



T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
TOPRAK BİLİMİ VE BİTKİ BESLEME ANABİLİM DALI

**FARKLI PİROLİZ SICAKLIKLARINDA ÜRETİLEN
BİYOKÖMÜRLERİN NH_4^+ ve NO_3^- ADSORPSİYON ve
DESORPSİYON KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ ve AZOT
YIKANMASINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Cabir Çağrı GENCE

Danışman: Doç. Dr. Halil ERDEM

TOKAT – 2024

ETİK SÖZLEŞME

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Halil ERDEM danışmanlığında hazırlamış olduğum “Farklı Piroliz Sıcaklıklarında Üretilen Biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- Adsorpsiyon ve Desorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi ve Azot Yıkanmasına Etkisinin Araştırılması” adlı Doktora tezinin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

04/11/2024

Cabir Çağrı GENCE

JÜRİ KABUL VE ONAY

Cabir Çağrı GENCE tarafından hazırlanan “**FARKLI PİROLİZ SICAKLIKLARINDA ÜRETİLEN BİYOKÖMÜRLERİN NH_4^+ ve NO_3^- ADSORPSİYON ve DESORPSİYON KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ ve AZOT YIKANMASINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı (04.11.2024) tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	(Unvanı, Adı Soyadı)	İmzası
Üye (Başkan)	: Doç. Dr. Halil ERDEM	
Üye	: Prof. Dr. Faruk ÖZKUTLU	
Üye	: Prof. Dr. Sezer ŞAHİN	
Üye	: Doç. Dr. Ahmet DEMİRBAŞ	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Saniye DEMİR	

ONAY

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

Doç. Dr. Yusuf TEMÜR

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başlangıcından bitimine kadar değerli katkılarını ve yardımlarını esirgemeyen Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Halil ERDEM’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman maddi ve manevi olarak destekleyen anneme, babama, kardeşlerime ve kıymetli eşim Fazilet GENCE’ye çok teşekkür ederim.

04/11/2024

Cabir Çağrı GENCE

ÖZET

FARKLI PİROLİZ SICAKLIKLARINDA ÜRETİLEN BİYOKÖMÜRLERİN NH_4^+ ve NO_3^- ADSORPSİYON ve DESORPSİYON KAPASİTESİNİN BELİRLENMESİ ve AZOT YIKANMASINA ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

GENCE, Cabir Çağrı

Doktora, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Halil ERDEM

Kasım 2024, xi + 90 sayfa

Bu çalışmada, mısır koçanı (MK) ve çeltik kavuzu (ÇK) biyokütlelerinden farklı piroliz sıcaklıklarında (300°C, 400°C ve 500°C) elde edilen biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri ile toprakta NH_4^+ ve NO_3^- yıkanmasına olan etkileri araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı artışı ile birlikte biyokömürlerin karbon içeriğinin arttığı (%62.72'ye kadar), azot içeriğinin ise azaldığı (%0.29'a kadar) görülmüştür. Biyokömürlerin spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı piroliz sıcaklığı ile birlikte artmış, bunun sonucunda da materyallerin su tutma kapasiteleri ile birlikte NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon kapasitelerini arttırmıştır. Mısır koçanından elde edilen MK300 biyokömürü NH_4^+ 'u (MK300; %88.67), çeltik kavuzundan elde edilen ÇK500 biyokömürü ise NO_3^- adsorpsiyonunda (ÇK500; %86.42) en yüksek performans gösteren materyaller olmuştur. Biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- 'in hem toprakta hem de yıkama sularındaki konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla kolon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilmiş biyokömürlerin %1 (w/w) ve %2 (w/w) oranlarında toprağa uygulanmasıyla NH_4^+ ve NO_3^- 'in toprakta etkili bir şekilde tutulduğu ve bunun sonucunda da NH_4^+ ve NO_3^- 'in kolondan yıkanmasını azalttığı tespit edilmiştir. Kontrol kolonlarından yıkanan toplam NH_4^+ konsantrasyonu 53.27 mg kg⁻¹ iken, mısır koçanı biyokömürünün %2 ve %1 dozunun 300°C sıcaklık uygulamaları ile kolondan yıkanan toplam NO_4^+ konsantrasyonlarında sırasıyla %98.76 ve %88.49 düzeyinde azalma sağlamıştır. Benzer şekilde biyokömür uygulamaları ile (özellikle de %2 dozu) kolondan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarında önemli azalmaya neden olmuştur. Kontrol kolonlarından yıkanan toplam NO_3^- konsantrasyonu 149.23 mg kg⁻¹ iken, ÇK300, ÇK 400 ve ÇK500 biyokömürlerinin %2 dozunda toplam yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarında sırası ile %51, %55 ve %51 düzeylerinde azalma meydana gelmiştir. Piroliz sıcaklıkları bakımından ise 500°C'de üretilen biyokömürlerin 300 ve 400°C'de üretilen biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- 'in yıkanmasına karşı daha etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlerin, tarım topraklarını iyileştirme ve besin elementi yıkanmasını azaltıcı etkiye sahip olduğu belirlenmiş olup, sürdürülebilir tarım ve çevresel faydalar sağlama açısından değerlendirilebilecek önemli bir materyal olduğu ortaya çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Amonyum, Biyokömür, Desorpsiyon, İzoterm, Langmuir, Nitrat, Yıkanma.

ABSTRACT

DETERMINATION OF NH_4^+ AND NO_3^- ADSORPTION AND DESORPTION CAPACITY OF BIOCHARS PRODUCED AT DIFFERENT PYROLYSIS TEMPERATURES AND INVESTIGATION OF ITS EFFECT ON NITROGEN LEACHING

GENCE, Cabir Çağrı

PhD, Division of Soil Science And Plant Nutrition

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Halil ERDEM

November 2024, xi + 90 pages

In this study, the adsorption and desorption capacities of NH_4^+ and NO_3^- , as well as their effects on NH_4^+ and NO_3^- leaching in soil, were investigated for biochars derived from corn cob (CC) and rice husk (RH) biomass produced at different pyrolysis temperatures (300°C, 400°C, and 500°C). It was observed that with increasing pyrolysis temperatures, the carbon content of the biochars increased (up to 62.72%) while the nitrogen content decreased (down to 0.29%). The specific surface area and porosity of the biochars also increased with higher pyrolysis temperatures, which, in turn, improved the water retention capacities of the materials as well as their NH_4^+ and NO_3^- adsorption capacities. Among the biochars tested, CC biochar produced at 300°C (CC300) exhibited the highest NH_4^+ adsorption capacity (88.67%), whereas RH biochar produced at 500°C (RH500) showed the highest NO_3^- adsorption capacity (86.42%). Column experiments were conducted to determine the concentrations of NH_4^+ and NO_3^- in both soil and leachates. It was found that the application of biochars produced at different pyrolysis temperatures at 1% and 2% rates significantly enhanced NH_4^+ and NO_3^- retention in the soil, resulting in reduced leaching of these nutrients from the columns. The total NH_4^+ concentration leached from the control columns was 53.27 mg kg⁻¹, whereas the application of CC biochar at 2% and 1% doses, produced at 300°C, reduced the total leached NH_4^+ concentrations by 98.76% and 88.49%, respectively. Similarly, biochar applications (especially at the 2% dose) caused significant reductions in the NO_3^- concentrations leached from the columns. While the total NO_3^- concentration leached from the control columns was 149.23 mg kg⁻¹, the application of RH biochar at 2% doses reduced the total NO_3^- concentrations leached by 51%, 55%, and 51% for biochars produced at 300°C, 400°C, and 500°C, respectively. Among the pyrolysis temperatures, biochars produced at 500°C were found to be more effective in preventing NH_4^+ and NO_3^- leaching compared to those produced at 300°C and 400°C. In conclusion, biochars produced at different pyrolysis temperatures were found to have beneficial effects on improving agricultural soil and reducing nutrient leaching, making them a valuable material for promoting sustainable agriculture and providing environmental benefits.

Keywords: Adsorption, Ammonium, Biochar, Desorption, Isotherm, Langmuir, Leaching, Nitrate.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No	Sayfa
Çizelge 2.1. Piroliz süreçleri ve piroliz ile elde edilen ürünlerin dağılımları	7
Çizelge 3.1. Kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	19
Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan biyokömürlere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler	31
Çizelge 4.2. Langmuir izotermi grafiklerinden elde edilen sabitler	43
Çizelge 4.3. Toprak derinliklerine göre kolon içi NH_4^+ konsantrasyonları ile ısı haritası	56
Çizelge 4.4. Toprak derinliklerine göre kolon içi NO_3^- konsantrasyonları ile ısı haritası	61
Çizelge 4.5. Kolonlardan sızan toplam NH_4^+ ve NO_3^- konsantrasyonları	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Sayfa
Şekil 3.1. Biyokömür üretiminde kullanılan piroliz ünitesinin gösterimi	17
Şekil 3.2. Biyokömür üretimi için özel imal edilmiş kabın kül fırını içerisindeki görüntüsü	18
Şekil 3.3. Biyokömür üretim aşamaları	18
Şekil 3.4. Kolon modelinin genel yapısı	23
Şekil 3.5. Kolon yıkama çalışmasında kullanılan biyokömür materyalleri	24
Şekil 3.6. Topraklara biyokömür materyallerinin karıştırılması	25
Şekil 3.7. Kolon düzeneğinin şematik görüntüsü	25
Şekil 3.8. Kolon yıkaması sonrası derinliklerine göre ayrılmış toprak numuneleri	26
Şekil 3.9. Amonyum tayini yapılmak üzere hazırlanmış numuneler	27
Şekil 3.10. Nem tayini için alınan numuneler	27
Şekil 3.11. Amonyum tayini için hazırlanan numuneler	28
Şekil 3.12. Nitrat tayini yapılmak üzere hazırlanmış numuneler	29
Şekil 4.1. 300°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü	36
Şekil 4.2. 400°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü	36
Şekil 4.3. 500°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü	37
Şekil 4.4. 300°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü	37
Şekil 4.5. 400°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü	38
Şekil 4.6. 500°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü	38
Şekil 4.7. NH_4Cl çözeltisi ile 24 saat dengeleme sonrasında biyokömürlerin NH_4^+ adsorpsiyon izotermi	40
Şekil 4.8. KNO_3 çözeltisi ile 24 saat dengeleme sonrasında biyokömürlerin NO_3^- adsorpsiyon izotermi	41
Şekil 4.9. Mısır koçanı biyokömürleri NH_4^+ adsorpsiyon oranları (%)	45
Şekil 4.10. Mısır koçanı biyokömürleri NH_4^+ desorpsiyon miktarları (%)	46
Şekil 4.11. Çeltik kavuzu biyokömürleri NH_4^+ adsorpsiyon miktarları (%)	47
Şekil 4.12. Çeltik kavuzu biyokömürleri NH_4^+ desorpsiyon miktarları (%)	48
Şekil 4.13. Mısır koçanı biyokömürleri NO_3^- adsorpsiyon miktarları (%)	50
Şekil 4.14. Mısır koçanı biyokömürleri NO_3^- desorpsiyon miktarları (%)	51

Şekil 4.15. Çeltik kavuzu biyokömürü NO_3^- adsorpsiyon miktarları (%)	52
Şekil 4.16. Çeltik kavuzu biyokömürü NO_3^- desorpsiyon miktarları (%)	53
Şekil 4.17. ÇK ve MK biyokömürü uygulaması sonrası sızan sudaki haftalık NH_4^+ değişimi	65
Şekil 4.18. ÇK ve MK biyokömürü uygulaması sonrası sızan sudaki haftalık NO_3^- değişimi	68



KISALTMALAR LİSTESİ

Kısaltma	Açıklama
%	Yüzde
μS	Mikro Siemens
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celsius
cm	Santimetre
cm^3	Santimetreküp
cmol_c	Centimol of Charge (yükün santimolu)
da	Dekar
dk	Dakika
EC	Electrical Conductivity
g	Gram
ha	Hektar
KDK	Kasyon değişim kapasitesi
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
L	Litre
M	Molar
m^2	Metrekare
mg	Miligram
ml	Mililitre
mm	Milimetre
nm	Nanometre
PE	Polietilen
pH	Power of Hydrogen (Hidrojenin Gücü)
sa	saat
t	Ton

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ETİK SÖZLEŞME	i
JÜRİ KABUL VE ONAY.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	6
2.1. Biyokömürlerin Genel Tanımı ve Özellikleri	6
2.2. Biyokömürün Topraktaki İşlevleri.....	10
2.3. Çevre Açısından Biyokömürün Önemi.....	12
2.4. Biyokömürün Amonyum ve Nitrat Adsorpsiyon/Desorpsiyon Kapasitesi Üzerine Olan Etkisi	15
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Denemede kullanılan biyokömür materyali	17
3.2. Kolon Denemelerinde Kullanılan Toprak Materyali	18
3.3. Yöntem.....	19
3.3.1. Laboratuvar analizleri.....	19
3.3.2. Adsorpsiyon analizleri.....	20
3.3.3. Desorpsiyon analizleri	22
3.3.4. Kolon denemeleri	23
3.3.5. İstatistiksel analizler	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	31
4.1. Biyokömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	31
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri	35
4.3. Biyokömürlerin Amonyum ve Nitrat Adsorpsiyon/Desorpsiyon Miktarları.....	39

4.3.1. Adsorpsiyon izotermi	39
4.3.2. Biyokömürlerin NH_4^+ adsorpsiyon/desorpsiyon kapasiteleri	44
4.3.3. Biyokömürlerin NO_3^- adsorpsiyon/desorpsiyon kapasiteleri	50
4.4. Kolon Denemesi	54
4.4.1. Amonyum ve nitratın topraktaki dikey hareketi	54
4.4.2. Kolondan sızan sularda amonyum ve nitrat konsantrasyonları	63
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	69
6. KAYNAKLAR	73
7. ÖZGEÇMİŞ	90



1. GİRİŞ

Mineral gübrelerin faydaları oldukça uzun zamandır bilinmektedir ve yaklaşık son 50 yıldır tarımsal üretim ve üretkenliğin artırılmasında oldukça önemli roller oynamışlardır (Vanlauwe ve ark., 2010). Artan nüfusun gereksinimi olan tarımsal gıdaların azalan tarım alanlarında üretilmesinde olan talep her geçen gün daha yüksek miktarda mineral gübre kullanılmasına neden olmuştur. Ancak gübre miktarının artırılması toprağın verimliliğinin artırılması için tek başına yeterli değildir. Bunun tam aksine özellikle azot gibi mineral gübrelerin fazlaca kullanılması toprakta bozulmaya ve diğer çevresel birtakım zararlara neden olabilmektedir (Jie ve ark., 2002). Toprağa bitkinin gereksinimi olan daha fazla besin elementi uygulanması su kaynaklarının kirlenmesine neden olacak besin yıkanmasına yol açmaktadır. Azotun yüksek dozları besin elementi kaybı (Stout ve ark., 2000), toprak ve suyun asitleşmesi gibi etkilerinden dolayı ekolojik sistemin zarar görmesine ve biyolojik çeşitliliğin kaybına neden olmaktadır.

Azot (N), bitkilerin büyüme ve gelişimi için gerekli olan bir makro besin maddesidir ve topraktaki N arzını iyileştirmek ve dengelemek için yaygın bir şekilde gübre olarak kullanılmaktadır. 2016 ve 2022 yılları arasında küresel N gübresi talebinin 110 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (FAO, 2024). N gübrelerinin toprağa büyük miktarlarda eklenmesine rağmen, tarımda N kullanım etkinliği son derece düşüktür. Gübrelerin belirli besin maddelerine olan yüksek talep dönemleriyle eşzamanlı olarak uygulanmaması durumunda besin kayıpları hızlanmaktadır. Kayıplar, ürün yetiştiren çiftçilerin ekonomik durumu üzerinde bir yük oluşturur ve yer değiştiren gübreler nedeniyle çevre kirlenebilir. Nitrat (NO_3^-) ve amonyum (NH_4^+) bitkiler tarafından alınan en belirgin inorganik N formları olup, özellikle NO_3^- olarak azot, toprakta son derece hareketlidir. Bu nedenle azotlu gübrelerin tarımsal üretimde kötü yönetimi yüzey ve yeraltı sularına sızarak bitki kullanım verimliliğini düşürmeye neden olmakla birlikte aynı zamanda çevre kirliliğine de yol açmaktadır (Feng ve ark., 2020).

Kaynağı belirli olan veya olmayan NH_4^+ ve NO_3^- gibi kirleticiler çevre sağlığını önemli düzeyde tehdit etmektedir. Son yıllarda, endüstriyel ve evsel atık su gibi kirliliğin deşarjı ve tarımsal sistemlerde çok sayıda kimyasal gübre, nehir suyunda ve yeraltı sularında nitrat konsantrasyonunda bir artışa neden olmuştur. Kirlilik, çevresel sürdürülebilirlikte

önemli bir konu olmakla beraber dünya için zorlu bir uğraştır (Fadhullah ve ark., 2020; Xue ve ark., 2012; Zhang ve ark., 2018). Nitrat konsantrasyonundaki artışın deniz ekosistemleri üzerinde ciddi bir etkisi vardır ve ötrofikasyona, toksik alg patlamalarına yol açmaktadır (Carey ve ark., 2011; Hoagland ve ark., 2019). Buna ek olarak, içme suundaki yüksek nitrat konsantrasyonu, methemoglobinemi, diyabet, tiroid hastalığı ve mide kanseri gibi hastalık ve sağlık etkileri riskini artırmaktadır (Danni ve ark., 2019; Havelaar ve Melse, 2003; Hord, 2011; Sanchez ve ark., 2017). Bu nedenle, NO_3^- kaynaklarının belirlenmesi, nitrat kirliliğini azaltma stratejilerinin planlanması su kaynaklarının sürdürülebilirliğinin sağlanması için çok önemlidir.

Toprağa uygulanan N, aynı zamanda diazot gazı (N_2), azot oksit (N_2O), azot monoksit (NO) ve amonyak (NH_3) buharlaşması ve denitrifikasyon yoluyla gaz halinde kaybolur (Cameron ve ark., 2013) ve bu nedenle sera gazı emisyonlarına katkıda bulunma potansiyeline de sahiptir. Günümüzde giderek artan gıda güvenliği endişesiyle birlikte daha sürdürülebilir tarımsal üretim sistemleri ve sera gazlarının emisyonlarının azaltılmasına olan gereksinimin giderek artması tarımsal amenajman sistemlerinde çok köklü değişikliklerin olmasına neden olmuştur. Bunu gerçekleştirebilmek için besin döngüsünü ve su kullanım etkinliğini sürdürülebilir bir şekilde sağlamak ve iklim değişiminin azaltılmasına katkıda bulunmak için topraktaki organik maddenin korunması ve yeni kaynakların ilave edilmesine gereksinim vardır (Jones ve ark., 2012). Bu amaca yönelik olarak çok çeşitli stratejiler ve yöntemler önerilmiştir. Toprağa karbon zenginleşmesini sağlayacak materyallerin ilavesi (DeJong ve ark., 2011; Renforth ve ark., 2009), arıtılmış şehir atıklarının uygulanması (Farrell ve Jones, 2009), piroliz edilmiş organik maddenin ilavesi (Lehmann, 2007) ve bitki tarafından zenginleştirilmiş karbonun toprak altına uygulanması (Jansson ve ark., 2010) bunlardan bazılarıdır. Bu uygulamalar içerisinde karbonun toprakta çok uzun süre kalmasına neden olma potansiyeli en yüksek olan ise biyokömürdür. Odun, hayvan gübresi ve yapraklar gibi çeşitli biyokütlenin çok az oksijenin bulunduğu veya oksijenin hiç olmadığı kapalı bir ortamda ısıtılması ile elde edilen karbon bakımından zengin olan materyallere biyokömür adı verilmektedir (Lehmann ve Joseph, 2015).

Piroliz işlemi esnasında besin elementlerinin önemli bir bölümü kaybolduğundan dolayı, yarayışlı besin elementi kapsamı düşük olmasına rağmen biyokömür uygulamalarından

olumlu tepki alan araştırmacılar bunu toksinlerin nötrale edilmesine (Wardle ve ark., 1998), özellikle su tutma kapasitesi gibi toprak fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesine (de Melo Carvalho ve ark., 2014) ve düşük hacim ağırlığından dolayı toprak sıkışmasının azaltılmasına (Chen ve ark., 2008) olan etkileri ile ilişkilendirmişlerdir. Biyokömürün toprağın su tutma kapasitesine ve adsorpsiyon kapasitesine etkisini değerlendiren bir kısım araştırmacılar, elektron mikroskobu ile yaptıkları incelemede bu etkilerin biyokömürün oldukça gözenekli olan yapısından kaynaklandığını rapor etmişlerdir (Buentello-Montoya ve ark., 2020; Ogawa ve ark., 2006).

Biyokütlenin yüksek sıcaklıkta fiziksel ve kimyasal olarak farklılaşması ile elde edilen biyokömürün besin elementlerinin yıkanmasını azaltabileceği ve gübre kullanım etkinliğini arttırabileceği düşünölmektedir (Hardie ve ark., 2015). Biyokömürün kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri kullanılan biyokütleye ve piroliz koşullarına bağlı olarak büyük değişkenlik göstermektedir. Bununla birlikte üretilen biyokömür içerisindeki karbon bileşikleri ayrışmaya karşı dayanıklı olduklarından uzun süre toprakta kalabilme eğilimindedir (Lehmann ve ark., 2012). Yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömür materyalleri oldukça gözenekli olduklarından geniş yüzey alanına ve düşük hacim ağırlığına sahiptirler (Downie ve ark., 2012). Biyokömürün kaba ve orta bünyeli topraklara uygulanması, katyon değişim kapasitesinin ve beraberinde tüm sorpsiyon kapasitesinin artmasını sağladığı ve böylelikle de besin elementlerinin ve diğer zararlı kimyasalların yıkanıp uzaklaşmasını engellediği bildirilmiştir (Glaser ve ark., 2002).

Suların arıtılması özellikle de nitrat iyonlarının şehir ve endüstriyel atık sulardan etkin bir şekilde uzaklaştırılmasına odaklanan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik artıma yöntemleri bulunmaktadır. Atık sulardan besin elementlerinin etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlayan hem biyolojik hem de kimyasal uygulamaların olduğu belgelenmiş ve rapor olarak sunulmuştur. Ancak kimyasal çökeltme yöntemi işlem boyunca ortam koşullarının çok sıkı bir şekilde kontrol edilmesini gerektirir. Bu işlem çok zaman ortama klor ve sülfat iyonları gibi yeni kimyasalların girişine de neden olmaktadır (Altundoğan ve Tümen, 2002; Yeoman ve ark., 1988). Nitrat ve fosfat ve iyonlarının biyolojik olarak uzaklaştırılması işlemlerinin kimyasal yöntemle göre oldukça belirgin avantajları bulunmaktadır. Zira bu yöntemlerde dışardan bir kimyasal ilavesi yapılmamaktadır. Ancak bu işlemler ortam koşullarına çok hassastır ve çoğu zaman

başarısızlıkla sonuçlanabilmektedir (Ovez ve ark., 2006). Bunlara ilaveten elektrodializ, ters osmoz ve iyon değişimi gibi sulu çözeltilerden amonyum, nitrat ve fosfat iyonlarını uzaklaştırmaya yarayan fiziksel metotların da olduğu bilinmektedir (Della Rocca ve ark., 2007; Momberg ve Oellermann, 1992; Yeoman ve ark., 1988). Ancak bu metotlarında genellikle çok pahalı veya yetersiz oldukları rapor edilmiştir. Bu nedenle basit fiziksel adsorpsiyon ile uzaklaştırmanın yukarıda belirtilen yöntemler ile karşılaştırıldığında hem daha kullanışlı hem de daha fiyat etkin olduğu anlaşılmaktadır (Chabani ve ark., 2007; Saad ve ark., 2007). Aktifleştirilmiş karbonun besin elementlerinin tutumu konusunda çeşitli araştırmalar yapılmış ancak birçoğu adsorpsiyon yeteneğinin düşük olduğunu rapor etmiştir (Bhargava ve Sheldarkar, 1993; Kumar ve ark., 2010; Namasivayam ve Sangeetha, 2004).

Çok pahalı olmayan imkanlarla elde edilebilen biyokömürün, potansiyel kullanım alanları ve faydasının olmasından dolayı son zamanlarda adsorbent olarak da kullanımı oldukça ilgi çekmektedir. Biyokömürle ilgili yapılan çalışmaların birçoğu toprağın verimliliği ve karbon bağlama yeteneği ile ilgili olarak arazi uygulamalarına yoğunlaşmakla beraber son dönemlerde biyokömürlerin su ve atık su içerisinde bulunan organik kirleticiler ve ağır metaller gibi çeşitli kimyasalları kendine sıkı bir şekilde bağlayabileceğini gösteren çalışmalar da artmaya başlamıştır (Hu ve ark., 2020; Tan ve ark., 2015; Trinh ve ark., 2017).

Eğer biyokömür sulu ortamda kirletici olarak bulunan fosfat ve nitrat gibi besin elementlerini adsorbe edebiliyorsa, bu ortamlarda adsorpsiyonu yapan biyokömür materyalleri tarım arazilerinde yavaş yavaş yararlı bir gübre olarak kullanılabilir. Bu durumda biyokömür uygulaması ile toprağın fiziksel özelliklerinin iyileşmesi, karbonun toprakta uzun yıllar bağlanması, fosfor ve azot gibi iki temel besin elementinin toprağa ilavesi mümkün olabilir. Bununla birlikte, biyokömür materyallerinin besin elementlerini adsorbe etme yetenekleri konusunda yapılmış yeterli miktarda çalışma bulunmamaktadır.

Tez çalışmanın amaçları ve bu amaçlara ulaşmayı sağlayacak hedefler maddeler halinde sıralanmıştır.

- 1) Tarımsal atık olarak bilinen mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokütlesinin 3 farklı piroliz (300, 400 ve 500°C) sıcaklığında elde edilen biyokömürlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek,
- 2) Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokömürlerinin NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon/desorpsiyon kapasitelerini Langmuir adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ile belirlemek,
- 3) Mısır koçanı ve çeltik kavuzundan farklı sıcaklıklarda üretilmiş biyokömür materyallerinin iki farklı dozda (%1 ve %2) kumlu tekstüre sahip toprakta NH_4^+ ve NO_3^- yıkanmasına olan etkisini araştırmaktır.



2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. Biyokömürlerin Genel Tanımı ve Özellikleri

Biyokömür terimi; sürdürülebilir toprak amenajmanı ve toprakta karbon (C) zenginleşmesi konularında oldukça yaygın uygulama alanı bulan nispeten yeni bir terimdir (Lehmann ve ark., 2006). Biyokömür bitki ve hayvan kökenli biyokütlelerinin oksijensiz veya az oksijen olan bir ortamda piroliz edilmesi ile elde edilen karbonca zengin olan organik bir maddedir (Ahmad ve ark., 2014). Başka bir ifadeyle biyokömür; biyokütlenin oksijenin az olduğu veya oksijenin olmadığı bir ortamda termo-kimyasal dönüşümü ile elde edilen karbon miktarınca zengin organik bir toprak düzenleyicisi olarak tanımlanabilir (Ahmad ve ark., 2014; Lehmann ve Joseph, 2015). Biyokömür tanımları yapılırken kullanılan piroliz kelimesi yunanca ateş anlamına gelen "pyr" ve ayırmak anlamına gelen "lye" kelimelerinden türetilmiş olup (Sarma, 2004), oksijensiz ya da çok az oksijenin bulunduğu ortamda 200 – 900°C sıcaklıkta organik maddenin termo-kimyasal bozunması işlemi olarak açıklanmaktadır (Demirbas ve Arin, 2002). Piroliz sıcaklığına ve bu sıcaklıkta bekleme süresine bağlı olarak piroliz işlemi hızlı, orta ve yavaş olmak üzere (Çizelge 2.1) üç grup altında toplanmaktadır (Mohan ve ark., 2006). Hızlı piroliz işlemi; biyokütlenin piroliz sıcaklığında (300 – 1000°C) çok kısa bir süre (<2 sa) bekletilmesi ile daha çok biyo-yag (%75) üretimi için kullanılmaktadır. Yavaş ve orta piroliz işlemi ise; piroliz sıcaklığında (100 – 1000) birkaç dakikadan birkaç saate hatta günlere kadar bekleme süresi ile biyokütleden daha çok biyokömür üretimi (%25 – 35) için tercih edilmektedir. Gazlaştırma işlemi genellikle piroliz süreçlerinden farklıdır. Gaz haline getirme işleminde biyokütle oksijenin veya su buharının kontrol edildiği yüksek sıcaklıkta (>700°C) karbonmonoksit ve hidrojen zengin gazlara dönüşecek şekilde reaksiyona sokulur. Bunun sonucunda elde edilen gaz karışımı singazlar olarak adlandırılır (Mohan ve ark., 2006). Sıcaklık, oluşan nihai biyokömür ürününün durumunu etkileyen en önemli faktörlerden biridir (Brown ve ark., 2006; Lua ve ark., 2004). Sıcaklıklar 120°C'ye ulaştığında organik maddeler kimyasal olarak bağlı nemini kaybeder. 200 ila 260°C arasındaki sıcaklıklarda hemiselülozlar parçalanırken, selüloz 240 ila 350°C arasında ve lignin 280 ila 500°C arasında parçalanır (Sjöström, 1993).

Çizelge 2.1. Piroliz süreçleri ve piroliz ile elde edilen ürünlerin dağılımları (Mohan ve ark., 2006)

Süreç	Sıcaklık (°C)	Bekleme zamanı	Ürünler (%)		
			Katı (biyokömür)	Sıvı (biyoyağ)	Gaz (singazlar)
Hızlı piroliz	0-1000	Kısa (<2 sa)	12	75	13
Orta Piroliz	~500	Orta (10-20 sa)	25	50	25
Yavaş Piroliz	100-1000	Uzun (5-30 dk)	35	30	35
Gaz haline getirme	>800	Orta (10-20 sa)	10	5	85

Biyokömürün oksijensiz ortamda üretilmesi kullanılan materyalin küle dönüşmesini engellemektedir. Başlangıçta elde bulunan materyal, piroliz olayı ile fiziksel ve kimyasal durumu geri dönüşümsüz olarak değişmektedir. Üretilen biyokömürün niteliği uygulanan piroliz sıcaklığı, piroliz yapılan biyokütlenin özelliklerine ve piroliz ortamının sıcaklığına bağlı olarak değişkenlikler göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (400 – 500°C) biyokütleden fazla miktarda biyokömür üretilirken yüksek sıcaklıklarda (>700°C) daha fazla sıvı ve gaz ürünler üretilmektedir (Winsley, 2007).

Biyokömürün diğer organik materyallere göre benzer veya üstün özellikleri; yüksek yük yoğunluğu (Liang ve ark., 2006) buna bağlı yüksek besin elementi tutma kapasitesi (Lehmann ve ark., 2003) ve spesifik kimyasal (Baldock ve Smernik, 2002) ve kolloidal yapısından (Bashir ve ark., 2020; Lehmann ve ark., 2005; Mendez ve ark., 2012) dolayı diğer organik materyallere göre mikrobiyal parçalanmaya karşı olan direnci (Cheng ve ark., 2006) gibi sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerdir. Karbonca zengin olan biyokömürün mikrobiyal parçalanmaya direnci nedeni ile çevresel koşullara bağlı olarak toprakta parçalanmadan yüzlerce yıl kalabileceğine dair birçok literatür bulunmaktadır (Lehmann, 2007; Preston ve Schmidt, 2006).

Biyokömür üretmek için kullanılan başlangıç organik maddesinin (biyokütle) pirolizi sırasında, biyokömür hacmi azalır ve kütlesi öncelikle uçucu organikler şeklinde kaybolur. Oluşan biyokömür, başlangıç biyokütlesinin mineral ve karbon (C) çerçevesini korur (Downie ve ark., 2012). Piroliz edilen organik madde, biyokütledeki karbonu taze, pirolize edilmemiş organik maddeden önemli ölçüde daha yüksek hale getirir. Bu, piroliz ile indüklenen biyokütlenin bileşimindeki değişiklikler nedeniyle biyokütledeki C

direncinde bir artışa neden olur (Lehmann ve Joseph, 2015). Biyokütlenin termal bozunması sırasında, organik madde bileşimi bir dizi yapısal, fiziksel ve kimyasal değişime uğrar. Önce selüloz ve lignin yapıları yok edilir, ardından aromatik yapılar ortaya çıkar (Paris ve ark., 2005). Biyokömürün sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri üretildiği ham materyalin özelliklerine ve piroliz ortamının durumuna bağlı olarak büyük değişkenlikler göstermektedir. Biyokütlenin kimyasal yapısını, üretilen biyokömürün reaktivite derecesi belirlemektedir (Downie ve ark., 2012). Üretilen biyokömürün gözenekliliği ile ilişkili olan yapısı, besin elementi içeriği, pH'sı ve fenolik miktarı gibi özellikler hammaddenin çeşidine ve piroliz süresi ile sıcaklığına bağlıdır (Novak ve ark., 2009). Sun ve ark. (2011), tavuk gübresinden elde edilen biyokömürün, aynı sıcaklıkta (400°C) üretilmiş olmasına rağmen buğday sapından üretilen biyokömüre oranla daha yüksek spesifik yüzey alanının olduğunu belirtmişlerdir. Ancak genel olarak daha yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömür materyallerinin spesifik yüzey alanlarının da büyük olduğu ve aromatikliğinin yüksek olduğu rapor edilmiştir (Ahmad ve ark., 2012). Buğday sapından 500 – 700°C'de üretilen biyokömürün iyi karbonize olması ile yüzey alanını 300 m² g⁻¹ olduğu ancak 300 – 400°C'de üretildiğinde yeterince karbonize olmadığından yüzey alanının 200 m² g⁻¹ olduğu belirtilmiştir (Chun ve ark., 2004). Biyokömür sahip olduğu geniş yüzey alanları sayesinde topraklarda su tutma kapasitesini artırmaktadır (Hien ve ark., 2021; Rehman ve ark., 2020). Yüksek sıcaklıklarda daha kararlı ve daha yüksek yüzey alanına sahip biyokömür üretiliyor olmasına rağmen, düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürün daha fazla C=O ve C–H fonksiyonel gruplarına sahip olduğu ve bunların da oksidasyon ile besin elementlerini tutacak yüzeylere dönüşeceği bildirilmiştir (Novak ve ark., 2009). Bu durumda düşük sıcaklık biyokömürlerinin toprak verimliliğini daha fazla arttırması söz konusu olabilir. Bununla birlikte, Gell ve ark. (2011) ve Gezahegn ve ark. (2021) ise düşük sıcaklıkta üretilen biyokömürlerde yüksek miktarda katran kaldığından dolayı bunların fitotoksik olabileceğini ifade etmişlerdir. Bu konuda yapılan bir çalışmada ise Zhang ve Wang (2016), piroliz sıcaklığının artması ile daha yüksek kül miktarı, pH değeri, yüzey bazikliği, spesifik yüzey alanı ve mineral element konsantrasyonuna sahip olunacağını rapor etmişlerdir.

Üretildiği materyalin özellikleri ve piroliz ortamının koşullarına bağlı olarak biyokömürlerin besin elementi ve fiziksel özelliklerinde büyük miktarlarda değişkenlik görülmesine rağmen en önemli ortak özelliğin çoğunlukla biyokömür materyallerinin

yüksek pH'sı olduğu görülmektedir (Chan ve Xu, 2012). Lehmann (2007), pH'nın 4 ile 12 arasında değişebileceği bir dizi biyokömür üretiminin mümkün olduğunu bildirmiştir. Cheng ve ark. (2006)'da üretilen biyokömürün yaklaşık 70°C'de 4 ay gibi kısa bir inkübasyon sürecinin ardından pH'sının 2.5 civarına düşürülebileceğini göstermişlerdir.

Biyokömür üretimi esnasında biyokütle içerisindeki materyallerin bir kısmı volatilizasyon ile uzaklaşır. Sıcaklık 100°C olduğunda materyal içerisindeki C değişmeye ve belirli bileşenler uzaklaşmaya başlar. Materyal içerisindeki azot ve kükürdün ise önemli bir kısmı 200 ve 375°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda volatilize olurken, potasyum ve fosfor 700 ve 800°C arasında uzaklaşırlar (DeLuca ve ark., 2015). Biyokömürlerin büyük bir kısmı 450 ile 550°C arasında üretildiğinden azot ve kükürt bakımından genelde yetersizdirler (Ahmed ve ark., 2020). Bununla birlikte, azot açısından zengin olan hayvansal atıklardan düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin orijinal materyaldeki azotun %50'sini ve kükürdün tamamını tutabildiği rapor edilmiştir. Bu nedenle düşük sıcaklıkta üretilen hayvansal atıklardan elde edilen biyokömürlerin yüksek sıcaklıkta odunsu materyallerden üretilen biyokömürlere göre daha zengin besin elementi içerdikleri belirtilmektedir (Bridle ve Pritchard, 2004). Ancak biyokömür içerisinde tutulan azot ve kükürdün organik moleküllerin yapısında bulunduğundan bunların tamamının yararışlı olduğu anlaşılmamalıdır (Chan ve Xu, 2012). Bridle ve Pritchard (2004), atık çamurdan elde edilen biyokömürün % 6.4 toplam N içermesine rağmen 56 günlük inkübasyon sonunda ihmal edilebilir düzeyde mineral N saldıgını rapor etmişlerdir. Bununla birlikte biyokömürlerin yararışlı K içeriğinin yüksek olduğu ve uygulama ile birlikte potasyum alımının arttığı bildirilmiştir (Lehmann ve ark., 2003).

Farklı materyaller ve koşullarda üretilen biyokömürlerin karbon içeriğinin 172 g kg⁻¹ ile 905 g kg⁻¹ (Varyasyon Katsayısı CV: %106.5) arasında değiştiği belirtilmiştir. Bu değişim aralığının toplam azot içeriğinde 1.8 g kg⁻¹ ile 56.4 g kg⁻¹, toplam fosforda 2.7 g kg⁻¹ ile 480 g kg⁻¹ ve toplam potasyum içeriğinde ise 1.0 g kg⁻¹ ile 58 g kg⁻¹ arasında değiştiği ve hepsinde CV değerinin %100'den büyük olduğu bildirilmiştir. Özellikle tavuk gübresi gibi hayvansal atıklardan elde edilen biyokömürlerin fosfor içeriğinin bitkisel kökenli biyokütleyle oranla çok daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Bayram, 2015; Chan ve Xu, 2012).

Farklı organik atıklardan elde edilen biyokömürlerin besin elementi içerikleri farklı olduğu gibi aynı tür atıklardan elde edilen biyokömürlerin besin elementi içeriklerinde de büyük farklılıklar olabileceği rapor edilmiştir. Chan ve ark. (2007), tavuk gübresinden 450°C’de elde edilen biyokömürün N içeriğini 20 g kg⁻¹ olarak rapor ederken Lima ve Marshall (2005) ise iki farklı tavuk gübresinden 700°C’de elde ettiği biyokömürlerin sırası ile 7.5 ve 6.0 g kg⁻¹ N içeriğini rapor etmişlerdir. Tamamı tavuk gübresi olmasına rağmen farklılığın temel nedeninin kullanılan materyalin kalitesi ve piroliz koşulları olduğu şeklinde açıklanmıştır. DeLuca ve ark. (2015)’da yüksek sıcaklıkta (800°C) elde edilen biyokömürlerin genel olarak yüksek pH, EC ve ekstrakte edilebilir NO₃⁻ içerdiğini, düşük sıcaklıkta (350°C) elde edilen biyokömürlerin ise daha yüksek ekstrakte edilebilir P, NH₄⁺ ve fenoller içerdiğini rapor etmişlerdir. Magnezyum, Ca ve Mn gibi metallerin uzaklaşması için ise çok daha yüksek sıcaklığa ihtiyaç olduğu (1000°C’nin üzerinde) ve bu metallerin göreceli olarak yüksek olması birçok biyokömürdeki yüksek pH’yı açıklamaya yeterli olduğu belirtilmiştir (Knoepp ve ark., 2005).

2.2. Biyokömürün Topraktaki İşlevleri

Karbon açısından yüksek bir malzeme olan biyokömür yenilenebilir bir yakıt olmasının yanı sıra toprak kalitesinin iyileştirilmesi için bir katkı malzemesi olarak da kullanılabilir (Lehmann ve Joseph, 2015). Biyokömür üzerine yapılan araştırmalarda öncelikli hedef asitli topraklarda pH artışını sağlamak (Van Zwieten ve ark., 2010) veya katyon değişim yüzeylerinde besin elementi tutunmasını (Liang ve ark., 2006) artırmaktır. Ayrıca, toprağa ilave edilen biyokömür toprağın strüktürü (Rillig ve Mummey, 2006) ve besin döngüsü (Steiner ve ark., 2007) üzerine de olumlu etkiler yaparak bitki büyümesini de pozitif etkilemektedir (Warnock ve ark., 2007). Biyokömür toprağın özelliklerinin iyileşmesine katkı sağlayan farklı bir kompost veya hayvan gübresi benzeri materyal olmasının yanında toprağın kalitesinin artırılması adına diğer organik katkı maddelerinin tamamından daha etkin bir katkı materyalidir.

Biyokömür yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı da piroliz sıcaklığından ve hammadde türünden etkilenir. Yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürler (600 – 700°C), daha düşük sıcaklıktaki biyokömürlere (<400°C) kıyasla genellikle daha yüksek yüzey alanlarına sahiptirler (Lehmann ve ark., 2012; Novak ve ark., 2009). Bitki atıkları (mısır

koçanı ve meşe ağacı) ve kümes hayvanı atıklarından 600°C'de üretilen biyokömürlerin yüzey alanlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada, bitki kaynaklı biyokömür olan mısır koçanı ($527 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ile meşe ağacı biyokömürünün ($642 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) toplam yüzey alanlarının kümes hayvanı biyokömüründen ($94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Lehmann ve ark., 2011). Yüksek yüzey alanına sahip biyokömürler toprağa uygulandıklarında toprak suyunun dolayısıyla besin elementlerinin tutulmasını iyileştirerek yıkanmaya karşı onları korumaktadır (Glaser ve ark., 2002).

Kumlu topraklara ilave edilen biyokömür, toprağın hacim ağırlığını düşürmekte, toplam gözenekliliği artırmaktadır (Abel ve ark., 2013; Gluba ve ark., 2021). Liang ve ark. (2006), biyokömürün özelliklerine bağlı olarak toprak pH'sını değiştirebildiğini, toprakta besin elementi yıkanmasını önlediği, toprağın katyon değişim kapasitesini artırarak, toprağın su tutma kapasitesini ve toprağın biyolojik aktivitesini arttırdığını bildirmişlerdir. Sayğan (2017) yaptığı bir çalışmada, mısır yetiştiriciliği yapılan kireçli bir toprakta artan dozlarda biyokömür uygulamasının, toprağın pH, organik madde düzeyi, amonyum/nitrat konsantrasyonu ve katyon değişim kapasitesini artırdığını, çözünebilir Ca, Mg, K miktarlarını ise azalttığını bildirmiştir.

Üretildiği materyal ve üretim koşullarına bağlı olmakla birlikte biyokömürün hacim ağırlığının 0.08 g cm^{-3} ile (Gundale ve DeLuca, 2006) 1.7 g cm^{-3} (Oberlin, 2002) arasında değiştiği rapor edilmiştir. Toprakların hacim ağırlığının 1.3 g cm^{-3} ile 2.0 g cm^{-3} arasında değiştiği dikkate alındığında, böylesine düşük hacim ağırlığına sahip bir materyalin ilavesi ile toprağın hacim ağırlığının da azalması beklenmektedir. Bu nedenle de yapılan birçok araştırmada (Laird ve ark., 2010b; Pereira ve ark., 2012), ilave edilen biyokömür miktarının artışı ile hacim ağırlığının azaldığı belirtilmiştir.

Biyokömür uygulaması yapıldığında toprakların pH'sı, katyon değişim kapasitesi (Liang ve ark., 2006), su tutma kapasitesi (Glaser ve ark., 2002) ve toksik bileşikleri tutma güçlerinin (Chen ve Yuan, 2011) arttığı belirlenmiştir. Biyokömür büyük miktarlarda C, makro ve mikro besin maddeleri içerdiğinden, toprağa uygulandığında doğrudan bitkiler için uygun besin kaynağı sağlayabilmektedir (Gaskin ve ark., 2007). Chen ve ark. (2008) biyokömürlerin yüksek yüzey yük yoğunluklarına sahip olduğunu ve aynı zamanda KDK'larının $112 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 'ye kadar çıkabildiğini rapor etmişlerdir. Düşük KDK'ya

sahip topraklara biyokömür ilave edilmesiyle birlikte topraktaki KDK'nın 1 – 10 cmol_c kg⁻¹ kadar arttırdığı bildirilmiştir (Masulili ve ark., 2010; Yamato ve ark., 2006).

Toprağa biyokömür eklenmesi, biyokömürün yüksek karbon içeriği sebebiyle toprağın C/N oranını artırmaktadır (Liu ve ark., 2014). Bu, mikrobiyal biyokütle içinde mineral (inorganik) azotun hareketinin azalmasına neden olabilmektedir (Case ve ark., 2012). Bu sebeple, biyokömür ilavesinin ardından toprakta nitratin mikrobiyal veya fiziksel olarak hareketsiz hale getirilmesinin, toprak nitröz oksit emisyonlarının bastırılmasına önemli ölçüde katkıda bulunabileceği öne sürülmektedir (Case ve ark., 2012).

Topraklarda biyokömür uygulamasının yapılması mikrobiyal popülasyonu, mikrobiyal aktiviteyi ve enzim aktivitesini arttırdığı ve bu artışın toprağın biyokimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür (Awad ve ark., 2012; Khadem ve ark., 2021; Moradi ve Karimi, 2021; Steinbeiss ve ark., 2009; Verheijen ve ark., 2009; Yan ve ark., 2021).

2.3. Çevre Açısından Biyokömürün Önemi

Biyokömür uygulamalarının kirlenmiş sularda ağır metallerin uzaklaştırılmasında, tarım arazilerinden kaynaklanan sera gazı emisyonlarının azaltılmasında, toprak verimliliğinin artırılmasında, önemli etkileri vardır (Lehmann ve Joseph, 2015). Lehmann ve ark. (2003), yükü, toplam gözenekliliği ve yüzey alanının yüksek olmasından dolayı biyokömür uygulamalarının başka bir etkisinin de gübreler ile uygulanan besin elementlerinin yıkanmasını engellenmesi olduğunu, bundan dolayı gübre kullanım etkinliğinin de arttığını bildirmişlerdir. Daha önce topraksız yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalar; biyokömürün farklı doz ve özelliklerde olmalarına rağmen PO₄⁻³, NH₄⁺ ve NO₃⁻'i sorbe ettiğini ortaya koymaktadır (Hollister ve ark., 2013; Sarkhot ve ark., 2013; Zhang ve ark., 2017). Ghezzehei ve ark. (2014)'da 300°C'de elde ettikleri biyokömür materyalinin süt sığırcılığı işletmesinden alınan gübrenin sıvı kısmında yer alan NH₄'un %20 ile %43 ve fosforun ise %19 ile %65'ini sorbe edebileceğini göstermişlerdir.

Biyokömür ve toprak karışımı ile yapılan bazı çalışmalarda; toprağa biyokömür uygulaması ile NH₄-N ve NO₃-N'unun topraktan yıkanmasının önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Sonuçlar bu elementlerin biyokömür tarafından tutulduğunu göstermektedir (Laird ve ark., 2010b; Nelson ve ark., 2011; Novak ve ark., 2009; Sarkhot ve ark., 2012).

Domuz gübresinden elde edilmiş biyokömür (20 g kg⁻¹ toprak) uygulaması yapılmış bir tarım toprağında, NO₃-N ve PO₄-P'in yıkanmasının sırasıyla %11 ve %69 oranında azaldığı belirlenmiştir (Laird ve ark., 2010b). Ding ve ark. (2010) ise, %0.5 biyokömür (bambu) içeren toprakta NH₄-N'u yıkanması biyokömür ilave edilmeyen bir toprağa göre % 15 daha az olduğunu göstermişlerdir. Lehmann ve ark. (2003), ferralsol topraklarda kolonlarda yapılan yıkama çalışmasında biyokömür ilave edildiğı zaman NH₄-N yıkanmasının %94 azaldığını rapor edilmiştirler. Yapılan başka bir çalışmada; 15 ve 30 ton ha⁻¹ biyokömür (350°C'de elde edilen am biyokömürü) ilave edilen bir toprakta NH₃-N'unun topraktan yıkanmasının % 45 oranında azaldığı belirlenmiştir (Taghizadeh-Toosi ve ark., 2012). Kanthle ve ark. (2016), tarımsal üretim yapılan arazilerde, yer altı sularına nitrat yıkanmasından kaynaklanan ekonomik kayıplarını azaltması, insan ve hayvanlara ve çevreye verilecek zararının en aza indirilmesinde biyokömür kullanımının büyük önem arz ettiğini belirtmiştir. Toprağa biyokömür eklemenin yüksek iyon tutma kapasitesi sağlayabildiğı yaygın olarak bilinmektedir (Cheng ve ark., 2008; Lehmann ve ark., 2003; Liang ve ark., 2006). Yao ve ark. (2012), bu bilgiyi, toprakta amonyum ve nitrat sızıntısını azaltmak için iki yüksek emici biyokömürün potansiyelini araştırmak için kullanmıştır. Yao ve ark. (2012), Brezilya karabiber biyokömürünün amonyum ve nitrat sızıntısını sırasıyla %34.7 ve %34.0 oranında azalttığı bulmuştur; yer fıstığı kabuğu biyokömürünün nitrat sızıntısını %14.4 ve amonyumu %34.3 oranında azalttığı bildirmiştir. Ding ve ark. (2010), bambu biyokömürünün amonyumu katyon değişimiyle emdiğini ve 20 cm derinlikte kümülatif amonyumun yıkanma kayıplarını %15.2 oranında azalttığını belirlemiştir. Kameyama ve ark. (2012), 800°C'de üretilen şeker kamışı kspesti biyokömürünün NO₃⁻'ı adsorbe etmede oldukça etkili olduğunu ve nitrat yıkanmasını %5 oranında azalttığını bildirmiştir. Sika ve Hardie (2014), biyokömürün kümülatif amonyum sızıntısını %12 ila %86 ve nitrat için %26 ila %96 arasında azalttığını bildirmişlerdir. Yukarıda verilen literatür bilgilerinin de gösterdiği üzere biyokömürün adsorpsiyon özelliğı nedeni ile topraklarda özellikle nitrat ve amonyum yıkanmasını azaltmanın bir yolu olabileceğı düşünülmektedir.

Biyokömürle ilgili yapılan çalışmaların birçoğu arazi uygulamalarına yoğunlaşmış olmasının yanı sıra son dönemlerde tarımsal üretim atıklarından elde edilen biyokömürlerin su içerisinde bulunan ağır metaller ve organik kirleticiler gibi çeşitli kimyasalları sıkı bir şekilde bağlayabileceğini gösteren çalışmalarda yayınlanmaya

başlamıştır (Ahmad ve ark., 2014; Han ve ark., 2016; Huang ve ark., 2019; Jin ve ark., 2018; Kah ve ark., 2017). Yapılan bu çalışmalar ışığında biyokömürün kirleticilerin bulunduğu sulu ortamda besin elementlerini adsorbe edebiliyorsa, biyokömür materyalinin tarım arazilerinde yavaş yavaş yararlı bir gübre olarak da kullanılabileceği düşünülebilir. Böylelikle topraklara uygulanan biyokömür hem toprağın fiziksel özelliklerinin iyileşmesini sağlayabilir ve toprağa karbon bağlayabilir, hem de bitkiler için temel besin elementlerinden olan azotun da toprağa ilave edilmesini sağlayabilir.

Biyokömür; piroliz yolu ile üretimi ve yüzey alanı bakımından aktif karbona oldukça benzer özelliktedir. Oksijen içeren karboksil, hidroksil ve fenolik gibi fonksiyonel yüzey gruplarına sahip olan biyokömür, bu fonksiyonel gruplar sayesinde toprakta bulunan kirleticilerin tutulmasını sağlar. Biyokömür çeşitli organik ve inorganik kirleticiler ile kirlenmiş olan su ve toprağın arıtılmasında kullanılabilecek organik bir katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Ahmad ve ark., 2014). Organik kirleticiler arasında en önemli olanlar pestisitler, herbisitler, polisiklik hidrokarbonlar, boyalar ve antibiyotiklerdir. Organik kirleticilerle kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için biyokömür kullanımı üzerine sınırlı çalışmalar bulunmaktadır (Jones ve ark., 2011). Simazin (herbisit grubu tarım ilacı etken maddesi) ile kirlenmiş topraklarda biyokömürün uzun süreli etkisinin incelendiği bir çalışmada; biyokömürün mikro gözenekleri içinde simazin maddesinin sorpsiyonu ile yeraltı sularına simazin maddesinin yıkanması ve biyolojik bozulması önlenmiştir. Biyokömürün parçacık boyutu (<2 mm) ve uygulama oranı (25 t ha⁻¹) simazin maddesinin adsorpsiyonunun da oldukça etkili bir rol oynamaktadır (Jones ve ark., 2011). Yang ve ark. (2010) ile Yu ve ark. (2009) odun talaşı ve pamuk artığından 850°C’de elde ettikleri biyokömürleri toprağa uygulayarak yaptıkları çalışmada klorpirifos, karbofuran ve fipronil gibi pestisitlerin biyoyararlılığının kayda değer bir şekilde azaldığını bildirmişlerdir.

Topraklarda antropojenik kaynaklı en sık rastlanan metal kirleticiler arsenik (As), bakır (Cu), civa (Hg), kadmiyum (Cd), krom (Cr), kurşun (Pb), ve nikel (Ni)’dir. Uygulanan biyokömür toprağın fiziksel kimyasal ve biyolojik özelliklerini iyileştirdiği gibi, toprakların maruz kaldığı ağır metal kirliliğine karşı da koruma mekanizması olarak da görev yapmaktadır. Yapılan birçok araştırmada toprakların ağır metal stresini önlemede biyokömürün pozitif etki yaptığı belirtilmektedir (Khan ve ark., 2013). Zhou ve ark.

(2008), pamuk sapından elde edilen biyokömürün Cd ile kirlenmiş topraklarda daha fazla Cd tutma yeteneğine sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Biyokömürün topraktaki fiziksel stabiliteyi artırması (Cui ve ark., 2004), Cd hareketini engellemesi (Hua ve ark., 2009) ve Cd'un morfolojik yapısını değiştirmesi yoluyla biyolojik etkisini azalttığı belirlenmiştir (Zhang ve ark., 2014).

2.4. Biyokömürün Amonyum ve Nitrat Adsorpsiyon/Desorpsiyon Kapasitesi Üzerine Olan Etkisi

Biyokömür, amonyum (NH_4^+) ve nitrat (NO_3^-) gibi besin maddelerini adsorbe etme yeteneğine sahip, son derece gözenekli, dinamik bir malzeme özelliğine sahip olup bu sayede topraklarda N yıkanmasını azaltmaktadır (Sika ve Hardie, 2014). Biyokömür, toprak suyu ve besin tutma yeteneklerini artırmak (Glaser ve ark., 2002; Laird ve ark., 2010b) ve topraklarda karbonu kalıcı olarak depolamak (Laird, 2008) amacıyla toprak düzenleyici olarak kullanılan ince bir pirolize edilmiş organik malzemedir (Butnan ve ark., 2015). Biyokömür, N gübresiyle birlikte toprağa eklendiğinde, biyokömür N gübre kayıplarını azaltmaya yardımcı olabilir. 650°C'de üretilen çam odun yongası biyokömürünün nitrat (NO_3^-) sorpsiyonu ve desorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada, Freundlich izoterminin nitrat sorpsiyon verilerini en iyi şekilde temsil ettiğini ve bu da heterojen biyokömür yüzey sorpsiyon sitelerini önerdiğini bulmuştur ($R>0.95$) (Chintala ve ark., 2013). Özellikle yüksek piroliz sıcaklıklarında üretilmiş biyokömür uygulamalarının toprakların katyon değişim kapasitesini (KDK) arttırarak besinlerin adsorpsiyon/desorpsiyonu üzerine pozitif etkide bulunduğunu bildirilmiştir (Shenbagavalli ve Mahimairaja, 2012). Bunun bir örneği, Shenbagavalli ve Mahimairaja (2012)'nin (odun biyokömürünün KDK'sinin 16 cmol kg^{-1} iken yaklaşık 2880 mg kg^{-1} NH_4^+ adsorbe ettiğini bildirmiştir. 400 – 700°C aralığında üretilen mısır sapı biyokömürlerinin NH_4^+ adsorpsiyonu da Freundlich izotermine iyi uyduğu bildirilmiştir (Gai ve ark., 2014). Gai ve ark. (2014), yaptığı bir çalışmada farklı hammaddelerden üretilmiş biyokömürler arasında mısır sapı biyokömürlerinin diğerlerine göre daha fazla NH_4^+ adsorbe ettiğini ve bu durumun mısır biyokömürünün KDK'sı ile pozitif ilişkili olduğunu bildirmişlerdir. Araştırmacılar, NH_4^+ adsorpsiyonunun ise piroliz sıcaklığı artışı ile azaldığını bildirmişlerdir. Biyokömürün yüzey alanı ve yüzey yükü gibi fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra biyokömür mikro gözenekliliği, NH_4^+ ve NO_3^- tutumu ile

ilişkilendirilmiştir (Hale ve ark., 2013; Hollister ve ark., 2013; Yao ve ark., 2012). Amonyum adsorpsiyonu ile KDK, asidik ve oksijen fonksiyonel gruplar ilişkili iken (Wang ve ark., 2015b; Yang ve ark., 2018); nitrat (NO_3^-) adsorpsiyonu ise biyokömür yüzeyindeki bazik fonksiyonel gruplar ve pozitif değişim siteleri ile ilişkilendirilmiştir (Cheng ve Lehmann, 2009; Wang ve ark., 2015b).

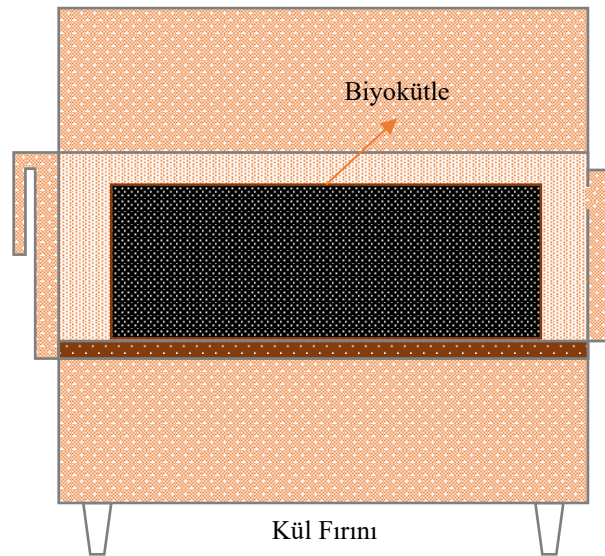
Literatürlerde, değişik hammadde ve sıcaklıklarda üretilmiş biyokömür materyallerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon yetenekleri ile topraklara biyokömür ilavesi yaparak NH_4^+ ve NO_3^- yıkama testi konusunda yapılmış yeterli miktarda çalışma bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının literatürde eksik kalan bu bilgilerin açıklanması için bir kaynak özelliği taşıyacağı düşünülmektedir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Denemede kullanılan biyokömür materyali

Tez çalışması kapsamında biyokömür hammaddesi olarak mısır koçanı ve çeltik kavuzu kullanılmıştır. Mısır koçanı Tokat ilinde mısır hasadı yapılmış bir tarım arazisinden, çeltik kavuzu ise Tokat ili Niksar ilçesinde çeltik fabrikasından temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen biyokütller ilk olarak laboratuvarında sabit ağırlığa gelene kadar 70°C'lık sıcaklıkta 48 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan örneklerden mısır koçanı parça boyutu büyük olduğundan dolayı yem kırma makinesinde öğütülmüş, çeltik kavuzu ise herhangi bir öğütme işlemine tabi tutulmamıştır. Biyokömür üretimi Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü laboratuvarında bulunan 40x25x20 cm³'lük özel yapılmış biyokömür üretim kabında 300°C, 400°C ve 500°C sıcaklıklarda yavaş piroliz işlemine tabi tutulmak suretiyle kül fırınında biyokömür haline getirilmiştir (Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3). Üretim esnasında ortaya çıkan singazlar ve katran ise depolanmamıştır.



Şekil 3.1. Biyokömür üretiminde kullanılan piroliz ünitesinin gösterimi



Şekil 3.2. Biyokömür üretimi için özel imal edilmiş kabın kül fırını içerisindeki görüntüsü



Şekil 3.3. Biyokömür üretim aşamaları

3.2. Kolon Denemelerinde Kullanılan Toprak Materyali

Kolon denemeleri için kullanılan toprak Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Ziraat Fakültesi Araştırma Uygulama arazisinden 0-20 cm derinliğinde alınmıştır. Hava kuru hale getirilen topraklar 4 mm'lik elekten elendikten sonra kolon denemelerinde kullanılmıştır. Çalışmada kaba tekstüre sahip kumlu, orta kireçli (%7.56 CaCO_3), hafif alkali (pH: 7.83), tuzsuz (EC: % 0.016), düşük organik madde (%0.40) içeriğine sahip bir toprak kullanılmıştır. Denemede kullanılan toprağa ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Kullanılan toprağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Analiz Tipi		Birim	Sonuç
pH (Saturasyon)		-	7.83
İletkenlik (Saturasyon)		µS/cm	736
Toplam Tuz		%	0.016
Kireç		%	7.56
Organik Madde		%	0.40
Tekstür	Kum	%	88.40
	Kil	%	7.91
	Silt	%	3.69

3.3. Yöntem

3.3.1. Laboratuvar analizleri

3.3.1.1. Biyokömürlerin karakterizasyonu

Araştırmada kullanılan biyokömür materyallerine ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıda verilen yöntemlere göre yapılmıştır.

pH: 1/20 oranında biyokömür / saf su karışımından pH metre belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Elektriksel iletkenlik (EC): 1/20 oranında biyokömür / saf su karışımından EC metre belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Toplam karbon ve toplam azot: Toplam karbon ve azot tayini Dumas yöntemine göre belirlenmiştir (ISO, 1998).

Spesifik Yüzey Alanı: Etilen Glikol Monoetilen Eter (EGME) yöntemine göre yapılmıştır (Cerato ve Lutenegeger, 2002).

Elektron mikroskobu görüntüsü: Piroliz işleminden geçmiş biyokütleler elektron mikroskobu görüntüleri alınmadan önce numuneler çift taraflı karbon bant ile

görüntüleme yapılacak yüzeye tutturulmuş, daha sonra numunelerin yüzeyinin elektriksel olarak iletken hale getirmek için altın tabaka ile kaplanmıştır. Kaplaması yapılan bu numuneler FEI marka Quanta Feg 250 model cihazda 5 kV ışın koşulları altında taramalı görüntüleri alınmıştır.

3.3.1.2. Toprak Analizleri

Araştırmada kullanılan toprak materyaline ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıda verilen yöntemlere göre yapılmıştır.

pH: 1/2.5 oranında toprak / saf su karışımında pH metre ile belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Elektriksel iletkenlik (EC): 1/2.5 oranında toprak / saf su karışımında EC metre ile belirlenmiştir (Thomas, 1996).

Kireç: Topraktaki kireç miktarı Scheibler kalsimetresi kullanılarak volümetrik yöntemle belirlenmiştir (Caglar, 1949).

Organik Madde: Modifiye edilmiş Walkey-Black metoduna göre belirlenmiştir (Nelson ve Sommers, 1983).

Tekstür: Bozulmuş toprak numuneleri Bouyoucos tarafından belirlenen esaslara göre hidrometre yöntemine göre belirlenmiştir (Bouyoucos, 1962).

3.3.2. Adsorpsiyon analizleri

Amonyum ve nitrat adsorpsiyon analizleri 2 farklı (mısır koçanı ve çeltik kavuzu) biyokütle ve 3 farklı (300°C, 400°C ve 500°C) piroliz sıcaklığında üretilen biyokömürler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları NH_4^+ (NH_4Cl) ve NO_3^- (KNO_3)'ı 5, 10, 25, 50 ve 100 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında içeren çözeltilerin biyokömürler ile 24 saat çalkalanarak dengeye getirilmesi ve çözelti fazının denge konsantrasyonunun belirlenmesi esasına göre gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hava kuru 0.2 g biyokömür üzerine 50'şer ml 0, 5, 10, 25, 50 ve 100 mg L⁻¹ NH_4^+ ve NO_3^- içeren çözelti ilave edilmiş ve bu çözeltiler 200 devir/dk'da 24 saat süresince çalkalanmıştır. 24 saat süre sonunda

çözeltiler mavi bant filtre kağıdından süzölmüş ve elde edilen süzöüklerde nitrat, sodyum salisilatın nitrat ile oluşturduğu kompleks sarı rengin (Fabig ve ark., 1978), amonyum ise amonyumun nitroprussid salisilat ile oluşturduğu kompleks yeşil rengin (DEZWAS, 1983) UV/VIS spektrofotometrede (NO_3^- : 430 nm; NH_4^+ : 675 nm dalga boyu) ölçölmesiyle belirlenmiştir.

3.3.2.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Katı-sıvı ara yüzeyinde adsorpsiyon için Langmuir izoterm denklemi, başlangıçta katı yüzeylerdeki tek moleköllerin teorik tanımından türetilmiştir (Langmuir, 1916). Langmuir adsorpsiyon izotermi NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Fidel ve ark., 2018; Lv ve ark., 2021; Sieczka ve Koda, 2016; Wang ve Harrell, 2005). Biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir adsorpsiyon izotermi ile açıklanmıştır.

Biyokömürler tarafından adsorbe edilen NH_4^+ ve NO_3^- , aşağıdaki eşitlikte verildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Sorpsiyon (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{E.1}$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad \text{E.2}$$

Burada:

q_e : Biyokömür tarafından tutulan NH_4^+ ve NO_3^- miktarı (mg g^{-1})

C_o : Başlangıç NH_4^+ ve NO_3^- konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e : Çözeltideki denge konsantrasyonu (mg L^{-1})

V : Çözelti hacmi (L) ve

m : Kullanılan biyokömür ağırlığı (g)

Yapılan çalışmalarda analiz yoluyla bulunan C_e ve hesaplama yoluyla bulunan q_e değerlerine regresyon analizi uygulanmıştır. Regresyon analizinin sonucunda ise Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıda verilen doğrusallaştırılmış denklemi belirlenmiştir. Katı-sıvı arayüzünde adsorpsiyon için kullanılan Langmuir izoterm denklemi aşağıda belirtildiği gibi ifade edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{kb} + \frac{C_e}{b} \quad \text{E.3}$$

Burada,

C_e : Denge konsantrasyonu (mg L^{-1}),

q_e : Biyokömür tarafından tutulan azot miktarı (mg),

$q_{\max}$: Langmuir adsorpsiyon maksimumu (mg g^{-1}), ve

K_a : Adsorpsiyon enerji katsayısı (L mg^{-1})’dır.

Bu denklemde daha önce belirtilmeyen q_m ve K_a doğrusallaştırılmış Langmuir denkleminin sırasıyla $1/q_{\max}$ (eğim) ve $1/q_m K_a$ (kayma) değerlerinden hesaplanmıştır.

3.3.3. Desorpsiyon analizleri

Adsorpsiyon analizleri sonunda NH_4^+ ve NO_3^- içeren biyokömürlerin süzülmesi ile mavi bant filtre kâğıdı üzerinde kalan biyokömür oda sıcaklığında (25°C) kurutulmuştur. Kurutulan biyokömür materyallerinin üzerine desorpsiyon analizi için 40 ml 0.01 M KCl çözeltisi ilave edilmiş (Sarkhot ve ark., 2013) ve 24 saat 200 rpm devirde çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda, çözeltiler $0,45 \mu\text{m}$ ’lik filtre kâğıdından süzülerek elde edilen çözeltilerde desorbe olan NH_4^+ ve NO_3^- konsantrasyonları belirlenmiştir. Nitrat, sodyum salisilatın nitrat ile oluşturduğu kompleks sarı rengin (Fabig ve ark., 1978), amonyum ise amonyumun nitroprussid salisilat ile oluşturduğu kompleks yeşil rengin (DEZWAS, 1983) UV/VIS spektrofotometre (NO_3^- : 430 nm; NH_4^+ : 675 nm dalga boyu) ile ölçülmesiyle belirlenmiştir. Desorbe edilen amonyum ve nitrat konsantrasyonları, desorpsiyon deneyi için kullanılan ıslak biyokömür örneğinde bulunan çözeltide olduğu

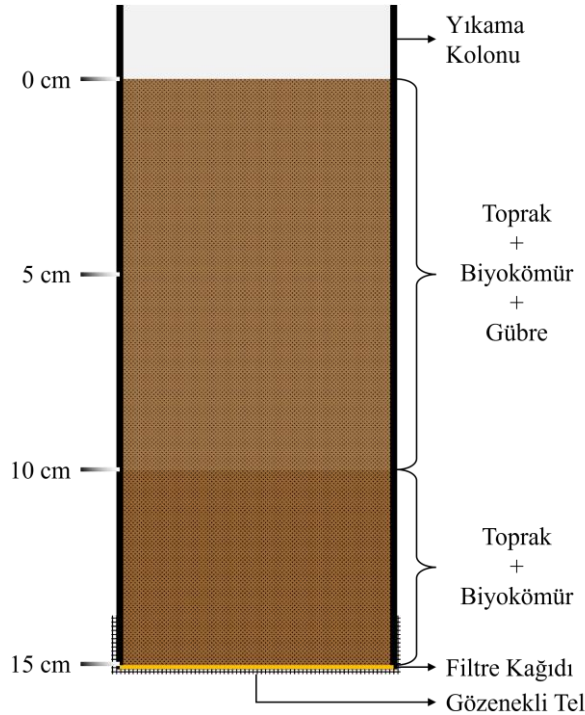
hesaplanan amonyum ve nitrat miktarından çıkarılarak aşağıda formülde gösterildiği gibi hesaplanmıştır (Wang ve Alva, 2000).

$$\% NH_4^+ \text{ ve } NO_3^- \text{ Desorpsiyonu} = \frac{\text{Çözeltiye desorbe olan } NH_4^+ \text{ ve } NO_3^- \text{ miktarı (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Toplam Adsorbe olan } NH_4^+ \text{ ve } NO_3^- \text{ miktarı (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

3.3.4. Kolon denemeleri

Tesadüf parselleri deneme desenine göre 3 tekerrürlü olarak yürütülen kolon denemesinde, farklı piroliz sıcaklıklarında (300, 400 ve 500°C) üretilmiş mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokömürlerinin üç farklı dozu (Kontrol, %1 ve %2 BC) uygulaması altında gerçekleştirilmiştir.

Yıkama denemesi için 70 mm çaplı 20 cm yüksekliğinde PE kolonlar kullanılmıştır. Kolonların alt kısmında toprak + biyokömür karışımının dökülmemesi için kaba filtre kağıtları yerleştirilmiş ve filtre kağıdının zarar görmemesi için ise ince gözenekli fiber elek teli ile kolonun ağzı kapatılmıştır ve bu gözenekli elek teli de PE kelepçe ile sabitlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Kolon modelinin genel yapısı

NH_4^+ ve NO_3^- 'in topraktaki dikey hareketinin de belirlendiği bu çalışma sonuçları biyokömürlerin tarım topraklarında kullanımında beklenen etkinin anlaşılması adına önemli olacaktır. Araştırmanın bu kısmında yapılan NH_4^+ ve NO_3^- yıkama çalışmasında kullanılan azot dozu; şekerpancarı bitkisi için tavsiye edilen N dozu İlbaş ve ark. (1996) tarafından yapılan bir çalışmada belirtmiş oldukları 1 ton şekerpancarının topraktan 4 – 5 kg saf azot kaldırmış olduğu çalışma dikkate alınarak yapılmıştır. Çalışmada kullanılan N bu uygulama dozuna göre hesaplanmış olup ve 1 dekarda 6 ton şeker pancarı verimi alındığı varsayılarak 24 kg/da azot (NH_4NO_3 formunda) uygulaması yapılmıştır (Şekil 3.5).



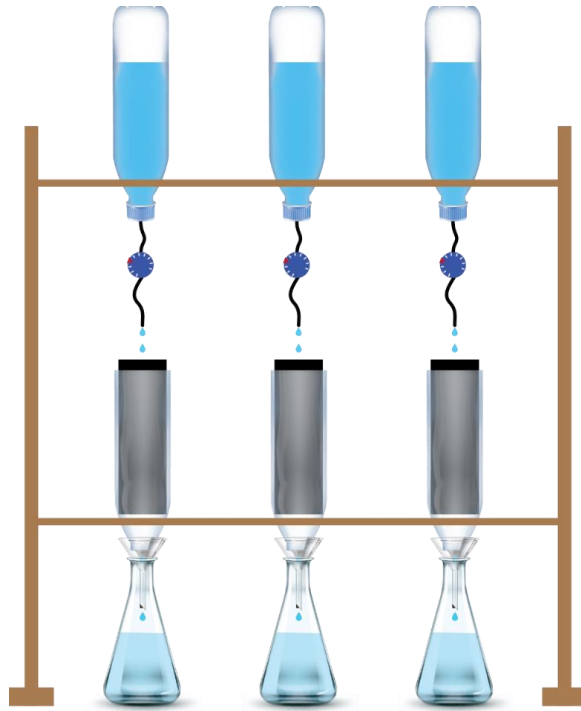
Şekil 3.5. Kolon yıkama çalışmasında kullanılan biyokömür materyalleri

Biyokömür – toprak karışımı ve kontrol amaçlı biyokömürün olmadığı toprak üç tekerrürlü olacak şekilde her kolona toprak koyulmadan önce biyokömür dozları toprak ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Topraklara biyokömür materyallerinin karıştırılması

Daha sonra her kolonun 10 – 15 cm aralığına toprak + biyokömür karışımı, 0 – 10 cm aralığına ise toprak + biyokömür + gübre karışımı ilave edilmiştir. Çalışmada şeker pancarı bitkisinin üretim sezonu boyunca tükettiği ve model olarak seçilen Tokat ilinin şeker pancarı üretim sezonu boyunca sulama + yağış toplamı olarak rapor edilen toplam 969 mm su (TAGEM, 2017) kullanılmıştır. Kolonlara verilen su 6 farklı sulama dönemi simüle edilerek birer hafta ara ile damla ayar setleri kullanılarak her kolona toplamda 3.73 L su verilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Kolon düzeneğinin şematik görüntüsü

6 haftalık yıkama çalışmasının sonunda ayrıca NH_4^+ ve NO_3^- 'ın topraktaki dikey hareketinin de belirlenmesi amacı ile kolon içindeki topraklardan 0 – 5 cm, 5 – 10 cm ve 10 – 15 cm derinliklerinden toprak örnekleri alınmıştır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Kolon yıkaması sonrası derinliklerine göre ayrılmış toprak numuneleri

Alınan bu örneklerde NH_4^+ ve NO_3^- analizleri yapılarak biyokömür uygulamalarının toprağın farklı katmanlarındaki azot yıkanmasına olan etkileri de belirlenmiştir.

3.3.4.1. Sızan su ve topraklarda amonyum ve nitrat tayinleri

Amonyum tayini

Sızan su ve topraklarda amonyum tayini DEZWAS (1983)'ta belirtilen tayin metoduna göre yapılmıştır. Sızan sular haftalık olarak analiz edilmiş, bunun yanı sıra her hafta elde edilen bu sular biriktirilmiş ve amonyum tayinleri yapılmıştır. Bu analiz metoduna göre, elde edilen numuneden 5 ml alınarak 50 ml'lik balon joje içerisine boşaltılmıştır. Daha sonra üzerine 5ml Na-Polyfosfat, 5 ml Nitroprossid salicylat, 5 ml NaOH ve 5 ml Na-diklorizasyonik asit eklenmiş son olarak balon joje derecesine tamamlanmıştır. Bir süre yarı aydınlık bir ortamda bekletilen numunelerde amonyum-nitroprossid salicylat kompleksinin oluşturduğu yeşil-sarı renkli son numune UV/VIS spektrofotometrede 675 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. Amonyum tayini yapılmak üzere hazırlanmış numuneler

Kolon denemesi sonucunda elde edilen toprak numuneleri ise nem tayini için bir miktar alınıp 105°C’de etüvde kurutulmuş ve nem içerikleri konsantrasyon hesaplamalarında kullanılmak üzere kaydedilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Nem tayini için alınan numuneler

Kalan toprak numunesinden 10 g alınıp 50 ml $KAl(SO_4)_2$ ilave edilerek 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Daha sonra kaba filtre kağıdından süzülen numuneden 5 ml alınarak 50 ml’lik balon joje içerisine konulmuştur. Sırasıyla 5ml Na-Polyfosfat, 5 ml

Nitroprossid salicylat, 5 ml NaOH ve 5 ml Na-diklorizasyonik asit eklenmiş son olarak balon joje derecesine tamamlanmıştır. Bir süre yarı aydınlık bir ortamda bekletilen numunelerde amonyum-nitroprossid salicylat kompleksinin oluşturduğu yeşil-sarı renkli son numune UV/VIS spektrofotometrede 675 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Amonyum tayini için hazırlanan numuneler

Nitrat Tayini

Sızan su ve topraklarda nitrat tayini Fabig ve ark. (1978)'de belirtilen tayin metodu uygulanmıştır. Sızan sular haftalık olarak analiz edilmiş, bunun yanı sıra her hafta elde edilen bu sular biriktirilmiş ve nitrat tayinleri yapılmıştır. Bu analiz metoduna göre, elde edilen numuneden 5 ml alınarak cam bir beher içerisine konulmuştur. Daha sonra üzerine 1 ml Na-Salicylat eklenen bu numuneler hafifçe karıştırılmış ve buharlaşması için önceden 105°C sıcaklığa ayarlanmış olan etüv içerisine yerleştirilmiş ve numune + kimyasal karışımının buharlaşması beklenmiştir. Buharlaşma süreci tamamlanan numuneler bir müddet soğumaya bırakılmıştır. Soğuma gerçekleştikten sonra numunelerin üzerine sırasıyla 2 ml sülfürik asit, 15 ml saf su ve 15 ml NaOH-K-Na tartarat karışımı eklenmiş, tüm bu kimyasalların her eklenmesinden sonra biraz karıştırılmış ve homojenlik elde edilmiştir. 15 – 20 dakika elde edilen renk kompleksinin

tam oluşması için bekledikten sonra salisilatın nitrat ile oluşturduğu kompleks sarı renk UV/VIS spektrofotometrede 430 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. Nitrat tayini yapılmak üzere hazırlanmış numuneler

Kolon denemesi sonucunda elde edilen toprak numunelerinde nitrat tayini sürecinin ön aşaması tıpkı amonyum tayininde olduğu gibidir. 10 g alınan toprak numuneleri 50 ml $KAl(SO_4)_2$ ilave edilerek 30 dakika boyunca çalkalanmıştır. Çalkalama sonunda filtre kağıdından süzülen numuneden 5 ml alınarak cam beher içerisine konulmuş, üzerine 1 ml Na-Salicylat eklenmiş ve hafifçe karıştırılmış daha sonra buharlaşması için önceden $105^{\circ}C$ sıcaklığa ayarlanmış olan etüv içerisine yerleştirilerek numune + kimyasal karışımının buharlaşması beklenmiştir. Buharlaşma süreci tamamlanan numuneler bir müddet soğuduktan sonra numunelerin üzerine sırasıyla 2 ml sülfürik asit, 15 ml saf su ve 15 ml NaOH-K-Na tartarat karışımı eklenmiştir. Tüm bu kimyasalların her eklenmesinden sonra biraz karıştırılmış ve homojen olması sağlanmıştır. 15 – 20 dakika elde edilen renk kompleksinin tam oluşması için bekledikten sonra salisilatın nitrat ile oluşturduğu kompleks sarı renk UV/VIS spektrofotometrede 430 nm dalga boyunda okunmuştur (Şekil 3.12).

3.3.5. İstatistiksel analizler

Biyokömür çeşidi, sıcaklıklar, NH_4^+ ve NO_3^- 'in uygulama dozlarının NH_4^+ ve NO_3^- adsorpsiyon ve desorpsiyonu üzerine etkileri standart istatistiksel yöntemler ile değerlendirilmiştir. Öncelikle farklı uygulamalarda elde edilen sonuçlar için tanımlayıcı istatistik değerlendirmesi yapılmıştır. Uygulamalar açısından farklılıkları ortaya koymak amacıyla elde edilen sonuçlar ile tek yönlü varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Sonrasında, benzer veya farklı özelliklere sahip biyokömürlerin gruplandırılmasında homojenlik testi olan DUNCAN gruplaması uygulanmıştır. Son olarak aynı materyal için iki farklı uygulama ile elde edilen değerlerin karşılaştırmak için eşleştirilmiş t-testi kullanılmıştır. Farklı dozlardaki biyokömür uygulamaları ile kolonlardan (toprak ve yıkanma suyu) elde edilen süzüklerin NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonlarının tanımlayıcı istatistik verileri hesaplanmış, ayrıca farklı biyokömür dozlarının belirlenen özelliklere etkileri arasındaki farkların önemli olup olmadığı tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Uygulamalara ait homojenlik testi ise DUNCAN gruplaması yapılarak tespit edilmiştir. İstatistiksel analizler SPSS 27.0 paket programı kullanılarak yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Biyokömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

İki farklı biyokütle materyalinden üç farklı sıcaklık düzeyinde elde edilmiş olan biyokömür numunelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Çalışmada kullanılan biyokömürlere ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler

Parametre	Birim	Mısır Koçanı			Çeltik Kavuzu		
		300°C	400°C	500°C	300°C	400°C	500°C
C	%	43.85	58.61	62.72	48.45	51.73	54.69
N	%	0.54	0.38	0.29	0.71	0.76	0.58
C/N	-	81.20	154.24	216.28	68.24	68.07	94.29
P	%	1.94	2.69	4.12	0.09	0.13	0.18
K	%	60.08	96.32	172.67	75.99	82.65	98.58
Mg	mg kg ⁻¹	16.33	20.60	26.44	13.64	19.98	22.19
SYA	m ² /g	156.13	221.02	319.96	68.21	79.46	127.52
pH	-	8.40	8.60	9.72	7.94	8.43	10.35
EC	µS/cm	214	685	1251	176	274	615

Topraktaki en önemli besin elementlerinden olan karbon (C) ve azot (N)’un döngüsü, büyük ölçünde elde edilen biyokömürün piroliz sıcaklığına bağlıdır. Karbonlaşmanın yüksek sıcaklıklarda artması ile üretilen biyokömürün aromatik yapısının daha fazla artması beklenmektedir (Novak ve ark., 2009). Bu tip biyokömürlerin doğada uzun süre parçalanmadan kalabilecek olması, topraklarda karbon (C) miktarının artmasını sağlayacağı ve sera gazı emisyonlarını dengeleyeceği düşünülmektedir (Bruun ve ark., 2017). Farklı piroliz sıcaklıklarında üretilmiş biyokömürlerin karbon içeriği (C) ele alındığında, mısır koçanı (MK) biyokömürünün 300°C'deki C içeriği %43.85 iken bu değer 500°C'de %62.72'ye çıkmıştır. Karbon içeriği sıcaklık arttıkça önemli ölçüde artmakta olup bu da sıcaklığın yükselmesiyle beraber karbonizasyonun arttığını göstermektedir. Çeltik kavuzu (ÇK) biyokömürünün 300°C'deki C içeriği %48.45 iken sıcaklık 500°C'ye çıktığında karbon içeriği %54.69 olmuştur. Mısır koçanından elde

edilen biyokömüre benzer bir eğilim gösteren çeltik kavuzu biyokömürü, mısır koçanı biyokömürü karbon içeriğine göre biraz daha düşük karbon içeriğine sahiptir.

Biyokömürlerin % N içeriklerine bakıldığında mısır koçanı biyokömürleri 300°C'de %0.54 iken 400°C'de bu oran %0.38 ve 500°C'de %0.29'a düşmüş olup, N içeriğinin sıcaklığın artmasıyla birlikte azalmakta olduğu belirlenmiştir. Çeltik kavuzu biyokömürünün N içeriği ise 300°C'de %0.71 olarak belirlenmiş olup, sıcaklık 500°C'ye yükseldiğinde N içeriği %0.58'e düşmüştür. Mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokömürleri karşılaştırıldığında ise mısır koçanı biyokömürüne göre azot kaybının daha düşük olduğu belirlenmiştir. Çeltik sapından elde edilen biyokömürün kullanıldığı çalışmada 400°C olan biyokömürün sıcaklığının 700°C'ye yükseltilmesiyle biyokömür azot içeriğinde % 64.95 oranında azalma olduğu belirlenmiştir (Chandra ve Bhattacharya, 2019). Bu azalmanın düşük sıcaklıklarda amin, yüksek sıcaklıklarda ise piridin grubunda bulunan ve uçucu özelliğe sahip olan $\text{NH}_4\text{-N}$ ve $\text{NO}_3\text{-N}$ gibi azot bileşiklerinin kaybı olarak açıklanmıştır (Khanmohammadi ve ark., 2015).

C/N oranları bakımından sonuçlar değerlendirildiğinde mısır koçanı biyokömürünün 300°C'deki 81.20 olan C/N oranı 500°C'de 216.28'e çıkmıştır. Aynı şekilde 300°C'de 68.24 olan çeltik kavuzunun C/N oranı 500°C'de 94.29'a çıkmıştır. Daha yüksek piroliz sıcaklıkları, daha yüksek kararlılık ve daha düşük azot içeriği nedeniyle C/N oranını önemli ölçüde artırmaktadır. Her iki biyokömür tipi de piroliz sıcaklığı artışı ile C içeriğinin artmasına buna karşın N içeriğinin ise azalmasına neden olmuştur, bu durum daha yüksek sıcaklıkların karbonizasyonu artırdığını ve volatilizasyon nedeniyle azotun azaldığını göstermiştir. Biyokömürün yüksek C:N oranının, piroliz sürecinde meydana gelen ve sonrasında ortamdaki uzaklaşan azot oksit oluşumuyla bağlantılı olduğu düşünülmektedir (Feng ve ark., 2018; Huang ve ark., 2004). Biyokömürün yüksek C/N oranının olması, bu materyalin toprağa uygulandığında azotun uzun süre hareketsiz kalacağını da işaret etmektedir. Bu durumda besin elementlerince zengin olan sıvı hayvan gübresi, kompost (Cui ve ark., 2016; Ghezzehei ve ark., 2014; Wang ve ark., 2015a) ve diğer organik materyaller ile muamele edilmesiyle C/N oranı yüksek olan biyokömürler bu oranının düşürülmesine sebep olacaktır.

Biyokömürlerin fosfor (P) konsantrasyonları incelendiğinde mısır koçanı biyokömürünün P konsantrasyonu 300°C'de %1.94 iken 500°C'de %4.12'ye yükselmiştir. Daha yüksek

sıcaklıklarda P konsantrasyonu artmakta, bu durumda toprak verimliliği için faydalı olabileceği düşünülmektedir. Buna karşın çeltik kavuzu biyokömürünün piroliz sıcaklığı artışıyla fosfor konsantrasyonlarında mısır koçanına göre çok daha az artışa neden olmuştur (Çizelge 4.1). Bu durumun biyokömür hammaddesine bağlı olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde sıcaklığın artmasıyla birlikte hem mısır hem de çeltik biyokömürlerinin potasyum (K) konsantrasyonlarında önemli artışa neden olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1). Mısır koçanı biyokömürü genel olarak daha yüksek K içeriği ve sıcaklıkla daha büyük bir potasyum artışı göstermekte, bu da toprak verimliliğini artırmak için daha faydalı olabileceğini göstermektedir. Piroliz sıcaklığının artışı, potasyum içeriğinde fosfora kıyasla çok daha belirgin bir artışa neden olmuştur (Çizelge 4.1). Yüksek sıcaklıklarda (600°C ve 700°C) üretilen mantar atığı biyokömürünün yüksek miktarda fosfor (P), potasyum (K) ve kül içerdiği bildirilmiştir (Sarfraz ve ark., 2017).

Biyokömürlerin spesifik yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli bir faktördür. Biyokütlenin yaklaşık 400°C piroliz edilmesi sırasında uçucu maddenin ayrılarak uzaklaşmaya başlaması ile birlikte mikro gözenek sayısında belirgin bir artış gözlemlendiği bildirilmiştir (Chen ve ark., 2014). Downie ve ark. (2012) biyokütlenin piroliz sıcaklığının artmasıyla volatilize olan organik bileşiklerin miktarının artmasına paralel olarak biyokömürün yüzey alanının arttığı rapor etmişlerdir. Organik bileşiklerin kaybolması biyokömürün yapısında gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumun biyokömürün gözenek hacminde ve yüzey alanında bir artışa neden olacağı rapor edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde hem mısır koçanı biyokömürünün hem de çeltik kavuzu biyokömürlerinin piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte spesifik yüzey alanlarının arttığı belirlenmiştir. Mısır koçanı biyokömürünün 300°C'de 156.13 m² g⁻¹ olan spesifik yüzey alanının sıcaklığın 500°C'ye yükselmesiyle birlikte 319.96 m² g⁻¹'ye çıktığı; 300°C'de 68.21 m² g⁻¹ olan çeltik kavuzu biyokömürünün spesifik yüzey alanının ise 500°C'de 127.52 m² g⁻¹'a çıktığı belirlenmiştir. İki farklı hammaddeden üretilmiş biyokömürler arasında mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin çeltik kavuzu biyokömürlerinden daha fazla spesifik yüzey alanına sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Çizelge 4.1). Biyokömür ve hidrocharların su tutma özelliklerini inceleyen Abel ve ark. (2013) ise mısırdan elde biyokömürlerin yüzey alanını 217 m² g⁻¹ ve mısır silajından elde edilen hidrocharın yüzey alanını ise 6.3 m² g⁻¹ olarak bildirmiştir. Yüksek yüzey alanı, biyokömürün toprak kalitesinin

sürdürülebilirliğinin sağlanması adına uygun bir katkı maddesi olmasını sağlamaktadır. Özellikle suyun daha kısıtlı olduğu bölgelerde toprakta suyu uzun süre tutabilen katkı maddelerinin kullanımı bitkisel üretimde sürdürülebilirliği sağlayacak önemli bir unsurdur (Chen ve ark., 2014).

Biyokömürlerin pH değeri, toprak ıslahı (Neina, 2019) ve verimlilik (Hartemink ve Barrow, 2023) gibi potansiyel uygulamalarını belirleyen önemli bir faktördür. Elde edilen veriler, her iki biyokömür türü için de piroliz sıcaklığının artmasıyla pH düzeyinin arttığını göstermektedir. Mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin pH düzeyleri 300°C'de 8.40 iken, 400°C'de 8.60 ve 500°C'de ise 9.72'ye yükselmiş; çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerin pH'sı ise 300°C'de 7.94 iken 500°C'de ise 10.35 olarak belirlenmiştir. Biyokömürün piroliz edilmesi sürecinde asidik fonksiyonel grupların (örneğin karboksil ve fenolik gruplar) çoğunun erken aşamalarda yani düşük sıcaklıklarda salınmasından dolayı sıcaklığın artmasıyla birlikte karbonlaşmanın daha fazla arttığı (Ahmad ve ark., 2012; Ippolito ve ark., 2015) ve biyokömürlerin pH değerlerinin yükseldiği belirtilmiştir (Akkurt ve ark., 2020). Piroliz edilmemiş olan biyokütlenin pH değerlerinin genel olarak 5 – 7.5 arasında değiştiği bildirilmiştir (Weber ve Quicker, 2018).

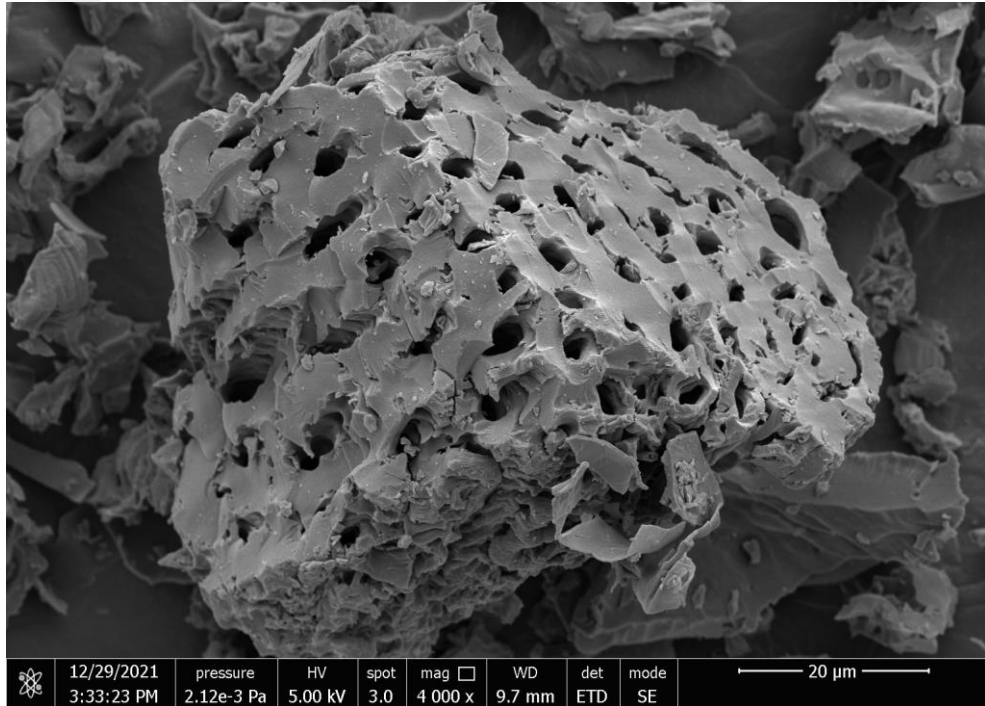
Biyokömürlerin elektriksel iletkenlik (EC) değerleri incelendiğinde ise her iki biyokömür türü için de piroliz sıcaklığının artmasıyla EC değerinin arttığını göstermektedir. EC değerlerinde gözlemlenen bu artış, biyokömürün içindeki tuzların çözünürlüğüyle ilişkilendirilmiştir (Kujawska ve ark., 2024). Mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin elektriksel iletkenlik değerleri (EC), 300°C'de 214 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'den 500°C'de 1251 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'ye kadar yükselmiş; çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerin ise 300°C'de 176 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'den 500°C'de 615 $\mu\text{S cm}^{-1}$ 'ye yükselmiştir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntüleri

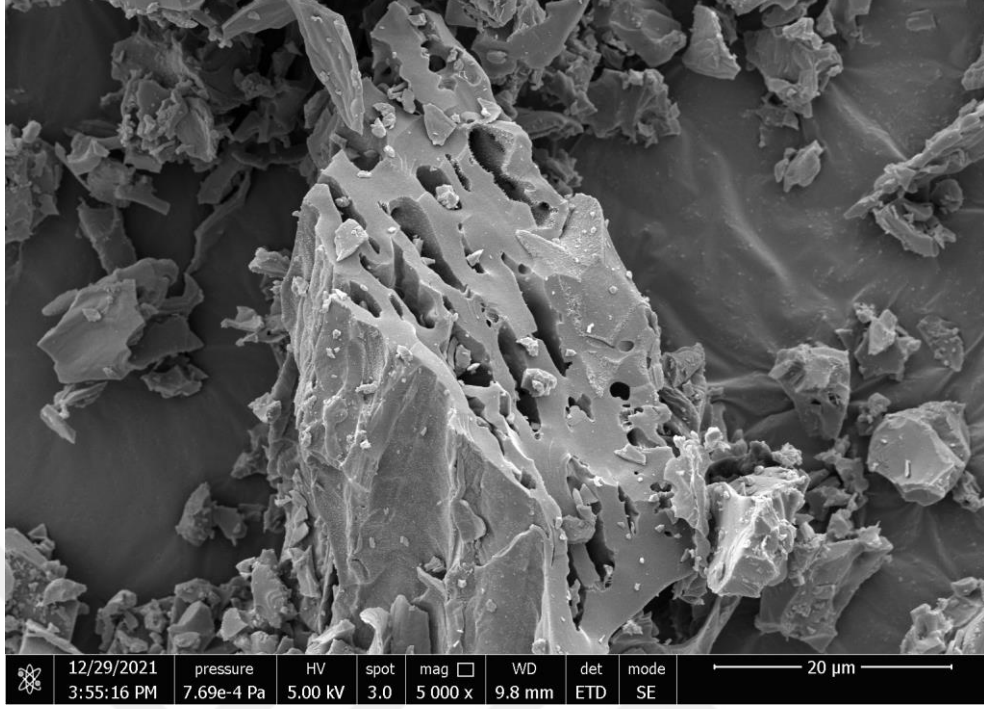
İki farklı biyokütle ve üç farklı piroliz sıcaklığında elde edilmiş olan biyokömür materyalleri geniş büyütme aralığında taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 6 – 11’de gösterilmektedir. Biyokömürler sıcaklığın yükselmesiyle mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin daha yüksek düzensizlik gösteren yapıya dönüştüğü görülmektedir (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3). 300°C’de elde edilen mısır koçanı biyokömürü uçucu maddelerin salınmasıyla başlatılan termal çatlamanın bir sonucu gözenekli yapının tam oluşmadığı (Şekil 4.1), piroliz sıcaklığının 400°C (Şekil 4.2) ve 500°C (Şekil 4.3)’ye yükselmesiyle daha küçük gözenekli yapıların arttığı ve bunun yanında morfolojik yapının da bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durumun mısır koçanı biyokütlesinin hassas ve kırılğan yapısıyla ilişkili olduğu düşünülmekte ve aynı zamanda elde edilen bu sonuçların mısır koçanı biyokömürünün spesifik yüzey alanları (Çizelge 4.1) ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlere ait görüntüler Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6’da verilmiştir. SEM görüntülerine göre, piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte morfolojik yapının korunduğu ortaya çıkmıştır. 300°C’de elde edilen biyokömürde lignoselülozik içeriğin uzaklaşmasıyla çeltik kavuzu biyokömürünün kendi düzensiz gözenekli düzgün yapısının korunduğu görülmüştür (Şekil 4.4). Sıcaklığın 400°C (Şekil 4.5) ve 500°C (Şekil 4.6)’ye yükselmesi sonrasında uçucu bileşiklerin gözeneklerden uzaklaşmasıyla bu düzgün yapının daha belirgin bir hal aldığı görülmüştür. Gözenekli yapının artmasıyla birlikte çeltik kavuzu biyokömürünün spesifik yüzey alanlarının arttığı belirlenmiştir (Çizelge 4.1, Şekil 4.4, Şekil 4.5, Şekil 4.6). Yüzey alanı yüksek olan biyokömür materyallerinin toprakta su tutma kapasitesini artırdığı, toprağın besin elementlerini tutma kapasitesini iyileştirdiği ve toprak havalanmasını artırdığı bilinmektedir (Glaser ve ark., 2002; Uzoma ve ark., 2011). Elde edilen görüntüler ışığında üretilen biyokömürlerin toprakta biyolojik aktiviteyi artırıcı/artırmayı teşvik edici büyük gözenekli yapıların varlığını göstermektedir.



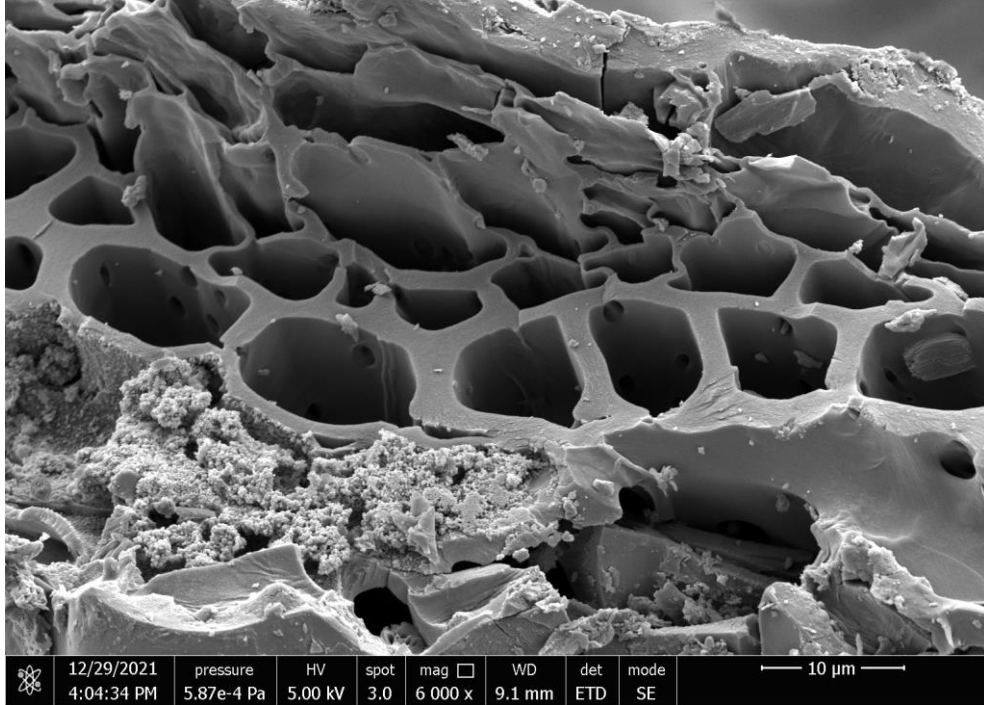
Şekil 4.1. 300°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü



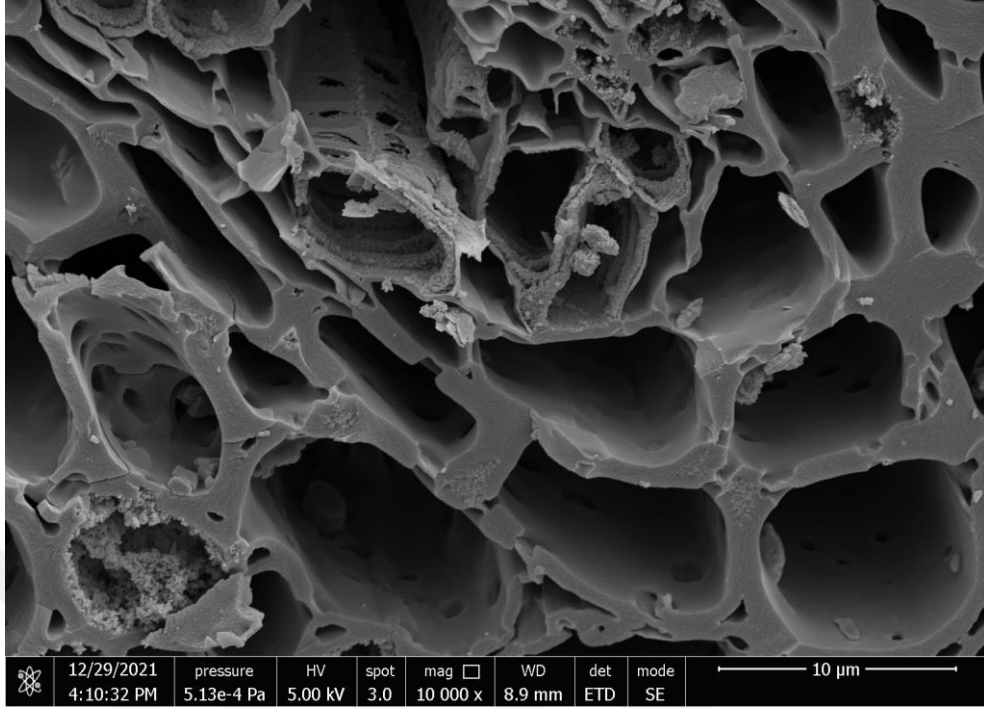
Şekil 4.2. 400°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü



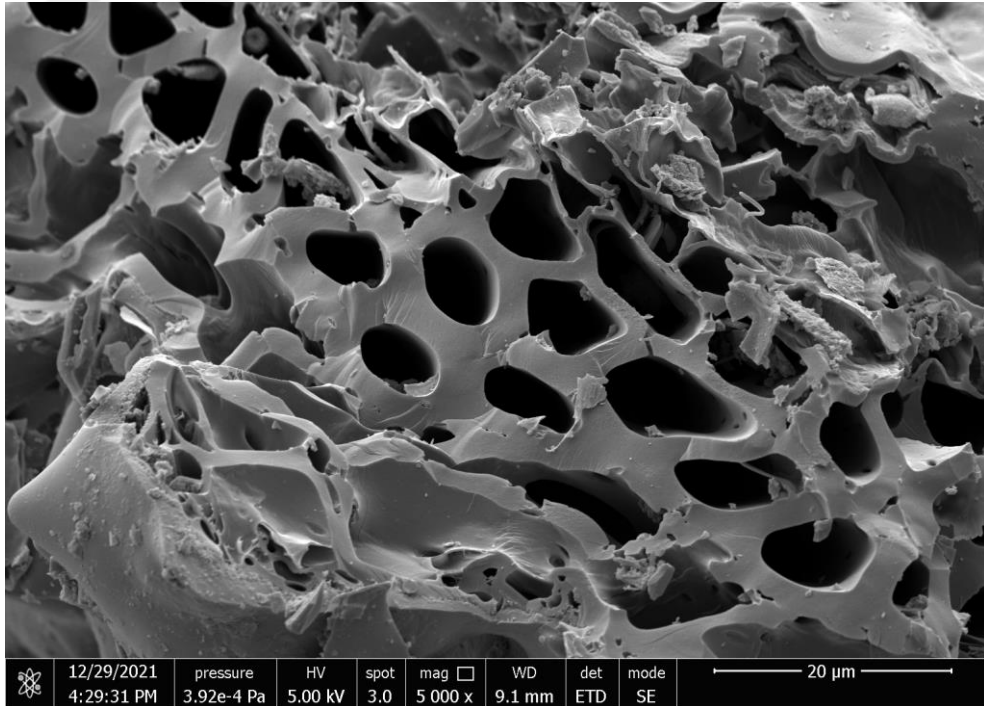
Şekil 4.3. 500°C sıcaklıkta üretilmiş mısır koçanı biyokömürünün görüntüsü



Şekil 4.4. 300°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü



Şekil 4.5. 400°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü



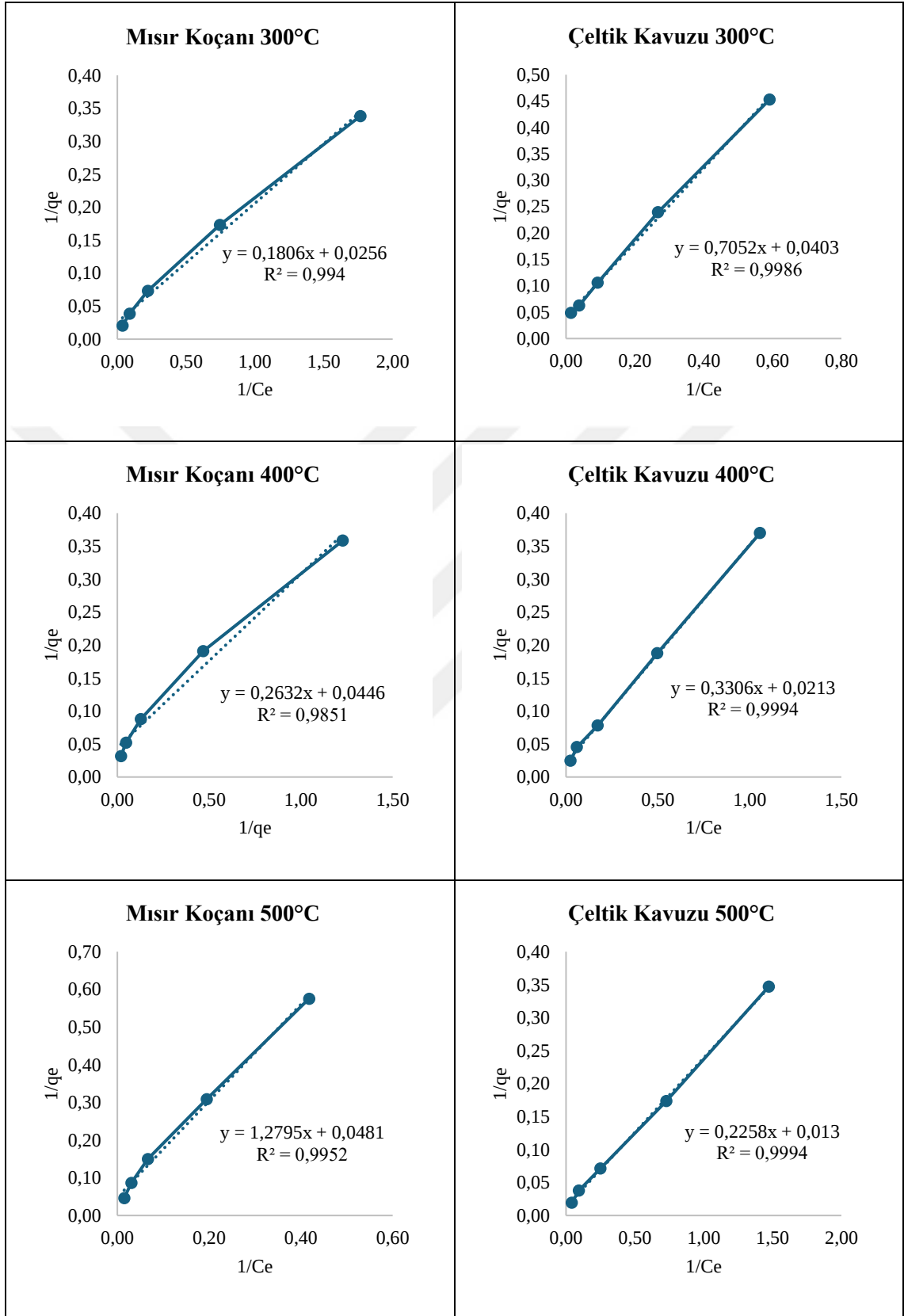
Şekil 4.6. 500°C sıcaklıkta üretilmiş çeltik kavuzu biyokömürünün görüntüsü

4.3. Biyokömürlerin Amonyum ve Nitrat Adsorpsiyon/Desorpsiyon Miktarları

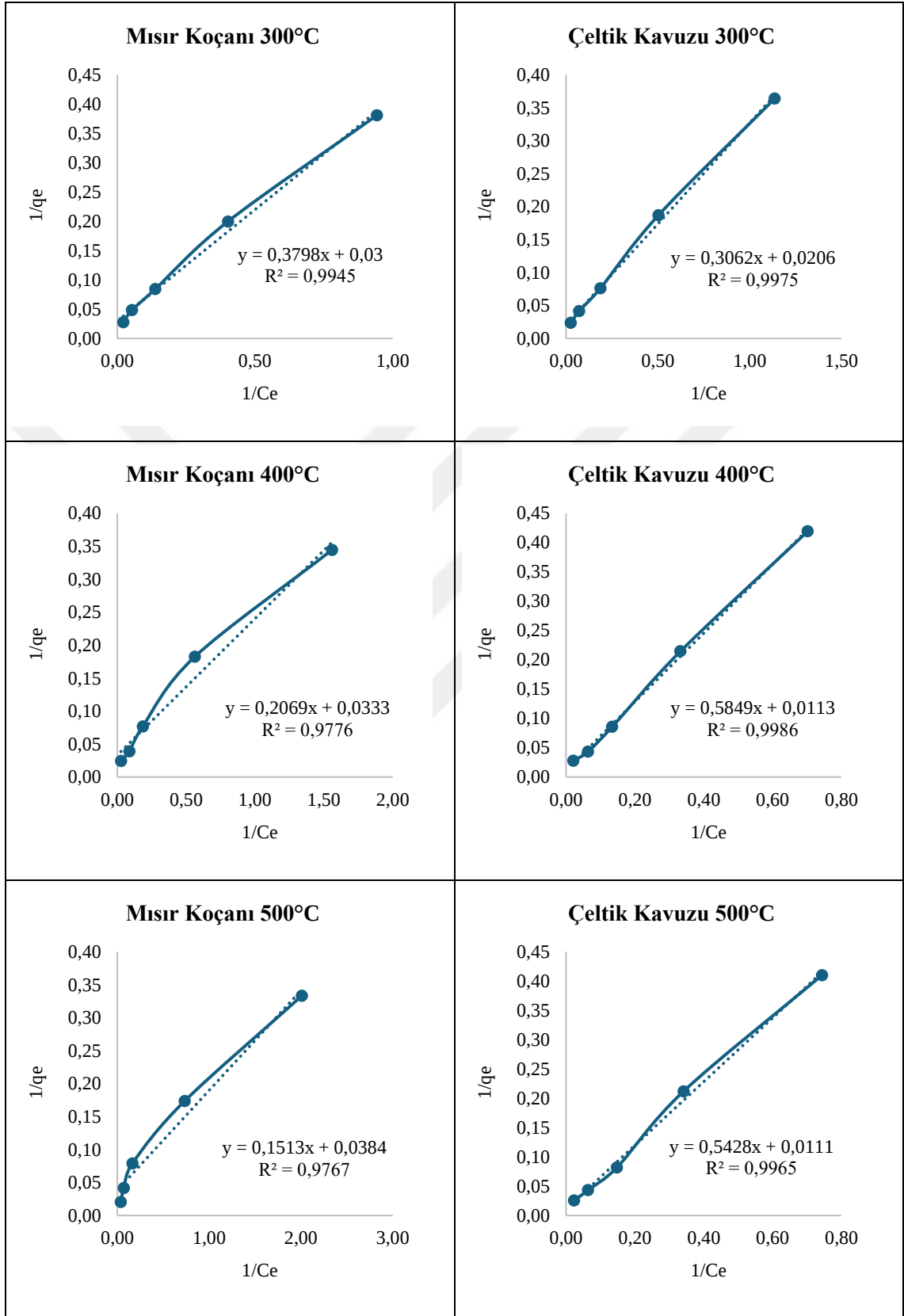
4.3.1. Adsorpsiyon izotermi

Bilyeli öğütücüler kullanılarak boyutu küçültülen iki farklı biyokütleden elde edilen biyokömürlerin kullanıldığı adsorpsiyon deneylerinden elde edilen grafikler Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verilmiştir. Amonyum klorür (NH_4Cl) ve potasyum nitrat (KNO_3) çözeltilerine maruz bırakılan her biyokömür tipi için önemli adsorpsiyon parametreleri detaylandırılmış, elde edilen verilere göre hazırlanan çizelgede, altı farklı biyokömürün kullanıldığı Langmuir adsorpsiyon deneylerinin sonuçları verilmiştir (Çizelge 4.2).

Langmuir adsorpsiyon deneyleri ile ilgili yapılan çalışmalar korelasyon katsayısı 1 değerine yaklaştıkça materyale uygulanan adsorpsiyon izoterminin uygunluğunun ne kadar yüksek olduğunu göstermektedir (Ho, 2006). Çalışma sonucunda elde edilen veriler sonucunda R^2 değerlerinin 1’e yakınlığının çok yüksek olması, Langmuir izotermi modelinin üretilen biyokömürler için uygulanabilir olmasının yanı sıra adsorpsiyon ölçümlerinin güvenilirliğini ve tutarlılığını göstermektedir (Şekil 4.7, Şekil 4.8). Bu durum, biyokömürlerin yüzeyine adsorbe olan azotlu bileşiklerin tek tabaka halinde ve homojen bir yüzeyde tutulduğunu da desteklemektedir (Foo ve Hameed, 2010). Langmuir izotermi modeli, adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğunu ve tüm aktif noktaların eşdeğer enerji seviyesine sahip olduğunu varsayar (Langmuir, 1918). Dolayısıyla, bu modele uygunluk, biyokömürün sabit bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve dış etkenlere karşı stabil kalabildiğini göstermektedir (Liu ve Zhang, 2009). Sonuçlar, biyokömürlerin tarımsal uygulamalarda etkili bir adsorban olarak kullanılabileceğini ve sürdürülebilir tarımda önemli bir rol oynayabileceğini ortaya koymaktadır (Tan ve ark., 2015).



Şekil 4.7. NH_4Cl çözeltisi ile 24 saat dengeleme sonrasında biyokömürlerin NH_4^+ adsorpsiyon izotermeleri



Şekil 4.8. KNO_3 çözeltisi ile 24 saat dengeleme sonrasında biyokömürlerin NO_3^- adsorpsiyon izotermeleri

Adsorbat için biyokömürün maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösteren bir ifade olan $q_{\max}$ değerleri mg g^{-1} şeklinde ifade edilmiş olup biyokömürün birim kütlesi başına adsorbe edilebileceği maksimum adsorbat miktarını temsil eden, çalışma sonucunda elde edilmiş olan bu değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir. NH_4Cl ile muamele edilen mısır koçanı ve çeltik kavuzu kömürlerinden elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon kapasitesinin ($q_{\max}$) mısır koçanı biyokütlesinden elde edilen biyokömürlerde azaldığı, çeltik kavuzu biyokütlesinden elde edilen biyokömürlerde ise piroliz sıcaklığının artmasıyla arttığı görülmüştür. Çeltik kavuzundan 500°C sıcaklıkta elde edilen biyokömür en yüksek $q_{\max}$ (76.677 mg g^{-1}) değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bunu 46.899 mg g^{-1} ile yine çeltik kavuzundan 400°C ’de elde edilen biyokömür takip etmektedir. Bu eğilim, daha yüksek piroliz sıcaklıklarının, çeltik kavuzu biyokömürlerinin NH_4Cl uygulaması için adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermektedir. Mısır koçanından 300°C ’de elde edilen biyokömür en yüksek $q_{\max}$ değeri (39.091 mg g^{-1}) sergilemiş olup, bunu ÇK400 $^\circ\text{C}$ (22.422 mg g^{-1}) ve ÇK500 $^\circ\text{C}$ (20.802 mg g^{-1}) takip etmektedir (Çizelge 4.2). Mısır koçanı biyokömürlerindeki bu durum ise, daha düşük piroliz sıcaklıklarının, elde edilen bu biyokömürlerde NH_4Cl adsorpsiyonu için daha etkili olabileceğini göstermektedir. Çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürler ile ters bir eğime sahip olan mısır koçanı biyokömürleri için K_a değerleri genellikle çeltik kavuzu biyokömürlerinden daha yüksektir, bu da NH_4Cl için daha güçlü bir bağlanma enerjisine sahip olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.2. Langmuir izotermi grafiklerinden elde edilen sabitler

Uygulama	Biyokömür	K_a	$q_{\max}$ (mg/g)	R^2
NH ₄ Cl	MK300°C	0,142	39,091	0,994
	MK400°C	0,169	22,422	0,985
	MK500°C	0,038	20,802	0,995
	ÇK300°C	0,057	24,785	0,999
	ÇK400°C	0,064	46,899	0,999
	ÇK500°C	0,058	76,677	0,999
KNO ₃	MK300°C	0.079	33.349	0.995
	MK400°C	0.161	30.049	0.978
	MK500°C	0.254	26.021	0.977
	ÇK300°C	0.067	48.620	0.997
	ÇK400°C	0.019	88.611	0.999
	ÇK500°C	0.020	90.300	0.996

KNO₃ ile uygulama yapılmış olan biyokömürlerin durumlarına bakıldığında ise mısır koçanı biyokömürlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin ($q_{\max}$) sıcaklığın yükselmesiyle azaldığı belirlenmiştir. En yüksek $q_{\max}$ değeri 300°C’de üretilen mısır koçanı biyokömüründe belirlenmiş olup 400°C ve 500°C’de elde edilen biyokömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri 30.049 mg g⁻¹ ve 26.021 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir. Çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerde ise 400°C ve 500°C’de en yüksek adsorpsiyon kapasitesi değeri göstermiş olup bu değerler sırasıyla 88.611 mg g⁻¹ ve 90.300 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

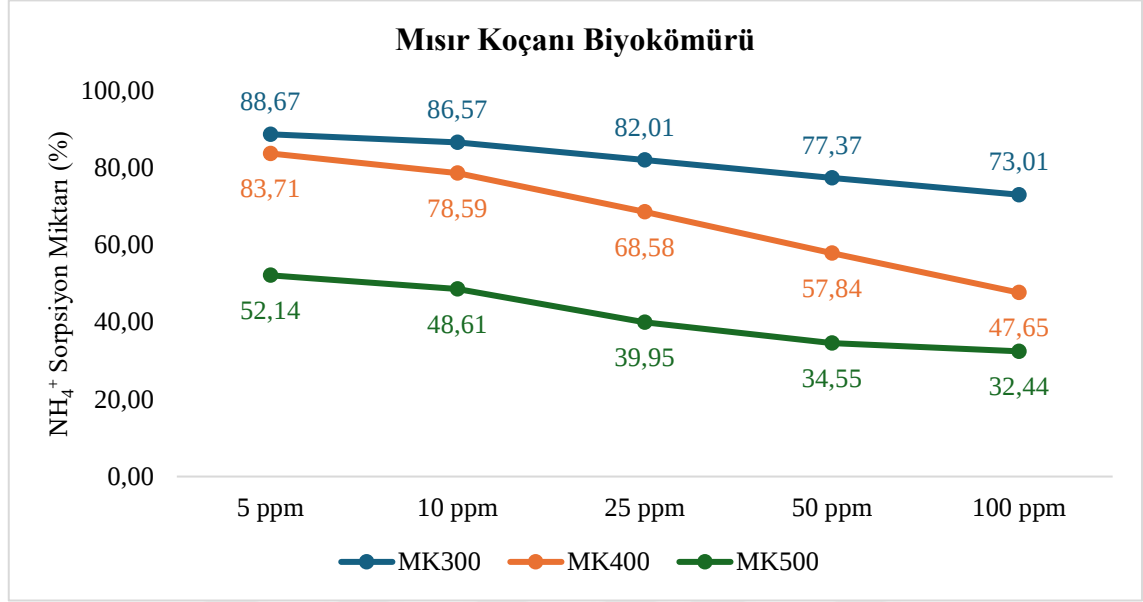
Mısır koçanından elde edilen biyokömürlerle karşılaştırıldığında ise KNO₃ ile yapılan uygulama sonucunda çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerin çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesinin olduğu belirlenmiştir. Mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokömürlerinin K_a değerleri ile karşılaştırıldığında ise, mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin bu değerlerinin daha yüksek olmasına rağmen çeltik kavuzu biyokömürlerinin adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olduğu görülmektedir. Bu da mısır koçanından elde edilen biyokömürlerin KNO₃ uygulamasına karşı daha yüksek bağlanma enerjisine sahip olduğuna işaret etmektedir (Çizelge 4.2).

Biyokömürlerin adsorpsiyon kapasitesinin hem piroliz sıcaklığından hem de üretim yapılan biyokütle türünden önemli ölçüde etkilenebileceğini göstermektedir. NH_4Cl ile yapılan uygulamada, daha yüksek piroliz sıcaklıklarının çeltik kavuzu biyokömürleri için adsorpsiyon kapasitesini artırdığı görülürken, daha düşük sıcaklıkların ise mısır koçanı biyokömürleri açısından daha etkili olduğu görülmüştür. KNO_3 için ise, çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürler içinde özellikle 400°C ve 500°C 'de üretilenler, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilediği, böylece NO_3^- 'ın giderilmesinde oldukça etkili olabileceği görülmektedir (Çizelge 4.2). Mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokömürleri arasındaki K_a değerlerindeki farklılıklar, adsorpsiyon verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için biyokütle ve piroliz koşullarının spesifik kirletici adsorbat maddeye göre optimize edilebileceğini göstermektedir. Yapılan tüm deneylerdeki yüksek R^2 değerleri (Çizelge 4.2), verilerin güvenilirliğini ve Langmuir modelinin kullanılan biyokömürlerin adsorpsiyon yeteneklerini tanımlamadaki uygunluğunu güçlendirerek, çevresel iyileştirme çalışmalarında biyokömür bazlı adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanması ve optimize edilmesi için sağlam bir temel sağlayacağı düşünülmektedir.

4.3.2. Biyokömürlerin NH_4^+ adsorpsiyon/desorpsiyon kapasiteleri

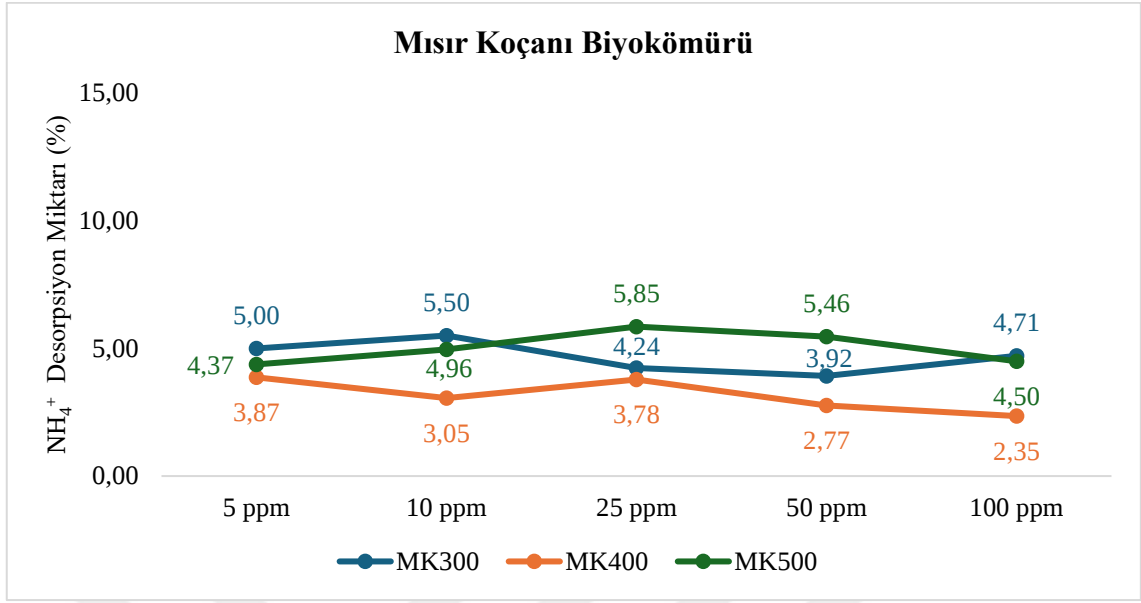
Mısır koçanı biyokütlesinden elde edilen biyokömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, MK300 biyokömürünün $5 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ konsantrasyonunda amonyumun %88.67'sini adsorbe ettiği, bu durumun çözeltideki NH_4^+ dozunun (10, 25, 50 ve 100 mg L^{-1}) artmasıyla kademeli olarak azaldığı gözlenmiştir. Örneğin, $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ dozunda %86.57 olan amonyum adsorpsiyon oranı, 25 mg kg^{-1} 'de %82.01, 50 mg kg^{-1} 'de %77.37 ve 100 mg kg^{-1} 'de ise %73.01 olmuştur (Şekil 4.9). Bu sonuçlar, MK300 biyokömürünün özellikle düşük NH_4^+ konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve yüksek konsantrasyonlarda bile verimli bir adsorban olarak işlev görebileceğini ortaya koymaktadır. Çalışmadan elde ettiğimiz bu sonuçlar önceki çalışmalar ile uyumlu olup biyokömürlerin çevresel kirleticilerin giderilmesinde etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Lehmann ve Joseph, 2024). MK300 biyokömürünün desorpsiyon verileri incelendiğinde, 5 mg kg^{-1} 'de %5.00 olan desorpsiyon oranının, 50 mg kg^{-1} 'de %3.92'ye ve 100 mg kg^{-1} 'de %4.71'e kadar düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.10). Bu sonuçlar, MK300 biyokömürünün NH_4^+ 'u etkin bir şekilde tutabildiğini ve adsorpsiyon sonrası NH_4^+ 'un serbest kalma oranının düşük düzeylerde

kaldığını göstermektedir. Biyokömür materyalinin desorpsiyon oranlarının düşük olması, çevreye salınan NH_4^+ miktarının azalması ve böylece biyokömürün çevre kirlenmesine karşı koruyucu etkisinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir (Gaskin ve ark., 2008).



Şekil 4.9. Mısır koçanı biyokömürleri NH_4^+ adsorpsiyon oranları (%)

MK400 biyokömürü ise, MK300'e göre daha düşük bir adsorpsiyon göstermiş olmasına rağmen NH_4^+ adsorpsiyonu bakımından yine de etkili bir biyokömür olarak karşımıza çıkmıştır. 5 mg kg^{-1} NH_4^+ uygulamasında %83.71'lik adsorpsiyon oranına sahip MK400 biyokömürünün 100 mg kg^{-1} 'deki NH_4^+ adsorpsiyonu %47.65'e kadar düşmüştür (Şekil 4.9). MK400 biyokömürü, düşük NH_4^+ konsantrasyonlarında yüksek düzeyde adsorpsiyon oranına sahipken, NH_4^+ konsantrasyonunun artmasıyla birlikte bu oranın hızla azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). Bu sonuçlar NH_4^+ konsantrasyonları artışı ile birlikte biyokömürün adsorpsiyon noktalarının amonyum ile doymuş hale geldiği ve daha fazla NH_4^+ 'u adsorbe edemediğini göstermektedir (Gai ve ark., 2014). MK400 biyokömürünün desorpsiyon oranları incelendiğinde, 5 mg kg^{-1} NH_4^+ konsantrasyonunda %3.87 olan desorpsiyon oranının, 100 mg kg^{-1} 'de %2.35'e kadar düştüğü belirlenmiştir (Şekil 4.10). Biyokömürlerin yüksek NH_4^+ konsantrasyonları altında desorpsiyon kapasitelerinde ortaya çıkan bu azalma NH_4^+ yıkanmasına karşı bu materyalin etkili bir adsorban olarak kullanılabileceği bildirilmiştir (Tan ve ark., 2015).

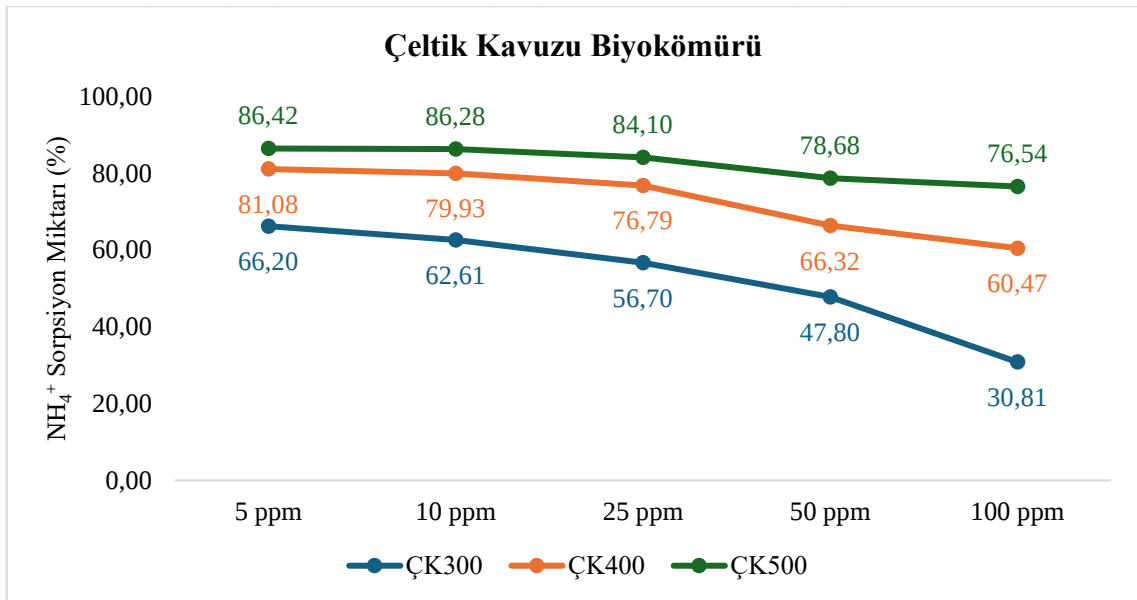


Şekil 4.10. Mısır koçanı biyokömürleri NH₄⁺ desorpsiyon miktarları (%)

MK500 biyokömürünün adsorpsiyon oranları değerlendirildiğinde, 5 mg kg⁻¹ NH₄⁺ uygulamasında %52.14 olan adsorpsiyon oranı 100 mg kg⁻¹ NH₄⁺ dozunda %32.44'e kadar düşmüştür (Şekil 4.9). MK300 ve 400'de olduğu gibi MK500'de de NH₄⁺ konsantrasyonu artışıyla birlikte adsorpsiyon oranlarında azalma meydana gelmiş, bu durum daha önce de açıklandığı gibi biyokömür materyalinin adsorpsiyon sitelerinin doygunluğa ulaştığını göstermiştir. NH₄⁺ adsorpsiyon kapasitesi bakımından sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, en düşük adsorpsiyon oranı MK500 biyokömürü, en yüksek adsorpsiyon oranı MK300 biyokömüründe olduğu ortaya çıkmış (Şekil 4.9), MK500 biyokömürünün, özellikle düşük NH₄⁺ konsantrasyonlarında dahi etkisiz kalması, bu materyalin NH₄⁺ adsorpsiyonu bakımından kullanımını sınırlandıracaktır (Vithanage ve ark., 2017). MK500 biyokömürünün desorpsiyon oranları nispeten istikrarlı bir performans sergilemiş olup, 5 mg kg⁻¹ NH₄⁺ dozunda %4.37 olan desorpsiyon oranı, 50 mg kg⁻¹'de %5.46 ve 100 mg kg⁻¹'de ise %4.50 olmuştur (Şekil 4.10).

Çeltik kavuzu biyokütlesinden elde edilen biyokömürlerin NH₄⁺ adsorpsiyon ve desorpsiyon özellikleri incelendiğinde, 300°C'de elde edilmiş olan çeltik kavuzu biyokömürünün NH₄⁺ adsorpsiyon oranı MK biyokömürlerinde olduğu gibi NH₄⁺ dozu artışı ile adsorpsiyonda azalmalar meydana gelmiştir (Şekil 4.11). 5 mg kg⁻¹ dozunda amonyumun %66.2'sini adsorbe eden ÇK300 biyokömürü 10 mg kg⁻¹'de %62.6, 25 mg

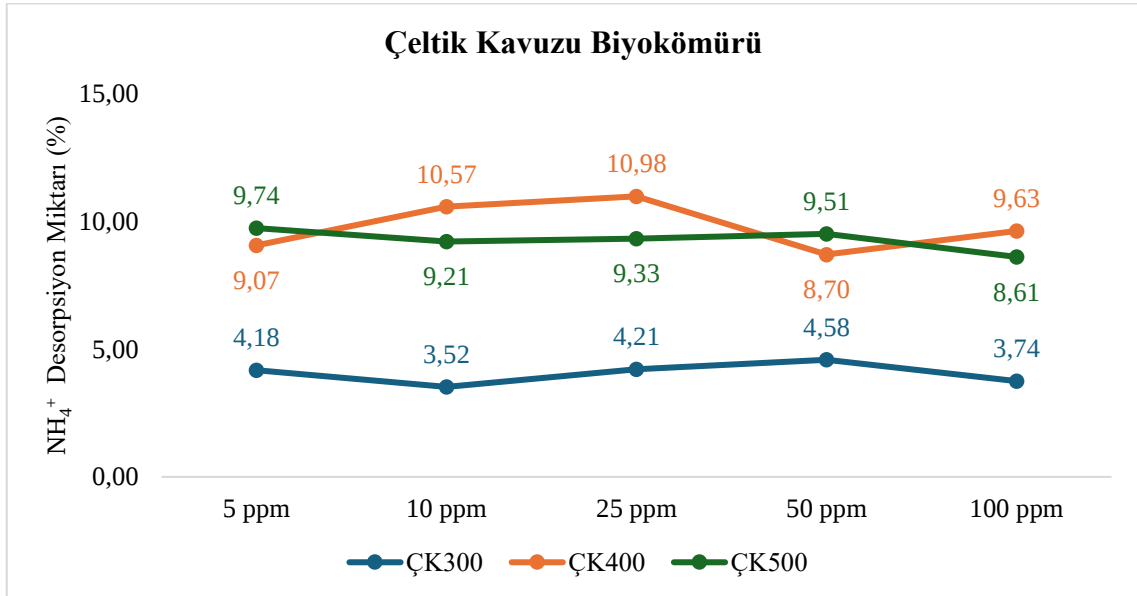
kg⁻¹'da %56.7, 50 mg kg⁻¹'da %47.8, 100 mg kg⁻¹'da ise %30.8 oranında amonyum adsorpsiyonu gerçekleştirmiştir (Şekil 4.11). Bu azalma, ÇK300 biyokömürünün yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesinin sınırlı olduğunu, konsantrasyon artışıyla birlikte materyalin doygunluğa ulaştığını göstermiştir. Biyokömürlerin adsorpsiyon performanslarının üretim sıcaklığı, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi özelliklerle doğrudan ilişkili olduğu farklı çalışmalarda vurgulanmıştır (Ahmad ve ark., 2014; Chen ve ark., 2008). Düşük sıcaklıkta üretilen biyokömürlerin yüksek konsantrasyonlarda daha hızlı doygunluğa ulaştığı da yine yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir (Ahmad ve ark., 2014; Chen ve ark., 2011). ÇK300 biyokömürünün desorpsiyon verileri incelendiğinde, NH₄⁺ desorpsiyon oranlarının %3.52 ile %4.58 arasında değişim gösterdiği, 5 mg kg⁻¹ NH₄⁺ dozunda %4.18 olan desorpsiyon oranı 50 mg kg⁻¹'da %4.58'e yükselmiştir (Şekil 4.12). Bu sonuçlar, biyokömürlerin NH₄⁺ iyonlarını yüksek oranda tutma kapasitesine sahip olduğunu ve adsorbe edilen NH₄⁺'un düşük miktarının geri saldıgını göstermektedir (Zheng ve ark., 2013). Biyokömürlerin yüzey fonksiyonel gruplarının NH₄⁺ iyonlarının bağlanmasında önemli bir rol oynadığı yapılan farklı çalışmalarla da desteklenmektedir (Inyang ve ark., 2012; Mukherjee ve ark., 2011).



Şekil 4.11. Çeltik kavuzu biyokömürleri NH₄⁺ adsorpsiyon miktarları (%)

Çeltik kavuzundan 400°C'de elde edilen biyokömür olan ÇK400 biyokömürünün, ÇK300'e kıyasla daha yüksek bir NH₄⁺ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. NH₄⁺ konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon oranında bir miktar düşüş olsa

da ÇK400 biyokömürü daha fazla NH_4^+ 'u adsorbe ettiği ortaya çıkmıştır. Örneğin, 5 mg kg^{-1} 'de amonyumun %81.08'ini adsorbe eden ÇK400 biyokömürü, 10 mg kg^{-1} NH_4^+ dozunda %79.93, 25 mg kg^{-1} 'de %76.79, 50 mg kg^{-1} 'de %66.32 ve 100 mg kg^{-1} 'da ise %60.47 adsorpsiyon oranına sahip olmuştur (Şekil 4.11). Yapılan farklı araştırmalarda da biyokömürlerin yüksek sıcaklıklarda üretilmesinin, biyokömürlerin yüzey alanını ve gözenekliliğini artırarak adsorpsiyon kapasitesini arttığı belirtilmiştir. (Chen ve ark., 2011; Lehmann ve Joseph, 2024). ÇK400 biyokömürünün desorpsiyon oranları incelendiğinde ise adsorpsiyon oranlarına kıyasla daha değişken bir seyir izlediği belirlenmiş ve NH_4^+ konsantrasyonu arttıkça desorpsiyonun da arttığı belirlenmiştir. Örneğin, 5 mg kg^{-1} 'de %9.07 olan desorpsiyon oranının, 100 mg kg^{-1} 'de %9.63'e kadar yükselmiştir. 10 mg kg^{-1} konsantrasyonda ise desorpsiyon oranının %10.57 ile en yüksek seviyeye ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.12). Bu durum, NH_4^+ konsantrasyonu arttıkça biyokömürün adsorbe ettiği NH_4^+ 'u serbest bırakma eğiliminde olduğunu göstermektedir. Yüksek NH_4^+ dozlarında bu eğilim daha belirgin hale gelmiştir. Biyokömürlerin desorpsiyon süreçlerinde yüzey doygunluğunun önemli bir etken olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin böyle durumlarda sınırlanabileceği yapılan farklı araştırmalarda da belirtilmiştir (Ahmad ve ark., 2014; Tan ve ark., 2015).



Şekil 4.12. Çeltik kavuzu biyokömürleri NH_4^+ desorpsiyon miktarları (%)

Çeltik kavuzu biyokütlesinden 500°C sıcaklıkta elde edilmiş biyokömürün ise ÇK300 ve ÇK400'e göre daha yüksek NH_4^+ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 5

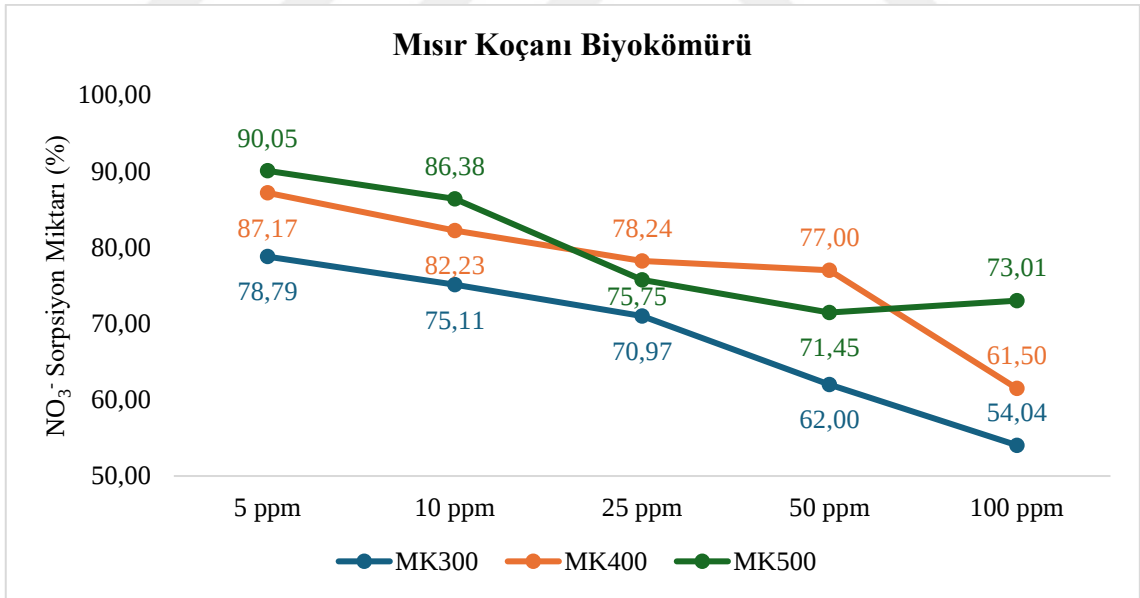
mg kg⁻¹ NH₄⁺ konsantrasyonunda amonyumun %86.42'sini adsorbe eden bu materyal, 10 mg kg⁻¹ dozunda %86.28, 25 mg kg⁻¹'da %84.10, 50 mg kg⁻¹'da %78.68 ve 100 mg kg⁻¹'de ise %76.54'ünü adsorbe etmiştir (Şekil 4.11). Beesley ve ark. (2011) özellikle yüksek sıcaklıkta üretilen biyokömürlerin, adsorpsiyon kapasitelerinin daha yüksek olduğu belirtmiştir. Sonuç olarak, ÇK500 biyokömürü hem düşük hem de yüksek NH₄⁺ konsantrasyonlarında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstererek çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürler içerisinde en verimli materyal olarak öne çıkmıştır.

Desorpsiyon oranları incelendiğinde ise ÇK400 ve ÇK500 biyokömürleri ÇK300 biyokömürüne göre daha fazla amonyum desorbe ettiği, bunun nedeninin ise bu materyallerin ÇK300'e göre daha fazla amonyum adsorpsiyonu gerçekleştirmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneğin ÇK300 biyokömürünün 25 mg kg⁻¹ NH₄⁺ dozundaki adsorpsiyon oranı %56.7 iken, ÇK400'de %76.79, ÇK500'de ise %84.10 olmuştur (Şekil 4.11) Aynı uygulamaların desorpsiyon oranlarına baktığımızda ise ÇK300 biyokömürünün 25 mg kg⁻¹ dozundaki desorpsiyon oranı %4.21 iken, bu durum ÇK400'de %9.33, ÇK500'de ise %10.08 olmuştur (Şekil 4.12). Biyokömürlerin desorpsiyon süreçlerinde yüzey doygunluğu ile piroliz sıcaklığının önemli bir etken olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin böyle durumlarda sınırlanabileceği yapılan farklı araştırmalarda da belirtilmiştir (Ahmad ve ark., 2014; Tan ve ark., 2015).

Genel olarak çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürler, mısır koçanından elde edilen biyokömürlere göre daha yüksek adsorpsiyon oranlarına sahip olup, özellikle düşük NH₄⁺ dozlarında etkili bir performans sergilediği belirlenmiştir. Çeltik kavuzundan 500°C'de elde edilen biyokömür NH₄⁺ adsorpsiyonunda en yüksek performansı sergilerken, mısır koçanından edilen biyokömürler içerisinde 300°C'de elde edilen biyokömür kendi türündeki biyokömürler içerisinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi oranıyla öne çıkmaktadır.

4.3.3. Biyokömürlerin NO₃⁻ adsorpsiyon/desorpsiyon kapasiteleri

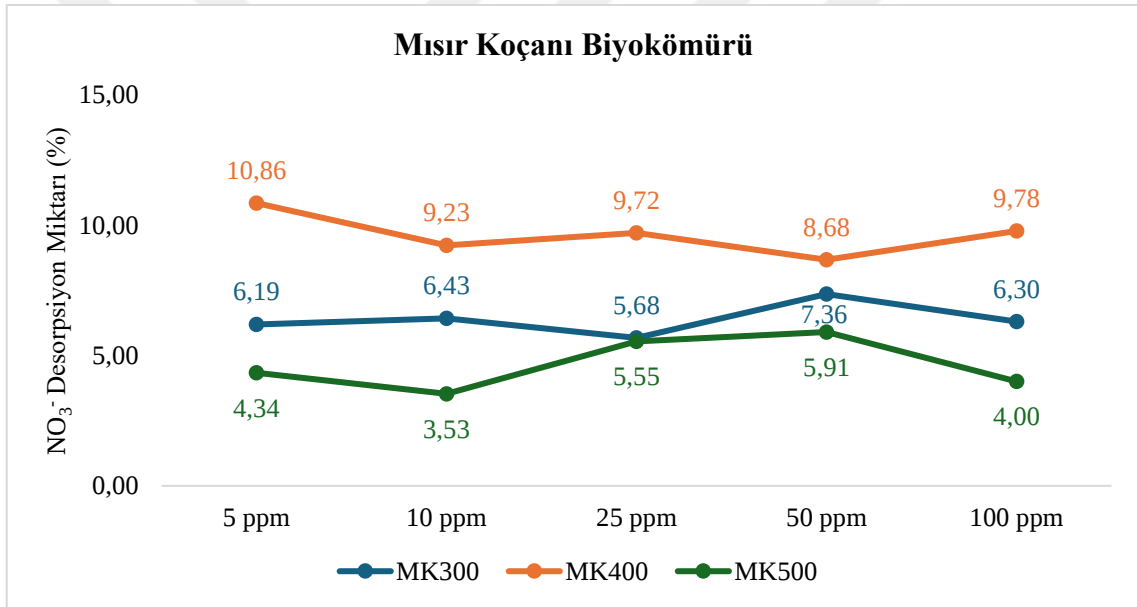
Mısır koçanından farklı piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürler arasında MK300 biyokömürü en düşük NO₃⁻ adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.13). 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda nitratin %78.79'unu adsorbe eden MK300 biyokömürü, NO₃⁻ dozları arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde önemli düşüşler meydana gelmiştir. 10 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda %75.11, 25 mg kg⁻¹'de %70.97, 50 mg kg⁻¹'de %62.00 ve 100 mg kg⁻¹'de ise nitratin %54.04'ünü adsorbe etmiş, buda konsantrasyon artışı ile nitrat adsorpsiyon yüzeylerinin doygunluğa ulaştığını göstermektedir (Laird ve ark., 2010a) (Şekil 4.13). Nitrat desorpsiyon oranları incelendiğinde ise 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunun desorpsiyon oranı %6.19 iken, 10 mg kg⁻¹'de %6.43, 25 mg kg⁻¹'de ise %5.68 olmuştur. Buna karşın, 50 mg kg⁻¹'de desorpsiyon oranı %7.36'ya çıkarken, 100 mg kg⁻¹'de tekrar %6.30 seviyesine düşmüştür (Şekil 4.14). Bu sonuçlar, MK300 biyokömürünün NO₃⁻ adsorpsiyon kapasitesinin diğer biyokömürlere göre düşük olmasına rağmen, desorpsiyon oranlarının sabit kalarak nispeten kararlı bir performans sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.13. Mısır koçanı biyokömürleri NO₃⁻ adsorpsiyon miktarları (%)

Mısır koçanı biyokütlesinden 400°C sıcaklıkta üretilen biyokömürün, MK300'e kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda nitratin %87.17'sini adsorbe eden MK400 biyokömürünün MK300'de olduğu gibi artan NO₃⁻ dozu ile NO₃⁻ adsorpsiyonunda azalmalar meydana gelmiştir. 10 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda %82.23 olan nitrat adsorpsiyon oranı, 25 mg kg⁻¹'de %78.24'e, 50 mg kg⁻¹

¹'de %77.00, 100 mg kg⁻¹'de ise %61.50'e düşmüştür (Şekil 4.13). MK400 biyokömürü ise MK300 ve MK500'den daha yüksek nitrat desorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda NO₃⁻'ün %10.86'sını desorbe eden MK400 biyokömürü, 10 mg kg⁻¹'de %9.23, 25 mg kg⁻¹'de %9.72 ve 50 mg kg⁻¹'de %8.68, 100 mg kg⁻¹'da ise nitratin %9.78'ini desorbe ettiği görülmüştür (Şekil 4.14). Bu sonuçlar, MK400 biyokömürünün her ne kadar yüksek NO₃⁻ konsantrasyonlarında desorpsiyon kapasitesinde azalmalar olsa da diğer (MK300 ve MK500) biyokömürlerden daha fazla desorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Piroliz sıcaklığının ve biyokömürün aktivasyonunun, 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda aromatik C yapıların oluşumunu artırdığı ve nitrat sorpsiyon kapasitesini artırdığı bildirilmiştir (Zhang ve ark. 2017).

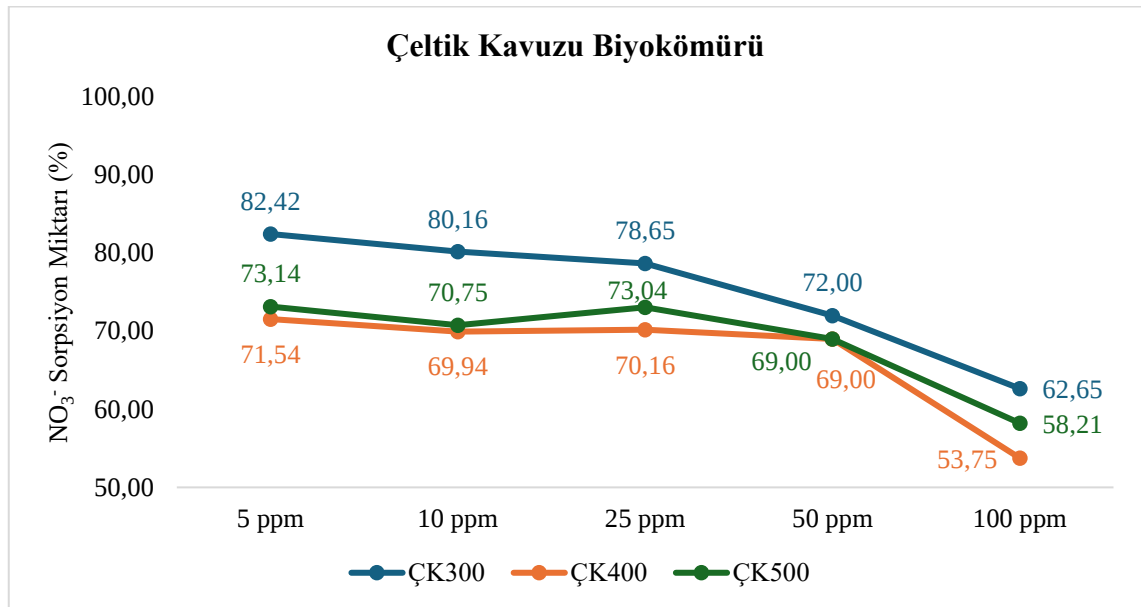


Şekil 4.14. Mısır koçanı biyokömürleri NO₃⁻ desorpsiyon miktarları (%)

Mısır koçanından 500°C'de üretilen biyokömürün NO₃⁻ adsorpsiyonu açısından en yüksek performansı 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda göstermiştir (Şekil 4.13). 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda nitratin %90.05'ini adsorbe eden MK500 biyokömürü, MK300 ve MK400'de de olduğu gibi NO₃⁻ konsantrasyonu artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde azalma meydana gelmiştir. Bu düşüş, biyokömüre yapılan uygulama dozlarının artmasıyla NO₃⁻ adsorpsiyon yeteneğinin azaldığını göstermektedir (Ahmad ve ark., 2014). Bununla beraber mısır koçanı biyokömürleri amonyuma (Şekil 4.9) göre nitrati (Şekil 4.13) daha fazla adsorbe ettiği görülmüştür (Zhang ve ark., 2017). MK500 biyokömürünün desorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde ise MK300 ve MK400 biyokömürlerine

göre daha az NO_3^- desorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.14). 5 mg kg^{-1} NO_3^- dozunda nitratin %4.34'ünü desorbe eden MK500 biyokömürü 10 mg kg^{-1} dozunda %3.5'e düşmüş, buna karşın NO_3^- 'ın diğer dozlarında ise önemli artış meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, biyokömürün yüksek NO_3^- konsantrasyonlarında artan düzeyde geri salım eğilimi gösterdiğini işaret etmektedir (Inyang ve ark., 2016).

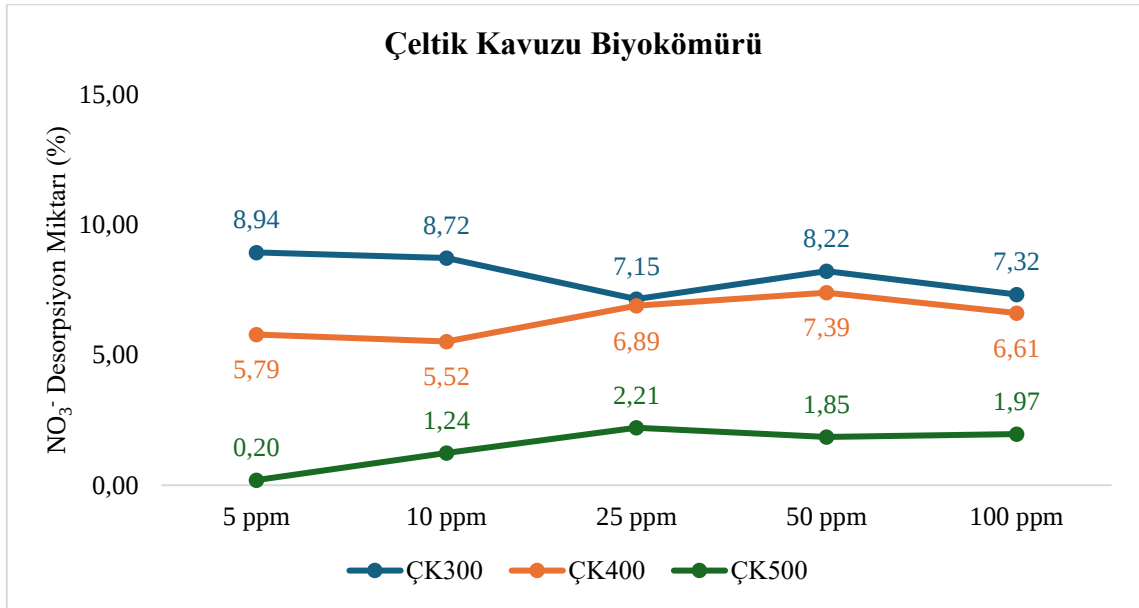
Çeltik kavuzundan elde edilen biyokömürlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon kapasiteleri Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. ÇK300 biyokömürünün NO_3^- adsorpsiyon kapasitesi değerlendirildiğinde, 5 mg kg^{-1} NO_3^- dozunda nitratin %82.42'sini adsorbe eden bu materyal mısır koçanı biyokömürlerinde de olduğu gibi NO_3^- dozu artışı ile adsorpsiyon kapasiteleri azalmıştır. 10 mg kg^{-1} 'da NO_3^- 'ın %80.16'sını adsorbe eden ÇK300 biyokömürü, 25 mg kg^{-1} 'da %78.65, 50 mg kg^{-1} 'da %72.00, 100 mg kg^{-1} 'da ise nitratin %62.65'sini adsorbe ettiği görülmüştür. Bu sonuç (Şekil 4.15), biyokömürün NO_3^- adsorpsiyon kapasitesinin yüksek dozlarda sınırlı olduğu ile ilgili yapılan çalışmalar ile uyumlu olduğunu göstermiştir (Ahmad ve ark., 2014). ÇK300 biyokömürünün desorpsiyon kapasiteleri incelendiğinde, 5 mg kg^{-1} NO_3^- dozunda nitratin %8.94'sini desorbe eden ÇK300 biyokömürü, 10 mg kg^{-1} 'de %8.72, 25 mg kg^{-1} 'de %7.15, 50 mg kg^{-1} 'da %8.22, 100 mg kg^{-1} 'da ise %7.32'sini desorbe etmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.15. Çeltik kavuzu biyokömürü NO_3^- adsorpsiyon miktarları (%)

Çeltik kavuzu biyokütlesinden 400°C sıcaklıkta üretilen ÇK400 biyokömürü 5 mg kg^{-1} NO_3^- dozunda %71.54 düzeyinde bir adsorpsiyon oranına sahipken, bu durum 10 mg kg^{-1}

¹'da %69.94'e, 25 mg kg⁻¹'de %70.16'ya, 50 mg kg⁻¹'de %69.00'a ve 100 mg kg⁻¹'de %53.75'e kadar düşmüştür (Şekil 4.15). ÇK400 biyokömürünün desorpsiyon kapasiteleri değerlendirildiğinde, 5 mg kg⁻¹ dozunda %5.79 olan desorpsiyon oranı, 10 mg kg⁻¹'de %5.52'ye düşmüş buna karşın 25 mg kg⁻¹'da %6.89, 50 mg kg⁻¹'da %7.39, 100 mg kg⁻¹'da %6.61'e yükselmiştir (Şekil 4.16). Yüksek yüzey alanı ve gözenekliliği sayesinde biyokömürlerin NO₃⁻ adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı bildirilmiştir (Zama ve ark., 2017).



Şekil 4.16. Çeltik kavuzu biyokömürü NO₃⁻ desorpsiyon miktarları (%)

Çeltik kavuzu biyokütlesinden 500°C sıcaklıkta üretilen biyokömürün, ÇK300 ve ÇK400'e göre genel olarak orta seviyede bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda %73.14 adsorpsiyon oranının sahip olan ÇK500 biyokömürü, 10 mg kg⁻¹'de %70.75, 25 mg kg⁻¹'de %73.04 ve 50 mg kg⁻¹'de %69.00, 100 mg kg⁻¹'da ise %58.21 oranında adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.15) Desorpsiyon oranları değerlendirildiğinde ise, 5 mg kg⁻¹ NO₃⁻ dozunda nitratın sadece %0.20 gibi oldukça düşük bir oranını desorbe eden ÇK500 biyokömürünün, 10 mg kg⁻¹ dozunda 1.24, 25 mg kg⁻¹'de %2.21, 50 mg kg⁻¹'da %1.85, 100 mg kg⁻¹'da ise %1.97 düzeyinde desorpsiyon gerçekleştirdiği görülmüştür (Şekil 4.16). Ortaya çıkan bu sonuç, ÇK500 biyokömürünün düşük desorpsiyon kapasitesi ile NO₃⁻'ı etkin şekilde tutabildiğini göstermektedir. Bu biyokömürün düşük desorpsiyon

kapasitesi sergilemesi aynı zamanda tarımsal üretimde nitrat yıkanmasına karşı etkili bir materyal olduğunu göstermektedir (Qambrani ve ark., 2017; Sohi ve ark., 2010).

4.4. Kolon Denemesi

4.4.1. Amonyum ve nitratın topraktaki dikey hareketi

300, 400 ve 500°C piroliz sıcaklıklarında mısır koçanı ve çeltik kavuzu biyokütlelerinden üretilmiş biyokömürler %1 ve %2 dozlarında toprağa uygulanmış ve biyokömür olmayan “Kontrol” grubuyla karşılaştırılmıştır. Kolon deneyleri, 0 – 15 cm derinliğindeki toprak numuneleri üzerinde yapılmış ve her 5 cm’lik katmanlardan toprak örnekleri alınarak NH_4^+ ve NO_3^- ’ın kolon içindeki dikey hareketleri belirlenmiştir. Biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- ’ı toprakta tutulmasını arttırarak, suyla taşınmasını/yıkanmasını engellediği önceki araştırmalarda da bildirilmiştir (Lehmann ve Joseph, 2015). Bu çalışmada da biyokömür uygulamalarının, toprak yüzeyinden aşağıya doğru NH_4^+ ve NO_3^- yıkanmasını azalttığı gözlemlenmiştir.

Mısır koçanı biyokütlesinden 300°C sıcaklıkta üretilmiş biyokömürün, kolonlarda NH_4^+ ’u tutma kapasitesi bakımından en yüksek verime sahip biyokömür olduğu görülmüştür. %1 ve %2 biyokömür dozları altında kolonun özellikle 5 – 10 cm ve 10 – 15 cm derinliklerinde kayda değer miktarda NH_4^+ tutulumu sağladığı görülmüştür. MK300 biyokömürünün %2 dozu uygulamasında 0 – 5 cm derinliğinde 15,47 mg kg⁻¹, 5 – 10 cm derinliğinde 41,72 mg kg⁻¹ ve 10 – 15 cm derinliğinde ise 44,51 mg kg⁻¹ NH_4^+ tutulduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Kontrol uygulamasına göre MK300 biyokömürünün %1 ve %2 dozları arasında ortaya çıkan farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). Biyokömürün geniş yüzey alanı (Çizelge 4.1) ve yüksek gözeneklilik yapısı, topraktaki besin maddelerinin adsorpsiyonunu artırarak, bu maddelerin toprakta daha uzun süre kalmasına katkı sağlamaktadır (Steiner ve ark., 2007). MK300 biyokömüründe görülen bu yüksek performans, biyokömürün azot bileşiklerini tutma kapasitesindeki yapısal özellikleri ile yakından ilişkili olduğu düşünülmektedir. Chan ve ark. (2008) biyokömürün, nitrifikasyon sürecini yavaşlatarak NH_4^+ ’un NO_3^- ’a dönüşmesini engellediğini ve bu sayede azot kayıplarını azaltabileceğini bildirmiştir. Benzer şekilde Kammann ve ark. (2012), biyokömürün katyon değişim

kapasitesinin, topraktaki NH_4^+ 'un daha uzun süre tutulmasına katkıda bulunduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışma bağlamında MK300 biyokömürünün yüksek performansı da benzer mekanizmalarla açıklanabilir; biyokömürün topraktaki NH_4^+ 'u etkin bir şekilde tutarak yıkanmayı önemli ölçüde azalttığı görülmüştür.

Mısır koçanı biyokütlesinden 400°C sıcaklıkta üretilmiş olan biyokömürün ise MK300'e kıyasla nispeten daha düşük performans sergilemiş olmasına rağmen, özellikle 5 – 10 cm derinliklerde daha etkili ($30.95 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ tutulumu) olduğu görülmüştür. (Çizelge 4.3). Kolon içerisindeki bu tutulma miktarı, MK300 biyokömürünün uygulandığı kolondaki aynı derinlikle kıyaslandığında daha düşük olmasına rağmen, kontrol grubuna oranla oldukça yüksek bir değer olduğu görülmüştür. Kontrol uygulamasına göre ortaya çıkan sonuçların istatistiksel olarak önemli olduğu, buna karşın MK400 biyokömürünün %1 ve %2 dozlarında 0 – 5 cm derinlikte ortaya çıkan sonuçların önemsiz, 5 – 10 ve 10 – 15 cm derinliklerde ise önemli olduğu ortaya çıkmıştır (Çizelge 4.3). Biyokömürün besin maddelerini tutma kapasitesi, yalnızca gözenek yapısına değil, aynı zamanda biyokömürün kimyasal bileşenlerine de bağlı olduğu belirtilmiştir (Lehmann ve Joseph, 2015).

MK300 ve MK400 biyokömürleri ile karşılaştırıldığında MK500 biyokömürü, %2 dozunun 10 – 15 cm derinliğinde $21.80 \text{ mg kg}^{-1} \text{ NH}_4^+$ tutarak diğer biyokömür uygulamalarına göre daha az etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). MK500 biyokömürünün kontrol uygulamasına göre %1 ve %2 dozu uygulamalarının tüm toprak derinliklerindeki NH_4^+ tutulumun istatistiksel olarak anlamlı bir fark oluşturmadığı görülmüştür. Biyokömürün yapısal özelliklerinin piroliz sıcaklığı ve kullanılan hammaddeler ile değiştiği, bunun da besin maddelerini tutma kapasitesi üzerinde önemli bir etki oluşturduğu bildirilmiştir (Suliman ve ark. (2016). MK500 biyokömüründe ortaya çıkan bu durum, üretim sürecinde kullanılan piroliz sıcaklığı veya hammadde farklarından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.3. Toprak derinliklerine göre kolon içi NH_4^+ konsantrasyonları ile ısı haritası

NH_4^+	Kontrol	ÇK300		ÇK400		ÇK500		MK300		MK400		MK500	
		%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2
0-5 cm*	1.85 ^a	7.60 ^{bcd}	7.12 ^b	7.18 ^{bc}	9.03 ^{def}	10.7 ^{fgh}	9.41 ^{def}	12.1 ^h	15.5 ⁱ	9.87 ^{efg}	11.2 ^{gh}	8.28 ^{bcde}	8.32 ^{bcde}
5-10 cm*	10.4 ^a	18.9 ^{bc}	16.9 ^b	29.8 ^d	28.3 ^d	38.4 ^e	37.9 ^e	38.7 ^e	41.7 ^e	22.9 ^c	30.9 ^d	19.7 ^{bc}	20.8 ^{bc}
10-15 cm*	13.4 ^a	23.1 ^c	31.3 ^d	40.4 ^{ef}	42.5 ^{ef}	43.6 ^{ef}	48.4 ^g	39.3 ^e	44.5 ^{fg}	25.3 ^c	30.4 ^d	18.8 ^b	21.8 ^{bc}

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiki olarak fark yoktur ($p < 0.05$) (Her satır kendi içinde harflendirilmiştir)

Çeltik kavuzu biyokütlesinden 300°C sıcaklıkta üretilmiş biyokömürün, ÇK400 ve ÇK500 biyokömrüleri arasında en düşük NH_4^+ tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Biyokömürün %1 ve %2 dozu uygulanmalarında, özellikle derin toprak katmanlarında (10 – 15 cm) sınırlı bir etki gösterdiği, %2 dozunun 10 – 15 cm derinliğinde 31.3 mg kg⁻¹ NH_4^+ tutulduğu görülmüştür (Çizelge 4.3). Bu düşük performans, ÇK300 biyokömürünün yapısal özellikleri, düşük spesifik yüzey alanı (Çizelge 4.1) ve düşük tutma enerjisi (Çizelge 4.2) ile açıklanabilir. Kontrol uygulaması ile karşılaştırıldığında ÇK300 biyokömürünün mısır koçanından elde edilen biyokömrüler gibi farklı dozdaki uygulamalarının istatistiksel olarak anlamlı bir farkın oluştuğu görülmüştür. Buna karşın 0 – 5 ve 5 – 10 cm derinliklerindeki %1 ve %2 dozları arasında anlamlı bir farkın görülmediği, 10 – 15 cm derinliklerinde ise farklı bu iki doz uygulamasının NH_4^+ tutulmasına olan etkisinin istatistiksel olarak önemli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ÇK300 biyokömürünün hammadde ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak daha az gelişmiş bir gözenek yapısına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.4). Bu durum, NH_4^+ 'un biyokömür tarafından etkili bir şekilde tutulmamasına ve yıkanma sürecinin hızlanmasına yol açtığı düşünülmektedir (Mukherjee ve Zimmerman, 2013).

Çeltik kavuzu biyokütlesinden 400°C sıcaklıkta üretilmiş olan ÇK400 biyokömürü, ÇK500'den sonra kolon içerisinde en yüksek NH_4^+ tutma kapasitesine sahip biyokömür

olarak öne çıkmıştır. Bu tutulumun özellikle orta (5 – 10 cm) ve alt (10 – 15 cm) toprak katmanlarında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Biyokömürün %1 dozu uygulamasında 10 – 15 cm derinlikte 40.41 mg kg⁻¹ NH₄⁺ tutulumu sağlanırken, %2 dozunda bu değer 42.48 mg kg⁻¹'e yükseldiği belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Kontrol uygulamasına göre ÇK400 biyokömürünün %1 ve %2 dozlarında ortaya çıkan farkın istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. 0 – 5 cm derinliğinin ÇK400 biyokömürü %1 ve %2 dozlarında ortaya çıkan farkın istatistiksel olarak önemli olduğu, buna karşın 5 – 10 ve 10 – 15 cm derinliğinde ise ortaya çıkan farkın istatistiksel olarak anlamlı olmadığı belirlenmiştir. Biyokömürlerin gözenekli yapısının besin maddelerinin tutulmasını artırdığı daha önceki çalışmalarda da belirtilmiştir (Sohi ve ark., 2010). Ayrıca, ÇK400'ün spesifik yüzey alanının yüksek olması (Çizelge 4.1), NH₄⁺'un biyokömür partiküllerine bağlanmasını kolaylaştırarak, toprakta yıkanmayı önlemiş olabilir (Clough ve ark., 2013). ÇK400'ün alt toprak katmanlarındaki başarılı performansı, besin maddelerini bağlama yeteneği ile yakından ilişkilidir. Bu biyokömürün, su ile taşınan NH₄⁺'un derin katmanlara yıkanmasını engelleyebilmesi, onun tarımsal uygulamalar için uygun bir materyal olabileceğini göstermektedir. Bununla beraber, biyokömürlerin gözenekli yapıları sayesinde topraktaki mikrobiyal aktiviteyi artırabileceği ve bu aktivitenin NH₄⁺'un tutulmasında önemli bir rol oynayabileceği öne sürülmektedir (Lehmann ve Joseph, 2024). Biyokömür yüzeylerinde kolonileşen mikrobiyal topluluklar, besin maddelerinin toprakta daha uzun süre kalmasına yardımcı olabilmektedir (Thies ve ark., 2015).

ÇK500 biyokömürü, tez çalışmasında kullanılan tüm biyokömürler arasında en yüksek NH₄⁺ tutma kapasitesine sahip biyokömür olmuştur. Diğer doz ve katmanlara göre ÇK500 biyokömürünün %2 dozunda 10 – 15 cm derinliğinde en yüksek düzeyde amonyum (48.40 mg kg⁻¹ NH₄⁺) tutunumu gerçekleşmiştir. (Çizelge 4.3). Kontrol uygulaması ile karşılaştırıldığında ÇK500 biyokömürünün %1 ve %2 dozlardaki uygulamalarını da ortaya çıkan farklılıklar istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. ÇK500 biyokömürünün yüksek düzeyde NH₄⁺ tutma performansı, biyokömürün çok sayıdaki gözenekli yapısı ve spesifik yüzey alanı ile ilişkilendirilebilir. Organik bileşenler, NH₄⁺ gibi pozitif yüklü besin maddelerinin biyokömür yüzeylerine adsorbe olmasını desteklemektedir (Lehmann ve ark., 2011). ÇK500'ün bu özellikleri sayesinde NH₄⁺'un yıkanmasını etkin bir şekilde engelleyebildiği görülmüştür. ÇK500 biyokömürü, özellikle alt toprak katmanlarında NH₄⁺'un tutulmasına katkı sağlayarak

dikkat çekmektedir. Bu durum, biyokömürün toprak yapısını düzenlemesi ve su hareketini kontrol etmesiyle de açıklanabilir (Mukherjee ve Zimmerman, 2013). Derin kök sistemine sahip bitkiler için, ÇK500 biyokömürü, alt toprak katmanlarında NH_4^+ 'un tutulmasını sağlayarak bitkilerin azot alımını artırabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, ÇK500 biyokömürünün gözenekli yapısı sayesinde, suyu bünyesinde tutarak toprağın nemli kalma süresini uzatarak besin maddesi kaybını azaltmakta ve tarımsal verimliliği artırmaktadır (Biederman ve Harpole, 2013). ÇK500'ün bu yüksek performansı, NH_4^+ kayıplarını önlemek için biyokömürün tarımsal uygulamalarda etkili bir araç olabileceğini göstermektedir. ÇK500'ün tarımsal verimliliği artırma ve çevresel etkileri azaltma potansiyeli, sürdürülebilir tarım uygulamaları için önemli avantajlar sunmaktadır.

NH_4^+ yıkanmasının araştırıldığı bu kolon serisinde bütün biyokömür uygulamalarında ve bütün kolon derinliklerinde (0 – 5 cm, 5 – 10 cm ve 10 – 15 cm) etkili sonuçlar elde edilmiş olup elde edilen bütün değerlerin kontrol uygulamasına göre istatistiksel olarak anlamlı bir farkın olduğunu ortaya koymuştur. 0 – 5 cm derinlikte en iyi etkiyi mısır koçanından elde edilen biyokömür olan MK300 biyokömürü göstermiş olup bu biyokömürün uygulamaları içinde ise %2'lik doz uygulamasının en iyi sonucu verdiği belirlenmiştir. Bu uygulamayı sırayla MK300 %1 uygulaması sonrasında ise çeltik kavuzundan elde edilmiş biyokömür olan ÇK500 biyokömürünün %1 ve %2 dozları yer almaktadır. 5 – 10 cm derinlikte yine istatistiksel olarak en iyi farkın MK300 ve ÇK500 biyokömürlerinin kullanıldığı %1 ve %2 dozlarının olduğu belirlenmiştir. 10 – 15 cm derinliğe bakıldığında ise en iyi performans gösteren uygulamaların MK300 ve ÇK500 biyokömürlerinin %2 doz uygulamalarının olduğu belirlenmiş olup, sonrasında ise bu biyokömürlerinin %1 dozdaki uygulamalarının NH_4^+ tutulumuna istatistiksel olarak aynı düzeyde etkilerinin oldukları belirlenmiştir.

Biyokömür uygulamalarının, toprakta NO_3^- yıkanmasını önlediği gübre etkinliğini artırma hem de çevresel kirliliği azaltma potansiyeli taşıdığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan biyokömürlerin (MK300, MK400, MK500, ÇK300, ÇK400, ÇK500) NO_3^- yıkanmasına karşı gösterdiği engelleme yeteneği üretim sıcaklıklarına ve uygulama dozlarına bağlı olarak değişiklik göstermiştir.

Mısır koçanı biyokütlesinden 300°C sıcaklıkta üretilmiş olan MK300 biyokömürü, düşük sıcaklıkta karbonizasyon işlemi geçirmiştir. Düşük sıcaklıkta üretim, biyokömürün gözenek yapısını sınırlı kılarak toprakta NO_3^- tutma kapasitesini azaltmıştır (Lehmann ve Joseph, 2015). Bu çalışmada, MK300 biyokömürünün özellikle %1 doz uygulamasında kolon içerisinde sınırlı bir NO_3^- tutulumu sağladığı belirlenmiştir. 0 – 5 cm derinlikte 25.25 mg kg^{-1} NO_3^- tutulurken, 5 – 10 cm derinlikte 60.25 mg kg^{-1} ve 10 – 15 cm derinlikte 52.35 mg kg^{-1} NO_3^- tutulmuştur (Çizelge 4.4). Sonuçlar MK300 biyokömürünün yüzey toprağına göre alt katmanlarda daha fazla NO_3^- tutarak nitratin yıkanmasını azalttığını göstermiştir. Çalışmada kullanılan biyokömür uygulama dozları arasında ortaya çıkan farkların ise istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, MK300'ün biyokömür uygulama dozu artışıyla birlikte nitrat tutulumunu artırabileceğini, ancak yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerle kıyaslandığında ise kapasitesinin sınırlı kaldığı görülmektedir. Yapılan farklı çalışmalarda düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin NO_3^- tutma kapasitelerinin de sınırlı olduğu bildirilmiştir (Novak ve ark., 2009; Van Zwieten ve ark., 2010). MK300'ün bu düşük performansının, gözeneklilik ve yüzey alanının sınırlı olmasından da kaynaklanmaktadır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin organik maddeler bakımından zengin olduğu bunun da mikrobiyal aktiviteyi artırarak NO_3^- kaybını hızlandırabileceği belirtilmiştir (Glaser ve ark., 2002). Bu nedenle, MK300 gibi biyokömürlerin yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürlere göre daha az etkili olduğu gözlenmektedir.

Mısır koçanı biyokütlesinden 400°C sıcaklıkta üretilmiş olan MK400 biyokömürü MK300'e kıyasla daha yüksek bir karbon içeriğine (Çizelge 4.1) ve gözenekli bir yapıya (Şekil 4.2) sahiptir. %1 doz uygulamasında, 0-5 cm derinlikte 40.83 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm derinlikte 60.13 mg kg^{-1} ve 10 – 15 cm derinlikte 70.30 mg kg^{-1} NO_3^- tutulumu gerçekleşmiştir (Çizelge 4.4). Kontrol uygulamasına göre MK400 biyokömürün iki farklı dozu arasında ortaya çıkan farkların istatistiksel olarak anlamlı olduğu görülmüştür. Dozlar arasında ise %2'nin istatistiksel olarak en iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. MK400 biyokömürünün %2 dozu uygulamalarında yüzeyden alt katmanlara doğru tutulan NO_3^- konsantrasyonlarında artış olduğu görülmüştür. MK400 biyokömürü %2 dozunda kolonun 0 – 5 cm derinliğinde 50.24 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm derinliğinde 72.2 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 82.11 mg kg^{-1} NO_3^- tutmuştur. Bu sonuç MK400'ün biyokömür dozu artışıyla NO_3^- tutma kapasitesinin arttığı ve yüzeyden alt katmanlara

doğru NO_3^- yıkanmasını önemli ölçüde engellediğini ortaya çıkmıştır. MK400'ün gözenekli yapısı, NO_3^- 'in tutunmasını kolaylaştırmakta ve mikroorganizmalar için bir habitat sağlamaktadır, bu da topraktaki besinlerin daha uzun süre tutulmasını sağlamaktadır (Clough ve Condron, 2010). MK400'ün yüzey ve alt derinliklerdeki tutma kapasitesi, biyokömürün daha yüksek sıcaklıklarda karbonize edilmesiyle gözenek yapısının genişlemesine bağlanabilir. Ayrıca, MK400 gibi biyokömürler, topraktaki mikrobiyal aktiviteleri olumlu yönde etkileyerek NO_3^- 'in immobilize edilmesine yardımcı olabilir (Jeffery ve ark., 2011).

Yüksek sıcaklıkta karbonize edilen MK500 biyokömürü yüksek yüzey alanına sahip olduğundan (Çizelge 4.1) kolonda NO_3^- 'i tutma kapasitesi bakımından diğer biyokömürlere göre daha fazla ön plana çıkmıştır. MK500 biyokömürünün %1 dozunda 0 – 5 cm derinliğinde 39.89 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm derinliğinde 69.23 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 72.96 mg kg^{-1} NO_3^- tutulmuştur. Buna karşın %2 dozu uygulamasında ise, 0 – 5 cm'de 59.85 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm'de ise 94.11 mg kg^{-1} NO_3^- tutulumu gerçekleşmiştir (Çizelge 4.4). Bu sonuçlar, MK500 biyokömürünün NO_3^- yıkanmasını etkin şekilde engellediği, özellikle alt katmanlarda yüksek NO_3^- tutma kapasitesi ile NO_3^- 'in yıkanmasına karşı etkili bir materyal olduğunu göstermiştir. Literatürde, yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin (500°C ve üzeri) daha fazla NO_3^- tutabileceği belirtilmektedir (Lehmann ve ark., 2006). MK500'ün gösterdiği bu yüksek performans, yüksek sıcaklıkta karbonize edilen biyokömürlerin topraktaki besinleri daha iyi tutabildiği ve biyolojik bozulmaya karşı daha dirençli olduğu bulgusuyla örtüşmektedir (Atkinson ve ark., 2010).

Çizelge 4.4. Toprak derinliklerine göre kolon içi NO_3^- konsantrasyonları ile ısı haritası

NO_3^-	Kontrol	ÇK300		ÇK400		ÇK500		MK300		MK400		MK500	
		%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2	%1	%2
0-5 cm*	3.54 ^a	45.1 ^d	51.2 ^e	55.6 ^f	70.1 ^h	50.1 ^e	68.3 ^h	25.3 ^b	39.0 ^c	40.8 ^c	50.2 ^e	39.9 ^c	59.9 ^g
5-10 cm*	11.5 ^a	54.2 ^b	71.3 ^{def}	66.8 ^d	75.9 ^f	55.5 ^b	75.8 ^f	60.3 ^c	53.3 ^b	60.1 ^c	72.2 ^{ef}	69.2 ^{de}	92.6 ^g
10-15 cm*	36.3 ^a	64.9 ^c	81.0 ^{ef}	77.7 ^e	84.5 ^{fg}	63.4 ^c	85.9 ^g	52.4 ^b	64.1 ^c	70.3 ^d	82.1 ^{fg}	73.0 ^d	94.1 ^h

*Aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiki olarak fark yoktur ($p < 0.05$) (Her satır kendi içinde harflendirilmiştir)

ÇK300 biyokömürünün %1 ve %2 dozları altındaki kolonların farklı toprak derinliklerinde önemli düzeylerde NO_3^- tuttuğu ortaya çıkmıştır. ÇK300 %1 biyokömürü dozunun 0 – 5 cm derinliğinde 45.1 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm’de 54.2 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 64.91 mg kg^{-1} NO_3^- tutulumu gerçekleştirmiştir. Aynı biyokömürün %2 dozunda ise, 0 – 5 cm derinlikte 51.23 mg kg^{-1} ve 10 – 15 cm derinlikte ise 81.03 mg kg^{-1} NO_3^- tutulduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.4). ÇK300’ün aynı sıcaklıkta üretilen mısır koçanı biyokömürü olan MK300’e kıyasla yüzeyde daha fazla NO_3^- tutma kapasitesine sahip olduğu, ancak alt katmanlardaki etkisinin ise sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu biyokömürün farklı dozları arasında ortaya çıkan farklılığın istatistiksel olarak önemli olduğu, uygulamalar arasında ise %2 dozunun daha etkili olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürün gözenek yapısının sınırlı olması, derin toprak katmanlarında NO_3^- tutma kapasitesini azaltmakta ve bu nedenle alt katmanlardaki NO_3^- yıkanmasını engelleyememektedir (Lehmann ve Joseph, 2024). ÇK300’ün derin katmanlarda sınırlı etkisi, piroliz sıcaklığının biyokömürün gözenek yapısına etkisi üzerine yapılan çalışmalarla da uyumludur (Lehmann ve ark., 2006). Bu tür biyokömürlerin düşük sıcaklıklarda üretildiğinde, gözenek hacminin ve spesifik yüzey alanının daha az gelişmiş olması, topraktaki su hareketi ile derin katmanlardaki NO_3^- yıkanmasının önüne tam anlamıyla geçilememesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, ÇK300, özellikle yüzeydeki etkisiyle öne çıkmış, derin katmanlarda ise sınırlı kalmıştır.

ÇK400 biyokömürünün kolon içindeki farklı toprak derinliklerindeki NO_3^- hareketi değerlendirildiğinde; %1 dozu koşullarında 0 – 5 cm derinliğinde 55.58 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm’de 66.84 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 77.69 mg kg^{-1} NO_3^- tutulumu gerçekleştirmiştir. Bu durum ÇK400 biyokömürünün %2 dozunda ise 0 – 5 cm derinlikte 70.14 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 84.53 mg kg^{-1} NO_3^- tutulduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Kontrol uygulamasına göre artan dozlarda biyokömür uygulamaları arasında ortaya çıkan farklılıkların istatistiksel olarak önemli olduğu ortaya çıkmıştır. MK400’e kıyasla ÇK400’ün hem yüzeyde hem de alt toprak katmanlarında etkili bir NO_3^- tutma kapasitesi bakımından önemli bir materyal olarak göze çarpmaktadır. Elde edilen bulgular, bu sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin toprakta NO_3^- tutulumu konusunda olumlu etkiler yarattığını belirten çalışmaları desteklemektedir (Clough ve Condon, 2010). Orta sıcaklıklarda piroliz edilen biyokömürlerin, gözenekli yapılarının gelişmiş olması ve mikrobiyal aktiviteyi teşvik etmesi nedeniyle toprakta daha etkin bir şekilde NO_3^- tutabildiği ifade edilmiştir (Clough ve Condon, 2010; Lehmann ve Joseph, 2024). ÇK400’ün, hem yüzeyde hem de alt katmanlarda bu denli etkin olmasında, üretiminde kullanılan hammaddenin yapısal özelliklerinin önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Çeltik kavuzu biyokütlesinin biyokimyasal yapısındaki farklılıklar, mısır koçanı biyokütlesine kıyasla NO_3^- ’ın tutulma kapasitesinde belirgin farklılıklar yaratabilir. Bu da biyokömürün piroliz sıcaklığı ve hammadde kompozisyonunun, toprakta NO_3^- dinamiklerini yönetme potansiyelini anlamada kritik faktörler olduğunu göstermektedir (Sun ve ark., 2014).

Çeltik kavuzu biyokömürünün en yüksek piroliz sıcaklığında üretilmiş ÇK500 biyokömürünün, kolonun hem yüzey katmanında hem de alt katmanlarında yüksek düzeyde NO_3^- tutma kapasitesine sahip olduğu görülmüştür. Biyokömürün %1 uygulama dozunda 0 – 5 cm derinliğinde 50.10 mg kg^{-1} , 5 – 10 cm’de 55.49 mg kg^{-1} , 10 – 15 cm derinliğinde ise 63.45 mg kg^{-1} NO_3^- tutulmuş, %2 dozunda ise sırası ile 68.30, 75.8 ve 85.92 mg kg^{-1} NO_3^- tutulmuştur (Çizelge 4.4). Kolonun yüzeyinden alt derinliklere inildikçe NO_3^- tutulumunun ise arttığı bu çalışmada ortaya çıkan sonuçların istatistiksel olarak önemli olduğu görülmüştür. ÇK500, MK500’e benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda üretildiği için en etkili biyokömürlerden biri olarak öne çıkmakta; ancak ÇK500’ün yüzey katmanlarında daha fazla NO_3^- tuttuğu ortaya çıkmıştır. ÇK500’ün yüksek sıcaklıkta üretilmiş olması, biyokömürün daha kararlı bir yapıya sahip olmasına ve topraktaki

besinlerin immobilizasyonunu artırmasına yardımcı olmaktadır (Jeffery ve ark., 2011). Yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin biyolojik dayanıklılığının arttığı, dolayısıyla uzun vadede toprakta daha etkili olabileceği ifade edilmektedir (Major ve ark., 2010). ÇK500'ün alt katmanlardaki yüksek NO_3^- tutma kapasitesi, bu biyokömürün uzun süre boyunca toprakta sağladığı faydaların bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Yüksek piroliz sıcaklığı, biyokömürün yüzey alanı ve gözenekliliğini artırarak topraktaki su hareketini ve besin tutulumunu optimize etmektedir (Qambrani ve ark., 2017; Schmidt ve Noack, 2000). Bu durum, ÇK500'ün hem yüzey hem de derin toprak katmanlarında etkin bir NO_3^- yönetimine olanak sağlayacağı düşünülmektedir.

Farklı sıcaklıklarda elde edilen biyokömürlerin farklı dozlardaki uygulamalarının kontrol uygulamasına göre NO_3^- tutulumunda istatistiksel olarak önemli farklılıklar elde edilmiş olup 0 – 5 cm derinlikte ÇK400 ve ÇK500 biyokömürlerinin %2 doz uygulamasının en iyi NO_3^- tutulum performansını gösterdiği belirlenmiştir. 5 – 10 cm derinlikte MK500 biyokömürünün %2 doz uygulamasının önemli tutulum sağladığı belirlenmiş olup bu biyokömür ve dozu ÇK400 ve ÇK500 biyokömürlerinin %2 dozları takip etmiştir. 10 – 15 cm derinlikte yine MK500 biyokömürünün %2 doz uygulamasının NO_3^- tutumunda en iyi performans gösterdiği uygulamalarda 5 – 10 cm derinlikte olduğu gibi çeltik kavuzundan elde edilmiş biyokömürler olan ÇK400 ve ÇK500 biyokömürlerinin %2 doz uygulamalarının istatistiksel olarak önemli düzeyde tutulum sağladığı belirlenmiştir.

4.4.2. Kolondan sızan sularda amonyum ve nitrat konsantrasyonları

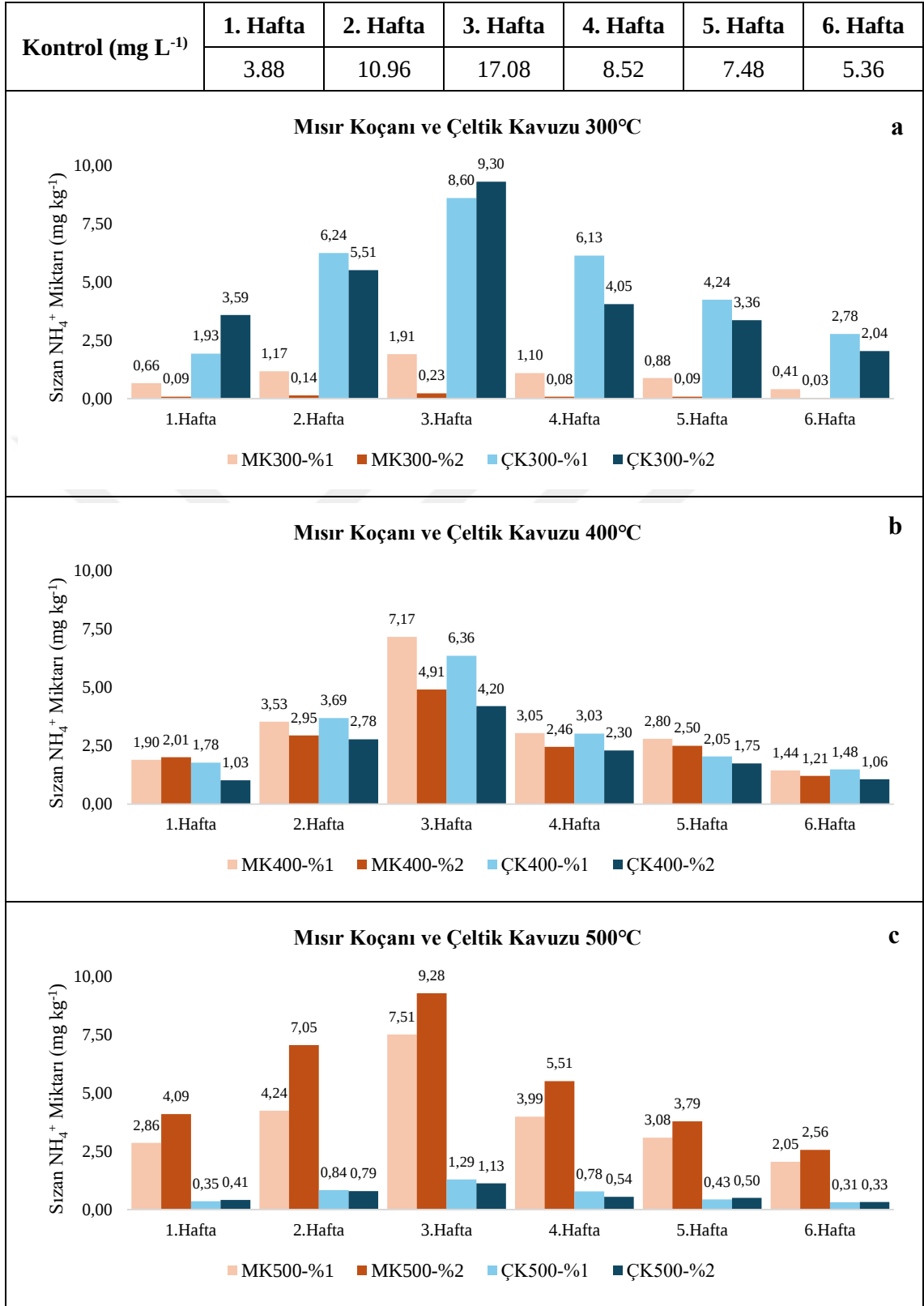
Farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen mısır ve çeltik biyokömürlerinin %1 (BC1) ve %2 (BC2) dozlarında uygulanması ile kolonlardan yıkanan çözeltilerin amonyum (NH_4^+) konsantrasyonlarına ait değerler Çizelge 4.5'te verilmiştir. Mısır ve çeltik biyokömürlerinin (MK500; BC2 hariç) tüm piroliz sıcaklıklarının %1 ve %2 dozu uygulamalarında kolondan yıkanan NH_4^+ konsantrasyonlarında ortaya çıkan değişimin istatistiksel olarak önemli olduğu ($p < 0.05$) çıkmıştır (Şekil 4.17; Çizelge 4.5). Kontrol kolonları ile karşılaştırıldığında biyokömür uygulamaları yapılan kolonlardan yıkanan NH_4^+ konsantrasyonları daha düşük çıktığı görülmüştür (Şekil 4.17; Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Kolonlardan sızan toplam NH_4^+ ve NO_3^- konsantrasyonları

Biyokömür	Piroliz sıcaklığı	Biyokömür dozu (%)	NH_4^+ (mg L ⁻¹)	NO_3^- (mg L ⁻¹)
Kontrol	<i>Kontrol</i>	-	53.27 ^m	149.23 ^l
Çeltik kavuzu	300°C	1	29.92 ^k	91.83 ⁱ
		2	27.86 ^j	72.49 ^e
	400°C	1	18.39 ^g	86.91 ^h
		2	13.12 ^e	67.37 ^c
	500°C	1	4.01 ^c	108.84 ^k
		2	3.70 ^b	72.72 ^e
Mısır koçanı	300°C	1	6.13 ^d	79.18 ^f
		2	0.66 ^a	83.00 ^g
	400°C	1	19.89 ^h	69.24 ^d
		2	16.04 ^f	59.22 ^a
	500°C	1	23.73 ⁱ	89.02 ⁱ
		2	32.28 ^l	60.86 ^b

Aynı harfle gösterilen ortalamalar arasında istatistiki olarak fark yoktur ($p < 0.05$) (Her sütun kendi içinde harflendirilmiştir)

Çeltik kavuzu biyokömürü uygulamaları altındaki kolonlar değerlendirildiğinde, kontrol uygulamasından yıkanan toplam NH_4^+ konsantrasyonu 53.27 mg L⁻¹ iken, ÇK500 BC1 dozunda %92.5 düzeyinde azalarak 4.01 mg L⁻¹'ye, ÇK500 BC2 dozunda ise NH_4^+ konsantrasyonu %93 düzeyinde azalarak 3.70 mg L⁻¹'ye düştüğü görülmüştür (Çizelge 4.5). Haftalık yıkanan NH_4^+ konsantrasyonları bakımından sonuçlar değerlendirildiğinde ise hem kontrol uygulaması hem de çeltik kavuzu ve mısır koçanı uygulamalarının tüm doz ve sıcaklıklarında 3. hafta yıkanan NH_4^+ konsantrasyonlarının diğer haftalardan daha fazla (Şekil 4.17) olduğu, buna karşın 1. ve 6. haftalarda ise kolondan yıkanan NH_4^+ konsantrasyonlarının daha az olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 4.17). Elde ettiğimiz sonuçlara benzer şekilde, Ding ve ark. (2010), bambu biyokömürünün katyon değişimi yoluyla NH_4^+ iyonlarını adsorbe ederek yıkanmaya karşı koruduğunu ve 70 günlük deney süresi içinde NH_4^+ 'un daha derin toprak katmanlarına dikey hareketini önemli düzeyde geciktirdiğini bildirmişlerdir. Laird ve ark. (2010b) meşe ve ceviz ağaç talaşı karışımından üretilen biyokömürün toprağa farklı dozlarda (%0, %0.5, %1 ve %2) uygulamalarının, toplam N ve P sızıntısını sırasıyla %11 ve %69 oranında önemli ölçüde azalttığını bildirmiştir.



Şekil 4.17. ÇK ve MK biyokömürü uygulaması sonrası sızan sudaki haftalık NH_4^+ değişimi

İki farklı hammaddeden üretilmiş biyokömürler arasında ise NH_4^+ yıkanması en az çeltik kavuzu biyokömürünün BC500 %2 dozu ile mısır biyokömürünün BC300 %2 dozlarında olduğu görülmüştür (Çizelge 4.5). Yapılan çalışmalarda, biyokömürün geniş yüzey alanı ve yüzey yükü nedeniyle N yıkanmasını azalttığı bildirilmiştir (Ding ve ark., 2010; Yao ve ark., 2012). Araştırmacılar, biyokömürlerin yüksek katyon değişim kapasitesi (KDK)'ne sahip olmalarından dolayı amonyumun ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) tutulmasını artırarak yıkanmaya karşı koruduğunu bildirmişlerdir (Alkharabsheh ve ark., 2021). Çam ağacı biyokömürü toprağa 0.5, 2.5, ve 10 (%) oranlarında karıştırılarak ve toprağa 10 kg da⁻¹ olacak şekilde amonyum nitrat karıştırılarak 6 hafta boyunca her hafta yıkama yapılan çalışmada %10 biyokömür uygulaması, NH_4^+ yıkanmasını %86, NO_3^- 'ı %96 azaltmıştır (Sika ve Hardie, 2014).

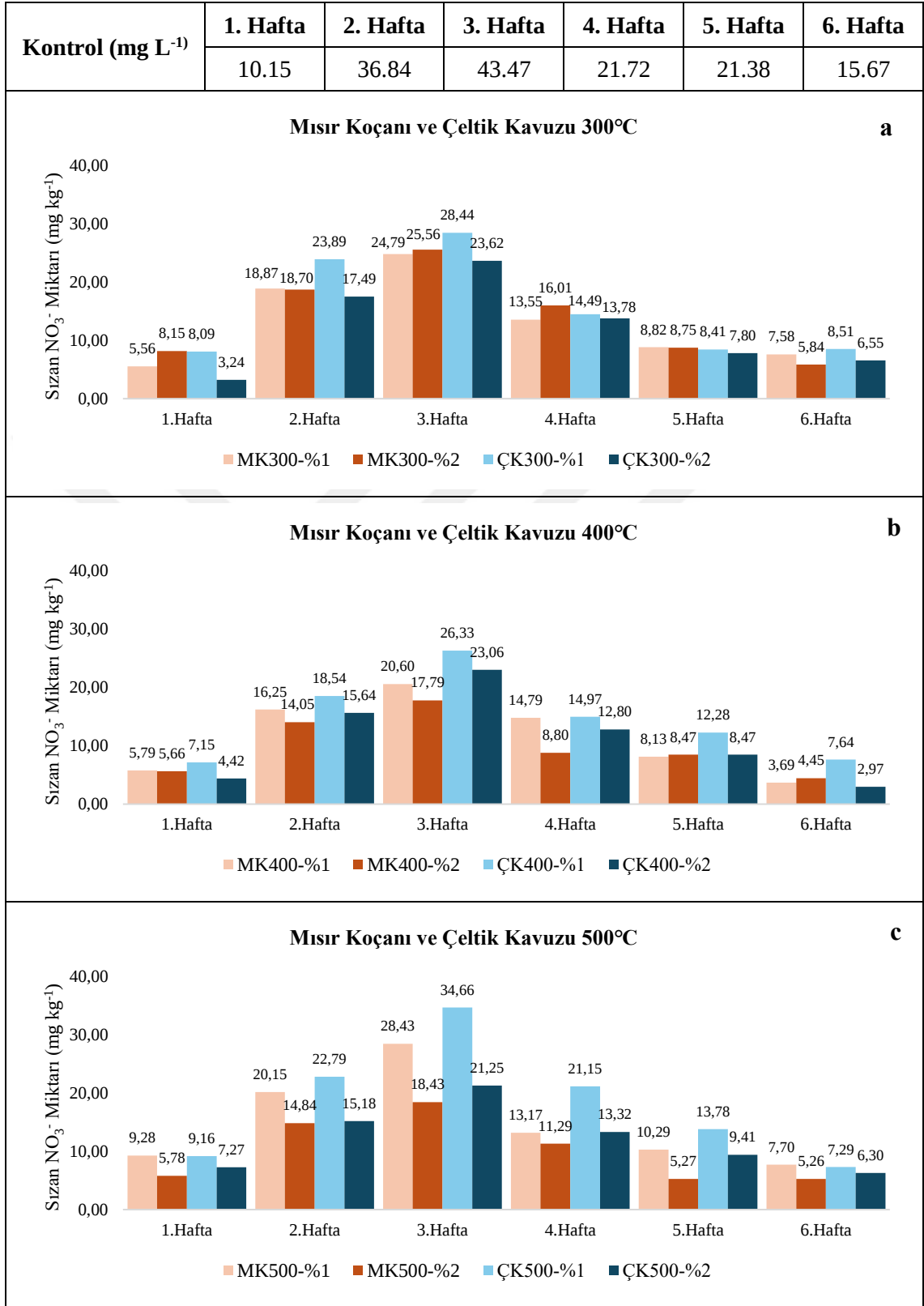
NO_3^- 'in çok hareketli bir anyon olması, kil içeriği düşük olan kaba ve orta tekstürlü topraklarda yıkanma potansiyelinin yüksek olmasına neden olmaktadır (Ferretti ve ark., 2023). Literatür bilgileri ile uyumlu olarak biyokömür uygulaması yapılmayan kolonlardan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarının biyokömür uygulamalarından daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 4.18). Mısır ve çeltik biyokömürlerinin tüm piroliz sıcaklıklarının %1 ve %2 dozu uygulamaları ile kolonlardan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarında istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde azalmaya neden olmuştur (Şekil 4.18; Çizelge 4.5). Kontrol uygulamaları ile karşılaştırıldığında, özellikle çeltik kavuzu biyokömürü %2 uygulamaları ile kolondan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarında önemli düzeyde azalmaya neden olmuştur. Kontrol kolonlarından yıkanan toplam NO_3^- konsantrasyonu 149.23 mg L⁻¹ iken, ÇK300 BC2 dozunda bu değer 72.49 mg L⁻¹'ye (%51 azalma), ÇK400 BC2 uygulamasında 67.37 mg L⁻¹'ye (%55 azalma) ve ÇK500 BC2 dozunda ise 72.72 mg L⁻¹'ye (%51 azalma) düşmüştür (Çizelge 4.5). Benzer durum mısır koçanı biyokömürünün %2 dozunun 400 (%60 azalma) ve 500 (%59 azalma) piroliz sıcaklığı uygulamalarında da görülmüştür (Şekil 4.18 a,b,c; Çizelge 4.5). Sonuçlar hem mısır hem de çeltik biyokömürünün %2 dozunun (MK300 hariç) tüm sıcaklıklarında da NO_3^- yıkanmasını önemli düzeyde azalttığını göstermiştir. Farklı piroliz (300, 400 ve 500°C) sıcaklıklarında elde edilen akasya ağacı biyokömürü uygulamalarının topraktan yıkanan NO_3^- konsantrasyonu önemli ölçüde azalttığı, 300°C'de elde edilen biyokömür uygulamalarına göre 400 ve 500°C piroliz sıcaklığından elde edilmiş biyokömür uygulamalarından yıkanan NO_3^- konsantrasyonunun daha az olduğu bildirilmiştir

(Uzoma ve ark., 2011). Tomczyk ve ark. (2020) biyokütlenin piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte volatilize olan organik bileşiklerin miktarının artmasına paralel olarak biyokömürün yüzey alanının arttığını bildirmişlerdir. Biyokömürün hafif tekstürlü topraklara uygulanması ile toprağın katyon değişim kapasitesinin ve dolayısıyla toprağın sorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olduğu ve böylelikle NO_3^- ve NH_4^+ gibi besin elementlerinin yıkanmasını azalttığı bildirilmiştir (Lv ve ark., 2021). Çalışmadan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde 400 ve 500°C piroliz sıcaklıklarında üretilen çeltik ve mısır koçanı biyokömürlerinin NO_3^- yıkanmasına karşı daha etkili olması, her iki materyalinde 400 ve 500 derecedeki spesifik yüzey alanlarının 300°C'den daha fazla (Çizelge 4.1) olması ile ilişkilidir.

Haftalık yıkanan NO_3^- konsantrasyonları bakımından sonuçlar değerlendirildiğinde, NH_4^+ konsantrasyonlarında da olduğu gibi kontrol uygulaması, çeltik kavuzu ve mısır koçanı uygulamalarının tüm doz ve sıcaklıklarında da 3. hafta yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarının diğer haftalardan daha fazla (Şekil 4.18 a,b,c) olduğu, buna karşın 1. 5. ve 6. haftalarda ise kolondan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarının daha az olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 4.18).

Günel ve ark. (2017) orta bünyeye sahip bir toprağa domates hasat atıklarından 500°C'de elde edilmiş biyokömürün farklı dozlarda (Kontrol, %1, %3 ve %6) uygulamalarının kolondan yıkanan NO_3^- ve NH_4^+ konsantrasyonlarına etkisini araştırmışlardır. Araştırmacılar biyokömür uygulamalarına göre kontrol uygulamalarında daha fazla NO_3^- yıkandığını, yıkanan NO_3^- miktarının ikinci yıkama sonunda hızla arttığını (özellikle 2. ve 3. yıkama), sonraki yıkamalarda (4. ve 5.) NO_3^- konsantrasyonunun sabit kaldığını bildirmişlerdir.

Bodur (2016) pirina biyokömürünün farklı dozlarda (%2.5, %5 ve %10) uygulanması ile kolondan yıkanan NO_3^- konsantrasyonlarında kontrol uygulamasına göre önemli ölçüde azaldığını bildirmiştir. Araştırmacı %2.5 ve %5 dozu biyokömür uygulamalarının 1. hafta yıkama sularında sırasıyla 11,3 mg L⁻¹, 3,7 mg L⁻¹ NO_3^- konsantrasyonları tespit edilmiş, buna karşın diğer haftalarda ve %10 biyokömür dozunda ise kolondan yıkanan sularda NO_3^- 'a rastlanmadığını bildirmiştir.



Şekil 4.18. ÇK ve MK biyokömürü uygulaması sonrası sızan sudaki haftalık NO₃⁻ değişimi

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Piroliz sıcaklığı, biyokömürlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Yapılan bu tez çalışmasında da görüldüğü gibi, düşük sıcaklıklarda (300 – 400°C) üretilen biyokömürler daha yüksek azot içeriğine sahipken, yüksek sıcaklıklarda (500°C) üretilen biyokömürlerin karbon içeriklerinin daha fazla olduğu görülmüştür. Bu nedenle, biyokömürlerin kullanım amaçları göz önünde bulundurularak piroliz sıcaklığı optimize edilmelidir. Örneğin, toprakta karbon tutma potansiyelini artırmak için 500°C'de üretilen biyokömürlerin tercih edilmesi önerilmektedir. Bunun yanı sıra, azot immobilizasyonu veya topraktaki besin elementi içeriği artırılmak isteniyorsa, daha düşük sıcaklıklarda üretilen biyokömürlerin kullanımı faydalı olabilir. Böylece, hedeflenen kullanım amacı doğrultusunda, biyokömürlerin en uygun sıcaklıkta üretilmesi sağlanabilir.

Biyokömürlerin toprağı iyileştirici etkileri, toprak türüne, bitkilerin gereksinimlerine ve ilgili bölgenin iklimsel koşullarına göre değişiklik gösterir. Örneğin, mısır koçanı biyokömürü, yüksek karbon içeriği ve spesifik yüzey alanı nedeniyle geniş bir uygulama alanına sahip olabilir ve tarım arazilerinde genel bir iyileştirici olarak kullanılabilir. Asidik topraklarda, çeltik kavuzu biyokömürü gibi pH düzeyi daha düşük olan biyokömürler tercih edilmelidir. Ayrıca, fosfor ve potasyum eksikliği olan topraklar için, yüksek fosfor ve potasyum içeriğine sahip biyokömürlerin kullanımı bitki besin maddelerinin toprağı eklenmesini sağlayarak bitki büyümesini destekleyebilir. Bu açıklamalar doğrultusunda, biyokömür uygulamalarının kullanılacak bölgenin gereksinimlere göre planlanması önemli olduğu düşünülmektedir.

Biyokömürlerin yüksek C/N oranı, tek başına uygulandığında tarımsal alanlarda azot immobilizasyonuna yol açabilir ve bu durum bitkiler için yeterli azot bulunamamasına neden olabilir. Ancak bu biyokömürlerin organik gübrelerle (kompost, hayvan gübresi vb.) karıştırılarak uygulanması bu sorunu çözebilir. Organik maddeler biyokömürle birlikte kullanıldığında, biyokömürün azot immobilizasyonu azaltılır ve C/N oranı dengelenir. Bu uygulama şekli, biyokömürün toprak verimliliğini artırıcı etkisini en üst düzeye çıkarır. Özellikle tarımsal arazilerde biyokömürün organik gübrelerle birlikte

uygulanması, toprağın mikrobiyal aktivitesini artırarak bitki besin maddelerinin toprakta daha uzun süre kalmasını sağlayabilir.

Kurak bölgelerde su kaynaklarının verimli kullanımı tarımsal üretim açısından kritik öneme sahiptir. Biyokömürlerin gözenekli yapısı, suyun toprakta tutulmasını sağlayarak kurak alanlarda bitkilerin daha uzun süre suya erişimini kolaylaştırır. Bu durum özellikle yüksek yüzey alanına sahip biyokömürlerin kullanımıyla daha etkin hale gelir. Biyokömürlerin su tutma kapasitesi, tarımsal faaliyetlerde suyun daha verimli kullanılmasını sağlayarak su tasarrufu sağlar ve bitki köklerinin ihtiyaç duyduğu nemi daha uzun süre korur. Kurak bölgelerde faaliyet gösteren çiftçiler, biyokömür uygulamaları ile sulama sıklığını azaltabilir ve su kayıplarını önleyebilir. Ayrıca, biyokömürler, yağışın az veya hiç olmadığı dönemlerde bitki gelişimini destekleyerek tarımsal verimliliği artırabilir.

Biyokömürlerin yüksek spesifik yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı, toprak yapısının iyileştirilmesinde önemli bir faktördür. Killi ve ağır bünyeli topraklar, biyokömür uygulamalarıyla daha geçirgen hale getirilerek havalandırma ve drenaj yetenekleri artırılabilir. Bu durum, bitki köklerinin toprakta daha derinlere inmesine ve kök sisteminin daha sağlıklı gelişmesine katkıda bulunur. Aynı zamanda, biyokömürlerin gözenekli yapısı, toprak mikroorganizmaları için uygun bir habitat oluşturarak topraktaki biyolojik aktiviteyi artırabilir. Artan biyolojik faaliyet ise toprakta bitki besin maddelerinin dönüşümünü hızlandırarak tarımsal verimliliği artırır. Toprağa eklenen biyokömür yine gözenekli yapısı sayesinde toprağın hidrolik iletkenlik yeteneğini iyileştirerek erozyon riskini azaltır ve sürdürülebilir toprak kullanımı sağlar.

Fosfor ve potasyum, bitkiler için hayati önem taşıyan besin elementleridir. Fosfor, kök gelişimi ve çiçeklenme süreçlerinde, potasyum ise su dengesi ve hastalıklara karşı direnç açısından kritik bir role sahiptir. Biyokömürlerin fosfor ve potasyum içeriği, piroliz sıcaklığı arttıkça yükseldiği görülmüş bu nedenle fosfor eksikliği yaşayan topraklarda biyokömür kullanımı, bitki gelişimini destekleyebileceği düşünülmektedir. Özellikle fosfor açısından fakir topraklarda, biyokömürler bitkiler için takviye edici özellik gösterebilir. Ayrıca, potasyum içeriği yüksek biyokömürler, bitkilerin verimliliğini artıracakı düşünülmektedir.

Biyokömürlerin yüksek karbon içeriği, onları karbon tutma stratejilerinde önemli bir araç haline getirir. Piroliz süreciyle karbonun biyokütle içinde uzun vadeli olarak depolanması, atmosferdeki karbondioksit seviyelerini azaltabilir. Bu nedenle, biyokömürlerin tarımsal alanlarda kullanılması, iklim değişikliğiyle mücadelede etkin bir yol olarak değerlendirilebilir. Toprağa uygulanan biyokömür, uzun yıllar boyunca bozunmadan kalabilir ve toprak karbon havuzunu artırarak küresel karbon döngüsüne katkıda bulunabilir. Bu durum, aynı zamanda sera gazı emisyonlarını dengeleyici bir rol oynayarak çevresel sürdürülebilirliği artırır.

Biyokömürler, tarım arazilerinde NH_4^+ ve NO_3^- gibi azotlu bileşiklerin yıkanmasını azaltma potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. Toprağa eklenen NH_4^+ ve NO_3^- , biyokömürlerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sayesinde toprakta tutulabilir. Bu durum, özellikle azot gübrelemesi yapılan alanlarda azot kayıplarını önemli ölçüde azaltır.

Bu bilgiler ışığında tez çalışmasında elde edilen sonuç ve öneriler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır;

- Mısır ve çeltik bitkilerinin hasat atıklarının biyokömüre dönüştürülerek tınlı kum yapısına sahip topraklara uygulanması, azotlu gübrelerde bulunan NH_4^+ ve NO_3^- formundaki azotun önemli bir kısmının toprakta tutulmasına yardımcı olduğu tespit edilmiştir. Özellikle MK500 biyokömürü (BC2 hariç), farklı piroliz sıcaklıklarında ve %1 ile %2 oranlarında kullanıldığında, kolondan yıkanan NH_4^+ miktarında anlamlı bir düşüş sağlamıştır ($p<0.05$). Çeltik kavuzu biyokömürü, ÇK500 BC1 dozunda %92.5, ÇK500 BC2 dozunda ise %93 oranında NH_4^+ kaybını engellemiştir.
- Benzer şekilde, mısır ve çeltik biyokömürleri, %1 ve %2 dozlarla uygulandığında, NO_3^- yıkanmasını da anlamlı ölçüde azaltmıştır ($p<0.05$). Özellikle çeltik kavuzu ve mısır koçanı biyokömürlerinin %2 oranında uygulanması, NO_3^- kaybını azaltmada daha etkili olmuştur.
- Yüksek piroliz sıcaklıklarına sahip biyokömürlerin, NO_3^- yıkanmasını önlemede daha güçlü olduğu da görülmüştür. 400 ve 500°C piroliz sıcaklıklarında üretilen çeltik ve mısır koçanı biyokömürlerinin NO_3^- yıkanmasına karşı 300°C piroliz sıcaklıklarında üretilen biyokömürlerden daha etkili olduğu görülmüş, özellikle

hafif tekstürlü topraklarda NO_3^- yıkanmasının engellenmesi/azaltılması için bu sıcaklıkta üretilmiş materyallerin kullanılması daha uygun olacağı düşünülmektedir.

- Biyokömürün tarım topraklarında NH_4^+ ve NO_3^- kaybını önemli ölçüde azaltabileceğini ortaya çıkıştır. Biyokömürün azot kaybını azaltma etkisi, yer altı sularının kirlenmesini önlemede ve bitkilerin azotlu gübrelerden daha fazla faydalanmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- Özellikle yüksek piroliz sıcaklığında üretilen mısır koçanı biyokömürü, NH_4^+ adsorpsiyonu açısından yüksek performans göstermektedir. Bu biyokömür, azotlu gübrelerle birlikte uygulandığında özellikle kum tekstürlü topraklarda azotun daha uzun süre kalmasını sağlayarak bitki büyümesini teşvik edebilir.
- Toprakta azotun yıkanmasını engelleyerek ayrıca yer altı sularının kirlenmesinin önlenmesine de katkı sağlayabilir. Biyokömürlerin toprakta azot kayıplarını önlemedeki etkisi, özellikle sürdürülebilir tarım uygulamaları açısından büyük önem taşımaktadır.
- Geleneksel gübreleme yöntemlerinde, toprağa uygulanan azotlu bileşikler genellikle yağış ve sulama yoluyla hızla yıkanarak bitkiler tarafından tam anlamıyla kullanılamadan kaybolur. Bu durum sadece azotun etkinliğini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda yer altı su kaynaklarının NO_3^- kirliliğiyle karşı karşıya kalmasına neden olur. Biyokömür uygulamaları ile bu sorunu önemli ölçüde hafifletebileceği düşünülmektedir.
- Ayrıca, biyokömürün uzun süreli yapısal dayanıklılığı toprakta kalıcı bir iyileşme sağlayarak, yalnızca bir sezonda değil, uzun vadede de sürdürülebilir tarım uygulamalarına katkı sunacağı düşünülmektedir. Biyokömür kullanımının çevresel ve ekonomik faydaları, gelecekte daha yaygın bir şekilde benimsenmesini teşvik edebilir.
- Bundan sonra yapılacak çalışmalarda farklı toprak tekstürlerinde ve farklı bitkisel ve hayvansal atıklardan elde edilmiş biyokömürlerin NH_4^+ ve NO_3^- yıkanmasına olan etkilerini araştırılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abel, S., Peters, A., Trinks, S., Schonsky, H., Facklam, M. ve Wessolek, G., 2013. Impact of biochar and hydrochar addition on water retention and water repellency of sandy soil. *Geoderma*, 202, 183-191.
- Ahmad, M., Lee, S.S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J.-K., Yang, J.E. ve Ok, Y.S., 2012. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, 536-544.
- Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S. ve Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ahmed, A., Bakar, M.S.A., Hamdani, R., Park, Y.-K., Lam, S.S., Sukri, R.S., Hussain, M., Majeed, K., Phusunti, N. ve Jamil, F., 2020. Valorization of underutilized waste biomass from invasive species to produce biochar for energy and other value-added applications. *Environmental Research*, 186, 109596.
- Akkurt, B., Günal, H., Erdem, H. ve Günal, E., 2020. Piroliz sıcaklığının biyoçarların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri. *Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Dergisi*, 8(1), 1-13.
- Alkharabsheh, H.M., Seleiman, M.F., Battaglia, M.L., Shami, A., Jalal, R.S., Alhammad, B.A., Almutairi, K.F. ve Al-Saif, A.M., 2021. Biochar and its broad impacts in soil quality and fertility, nutrient leaching and crop productivity: A review. *Agronomy*, 11(5), 993. <https://www.mdpi.com/2073-4395/11/5/993>
- Altundoğan, H.S. ve Tümen, F., 2002. Removal of phosphates from aqueous solutions by using bauxite. I: Effect of pH on the adsorption of various phosphates. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 77-85.
- Atkinson, C.J., Fitzgerald, J.D. ve Hipps, N.A., 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and Soil*, 337, 1-18.
- Awad, Y.M., Blagodatskaya, E., Ok, Y.S. ve Kuzyakov, Y., 2012. Effects of polyacrylamide, biopolymer, and biochar on decomposition of soil organic matter and plant residues as determined by ¹⁴C and enzyme activities. *European Journal of Soil Biology*, 48, 1-10.
- Baldock, J.A. ve Smernik, R.J., 2002. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry*, 33(9), 1093-1109.
- Bashir, M.A., Naveed, M., Ahmad, Z., Gao, B., Mustafa, A. ve Núñez-Delgado, A., 2020. Combined application of biochar and sulfur regulated growth, physiological,

- antioxidant responses and Cr removal capacity of maize (*Zea mays* L.) in tannery polluted soils. *Journal of Environmental Management*, 259, 110051.
- Bayram, Ö., 2015. Farklı tarımsal atıklardan üretilen biyocharların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi]. Tokat.
- Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J.L., Harris, E., Robinson, B. ve Sizmur, T., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282.
- Bhargava, D. ve Sheldarkar, S., 1993. Use of TNSAC in phosphate adsorption studies and relationships. Literature, experimental methodology, justification and effects of process variables. *Water Research*, 27(2), 303-312.
- Biederman, L.A. ve Harpole, W.S., 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB bioenergy*, 5(2), 202-214.
- Bodur, S., 2016. Farklı dozlarda pirina ve pirina biyokömürü uygulamasının, kumlu topraklardan nitrat yıkanması üzerine etkileri. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Bilimi Ve Bitki Besleme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale*, 36s.
- Bouyoucos, G.J., 1962. Hydrometer Method Improved for Making Particle Size Analyses of Soils¹. *Agronomy Journal*, 54(5), 464-465. <https://doi.org/10.2134/agronj1962.00021962005400050028x>
- Bridle, T.R. ve Pritchard, D., 2004. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology*, 50(9), 169-175. <https://doi.org/10.2166/wst.2004.0562>
- Brown, R.A., Kercher, A.K., Nguyen, T.H., Nagle, D.C. ve Ball, W.P., 2006. Production and characterization of synthetic wood chars for use as surrogates for natural sorbents. *Organic Geochemistry*, 37(3), 321-333.
- Bruun, S., Harmer, S.L., Bekiaris, G., Christel, W., Zuin, L., Hu, Y., Jensen, L.S. ve Lombi, E., 2017. The effect of different pyrolysis temperatures on the speciation and availability in soil of P in biochar produced from the solid fraction of manure. *Chemosphere*, 169, 377-386.
- Buentello-Montoya, D., Zhang, X., Li, J., Ranade, V., Marques, S. ve Geron, M., 2020. Performance of biochar as a catalyst for tar steam reforming: Effect of the porous structure. *Applied Energy*, 259, 114176.
- Butnan, S., Deenik, J.L., Toomsan, B., Antal, M.J. ve Vityakon, P., 2015. Biochar characteristics and application rates affecting corn growth and properties of soils contrasting in texture and mineralogy. *Geoderma*, 237-238, 105-116. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.08.010>
- Caglar, K., 1949. Toprak su koruma mühendisliği. Çukurova Üniversitesi Ziraat Fakültesi(108).

- Cameron, K.C., Di, H.J. ve Moir, J.L., 2013. Nitrogen losses from the soil/plant system: a review. *Annals of applied biology*, 162(2), 145-173. <https://doi.org/10.1111/aab.12014>
- Carey, R.O., Migliaccio, K.W. ve Brown, M.T., 2011. Nutrient discharges to Biscayne Bay, Florida: trends, loads, and a pollutant index. *Science of the total Environment*, 409(3), 530-539.
- Case, S.D.C., McNamara, N.P., Reay, D.S. ve Whitaker, J., 2012. The effect of biochar addition on N₂O and CO₂ emissions from a sandy loam soil – The role of soil aeration. *Soil Biology and Biochemistry*, 51, 125-134. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.03.017>
- Cerato, A.B. ve Lutenegeger, A.J., 2002. Determination of surface area of fine-grained soils by the ethylene glycol monoethyl ether (EGME) method. *Geotechnical Testing Journal*, 25(3), 315-321.
- Chabani, M., Amrane, A. ve Bensmaili, A., 2007. Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin. *Desalination*, 206(1-3), 560-567.
- Chan, K., Dorahy, C. ve Tyler, S., 2007. Determining the agronomic value of composts produced from garden organics from metropolitan areas of New South Wales, Australia. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 47(11), 1377-1382.
- Chan, K., Van Zwieten, L., Meszaros, I., Downie, A. ve Joseph, S., 2008. Using poultry litter biochars as soil amendments. *Soil Research*, 46(5), 437-444.
- Chan, K.Y. ve Xu, Z., 2012. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 99-116). Routledge.
- Chandra, S. ve Bhattacharya, J., 2019. Influence of temperature and duration of pyrolysis on the property heterogeneity of rice straw biochar and optimization of pyrolysis conditions for its application in soils. *Journal of Cleaner Production*, 215, 1123-1139.
- Chen, B., Chen, Z. ve Lv, S., 2011. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate. *Bioresource Technology*, 102(2), 716-723.
- Chen, B. ve Yuan, M., 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soil amended with biochar. *Journal of Soils and Sediments*, 11(1), 62-71.
- Chen, B., Zhou, D. ve Zhu, L., 2008. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137-5143.
- Chen, F.-S., Yavitt, J. ve Hu, X.-F., 2014. Phosphorus enrichment helps increase soil carbon mineralization in vegetation along an urban-to-rural gradient, Nanchang, China. *Applied soil ecology*, 75, 181-188.

- Cheng, C.-H. ve Lehmann, J., 2009. Ageing of black carbon along a temperature gradient. *Chemosphere*, 75(8), 1021-1027. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.045>
- Cheng, C.-H., Lehmann, J. ve Engelhard, M.H., 2008. Natural oxidation of black carbon in soils: Changes in molecular form and surface charge along a climosequence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6), 1598-1610. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.010>
- Cheng, C.-H., Lehmann, J., Thies, J.E., Burton, S.D. ve Engelhard, M.H., 2006. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, 37(11), 1477-1488.
- Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T.E., Papiernik, S.K., Malo, D.D., Clay, D.E., Kumar, S. ve Gulbrandson, D.W., 2013. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 250-257. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.05.023>
- Chun, Y., Sheng, G., Chiou, C.T. ve Xing, B., 2004. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environmental Science & Technology*, 38(17), 4649-4655.
- Clough, T.J. ve Condon, L.M., 2010. Biochar and the nitrogen cycle: Introduction. *Journal of environmental quality*, 39(4), 1218-1223.
- Clough, T.J., Condon, L.M., Kammann, C. ve Müller, C., 2013. A review of biochar and soil nitrogen dynamics. *Agronomy*, 3(2), 275-293.
- Cui, X., Hao, H., Zhang, C., He, Z. ve Yang, X., 2016. Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars. *Science of the total Environment*, 539, 566-575.
- Cui, Y.-J., Zhu, Y.-G., Zhai, R.-H., Chen, D.-Y., Huang, Y.-Z., Qiu, Y. ve Liang, J.-Z., 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning, China. *Environment International*, 30(6), 785-791.
- Danni, S.O., Bouchaou, L., Elmouden, A., Brahim, Y.A. ve N'da, B., 2019. Assessment of water quality and nitrate source in the Massa catchment (Morocco) using $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ tracers. *Applied Radiation and Isotopes*, 154, 108859. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.108859>
- de Melo Carvalho, M.T., de Holanda Nunes Maia, A., Madari, B.E., Bastiaans, L., van Oort, P.A.J., Heinemann, A.B., Soler da Silva, M.A., Petter, F.A., Marimon Jr, B.H. ve Meinke, H., 2014. Biochar increases plant-available water in a sandy loam soil under an aerobic rice crop system. *Solid Earth*, 5(2), 939-952. <https://doi.org/10.5194/se-5-939-2014>
- DeJong, J.T., Soga, K., Banwart, S.A., Whalley, W.R., Ginn, T.R., Nelson, D.C., Mortensen, B.M., Martinez, B.C. ve Barkouki, T., 2011. Soil engineering in vivo:

- harnessing natural biogeochemical systems for sustainable, multi-functional engineering solutions. *Journal of the Royal Society Interface*, 8(54), 1-15.
- Della Rocca, C., Belgiorno, V. ve Meriç, S., 2007. Overview of in-situ applicable nitrate removal processes. *Desalination*, 204(1-3), 46-62.
- DeLuca, T.H., Gundale, M.J., MacKenzie, M.D. ve Jones, D.L., 2015. Biochar effects on soil nutrient transformations. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 453-486). Routledge.
- Demirbas, A. ve Arin, G., 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), 471-482.
- DEZWAS. 1983. Deutsche Einheitsverfahren Zur Wasser- Abwasser-und Schlammuntersuchungen. In *Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker* (ed.) Chemie. Weinheim/ Bergstrasse (BRA).
- Ding, Y., Liu, Y.-X., Wu, W.-X., Shi, D.-Z., Yang, M. ve Zhong, Z.-K., 2010. Evaluation of biochar effects on nitrogen retention and leaching in multi-layered soil columns. *Water, Air and Soil Pollution*, 213(1), 47-55.
- Downie, A., Crosky, A. ve Munroe, P., 2012. Physical properties of biochar. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 45-64). Routledge.
- Fabig, W., Ottow, J. ve Muller, F., 1978. Mineralisation von ¹⁴C-markiertem Benzoat mit Nitrat als Wasserstoff-Akzeptor unter vollständig anaeroben Bedingungen bei sowie vermindertem Sauerstoffpartialdruck. *Landwirtschaftliche Forschung. Sonderheft*.
- Fadhullah, W., Yaccob, N.S., Syakir, M., Muhammad, S.A., Yue, F.-J. ve Li, S.-L., 2020. Nitrate sources and processes in the surface water of a tropical reservoir by stable isotopes and mixing model. *Science of the total Environment*, 700, 134517.
- FAO. 2024. Inorganic fertilizers – 2002–2022. F.a.A. Organization.
- Farrell, M. ve Jones, D., 2009. Critical evaluation of municipal solid waste composting and potential compost markets. *Bioresource Technology*, 100(19), 4301-4310.
- Feng, H., Fan, X., Miller, A.J. ve Xu, G., 2020. Plant nitrogen uptake and assimilation: regulation of cellular pH homeostasis. *Journal of Experimental Botany*, 71(15), 4380-4392.
- Feng, Z., Sheng, Y., Cai, F., Wang, W. ve Zhu, L., 2018. Separated pathways for biochar to affect soil N₂O emission under different moisture contents. *Science of the total Environment*, 645, 887-894.
- Ferretti, G., Galamini, G., Medoro, V. ve Faccini, B., 2023. Amount and speciation of N leached from a sandy soil fertilized with urea, liquid digestate, struvite and NH₄⁺ enriched chabazite zeolite-tuff. *Soil Use and Management*, 39(1), 456-473.

- Fidel, R.B., Laird, D.A. ve Spokas, K.A., 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*, 8(1), 17627. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-35534-w>
- Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., 2010. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T. ve Liu, H., 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. *PLOS ONE*, 9(12), e113888. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0113888>
- Gaskin, J.W., Speir, A., Morris, L., Ogden, L., Harris, K., Lee, D. ve Das, K., 2007. Potential for pyrolysis char to affect soil moisture and nutrient status of a loamy sand soil.
- Gaskin, J.W., Steiner, C., Harris, K., C. Das, K. ve Bibens, B., 2008. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use. *Transactions of the ASABE*, 51(6), 2061-2069. <https://doi.org/10.13031/2013.25409>
- Gell, K., van Groenigen, J. ve Cayuela, M.L., 2011. Residues of bioenergy production chains as soil amendments: immediate and temporal phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2-3), 2017-2025.
- Gezahegn, S., Sain, M. ve Thomas, S.C., 2021. Phytotoxic condensed organic compounds are common in fast but not slow pyrolysis biochars. *Bioresource Technology Reports*, 13, 100613.
- Ghezzehei, T., Sarkhot, D. ve Berhe, A., 2014. Biochar can be used to capture essential nutrients from dairy wastewater and improve soil physico-chemical properties. *Solid Earth*, 5(2), 953-962.
- Glaser, B., Lehmann, J. ve Zech, W., 2002. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biology and fertility of soils*, 35(4), 219-230. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>
- Gluba, Ł., Rafalska-Przysucha, A., Szewczak, K., Łukowski, M., Szlęzak, R., Vitková, J., Kobyłecki, R., Bis, Z., Wichliński, M. ve Zarzycki, R., 2021. Effect of fine-size fractionated sunflower husk biochar on water retention properties of arable sandy soil. *Materials*, 14(6), 1335.
- Gundale, M.J. ve DeLuca, T.H., 2006. Temperature and source material influence ecological attributes of ponderosa pine and Douglas-fir charcoal. *Forest Ecology and Management*, 231(1-3), 86-93.
- Günel, E., Erdem, H. ve Kaplan, A., 2017. Biyokömür ilavesinin toprakta nitrat ve amonyum yıkanmasına etkileri. *Harran Tarım ve Gıda Bilimleri Dergisi*, 21(1), 77-83.

- Hale, S.E., Alling, V., Martinsen, V., Mulder, J., Breedveld, G.D. ve Cornelissen, G., 2013. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, 91(11), 1612-1619. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.057>
- Han, L., Ro, K.S., Sun, K., Sun, H., Wang, Z., Libra, J.A. ve Xing, B., 2016. New evidence for high sorption capacity of hydrochar for hydrophobic organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 50(24), 13274-13282.
- Hardie, M.A., Oliver, G., Clothier, B.E., Bound, S.A., Green, S.A. ve Close, D.C., 2015. Effect of biochar on nutrient leaching in a young apple orchard. *Journal of environmental quality*, 44(4), 1273-1282.
- Hartemink, A.E. ve Barrow, N.J., 2023. Soil pH - nutrient relationships: the diagram. *Plant and Soil*, 486(1), 209-215. <https://doi.org/10.1007/s11104-022-05861-z>
- Havelaar, A. ve Melse, J., 2003. Quantifying public health risk in the who guidelines for drinking-water quality: A burden of disease approach. In *Kwantificeren en vergelijken van volksgezondheidsrisico's van drinkwaterconsumptie in het kader van de WHO Richtlijnen voor Drinkwaterkwaliteit: Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu RIVM*.
- Hien, T.T.T., Tsubota, T., Taniguchi, T. ve Shinogi, Y., 2021. Enhancing soil water holding capacity and provision of a potassium source via optimization of the pyrolysis of bamboo biochar. *Biochar*, 3(1), 51-61.
- Ho, Y.-S., 2006. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods. *Polish journal of environmental studies*, 15(1).
- Hoagland, B., Schmidt, C., Russo, T., Adams, R. ve Kaye, J., 2019. Controls on nitrogen transformation rates on restored floodplains along the Cosumnes River, California. *Science of the total Environment*, 649, 979-994.
- Hollister, C.C., Bisogni, J.J. ve Lehmann, J., 2013. Ammonium, nitrate, and phosphate sorption to and solute leaching from biochars prepared from corn stover (*Zea mays* L.) and oak wood (*Quercus spp.*). *Journal of environmental quality*, 42(1), 137-144. <https://doi.org/10.2134/jeq2012.0033>
- Hord, N.G., 2011. Dietary nitrates, nitrites, and cardiovascular disease. *Current atherosclerosis reports*, 13(6), 484-492.
- Hu, B., Ai, Y., Jin, J., Hayat, T., Alsaedi, A., Zhuang, L. ve Wang, X., 2020. Efficient elimination of organic and inorganic pollutants by biochar and biochar-based materials. *Biochar*, 2(1), 47-64.
- Hua, L., Wu, W., Liu, Y., McBride, M.B. ve Chen, Y., 2009. Reduction of nitrogen loss and Cu and Zn mobility during sludge composting with bamboo charcoal amendment. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(1), 1-9.

- Huang, Q., Song, S., Chen, Z., Hu, B., Chen, J. ve Wang, X., 2019. Biochar-based materials and their applications in removal of organic contaminants from wastewater: state-of-the-art review. *Biochar*, 1(1), 45-73.
- Huang, Y., Zou, J., Zheng, X., Wang, Y. ve Xu, X., 2004. Nitrous oxide emissions as influenced by amendment of plant residues with different C:N ratios. *Soil Biology and Biochemistry*, 36(6), 973-981.
- İlbaş, A., Günel, E., Yıldırım, B. ve Arslan, B., 1996. Farklı azotlu gübre seviyeleri ile şeker pancarının verimi arasındaki ilişkinin incelenmesi, doğal ve ekonomik optimum azot seviyesinin belirlenmesi üzerine bir araştırma. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Tarım Bilimleri Dergisi*, 6(1), 97-113.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A.R., Pullammanappallil, P. ve Cao, X., 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110, 50-56.
- Inyang, M.I., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A., Mosa, A., Pullammanappallil, P., Ok, Y.S. ve Cao, X., 2016. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46(4), 406-433.
- Ippolito, J.A., Spokas, K.A., Novak, J.M., Lentz, R.D. ve Cantrell, K.B., 2015. Biochar elemental composition and factors influencing nutrient retention. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 139-163). Routledge.
- ISO. 1998. ISO 13878:1998 (E) - Soil quality - Determination of total nitrogen content by dry combustion (Elemental analysis). In. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland.
- Jansson, C., Wulfschleger, S.D., Kalluri, U.C. ve Tuskan, G.A., 2010. Phytosequestration: carbon biosequestration by plants and the prospects of genetic engineering. *Bioscience*, 60(9), 685-696.
- Jeffery, S., Verheijen, F.G., van der Velde, M. ve Bastos, A.C., 2011. A quantitative review of the effects of biochar application to soils on crop productivity using meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 144(1), 175-187.
- Jie, C., Jing-zhang, C., Man-zhi, T. ve Zi-tong, G., 2002. Soil degradation: a global problem endangering sustainable development. *Journal of Geographical Sciences*, 12(2), 243-252. <https://doi.org/10.1007/BF02837480>
- Jin, J., Sun, K., Liu, W., Li, S., Peng, X., Yang, Y., Han, L., Du, Z. ve Wang, X., 2018. Isolation and characterization of biochar-derived organic matter fractions and their phenanthrene sorption. *Environmental Pollution*, 236, 745-753.
- Jones, D., Rousk, J., Edwards-Jones, G., DeLuca, T. ve Murphy, D., 2012. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology and Biochemistry*, 45, 113-124.

- Jones, D.L., Edwards-Jones, G. ve Murphy, D.V., 2011. Biochar mediated alterations in herbicide breakdown and leaching in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(4), 804-813. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2010.12.015>
- Kah, M., Sigmund, G., Xiao, F. ve Hofmann, T., 2017. Sorption of ionizable and ionic organic compounds to biochar, activated carbon and other carbonaceous materials. *Water Research*, 124, 673-692.
- Kameyama, K., Miyamoto, T., Shiono, T. ve Shinogi, Y., 2012. Influence of sugarcane bagasse-derived biochar application on nitrate leaching in calcareous dark red soil. *J Environ Qual*, 41(4), 1131-1137. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0453>
- Kammann, C., Ratering, S., Eckhard, C. ve Müller, C., 2012. Biochar and hydrochar effects on greenhouse gas (carbon dioxide, nitrous oxide, and methane) fluxes from soils. *Journal of environmental quality*, 41(4), 1052-1066.
- Kanthle, A.K., Lenka, N.K., Lenka, S. ve Tedia, K., 2016. Biochar impact on nitrate leaching as influenced by native soil organic carbon in an inceptisol of central India. *Soil and Tillage Research*, 157, 65-72. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.11.009>
- Khadem, A., Raiesi, F., Besharati, H. ve Khalaj, M.A., 2021. The effects of biochar on soil nutrients status, microbial activity and carbon sequestration potential in two calcareous soils. *Biochar*, 3(1), 105-116.
- Khan, S., Wang, N., Reid, B.J., Freddo, A. ve Cai, C., 2013. Reduced bioaccumulation of PAHs by *Lactuca sativa* L. grown in contaminated soil amended with sewage sludge and sewage sludge derived biochar. *Environmental Pollution*, 175, 64-68.
- Khanmohammadi, Z., Afyuni, M. ve Mosaddeghi, M.R., 2015. Effect of pyrolysis temperature on chemical and physical properties of sewage sludge biochar. *Waste Management & Research*, 33(3), 275-283.
- Knoepp, J.D., DeBano, L.F. ve Neary, D.G., 2005. Soil chemistry. In: Neary, Daniel G.; Ryan, Kevin C.; DeBano, Leonard F., eds. 2005. *Wildland fire in ecosystems: effects of fire on soils and water*. Gen. Tech. Rep. RMRS-GTR-42-vol. 4. Ogden, UT: US Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. 53-71. (Vol. 42, pp. 53-71).
- Kujawska, J., Wojtaś, E. ve Chmura, B., 2024. Biochar derived from sewage sludge: The impact of pyrolysis temperature on chemical properties and agronomic potential. *Sustainability*, 16(18), 8225.
- Kumar, P., Sudha, S., Chand, S. ve Srivastava, V.C., 2010. Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, 45(10), 1463-1470.
- Laird, D., 2008. The charcoal vision: A win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and

- water quality. *Agronomy Journal*, 100(1), 178-181.
<https://doi.org/10.2134/agronj2007.0161>
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R. ve Karlen, D., 2010a. Biochar impact on nutrient leaching from a Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3-4), 436-442.
- Laird, D.A., Fleming, P., Davis, D.D., Horton, R., Wang, B. ve Karlen, D.L., 2010b. Impact of biochar amendments on the quality of a typical Midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3), 443-449.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.05.013>
- Langmuir, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties Of Solids And Liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11), 2221-2295.
<https://doi.org/10.1021/ja02268a002>
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.
- Lehmann, J., 2007. Bio-energy in the black. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 5(7), 381-387.
- Lehmann, J., Czimczik, C., Laird, D. ve Sohi, S., 2012. Stability of biochar in soil. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 215-238). Routledge.
- Lehmann, J., Gaunt, J. ve Rondon, M., 2006. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 403-427. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>
- Lehmann, J. ve Joseph, S., 2015. Biochar for environmental management: an introduction. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 1-13). Routledge.
- Lehmann, J. ve Joseph, S., 2024. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*. Taylor & Francis.
- Lehmann, J., Liang, B., Solomon, D., Lerotic, M., Luizão, F., Kinyangi, J., Schäfer, T., Wirick, S. ve Jacobsen, C., 2005. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soil: Application to black carbon particles. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(1).
- Lehmann, J., Pereira da Silva, J., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W. ve Glaser, B., 2003. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and Soil*, 249(2), 343-357. <https://doi.org/10.1023/A:1022833116184>
- Lehmann, J., Rillig, M.C., Thies, J., Masiello, C.A., Hockaday, W.C. ve Crowley, D., 2011. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), 1812-1836. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.022>

- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J. ve Petersen, J., 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 70(5), 1719-1730.
- Lima, I.M. ve Marshall, W.E., 2005. Granular activated carbons from broiler manure: physical, chemical and adsorptive properties. *Bioresource Technology*, 96(6), 699-706.
- Liu, Z., Chen, X., Jing, Y., Li, Q., Zhang, J. ve Huang, Q., 2014. Effects of biochar amendment on rapeseed and sweet potato yields and water stable aggregate in upland red soil. *Catena*, 123, 45-51.
- Liu, Z. ve Zhang, F.-S., 2009. Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 933-939.
- Lua, A.C., Yang, T. ve Guo, J., 2004. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 279-287.
- Lv, R., Wang, Y., Yang, X., Wen, Y., Tan, X., Zeng, Y. ve Shang, Q., 2021. Adsorption and leaching characteristics of ammonium and nitrate from paddy soil as affected by biochar amendment. *Plant, Soil & Environment*, 67(1).
- Major, J., Rondon, M., Molina, D., Riha, S.J. ve Lehmann, J., 2010. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant and Soil*, 333, 117-128.
- Masulili, A., Utomo, W.H. ve Syechfani, M., 2010. Rice husk biochar for rice based cropping system in acid soil 1. The characteristics of rice husk biochar and its influence on the properties of acid sulfate soils and rice growth in West Kalimantan, Indonesia. *Journal of Agricultural Science*, 2(1), 39.
- Mendez, A., Gomez, A., Paz-Ferreiro, J. ve Gasco, G., 2012. Effects of sewage sludge biochar on plant metal availability after application to a Mediterranean soil. *Chemosphere*, 89(11), 1354-1359.
- Mohan, D., Pittman Jr, C.U. ve Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848-889.
- Momberg, G. ve Oellermann, R., 1992. The removal of phosphate by hydroxyapatite and struvite crystallisation in South Africa. *Water Science and Technology*, 26(5-6), 987-996.
- Moradi, N. ve Karimi, A., 2021. Fe-Modified common reed biochar reduced cadmium (Cd) mobility and enhanced microbial activity in a contaminated calcareous soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 21(1), 329-340.

- Mukherjee, A. ve Zimmerman, A.R., 2013. Organic carbon and nutrient release from a range of laboratory-produced biochars and biochar–soil mixtures. *Geoderma*, 193, 122-130.
- Mukherjee, A., Zimmerman, A.R. ve Harris, W., 2011. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. *Geoderma*, 163(3-4), 247-255.
- Namasivayam, C. ve Sangeetha, D., 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2), 359-365.
- Neina, D., 2019. The Role of Soil pH in Plant Nutrition and Soil Remediation. *Applied and Environmental Soil Science*, 2019(1), 5794869. <https://doi.org/10.1155/2019/5794869>
- Nelson, D.W. ve Sommers, L.E., 1983. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 2 chemical and microbiological properties*, 9, 539-579.
- Nelson, N.O., Agudelo, S.C., Yuan, W. ve Gan, J., 2011. Nitrogen and phosphorus availability in biochar-amended soils. *Soil Science*, 176(5), 218-226.
- Novak, J., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J., Steiner, C., Das, K.C., Ahmedna, M., Rehrich, D., Watts, D. ve Busscher, W., 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Annals of Environmental Science*, 3(1), 195-206.
- Oberlin, A., 2002. Pyrocarbons. *Carbon*, 40(1), 7-24.
- Ogawa, M., Okimori, Y. ve Takahashi, F., 2006. Carbon sequestration by carbonization of biomass and forestation: three case studies. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 429-444.
- Ovez, B., Ozgen, S. ve Yuksel, M., 2006. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source. *Process Biochemistry*, 41(7), 1539-1544.
- Paris, O., Zollfrank, C. ve Zickler, G.A., 2005. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—a microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, 43(1), 53-66.
- Pereira, R.G., Heinemann, A.B., Madari, B.E., Carvalho, M.T.d.M., Kliemann, H.J. ve Santos, A.P.d., 2012. Transpiration response of upland rice to water deficit changed by different levels of eucalyptus biochar. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 47, 716-721.
- Preston, C.M. ve Schmidt, M., 2006. Black (pyrogenic) carbon in boreal forests: a synthesis of current knowledge and uncertainties. *Biogeosciences Discussions*, 3(1), 211-271.

- Qambrani, N.A., Rahman, M.M., Won, S., Shim, S. ve Ra, C., 2017. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 255-273.
- Rehman, A., Nawaz, S., Alghamdi, H.A., Alrumman, S., Yan, W. ve Nawaz, M.Z., 2020. Effects of manure-based biochar on uptake of nutrients and water holding capacity of different types of soils. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100036.
- Renforth, P., Manning, D. ve Lopez-Capel, E., 2009. Carbonate precipitation in artificial soils as a sink for atmospheric carbon dioxide. *Applied Geochemistry*, 24(9), 1757-1764.
- Rillig, M.C. ve Mummey, D.L., 2006. Mycorrhizas and soil structure. *New Phytologist*, 171(1), 41-53.
- Saad, R., Belkacemi, K. ve Hamoudi, S., 2007. Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium-functionalized MCM-48: Effects of experimental conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2), 375-381. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.025>
- Sanchez, D.A., Szykiewicz, A. ve Faiia, A.M., 2017. Determining sources of nitrate in the semi-arid Rio Grande using nitrogen and oxygen isotopes. *Applied Geochemistry*, 86, 59-69.
- Sarfraz, R., Shakoor, A., Abdullah, M., Arooj, A., Hussain, A. ve Xing, S., 2017. Impact of integrated application of biochar and nitrogen fertilizers on maize growth and nitrogen recovery in alkaline calcareous soil. *Soil Science and Plant Nutrition*, 63(5), 488-498.
- Sarkhot, D.V., Berhe, A.A. ve Ghezzehei, T.A., 2012. Impact of biochar enriched with dairy manure effluent on carbon and nitrogen dynamics. *Journal of environmental quality*, 41(4), 1107-1114.
- Sarkhot, D.V., Ghezzehei, T.A. ve Berhe, A.A., 2013. Effectiveness of biochar for sorption of ammonium and phosphate from dairy effluent. *Journal of environmental quality*, 42(5), 1545-1554.
- Sarma, N.S., 2004. Etymology as an aid to understanding chemistry concepts. *Journal of Chemical Education*, 81(10), 1437.
- Sayğan, E.P., 2017. Biyokömürün (Biochar) Toprak Düzenleyicisi Olarak Kullanım Potansiyellerinin Belirlenmesi.
- Schmidt, M.W. ve Noack, A.G., 2000. Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochemical Cycles*, 14(3), 777-793.

- Shenbagavalli, S. ve Mahimairaja, S., 2012. Characterization and effect of biochar on nitrogen and carbon dynamics in soil. *International Journal of Advanced Biological Research*, 2, 249-255.
- Sieczka, A. ve Koda, E., 2016. Kinetic and equilibrium studies of sorption of ammonium in the soil-water environment in agricultural areas of central poland. *Applied Sciences*, 6(10).
- Sika, M.P. ve Hardie, A.G., 2014. Effect of pine wood biochar on ammonium nitrate leaching and availability in a South African sandy soil. *European Journal of Soil Science*, 65(1), 113-119. <https://doi.org/10.1111/ejss.12082>
- Sjöström, E., 1993. Chapter 10 - Wood-Based Chemicals and Pulp By-Products. In E. Sjöström (Ed.), *Wood Chemistry (Second Edition)* (pp. 225-248). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092589-9.50014-0>
- Sohi, S.P., Krull, E., Lopez-Capel, E. ve Bol, R., 2010. A review of biochar and its use and function in soil. *Advances in agronomy*, 105, 47-82.
- Steinbeiss, S., Gleixner, G. ve Antonietti, M., 2009. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301-1310.
- Steiner, C., Teixeira, W.G., Lehmann, J., Nehls, T., de Macêdo, J.L.V., Blum, W.E. ve Zech, W., 2007. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil. *Plant and Soil*, 291(1), 275-290.
- Stout, W., Weaver, S., Gburek, W., Folmar, G. ve Schnabel, R., 2000. Water quality implications of dairy slurry applied to cut pastures in the northeast USA. *Soil Use and Management*, 16(3), 189-193.
- Suliman, W., Harsh, J.B., Abu-Lail, N.I., Fortuna, A.-M., Dallmeyer, I. ve Garcia-Perez, M., 2016. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties. *Biomass and bioenergy*, 84, 37-48.
- Sun, K., Ro, K., Guo, M., Novak, J., Mashayekhi, H. ve Xing, B., 2011. Sorption of bisphenol A, 17 α -ethinyl estradiol and phenanthrene on thermally and hydrothermally produced biochars. *Bioresource Technology*, 102(10), 5757-5763.
- Sun, Y., Gao, B., Yao, Y., Fang, J., Zhang, M., Zhou, Y., Chen, H. ve Yang, L., 2014. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical engineering journal*, 240, 574-578.
- TAGEM, D., 2017. Türkiye’de sulanan bitkilerin bitki su tüketimleri. In: Ankara.
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T.J., Sherlock, R.R. ve Condon, L.M., 2012. A wood based low-temperature biochar captures NH₃-N generated from ruminant urine-N, retaining its bioavailability. *Plant and Soil*, 353(1), 73-84.

- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y. ve Yang, Z., 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70-85.
- Thies, J.E., Rillig, M.C. ve Graber, E.R., 2015. Biochar effects on the abundance, activity and diversity of the soil biota. In *Biochar for Environmental Management* (pp. 327-389). Routledge.
- Thomas, G.W., 1996. Soil pH and soil acidity. *Methods of soil analysis: part 3 chemical methods*, 5, 475-490.
- Tomczyk, A., Sokołowska, Z. ve Boguta, P., 2020. Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19(1), 191-215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- Trinh, B.S., Werner, D. ve Reid, B.J., 2017. Application of a full-scale wood gasification biochar as a soil improver to reduce organic pollutant leaching risks. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92(8), 1928-1937.
- Uzoma, K.C., Inoue, M., Andry, H., Zahoor, A. ve Nishihara, E., 2011. Influence of biochar application on sandy soil hydraulic properties and nutrient retention. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 9(3/4 part 2), 1137–1143.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K., Downie, A., Rust, J., Joseph, S. ve Cowie, A., 2010. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil*, 327(1), 235-246.
- Vanlauwe, B., Bationo, A., Chianu, J., Giller, K.E., Merckx, R., Mkwunye, U., Ohiokpehai, O., Pypers, P., Tabo, R., Shepherd, K.D., Smaling, E.M.A., Woomer, P.L. ve Sanginga, N., 2010. Integrated Soil Fertility Management: Operational Definition and Consequences for Implementation and Dissemination. *Outlook on Agriculture*, 39(1), 17-24. <https://doi.org/10.5367/000000010791169998>
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A., Van der Velde, M. ve Diafas, I., 2009. Biochar application to soils: A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. (Scientific and Technical Research series, Issue. E. Commission.
- Vithanage, M., Herath, I., Joseph, S., Bundschuh, J., Bolan, N., Ok, Y.S., Kirkham, M. ve Rinklebe, J., 2017. Interaction of arsenic with biochar in soil and water: a critical review. *Carbon*, 113, 219-230.
- Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., Hestrin, R. ve Enders, A., 2015a. Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH. *Chemosphere*, 138, 120-126.
- Wang, F. ve Alva, A., 2000. Ammonium adsorption and desorption in sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 64(5), 1669-1674.

- Wang, J.J. ve Harrell, D.L., 2005. Effect of ammonium, potassium, and sodium cations and phosphate, nitrate, and chloride anions on zinc sorption and lability in selected acid and calcareous soils. *Soil Science Society of America Journal*, 69(4), 1036-1046. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0148>
- Wang, Z., Guo, H., Shen, F., Yang, G., Zhang, Y., Zeng, Y., Wang, L., Xiao, H. ve Deng, S., 2015b. Biochar produced from oak sawdust by Lanthanum (La) involved pyrolysis for adsorption of ammonium (NH_4^+), nitrate (NO_3^-), and phosphate (PO_4^{3-}). *Chemosphere*, 119, 646-653. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.084>
- Wardle, D.A., Zackrisson, O. ve Nilsson, M.C., 1998. The charcoal effect in Boreal forests: mechanisms and ecological consequences. *Oecologia*, 115(3), 419-426. <https://doi.org/10.1007/s004420050536>
- Warnock, D.D., Lehmann, J., Kuyper, T.W. ve Rillig, M.C., 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil—concepts and mechanisms. *Plant and Soil*, 300(1), 9-20.
- Weber, K. ve Quicker, P., 2018. Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261.
- Winsley, P., 2007. Biochar and bioenergy production for climate change mitigation. *New Zealand Science Review*, 64(1), 5-10.
- Xue, D., De Baets, B., Van Cleemput, O., Hennessy, C., Berglund, M. ve Boeckx, P., 2012. Use of a Bayesian isotope mixing model to estimate proportional contributions of multiple nitrate sources in surface water. *Environmental Pollution*, 161, 43-49.
- Yamato, M., Okimori, Y., Wibowo, I.F., Anshori, S. ve Ogawa, M., 2006. Effects of the application of charred bark of *Acacia mangium* on the yield of maize, cowpea and peanut, and soil chemical properties in South Sumatra, Indonesia. *Soil Science and Plant Nutrition*, 52(4), 489-495.
- Yan, T., Xue, J., Zhou, Z. ve Wu, Y., 2021. Biochar-based fertilizer amendments improve the soil microbial community structure in a karst mountainous area. *Science of the total Environment*, 794, 148757.
- Yang, H.I., Lou, K., Rajapaksha, A.U., Ok, Y.S., Anyia, A.O. ve Chang, S.X., 2018. Adsorption of ammonium in aqueous solutions by pine sawdust and wheat straw biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25638-25647. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8551-2>
- Yang, X.-B., Ying, G.-G., Peng, P.-A., Wang, L., Zhao, J.-L., Zhang, L.-J., Yuan, P. ve He, H.-P., 2010. Influence of biochars on plant uptake and dissipation of two pesticides in an agricultural soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(13), 7915-7921.
- Yao, Y., Gao, B., Zhang, M., Inyang, M. ve Zimmerman, A.R., 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a

- sandy soil. Chemosphere, 89(11), 1467-1471.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.002>
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. ve Perry, R., 1988. The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review. *Environmental Pollution*, 49(3), 183-233.
- Yu, X.-Y., Ying, G.-G. ve Kookana, R.S., 2009. Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76(5), 665-671.
- Zama, E.F., Zhu, Y.-G., Reid, B.J. ve Sun, G.-X., 2017. The role of biochar properties in influencing the sorption and desorption of Pb (II), Cd (II) and As (III) in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 148, 127-136.
- Zhang, H., Voroney, R. ve Price, G., 2017. Effects of temperature and activation on biochar chemical properties and their impact on ammonium, nitrate, and phosphate sorption. *Journal of environmental quality*, 46(4), 889-896.
- Zhang, J. ve Wang, Q., 2016. Sustainable mechanisms of biochar derived from brewers' spent grain and sewage sludge for ammonia–nitrogen capture. *Journal of Cleaner Production*, 112, 3927-3934.
- Zhang, Y., Shi, P., Li, F., Wei, A., Song, J. ve Ma, J., 2018. Quantification of nitrate sources and fates in rivers in an irrigated agricultural area using environmental isotopes and a Bayesian isotope mixing model. *Chemosphere*, 208, 493-501.
- Zhang, Z.-y., Jun, M., Shu, D. ve Chen, W.-f., 2014. Effect of biochar on relieving cadmium stress and reducing accumulation in super japonica rice. *Journal of Integrative Agriculture*, 13(3), 547-553.
- Zheng, H., Wang, Z., Deng, X., Herbert, S. ve Xing, B., 2013. Impacts of adding biochar on nitrogen retention and bioavailability in agricultural soil. *Geoderma*, 206, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.04.018>
- Zhou, J., Deng, C., Chen, J. ve Zhang, Q., 2008. Remediation effects of cotton stalk carbon on cadmium (Cd) contaminated soil. *Ecol Environ*, 17, 1857-1860.