektedir. Azot ve fosfor besinlerinin eklenmesiyle biyolojik bozunma hızının arttığı görülmüştür (Atlas 1981).



### 2.8.2 Petrolün kimyasal yapısı

Uzun zincirli alkanların bozunma hızı hidrokarbonların mikroorganizmalarca kullanımına hazır oluşuna bağlıdır. Dallanma, hidrokarbon bozunma hızının azalmasına neden olur. Küçük molekül kütleli parafin ve naftenler deniz ortamında kolayca biyolojik olarak bozunurlar. Bir, iki ya da üç halkalı aromatik yapılar hızlı bir şekilde bozunurlar; bununla birlikte, dört ve daha fazla aromatik halkalı yapılar biyolojik bozunmaya karşı dayanıklıdır. Asfalten ve reçine kısımları, yüksek molekül kütleli yapılardır ve bunların kimyasal yapıları çözümlenememiştir. Bu yüzden, bu bileşiklerin biyolojik bozunabilirliği henüz bilinmemektedir.

Zincir uzunluğu attıkça, C<sub>9</sub>'dan daha büyük n-alkanların biyolojik bozunması artar. Aerobik koşullarda, uzun zincirli alifatik hidrokarbonlar mikroorganizma karışımı tarafından bozunmaya hazır haldedir. (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) sıvı n-alkanlar, (C<sub>17</sub>-C<sub>28</sub>) düşük katı n-alkanlar ve (C<sub>28</sub>-üzeri) yüksek katı n-alkanlar için farklı bozunma modelleri önerilebilir (Margesin ve Schinner 2001).

Sudan daha az çözünen ve mikroorganizmalara karşı daha az toksik olan sıvı ve hafif-katı n-alkanlar, kısa zincirli (<C<sub>9</sub>) göre bozunmaya karşı daha hazır durumdadır. C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub>'dan daha küçük, düşük molekül kütleli alkanların yaklaşık %95'i birkaç ay içinde CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya dönüşürken, C<sub>40</sub>'dan daha büyük alkanlar için bu süre birkaç yıl olabilir (Atlas 1992).

### 2.8.3 Hidrokarbonların konsantrasyonu

Hidrokarbonun konsantrasyonu, biyolojik bozunabilirliğini ve onu bozan organizmalara karşı olan toksisitesini etkileyebilir. Yüksek konsantrasyonlardaki bir hidrokarbon organizmalara karşı engelleyici olabilir. Sudaki 1-1000 µg/ml ya da topraktaki 1-100 µg/mg aralığındaki hidrokarbon konsantrasyonu bakteri ve mantarlara karşı toksik değildir.

Bazı durumlarda, yüksek konsantrasyonlardaki bir kirletici (>100 mg/l), organik kirleticiyi parçalayan mikropların çoğalmasını sağlayabilir. Bununla birlikte, 10 µg/l'den daha az konsantrasyonlardaki maddeler genellikle etkilenmezler. Eğer hiçbir bozunma faaliyeti olmayan bir kirlenmiş alandan su örneği alındığında ve daha sonra

oksijen ve besin eklendiğinde, kısa bir süre sonra konsantrasyon değeri 1 µg/l ve daha az olan hidrokarbonların bozunması başlar. Bu, başlangıçta hidrokarbon konsantrasyonunun 10 mg/l'nin altında olmasını gerektirmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda adaptasyon süresi beklenebilir. Eğer konsantrasyonlar 1-10 mg/l'den daha fazla ise, bileşiğin metabolizması suda bulunan oksijeni azaltabilir (Maletic ve ark. 2011).

#### **2.8.4. Biyolojik bozunma hızı**

Organik kirleticilerin bozunma hızı, konsantrasyonlarıyla doğru orantılıdır. Biyolojik bozunma hızını etkileyen iki tür parametre vardır;

1. Bozunan bileşiğin konsantrasyonu ya da mikrobiyal nüfus alanı,
2. Reaksiyon hızının kontrolü

Uzun zincirli alkanların bozunma hızı hidrokarbonların mikroorganizmalarca kullanımına hazır oluşuna bağlıdır. Kullanılabilme, çok düşük çözünürlük ve çevresel sıcaklıklarda katı halde olan uzun zincirli alkanlar için kirleticinin düşük yüzey alanı ile sınırlandırılmıştır. Alkanlardaki dallanma, hidrokarbon bozunma hızının azalmasına neden olur.

Sıcaklık, pH ve besin durumu gibi faktörler biyolojik bozunma hızı için önemlidir.

Su yüzeyindeki hidrokarbonların aerobik bozunmasında oksijenin hazır bulunması, genellikle hız-sınırlayıcı bir faktördür. Petrol hidrokarbonları için maksimum bozunma hızı, moleküler oksijenin hazır bulunuşuna bağlıdır (Nilanjana ve Chandran 2011).

Biyolojik bozunma hızını sınırlayan faktörler içinde şunlar sayılabilir;

- a) Mikroorganizma kolonilerinin gelişmesine yol açacak yeterli bir organik alt yapının bulunmayışı
- b) Su içerisinde başka karbon kaynaklarının bulunması
- c) Mikropları yok eden etkenlerin bulunuşu (Atlas 1981).

#### **2.8.5 Besleyici tuzlar**

Suda azot ve fosforlu besleyici tuzların bulunuşu mikrobiyolojik aktiviteyi arttırmaktadır. Bu nedenle, besleyici tuzların az miktarda bulunduğu açık denizlerde

mikroorganizmaların petrol ürünlerine olan ayrışma etkisi hızının yavaşladığı kabul edilir. Petrol kirliliği olan deniz ortamına azot ve fosfor eklenmesiyle dökülen petrolün biyolojik olarak bozunması sağlanabilir. *Alcanivorax* türü bir grup bakteri petrol kirliliği olan deniz ortamında etkilidir ve özellikle azot ve fosfor eklenerek, bu mikroorganizmaların büyümesi sağlanır (Atlas 1981, Chaîneau ve ark. 2005).

#### **2.8.6. Çevresel faktörler**

Farklı ham petroler ve rafine petroler arasında başlıca bileşim farklılıkları vardır. Bazı petroler mikrobiyal saldırıyı önleyen ya da geciktiren toksik hidrokarbonlar içerir. Bazı rafine petrolerde kurşun gibi hidrokarbonların mikrobiyal bozunmasını önleyebilen katkı maddeleri vardır. Petrol değişen oranlarda parafinik ve aromatik hidrokarbonlar içerir. Biyolojik bozunmanın hem hızı hem de kapsamı bu hidrokarbon sınıflarının bağlı oranına bağlıdır.

Petrokimyasal ürünler ve petrol ile oluşan çevresel kirlilik, kazalar sonucu petrolün geniş bir alana yayılmasıyla ilişkilendirildiğinde, ciddi problemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu durum meydana gelirse, hidrokarbonlar toprakta harekete geçmeden önce su seviyesine ulaşırlar. Toprak-su yüzeyinde yatay şekilde yayılırlar ve su yüzeyine, topraktaki hava boşluklarına ve toprak parçacıklarının yüzeylerine ayrılarak devam ederler. Biyolojik iyileştirme (parçalanma), özel mikroorganizmaların (bakteri, siyanobakteri, alg, mantar, protozoa, vb.) eklenmesiyle ya da biyolojik bozunmada etkili halde bulunan mikroorganizmaların artırılmasıyla, petrol dökülmüş alanların temizlenmesine alternatif bir yol olmuştur. Hidrokarbonları parçalayan mikroorganizmalar sulu ortamlarda önemli rol oynarlar. Ağır petrollerdeki fraksiyonların biyolojik bozunması, alifatikler>aromatikler>polarlar>asfaltenler şeklinde meydana gelmektedir. İdeal koşullar altında, hidrokarbonlar tamamen CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O şeklinde parçalanırlar (Perry 1984, Ulrici 2000) .

Çoğunlukla biyolojik bozunma tamamlanamaz. Biyolojik bozunmanın etkisi, hedef bileşiği bozabilecek enzimleri üretebilmesine bağlıdır. Alifatik hidrokarbonların bakteriler ile oksijenli solunumla biyolojik bozunması, biyolojik (enzimatik aktivite, hücrelerde sterik engel-difüzyon) ve fizikokimyasal (çözünürlük, emülsiyon etkisi, yüzey gerilimi) parametrelere bağlıdır. Birçok kimyasal gibi, mikrobiyal hücre yüzeyi

ve hidrokarbonlar arasındaki ilişki, yüksek bozunma oranları için gerekli gözükmemektedir. Hidrokarbonların oksijenli solunumla bozunmasında ilk basamak, hidrokarbondaki moleküler oksijenin tutulmasıdır. En çok bilinen alkan biyolojik bozunması, metil grubundaki oksidasyondur. Alkan ilk olarak alkole parçalanır ve daha sonra da yağ asitlerine dönüşür. Karboksil grubunun oluşumundan sonra, iki karbonlu grupların uzaklaştırılması için  $\beta$ -oksidasyon başlar. Bileşikten iki karbonlu kısmın uzaklaştırılmasıyla,  $\beta$ -metilen grubu keton grubuna dönüşür.

Alkanların biyolojik bozunma potansiyeli karbon zincir uzunluğuna bağlıdır. Metan haricinde  $C_9$ 'dan daha kısa zincirli bileşikler, uzun zincirliye göre daha zor bozunurlar. Oksijenli solunum şartlarında, metan karbon kaynağı olarak kullanılır. 10 karbon atomundan daha düşük, kısa zincirli sıvı alifatikler birçok bakteri için toksik olabilir. Toksikite, sudaki çözünürlüğün bir fonksiyonudur. Yüksek konsantrasyon bakterinin hücre zarında kısmen bir hasara neden olur (Margesin ve Schinner 2001) .

## **2.9. Ham Petrol ve atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların ıslahına ilişkin yapılan çalışmalar**

Petrol ürünlerinin yapısında bulunan düşük çözünürlüklü ve yüksek molekül ağırlıklı bileşenler öncelikle toprağa strüktürel yapı kazandıran hava ve su ile dolu boşlukları işgal ederek toprak organizmaları için gereken hava ve su kaynaklarını sınırlar (Şekil 2.4). Böylece toprağın fiziksel-kimyasal-biyolojik yapısı bozulur ve tarımsal, endüstriyel veya rekreasyonel nitelikleri kayba uğrar (Erdoğan 2014).



**Şekil 2.4.** Ülkemizde petrol boru hattının patlaması sonucu meydana gelen kirlilik (Yığınak Köyü – Ceylanpınar – Şanlıurfa)

Topraklara dökülen ham petrol ve petrol ürünlerinin sonuç ve etkileri çeşitli çalışmalara daima konu olmuştur (Atlas 1977, Leahy ve Colwell 1990, Lee ve ark. 1993).

Odu (1977) yaptıkları araştırmada, petrol ve petrol türevlerinin mikrobiyal ayrışmasının oldukça önemli olduğunu ve petrolün, karbon kaynağı ve hidrokarbon içeriği bakımından çok zengin olduğunu bildirmiştir. Topraktaki mikroorganizmalar tarafından karbondioksit çıkışı aerobik mikroorganizmalar tarafından kolayca oksitlenmektedir (Atlas 1981, Atlas ve Bartha 1992, Steffan ve ark. 1997).

Ham petrolün kimyasal bileşimi oldukça karmaşıktır. Tipik bir ham petrol örneğinin, 18 farklı hidrokarbon ailesine ait yaklaşık birkaç bin kimyasal madde içerdiği bildirilmiştir. (Cooney 1980). Uçucu bileşik içeren gazolin, petrol, kerosen, lubricant yağlar ve katı asfalt kalıntıları gibi alifatik ve aromatik hidrokarbonlar içermektedir. Toplam petrollü hidrokarbon (TPH) karbon numarası 10 ila 40 arasında olanları kapsamaktadır ( $C_{10-40}$ ).

Petrollü hidrokarbonların parçalanmasında mikroorganizmaların kullanılması ekonomik, etkili ve çevre dostu bir yöntemdir (Margesin ve Schinner, 2001; Yakubu, 2007). Bakteri, fungi ve bazı algler gibi çok sayıda mikroorganizma petrol hidrokarbonlarını karbon ve enerji kaynağı olarak kullanmaktadır (Das ve Chandran 2011). Cvijovic ve ark. (2012), yaptıkları çalışmada doğal mikroorganizmaların 4 haftada yüksek seviyede parçalama meydana getirdiğini bildirmişlerdir.

Doğal biyoremediyasyonda, besin elementi ilavesi proses için önemli faktörlerdendir. Azot ve fosfor gibi nutrientlerin ilavesi ile gerçekleşen biyostimülasyon, toprakta biyoremediasyonun gelişmesine katkı sağlamaktadır. Marchal ve ark. (2003) yaptıkları çalışmada 55 günde %58 oranında TPH parçalanmasının meydana geldiğini bildirirken, Bento ve ark. (2003) 84 günde TPH gideriminin %75 oranında gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Sarkar ve ark. (2005) yaptıkları çalışmada, %5 ve %10 arıtma çamuru uygulaması yapmışlar ve su tutma kapasitesinin %60'ı oranında nemlendirerek 22 °C de inkübasyon çalışması yapmışlardır. İlk hafta sonunda düşük oranda arıtma çamuru uygulanmış örnekte %91, yüksek oranda arıtma çamuru uygulanmış örnekte ise %90,4 oranında TPH giderimi bulmuşlardır. Arıtma çamuru uygulanmamış kontrol denemesinde ise %84,4 oranında giderim olduğunu bildirmişlerdir. Kontrol denemesinde, yüksek

giderim oranının sağlanması doğal toprak mikroorganizmalarının petrol hidrokarbonlarını parçalama yeteneğine sahip olduğunu göstermektedir. Bu giderim oranında buharlaşma ve abiyotik kayıpların etkisi olduğu ve ilk 30 günde 25 °C’de bu kayıpların %10 olduğu bildirilmiştir (Margesin ve Schinner 1997). 4 hafta sonunda orijinal TPH giderimi kontrol için %89,7; düşük oranlı arıtma çamuru uygulaması için %91,9 ve yüksek oranlı arıtma çamuru için % 90,9 olarak bulunmuştur. Çalışmanın sonunda (8 haftanın sonunda) kontrol denemesinde %93,8; düşük ve yüksek oranlı arıtma çamuru uygulamalarında ise %96,2 oranında TPH giderimi meydana geldiği bildirilmiştir.

Miller ve ark. (1981), petrol fraksiyonlarından olan PAH’ların, petrol dökülmesi ve fosil yakıtlarının tamamen yanmaması sonucu çevreye atılan yaygın organik kirleticiler olduklarını ve bunların özellikle toksik olduklarını, ayrıca PAH’ların moleküler büyüklüğü arttığı gibi, çevresel direnci, genetik toksisitesi ve kanserojen etkisinin de arttığını bildirmişlerdir.

Al-Awadhi ve ark. (1996), Körfez savaşı sırasında ham petrolle kirlenmiş toprakları, %3’e kadar kirlendiğinde hafif kirli ve %6-8 arasında ise şiddetli kirlenmiş olarak sınıflandırmışlardır.

Dibble ve Barta (1979), petrol hidrokarbonlarının biyolojik olarak ayrışması için makro ve mikro besin elementlerinin varlığına ihtiyaç duyulmakta olduğunu bildirmişlerdir. Makro besin elementleri, genellikle azot ve fosfor biyolojik ayrışma için başlıca sınırlayıcı olduğu ve bu besin maddelerinin ilave edilmesinin doğrudan doğruya topraklarda petrol ayrışmasını teşvik edebileceğini ya da uzun süreli inkübasyona gerek duyacağı belirtilmiştir.

Sandvik ve ark. (1986) yaptıkları 9 aylık biyoremediasyon çalışmasında %45 petrol parçalanması gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Atlas ve Bartha (1992), toprakta mikroorganizmalar tarafından petrol parçalanmasının ardından son ürünü olarak CO<sub>2</sub> çıkışı ve H<sub>2</sub>O olduğunu ortaya koymuşlardır.

El-Nawawy ve ark. (1992), 112 gün sonra petrol hidrokarbonlarının %71'nin parçalandığını bildirmişlerdir.

Ham petrolün mikrobiyal parçalanması genellikle alkanların ve hafif aromatik fraksiyonların giderilmesi ile meydana gelmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı aromatikler ve asfalthanlar ise daha güç parçalanmaktadır (Lal ve Khanna 1996). Yapılan çalışmalarda, naftalin ve fenantren gibi düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların sedimentte hızlıca parçalandığı ancak benzo[a]anthracene, pyrene, chrysene, benzo[a]pyrene gibi yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların mikrobiyal parçalanmaya daha dayanıklı olduğu bildirilmiştir (Cerniglia 1992).

Chorom ve Hosseini (2011) yaptıkları çalışmada, %1 oranında ham petrol ile kirlenmiş toprağa 50 ve 100 ton/ha oranında arıtma çamuru uygulamış ve 25–30 °C arasındaki sıcaklıkta tarla kapasitesinin %60 oranında nemlendirilerek 5 ve 10 hafta süreyle bekletilmiştir. Arıtma çamuru uygulamasının %43-61 oranında parçalama meydana getirdiği bildirilmiştir. Gaz kromatografisi sonuçlarına göre tüm alkanların ve isoprenoidlerin parçalandığı görülmüştür. Optimum parçalanmanın ise 5 haftadan sonra 100 ton/ha'lık arıtma çamuru uygulamasında meydana geldiği bildirilmiştir.

Namkoong ve ark. (2002) dizel yağ ile kirlenmiş topraklarda, yüksek kirletici gideriminin 0,5:1 oranında arıtma çamuru uygulaması yapılmış topraklarda meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Gogoi ve ark. (2003), ham petrol ile kirlenmiş topraklarda azot ve fosfor içeren organik madde ilavesinin %75 oranında parçalanma meydana getirdiğini tespit edilmiştir.

Kim ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada ise, dizel ile kirlenmiş topraklarda biyoremediasyon yöntemlerini kıyaslamışlardır. TPH gideriminin doğal parçalanma (%16,49) < biyostimülasyon (38,06) < biyoaşılama (%42,52) şeklinde meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların biyostimülasyon ve biyoaşılama tekniği ile arıtılması çalışmasında 40,000 ppm kirletici içeren toprağın 42 gün sonunda giderim oranları hesaplanmıştır. Biyostimülasyon sonucu TPH giderimi %69,2 olarak

belirlenirken, biyoaşılama+biyostimölasyon yönteminde %65,2 ve kontrol denemesinde %43,2 olarak tespit edilmiştir (Abdulsalam ve Omale 2009).

Abioye ve ark. (2009)yaptıkları çalışmada, atık motor yağların çeşitli organik maddeler ilavesi ile biyolojik parçalanmasında %92-95 oranında giderim elde edildiği belirtilmiştir. Uygulama yapılmayan toprakta ise %68 oranında kaldığı bildirilmiştir. Doğal mikrofloranın parçalama kapasiteleri toprağın ve kirleticinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine, çevresel şartlara bağlıdır (Atlas ve Bartha 1972; Kim ve ark. 2004)

Kirlenmeye maruz kalan toprağın özellikleri parçalanmanın gerçekleşmesi açısından oldukça önemlidir. Özellikle toprakların kil içerikleri parçalanma üzerinde oldukça etkilidir. Toprak kili içerisindeki küçük gözenekler düşük oksijen difüzyonuna sebep olmakta ve mikroorganizmaların kirleticiye ulaşmasını sınırlandırmaktadır (Tisdale ve Nelson 1975). Killi topraklara nutrient ilavesi etkin bir biçimde kullanılamamakta veya toprak mikrobiyotası için toksik olabilmektedir (Ferguson ve ark. 2003).

Pala ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada killi toprağa uygulanan çalışmada yüksek oranda azot ve düşük oranda karbon giderimi meydana geldiğini bildirmişlerdir.



### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Materyal**

##### **3.1.1. Arıtma Çamuru**

Çalışmada, topraklara verildiğinde ciddi toprak kirliliği sorunları yaratmayacağı düşünülen, gübrelemeye alternatif olabilecek düzeyde bitki besini içeren ve ağır metal içeriği, 03-08-2010 tarihli “Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik” Ek I-B’de belirtilen ağır metal limitlerini aşmayan, gıda endüstrisi orijinli atıksu arıtma çamuru kullanılmıştır. Kirlenmiş toprağa ıslah için 100 ton/ha (40 g/kg) oranında aerobik arıtma çamuru uygulanmıştır.

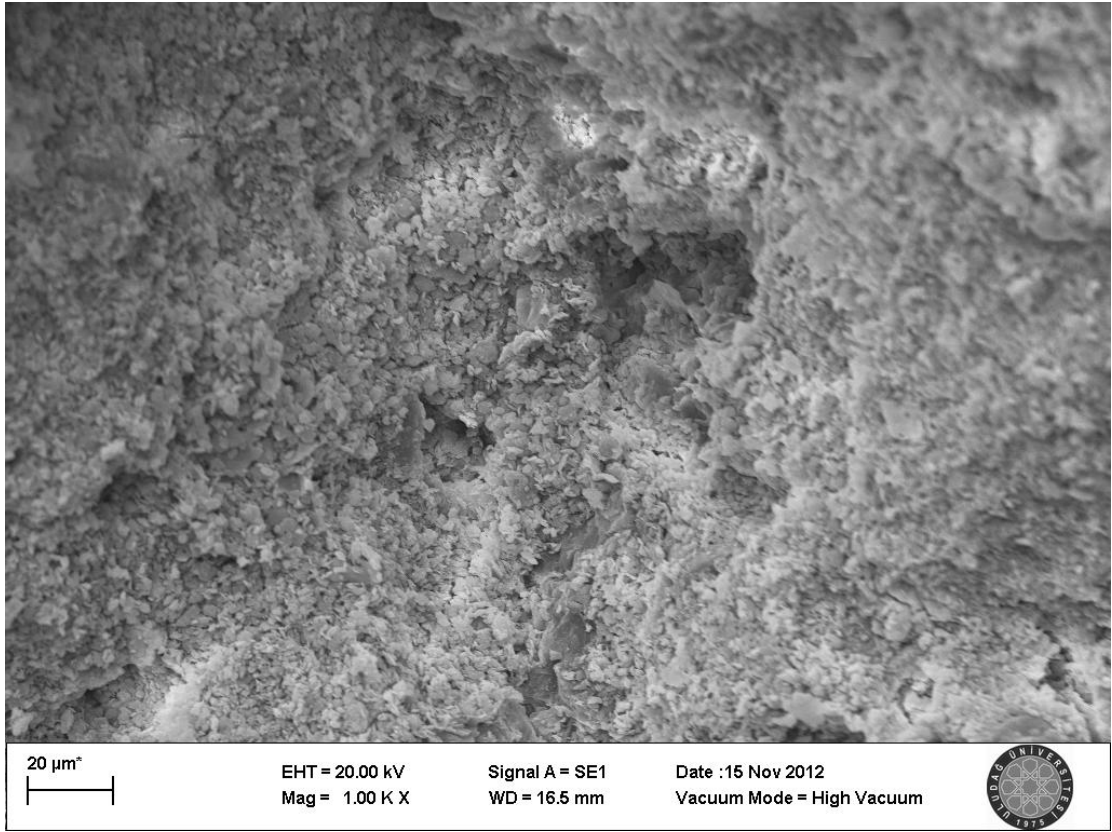
##### **3.1.2. Toprak**

Çalışma kapsamında kullanılacak toprak örneği daha önce hidrokarbon kirliliğine maruz kalmamış yoğun tarım yapılan Bursa Nilüfer vadisinden alınmıştır. Bölgenin koordinatları Enlem, 40° 15’ 55.18’’ N; Boylam, 28° 47’ 07.55’’ E olarak belirlenmiştir. Toprak tekstürü kumlu-killi olup %56 kum, %18,5 silt ve % 25,4 kil içeriğine sahip olarak tespit edilmiştir.

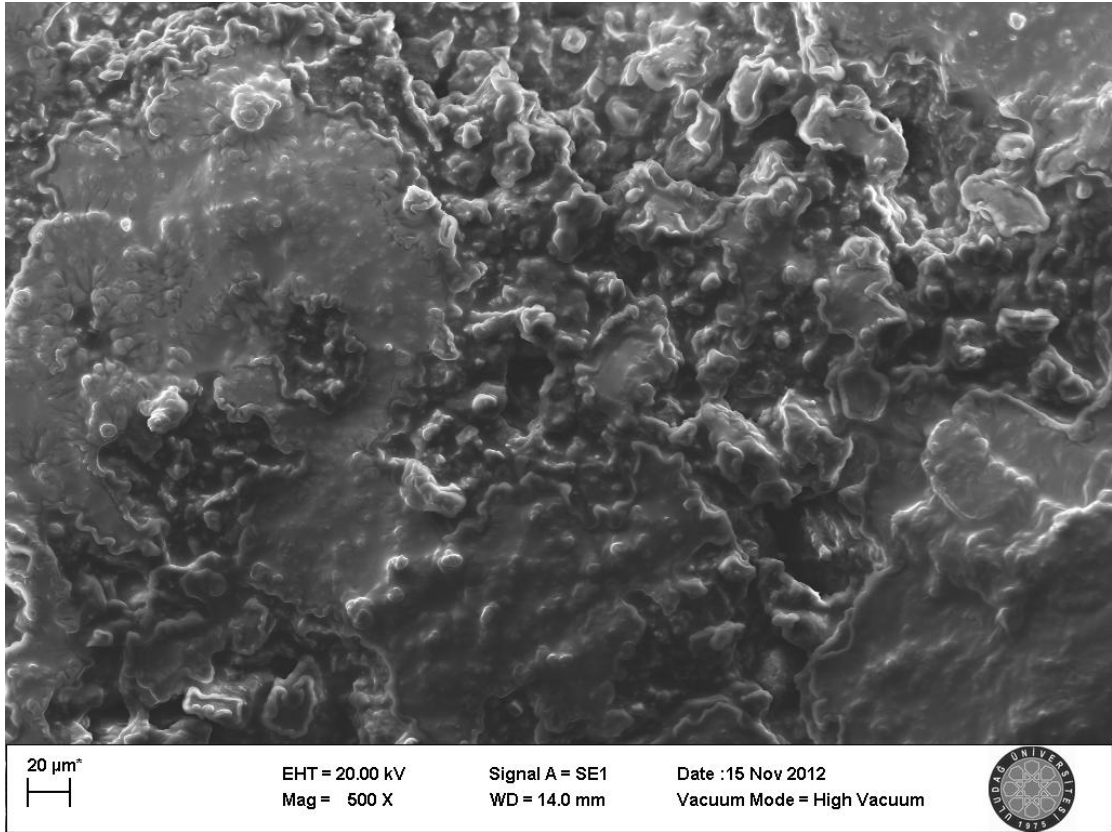
Toprak numunelerine ait SEM görüntüleri Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3’de verilmektedir.

##### **3.1.3. Petrol ve petrol ürünleri**

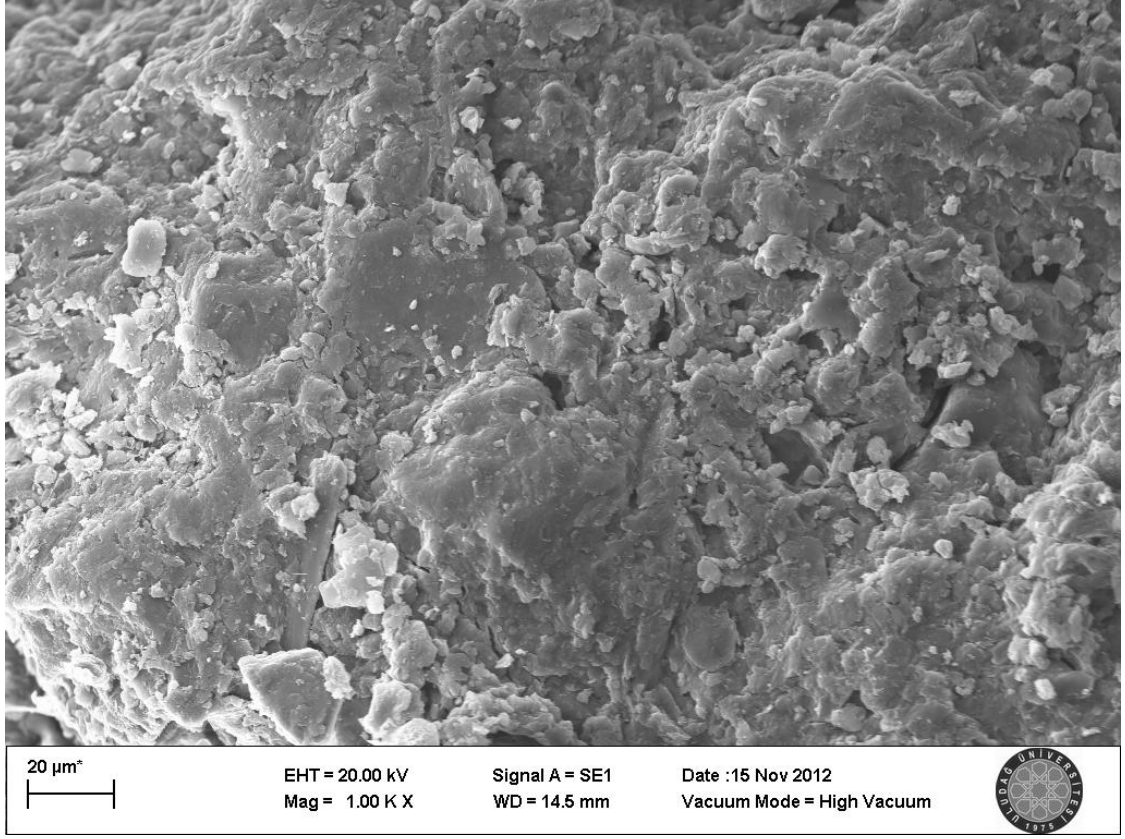
Kirletici olarak ham petrol ve atık dizel motor yağı kullanılmıştır. Ham petrol, Aliğa rafineri tesisinden işlenmemiş ham olarak temin edilmiştir. Atık dizel motor yağı ise değişim esnasında doğrudan traktörden alınmıştır. Kirletici dozu % 0,5 ve %5 (w/w) olarak uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Kirlenici içermeyen kontrol toprağı görüntüsü



Şekil 3.2. İnkübasyonun başlangıcında atık motor yağı ile kirlenmiş toprak görüntüsü



**Şekil 3.3.** İnkübasyonun başlangıcında ham petrol ile kirlenmiş toprak görüntüsü

### **3.2. İnkübasyon çalışması**

Toprak örnekleri 40 gr olarak tartılarak cam inkübasyon kaplarına konulmuştur. Hazırlanan topraklara ağırlıkça % 0,5 ve %5 oranında ham petrol ve atık yağ uygulanmıştır. Kirlenmiş toprak örneklerinden seçilenlere 40 g/kg oranında arıtma çamuru uygulanarak 18<sup>0</sup>C ve 28<sup>0</sup>C'de inkübe edilmeye başlanmıştır. Cam kaplara konan karışımlar tarla kapasitelerinin % 70'i oranında nemlendirilmiştir. Topraklardaki nem miktarının sabit kalmasına özen gösterilerek 12 aylık bir inkübasyon çalışması başlatılmıştır. 1., 2., 3., 5., 8. ve 12. ay sonunda alınan örneklerde C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> aralığındaki TPH (total petroleum hydrocarbons) konsantrasyonları belirlenmiştir. Yapılan çalışmanın deneme deseni aşağıdaki tabloda verilmiştir (Çizelge 3.1).

**Çizelge 3.1. Deneme Deseni**

<b>Uygulama no</b>	<b>Uygulama</b>	<b>Uygulamanın niteliği</b>
1	18 °C'de Kontrol	Kirlenmemiş, arıtma çamuru ilavesi yok
2	18 °C'de Temiz toprak+100 ton/ha arıtma çamuru (kontrol)	Arıtma çamuru ilavesi
2	18 °C'de %0,5 atık yağ ile kirlenmiş	Doğal giderim
3	18 °C'de %0,5 atık yağ+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
4	18 °C'de %5 atık yağ ile kirlenmiş	Doğal giderim
5	18 °C'de %5 atık yağ+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
6	18 °C'de %0,5 ham petrol ile kirlenmiş	Doğal giderim
7	18 °C'de %0,5 ham petrol+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
8	18 °C'de %5 ham petrol ile kirlenmiş	Doğal giderim
9	18 °C'de %5 ham petrol+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
10	28 °C'de Kontrol	Kirlenmemiş, arıtma çamuru ilavesi yok
11	28 °C'de Temiz toprak+100 ton/ha arıtma çamuru (kontrol)	Arıtma çamuru ilavesi
12	28 °C'de %0,5 atık yağ ile kirlenmiş	Doğal giderim
13	28 °C'de %0,5 atık yağ+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
14	28 °C'de %5 atık yağ ile kirlenmiş	Doğal giderim
15	28 °C'de %5 atık yağ+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
16	28 °C'de %0,5 ham petrol ile kirlenmiş	Doğal giderim
17	28 °C'de %0,5 ham petrol+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)
18	28 °C'de %5 ham petrol ile kirlenmiş	Doğal giderim
19	28 °C'de %5 ham petrol+100 ton/ha arıtma çamuru	Biyolojik uyarım (Biostimulation)

### 3.3. Analitik Metotlar

#### 3.3.1. Arıtma çamuru örneklerinin alınması, analize hazırlanması ve karakterizasyonu

Laboratuara getirilen arıtma çamuru örneklerinde E-coli ve % katı madde tayinleri derhal yapılarak, bir kısım çamur ise diğer kimyasal analizler için havada kurutulmaya bırakılmıştır. Kuruyan örnekler havanda ezilerek 2 mm'lik eleklerden elenerek aşağıda belirtilen parametreler belirlenmiştir:

**a-% Katı Madde:** Arıtma çamuru örneklerindeki % katı madde miktarı, nemin 105 °C'de buharlaştırılması suretiyle belirlenmiştir (Anonim 1985).

**b-Organik Karbon:** Arıtma çamuru örneklerindeki organik karbon %'leri Walkley-Black yöntemine göre belirlenmiştir (Nelson ve Sommers 1982).

**c-Toplam Azot ve Anorganik Azot Fraksiyonları:** Arıtma çamurlarının toplam azot içeriğinin belirlenmesi için Kjeldahl yöntemiyle yakma yapılarak ve toplam azot konsantrasyonu su buharı destilasyonu ile belirlenmiştir (Bremner ve Mulvaney 1982). Nitrat ve amonyum azotu miktarlarının belirlenmesi için örnekler 1.0 N KCl çözeltisi ile ekstrakte edilerek ve MgO ve Devarda alaşımı kullanılmak suretiyle su buharı destilasyonu yöntemiyle belirlenmiştir (Keeney ve Nelson 1982).

**d-Toplam ve Yarayıklı Fosfor:** Yarayıklı fosfor miktarlarının belirlenmesi için sodyum bikarbonat ekstraksiyonu uygulanmıştır (Olsen ve Sommers 1982). Toplam fosfor miktarının belirlenmesi için ise nitrik asit ve sülfürik asitle yakma yapılmıştır. Ekstraktlardaki fosfor miktarı askorbik asit yöntemi kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Anonim 1985).

**e-C/N Oranı:** Organik karbon ve toplam azot değerlerinden hesaplanacaktır.

**f-Elektriksel İletkenlik ve pH:** Çamurların elektriksel iletkenliği 1:5 çamur su ekstraktında iletkenlik ölçer cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Çamurların pH değerleri de 1:5 çamur su ekstraktında potansiyometrik olarak cam elektrodlu pH metre ile ölçülmüştür.

**g-Serbest İyonlar:** Arıtma çamurlarındaki serbest iyonların belirlenmesi için örnekler saf su ile ekstrakte edilerek, sudaki bağımsız iyonlardan kalsiyum ve magnezyum EDTA titrasyonu ile, sodyum ve potasyum alev fotometresi ile, karbonat ve bikarbonat sülfürik asit titrasyonu ile, klorür Arjantimetrik metot ile ve sülfat gravimetrik olarak belirlenmiştir (Anonim 1985).

### **3.3.2. Toprak örneklerinin alınması, analize hazırlanması ve karakterizasyonu**

0-20 cm derinlikten alınacak toprak örnekleri bez çuvallar içerisinde laboratuara getirilmiştir. Hava kuru durumuna gelinceye kadar laboratuvar ortamında kurutulup, toprak örneklerindeki taşlar ayıklanarak ve örnekler ezilerek 4 mm'lik eleklerden elenmiştir. Toprak örneklerinin karakterize edilmesi için % nem, organik madde, toplam azot, inorganik azot fraksiyonları, C/N oranı, toplam fosfor, bitkiye yararlı fosfor, serbest iyonlar, değişebilir katyonlar, pH,  $EC_{25}^0$ , daha önce belirtilen yöntemlerle tespit edilmiştir. Toprakların bünye analizleri mekanik analiz yöntemi ile hidrometrik olarak yapılmıştır (Gee ve Bauder 1982).

### **3.3.3. İnkübasyon süresince alınacak toprak örneklerde toplam petrolü hidrokarbon (TPH) miktarının belirlenmesi**

Ham petrol ve atık mineral motor yağı ile kirlenmiş topraklardaki  $C_{10}$ - $C_{40}$  aralığındaki hidrokarbon miktarını belirlemek için GC-FID kullanılmıştır. Ölçümler uluslararası ISO 16703 (2004) standardına göre yapılmıştır. Bu yöntemde toprak numuneleri aseton ve RTW çözeltisi ile ultrasonic banyo yardımıyla ekstrakte edilir. Ayırma hunisi yardımıyla organik tabaka ayrılır ve sodyum sülfat eklenir. Ekstrakt Florosil içeren temizleme kolonundan geçirilir. Elde edilen sıvı kısım GC-FID'de (alev iyonizasyon detektörlü gaz kromatografi) analizlenir. Toplam pik alanı ölçülen n-dekan ve n-tetrakontan ile sınırlandırılır ve örnekteki hidrokarbon miktarı eşit miktarda 2 farklı tip mineral yağ içeren harici standarda karşı ölçülür.

## **3.4. İstatistiksel Analizler**

Deneme topraklarına yapılan çeşitli dozlardaki kirletici uygulamalarının, sıcaklığın, arıtma çamurunun ve inkübasyon süresinin toprakta belirlenen parametreler üzerine

etkileri ANOVA testi ile kıyaslanarak F-değerleri bulunmuştur. Parametreler arasındaki farklılıklar Tukey HSD çoklu kıyaslama yöntemiyle yapılmıştır.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Ham materyallerin Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Arıtma çamuru

Çalışma kapsamında kullanılan gıda endüstrisi arıtma çamurunun bazı kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’deki ortalama değerler incelendiğinde çalışmada kullanılan arıtma çamurunun ortalama pH değerlerinin 6,97 olarak görülmektedir. Elektriksel iletkenlik değeri ise 5,04 mS/cm’dir.

Arıtma çamurlarındaki suda çözünebilir iyonlar şu aralıklarda bulunmuştur:  $Ca^{+2}$  1800 mg/kg kuru çamur,  $Mg^{+2}$  1400 mg/kg kuru çamur,  $Na^{+}$  1700 mg/kg kuru çamur,  $K^{+}$  1149 mg/kg kuru çamur,  $HCO_3^{-}$  2440 mg/kg kuru çamur,  $Cl^{-}$  4056 mg/kg kuru çamur ve  $SO_4^{-2}$  4800 mg/kg kuru çamur.

Arıtma çamurunun organik karbon %’si 33,50 bulunmuştur. Çamurda belirlenen toplam azot konsantrasyonu, potansiyel olarak belirgin bir azotlu gübre değerine sahip olduğunu göstermektedir. Gıda arıtma çamurunda % 3,50 toplam azot belirlenmiştir. C/N oranı ise 9,57 olarak bulunmuştur.

Belirlenen amonyum azotu miktarı 201,93 mg/kg, nitrat azotu konsantrasyonu ise 171,64 mg/kg kuru çamur olarak tespit edilmiştir.

Toplam fosfor içeriği açısından ise %0,50 olarak bulunmuştur. Yarıyışlı  $PO_4-P$  konsantrasyonu ise 386,11mg/kg kuru çamurdur. Arıtma çamurlarının tarımda kullanılıp kullanılmayacağıın belirlenmesinde baz alınan en önemli faktörlerden biri de ağır metal içerikleridir. Çalışmada kullanılan evsel (gıda endüstrisi) nitelikli arıtma çamurunun ağır metal içerikleri beklenildiği gibi oldukça düşük bulunmuştur. Çamurlarda belirlenen kolay serbest hale geçebilen ve toplam Zn, Cu, Ni, Cr, Cd ve Pb konsantrasyonları “Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmeliği’ne” göre tarımda kullanılacak arıtma çamurunda izin verilen maksimum ağır metal içeriklerinin altındadır.



#### 4.1.2. Toprak Örneği

İnkübasyon denemesinde kullanılan toprağın bazı özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgenin incelenmesinden de görüleceği gibi toprak pH'ı 7,76 civarındadır ve neojen yaşlı kireçli kil materyaller üzerinde oluşmuş, orta derin ve yüksek miktarda kil içeren topraklardır. Toprağın elektriksel iletkenlik değeri ise 230  $\mu\text{s}/\text{cm}$  ölçülmüştür. Tüm profilleri grimsi sarı kahverengi olup, AC horizonludurlar. ACk ve Ck horizonlarında çoğunlukla kireç taşı parçacıklarının yerinde ayrışması sonucu oluşmuş, çok yoğun 0,5-3 cm uzunluğunda yumuşak pudramsı kireç gözlenmiştir.

Toprağın suda çözünebilir katyon konsantrasyonları, 110 mg  $\text{Ca}^{+2}/\text{kg}$  kuru toprak, 35 mg  $\text{Mg}^{+2}/\text{kg}$ , 69  $\text{Na}^{+}$  mg/kg ve 25 mg  $\text{K}^{+}/\text{kg}$  kuru toprak olarak bulunmuştur. Katyon değişim kapasitesi, 40 meq/100g'dır. Suda çözülebilir anyon konsantrasyonları ise, 560 mg  $\text{HCO}_3^{-}$  /kg kuru toprak, 25 mg  $\text{Cl}^{-}$  /kg kuru toprak ve 48 mg  $\text{SO}_4^{-}$  /kg kuru toprak olarak belirlenmiştir.

Toprak örneğinin organik karbon miktarı %1,70 olarak bulunmuştur. Çalışmada kullanılan topraklar Ünal ve Başkaya (1981) tarafından bildirilen sınır değere göre orta humuslu toprak sınıfına girmektedir. Toprak örneğinin toplam azot içeriği % 0,12 olarak bulunmuştur. Çoğu tarım topraklarında, üst topraklardaki toplam azotun % 0,06 ila % 0,5 arasında değiştii literatürde belirtilmiştir (Kaçar 1994). C/N oranı 14,17 olarak hesaplanmıştır.

İnkübasyon çalışmasında kullanılan toprak örneğinin yarayışlı fosfor konsantrasyonu 20,69 mg/kg kuru toprak ve toplam fosfor konsantrasyonu da 1700 mg/kg kuru toprak olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.1.** Çalışmada kullanılan arıtma çamuru ve toprak özellikleri

PARAMETRE	DEĞERLER	
	Aritma çamuru	Toprak
pH (1:5 saf su ekstraktında)	6,97	7,76
EC, mS/cm (1:5 saf su ekstraktında)	5,04	0,23
Kuru madde, %	16,4	-
Tekstür	-	%56 kum
		%25,4 kil
		%18,5 silt
Suda çözünebilir iyonlar (mg/ kg kuru çamur):		
Ca <sup>++</sup>	1800	110
Mg <sup>++</sup>	1400	35
Na <sup>+</sup>	1700	69
K <sup>+</sup>	1149	25
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2440	560
Cl <sup>-</sup>	4056	30
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	4800	48
Organik karbon , %	33,50	1,70
Toplam N, %	3,50	0,12
C/N oranı	9,57	14,17
Amonyum N. mg/kg kuru çamur	201,93	24,1
Nitrat N, mg/ kg kuru çamur	171,64	24,1
Toplam P, %	0,50	0,17
Yarayışlı PO <sub>4</sub> -P, mg/ kg kuru çamur	386,11	20,69
Kolay serbest hale geçebilen ağır metaller (mg/ kg kuru çamur):		
Zn	122,8	<2
Cu	27,55	<2
Ni	11,20	<2
Cr	0,11	<2
Cd	0,09	<2
Pb	1,79	<2

## 4.2. Arıtma Çamuru Uygulamasının İnkübasyon Süresince Farklı Sıcaklıklardaki Topraklarda Meydana Getirdiği TPH Değişimleri

### 4.2.1. Ham petrol ile kirlenmiş topraklar

Ham petrol ile %0,5 (düşük doz) ve %5 (yüksek doz) oranında kirlenmiş topraklara arıtma çamuru uygulamasının 18 °C ve 28°C sıcaklıkta TPH konsantrasyonu üzerine gösterdiği değişimler sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir. İstatistiksel olarak ham petrol ile kirlenmiş toprağa çalışma kapsamında etki eden faktörler incelendiğinde sıcaklığın ve inkübasyon süresinin TPH konsantrasyonunu önemli derece etkilediği belirlenmiştir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.2). Bu faktörlerin birbirleriyle olan interaksiyonlarının da TPH konsantrasyonu açısından belirgin değişimlere sebep olduğu görülmektedir.

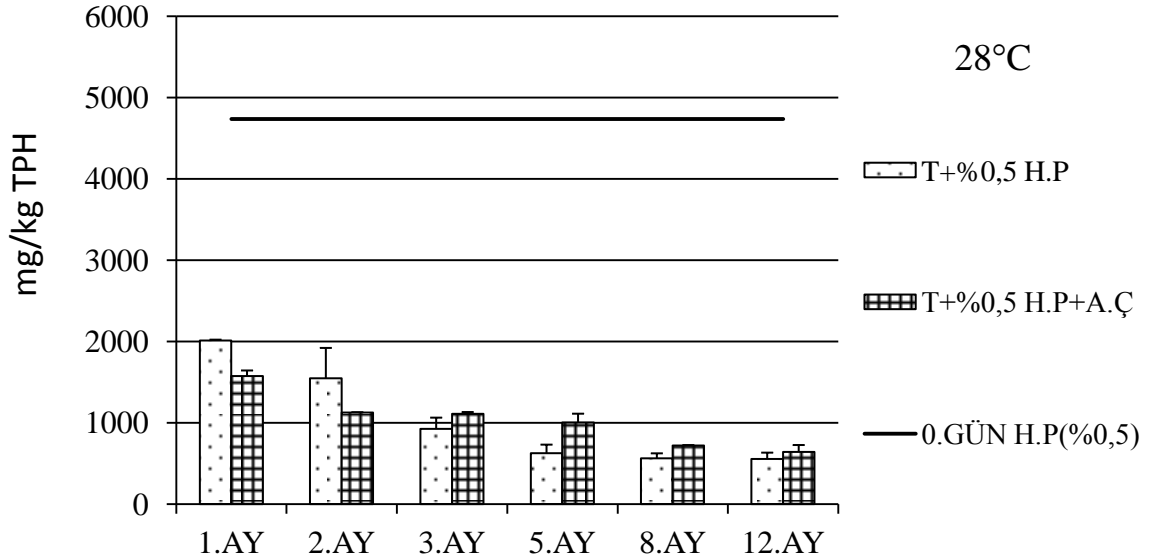
**Çizelge 4.2.** Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
Sıcaklık	3602465,25	1	91,88*
İnkübasyon süresi	4372204,00	5	111,52*
Uygulama	256173,02	1	6,53
Uygulama x İnkübasyon süresi	482091,28	5	12,30*
Sıcaklık x uygulama	846,98	1	0,02
Sıcaklık x inkübasyon süresi	1138551,63	5	29,04*
Sıcaklık x inkübasyon süresi x uygulama	2197267,50	5	56,04
Hata			48

\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

Düşük dozda ham petrol ile kirlenmiş topraklardaki TPH değişimi incelendiğinde arıtma çamuru uygulamasının istatistiksel olarak önemli olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde gerek doğal giderim gerekse arıtma çamuru uygulanmış biyolojik uyarım yoluyla meydana gelen TPH değişimleri zamana bağlı olarak azalma trendi göstermiştir. Zamana bağlı olarak meydana gelen azalmanın inkübasyonun ilk 3 ayında

belirgin düzeyde olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, ham petrolün içerdiği alkan zincir uzadığında görülen kayıpların azalması şeklinde yorumlanabilir. Phlohl ve ark. (2001) inkübasyon süresi arttıkça, TPH seviyelerinin azaldığını bildirmiştir.



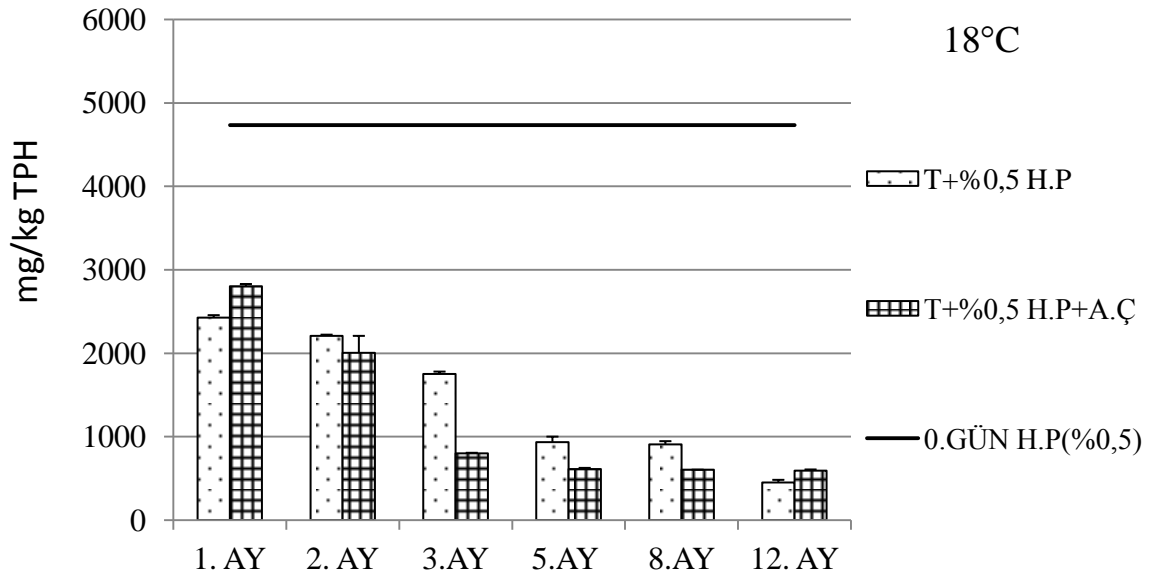
**Şekil 4.1** %0,5 ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH konsantrasyonları

28 °C’de düşük dozla kirlenmiş topraklarda arıtma çamuru uygulamasının inkübasyonun ilk 2 aylık döneminde giderim yönünde etkisi olduğu diğer aylarda arıtma çamuru uygulaması yapılmamış topraklarda TPH konsantrasyonunun daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun muhtemel sebebi, düşük moleküler ağırlıklı hidrokarbonların organik madde ilavesiyle ilk olarak kolayca parçalandığı daha sonra yüksek moleküler ağırlıklı hidrokarbonların parçalanma başlamasıyla ortaya çıkan toksik bileşenlerin mikroorganizmaları inhibe etmesi olarak düşünülebilir (Frankenberger 1992, Bento ve ark. 2005). Ancak inkübasyon süresi ile arıtma çamuru etkileşimi istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

**Çizelge 4.3.** Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	767625,38	5	19,13*
Uygulama	143240,05	1	3,57
Uygulama x İnkübasyon süresi	921871,81	5	22,97*
Hata			24

\*p<0,05 düzeyinde önemli



**Şekil 4.2** %0,5 ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH konsantrasyonları

18 °C’de düşük doz ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH değişimleri incelendiğinde ise, genel olarak arıtma çamuru uygulamasının TPH konsantrasyonunu azaltmaya olumlu etki yaptığı görülmektedir. Ancak istatistiksel olarak incelendiğinde arıtma çamuru uygulamasının önemli bir farklılık yaratmadığı belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Arıtma çamuru uygulaması yapılmış topraklarda ilk 3 aylık inkübasyon süresinin sonunda büyük oranda TPH konsantrasyonunun azaldığı belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulaması yapılmayan kirli topraklarda ise 5. ayın sonuna kadar önemli bir azalma trendi gözlenmiştir. Zamana bağlı olarak da TPH konsantrasyonlarının azaldığı görülmektedir.

**Çizelge 4.4.** Düşük dozda (%0,5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	4743130,00	5	123,91*
Uygulama	113779,95	1	2,97
Uygulama tipi x İnkübasyon süresi	1757487,00	5	45,91*
Hata			24

\*p<0,05 düzeyinde önemli

Yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH konsantrasyonlarının farklı sıcaklıklarda farklı azalma trendleri gösterdiği belirlenmiştir. Veriler incelendiğinde, 28 °C’de ham petrolün parçalanmasının daha yüksek oranda meydana geldiği tespit edilmiştir. Walworth ve ark. (2001) yaptıkları çalışma ile sıcaklık arttıkça hidrokarbon parçalanmasının arttığını bildirmişlerdir.

Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH konsantrasyonları incelendiğinde sıcaklığın, inkübasyon süresinin ve arıtma çamuru uygulamasının istatistiksel olarak önemli olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.5). Bu faktörlerin interaksiyonlarının da etkisinin önemli olduğu tespit edilmiştir (p<0,05).

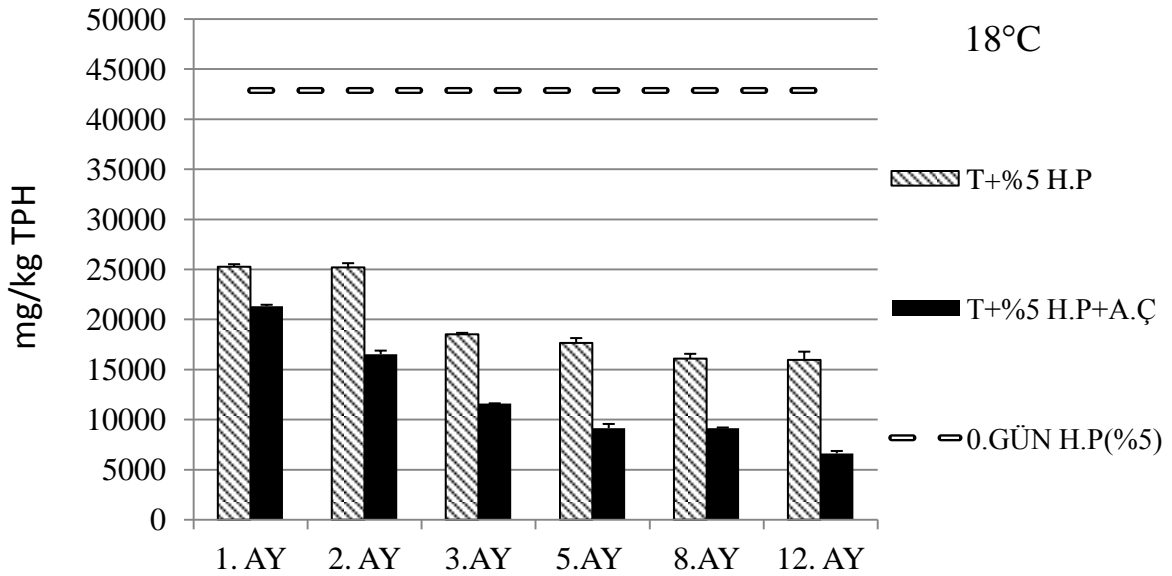
18 °C de yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların zamana bağlı TPH konsantrasyonlarında meydana gelen değişim Şekil 4.3’de verilmiştir. Arıtma çamuru uygulaması ham petrolün parçalamasına olumlu katkıda bulunarak TPH konsantrasyonunun azalmasını sağlamıştır. Arıtma çamurunun belirgin etkisi ilk 3 aylık inkübasyon döneminde gözlenmiştir. Arıtma çamuru içerdiği organik madde ve nutrient sayesinde biyolojik uyarımı geliştirerek doğal biyoremediasyonun gelişmesine katkı sağlamaktadır (Mariano ve ark. 2007; Agary ve ark. 2010). Mrayyan ve Battikhi (2005) yaptıkları çalışmada besin eklenmesinden önce bozunma oranını %28 olarak belirlerken, azot, fosfor gibi besinlerin eklenmesiyle bu oranın %43’e çıktığını bulmuşlardır.

**Çizelge 4.5** Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
Sıcaklık	617922112,00	1	797,25*
İnkübasyon süresi	207376432,00	5	267,56*
Uygulama	1474062208,00	1	1901,86*
Uygulama x İnkübasyon süresi	29753598,00	5	38,39*
Sıcaklık x uygulama	54743672,00	1	70,63*
Sıcaklık x inkübasyon süresi	29761734,00	5	38,40*
Sıcaklık x inkübasyon süresi x uygulama	40106680,00	5	51,75*
Hata			48

\*p<0,05 düzeyinde önemli

Aritma çamuru uygulaması yapılmayan kirlı topraklarda ise ilk 2 ay bir değişiklik görülmezken, 3. ay sonunda TPH konsantrasyonunda önemli bir düşüş tespit edilmiştir (p<0,05). Aritma çamuru uygulanan ve uygulanmayan topraklarda tüm topraklarda zamana bağlı olarak TPH konsantrasyonunun düştüğü görülmüştür.



**Şekil 4.3** Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C'deki TPH konsantrasyonları

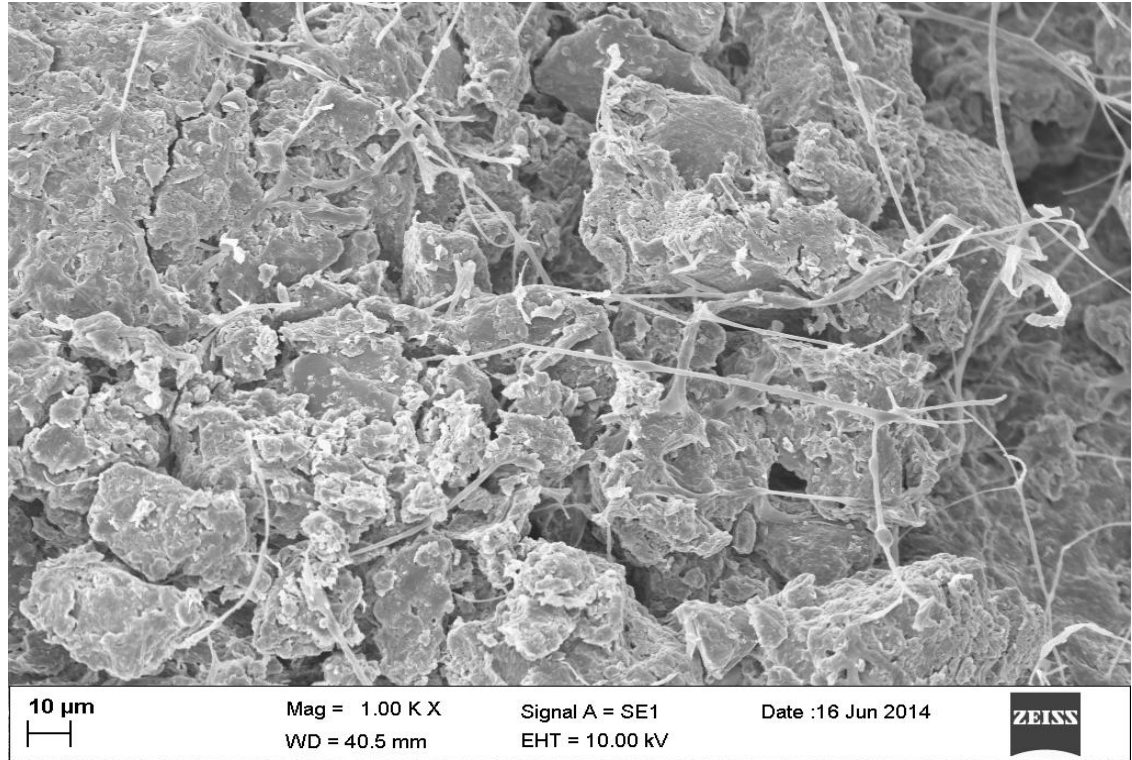
Yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların düşük sıcaklıkta TPH konsantrasyonuna zamanın ve arıtma çamurunun interaksiyonunun önemli etkisi olduğu ( $p<0,05$ ) istatistiksel olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.6).

**Çizelge 4.6.** Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	76262616,00	5	57,69*
Uygulama	1048472576,00	1	793,08*
Uygulama tipi x İnkübasyon süresi	67115744,00	5	50,77*
Hata			24

\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

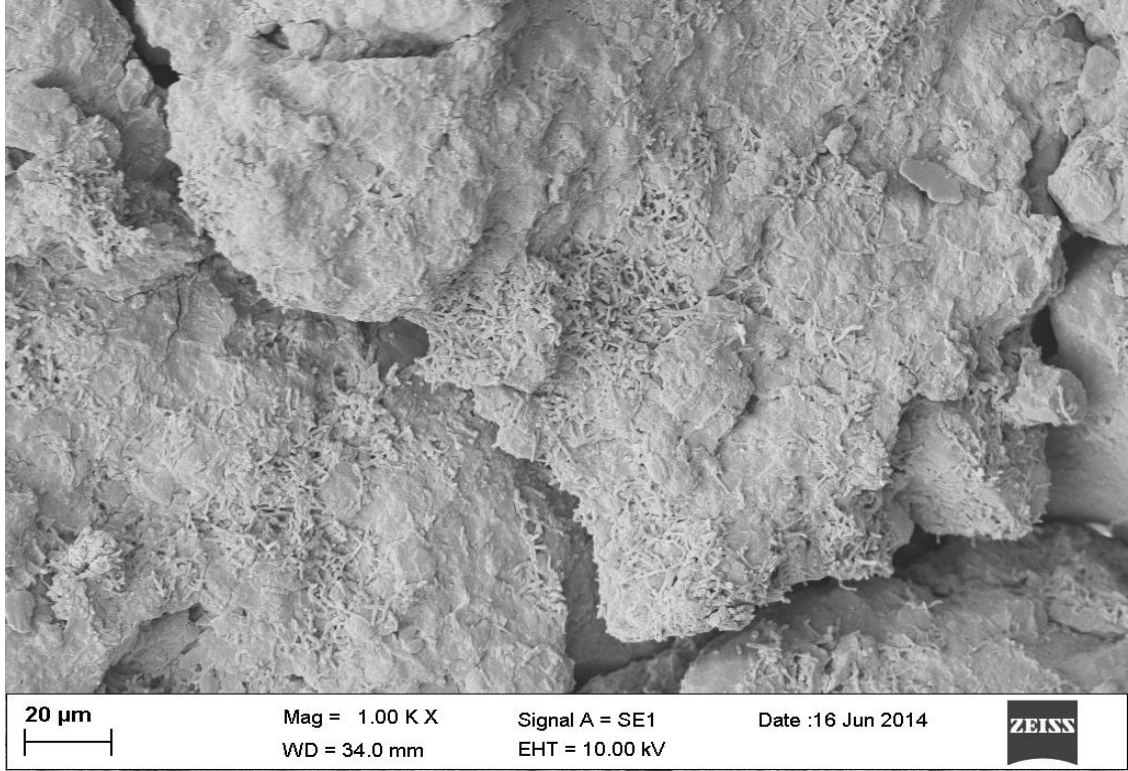
Yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılan örneklerin inkübasyonun 5. ayında 18°C ve 28°C için çekilen SEM görüntüleri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de verilmektedir.



**Şekil 4.4** 18 °C’de yüksek doz (%5) ham petrol ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprak örneği görüntüsü



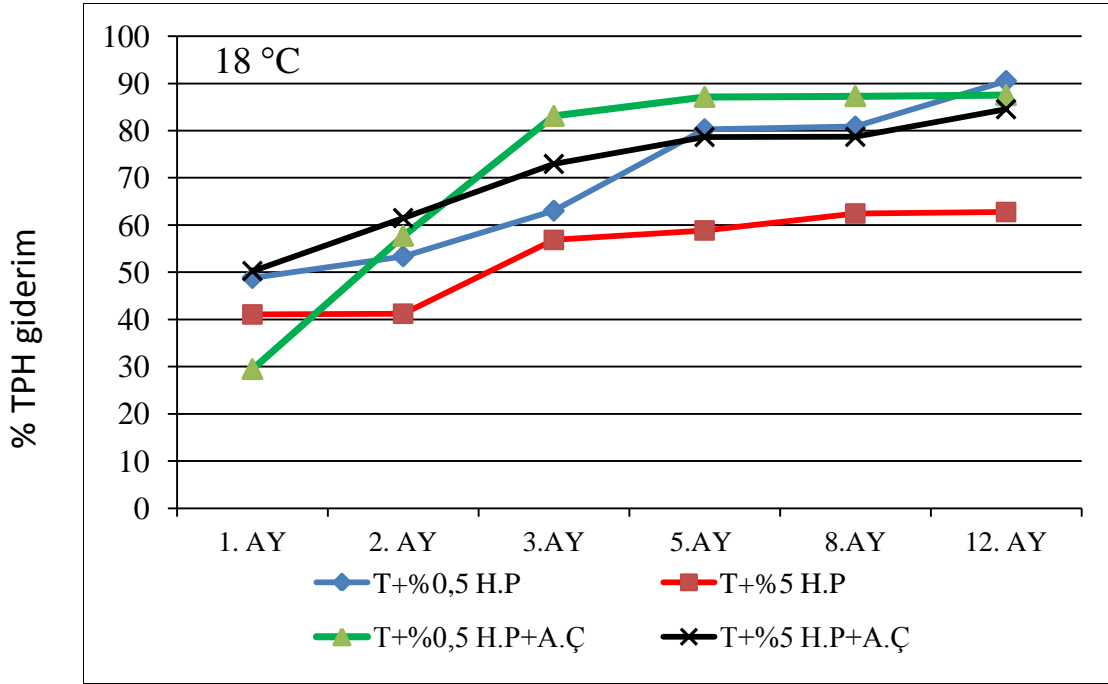
Görüntüler incelendiğinde, arıtma çamuru uygulamasının yerli toprak mikroorganizma faaliyetleri üzerine biyolojik bir uyarım sağlayarak aktivitenin artışına sebep olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.5** 28 °C’de yüksek doz (%5) ham petrol ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprak örneği görüntüsü

18 °C’de inkübe edilen düşük ve yüksek dozda kirlenmiş topraklarda zamana bağlı giderim Şekil 4.6’da verilmektedir. Şekil incelendiğinde, ilk ay en düşük giderim oranı %30 ile düşük dozda tespit edilirken, en yüksek giderim % 50 ile yüksek dozda kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulanmış toprak örneğinde tespit edilmiştir. Başlangıç konsantrasyonundan ilk ay değerlerine düşme miktarı hesaplanırken buharlaşma ve abiyotik kayıplarda ayrıca hesaplandığında ilk 18 gün içerisinde bu kayıpların gerçekleştiği belirlenmiştir. Düşük dozda kirli toprakta %1,8 buharlaşma miktarı belirlenirken, yüksek dozda %20 olarak tespit edilmiştir. İnkübasyon sonunda arıtma çamuru uygulanmış yüksek ve düşük doz ile kirlenmiş topraklarda giderim oranı yaklaşık %83 olarak belirlenmiştir. Arıtma çamuru uygulanmamış yüksek oranda kirli toprakta ise % 60 seviyelerinde kalmıştır. Deneme sonunda en yüksek giderim düşük dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakta (%90), en düşük giderim (%63) ise yüksek

oranda kirli toprakta tespit edilmiştir. İnkübasyonun ilk ve son ayına ait örneklerin GC-FID tarafından okunan kromotografik okuma sonuçları da Ek 2 ve Ek 3’de verilmiştir.

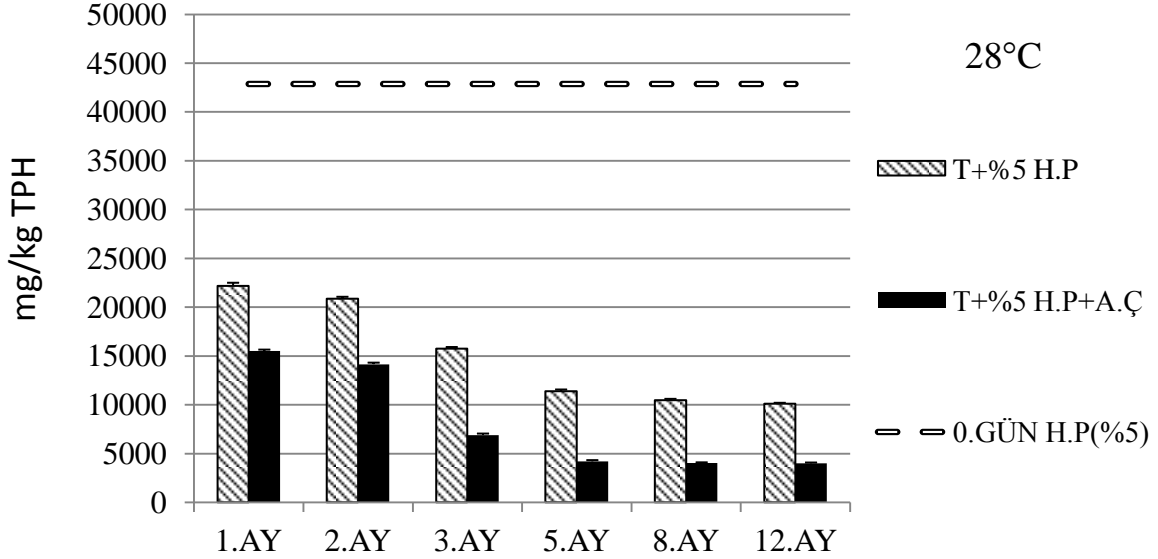


**Şekil 4.6** Ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH giderim oranları

Yapılan diğer çalışmalarda, başlangıç konsantrasyonu 4000 mg/kg olan 22°C’de %5 oranında arıtma çamuru uygulanmış toprakta TPH gideriminin 1 hafta sonunda yaklaşık %90 olduğu bildirilmiştir. Bu yüksek giderim oranı, doğal toprak mikroorganizmalarının büyük oranda hidrokarbonları parçalayabildiğini göstermektedir (Sarkar ve ark. 2005). Başka bir çalışmada ise, 20°C’de 6 aylık inkübasyon sonunda ham petrol kaybının %77 civarında bulmuşlardır (Coulon ve ark. 2005).

Yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH verileri 28 °C için incelendiğinde arıtma çamuru uygulamasının ham petrolün toprakta parçalanmasına olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir ( $p<0,05$ ) (Şekil 4.7). Arıtma çamurunun TPH seviyesine en belirgin etkisi ise 3. ay inkübasyon döneminde meydana gelmiştir. Arıtma çamuru uygulanmamış doğal parçalanmanın izlendiği toprak örneklerinde de önemli bir konsantrasyon azalması gözlenmiştir ( $p<0,05$ ). Zamana bağlı değişim incelendiğinde tüm toprak örneklerinde düşme meydana geldiği tespit edilmiştir. İnkübasyon süresi

boyunca meydana gelen değişimler incelendiğinde ilk 3 aylık inkübasyon dönemi sonunda 5., 8. ve 12 aylarda TPH seviyesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



**Şekil 4.7** Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28°C'deki TPH konsantrasyonları

İstatistiksel sonuçlar incelendiğinde (Çizelge 4.7), 28°C'de yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH seviyesinde inkübasyon süresi ve arıtma çamuru uygulamasının interaksiyonunun önemli olduğunu görülmektedir ( $p<0,05$ ).

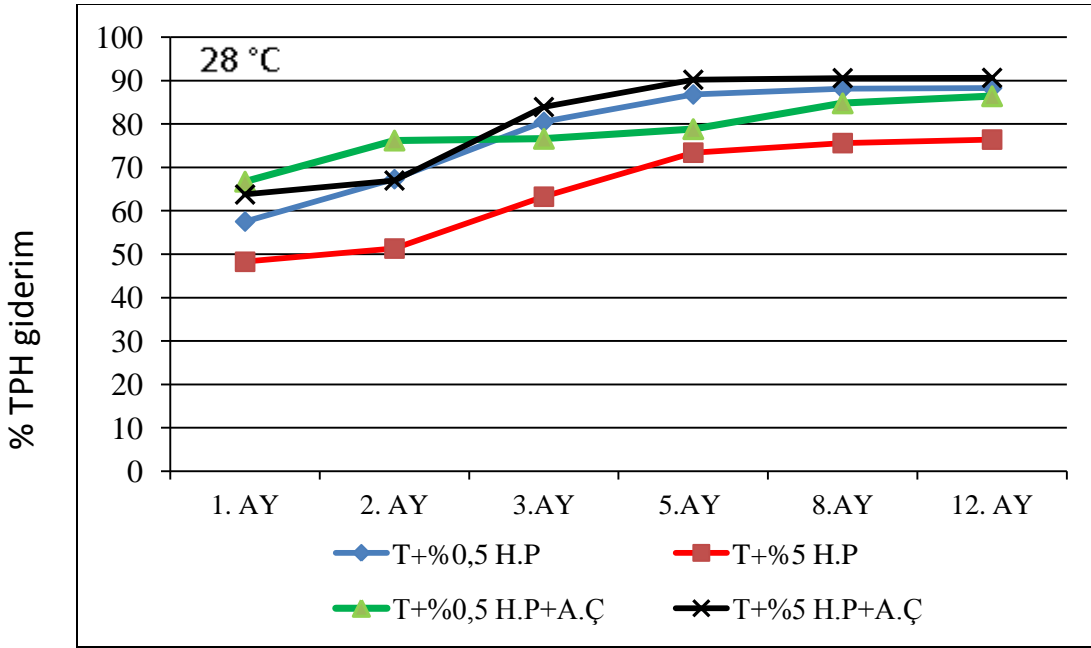
Yüksek dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların TPH seviyelerinin azalmasında sıcaklıkta önemli rol oynamaktadır. Veriler değerlendirildiğinde, 28°C'deki TPH konsantrasyonlarındaki azalmanın daha yüksek olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.7.** Yüksek dozda (%5) ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C'de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	160875552,00	5	705,28*
Uygulama	480333280,00	1	2105,78*
Uygulama x İnkübasyon süresi	2744536,00	5	12,03*
Hata			24

\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

Ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28 °C'deki TPH giderim oranları Şekil 4.8'da gösterilmektedir. Veriler incelendiğinde tüm toprakların zamana bağlı benzer bir eğilim izlediği görülmektedir. İnkübasyonun ilk ayında en yüksek giderim yaklaşık %65 ile arıtma çamuru uygulanmış örneklerde tespit edilirken, en düşük giderim ise %48 ile yüksek dozda kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulanmamış toprakta tespit edilmiştir. Bu oranların içerisinde buharlaşma ile olan kayıplar dikkate alındığında inkübasyonun ilk 18 gününde kayıpların sona erdiği belirlenmiştir.



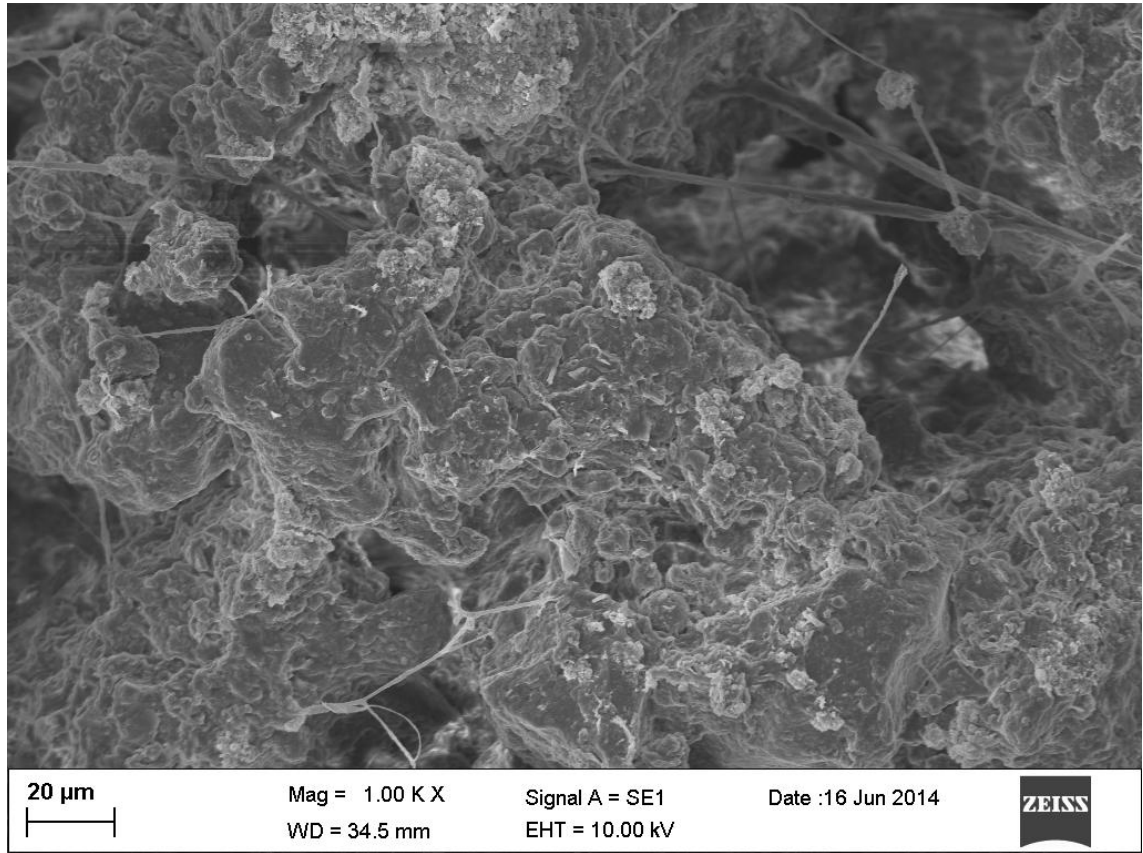
**Şekil 4.8** Ham petrol ile kirlenmiş toprakların 28°C'deki TPH giderim oranları

Yüksek dozda buharlaşma ile meydana gelen kayıp %32 olarak belirlenirken, düşük dozda %3 olarak tespit edilmiştir. Margesin ve Schinner (1997), 25°C'de 1 ayda buharlaşma kaybının %10'nun üzerinde olduğunu bildirmişlerdir.

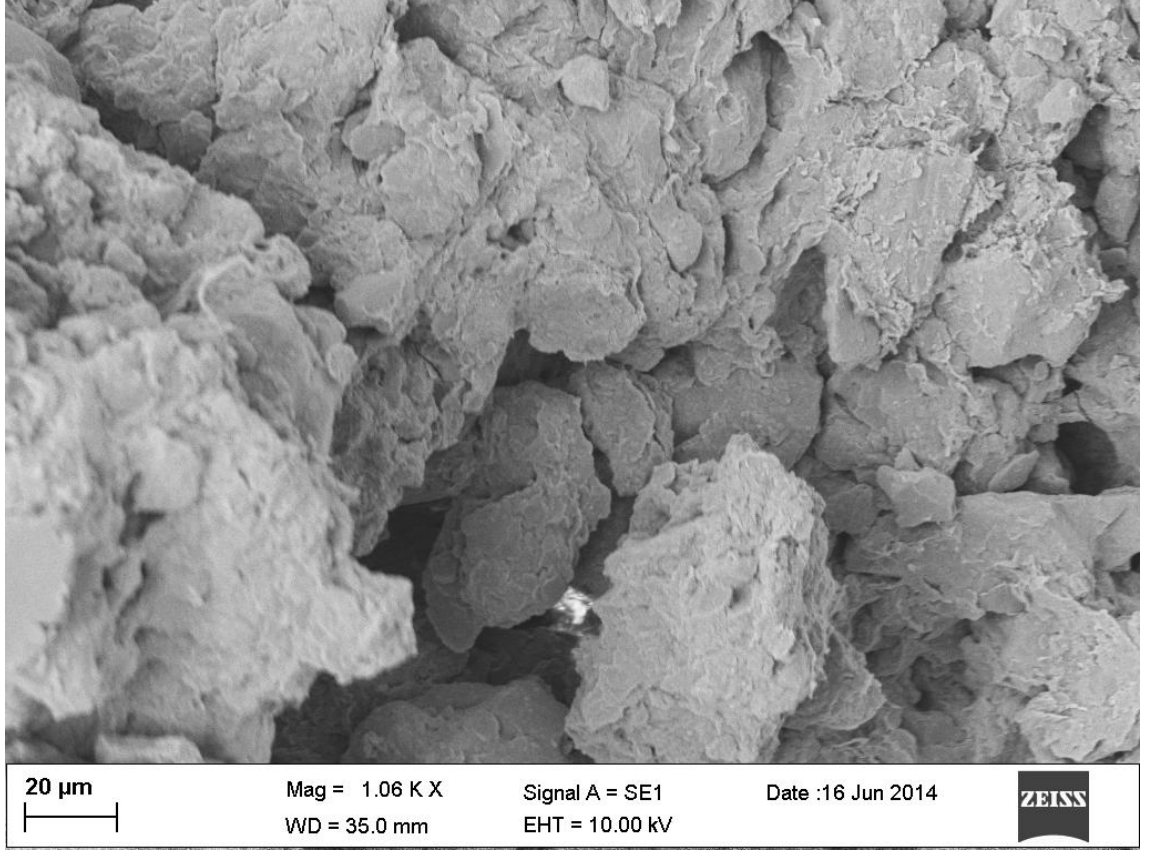
Zamana bağlı değişimler incelendiğinde 5. 8. ve 12. aylarda giderim verimlerinin değişmediği göze çarpmaktadır. Yapılan bir çalışmada, %1 oranında ham petrol ile kirlenmiş toprağa 50 ve 100 ton/ha oranlarında arıtma çamuru uygulaması yapılarak 25°C-30°C'de 5 ve 10 hafta süreyle inkübe edilmiştir. Çalışmanın sonucunda %43-%61 oranında giderim meydana geldiği ve optimum parçalanmanın 100 ton/ha'lık arıtma çamuru uygulamasında elde edildiğini bildirmişlerdir (Chorom ve Hosseini 2011). İnkübasyon sonunda en yüksek giderim oranı %90 ile arıtma çamuru uygulanmış

yüksek doz ile kirlenmiş toprakta belirlenirken, en düşük giderim oranı ise %78 ile yüksek dozda kirlenmiş arıtma çamuru uygulanmamış toprakta tespit edilmiştir. Düşük dozda kirlenmiş toprakta ise arıtma çamuru uygulamasının deneme sonunda giderim verimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. İnkübasyonun ilk ve son ayına ait örneklerin GC-FID tarafından okunan kromatografik okuma sonuçları da Ek 4 ve Ek 5’de verilmiştir.

Ham petrol ile kirlenmiş topraklarda sıcaklıklar arasında giderim oranları kıyaslandığında yüksek sıcaklıkta (28°C) giderimin daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak her iki sıcaklıkta da en düşük giderimin %5 ham petrol ile kirlenmiş toprakta meydana gelmesi dikkat çekicidir. Bu durum yüksek miktarda kirlenmeye maruz kalmış toprakların doğal giderim ile parçalanmasının güç olduğunu, organik madde ilavesinin hidrokarbon parçalanma sürecini kolaylaştırdığı ortaya koymaktadır. Arıtma çamuru ilavesi yapılmış ve yapılmamış kirlili toprak örneğinde biyolojik aktivitenin farklı olduğu Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da görülmektedir.



**Şekil 4.9.** Arıtma çamuru uygulanmış ham petrol ile kirlenmiş toprağın 12 ay sonundaki SEM görüntüsü



**Şekil 4.10.** Arıtma çamuru uygulanmamış ham petrol ile kirlenmiş toprağın 12 ay sonundaki SEM görüntüsü

#### 4.2.2 Atık motor yağı ile kirlenmiş topraklar

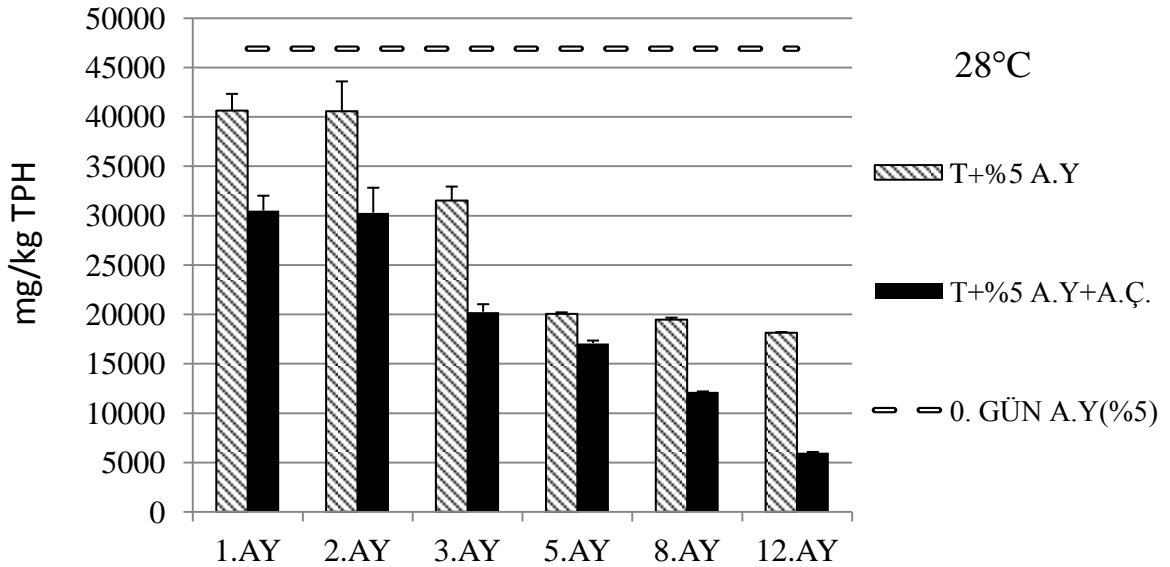
Atık motor yağı ile %0,5 ve %5 oranında kirlenmiş topraklara arıtma çamuru uygulamasının 18 °C ve 28°C sıcaklıkta TPH konsantrasyonu üzerine gösterdiği değişimler sırasıyla Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir. İstatistiksel olarak atık motor yağı ile kirlenmiş toprağa çalışma kapsamında etki eden faktörler incelendiğinde sıcaklığın, arıtma çamuru uygulamasının ve inkübasyon süresinin TPH konsantrasyonunu önemli derece etkilediği belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ) (Çizelge 4.8). Bu faktörlerin birbirleriyle olan interaksiyonlarının da TPH konsantrasyonu açısından belirgin değişimlere sebep olduğu görülmektedir.

**Çizelge 4.8.** Yüksek Dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
Sıcaklık	165539232,00	1	11,15*
İnkübasyon süresi	519673792,00	5	35,01*
Uygulama	1257778432,00	1	84,74*
Uygulama x İnkübasyon süresi	27669114,00	5	1,86
Sıcaklık x uygulama	31603462,00	1	2,13
Sıcaklık x inkübasyon süresi	75936176,00	5	5,12*
Sıcaklık x inkübasyon süresi x uygulama	70336936,00	5	4,74*
Hata			48

\*p<0,05 düzeyinde önemli

Şekil 4.11 incelendiğinde, atık motor yağı ile yüksek dozda (%5) kirlenmiş 28 °C’de inkübe edilen topraklarda arıtma çamuru uygulamasının TPH konsantrasyonunu önemli ölçüde düşürdüğü tespit edilmiştir (p<0,05) (Çizelge 4.9). İnkübasyonun ilk 2 ayında tüm uygulamalarda TPH konsantrasyonunun değişime uğramadığı görülmüştür.



**Şekil 4.11** Yüksek dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C’deki TPH konsantrasyonları

Bu durum atık yağın bu süreçte parçalanmadığı izlenimini vermektedir. Ancak inkübasyonun 5. ayında TPH seviyelerinde belirgin bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Zamana bağlı değişim incelendiğinde her uygulama için önemli bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir ( $p<0,05$ ). İnkübasyon süresinin ve arıtma çamuru uygulamasının TPH konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi olduğu istatistiksel olarak belirlenmiştir. Ancak Çizelge 4.9 incelendiğinde yüksek dozda kirlenme için inkübasyon süresi ile arıtma çamuru arasındaki interaksyonun önemli olmadığı görülmektedir.

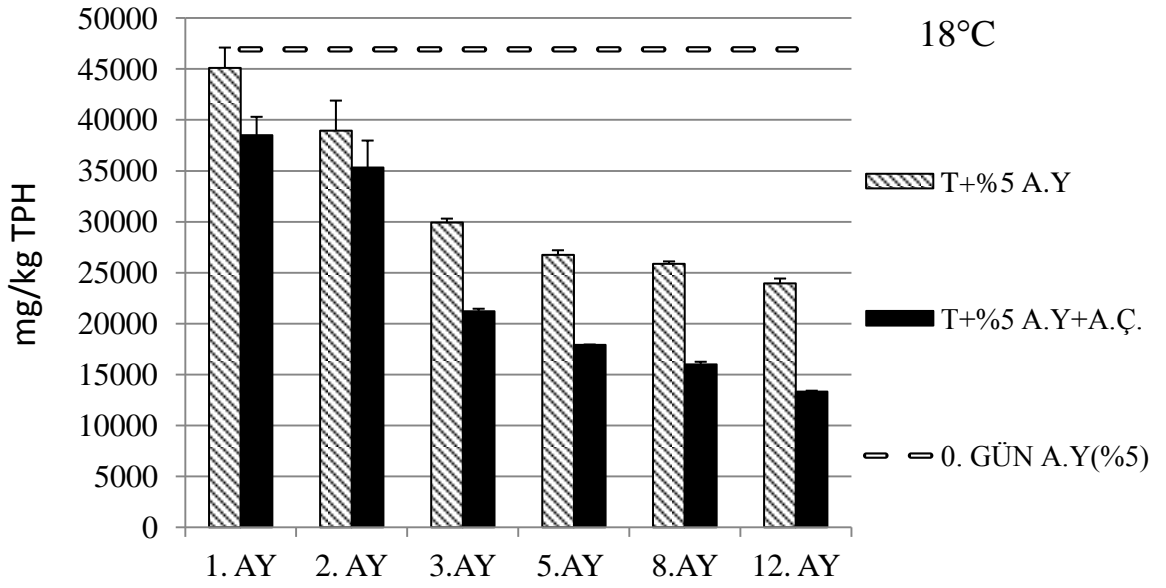
**Çizelge 4.9** Yüksek dozda (%5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28 °C’de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	300377984	5	17,06*
Uygulama	445316576,00	1	25,29*
Uygulama x İnkübasyon süresi	32415538,00	5	1,84
Hata			24

\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

TPH konsantrasyonuna ilişkin verilerin gösterildiği Şekil 4.12 incelendiğinde arıtma çamuru uygulamasının TPH seviyelerini belirgin şekilde düşürdüğü görülmektedir. Zamana bağlı değişim değerlendirildiğinde, inkübasyonun 3. ayından sonra arıtma çamuru uygulaması yapılmamış topraklarda TPH seviyelerinin çok önemli bir değişim göstermediği ortaya konmuştur. Arıtma çamuru uygulanmış kirlili topraklarda ise azalmanın devam ettiği görülmüştür. Yüksek dozda kirlenmiş topraklarda atık motor yağının parçalanmasının 28 °C’de daha fazla gerçekleştiği de dikkat çekmektedir.





**Şekil 4.12** Yüksek dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C'deki TPH konsantrasyonları

Yüksek dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların 18°C'de gösterdikleri sonuçlar incelendiğinde ise, arıtma çamuru uygulamasının önemli ölçüde farklılıklar yarattığı görülmektedir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.10) İnkübasyon zamanı ile arıtma çamuru uygulaması arasındaki etkileşim ise 28°C'dekinin aksine önemli bulunmuştur ( $p<0,05$ ).

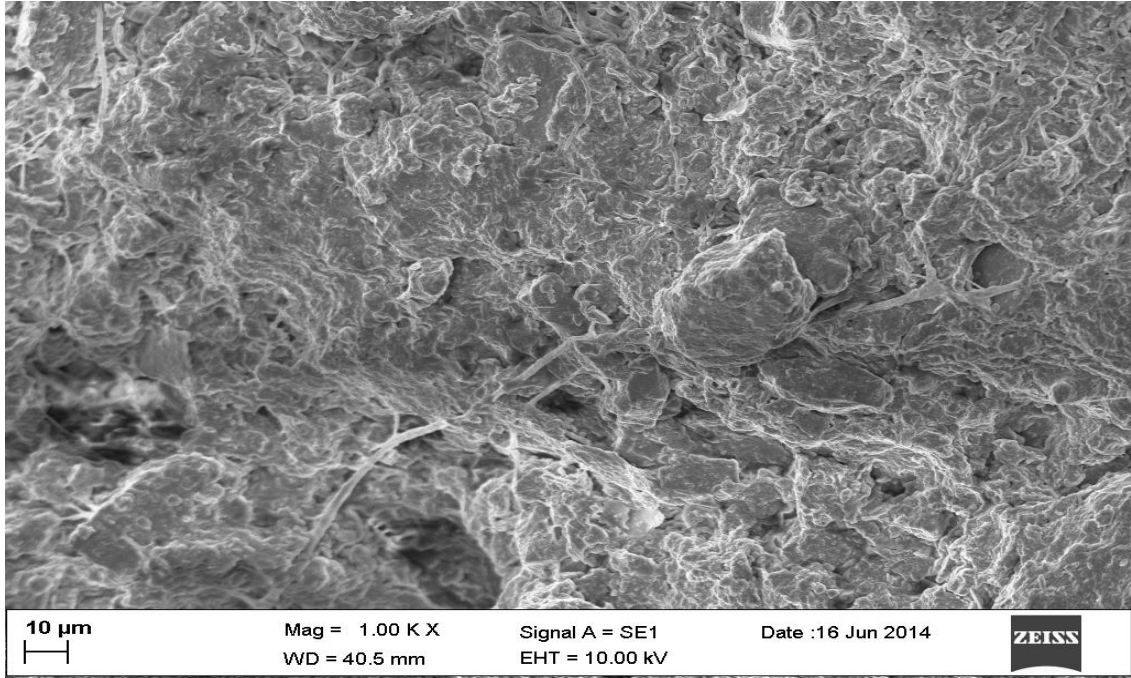
**Çizelge 4.10.** Yüksek Dozda (%5) Atık yağ ile kirlenmiş toprakların 18 °C'de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	295232000,00	5	24,45*
Uygulama	844065408,00	1	69,90*
Uygulama x İnkübasyon süresi	65590516,00	5	5,43*
Hata			24

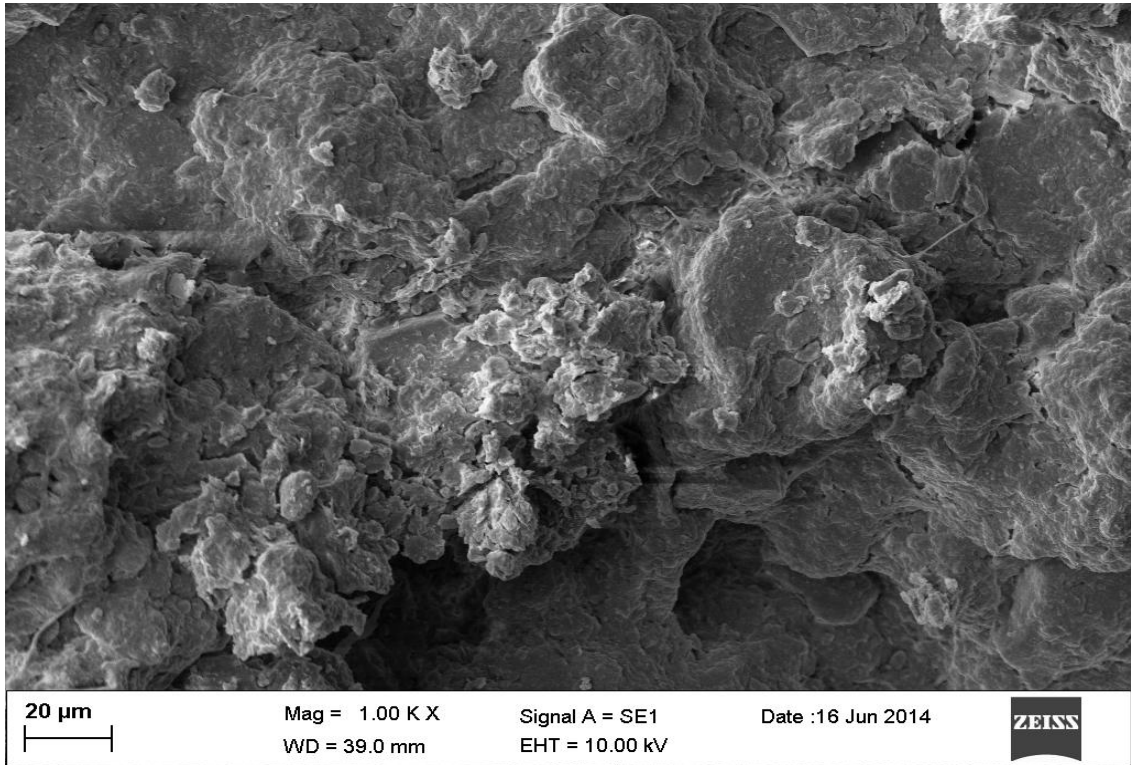
\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

Veriler incelendiğinde, yüksek dozda (%5) atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonunun ilk 5 aylık inkübasyon sürecinde önemli ölçüde azaldığı ilerleyen inkübasyon dönemlerinde arıtma çamuru uygulaması yapılmış örnekte bir

miktar azalma meydana geldiği görülmüştür. 5 aylık inkübasyon sonunda toprakların SEM görüntüleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.



**Şekil 4.13.** Arıtma çamuru uygulanmamış atık motor yağı ile kirlenmiş toprağın 5. ay sonundaki SEM görüntüsü



**Şekil 4.14.** Arıtma çamuru uygulanmış atık motor yağı ile kirlenmiş toprağın 5. ay sonundaki SEM görüntüsü

Düşük dozda atık motor yağı ile kirlenmiş topraklardaki TPH seviyeleri incelendiğinde, istatistik sonuçlarına göre inkübasyon süresi ve arıtma çamuru uygulamasının TPH konsantrasyonları üzerinde önemli olduğu tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.11). Ancak düşük dozda kirlenmiş topraklarda sıcaklığın TPH konsantrasyonuna önemli bir etkisinin olmadığı dikkat çekmektedir.

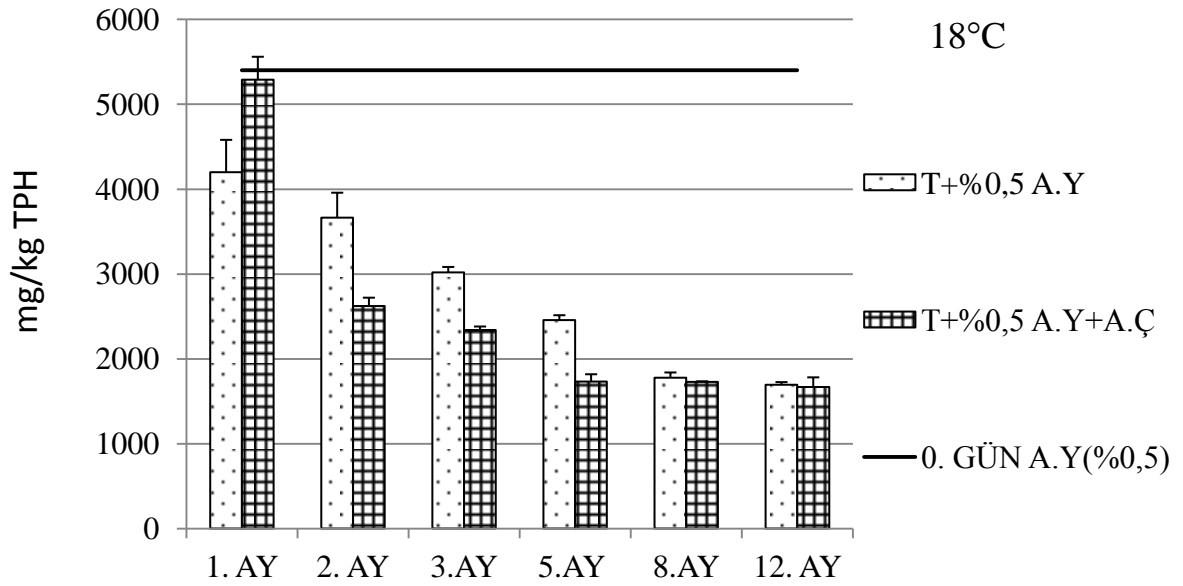
**Çizelge 4.11.** Düşük Dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda TPH konsantrasyonuna etki eden faktörlerin varyans analizi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
Sıcaklık	56652,59	1	0,18
İnkübasyon süresi	8549404,00	5	26,53*
Uygulama	6437942,50	1	19,98*
Uygulama x İnkübasyon süresi	1579560,38	5	4,90
Sıcaklık x uygulama	6065046,50	1	18,82*
Sıcaklık x inkübasyon süresi	3696015,00	5	11,47*
Sıcaklık x inkübasyon süresi x uygulama	1258849,63	5	3,91*
Hata			48

\* $p<0,05$  düzeyinde önemli

Şekil 4.15 incelendiğinde, düşük dozda kirlenmiş topraklarda 18°C 'de inkübasyonun ilk ayında arıtma çamurunun olumlu bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Ancak ilerleyen inkübasyon süresince 2., 3. ve 5. aylarda arıtma çamuru ilavesinin belirgin ölçüde TPH konsantrasyonunu azalttığı belirlenmiştir. Ancak 8. ve 12. aylarda zamana bağlı bir değişim gözlenmemiş, bunun yanı sıra arıtma çamuru uygulamasından kaynaklı bir değişimde tespit edilmemiştir.

Zamana bağlı değişim incelendiğinde ise tüm uygulamalarda TPH seviyesinde önemli miktarda azalma meydana geldiği belirlenmiştir ( $p<0,05$ ) (Çizelge 4.12). Arıtma çamuru uygulaması ile inkübasyon süresi arasındaki interaksiyon da önemli olarak tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ).



**Şekil 4.15** Düşük dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C'deki TPH konsantrasyonları

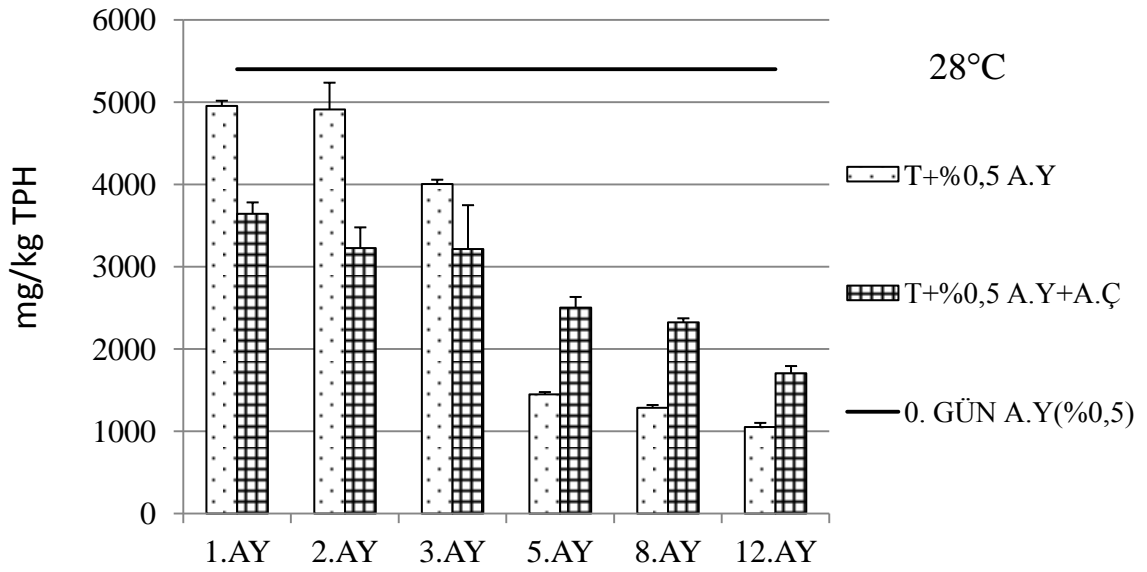
**Çizelge 4.12.** Düşük dozda (%0,5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 18 °C'de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	6611266,00	5	25,19*
Uygulama	12500208,00	1	47,63*
Uygulama x İnkübasyon süresi	2385621,25	5	9,09*
Hata			24

\*p<0,05 düzeyinde önemli

Düşük dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28°C'deki TPH konsantrasyonları incelendiğinde, arıtma çamuru uygulamasının inkübasyonun ilk 3 aylık döneminde TPH seviyesini düşürücü etki yaptığı diğer dönemlerde ise arıtma çamuru uygulaması yapılmayan topraklarda TPH seviyelerinin daha düşük olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 4.16).

İnkübasyon süresince en belirgin düşüş 5. ayda tespit edilmiştir. Zamana bağlı değişim değerlendirildiğinde TPH konsantrasyonlarının azalma trendi gösterdiği belirlenmiştir.



**Şekil 4.16** Düşük dozda (%0,5) atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C'deki TPH konsantrasyonları

İstatistiksel olarak incelendiğinde, düşük dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28 °C'deki TPH seviyelerine arıtma çamurunun önemli bir etkisi olmadığı ancak inkübasyon süresinin  $p < 0,05$  düzeyinde önemli olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.13). Buna ilaveten arıtma çamuru uygulaması ile inkübasyon süresinin etkisi de TPH üzerinde önemli bulunmamıştır.

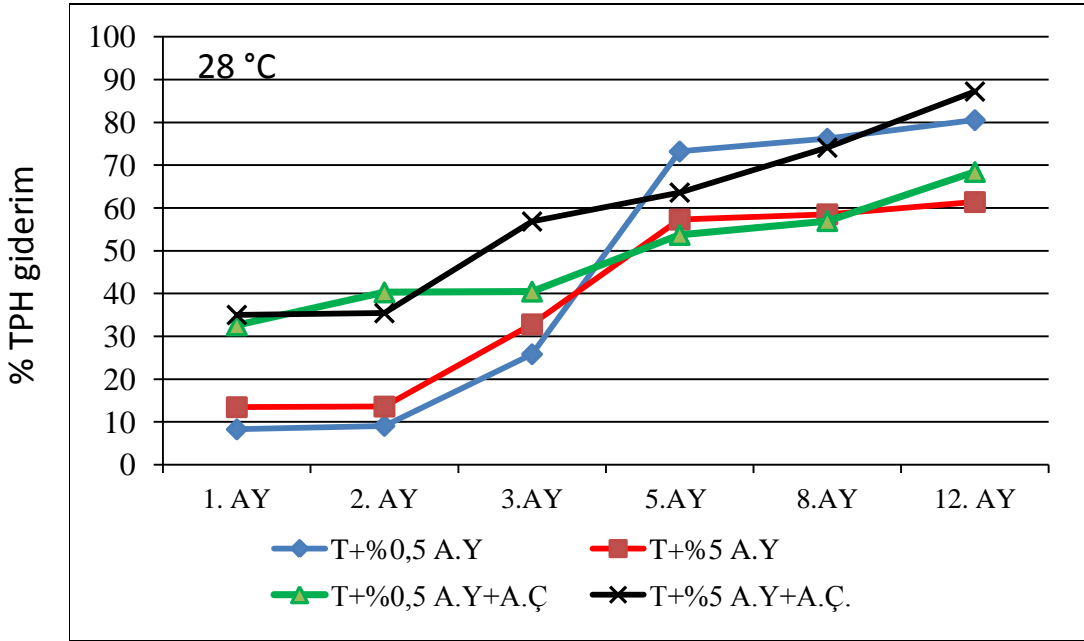
**Çizelge 4.13** Düşük dozda (%0,5) atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28 °C'de TPH giderimine etki eden faktörlerin etkisi

Varyasyon Kaynağı	SS	Serbestlik Derecesi	F <sub>istatistik</sub>
İnkübasyon süresi	5634153,50	5	14,74*
Uygulama	2780,98	1	0,01
Uygulama x İnkübasyon süresi	452788,59	5	1,18
Hata			24

\* $p < 0,05$  düzeyinde önemli

Düşük ve yüksek dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların 28°C'deki TPH giderim oranları Şekil 4.17'de gösterilmektedir. İnkübasyonun ilk ayında en düşük giderim %9 ile düşük dozla kirlenmiş toprakta belirlenirken, en yüksek giderim % 35 ile yüksek

dozda kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulanmış toprakta tespit edilmiştir. Giderim oranları değerlendirildiğinde buharlaşma oranları da önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalar ilk 18 günün sonunda buharlaşmanın büyük oranda gerçekleştiğini göstermiştir. 28°C'deki buharlaşma oranları yaklaşık olarak düşük doz için %1,2 oranında, yüksek doz için %8,9 olarak hesaplanmıştır.

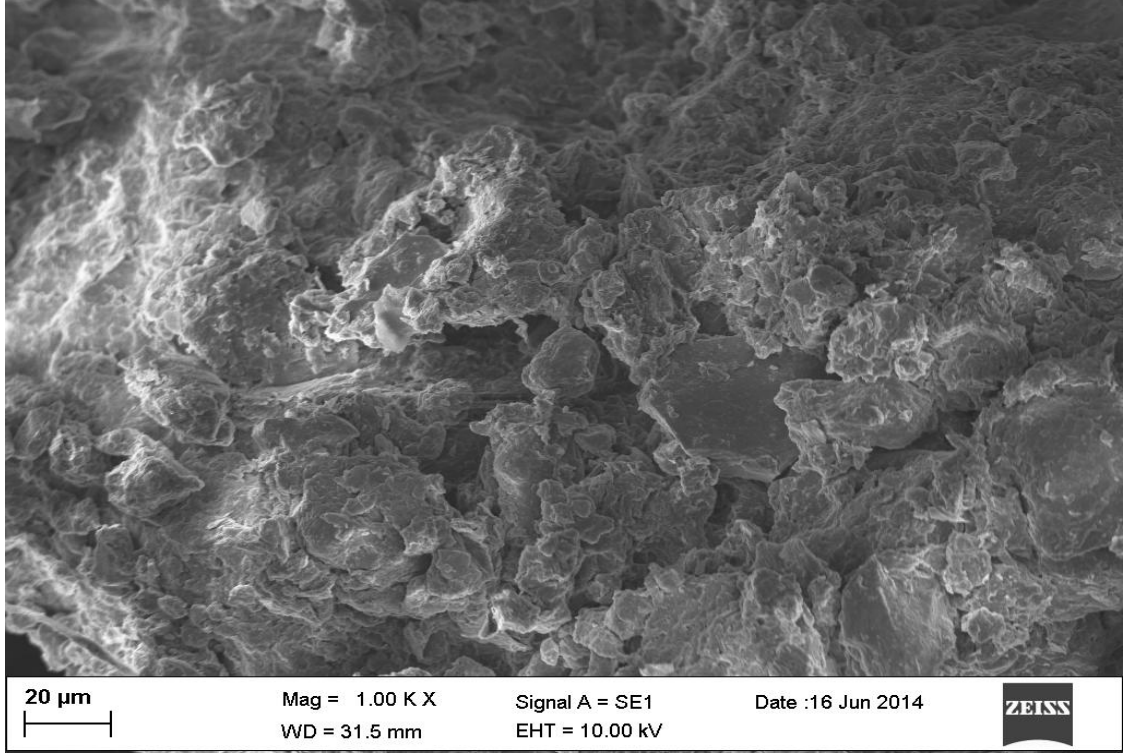


**Şekil 4.17** Atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 28 °C'deki TPH giderim oranları

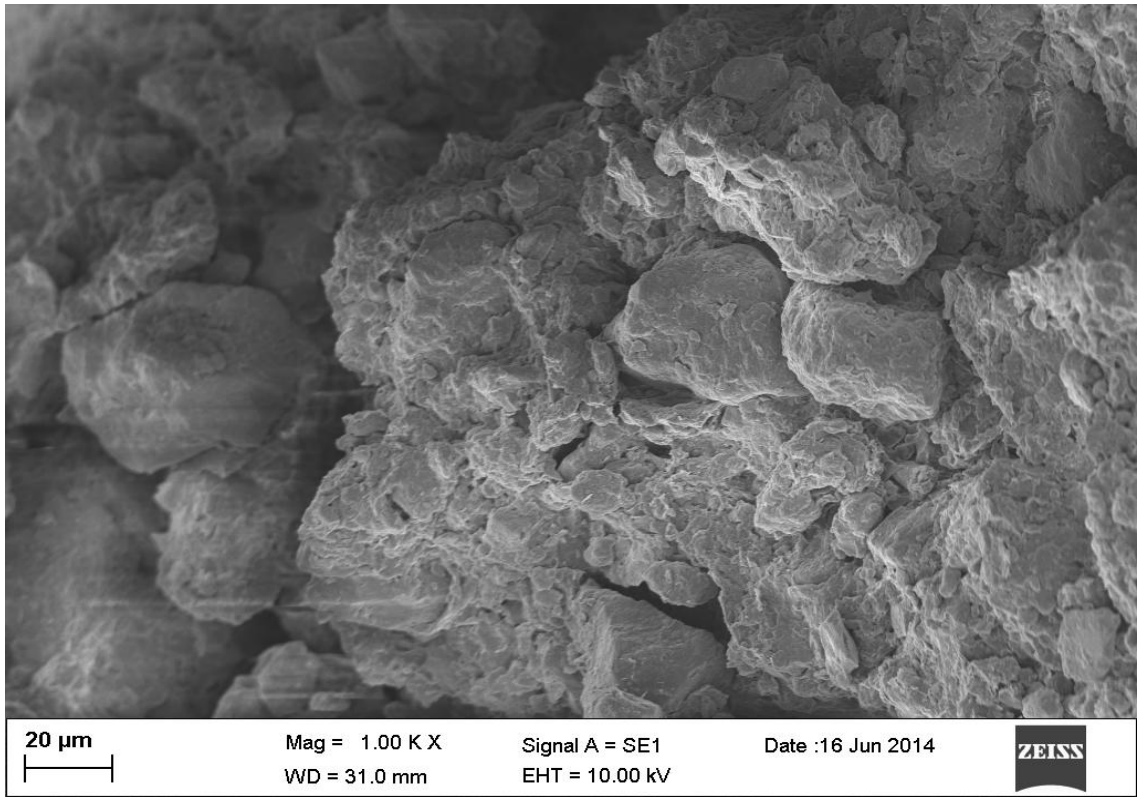
İnkübasyonun sonunda ise en yüksek giderim yüksek dozda kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılan toprakta yaklaşık %90 olarak belirlenmiştir. En düşük giderim oranı ise %60 ile arıtma çamuru uygulanmamış yüksek dozda kirlenmiş toprakta meydana gelmiştir. İnkübasyonun ilk ve son ayna ait örneklerin GC-FID tarafından okunan kromatografik okuma sonuçları da Ek 6 ve Ek 7'de verilmiştir.

Yapılan bir çalışmada, 40000 ppm atık motor yağı ile kirlenmiş toprakta 42 gün sonunda besin ilavesi yoluyla %69,2 oranında, besin ilavesi yapılmamış toprakta ise %43,2 oranında olduğu bulunmuştur (Abdulsalam ve Omale 2009).

28 °C'de inkübasyon sonunda en yüksek giderimin gerçekleştiği yüksek dozda kirlenmiş+arıtma çamuru uygulanmış toprak örneği ile en düşük giderimin gerçekleştiği yüksek dozda kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmayan toprak örneklerine ait SEM görüntüleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmektedir.

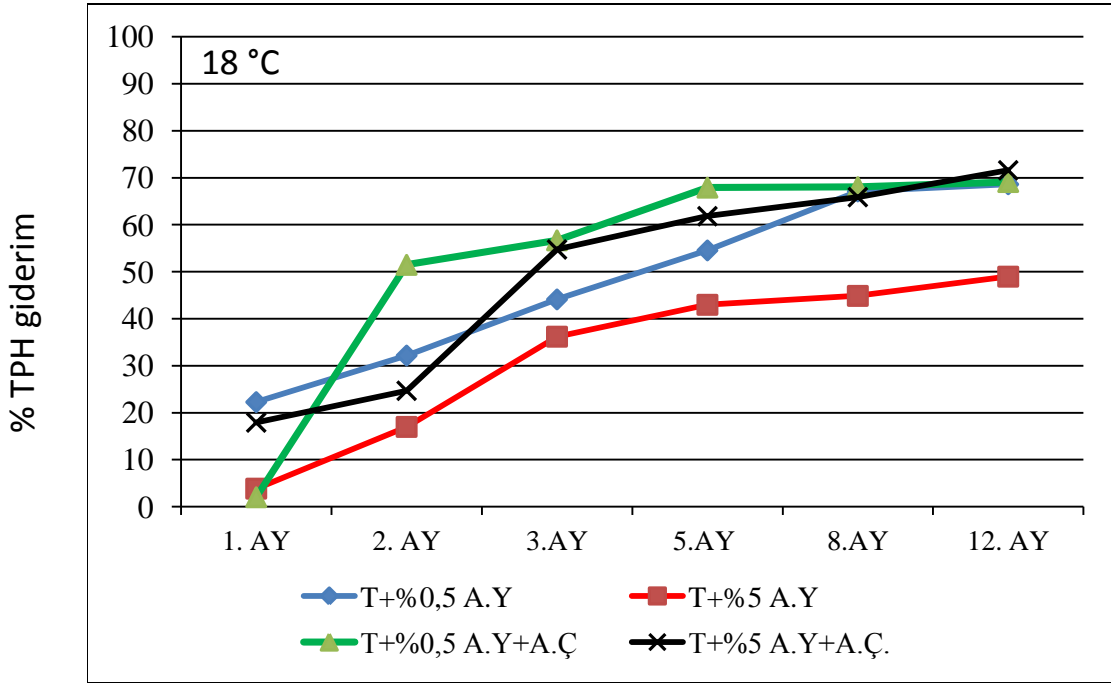


**Şekil 4.18** 28 °C’de en yüksek giderimin gerçekleştiği yüksek dozda kirlenmiş-arıtma çamuru uygulanmamış toprak örneğinin 12 ay sonundaki SEM görüntüsü



**Şekil 4.19** 28 °C’de en yüksek giderimin gerçekleştiği yüksek dozda kirlenmiş+arıtma çamuru uygulanmış toprak örneğinin 12 ay sonundaki SEM görüntüsü

18 °C’de TPH seviyelerinde meydana gelen giderim oranları kıyaslandığında, giderim oranlarının 28°C’de daha fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.20). Bu durum sıcaklığa bağlı olarak petrolü hidrokarbonların parçalanma oranlarının değiştiğini göstermektedir. Atık motor yağlarının toprakta bozunma oranlarının 1 yılda %24-82 arasında değiştiği yapılan bir çalışma ile bildirilmiştir (Vazquez ve Duhalt 1989).



Şekil 4.20 Atık motor yağı ile kirlenmiş toprakların 18 °C’deki TPH giderim oranları

Şekil 4.20 incelendiğinde, inkübasyonun başlangıcında en düşük giderim oranı %2 ile düşük dozda atık yağ ile kirlenmiş ve arıtma çamuru uygulaması yapılmış toprakta tespit edilirken, en yüksek giderimin %32 ile arıtma çamuru uygulanmamış düşük doz ile kirlili toprakta olduğu belirlenmiştir. Bu durum inkübasyonun başlarında arıtma çamuru ilavesinin atık yağ mineralizasyonunu inhibe ettiğini düşündürmektedir. Buharlaşma kayıpları göz önüne alındığında yüksek ve düşük doz için 18 °C’de buharlaşma olmadığı belirlenmiştir. 12 aylık inkübasyonun sonunda en düşük giderim %49 ile yüksek dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakta gerçekleşmiştir. Bu durum yüksek miktarda atık motor yağı ile kirlenmiş topraklarda doğal giderimin oldukça güçlü olduğunu göstermektedir. En yüksek giderim ise arıtma çamuru uygulaması yapılmış yüksek dozda kirlili toprakta %72 oranında meydana gelmiştir. Organik madde ilavesinin nutrient açısından mikroorganizmaların faaliyetlerini hızlandırarak atık yağın



parçalanmasını kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Yapılan bir çalışmada, 14000 mg/kg TPH içeren bir toprakta 140 gün sonra nutrient ilavesinin %80 oranında TPH giderimi sağladığı bildirilmiştir (Grace Liu ve ark. 2011).

Düşük dozda kirlenmiş topraklardaki giderim oranları incelendiğinde arıtma çamuru ilavesinin önemli bir etki yapmadığı görülmektedir. İnkübasyon sonunda ise yaklaşık %70 oranında giderim oranı tespit edilmiştir. İnkübasyonun ilk ve son ayına ait örneklerin GC-FID tarafından okunan kromatografik okuma sonuçları da Ek 8 ve Ek 9'da verilmektedir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Dünya nüfusunun artması ve teknolojinin gelişimi ile birlikte enerji tüketiminin de artışı, petrol sektöründe yaşanan gelişme ve değişimlerin yakından izlenmesini zorunlu hale getirmektedir. Stratejik öneminin yanı sıra, petrolün üretimi, taşınımı ve kullanımı safhalarında meydana gelen kazalar sonucu çevrede de önemli ölçüde kirlilik meydana gelmektedir. Petrol, yapısında karmaşık organik yapıları bulundurmaktadır. Bu karmaşık yapı, çevresel açıdan zararlara neden olmaktadır. Petrol kirliliği ortamdaki canlı hayatının tehlikeye girmesine, bazı türlerin yok olmasına, yer altı ve yer üstü kaynaklarının kirlenmesine neden olmakta, yapısında bulunan uçucu bileşenlerin buharlaşması ile yangın tehlikesine yol açabilmekte ve böylece doğanın ekolojik dengesini bozmaktadır.

Ham petrol ve atık mineral yağların kirliletiçi gücü oldukça yüksektir. Atık motor yağları, düşük ve yüksek moleküler ağırlıkta olan (C<sub>15</sub>-C<sub>20</sub>) alifatik hidrokarbonları, aromatik hidrokarbonları, PCB'leri, klorodibenzofuranları, yağlayıcı katkı maddelerini, ayrılmış ürünleri, ağır metalleri (alüminyum, krom, tin, kurşun, mangan, nikel) ve silikon gibi farklı kimyasalları içermektedir. Bu yağlar doğada doğal bulunmayan fakat yaygın olarak rastlanan toksik kirlileticilerdir. Yüksek miktarda atık motor yağı, motor yağı değiştiğinde ve kanallara verildiğinde su drenajıyla, açık boş arazi ve tarım arazilerinde motor mekanikleri ve üretici mekanizmalar tarafından çevreye karışmaktadır.

Petrol ile kirlenmiş toprakların arıtılması oldukça pahalı ve güç olup, uzun zaman gerektirmektedir. Petrol, toprak kırıntılarını dağıtarak toprak strüktürünü etkilemekte, böylece toprağın hava ve su ekonomisini bozmaktadır. Toprak kolloidleri olan humus ve kilin yüzeyini kaplayarak bunların besin maddelerini tutma kapasitesini (adsorpsiyon kapasitesini) azaltmakta ve böylece toprakta besin maddesi iyon dengesini de bozulmasına sebep olmaktadır. Petrol ürünü olan mineral yağların toprakta kalma süresi (30-40 yıl), petrolün kalma süresi (70 yıldan çok) çok uzun olduğundan zarar derecesi de o derece tehlikelidir. Bu nedenle petrol kökenli hidrokarbon konsantrasyonları kirliliğin gideriminde tespit ve takip edilmelidir.

Biyoremediasyon, petrol kökenli hidrokarbonların gideriminde toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerini bozmadan, kirleticinin biyolojik yöntemlerle parçalanarak giderilmesi metotudur. Bu yaklaşımda benimsenen metotlardan biri de azot, fosfor vb. besin ilavesi ile toprak mikroorganizmaları harekete geçirildiği biyolojik uyarıdır. Bu çalışma kapsamında sonuçlar incelendiğinde, biyolojik uyarımı gerçekleştirmek üzere uygulanan gıda kökenli arıtma çamurunun ham petrol ve atık dizel motor yağı ile kirlenmiş topraklardaki TPH konsantrasyonuna etkileri şöyle sıralanabilir:

- %0,5 ve %5 olarak uygulanan kirletici dozlarının ham petrol ve atık motor yağına göre TPH giderimini farklı boyutlarda etkilediği ortaya çıkmıştır. Toprağa verilen kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından kullanıldığı yapılan deneyler sonucunda tespit edilmiştir.
- TPH giderimlerine bakıldığında; her iki sıcaklık için ham petrol ile kirlenmiş topraklarda giderimin daha fazla olduğu dikkat çekmektedir.
- Her iki tip kirletici uygulanan topraklarda inkübasyon boyunca TPH konsantrasyonun düştüğü belirlenmiştir. Düşük doz ile (%0,5) kirlenmiş topraklarda arıtma çamuru ilavesi TPH konsantrasyonunun azalmasında önemli etki göstermemiştir. Yüksek dozda (%5) ise gerek atık yağ gerekse ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH gideriminde olumlu bir katkı sağlamıştır.
- En yüksek TPH giderimi 28°C’de meydana gelmiştir.
- Her iki sıcaklıkta da TPH gideriminin büyük bir oranının inkübasyonun 3. Ayından sonra meydana geldiği belirlenmiştir. 5. Aydan sonra ise giderim oranlarında önemli bir değişiklik belirlenmemiştir. Bu durum düşük zincirli hidrokarbonların daha kolay parçalanmaya uğradığını yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonların ise güç parçalandığını göstermektedir.
- 12 aylık inkübasyon sonunda arıtma çamuru uygulaması düşük doz ham petrol ve atık yağ ile kirlenmiş toprakta 28 °C’de TPH giderimine katkı sağlamamıştır. İnkübasyonun ilk 3 aylık süresinde arıtma çamurundan kaynaklı besin ilavesinin TPH seviyesinin azalmasına katkıda bulunmuştur. Ancak arıtma çamurundaki besinlerin mineralize olmasıyla birlikte ortaya çıkan ürünler petrolü hidrokarbonlarla toksik reaksiyon vererek mikroorganizma faaliyetlerini inhibe etmiş olabilirler.

- 12 aylık inkübasyon sonunda arıtma çamuru uygulaması 28 °C’de yüksek doz ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH giderimini %16 oranında artırırken atık yağ ile kirlenmiş topraklarda %30 oranında arttırmıştır.
- 12 aylık inkübasyon sonunda arıtma çamuru uygulaması 18 °C’de yüksek doz ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH giderimini %25 oranında artırırken atık yağ ile kirlenmiş topraklarda %31 oranında arttırmıştır.
- 12 aylık inkübasyon sonunda arıtma çamuru uygulaması 18 °C’de düşük doz ham petrol ile kirlenmiş topraklarda TPH giderimini %9 oranında artırırken atık yağ ile kirlenmiş topraklarda %1,5 oranında arttırmıştır.

Sonuç olarak, elde edilen veriler doğrultusunda atık motor yağı ile ham petrol arasında toprakta biyolojik parçalanma süreçlerinin farklı olduğu ortaya konmuştur. Gösterdikleri fiziksel ve kimyasal özellikler bu kirleticilerin topraktaki davranışlarını farklı boyutlarda etkilemekte ve verdikleri tahribatta aynı oranda değişmektedir. Ham petrolün, atık motor yağına göre daha çabuk parçalanma özelliğine sahip olduğu inkübasyon süreci boyunca ortaya konmuştur. Topraktaki doğal mikroorganizmaların petrolü hidrokarbonları parçalama kabiliyetlerinin olduğu yapılan çalışma sonucunda belirlenmiştir. Bu mikroorganizmaların biyolojik uyarım ile faaliyetlerinin artırılması ise arıtma çamuru uygulaması ile mümkün olmuştur. Arıtma çamurları içerdikleri azot, fosfor, vb. gibi besin maddeleri sayesinde mikroorganizmaların biyolojik faaliyetlerinin artmasına ve karbonlu maddeleri içeren kirleticileri de besin olarak değerlendirerek parçalanmasına katkı sağlamaktadırlar. Toprağa verilmesinde sakınca bulunmayan, yönetmelik sınır değerlerine uygun çamurların petrol ve petrol ürünlerinin gideriminde kullanılması hem arıtma çamurlarının bertarafını gerçekleştirmekte hem de toprağın biyolojik olarak arıtımına katkıda bulunmaktadır. Kirleticinin dozu, türü ve çevresel şartlar (sıcaklık, nem, vs.) göz önüne alınarak ve uygun arıtma çamuru dozu seçilerek belirlenen sürelerde takibinin yapılmasıyla biyolojik bozunma süreci başarı ile yürütülebilecektir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde de, deneme kapsamında elde edilen verilerin bu çalışmalara uyumlu ve destekleyici özellikte olduğu ortaya konmaktadır. Çalışma kapsamında seçilen kirletici türleri ve dozları, deneme toprağı, simüle edilen sıcaklıklar ve inkübasyon süresinin orijinal nitelikte olması literatüre önemli bir katkı sağlamıştır.

## KAYNAKLAR

- Abdulsalam, S., Omale, A.B. 2009.** Comparison of Biostimulation and Bioaugmentation Techniques for the Remediation of Used Motor Oil Contaminated Soil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, Vol.52, n. 3: pp. 747-754.
- Abioye, O.P, Abdul Aziz, A., Agamuthu, P. 2010.** Enhanced Biodegradation of Used Engine Oil in Soil Amended with Organic Wastes. *Water Air and Soil Pollution*, 209, 173 – 179.
- Abioye, O.P., Abdul Aziz, A., Agamuthu, P. 2009.** Stimulated biodegradation of used lubricating oil in soil using organic wastes. *Malaysian Journal of Science*, 28, 2,127-133.
- Achuba, F. I., Peretiemo-Clarke, B. O. 2008.** Effect of spent engine oil on soil catalase and dehydrogenase activities. *Int. Agrophy*. 22,1-4.
- Agarry, S.E., Owabor, C.N., Yusuf, R.O. 2010.** Studies on Biodegradation of Kerosene in Soil under Different Bioremediation Strategies, *Bioremediation Journal*, 14,3, 135–141.
- Al-Awadhi, N., Al-Daher, R., Nawawy, A., Balba, M.T. 1996.** Bioremediation of oil contaminated soil in Kuwait: I. Landfarming to remediate oil- contaminated soil. *J. Soil Contam.* 5, 243-260.
- Altınbaş, U., Alper, E. 1992.** Toprakta Petrol Kirliliği. *Bilim ve Teknik Dergisi*, Şubat sayısı, 17-18.
- Alvarez, P.J.J., Anid, P.J., Vogel, T.M. 1991.** Kinetics of aerobic biodegradation of benzene and toluene in sandy aquifer material. *Biodegradation*, 2, 43-51.
- Anonim, 1985.** Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF Copyright by American Public Health Association, Washington, 1269p.
- Anonim, 2009.** Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü (TPAO), 2008 Sektör Raporu.
- Anonim, 2012.** Ham Petrolün Destilasyonu. Kimya Teknolojisi, 524KI0295, Millî Eğitim Bakanlığı, Ankara.
- Anonim, 2012.** Petrol İşleri Genel Müdürlüğü 2012 Faaliyet Raporu. <http://www.pigm.gov.tr/istatistikler.php>. (Erişim tarihi: 11.08.2014)
- Anonim, 2013.** Türkiye Petrolleri A.O. Genel Müdürlüğü, 2012 Yılı Ham petrol ve Doğal Gaz Sektör Raporu, Ankara.
- Anonim, 2014.** Türkiye'nin Enerji Stratejisi, [http://www.mfa.gov.tr/turkiye\\_nin-enerji-stratejisi.tr.mfa](http://www.mfa.gov.tr/turkiye_nin-enerji-stratejisi.tr.mfa) (Erişim tarihi: 15.08.2014)
- Atlas, R.M. 1977.** Stimulated Petroleum Biodegradation. *Crit. Rev. Microbiol.* 5, 371-386.
- Atlas, R.M. 1981.** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons, An Environmental Perspective. *Microbial Rev.*, 45, 180-209.

- Atlas, R.M. 1981.** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: an Environmental Perspective, *Microbiological Reviews*, 45,1, 180-209.
- Atlas, R.M. 1992.** Petroleum Microbiology in Encyclopedia of Microbiology, pp. 363–369, Academic Press, Baltimore, Md, USA.
- Atlas, R.M., Bartha, R. 1972.** Degradation and mineralization of petroleum by two bacteria isolated from coastal water. *Biotechnol. Bioeng.* 14, 297-308.
- Atlas, R.M., Bartha, R. 1992.** Hydrocarbon Biodegradation and Oil Spill Bioremediation, *Adv. Microb. Ecol.*, 12, 287-338.
- Bayraç, H.N. 1999.** Uluslararası Doğalgaz Piyasasının Ekonomik Analizi, Türkiye'deki Gelişimi ve Eskişehir Uygulaması, Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Bayraç, H.N. 2005.** Uluslararası Petrol Piyasasının Ekonomik Analizi, Finans-Politik ve Ekonomik Yorumlar, 499, 42, 6-20.
- Beşergil, B. 2009a.** Rafineri Prosesleri. Ege Üniversitesi Yayınları, İzmir.
- Beşergil, B. 2009b.** Petrol ve Petrol Kimyası, ISBN 978-975-483-795-7, İzmir.
- Braddock, J.F., Ruth M.L., Catterall P.H., Walworth J.L., McCarthy K.A. 1997.** Enhancement and inhibition of microbial activity in hydrocarbon-contaminated arctic soils: implications for nutrient-amended bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2078-2084.
- Braddock, J.F., Walworth J.L., McCarthy K.A. 1999.** Biodegradation of aliphatic vs. aromatic hydrocarbons in fertilized arctic soils. *Bioremediation Journal* 3, 105-116.
- Bremner, J.M., Mulvaney, C.S. 1982.** Nitrogen-Total. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph No:9 (2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA, p.595-622.
- British Petrol (BP), 2004.** Statistical Review of World Energy.
- British Petrol (BP), 2009.** Statistical Review of World Energy.
- Caravaca, F., Roldan, A. 2003.** Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludges under semiarid Mediterranean condition. *Geoderma*, 117, 53-61.
- Cerniglia, C.E. 1992.** Biodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Biodegradation*, 3, 351-368.
- Chaineau, C. H., Rougeux, G., Yepremian, C., Oudot, J. 2005.** Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 37, 8, pp. 1490–1497.
- Chaineau, C.H., Morel, J.L., Oudot, J. 1995.** Microbial degradation in soil microcosms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings. *Environmental Science and Technology*, 29, 1615-1621.
- Chorom, M., Hosseini, S.S. 2011.** Bioremediation of Crude Oil-Polluted Soil by Sewage Sludge. *Pedologist*, 294-301.

**Cooney, J. J. 1980.** Microorganisms Capable of Degrading Refractory Hydrocarbons in Ohio Waters, Ohio Water Resources Center, Columbus, OH for the Office of Water Research and Technology, Washington, D.C., Rapor No. 493X, [https://kb.osu.edu/dspace/bitstream/1811/36346/1/OH\\_WRC\\_493X.pdf](https://kb.osu.edu/dspace/bitstream/1811/36346/1/OH_WRC_493X.pdf) Erişim Tarihi: 21.05.2013.

**Daling, P.S., Faksness, L.G., Hansen, A.B., Stout, S.A. 2002.** Improved and standardized methodology for oil spill fingerprinting. *Environ. Forensics*, 3, 263– 278.

**Das, N., Chandran, P. 2011.** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview, 2011, SAGE-Hindawi Access to Research Biotechnology Research International Volume 2011, Article ID 941810, s 13

**Dibble, J.T., Bartha, R. 1979.** Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge. *Appl. Environ. Microbiol.* 37, 729-739.

**DPT, 2001.** VIII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Petrol-Doğalgaz Çalışma Grubu, Ankara: DPT Ya. No: 2606-ÖİK: 620.

**Ebuehi, O.A.T., Abibo, I.B., Shekwolo, P.D., Sigismund, K.I., Adoki, A., Okoro, I.C. 2005.** Remediation of crude oil contaminated soil by enhanced natural attenuation technique. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt.* 9 (1), 103-106.

**El-Nawawy, A.S., Ghobrial, F., Elimam, A. 1992.** Feasibility study of disposal of oily sludge in Kuwait. Proceedings of the 2nd international conference on new frontiers for hazardous waste management. Pittsburgh, PA, 20 to 30 September.162-8.

**Erdoğan, E.E., Şahin, F., Karaca, A. 2014.** Determination of petroleum-degrading bacteria isolated from crude oil-contaminated soil in Turkey. *African Journal of Biotechnology*, 11,21, 4853-4859.

**Ferguson, S.H., Franzmann, P.D., Revill, A.T., Snape, I., Rayner, J.L. 2003.** The effects of nitrogen and water on mineralization of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial Antarctic soils. *Cold Regions Sci. Technol.* 37, 197-212.

**Fernandez-Lima, F.A., Becker, C., McKenna, A.M., Rodgers, R.P., Marshall, A.G., Russell, D. H. 2009.** Petroleum Crude Oil Characterization by IMS-MS and FTICR MS. *Anal. Chem.* 81, 9941–9947.

**Gee, G.W., Bauder, J.W. 1982.** Particle Size Analysis. in A. Klute (ed.): Methods of Soil Analysis. Part 1. Agron. 9, 2<sup>nd</sup> ed., ASA, SSSA, Madison, WI, p. 384-412.

**Gogoi, B.K., Dutta, N.N., Krishnamohn, T.R. 2003.** A case study of bioremediation of petroleum-hydrocarbon contaminated soil at a crude oil spill site. *Journal of Advances in Environmental Research*, 7, 767-782.

**Gojgic-Cvijovic, G.D., Milic, J.S., Solevic, T.M., Beskoski, V.P., Ilic, M.V., Djokic, L. S., Narancic, T.M., Vrvic, M.M. 2012.** Biodegradation of petroleum sludge and petroleum polluted soil by a bacterial consortium: a laboratory study. *Biodegradation*, 23, 1–14.

**Grishchenkov, V.G., Townsend, R.T., McDonald, T.J., Autenrieth, R.L., Bonner, J.S., Boronin, A.M. 2000.** Degradation of Petroleum Hydrocarbons by Facultative Anaerobic Bacteria Under Aerobic and Anaerobic Conditions. *Process Biochemistry*, 35,889-896.

**Haus, F., Boissel, O., Junter G.A. 2004.** Primary and Ultimate Biodegradabilities of Mineral Base Oils and Their Relationships with Oil Viscosity. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 54,189-192.

**ISO 16703, 2004.** Soil quality-Determination of content of hydrocarbon in the range C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> by gas chromatography.

**İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ), 2013.** (b.t.). Petrol, Doğal Gaz ve Jeotermal Enerji Hakkında Merak Edilenler. [http://web.itu.edu.tr/~pdgmb/question/faq\\_t.html#3](http://web.itu.edu.tr/~pdgmb/question/faq_t.html#3) Erişim tarihi: 11.08.2014

**Jim, C.P., Atlas, R.M. 2005.** Bioremediation of contaminated soils and aquifers. In: Bioremediation: Applied Microbial Solution for Real-World Environmental Clean Up. Atlas, R.M., and Jim, C.P (ed) ASM Press, Washington, D.C., pp.139-219

**Kaçar, B. 1994.** Bitki ve Toprağın Kimyasal Analizleri: III. Toprak Analizleri. A.Ü.Z.F. Eğitim, Araştırma ve Geliştirme Vakfı Yayınları, Yayın No: 3, Ankara. s. 268-270.

**Karaca, A., Turgay, O.C. 2012.** Toprak Kirliliği. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 1(1), 13 - 19.

**Kaya, E. 2004.** Türkiye’de Uygulanan Enerji Politikaları ve Sonuçları, Kara Harp Okulu Bilim Dergisi, 1,14, Ankara.

**Keeney, D.R., Nelson, D.W.1982.** Nitrogen-Inorganic Forms. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph No:9 (2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA, p. 643-693.

**Kim, S., Lee, S., Kim, D., Kim, J. 2006.** Comparisons of efficiency of bioremediation methods in diesel contaminated soil. Available at <http://www.ddd.go.th/18wcss/techprogram/P17751.HTM>. Erişim tarihi: 14 Temmuz 2009.

**Kim, S.H., Lee, S., Kim, D.Y., Kim, J.G. 2007.** Degradation characteristic of waste lubricants under different nutrient condition. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 65-72.

**Lal, B., Khanna, S. 1996.** Degradation of crude oil by *Acinetobacter calcoaceticus* and *Alcaligenes odorans*. *Journal of Applied Bacteriology*, 81, 4, 355–362.

**Leahy, J.G., Colwell, R.R. 1990.** Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol. Rev.* 54, 305–315.

**Leahy, J.G., Colwell, R.R. 1990.** Microbial degradation of hydrocarbons in the environment. *Microbiol Rev.* 54,305-315.

**Lee, K., Tremblay, G.H., Levy, E.M. 1993.** Bioremediation: application of slowrelease fertilizers on low-energy shorelines. In: Proceedings of the International Oil Spill Conference, Am. Petroleum Inst., Washington, DC, pp. 449-454.

**Lee, S.H., Ha, S.H., Hiep, N.M., Chang, W.J., Yoon-Mo Koo, Y.M. 2008.** Lipase-catalyzed synthesis of glucose fatty acid ester using ionic liquids mixtures. *Journal of Biotechnology*, 133, 486–489.

**Maletic, S., Dalmacija, B., Roncevic, S., Agbaba, J., Ugarcina Perovic, S. 2011.** Impact of hydrocarbon type, concentration and weathering on its biodegradability in



soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46, 10, pp. 1042-1049, ISSN 1093- 4529.

**Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., Vandecasteele, J.P. 2003.** Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & Gas Sci. Technol. – Rev.IFP*, 58,4, 441-448.

**Margesin, R. Schinner, F. 1997a.** Bioremediation of diesel-oil contaminated alpine soils at low temperatures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47,462-468.

**Margesin, R., Schinner, F. 1997b.** Efficiency of Indigenous and Inoculated cold – adapted soil Microorganisms for Biodegradation of Diesel Oil in Alpine soils. *Appl. Environ. Microbiol* 67, 7, 2660 – 2664.

**Margesin R., Schinner F. 2001a.** Biodegradation and bioremediation of hydrocarbons in extreme environments. *Appl Microbiol Biotechnol.* 56, 650–663.

**Margesin, R., Schinner, F. 2001b.** Bioremediation (natural attenuation and biostimulation) of diesel oil contaminated soil in an Alpine Glacier Skiing area. *Appl. Environ. Microbiol.* 67,3127– 3133.

**Miller, E.C., Miller, J.A. 1981.** Searches for the ultimate chemical carcinogens and their reactions with cellular macromolecules. *Cancer.* 47, 2327-234.

**Namkoong, W., Hwang, E. Y., Park, J.S., Choi, J. Y. 2002.** Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. *Journal of Environmental Pollution*, 119, 23-310.

**Nelson, D.W., Sommers L.E. 1982.** Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter, Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph No:9 (2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA, p. 539-577.

**Nilanjana, D., Chandran, P. 2011.** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview. *Biotechnology Research International*, pp. 1-13, ISSN 2090-3138.

**Nilanjana, D., Preethy, C. 2010.** Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview, *Biotechnology Research International*, Article ID 941810, 13 p, doi:10.4061/2011/941810.

**Odu, C.T I. 1977.** Pollution and the Environment. *Bull. Sci. Assoc. Nig.*, Cilt 3, No. 2, s.284 -285.

**Olsen, S.R., Sommers, L.E. 1982.** Phosphorus. Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties. Agronomy Monograph No:9 (2<sup>nd</sup> ed.) ASA-SSSA. Madison, Wisconsin. USA, p. 403-427.

**Pala, D.M., De Carvalho, D.D., Pinto, J.C., Sant-Anna Jr. G.L. 2006.** A suitable model to describe bioremediation of a petroleumcontaminated soil. *Int. Biodeterioration Biodegradation*, 58,3-4, 254-260.

**Perry, J.J. 1984.** Microbial metabolism of cyclic alkanes in *Petroleum Microbiology*, R. M. Atlas, Ed., pp. 61–98,Macmillan, New York, NY, USA.

**Plohl, K., Leskovsek, H., Bricelj M. 2001.** Biological Degradation of Motor Oil in Water. *Acta Chim. Slov.*, 49,279-289.

- Sandvik, S., Lode, A., Pedersen, T.A. 1986.** Biodegradation of oily sludge in Norwegian soils. *Appl. Microbiol.* 23, 297-301.
- Sarkar, D., Ferguson, M., Datta R., Birnbaum, S. 2005.** Bioremediation of petroleum hydrocarbons in contaminated soils: comparison of biosolids addition, carbon supplementation, and monitored natural attenuation. *Environmental Pollution*, 136-1, 187-195.
- Simanzhenkov, V., Idem, R. 2003.** Crude Oil Chemistry, CRC Press, ISBN 0203014049, 402 p.
- Sonel, N. 1997.** Petrol Jeolojisi, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları No: 46
- Steffan, R., Mccloy, J. K., Vainberg, S., Condee, C. W., Zhang, D. 1997.** Biodegradation of the Gasoline Oxygenates Methyle tert-Butyl Ether, Ethyl tert- Butyl Ether and tert – Amyl Methyl Ether by Propane-Oxidizing Bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4216-4222.
- Tisdale, L.S., Nelson, W.L. 1975.** Soil fertility and fertilizers, 3rd Edition, Macmillan Publishing Co. Inc., NY. pp. 23-45.
- Toprak, S. 2007.** Malzemeleri (Çelik, Çinko, Kurşun, Pirinç, Alüminyum) Koruyan Koruyucu Yağların Zamanla Değişen Fizikokimyasal Özellikleri, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana.
- Ubochi, K.C., Ibekwe V.I., Ezelji, E.U. 2006.** Effect of inorganic fertilizier on microbial utilization of hydrocarbons on oil contaminated soil. *African Journal of Biotechnology*, 5, 17, 1584-1587.
- Ulrici, W. 2000.** Contaminant soil areas, different countries and contaminant monitoring of contaminants in Environmental Process II. Soil Decontamination Biotechnology, H. J. Rehm and G. Reed, Eds., vol. 11, pp. 5–42.
- Uysal, A. 2006.** Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi, Yüksek Lisans tezi, Isparta.
- Ünal, H., Başkaya, H.S. 1981.** Toprak Kimyası. Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları 759, Ankara, 270 s.
- Üşümezsoy, Ş., Şen Ş. 2003.** Yeni Dünya Petrol Düzeni ve Körfez Savaşları, İnkilap Yayınları, İstanbul.
- Vazquez-Duhalt R. 1989.** Environmental impact of used motor oil. *Sci Total Environ* 79(1), 1-23.
- Walworth J., Braddock J., Woolard C. 2001.** Nutrient and temperature interactions in bioremediation of cryic soils. *Cold Regions Science and Technology*, 32, 85-91.
- Walworth J.L., Reynolds C.M. 1995.** Bioremediation of a petroleum-contaminated cryic soil: effects of Phosphorous, nitrogen, and temperature. *Journal of Soil Contamination*, 4, 299 -310.
- Walworth, J., Pond, A., Snape, I., Rayner, J., Ferguson, S., Harvey, P. 2007.** Nitrogen requirements for maximizing petroleum bioremediation in a sub-Antarctic soil. *Cold Regions Science and Technology*, 48, 2, 84–91.

**Wang, F.C.Y., Wan, K.N., Green, L.A. 2005.** GC×MS of Diesel: A Two-Dimensional Separation Approach. *Analytical Chemistry*, 77, 2777– 2785.

**Yakubu, M.B. 2007.** Biodegradation of Lagoma crude oil using pig dung. *Afr. J. Biotechnol.* 6, 2821–282.

**Yaohui, X., Mang, L. 2010.** Bioremediation of crude oil-contaminated soil: Comparison of different biostimulation and bioaugmentation treatments. *Journal of Hazardous Materials* 183, 395–401

**Yıldırım, S. 2003.** Dünyada ve Türkiye’de Petrol, T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı Ekonomik Araştırmalar ve Değerlendirme Genel Müdürlüğü Yayınları, Ankara

## **EKLER**

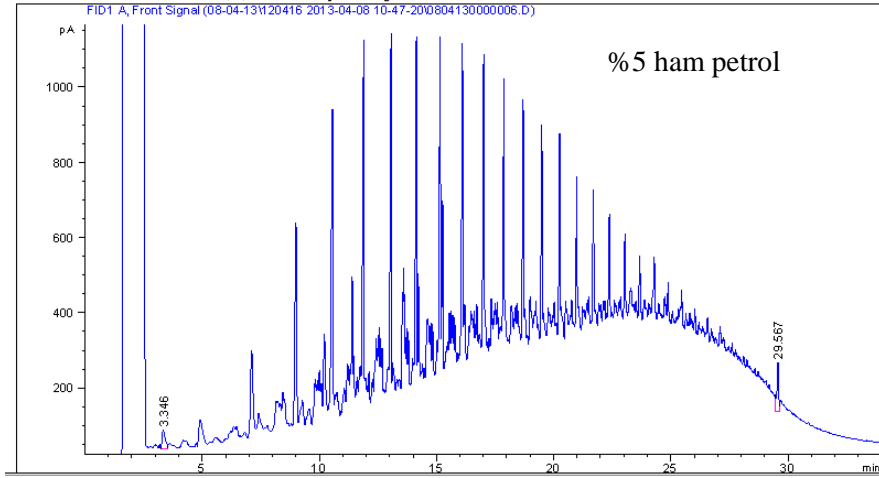
- EK 1.** Atık yağ ve ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18°C ve 28°C sıcaklıklarda doğal giderim ve arıtma çamuru uygulamasında 12 aylık inkübasyon süresince gösterdiği değerler
- EK 2.** Yüksek (%5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 3.** Düşük (%0,5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 4.** Düşük (%0,5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 5.** Yüksek (%5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 6.** Düşük (%0,5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 7.** Yüksek (%5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 8.** Düşük (%0,5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları
- EK 9.** Yüksek (%5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları

**EK 1.** Atık yağ ve ham petrol ile kirlenmiş toprakların 18°C ve 28°C sıcaklıklarda doğal giderim ve arıtma çamuru uygulamasında 12 aylık inkübasyon süresince gösterdiği değerler

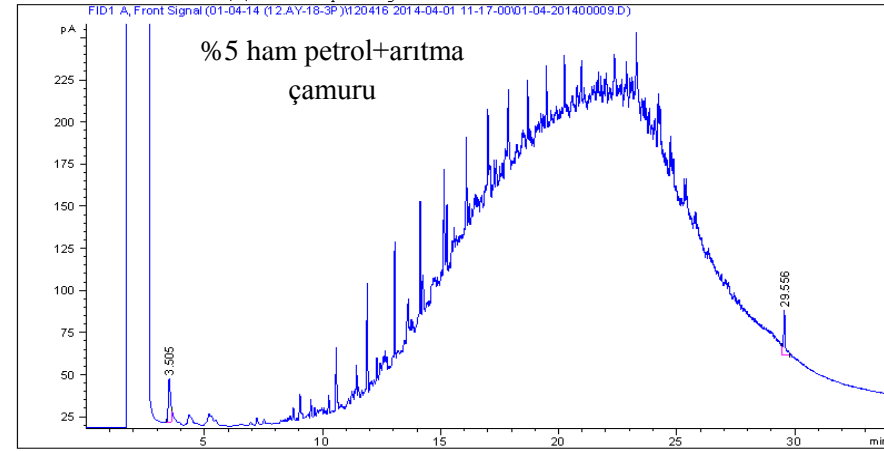
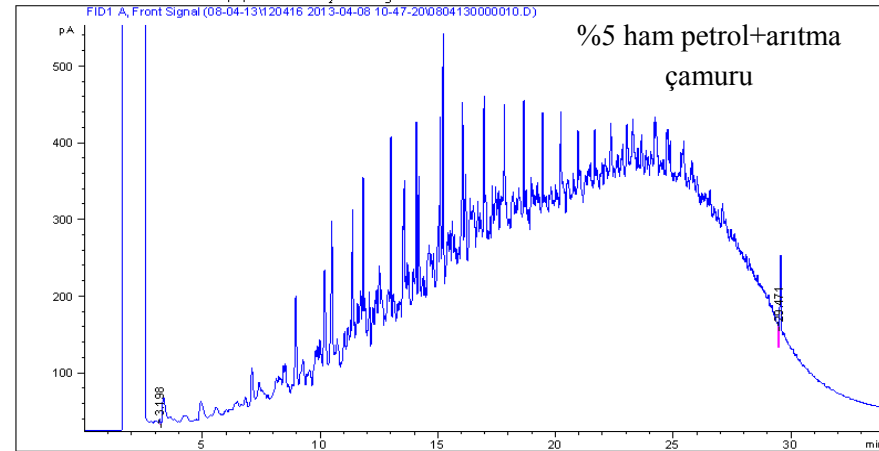
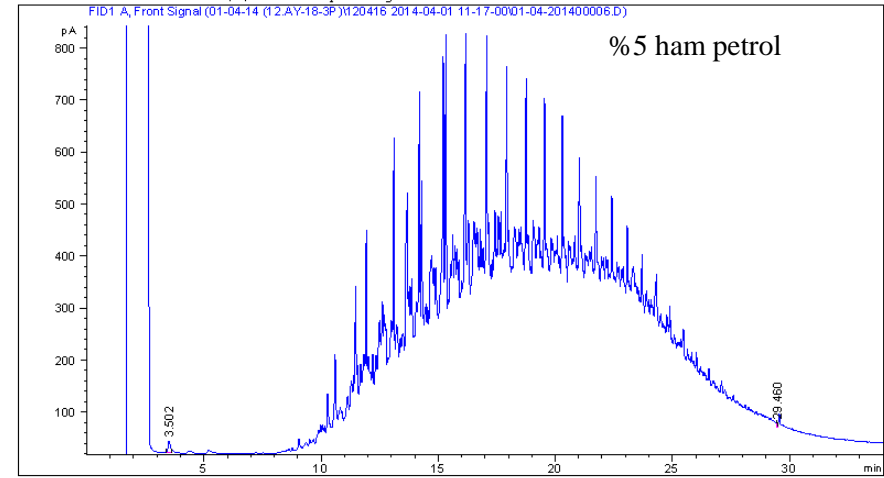
	18°C						28°C					
	1. ay	2. ay	3. ay	5. ay	8. ay	12. ay	1. ay	2. ay	3. ay	5. ay	8. ay	12. ay
<b>Atık yağ ile kirlili toprak</b>												
%0,5	4196Aa	3662Ba	3017Ba	2454Ba	1777ABa	1694Ba	4952Aa	4909Aa	4005Aa	1447Ba	1285B	1051B
%0,5+A.Ç	5290Ab	2619Bb	2338Bb	1732CBb	1726CBb	1668CBb	3640Aa	3224Aa	3214Aa	2500Ba	2325Ba	1705Ba
%5	45105Aa	38939Ba	29932Ba	26749Ba	25860Ba	23939Ba	40602Aa	40537Aa	31518ABa	20041BCa	19459ABa	18112Ca
%5+A.Ç	38502Ab	35330Ab	21225Bb	17904Bb	15997Bb	13324Bb	30493Ab	30291Ab	20248Bb	17073Bb	12151CBb	5997Cb
<b>Ham petrol ile kirlili toprak</b>												
%0,5	2425Aa	2208BAa	1750CBa	933Ca	906Ca	449Da	2010Aa	1548BAa	923BAa	624Ba	562Ba	554Ba
%0,5+A.Ç	3339Aa	2003Ba	800CBb	609Cb	602Cb	591Ca	1575Aa	1126Aa	1108Aa	1002Aa	721Ba	643Ba
%5	25265Aa	25199Aa	18497Ba	17636Ba	16098Ba	15964Ba	22172Aa	20865BAa	15747CBa	11395Ca	10451Ca	10102Ca
%5+A.Ç	21321Ab	16516Bb	11599Cb	9151Cb	9135Cb	6627Cb	15528Ab	14148Ab	6885Bb	4193CBb	4033CBb	4006CBb
<b>Kontrol</b>	0. GÜN											
	%0,5 atık yağ			%5 atık yağ			%0,5 ham petrol			%5 ham petrol		
	5400			46920			4735			42860		

**EK 2.** Yüksek (%5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromotografik sonuçları

1.AY



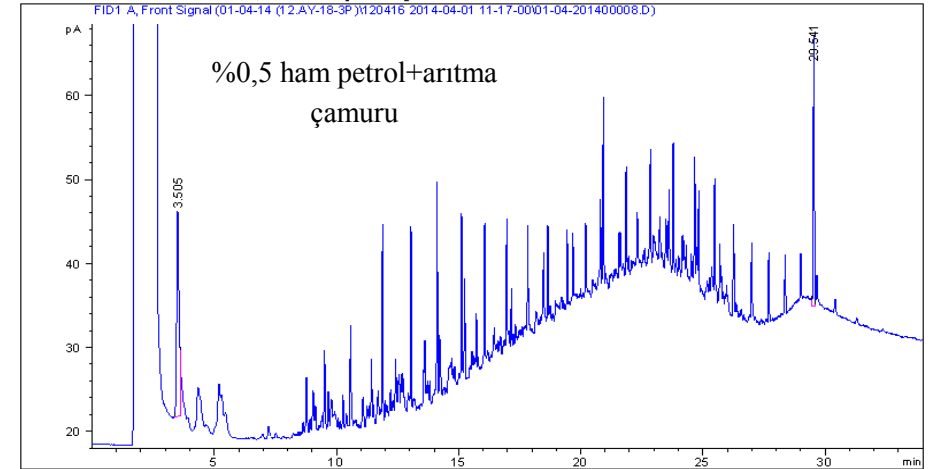
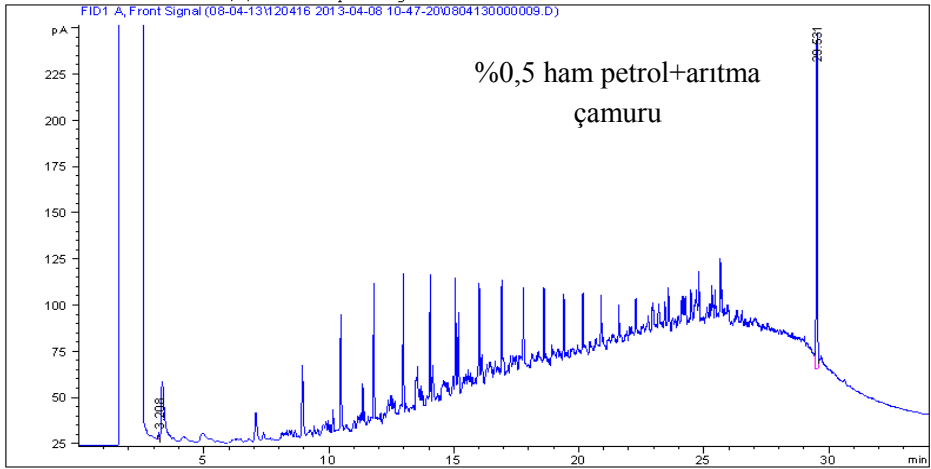
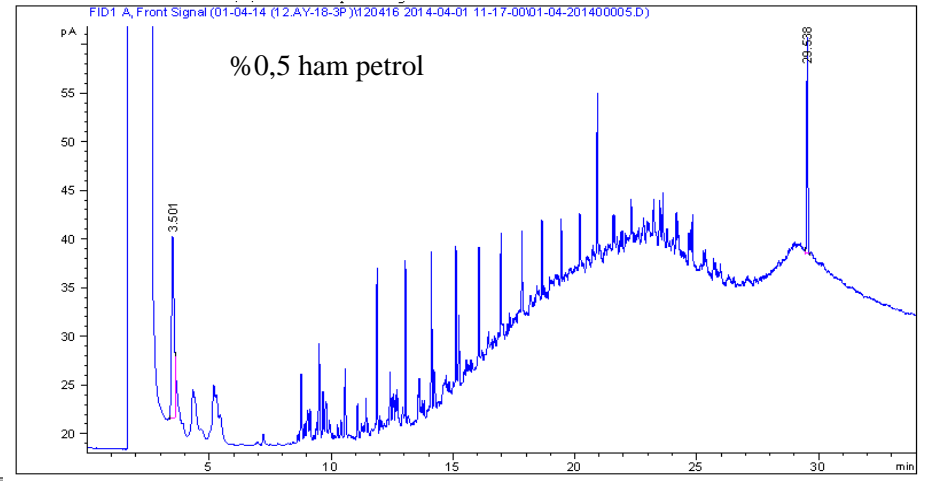
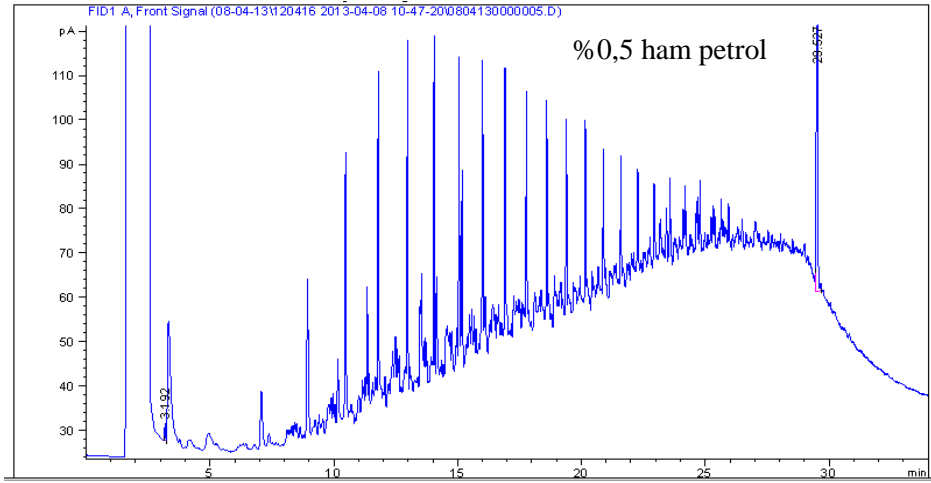
12.AY



**EK 3.** Düşük (%0,5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları

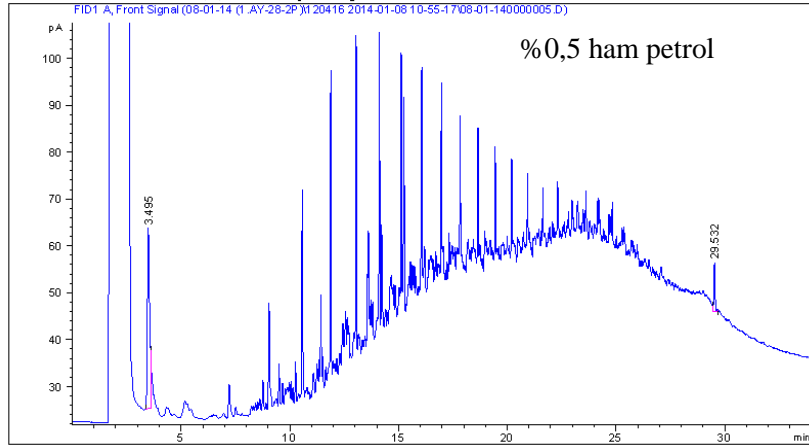
1.AY

12.AY

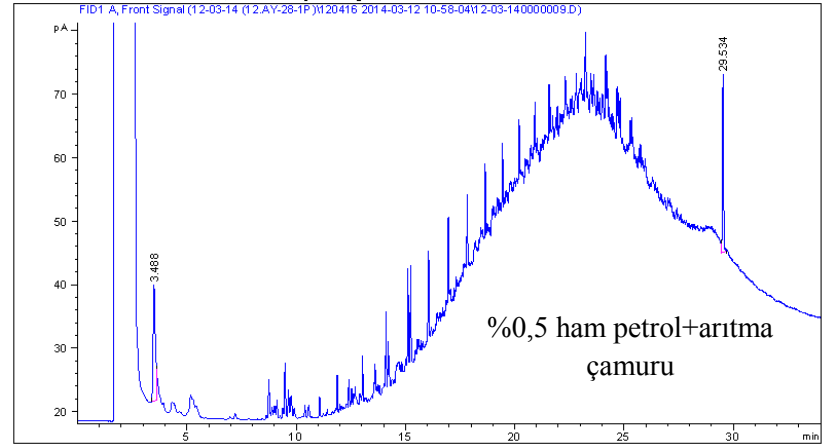
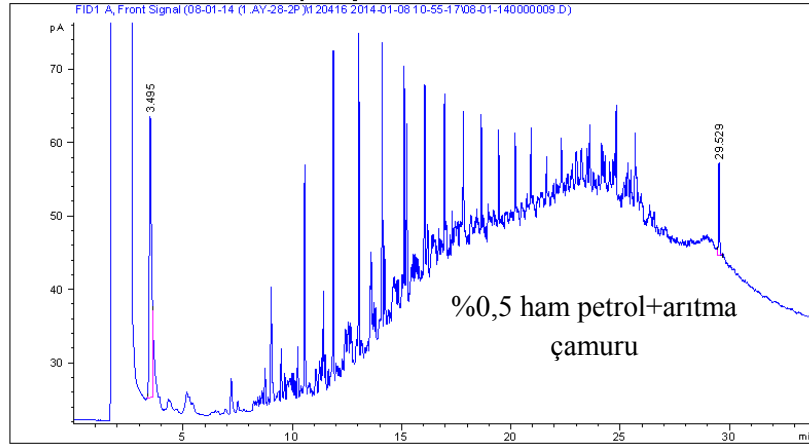
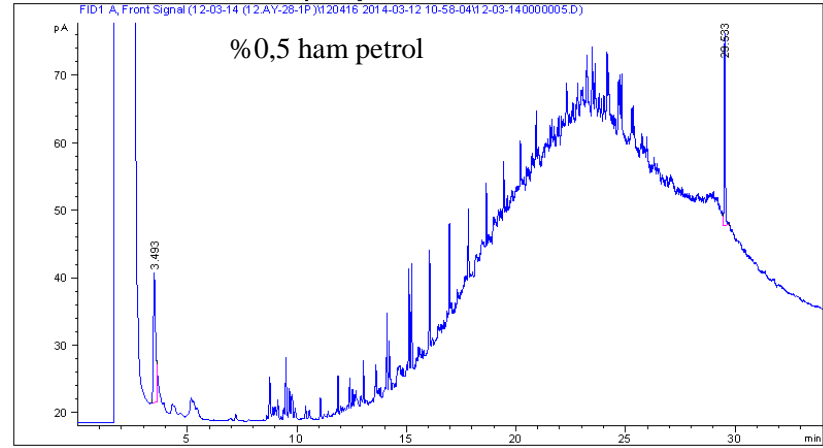


**EK 4.** Düşük (%0,5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları

1.AY



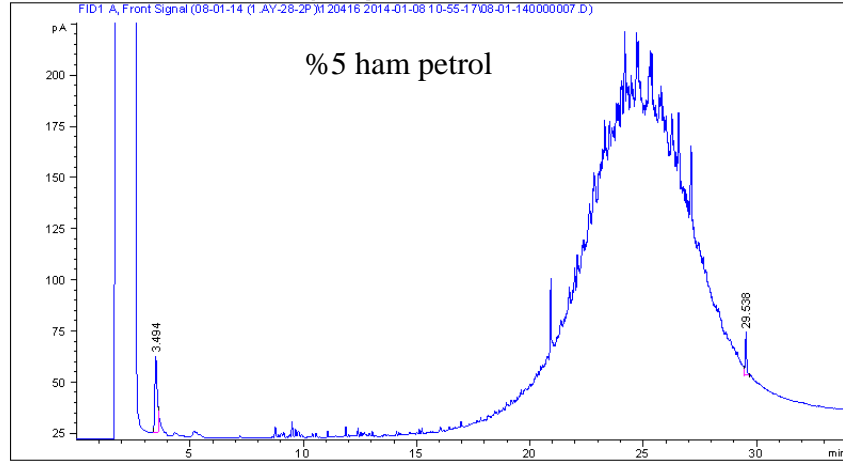
12.AY



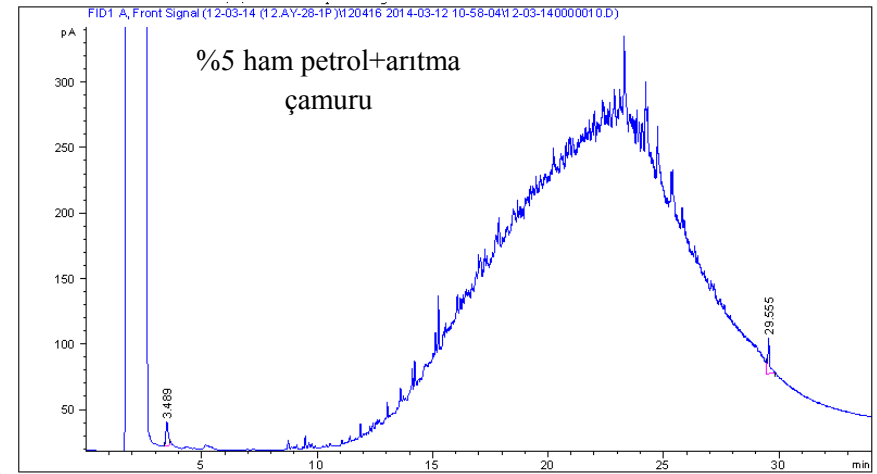
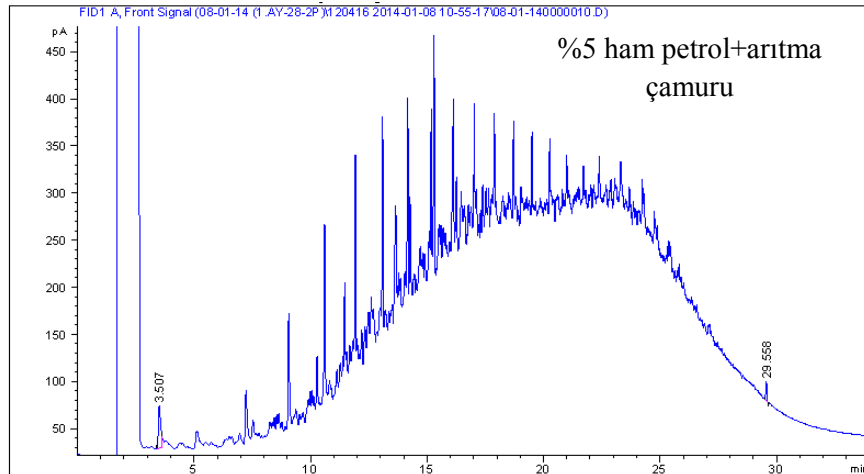
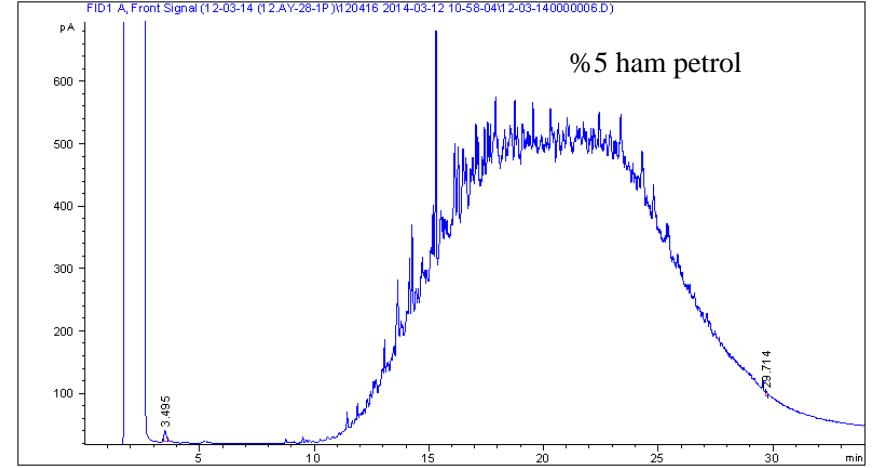


**EK 5.** Yüksek (%5) dozda ham petrol ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromatografik sonuçları

1.AY

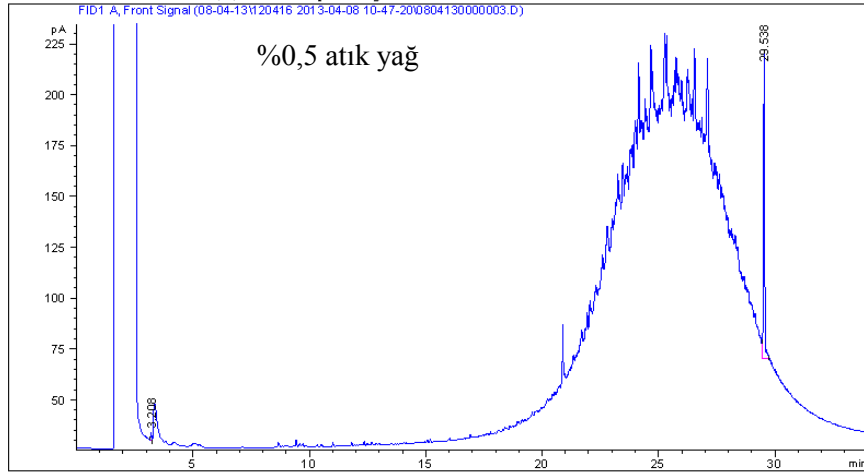


12.AY

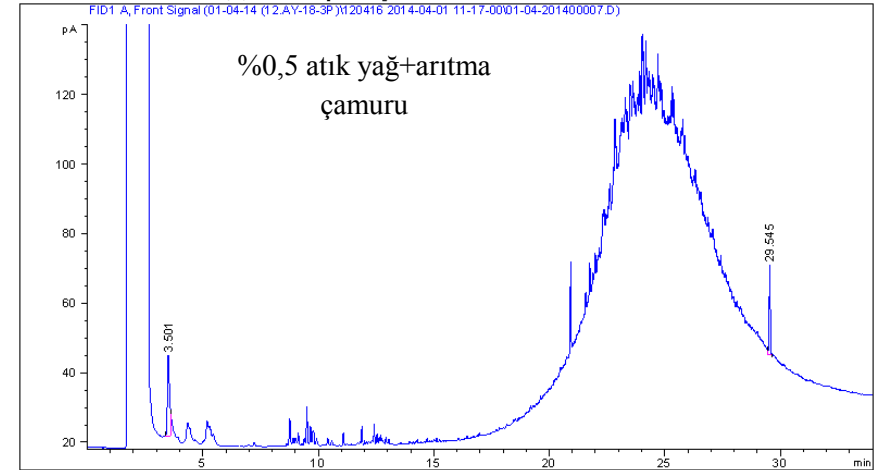
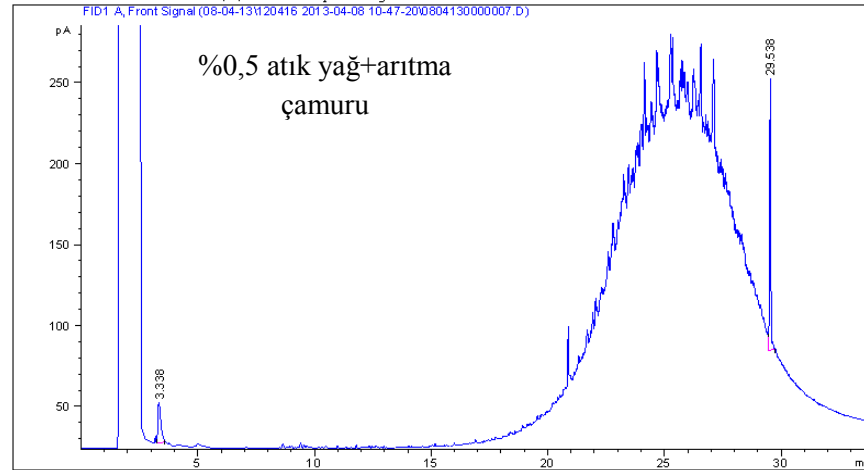
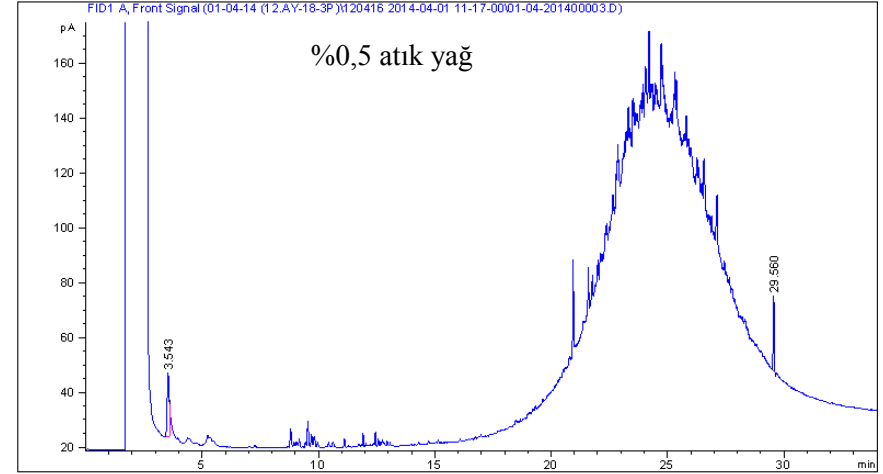


**EK 6.** Düşük (%0,5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromotografik sonuçları

1.AY

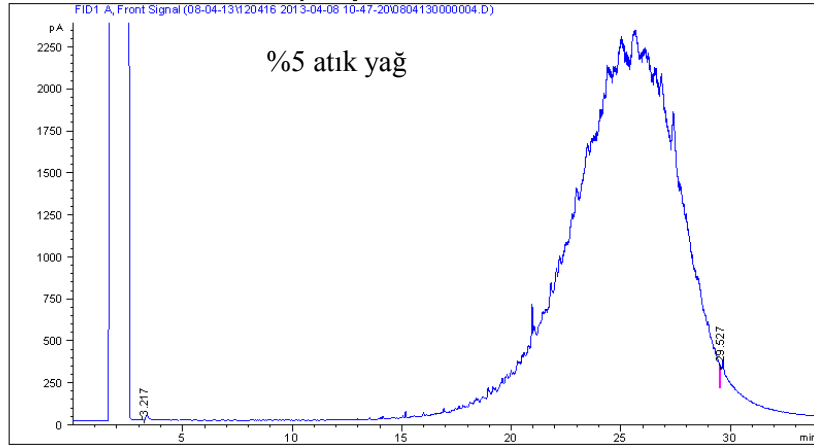


12.AY

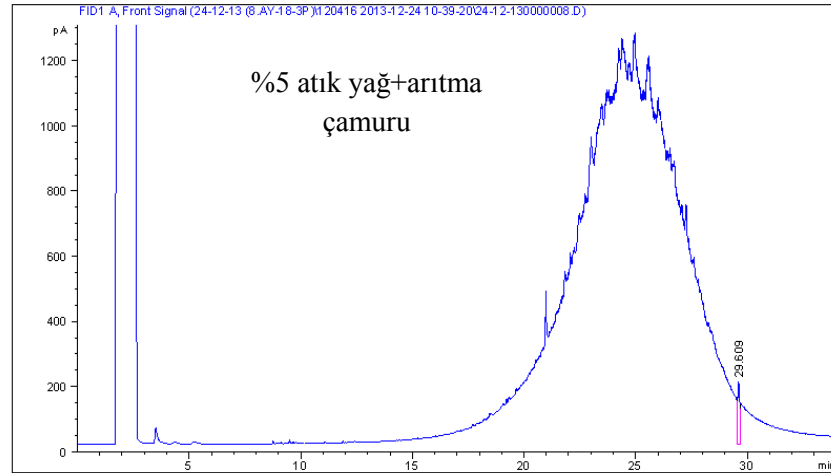
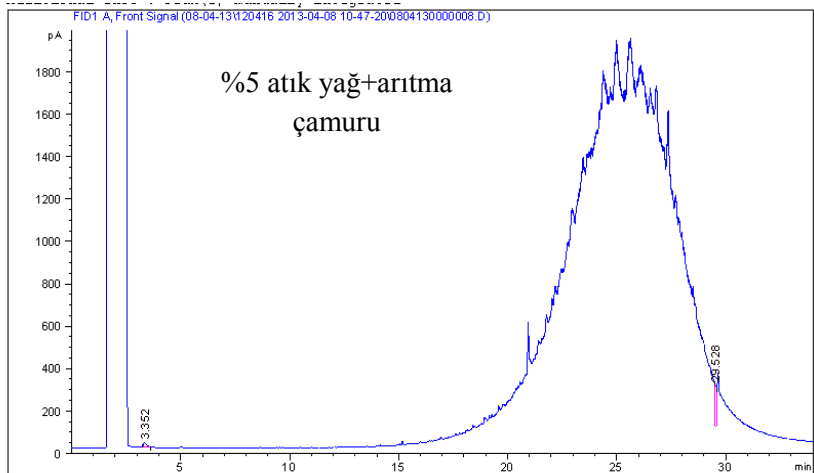
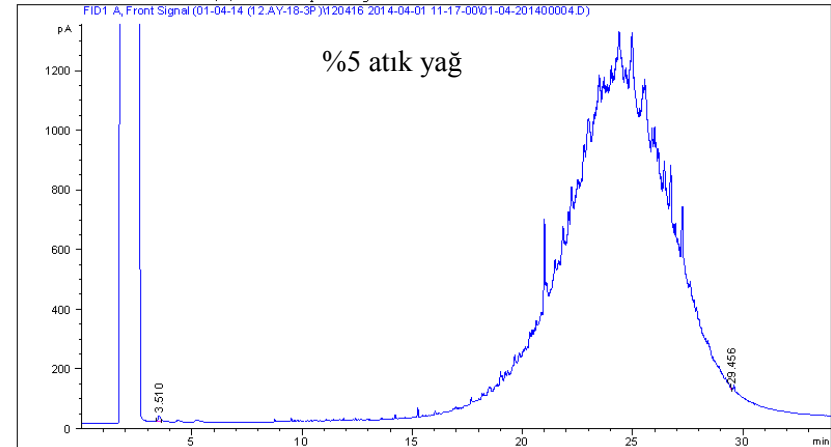


**EK 7.** Yüksek (%5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 18°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromotografik sonuçları

1.AY

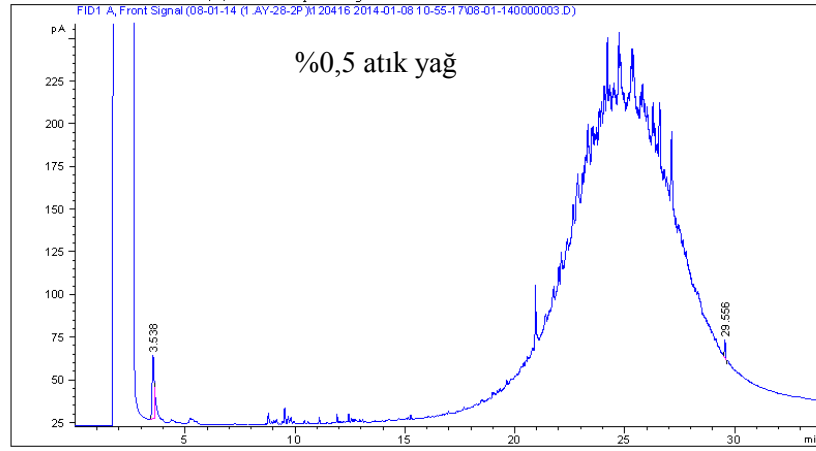


12.AY

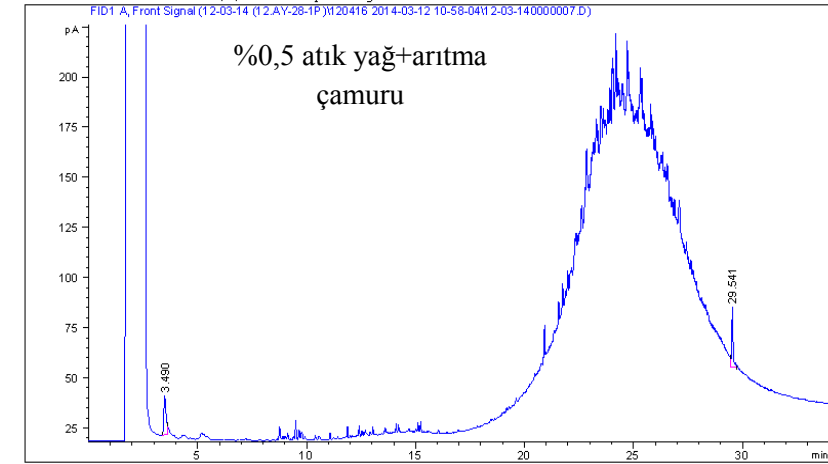
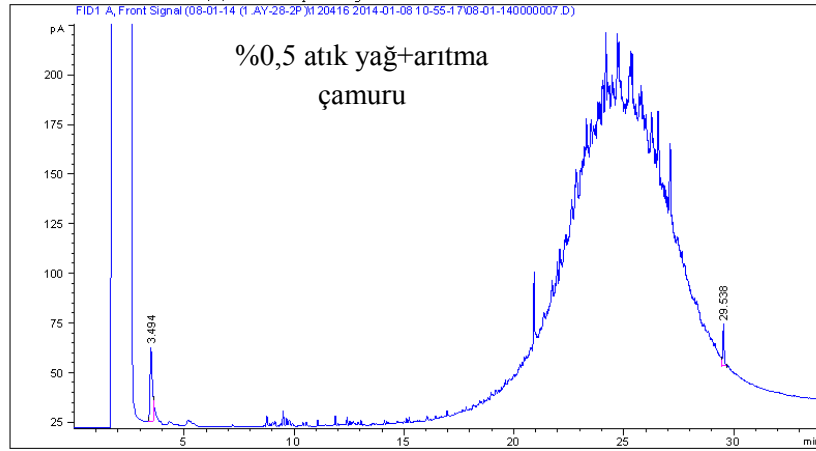
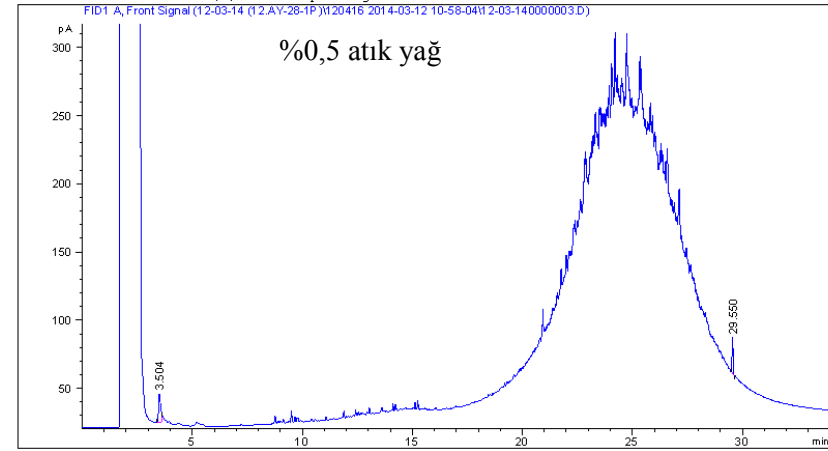


**EK 8.** Düşük (%0,5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromotografik sonuçları

1.AY

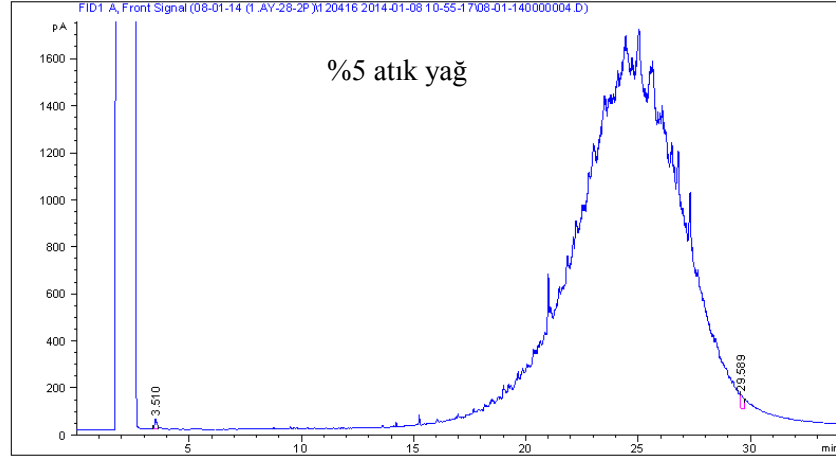


12.AY

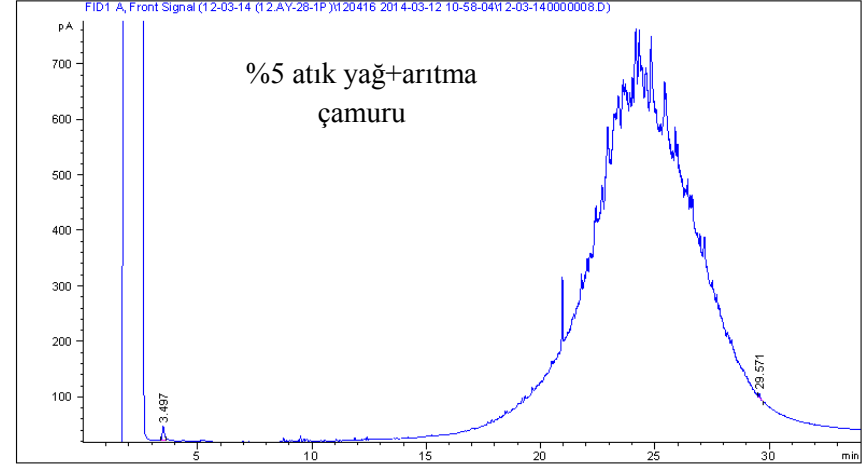
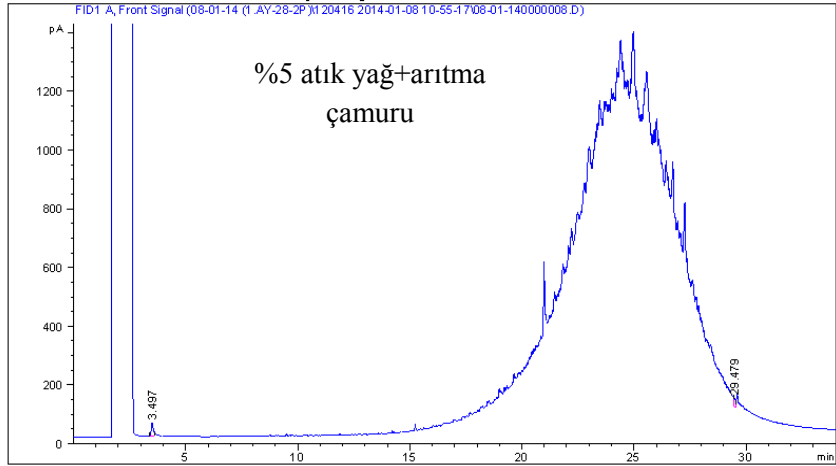
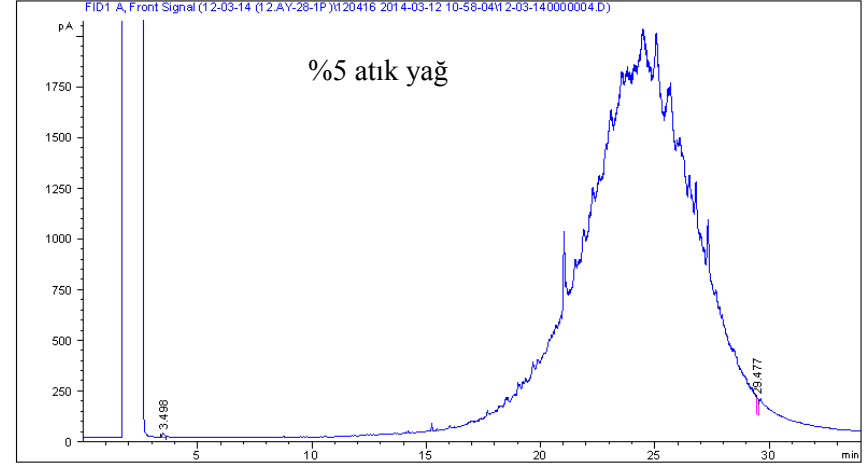


**EK 9.** Yüksek (%5) dozda atık yağ ile kirlenmiş toprakların inkübasyonun başında ve sonunda 28°C inkübasyonda belirlenen TPH değerlerinin kromotografik sonuçları

1.AY



12.AY



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Efsun DİNDAR  
Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir/25.09.1982  
Yabancı Dili : İngilizce  
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)  
Lise : Bursa Atatürk Lisesi (2000)  
Lisans : Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği (2004)  
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği (2008)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : U.Ü. Müh. Fak. Çevre Müh. Böl.

İletişim (e-posta) : efsun@uludag.edu.tr

Yayınları :

**Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Alkan, U., Başkaya, H.S. 2010.** The influence of wastewater sludge amendment on the nitrogen content and urease activity of soil with earthworms. *Fresenius Environment Bulletin*, 19, 8a, 1655-1660.

**Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Başkaya, H.S. 2008.** Arıtma çamuru uygulanan topraklarda sulamadan kaynaklanan kirliliğin azot mineralizasyonuna etkisi. *Ekoloji Çevre Dergisi*, 17, 66, 31-38.

**Dindar E., Topaç Şağban, F.O., Alkan, U., Başkaya, H.S. 2013.** Effects of food industry sludge amendment on enzyme activities in earthworm cast and surrounding soil. *Environmental Engineering and Management Journal*, 12, 12, 2407-2416.

**Topaç, F.O., Dindar, E., Uçaroğlu, S., Başkaya, H.S. 2010.** Biostimulation of azo dye-contaminated soils by food industry sludge. *Soil and Sediment Contamination An International Journal*, 19, 4, 436-454.

**Topaç, F.O., Dindar, E., Uçaroğlu, S., Başkaya, H.S. 2009.** Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. *Journal of Hazardous Materials*, 170, 1006-1013.

**Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Başkaya, H.S., 2013.** The Effect of Wastewater Sludge Application on the Nitrogen Levels of Soil and Leachate. *Journal of Selçuk University Natural and Applied Science*, 141, 150.

**Dindar E., Topaç Şağban F.O., Başkaya H.S., 2013.** Bioremediation of Petroleum-Contaminated Soil. *Journal of Biological and Environmental Sciences* 7, 39-47.

**Dindar E., Şağban Topaç F.O., Başkaya H.S. 2010.** Kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile ıslahı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 15, 2, 123-137.

- Dindar, E., Şağban Topaç, F.O., Başkaya, H.S. 2010.** Stabilize arıtma çamurlarının topraktaki azot ve üreaz aktivitesine etkileri. *Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi*, 20, 1, 29-38.
- Dindar E., Topaç Şağban F.O., Başkaya H.S. 2012.** Kentsel nitelikli arıtma çamurunun bazı toprak enzim aktivitelerine etkisi. 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi -UKAY 2012, Antalya.
- Topaç Şağban, F.O., Dindar, E., Başkaya H.S. 2012.** Süt endüstrisi arıtma çamurlarının topraktaki azot proseslerine olan etkilerinin değerlendirilmesi. 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi -UKAY 2012, Antalya.
- Topaç Şağban, F.O., Dindar, E., Başkaya, H.S. 2012.** Endüstriyel toprak kirliliği ve yasal mevzuat, Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, Bursa.
- Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Başkaya, H.S. 2012.** Arıtma çamurlarının yönetimi ve toprakta kullanımı. Uludağ Üniversitesi Bilgilendirme ve AR-GE Günleri, Bursa.
- Dindar, E., Topaç, F.O., Başkaya, H.S. 2009.** Farklı yöntemlerle stabilize edilen arıtma çamurlarının topraktaki azot formları ve üreaz aktivitesine etkileri. II. Ulusal Arıtma Çamuru Sempozyumu, AÇS-2009 Bildiriler kitabı, 125-135, İzmir.
- Dindar, E., Topaç, F.O., Başkaya, H.S. 2009.** Arıtma çamurlarının tarımsal amaçlı kullanılması. Ev atık Yönetimi Konferans kitabı, 60-68, Bursa.
- Dindar, E., Salihoğlu, N.K. 2013.** Bursa'nın Öncelikli Çevre Sorunları, 4. Kent Sempozyumu, Bursa.
- Dindar, E., Şağban Topaç, F.O., Başkaya, H.S. 2013.** Çöp sızıntı suyu ile kirlenmiş topraklarda enzim aktivitelerinin değişimi, 5.Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Kocaeli.
- Dindar, E., Şağban Topaç, F. O., Başkaya, H.S. 2013.** Arıtma Çamurlarının Yönetimi ve Toprakta Kullanımı, 10.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Ankara.
- Topaç Şağban, F.O., Dindar, E., Başkaya, H.S. 2013.** Mineral yağ içerikli atıkların çevresel etkileri ve yönetimi, 5.Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Kocaeli.
- Topaç Şağban, F.O., Çakmakçı Ergüzel, İ., Dindar, E. 2013.** Endüstrilerde Atıksu Arıtma Tesisi Kaynaklı Toprak Kirliliği Riskleri 10.Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi,151-156, Ankara.
- Dindar, E., Şağban Topaç, F.O., Başkaya, H.S. 2013.** The effect of wastewater sludge application on ammonium and nitrate nitrogen levels in soil leachates, International Conference on Environmental Science and Technology, Kapadokya.
- Dindar E., Topaç Şağban, F.O., Başkaya, H.S. 2013.** Sürdürülebilir Su Yönetiminde Atıksuların Yeniden Kullanımı, 1. Uluslararası Su Sempozyumu, Bursa.
- Topaç Şağban, F.O., Dindar, E., Başkaya, H.S. 2013.** Potential use of wastewater sludges in remediation of contaminated soil. International Conference on Environmental Science and Technology, Nevşehir-Kapadokya.
- Topaç Şağban, F.O., Dindar, E., Başkaya, H.S., 2014.** Biostimulation of nitrogen-related processes in soil by food industry sludges. 4th European conference on sludge management, İzmir.

**Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Denктаş, B. 2014.** An Environmental Friendly Technology for Recovering Waste Refrigerators. 2nd International Conference on Recycling and Reuse, İstanbul.

**Dindar, E., Topaç Şağban, F.O., Başkaya, H.S. 2014.** The effects of wastewater sludge amendments on soil enzyme activities. 4th European conference on sludge management, İzmir.