



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**PETROL HİDROKARBONLARI İLE KİRLLENEN
TOPRAKLARIN AYÇİÇEĞİ (*Helianthus annuus* L.)
KULLANILARAK FİTOREMEDİASYONU**

Çiğdem EROL

Biyoloji Anabilim Dalı

Botanik Programı

Danışmanlar

Doç. Dr. Gül CEVAHİR ÖZ

Dr. Bayram YÜKSEL (2. Danışman)

Ekim, 2010

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**PETROL HİDROKARBONLARI İLE KİRLENEN
TOPRAKLARIN AYÇİÇEĞİ (*Helianthus annuus* L.)
KULLANILARAK FİTOREMEDİASYONU**

Çiğdem EROL

Biyoloji Anabilim Dalı

Botanik Programı

Danışmanlar

Doç. Dr. Gül CEVAHİR ÖZ

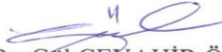
Dr. Bayram YÜKSEL (2. Danışman)

Ekim, 2010

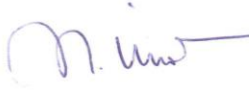
İSTANBUL

Bu çalışma 21/10/2010 tarihinde aşığıdaki jüri tarafından Biyoloji Anabilim Dalı Botanik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

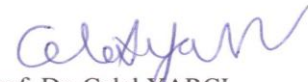
Tez Jürisi


Doç. Dr. GÜLCEVAHİR ÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. Muammer ÜNAL
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. Meral ÜNAL
Marmara Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. Orhan KÜÇÜKER
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi


Prof. Dr. Celal YARCI
Marmara Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin 2796 numaralı projesi ve TÜBİTAK Kamu Kurumları Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı (1007)' nin 105G079 numaralı projesi ("Bitki, Alg ve Mikroorganizmalar Kullanılarak Hidrokarbonlarla Kirlenmiş Alanların İyileştirilmesinin Araştırılması") ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tezin kapak sayfasında her ne kadar benim adım yer alsa da hayatımda yer alan hemen hemen herkesin özverisi ve emeği var aslında bu ürünün ortaya çıkmasında. Bu nedenle hepinize içtenlikle çok ama çok teşekkür ediyorum.

Ancak özellikle vurgulamak istediğim kişiler var; öncelikle lisans eğitimimden itibaren her zaman her konuda bana destek veren danışmanım Doç. Dr. Gül CEVAHİR ÖZ' e yıllardır özveri ile yol gösterdiği için, tez izleme komitemdeki jüri üyelerim Prof. Dr. Muammer ÜNAL ve Meral ÜNAL' a destekleri ve anlayışları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını TÜBİTAK Gen Mühendisliği ve Biyoteknoloji Araştırma Enstitüsü (GMBE) Bitki Moleküler Genetiği Laboratuvarı'nda TARAL 1007 projesi kapsamında gerçekleştirdim. Bu fırsatı sağlayan proje eski yürütücüsü ve eski ikinci danışmanım Prof. Dr. Abdul REZZAK MEMON'a, aynı zamanda ikinci danışmanlığımı yürüten proje yeni yürütücüsü Dr. Bayram YÜKSEL'e emeği ve desteği için, özellikle petrol konusunda tüm birikimini içtenlikle paylaşan Yrd. Doç. Dr. V. Selma ÜNLÜ'ye danışmanlığı için, UVF analizleri için kapılarını açan Prof. Dr. Gülşen ALTUĞ'a, dönem dönem beraber çalıştığımız Sinem ERAKIN, Dr. Ufuk DEMİREL, Hüma KURTOĞLU, Volkan PELİTLİ, Taylan KÖSESAKAL, Sevan GÜRÜN ve Dr. Sönmez DAĞLI'ya, her zaman yardımcı olan Dr. Birsen C. KESKİN, Dr. Oktay KÜLEN, İlyas GÖNÜL ve özellikle Ali DANACI' ya, gerekli izinleri sağlayan GMBE eski müdürü Doç. Dr. Kemal BAYSAL'a, GMBE yeni müdürü Doç. Dr. Aynur BAŞALP'e ve Erbil MERCAN başta olmak üzere tüm GMBE çalışanlarına teşekkür ederim. Bu proje vesilesi ile tanıştığım ve beraber çalıştığım, arkadaşlarım Yasemin YILDIZHAN, Özlem ERTEKİN ve Doç. Dr. Selma ONARICI desteğiniz için minnettarım. Projede hiçbir ücret almadan ham petrol temin eden TÜPRAŞ yetkililerine ve tohum sağlayan MAY Tohum firmasına da teşekkürü borç bilirim.

Tüm bunları gerçekleştirmemi sağlayan bölüm başkanım Doç. Dr. Sevinç GÜLSEÇEN, Yrd. Doç. Dr. Zerrin AYVAZ REİS, Fevziye SEVİM ve doktora çalışmalarım süresince Enformatik Bölümü'nde çalışan herkese yokluğumda eksikliğimi atarmayarak iş yükümü hafiflettikleri için, özellikle Ceyda AKAYDIN, Elif KARTAL, Şamil BEDEN ve Zeki ÖZEN'e destekleri için çok teşekkür ederim. Bielefeld Üniversitesi Öğretim Üyeleri'nden Bond LOVE ve Dr. Tom STEINLEIN' a çeviri ve literatür destekleri için ayrıca teşekkür ediyorum.

Ve tabi ki yol arkadaşım, eşim Yrd. Doç. Dr. Osman EROL! O olmadan tüm bunları başaramazdım. İyi ki varsın. Annem, babam, kardeşim, kayınvalidem, anneannem, Doç. Dr. Ayşe EROL ve bu süreçte ihmalimi anlayışla karşılayan arkadaşlarım ve akrabalarım çok ama çok teşekkür ediyorum.

Ekim, 2010

Çiğdem EROL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİL LİSTESİ	VII
TABLO LİSTESİ	XIII
SEMBOL LİSTESİ	XIV
ÖZET	XV
SUMMARY	XVII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	4
2.1. HAM PETROL.....	6
2.2.1. Ham Petrolün Fiziksel Özellikleri	6
2.2.2. Petrolün Kimyasal Yapısı.....	7
2.2. PETROL HİDROKARBONLARI	8
2.3. HAM PETROLÜN ÇEVRESEL ETKİLERİ	13
2.4. PETROLÜN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ	17
2.5. BİTKİLERLE TEMİZLEME: “FİTOREMEDİASYON”	18
2.6. FİTOREMEDİASYON TEKNOLOJİLERİ	25
2.7. TOPRAĞIN VE KİRLETİCİLERİN FİTOREMEDİASYON ÜZERİNDEKİ ETKİSİ	34
2.7.1. Toprağın Etkisi.....	34
2.7.2. Kirleticilerin Etkisi	38
2.8. FİTOREMEDİASYON İÇİN BİTKİ SEÇİMİ	40

3. MALZEME VE YÖNTEM.....	50
3.1. HAM PETROL.....	50
3.2. TOPRAK.....	51
3.3. BİTKİ	51
3.4. DENEYİN YÜRÜTÜLMESİ	52
3.4.1. Tohumların Hazırlanması.....	52
3.4.2. Toprağın Ham Petrol ile Muamele Edilmesi.....	52
3.4.3. Tohumların Ekilmesi ve Yetiştirilmesi	52
3.4.4. Sera Koşulları.....	54
3.4.5. Hasat.....	54
3.5. FİZYOLOJİK ANALİZLER.....	55
3.6.1. Çimlenme Yüzdesinin Ölçülmesi	55
3.6.2. Kök ve Gövde Uzunluğunun Ölçülmesi	55
3.6.3. Taze ve Kuru Ağırlık Miktarının Ölçülmesi	55
3.6.4. Oransal Su İçeriğinin Belirlenmesi	55
3.6.5. Membran Permeabilitesindeki Değişikliklerin Ölçülmesi	56
3.6.6. Klorofil ve Karotenoid İçeriğinin Ölçülmesi	56
3.6. HİDROKARBON ANALİZLERİ	57
3.5.1. Ekstraksiyon	57
3.5.2. UVF (Ultraviole fluorospektrofotometre) Analizi	58
3.5.3. SUVF (Senkronize Ultraviole Fluorospektrofotometre) Analizi	58
3.5.4. Kolon Kromatografisi ile Temizleme İşlemi (Clean-up)	58
3.5.5. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi.....	59
3.7. İSTATİSTİKSEL HESAPLAMALAR	61
4. BULGULAR	62
4.1. TOPRAK ANALİZİ.....	62
4.2. BİTKİ SEÇİMİ.....	63
4.2.1. Yonca (<i>Medicago sativa</i>) Çeşitleri.....	63
4.2.2. Kırmızı Üçgül (<i>Trifolium pratense</i>) Çeşitleri	66
4.2.3. Ak Üçgül (<i>Trifolium repens</i>) Çeşitleri.....	69
4.2.4. Hardal (<i>Brassica juncea</i> P78) ve Tütün (<i>Nicotiana tabacum</i>) Çeşitleri .	70

4.2.5. Soya (<i>Glycine max</i>), Sorgum (<i>Sorghum bicolor</i> x <i>S. sudanensis</i>) ve Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i>) Çeşitleri	71
4.3. FİZYOLOJİK ANALİZLER.....	74
4.3.1. Ham Petrolün Ayçiçeği Bitkisindeki Genel Fizyolojik Etkileri	74
4.3.2. Çimlenme Oranı.....	76
4.3.3. Kök, Gövde, Bitki Uzunlukları ve Kök/Gövde Oranı.....	77
4.3.4. Yaprak Sayısı.....	80
4.3.5. Taze ve Kuru Ağırlık Miktarları.....	81
4.3.6. Oransal Su İçeriği	83
4.3.7. Membran Permeabilitesindeki Değişiklikler	84
4.3.8. Klorofil Miktarı.....	86
4.3.9. Karotenoid Miktarı.....	88
4.4. HİDROKARBON ANALİZLERİ	89
4.4.1. Ekstrakte Organik Madde Miktarı (EOM).....	89
4.4.2. UVF (Ultraviole Fluorospektrofotometre) Analizi	94
4.4.3. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi (GC-MS)	98
4.4.3.1. SBL Ham Petrolüne Ait Kromatogramlar.....	99
4.4.3.2. Sature Olmuş Hidrokarbon Davranışları	102
4.4.3.3. Aromatik Hidrokarbonların Davranışları.....	131
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	146
KAYNAKLAR.....	158
EKLER.....	176
ÖZGEÇMİŞ.....	212

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1: Yoğunluk ve Özgül Ağırlığa Göre Petrol	7
Şekil 2. 2: Hidrokarbonların Yapısal İlişkileri	9
Şekil 2. 3: Aromatik Hidrokarbonların Temel Halka Yapısı	9
Şekil 2. 4: Hidrokarbon Bileşiklerinin Biyodegradasyon Sıralaması	11
Şekil 2. 5: Topraktaki hidrokarbonların Durumu	16
Şekil 2. 6: Ham Petrolde Bulunan Aktif Kanserojen Yapıcı Polinükleer Aromatik Bileşikler	18
Şekil 2. 7: Toprak Temizleme Yöntemleri.	19
Şekil 2. 8: Bitkilerin toprak Özelliklerine Etkileri	21
Şekil 2. 9: Kirlenmiş Suları, Toprağı ve Havayı Remediye Etmek İçin Kullanılan Fitoremediasyon Teknolojileri	27
Şekil 2.10: Fitoremediasyon Sırasında Kirlenmelerin Olası Sonları	28
Şekil 2.11: Kök Salgıları ve Kirlenmeler Arasındaki Kimyasal Benzerlik	31
Şekil 2.12: Bitki Hücrelerinde Organik ve İnorganik Kirlenmelere Tolerans Mekanizması	44
Şekil 2.13: Bermuda Çimlerinin Petrol Stresine Verdiği Moleküler Yanıtın Teorik Modeli	48
Şekil 3. 1: Deney Gruplarının Şematize Edilerek Gösterilmesi	53
Şekil 3. 2: Otomatik Soxhlet 6 lı Yağ Ekstraksiyon Cihazı.	57
Şekil 3. 3: Pelkin Elmer Marka Autosystem XL GC Model GC-MS Cihazı	60
Şekil 4. 1: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen <i>Medicago sativa</i> Savaş bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	63
Şekil 4. 2: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen <i>Medicago sativa</i> Savaş bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	63
Şekil 4. 3: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen <i>Medicago sativa</i> 1313 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	64
Şekil 4. 4: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen <i>Medicago sativa</i> 1313 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	64
Şekil 4. 5: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen <i>Medicago sativa</i> 1312 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	64
Şekil 4. 6: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen <i>Medicago sativa</i> 1312 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	64
Şekil 4. 7: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen <i>Medicago sativa</i> Savaş, 1313 ve 1312 tohumlarının çimlenme oranı (%).	65
Şekil 4. 8: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen <i>Medicago sativa</i> Savaş, 1313 ve 1312 tohumlarının çimlenme oranı (%).	65
Şekil 4. 9: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen <i>Medicago sativa</i> Savaş, 1313 ve 1312 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).	66
Şekil 4. 10: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen <i>Medicago sativa</i> Savaş, 1313 ve 1312 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).	66
Şekil 4. 11: <i>Trifolium pratense</i> Namık bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	67

Şekil 4. 12: <i>Trifolium pratense</i> 79 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	67
Şekil 4. 13: <i>Trifolium pratense</i> 818 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	67
Şekil 4. 14: <i>Trifolium pratense</i> Lakeland bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu...	67
Şekil 4. 15: <i>Trifolium pratense</i> 1881 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	68
Şekil 4. 16: <i>Trifolium pratense</i> Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881 tohumlarının çimlenme oranı (%).	68
Şekil 4. 17: <i>Trifolium pratense</i> Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).	68
Şekil 4. 18: <i>Trifolium repens</i> 361 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	69
Şekil 4. 19: <i>Trifolium repens</i> 453 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	69
Şekil 4. 20: <i>Trifolium repens</i> 455 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	69
Şekil 4. 21: <i>Trifolium repens</i> 361, 453 ve 455 tohumlarının çimlenme oranı (%).	70
Şekil 4. 22: <i>Trifolium repens</i> 361, 453 ve 455 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).	70
Şekil 4. 23: % 0 ve 1 SBL ham petrolü uygulanan Hardal (<i>Brassica juncea</i> P78) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.	71
Şekil 4. 24: Hardal (<i>Brassica juncea</i> P78) ve Tütün (<i>Nicotiana tabacum</i>) Esendal, Kızılırmak tohumlarının çimlenme oranı (%).	71
Şekil 4. 25: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Soya (<i>Glycine max</i> Nova) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.	72
Şekil 4. 26: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Sorgum (<i>Sorghum bicolor</i> x <i>S. sudanense</i> Grazer N2) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.	72
Şekil 4. 27: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> Sirena) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.	73
Şekil 4. 28: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> Vanko) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.	73
Şekil 4. 29: <i>Glycine max</i> Nova, <i>Sorghum bicolor</i> x <i>S. sudanense</i> Grazer N2, <i>H. annuus</i> Sirena ve <i>H. annuus</i> Vanko tohumlarının çimlenme oranı (%). ..	74
Şekil 4. 30: <i>Glycine max</i> Nova, <i>Sorghum bicolor</i> x <i>S. sudanense</i> Grazer N2, <i>H. annuus</i> Sirena ve <i>H. annuus</i> Vanko bitkilerinin gövde uzunluğu (cm). .	74
Şekil 4. 31: % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> Vanko) bitkilerinin 15. gündeki fizyolojik durumu....	75
Şekil 4. 32: % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> Vanko) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu....	75
Şekil 4. 33: Farklı konsantrasyonlarda SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (<i>Helianthus annuus</i> Vanko) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu....	76
Şekil 4. 34: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait tohumların çimlenme oranı (%).	77
Şekil 4. 35: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki kök uzunlukları.....	77
Şekil 4. 36: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki gövde uzunlukları	78
Şekil 4. 37: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki tüm bitki uzunlukları ..	79
Şekil 4. 38: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki kök/ gövde oranı.	80
Şekil 4. 39 : % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki yaprak sayıları	80
Şekil 4. 40: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait kök, gövde ve yaprakların 30. gündeki taze ağırlıkları	81

Şekil 4. 41: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait kök, gövde ve yaprakların 30. gündeki kuru ağırlıkları	82
Şekil 4. 42: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait yaprakların 15. ve 30. günlerdeki oransal su içeriği	83
Şekil 4. 43: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait 15 günlük numunelerin 24. ve 48. saatlerde dış ortama sızan madde miktarı	84
Şekil 4. 44: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait 30 günlük numunelerin 24. ve 48. saatlerde dış ortama sızan madde miktarı	85
Şekil 4. 45: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait 15 günlük numunelerin klorofil a, klorofil b, klorofil c ve total klorofil miktarları	86
Şekil 4. 46: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait 30 günlük numunelerin klorofil a, klorofil b, klorofil c ve total klorofil miktarları	87
Şekil 4. 47: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait 15 ve 30 günlük numunelerin karotenoid miktarları	88
Şekil 4. 48: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkili üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	89
Şekil 4. 49: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkisiz üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	90
Şekil 4. 50: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkili alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	91
Şekil 4. 51: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkisiz alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	92
Şekil 4. 52: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait kök numunelerinin 10 ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	93
Şekil 4. 53: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait gövde numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları	93
Şekil 4. 54: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkili üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	94
Şekil 4. 55: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkisiz üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	95
Şekil 4. 56: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkili alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	96
Şekil 4. 57: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait bitkisiz alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	96

Şekil 4. 58: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait kök numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	97
Şekil 4. 59: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine ait gövde numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları	98
Şekil 4. 60: GC-MS analizlerinde numunelerde n-alkan gruplarının miktar tayini için kullanılan n-alkan karışımı standartı	99
Şekil 4. 61: GC-MS analizlerinde numunelerde poliaromatik hidrokarbon bileşenlerinin miktar tayini için kullanılan PAH karışım standartı.....	99
Şekil 4. 62: Siberian Light ham petrolüne ait bir aylık GC-MS total iyon kromatogramı (TIC).	100
Şekil 4. 63: Siberian Light ham petrolüne ait 85 (m/z) iyonu ile tespit edilen sature olmuş hidrokarbonların zamana bağlı (bir aylık) dağılımı.	101
Şekil 4. 64: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı...	103
Şekil 4. 65: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı.	104
Şekil 4. 66: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı. .	105
Şekil 4. 67: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında kök numunelerinin GC-MS kromatogramı.	106
Şekil 4. 68: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında gövde numunelerinin GC-MS kromatogramı.	107
Şekil 4. 69: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı.	108
Şekil 4. 70: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı. .	109
Şekil 4. 71: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı.	110
Şekil 4. 72: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS kromatogramı. ..	111
Şekil 4. 73: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında kök numunelerinin GC-MS kromatogramı.	112
Şekil 4. 74: <i>H. annuus</i> Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında gövde numunelerinin GC-MS kromatogramı.	113
Şekil 4. 75: Ayçiçeği bitkisine ait % 1 SBL ham petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.	114
Şekil 4. 76: Ayçiçeği bitkisine ait % 5 SBL ham petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.	114
Şekil 4. 77: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı...	115
Şekil 4. 78: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı...	115
Şekil 4. 79: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.	116
Şekil 4. 80: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.	116

Şekil 4. 81: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı...	117
Şekil 4. 82: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı...	117
Şekil 4. 83: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.....	118
Şekil 4. 84: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.....	118
Şekil 4. 85: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı. ..	119
Şekil 4. 86: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı ...	119
Şekil 4. 87: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.....	120
Şekil 4. 88: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.....	120
Şekil 4. 89: Başlangıç, 10 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	121
Şekil 4. 90: Başlangıç, 10 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	122
Şekil 4. 91: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	123
Şekil 4. 92: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	124
Şekil 4. 93: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	125
Şekil 4. 94: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.....	126
Şekil 4. 95: 10 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.....	127
Şekil 4. 96: 10 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.....	128
Şekil 4. 97: 30 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.....	129
Şekil 4. 98: 30 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.....	129
Şekil 4. 99: 30 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış alt toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.	130
Şekil 4. 100: 30 günlük <i>H. annuus</i> Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış alt toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.	131
Şekil 4. 101: Başlangıç toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	132

Şekil 4. 102: Başlangıç toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	132
Şekil 4. 103: 10 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	133
Şekil 4. 104: 10 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	133
Şekil 4. 105: 30 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	134
Şekil 4. 106: 30 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	134
Şekil 4. 107: 10 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	135
Şekil 4. 108: 10 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	135
Şekil 4. 109: 30 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	136
Şekil 4. 110: 30 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	136
Şekil 4. 111: 30 günlük bitkisiz alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	137
Şekil 4. 112: 30 günlük bitkisiz alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	137
Şekil 4. 113: 30 günlük bitkili alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	138
Şekil 4. 114: 30 günlük bitkili alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.	138
Şekil 4. 115: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 10 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	139
Şekil 4. 116: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	140
Şekil 4. 117: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz alt toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	140
Şekil 4. 118: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 10 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	141
Şekil 4. 119: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	141
Şekil 4. 120: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz alt toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.	142

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1: Bazı PAH'ların Yapısı ve Fizikokimyasal Özellikleri.	10
Tablo 2. 2: Fitoremediasyon, Doğal arındırma, Mühendislik ve Biyoremediasyon Mekanizmalarının Karşılaştırılması	20
Tablo 2. 3: Fitoremediasyonun Avantajları ve Dezavantajları	24
Tablo 3. 1: Türkiye’de Kullanılan Ham Petrol Çeşitleri	50
Tablo 3. 2: Siberian Light Ham Petrol Özellikleri	50
Tablo 3. 3: Tam Hoagland Besin Çözeltisi Hazırlanışı.....	54
Tablo 3. 4: Kullanılan GC-MS Parametreleri ve Çalışma Metodu	60
Tablo 4. 1: Deneylerde Kullanılan Toprağın Özellikleri.	62
Tablo 4. 2: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, bitkili ve bitkisiz 10 ve 30 günlük üst ve alt toprak örneklerinde tespit edilen poliaromatik hidrokarbonlar ve alkil türevleri	143
Tablo 4. 3: <i>H. annuus</i> Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, bitkili ve bitkisiz 10 ve 30 günlük üst ve alt toprak örneklerinde tespit edilen poliaromatik hidrokarbonlar ve alkil türevleri	144

SEMBOL LİSTESİ

API	: American Petroleum Institute
DCM	: Diklorometan
EOM	: Ekstrakte Organik Madde
EPA	: Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency)
GC-MS	: Gaz Kromatografisi – Kütle Spektrometrisi
K.A.	: Kuru Ağırlık
K_{ow}	: Oktanol-Su Dağılım Katsayısı
MTBE	: Metil Tersiyer Bütil Eter
OSİ	: Oransal Su İçeriği (Relative Water Content= RWC)
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	: Poliklorlu Bifenil
RCF	: Kök Konsantrasyon Faktörü (Root Concentration Factor)
SBL	: Siberian Light
SUVF	: Senkronize Ultraviyole Fluorospektrofotometre
T.A.	: Taze Ağırlık
TCE	: Trikloroetilen
TIC	: Total İyon Kromatografisi
TNT	: Trinitrotoluen
TPH	: Toplam Petrol Hidrokarbonu
TR.A.	: Turgorlu Ağırlık
TSCF	: Transpirasyonel Buharlaşma Konsantrasyon Faktörü (Transpirational Stream Concentration Factors)
UCM	: Çözünmemiş Kompleks Karışım (Unresolved Complex Mixture)
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (United States Environmental Protection Agency)
UVF	: Ultraviyole Fluorospektrofotometre
VOC	: Uçucu Organik Bileşikler
µg	: Mikrogram
µl	: Mikrolitre
σ	: Standart Sapma

ÖZET

“PETROL HİDROKARBONLARI İLE KİRLENEN TOPRAKLARIN AYÇİÇEĞİ (*Helianthus annuus* L.) KULLANILARAK FİTOREMEDİASYONU”

Bu çalışmada Siberian Light (SBL) ham petrolü ile kirlenmiş toprağın fitoremediasyonu incelenmiştir. Fitoremediasyon için uygun bitki çeşidi, Yonca (*Medicago sativa* Savaş, 1313, 1312), Kırmızı Üçgül (*Trifolium pratens* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881), Ak Üçgül (*Trifolium repens* 361, 453, 455), Tütün (*Nicotiana tabacum* Esendal, Kızılırmak), Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Sirena, Vanko) çeşitleri, Hardal (*Brassica juncea* P78), Soya (*Glycine max* Nova) ve Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2) ile ön denemeler yapılarak belirlenmiştir.

Ön denemeler sonucunda fizyolojik olarak en iyi yetişen Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Vanko) bitkisinin deney materyali olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Seçilen çeşit ile 2 ayrı deney düzeneği kurulmuştur. Birinci deney düzeneğinde petrol hidrokarbonlarının bitkideki fizyolojik etkileri gözlenmiş, ikinci düzenekte ise bitkinin fitoremediasyondaki rolü araştırılmıştır.

Petrol hidrokarbonlarının bitkideki fizyolojik etkilerini gözlemlemek amacı ile ayçiçeği tohumları % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrol uygulanmış toprağa ekilerek, 30 gün süre ile yetiştirilmiştir. % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol uygulamalarının 15. ve 30. günlerinde hasatlar alınarak taze-kuru ağırlık değişimi, oransal su içeriği, membran permeabilitesindeki değişiklikler, klorofil ve karotenoid miktarları uygun metodlar kullanılarak belirlenmiştir. % 7.5 ve 10 SBL ham petrol uygulamasında bitki gelişimi gözlenmemiştir. Ayçiçeği bitkisinin fitoremediasyondaki rolünü belirlemek amacı ile tohumları % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü uygulanmış toprağa ekilerek, 30 gün süre ile yetiştirilmiştir. Bitki ve toprak örneklerinde ön sentez işlemi Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. Ekstrakte olan numunelerde Ultraviole Fluorospektrofotometre (UVF) ile toplam petrol hidrokarbon (TPH) miktarları tespit edilmiş ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) cihazı ile petrol hidrokarbonlarının degradasyon süreci belirlenmiştir. Clean-up yöntemi ile örnekler fraksiyonlarına ayrılarak GC-MS cihazında poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve alifatik hidrokarbonlara ait n-alkan dağılım ve miktarları tespit edilmiştir.

Ayçiçeği tohumlarının çimlenme oranı, SBL'nin artan konsantrasyonları ile ters orantılı olarak azalma göstermektedir. Membran permeabilitesinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Klorofil ve karotenoid miktarları 15. günde konsantrasyona paralel olarak artarken 30. günde zıt bir şekilde kontrol grubunun da altına düşerek azalmıştır. Gövde ve kök dokularında ekstrakte organik madde (EOM) miktarları pek belirgin olmasa da toprak örneklerinde petrol konsantrasyonu arttıkça artış göstermektedir. TPH miktarları ise toprak örneklerinde petrol miktarı ile doğru orantılı olarak artma

göstermiştir. Dallanmış n-alkan isoprenoid oranlarına bakıldığında 30. günün sonunda % 1 SBL ham petrol uygulamasında toprak örneklerinde C_{17} /Pristan oranında % 12, C_{18} /Fitan oranında % 10 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında toprak örneklerinde C_{17} /Pristan oranında % 7, C_{18} /Fitan oranında % 12 azalma tespit edilmiştir. n-alkan ve fenantren miktarları zamana bağlı olarak azalma göstermiştir. Buna ilave olarak bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında n-alkan ve fenantren miktarlarında azalma belirlenmiş, özellikle % 5 SBL konsantrasyonunda PAH bileşiklerinin alkil türevlerine rastlanmıştır.

Bu araştırmada elde edilen bulgular, *H. annuus* Vanko bitkisinin SBL ham petrolü ile kirlenmiş toprağın temizlenmesinde kullanılabileceği hipotezini desteklemektedir.

SUMMARY

“USE OF SUNFLOWER (*Helianthus annuus* L.) FOR PHYTOREMEDIATION OF PETROLEUM HYDROCARBON CONTAMINATED SOILS”

In this study, phytoremediation of Siberian light (SBL) crude oil-contaminated soil was investigated. To assess the most suitable plant for petroleum phytoremediation, preliminary tests were conducted with alfalfa (*Medicago sativa* Savaş, 1313 and 1312), red clover (*Trifolium pratense* Namuq, 79, 818, Lakeland and 1881), white clover (*Trifolium repens* 361, 453, and 455), tobacco (*Nicotiana tabacum* Esendal, Kızıllırmak), sunflower (*Helianthus annuus* Sirena and Vanko), Indian mustard (*Brassica juncea*), soybean (*Glycine max* Nova), and sorghum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2).

At the end of screening experiments for the petroleum oil tolerance, *Helianthus annuus* Vanko plants were chosen to be further studied to gain insights about the use of plants for in situ decontamination of oil contaminants. For this purpose, the physiological effect of petroleum contamination on plants were investigated. Furthermore, the possible contribution of *Helianthus annuus* on the biodegradation of oil hydrocarbons were also studied in more detail.

To observe the physiological effects of petroleum hydrocarbons on the plants, sunflower seeds were planted in soil mixed with different amounts (i.e., 0, 1, 2.5, 5, 7.5 and 10 %) of SBL (Siberian Light) crude oil. The plants were harvested at 15th and 30th days of the plantation. The samples were evaluated by measuring physiological parameters including wet-dry weight, relative water content (RWC), membrane permeability, chlorophyll and carotenoid amounts. There was no growth in pots containing SBL oil more than 5%, i.e., 7.5 or 10%, meaning that the tolerance level of this plant to the petroleum contaminants was around 5%. To determine the likely contribution of sunflower in the phytoremediation of oil hydrocarbons, organic material from the plants grown on soil mixed with 0, 1, 2.5 and 5% SBL petroleum, and from the soil samples from the same pots was extracted by using a Soxhlet apparatus. The amount of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in the extracted materials was determined by using Ultraviolet Fluorescence Spectroscopy (UVF). The level of biodegradation of total petroleum hydrocarbons were analyzed with Gas Chromatography – Mass Spectroscopy (GC-MS). To better characterize the nature of biodegradation for the different fractions of oil hydrocarbons, PAH and alkanes, the samples were fractionated by chromatographic methods prior to GC-MS.

As expected, the rate of sunflower seed germination decreased with the increase of crude oil in the growth soil. The membrane permeabilities were not significantly different between control and petroleum applied plants. On the other hand, chlorophyll and carotenoid amounts increased in parallel with oil concentration at 15 days, but

surprisingly decreased in older plant samples 30 days, even less than the control samples. Even though the amount of extracted organic material (EOM) was shown alterations in the root and shoot samples of the plants grown in high oil containing soil, but it was not significantly changed as in the soil samples from the growth media. In other words, TPH increased in parallel to increase in petroleum concentration in the growth soil, but not in the shoot and root tissues of the plants. When the ratio of isoprenoid hydrocarbon at the end of 30th day from 1% SBL crude oil-applied soil samples is measured, C17/Pristane was 12%, C18/Phytane was 10%. In the soil samples from 5% SBL crude oil applications, C17/Pristane was 7%, C18/Phytane was 12%. In conclusion, it could be said that the decrease in the amount of n-alkanes and PAHs was dependent on the application time. As a possible sign for the likely contribution of plants for biodegradation of oil hydrocarbons, the level of oil fractions was slightly lower in the planted soil samples than the unplanted soil samples. Moreover, alkyl derivatives of some PAH compounds were found especially at the 5% SBL applications.

This study supports the hypothesis that *Helianthus annuus* Vanko could be used for the in situ phytoremediation of the soils contaminated with petroleum.

1. GİRİŞ

Günümüzde petrol kirliliğinin yarattığı çevre sorunları, üretime açılacak toprağa olan ihtiyacın giderek artması ile önemli bir sorun oluşturmaktadır. Petrol boru hatlarında sızıntı oluşması ya da karasal petrol taşımacılığında meydana gelen kazalar gibi etmenler sonucunda insan sağlığı için son derece zararlı olan petrol hidrokarbonları toprakta, suda ve havada birikmektedir.

Petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş alanların yüksek verimle tarıma açılması, hem bölgedeki kirliliğin giderilmesi ve ekosistemin tekrar sağlıklı hale getirilmesi, hem de verimsiz olarak tanımlanan bu alanların, bitki üretimi ile değerinin yükseltilmesi dolayısıyla ekonomiye katkı sağlanması açısından önem taşımaktadır.

Oluşan petrol hidrokarbonlarının giderilmesinde doğa kendini çok uzun sürede yenilerken; ortama bitki ve bakteri eklenerek müdahale edilmesi esasına dayanan ve biyoremediasyon (biyolojik iyileştirme) olarak isimlendiren çalışmalarla 1-2 sene gibi daha kısa sürede, daha etkili sonuçlar alınabilmektedir. Bu nedenle, petrol hidrokarbonlarının temizlenmesinde fitoremediasyon (bitkilerle iyileştirme) oldukça fazla kullanılan yöntemlerden biridir. Fitoremediasyon çalışmalarında kirleticinin özellikleri kadar kirlenen ortamın özellikleri ve bunlara uygun bitkinin seçilmesi de oldukça önem taşımaktadır.

Olası petrol kirliliğine karşı, ülkemizde en çok kullanılan petrol çeşidinin belirlenerek, ülkemiz koşullarında yetişebilecek bitki türü ile bunların temizlenebilmesi oldukça önemlidir. Türkiye’de yaygın olarak kullanılan Siberian Light (SBL) ham petrolünün yarattığı kirlilik üzerine, ülkemizde tarımı yapılan bitkilerle fitoremediasyon çalışmaları yapıldığına dair bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu araştırma, ülkemizde yaşanabilecek olası petrol kirliliğinin yarattığı olumsuz etkilerin ortadan kaldırılmasında ayçiçeği bitkisinin rolünün belirlenmesi yönünden özgün bir nitelik taşımaktadır. Kirliliğe maruz kalmış alanların ekonomik ve kısa sürede iyileştirilmesi, ekosistem ve içinde yaşayan canlıların, özellikle insanların sağlığı açısından tekrar geriye kazanılmasını

gerçekleştirebilmek, bu çalışmanın önemini arttırmaktadır. İnsan nüfusunun hızlı artışına paralel olarak gıda ihtiyacının giderek çoğalması ve tarımsal alanların barınma gibi nedenlerle azalması, tükenmekte olan sınırlı alandaki toprakların arındırılmasını zorunlu hale getirmektedir. Kirleticilerin ortamdan arındırılması toprak ile beraber toprak organizmaları ve doğadaki döngünün kusursuz işleyişi açısından da ivedilik ve önem arz etmektedir.

Tez çalışmasının amacı; ülkemizde yaşanabilecek olası petrol hidrokarbon kirliliğinin yarattığı olumsuz etkilerin ortadan kaldırılmasında ayçiçeği bitkisinin rolünün belirlenmesidir. Elde edilen verilerin, ülkemizde petrol boru hatları, rafineriler ve benzin istasyonu yakını gibi karasal alanlarda yaşanacak olası hidrokarbon kirlilik problemlerinin çözülmesine yardımcı olabilmekle beraber, SBL ham petrolü ve benzer ham petrolerin kullanıldığı ülkeler için de bir kaynak oluşturabileceği düşünülmektedir.

Tezin “Genel Kısımlar” bölümünde petrol ve fitoremediasyon hakkında genel bilgi verilmiştir. Çalışmada, petrolün fiziksel ve kimyasal özellikleri, çevreye ve insan sağlığına etkisi ile kirletici olarak ortamdan uzaklaştırılmasında uygulanabilecek yöntemlere değinilmiştir. Çeşitli araştırmacıların yaptıkları çalışmaların ışığında organik kirleticilerden hidrokarbonların ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılan bitki türleri ile fitoremediasyon yeteneklerine ve bu çalışmalara ait bulgulara yer verilmiştir. “Malzeme ve Yöntem” bölümünde araştırmada kullanılan bitkinin seçimi, ayçiçeği bitkisi hakkında kısa bir bilgi, ham petrol çeşidinin seçimi ve toprağa uygulanması ile deneylerde kullanılan metodlar detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Deney setleri ile elde edilen veriler “Bulgular” kısmında grafik olarak özetlenmiştir. Tezin “Tartışma ve Sonuç” bölümünde ise bulgular kısmında belirtilen veriler değerlendirilmiş ve bilgiler günümüze kadar yapılan bu konuyla ilgili çalışmaların sonuçlarıyla karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

Bu tez çalışmasında Ülkemizde en çok kullanılan ham petrol türlerinden biri olan SBL ham petrolü literatürde belirtilen farklı türdeki bitkilere uygulanmıştır. Ham petrole maruz kalan ortamda fizyolojik olarak en dayanıklı olduğu belirlenen ayçiçeği bitkisi ile denemeler yapılmıştır. Petrol hidrokarbonlarının bitkideki fizyolojik etkilerini gözlemlemek amacı ile ayçiçeği tohumları % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrol uygulanmış toprağa ekilerek, 30 gün süre ile

yetiştirilmiştir. % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol uygulamalarının 15. ve 30. günlerinde hasatlar alınarak taze-kuru ağırlık değişimi, oransal su içeriği, membran permeabilitesindeki değişiklikler, klorofil ve karotenoid miktarları uygun metodlar kullanılarak belirlenmiştir. % 7.5 ve 10 SBL ham petrol uygulamasında bitki gelişimi gözlenmemiştir. Ayçiçeği bitkisinin fitoremediasyondaki rolünü belirlemek amacı ile tohumları % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü uygulanmış toprağa ekilerek, 30 gün süre ile yetiştirilmiştir. Bitki ve toprak örneklerinde  n sentez işlemi Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. Kontrol ve deney gruplarına ait numunelerin Ultraviole Fluorospektrofotometre (UVF) ile toplam petrol hidrokarbon miktarları tespit edilmiş ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometrisi (GC-MS) cihazı ile petrol hidrokarbonlarının degradasyon süreci belirlenmiştir. Clean-up yöntemi ile örnekler fraksiyonlarına ayrılarak GC-MS cihazında poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) ve alifatik hidrokarbonlara ait n-alkan dağılım ve miktarları tespit edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

İnsan popülasyonu, 1930-1975 arasındaki 45 yıllık bir periyotta yaklaşık olarak 2 milyardan 4 milyara çıkmıştır. 1975-2000 yılları arasında dünya nüfustaki artışın 2 milyar kadar olduğu, 2020 yılına kadar toplamda 8 milyara ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Popülasyon artışı ve yüksek yoğunluklu kentsel popülasyon büyümesinin gelişmesine paralel olarak küresel endüstrileşme çevremiz üzerinde önemli ölçüde baskı yaparak, çevresel sürdürülebilirliği potansiyel olarak tehdit etmektedir. Bunun sonucunda biyosfer boyunca, en önemlisi de toprakta ve sedimentte biyolojik ve kimyasal kirleticiler birikmektedir (Ward ve Singh, 2004).

Tarımda ve Dünya sanayiinde en önemli enerji kaynağı olarak kullanılan petrol; Orta Doğu, Türki Cumhuriyetler ve Rusya Federasyonu'ndan çıkarıldıktan sonra Türkiye üzerinden başta Avrupa olmak üzere tüm dünyaya dağıtılmaktadır. Türk Boğazlar Sistemi ve petrol boru hatları, petrol ve/veya petrol türevlerinin Avrupa ve Uzak Doğu'ya yayılmasında köprü vazifesi görmektedir. Bu stratejik önem ekonomiye büyük katkılar sağlamasına karşın; kara (tarım alanları) ve deniz ekosistemleri üzerinde olumsuz etkilere sahiptir. Petrol ve/veya petrol türevlerinin yaratacağı kirlilik, öncelikle kullanılabilir toprak ve su alanlarını kirletecek, dolayısıyla besin zinciri bundan olumsuz etkilenecektir. Bu da insan ve hayvan sağlığı için büyük bir risk oluşturmaktadır. Kara tanker taşımacılığı ve petrol boru hatlarının geçtiği tarım alanları da petrol ve/veya petrol türevlerinin kirlilik tehdidi altındadır (Memon ve diğ., 2006).

Doğada petrol gibi kompleks moleküllerin parçalanması, biyolojik parçalanma olarak kendiliğinden devam ederken, ortam şartlarında insan eliyle yapılan değişikliklerle hızlandırılabilir (Memon ve diğ., 2006). Özellikle son yıllarda oldukça ekonomik, çevre dostu ve etkili bir yöntem olmasından ötürü, bitki ve mikroorganizmalarla organik kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması ya da ayrıştırılarak daha az zararlı bileşikler haline getirilmesi şeklinde özetlenebilecek fitoremediasyon çalışmaları, hemen hemen her disiplinden bilim adamlarının ilgi odağı haline gelmiştir.

Petrol ve türevleri, dünyada kullanımının yaygın olması sebebi ile, muhtemelen toprakta her yerde birden bulunan organik kirleticilerdendir. Her yıl yaklaşık 40.000 varil ham petrol boru hatlarındaki arıza nedeni ile toprağa dökülmektedir (Salanitro, 2001; Türkoğlu, 2006). Yakma, termal soğurma, yıkama ve çözücü ile ekstraksiyon gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal teknolojiler, topraktaki petrol hidrokarbonlarının ortadan kaldırılması için geliştirilmekte ve test edilmektedir (Stegmann ve diğ., 2001; Türkoğlu, 2006). Topraktaki kirleticilerin temizlenmesindeki başarılarına rağmen bu teknolojiler, toprak yapısını tahrip eder, toprağı biyolojik olarak fakirleştirir, bazen tamamen steril bile olabilir, aynı zamanda maliyetlidir. Bunun tersine hava ile karıştırma, kompostlama gibi biyolojik olarak uygulanan teknolojiler hem uygun maliyetlidir, hem de topraktaki hidrokarbon kirletici seviyelerini yeterli bir düzeye indirerek toprak kalitesini iyileştirir. Bu nedenle petrolle kirlenmiş toprakların temizlenmesinde en yaygın olarak kullanılan teknoloji biyoremediasyondur (Alexander, 1994; Baker ve Herreson, 1994; Cookson, 1995; Türkoğlu, 2006).

Biyoremediasyonun önemli bir çeşidi olan fitoremediasyon, birçok organik ve inorganik kirleticiler için etkin bir temizleme yöntemidir. Bitkiler tarafından başarılı bir şekilde fitoremediasyona uğramış organik kirleticiler; Trikloroetilen (TCE) gibi organik çözücüler (yer altı sularında sıklıkla bulunan bir çözücü) (Newman ve diğ., 1997); atrazine gibi herbisitler; Trinitrotoluen (TNT) gibi patlayıcılar; petrol, benzin, benzen, toluen gibi gazolin bileşiğı içeren poliaromatik hidrokarbon (PAH)' lar (Schnoor ve diğ., 1995), Metil Tersiyer Bütil Eter (MTBE) gibi yakıt katkıları ve poliklorinebifeniller (PCBs)' dir (Pilon-Smits, 2005).

Son yıllarda ivme kazanan yeni projeler ile petrol boru hatları bir ağ gibi ülke topraklarımızı sarmaktadır. Boru Hatları ile Petrol Taşıma A.Ş. (BOTAŞ) tarafından hazırlanan Türkiye Ham Petrol Boru Hatları Haritası' na göre ham petrol taşımacılığı ve işleme açısından ülkemizin giderek yükselen bir grafik çizdiğı görülmektedir. Ancak diğer yandan ham petrolün sınırlarımız içinde kalan toprak kaynağıımız üzerindeki kirletici etkileri ve bu etkilerinin giderilmesi konusunda bir bilgi açığı bulunmaktadır. İçerdiğı parçalanması zor, kompleks bileşikler ve ağır metaller nedeniyle petrol ve petrol ürünleri bulaşmış alanlar toprak kaynağıının arzu edilen amaca (tarımsal, endüstriyel ve rekreasyonel) hizmet edemeyecek şekilde fiziksel, kimyasal ve biyolojik

özellikler açısından bozulmasına neden olmaktadır (Rhykerd ve diğ., 1998; Temeltaş, 2006).

2.1. HAM PETROL

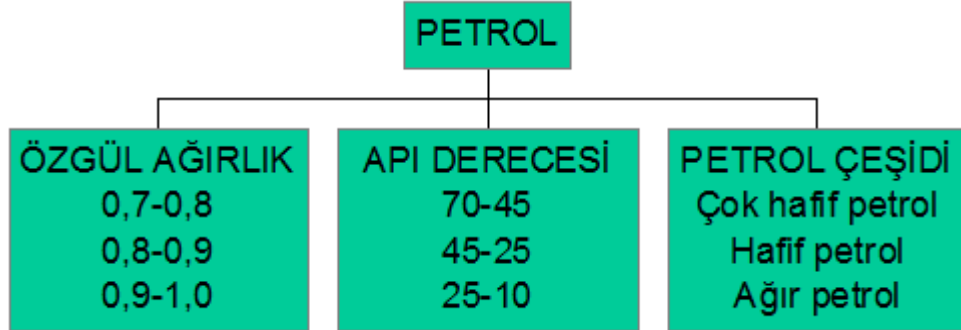
Petrol, doğada bulunan karmaşık bir hidrokarbon karışımıdır (Atlas, 1981). Latince’de taş anlamına gelen "petra" ile yağ anlamına gelen "oleum" sözcüklerinden oluşmuştur (Petra oleum= *Petroleum*= Petrol). Halk arasında, yalnız belirli bir yakıt (Benzin, Gazyağı, Dizel - Motorin, Motor yağı, Fuel oil) olarak bilinmesine karşın, aslında petrol kelimesi doğal halde bulunan ve yeraltından çıkarılan işlenmemiş ham petrol anlamına gelmektedir (Vikipedi, 2008). Her zaman sabit bir kimyevi bileşimi yoktur. Doğal akaryakıt olan ham petrol, bulunduğu memlekete göre değişen bileşimler gösterir. Örneğin; Amerika’da özellikle Pensilvanya bölgesinde çıkarılan petroler genellikle hidrokarbon sınıfından olan bileşikler, Rusya petroleri, kötü kokulu naften sınıfından bileşikler içerir (Vikipedi, 2008). Hidrokarbon, katı, sıvı ya da plastik halde bulunabilir. Sıvı hidrokarbona ham petrol denir (Tüysüz, 1998).

2.2.1. Ham Petrolün Fiziksel Özellikleri

Ham petrolün rengi yansıyan ışıktaki yeşilimsi, içinden geçen (kırılan) ışıktaki açık sarı, kırmızı ve bazen de siyahtır. Özgül ağırlık arttıkça renk de koyulaşır. Hafif hidrokarbonlu petrol hoş kokulu; doymamış hidrokarbon, kükürt ve azot içeren ham petroler ise kötü kokuludur (Tüysüz, 1998).

Ham petrolün yoğunluğu, onun kimyasal bileşimini yansıtır. Petrol içerisindeki hidrokarbon yüzdesi, gaz miktarı, rezin ve asfalt gibi ağır hidrokarbonların oranı, sülfür oranı, sıcaklık gibi faktörler ham petrolün yoğunluğunu etkilemektedir. Petrolün yoğunluğu 0,6-1.00 gr/cm³ arasında değişir. (Tüysüz, 1998). Petrol sudan hafif olduğu için su ile karışmaz ve üzerine çıkar (Uysal, 2006). Yoğunluk Amerika’da API, Avrupa’da ise Baume derecesi ile ifade edilir. Dünya petroleri 270-350 API gravitesindedir. Kaliforniya’daki 50-70 API petrol sudan ağırdır. En yüksek 570 API petrol bulunmuştur (Tüysüz, 1998).

Farklı kaynaklardan elde edilen petroler, yoğunluk ve özgül ağırlıklarına göre, çok hafif, hafif ve ağır petrol olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2. 1: Yoğunluk ve Özgül Ağırlığa Göre Petrol (Tüysüz, 1998).

2.2.2. Petrolün Kimyasal Yapısı

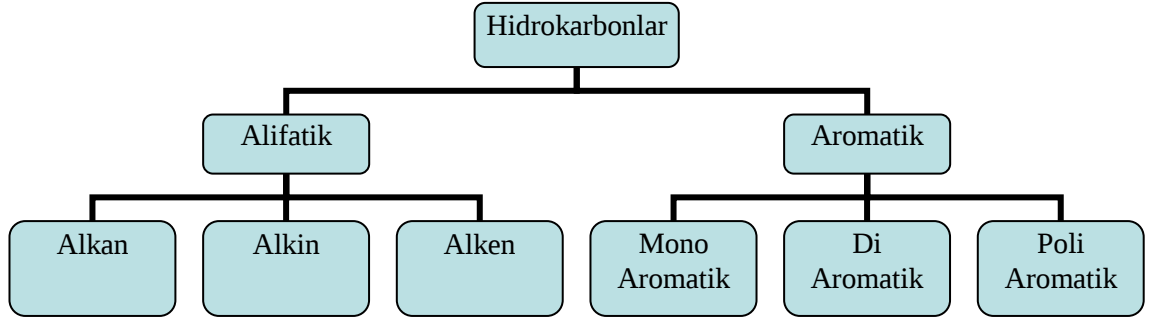
Petrol temelde sadece karbon ve hidrojen elementlerinden oluşan hidrokarbonlardan oluşur, ancak bu iki element çok çeşitli ve karmaşık molekül yapıları oluşturmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özellikleri çok farklı olmasına karşın, hemen hemen tüm sıvı petrol çeşitleri ağırlıkça %82-%87 oranında karbon ve %12-%15 oranında hidrojen içerir. Petrolde hidrokarbonların yanı sıra bunlara oranla düşük, ancak malzemenin yapısını etkileyebilecek kadar da yüksek oranlarda azot, kükürt ve oksijen de bulunur. Ağırlığı %0,5 ile %5 arasında değişen kükürt, yandığında çıkardığı zehirli gazlar nedeniyle petrolden uzaklaştırılır. Ağır hidrokarbonların yapısında olan oksijen, ağırlıkça %2'yi geçmez. Azot ise hemen hemen bütün petrol türlerinde %0,1'den daha azdır. Çoğu ham petrolün bileşiminde sodyum klorür de bulunur, ancak bu da kükürt gibi üründen uzaklaştırılır. Petrolde, oluştuğu organik biçimler ve deniz suyu arasındaki ilişkiden dolayı deniz suyunda bulunan metal elementlerin çoğu dahil, birçok metal element yer alır. En bol bulunan elementler vanadyum ve nikel dir. Petroldeki vanadyum ve nikel miktarlarının (5-40g/ton) petrolün asfaltten içeriğinin artması ile arttığı bilinmektedir. Ayrıca Fe, Co, Cr, Hg, As, Sb gibi elementlerin de bileşikleri halinde ham petrolde varlığı bilinmektedir. Bu elementler ham petrolde genellikle organometalik bileşikler, asidik reçinelerin tuzları, karışık kompleksleri halinde veya kolloidal anorganik tuzlar halinde (NaCl ve silikatlar da olduğu gibi) bulunmaktadırlar (Uysal, 2006) .

Bir hidrokarbon bileşimi olan petrol kısaca aşağıdaki kimyasal gruplardan oluşmaktadır (Tissot ve Welte, 1972; Erakın, 2005):

- N-alkan grup
 - Linear Alkanlar
 - Dallı Alkanlar
 - Halkalı Bileşikler
 - Doymamış Alkanlar
- Aromatik grup
 - Tek Benzen Halkalılar
 - Çift Benzen Halkalılar
 - Üç Benzen Halkalılar
 - Dört Benzen Halkalılar
 - Beş Benzen Halkalılar
- Azotlu Bileşikler
- Kükürtlü Bileşikler
- Oksijenli Bileşikler

2.2. PETROL HİDROKARBONLARI

Karmaşık bir karışım olan petrol, fraksiyonlarına ayrıldığında, n-alkanlar (doymuş), aromatik ve asfaltik (polar) hidrokarbonlardan oluştuğu görülmektedir. Doymuş hidrokarbonlar n-alkanları, dallı alkanları ve sikloalkanları içermektedir. n-alkan zincirleri genellikle petrol karışımında kolayca parçalanıp, alkillenebilen kısımlardır. Aromatik hidrokarbonlar aerobik bakteriler ile degrade olabilirler. Petrol hidrokarbonların ağır grubunu oluşturan asfaltik kısımların degradasyonunun metabolik süreci ise çok az anlaşılmıştır (Jussila, 2006). Hidrokarbonların yapısal ilişkileri şekil 2.2. de görüldüğü gibi özetlenmektedir.

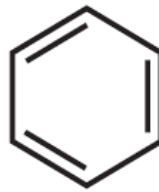


Şekil 2. 2: Hidrokarbonların yapısal ilişkileri (Potter ve Simmons, 1998’den uyarlanmıştır).

Petrol hidrokarbonların biyomarker indis oranları, petrol hidrokarbon orijinin tanımlanması, dağılımlarının sınıflandırılması ve tanımlanmasında kullanılır (Sicre ve diğ., 1987, Lipiatou ve Salot, 1991, Yunker ve diğ., 1996, Budzinski ve diğ., 1997, Soclo ve diğ., 2000; Ünlü ve Alpar, 2006).

Aromatik Hidrokarbonlar

Aromatik hidrokarbonlar ya da aromatikler Şekil 2.3 de görülen halka yapısını içerirler ve çoğu kanserojendir (Jussila, 2006). Amerika Birleşik Devleti Çevre Koruma Örgütü (United States Environmental Protection Agency; USEPA) tarafından asenaften, asenaftalen, antrasen, benzo[g,h,i]perilen, fluoren, naftalen, fenantren ve piren gibi bazı PAHlar toksik, mutajenik veya kanserojen potansiyellerinden dolayı öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmıştır (USEPA, 2008).



Şekil 2. 3: Aromatik hidrokarbonların temel halka yapısı.

Monoaromatikler bir tane aromatik halka içerirler ve organik çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Benzen ve toluen, monoaromatik hidrokarbonlardır.

Petrol bileşenlerinin en inatçısı olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar, 2 veya daha fazla benzen halkası içeren hidrofobik bileşiklerdir (Chaudhry ve diğ., 2005; Jussila, 2006). Suda çözünürlükleri çok az, oktanol-su dağılım katsayıları (K_{ow}) oldukça

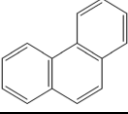
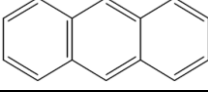
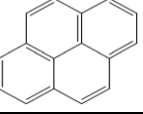
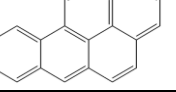
yüksektir. Genellikle moleküler ağırlığın artması ile buharlaşmaları azalır ve hidrofobiteleri artar (Mackay ve Calcott, 1998; Pizzul 2006).

PAHlar halka numaraları, sayısı ve atom kompozisyonlarına göre sınıflandırılırlar. Düşük molekül ağırlıklı PAHlar 2 veya 3 tane aromatik halka içerirken yüksek molekül ağırlıklı PAHlar 3 den daha fazla aromatik halka içermektedir.

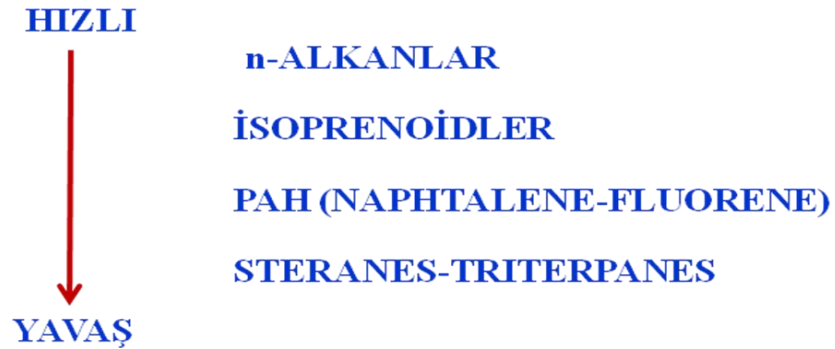
PAHların toksisiteleri ilk kez 18. yüzyılın ikinci yarısında tanımlanmıştır. 1761’ de doktor John Hill, tütün içen hastalarında nazal kanserlerin yüksek oranda olduğunu, 1775’ te ise Percival Pott baca temizleyicilerinde cilt kanserinin yüksek oranda olduğunu rapor etmiştir (Cerniglia, 1984; Pizzul, 2006). Günümüzde düşük molekül ağırlıklı PAHların akut toksik, yüksek molekül ağırlıklı PAHların genotoksik olduğu bilinmektedir (Pizzul, 2006).

En basit PAH bileşikleri naftalen ve 2-bromo-naftalendir ve 2 halkalıdır (Smith, 1990; Jussila, 2006). Asenaftalen, asenaften, fluoren, fenantren ve antrasen 3 halkalı, fluoranten, piren, krizen ve benzo(a)antrasen 4 halkalı, benzo(b)fluoranthene, benzo(a)piren ve dibenzo(a,h)antrasen 5 halkalı ve indeno(1,2,3-c,d)piren ve benzo(g,h,i)perilen 6 halkalı PAHlardandır (Tablo 2.1).

Tablo 2. 1: Bazı PAH’ların yapısı ve fizikokimyasal özellikleri (Pizzul, 2006).

	Fenantren	Antrasen	Pyren	Benzo(a)pyren
Yapısı				
Kimyasal Formülü	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}$	$C_{16}H_{10}$	$C_{20}H_{12}$
Molekül Ağırlığı ($g\ mol^{-1}$)	178.2	178.2	202.2	252.3
Sudaki Çözünürlüğü 25°C de ($mg\ l^{-1}$)	1.10	0.045	0.132	0.0038
Oktanöl-Su Dağılım Katsayısı ($\log K_{ow}$)	4.57	4.54	5.18	6.04

PAH'lar fotooksidasyon ve kimyasal oksidasyon yollarıyla parçalanırlar. Ancak, biyolojik transformasyon PAH'ların doğadan temizlenmesinde hakim duruma gelmiştir. PAH'ların doğal mikroorganizma populasyonları tarafından biyolojik olarak parçalanmaları, çevrenin petrol ve petrol türevlerinin kirliliklerinden eliminasyonunda primer mekanizmadır. Hem prokaryotik hem de ökaryotik biyolojik parçalama mekanizmaları, PAH halkalarına enzimatik tutunmanın başlaması için bimoleküler oksijenin varlığına ihtiyaç duyar. Bununla beraber, birçok bakteri, düşük moleküler ağırlığa sahip PAH'ları karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilirler. PAH'ların bakteriyel parçalanmaları biyokimyasal ve genetik olarak gerçekleşmektedir. Bu yollar için ekstrakromozomal gen lokasyonları mevcuttur. Deniz, tatlısu ve toprak ekosistemlerindeki petrol ve petrol türevlerinin biyolojik olarak parçalanma yollarını aydınlatmaya yönelik çeşitli çalışmalar vardır. Şu ana kadar naftalen, fenantren ve antrasen gibi çeşitli PAH'ların bakteriler tarafından parçalanmaları çalışılmıştır. Naftalenin bir plazmidde mevcut olan genlerin kodladığı enzimler tarafından parçalandığı bulunmuştur (Demir ve Demirbağ, 1999). Hidrokarbon bileşiklerinin biyodegradasyonunda n-alkanlar hızlı bir şekilde parçalanabilirken PAHların parçalanma süreci daha uzun sürmektedir (Şekil 2.4).



Şekil 2. 4: Hidrokarbon Bileşiklerin Biyodegradasyon Sıralaması (National Research Council, 1985).

Aromatik bileşiklerin biyoparçalanması iki farklı yönden ele alınabilir; bunlardan biri C çevriminin normal sürecidir, diğeri ise insan eliyle oluşturulan kirleticilerin çevreden uzaklaştırılmasıdır (Smith, 1990; Jussila, 2006). Çünkü aromatik hidrokarbonlar doğada da kendiliğinden mevcuttur ve çeşitli mikroorganizmaların bunları parçalayacak yetenekte olmaları şaşırtıcı değildir (Atlas, 1981; Jussila, 2006).

Hidrokarbonların Yıkımlarını Etkileyen Abiyotik Faktörler (Demir ve Demirbağ, 1999).

- 1- Yağ ve hidrokarbonların kimyasal kompozisyonları: Petrol hidrokarbonları yapılarındaki farklılığa bağlı olarak mikrobiyal tutunma yönünden de farklı hassasiyetlere sahiptirler. Bu hassasiyetleri n-alkanlar > dallı alkanlar > küçük moleküler ağırlıklı aromatikler > sikloalkanlar şeklinde sıralanabilir. Parçalanma oranlarının, en yüksek çözünürlükte olduğu, bunun hafif aromatikler ve yüksek moleküler ağırlıklı aromatikler tarafından takip edildiği belirlenmiştir.
- 2- Yağ ve hidrokarbonların fiziki durumu: Suya dökülen yağ dağınık ve yüzeyde bir tabaka oluşturur. Rüzgar ve dalga hareketleri sonucu su-yağ karışımı meydana gelir. Bu emülsiyonun oluşumu, yağ yüzeyinde artış meydana getirir. Böylece, mikrobiyal saldırı için geniş bir yüzey oluşmuş olur.
- 3- Yağ ve hidrokarbonların konsantrasyonları
- 4- Sıcaklık: Sıcaklık, petrolün kimyasal kompozisyonu ve fiziksel yapısını, mikroorganizmalar tarafından metabolize olma oranını ve mikrobiyal komünitelerin yapısını etkilemesi yönleriyle hidrokarbonların biyolojik parçalanmalarını etkiler. Düşük sıcaklıklarda, yağın viskozitesi artar. Kısa zincirli alkanların buharlaşma oranları azalır. Bunlara bağlı olarak hidrokarbonların suda çözünürlüğü de artar. Biyolojik parçalanma oranları genellikle sıcaklığın azalmasıyla azalır. Yaklaşık 30-40 °C arasında hidrokarbon toksisitesinin arttığı belirlenmiştir.
- 5- Oksijen: N-alkanlar, siklik ve aromatik hidrokarbonların bakteri ve funguslar tarafından katabolizmalarının ilk adımı, substratın oksijenazlar aracılığıyla oksidasyonudur. Oksijenazlar substrata tutunmak için moleküler oksijene ihtiyaç duyarlar. Bu nedenle çevredeki hidrokarbonların mikrobiyal oksidasyonu için aerobik şartlar gereklidir.
- 6- Besinler: Hidrokarbonların düşük konsantrasyonlarda inorganik besin ihtiva eden sucul ortamlara salınımları, mikrobiyal büyüme için zararlı olan karbon/azot veya karbon/fosfor bileşiklerinin meydana gelmesine sebep olur. Nehir, deniz, göl ve bunların sedimentleriyle birlikte yeraltı sularında azot ve fosforun bulunması hidrokarbonların mikrobiyolojik parçalanmalarını sınırlar.
- 7- Tuzluluk: Shiaris (1989) nehir ağzı sedimentinde naftalen ve fenantren kullanma oranları ve tuzluluk arasında genellikle pozitif bir korelasyon olduğunu rapor etmiştir.

- 8- Basınç: Hidrokarbonların biyolojik parçalanmasında bir değişken olarak basıncın önemi daha çok derin-deniz ortamlarında ortaya çıkmaktadır.
- 9- Su aktivitesi: Toprağın su potansiyeli veya su aktivitesi 0.0'dan 0.99'a kadar değişebilir. Karasal ekosistemlerdeki hidrokarbonların biyolojik olarak parçalanmaları, mikrobiyal büyüme ve metabolizma için topraktaki su tarafından sınırlanabilir.
- 10- pH: Toprak pH'ı toprağın ihtiva ettiği maddelere bağlı olarak 2.5'ten 11.0'a kadar değişebilir. Çoğu heterotrofik bakteri ve funguslar nötraliteye yakın bir pH'ı tercih ederler. Verstraete ve diğ. (1976), pH'ı 7.4'e ayarlayarak bir asidik (pH: 4.5) topraktaki gaz yağının parçalanma oranının iki katına çıktığını buna ilave olarak, pH'ın 8.5'e yükseltilmesi durumunda oranın önemli ölçüde azaldığını tespit etmişlerdir.

2.3. HAM PETROLÜN ÇEVRESEL ETKİLERİ

Çevre kirleticileri biyolojik ve kimyasal atıklar olarak iki grup altında toplanmaktadır. Kimyasal kirleticilerde genel olarak organik ve inorganik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır (Ward ve Singh, 2004). Organik kirleticilerden petrol ürünlerinin kullanımı, çevre kirliliğine neden olduğu gibi ham petrolün, üretimi, rafinerisi ve taşınması sırasında da kirlenme olmaktadır. Ham petrolün işlenerek türevlerinin elde edildiği rafinerilerde su ve hava kirliliği meydana gelmektedir. Ancak bu sektörde esas kirlenme taşıma sırasında oluşmaktadır. Deniz tankerlerinden sızan veya kaza sonucu denize, göle ya da akarsuya dökülen ham petrol ve/veya petrol ürünleri, çevreyi büyük ölçüde kirletmektedir (Karadağ, 2007).

Yirminci yüzyılda kimya ve petrol endüstrisindeki büyük genişlemenin sonucunda üretilen kimyasal atıkların bileşenleri ve materyalleri hayatımıza taşınmaktadır. Tüm dünyada rafinasyon kapasitesi günde yaklaşık 74.4 milyon varilken, küresel yıllık ham petrol üretimi günde yaklaşık 72 milyon varildir (West, 1996). Rafine yakıtlar ve diğer yağ bazlı ürünlerin yıllık kullanım hacim ve miktarları da katılacak olursa dünya rafinasyon kapasitesi yıllık 25 milyar gibi büyük rakamlara ulaşmaktadır. Bu miktarın eğer sadece % 1 kadarının buharlaşma, atık ve dökülme yoluyla çevreye girdiğini varsayarsak bu miktar yıllık 266 milyon varildir (Ward ve Singh, 2004).

Arazi üzerinde hidrokarbonların büyük miktarı her yıl ekstrakte edilir, üretilir, rafine edilir ve kullanılır buna rağmen dikkatli kullanımdaki, taşımadaki ve tutulumdaki ilerlemeler toprak çevresine girişi hâlâ engelleyememiştir (Chaîneau ve diğ., 2005). Petrolün tesadüf eseri yayılımı kontrol altına alınmadığında doğal ekosisteme büyük zararlarının olduğu görülmüştür. Fiziksel ve biyolojik süreçlere rağmen, hidrokarbonlar uzun zaman boyunca toprakta kalabilir (Atlas, 1991; Chaîneau ve diğ., 1995; Temeltaş, 2006).

Tüm dünya ülkeleri ve yaşayan canlılar, her an petrol kirliliğinin tehdidi altındadır. 19 Temmuz 1970’de Nijerya Petrol Enstitüsü’nde meydana gelen petrol kirliliği sonucunda rüzgarla savrulan küllerin 607 hektar tarım arazisini kirlettiği saptanmıştır. Buna göre petrol ve petrol ürünlerinden kaynaklanan toprak kirliliği ortaya çıkmıştır (Awobajo 1981; Temeltaş, 2006). 24 Mart 1989’da, Exxon-Valdez petrol tankeri Alaska’da 42 milyon varil ham petrol dökerek doğayı büyük bir tahribata uğratmıştır. Bu kirlenme Prens William Koyu’nu oldukça etkileyerek güneybatı şeridindeki 750 km.’den daha fazla bir alana yayılmış (Kenai Yarımadası, Kodiak adalar ve Alaska Yarımadası) ve milyonlarca kuş ve balığı öldürmüştür (Peterson ve diğ., 2003). 1967 – 2004 yılları arasında tüm dünyada sadece denizlerde meydana gelen irili ufaklı petrol kirliliği vakaları yüzü aşmaktadır (The Mariner Group, 2004). En son ABD’nin Meksika Körfezi’nde kıyıya 40 mil uzaklıkta İngiliz BP petrol platformunda 20 Nisan 2010 tarihinde meydana gelen patlama ve yangının ardından yayılan petrol en önemli çevre kirliliği problemlerindendir (Kerr ve diğ., 2010).

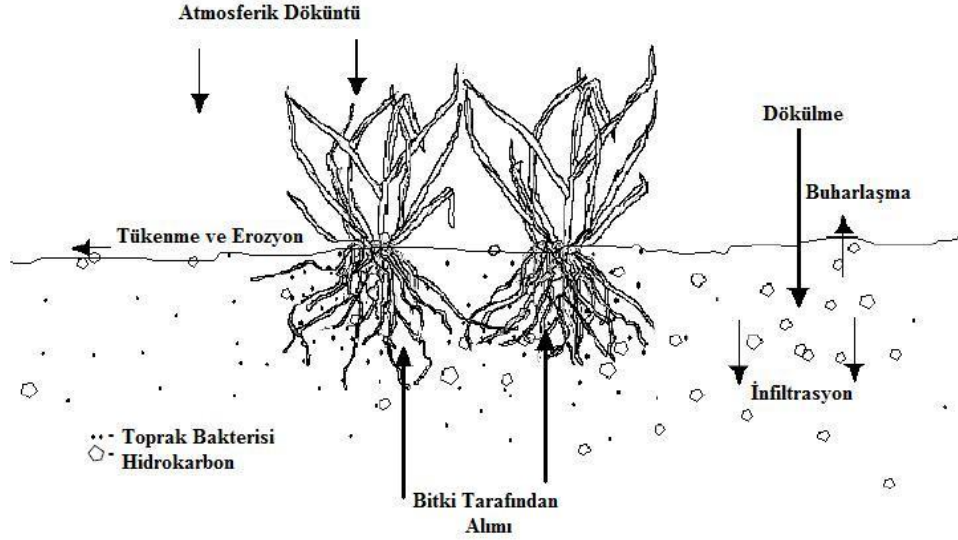
Ülkemizde de yaşanan pek çok tanker kazası, rafineri ve endüstriyel kirlenme olayları bulunmaktadır (Ünlü ve Alpar, 2004). 13 Nisan 2005 tarihinde kentin içme suyunun karşılandığı, balık ve kaplumbağa üretimi yapılan Atatürk Barajı Göleti’ne binlerce ton petrol sızmıştır. Sabah saatlerinde meydana gelen olay nedeniyle gölete sızan ham petrol su üzerinde geniş bir alanda 4 santim kalınlığında bir tabaka oluşturmuştur. Batman- Yumurtalık BOTAŞ Petrol Boru Hattı’nın Bozova ilçesine bağlı Yığınak Köyü Akyakı Mezrası yakınlarında ki bir petrol borusunun yırtılması ile meydana gelen sızma ve ardından başlayan yangın dünyada yalnızca Fırat Nehri’nde bulunan *Rafetus* Kaplumbağalarının yaşamını da tehdit etmiştir (Temeltaş, 2006).

Petrol sızıntısı çevre kirliliği oluşturarak canlılığı tehdit etmekle beraber çok büyük ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. Yayılmaya meyilli bir bileşik olan petrol, kaldırım taşı, kayalar, kum ve diğer katı yüzeylere yapıştığında onu bu yüzeylerden ayırmak oldukça zordur. İnce petrol tabakasının kalınlığının yaklaşık 0,1-2 mm arasında olduğu kaydedilmiştir (American Petroleum Institute, 1986; Temeltaş, 2006).

Yeryüzünün büyük bir bölümünde, tarım için gerekli olan üst katman toprak, ancak 15-20 cm kalınlıktadır. Bu ince katmanın bozulması, ekonomik kalkınma ve siyasal istikrar üzerinde, petrol rezervlerinin tükenmesinden daha fazla tehlike oluşturmaya karşın, toprağın yitirilmesi, hiçbir yerde, petrol rezervlerinin azalması kadar önemsenmemektedir. Dünyadaki bütün hükümetler, petrol sıkıntısına karşı önlem almasına karşın, toprak kaybına karşı aynı hassasiyeti göstermemektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1997) .

Petrol hidrokarbonları gibi kirleticiler, tüm dünyada toprak üzerine yayılmışlardır, Doğrudan ya da dolaylı yollardan insan ve çevre sağlığını tehdit etmektedirler. Petrol hidrokarbonları ısınma için enerji, taşımacılık için yakıt, güç ve birçok sentetik ürünün ham maddesi olarak kullanılırlar. Hidrokarbonlar çok bileşenli karışımlardır (Leblond ve diğ., 2001; Fernet, 2008). Uzun vadede petrol üretimi ve kullanımı geniş alanlarda kirlenmeye neden olmuştur (Panno ve diğ., 2005; Fernet, 2008). Bu kadar geniş alanda kirlilik yaratması nedeniyle petrol hidrokarbonlarının kontaminasyonu evrensel bir konu haline gelmiştir. Toprak ekosistemlerindeki petrol hidrokarbonları genellikle antropojenik kökenlidir. Toprak üzerine ve içine kirletici dökülmesinin pek çok yolu vardır (Şekil 2. 5). Kuyu açma, depolama, rafine etme, taşıma, boru hattından sızma, endüstriyel aktiviteler gibi kaynaklardan dökülme gibi doğrudan yolları içerir (Edwards, 1983; Marin ve diğ., 1995; Dagher ve diğ., 1997; Kastner ve diğ., 1998; Ho ve diğ., 2000; Ma ve diğ., 2001; Chavez-Gomez ve diğ., 2003; Corgie ve diğ., 2004; Fernet, 2008). Hidrokarbonların dolaylı kaynakları, fosil yakıtların yayılması, orman ve tarım alanı yangınları, toprak üzerine dökülen atmosferik hidrokarbonları içerir. Poliaromatik hidrokarbonlar organik bileşiklerin büyük ve değişken bir sınıfını teşkil ederler. İkiden yediye kadar benzen halkasından yapılmışlardır, çeşitli yapısal konfigürasyonları vardır ve toprakta kalıcıdır (Prabhu ve Pale, 2003; Sverdrup ve diğ., 2003; Corgie ve diğ.,

2004; Fernet, 2008). Düşük molekül ağırlıklı PAHlar aerobik koşullarda orta derecede biyodegrade olabilirler (Olsen ve diğ., 2003; Fernet, 2008).



Şekil 2. 5: Topraktaki hidrokarbonların durumu (Fernet, 2008).

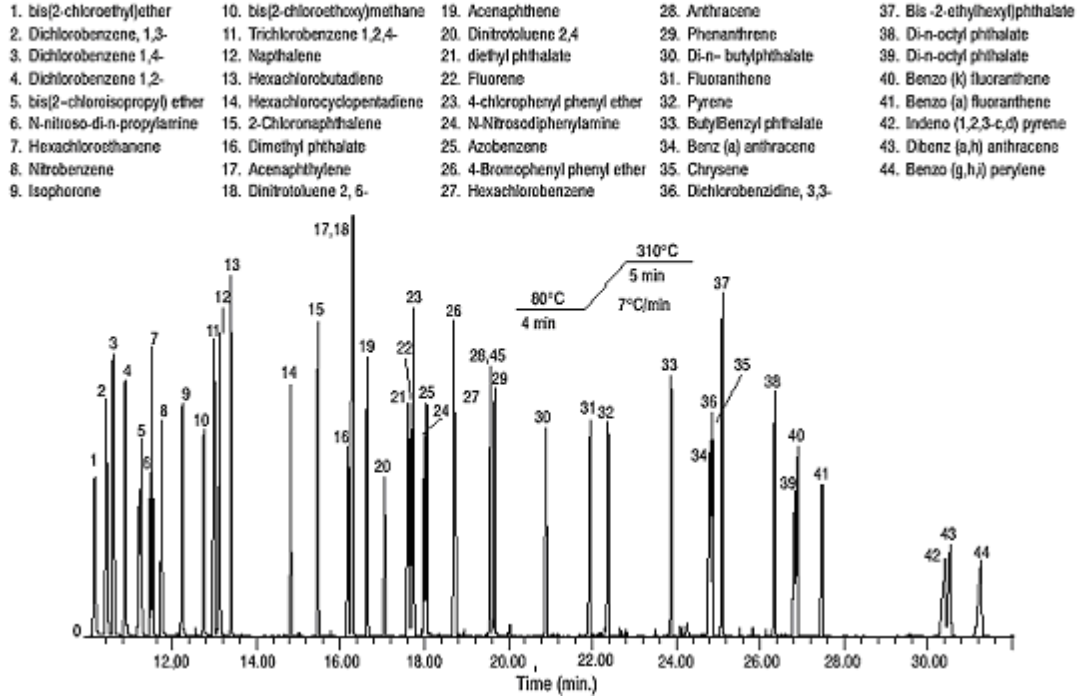
Tüm hidrokarbonların toksik etkisi vardır, ancak molekül ağırlığı arttıkça daha fazla toksik etki gösterirler ve bir çok sucul organizma ve memelilerde mutajen, teratojen ve kanserojendirler (Edwards, 1983; Fernet, 2008). Bu bileşiklerin kalıcı doğası, suda çözünürlüklerinin düşük olması ve lipofilik davranış göstermelerinden kaynaklanır ve çevrede hareketleri sınırlıdır. Böylece PAH lar doğada birikme ve besin zincirine büyüyen oranlarda katılma riskini beraberinde taşırlar (Edwards, 1983; Aprill ve Sims, 1990; Kanaly ve Harayama, 2000; Samanta ve diğ., 2002; Fernet, 2008). PAH'ın moleküler yapısı (düşük biyoyararlanım, sınırlı biyokütle, sınırlı genetik indüksiyon), topraktaki biyoparçalanmayı sınırlamaktadır (Schwartz ve Scow, 2001; Olsen ve diğ., 2003; Fernet, 2008).

Toprak kirliliğinin çevresel sonucu, toprak verimliliğine yardımcı olan bütün toprak mikroflorasına ters etkiye bulunması ile ortaya çıkar (Odu, 1977; Torstensson ve diğ., 1998; Temeltaş, 2006). Hidrokarbonlar, toprağa bulaştığında toprak biyolojik aktivitesinde ve fiziksel koşullarında değişikliğe neden olabilir. Buna bağlı olarak kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi için uygun metodolojilerin gelişimi ve seçimi gerekli görülmüştür (Morgan ve Watkinson, 1989; Temeltaş, 2006).

2.4. PETROLÜN İNSAN SAĞLIĞINA ETKİLERİ

Gelişmiş ülkelerde en önemli kirlenme nedenlerini giderek kimyasal maddeler, ağır metaller ve petrol ürünleri oluşturmaktadır. Toprak kirliliği özellikle su kaynaklarının kirliliği ile de yakından ilişkilidir. Toprakta bulunan bazı maddeler bitkiler aracılığı ile besinlerimize ve buradan da insan vücuduna girebilir. Bu maddelerin bir kısmı yüksek dozda vücuda girmeleri halinde zehirleyici etki yapabilirken, bazıları düşük dozda alınsalar bile biyolojik birikim nedeniyle zararlı etkilere yol açabilmektedir (Güler ve Çobanoğlu, 1994) .

Petrol ürünleri ile bulaşmış balık ve diğer su ürünlerinin insan tarafından tüketilmesi, bu ürünlerdeki petrol konsantrasyonunun çok düşük düzeyde olması durumunda dahi, sağlık açısından sakıncalar yaratır. Bu sakıncaların başında, ham petrolü oluşturan bileşiklerden bir bölümünün, memeli hayvanlar ve insanlarda kanser yapıcı olduğu bilinen veya bu konuda kuşkulu olan maddelerden oluşması gelmektedir. Bunlar arasında, halkalarında N ve S bulunan heterosiklik bileşikler, polisiklik ve heterosiklik bileşiklerin metil türevleri ile poliaromatik hidrokarbonlar yer almaktadır. Ayrıca ayrılmış, çözünmüş ve kısmen bozulmuş petrol ürünleri içerisinde aktif kanserojen etkileri olan yükseltgeme ürünleri de oluşmaktadır. Ham petrolün destilasyonu sonucunda elde edilecek fraksiyonlarda 40'dan fazla kimyasal bileşik meydana gelmektedir. Bu bileşikler arasında, çok sayıda aromatik hidrokarbonlar, di-tri tetrametil naftalenler ve fenantrenler, krizen ve krizen'in metil türevleri, perilen, trifenilen ve tetrametilfluoren, di- ve tetrametil-dibenzotiofen, tiobenzofluoren ve tetra- ve pentametilkarbazol'ler saptanmıştır (Şekil 2.6). Ayrıca 45 yıldan beri kanserojen etkisi bilinen Benzo (a) piren'in de ham petrolde bulunduğu saptanmıştır (Artüz, 1991).

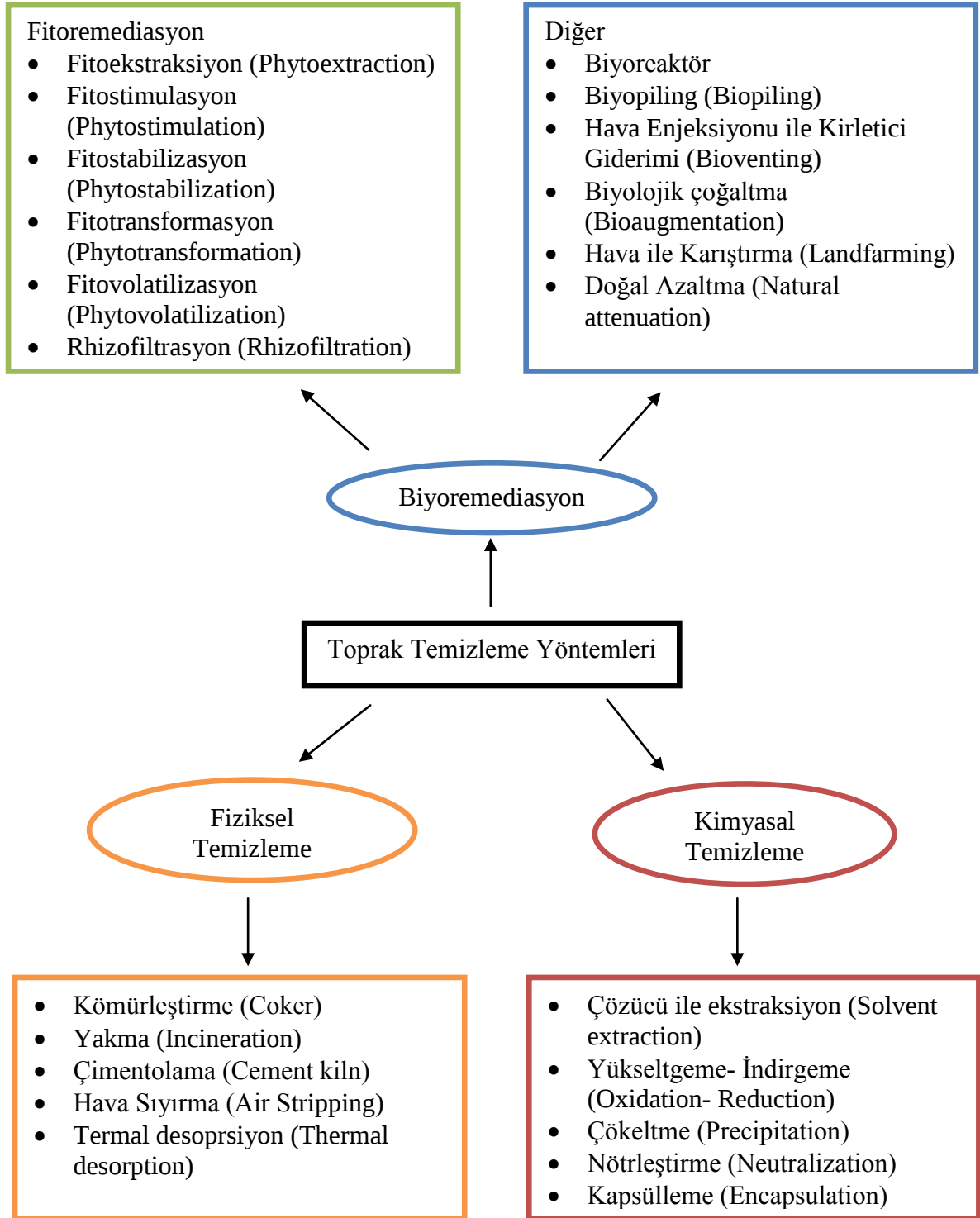


Şekil 2. 6: Ham petrolde bulunan aktif kanser yapıcı polinükleer aromatik bileşikler (Artüz, 1991).

PAHların insan sağlığı üzerine etkileri çoğunlukla maruz kalma süresine, konsantrasyona, PAHın toksisitesine, deri teması, yutma ya da soluma gibi maruz kalma çeşidine bağlıdır. Kirlenmiş topraklardan PAH girişi, uçucu PAHların solunması ya da kirlenmiş toprak veya toz ile deri teması, soluma ve yutma ile olabilir. PAH bileşiklerine kronik olarak veya uzun süreli maruz kalmanın sağlığa etkileri katarakt, böbrek ve karaciğer hasarı ve sarılık olabilir. Deri ile tekrarlanan temaslara kızarıklığa ve cilt iltihabına neden olabilir. Spesifik PAHlardan biri olan naftalenin büyük miktarlarda yutulması veya solunması kırmızı kan hücrelerinin bozulmasına neden olabilir (PHFC, 2009).

2.5. BİTKİLERLE TEMİZLEME: “FİTOREMEDİASYON”

Toprağın kirlenmelerden arındırılması için biyolojik olan ve olmayan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemler fiziksel temizleme, kimyasal temizleme ve biyoremediasyon olarak 3 başlık altında toplanabilir (Şekil 2.7).



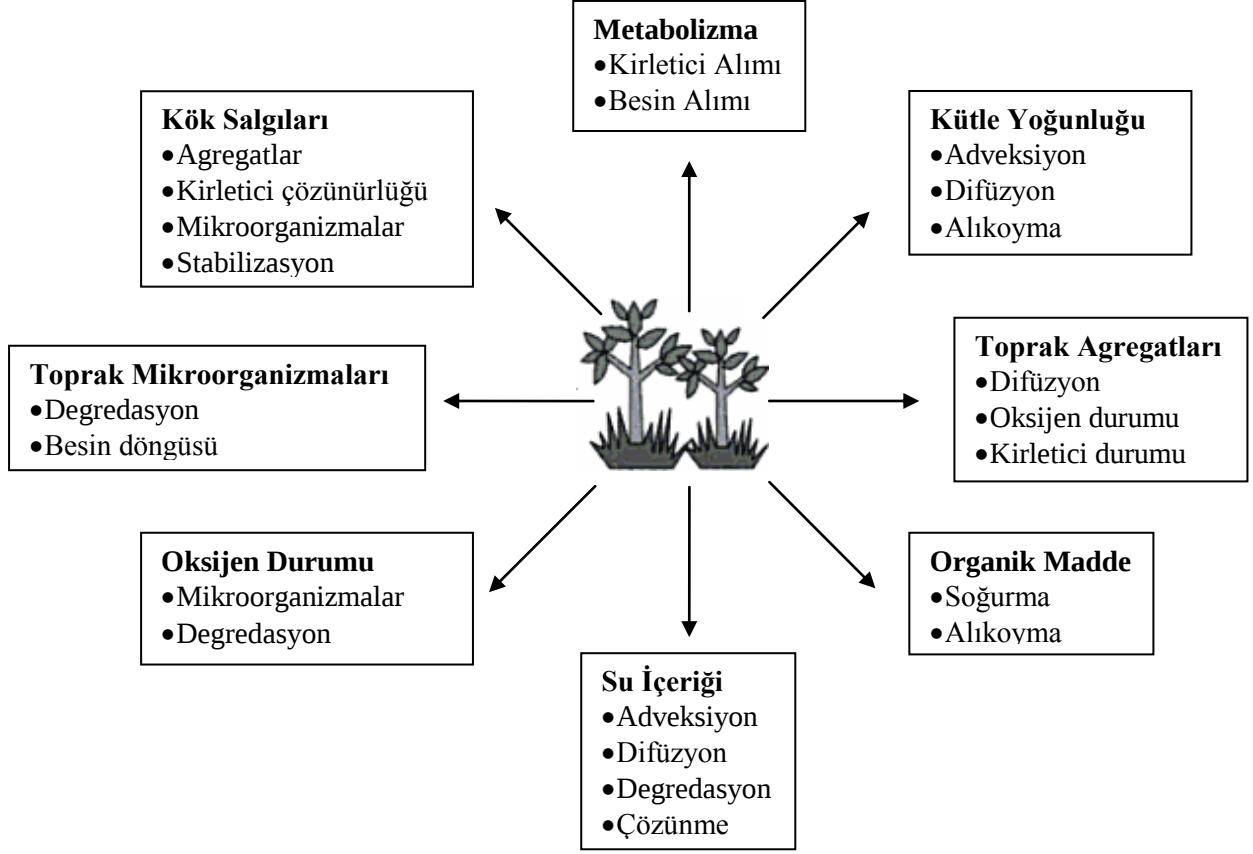
Şekil 2. 7: Toprak Temizleme Yöntemleri (Ward ve Singh, 2004'ten değiştirilmiştir).

En önemli çevre sorunlarından biri olan kirlenmiş toprağın kirleticilerden arındırılması için her gün yeni teknolojiler geliştirilmektedir. Tablo 2.2. de bu teknolojilerden bazıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Frick ve diğ., 1999):

Tablo 2. 2: Fitoremediasyon, Doğal Arındırma, Mühendislik ve Biyoremediasyon mekanizmalarının karşılaştırılması (Frick ve diğ., 1999).

Özellikler	Fitoremediasyon	Doğal Arındırma	Mühendislik	Biyoremediasyon
Yerinde ya da Dışarıda	Yerinde	Yerinde	Yerinde ya da Dışarıda	Yerinde ya da Dışarıda
Genel Tanımlama	Bitki ya da mikroorganizmaları kullanarak kirleticileri indirmek, biriktirmek ya da taşımak	Bitki ya da mikroorganizmaları kullanarak kirleticileri indirmek, biriktirmek ya da taşımak	Dışarıda=kazıp çıkarmak, gömme, yakmak In situ=buharlaştırma ile topraktan ekstraksiyon, kimyasal ya da termal işlem, pompalama ve temizleme, vakum ile toplama, püskürtme	Kirleticileri mikroorganizma kullanarak indirmek ya da biriktirmek; dışarıda uygulama katı ya da çamurlu toprağı alıp işleme durumunda söz konusudur
İnsan müdahalesi	Toprağı sürme, gübreleme, aşılama ve bitki dikimi	Yok	Kapsamlı	Kapsamlı – uygun ısı, oksijen, mikroorganizma aktivitesini artırmak amacıyla uygun besin maddeleri
Doğrudan yararları	Kaynağı güneş enerjisidir, geniş alanlarda ve yüzey kirlenmelerinde kullanılabilir, estetikdir, halk tarafından benimsenir, çeşitli kirleticiler mikroorganizmalar tarafından indirgenir, bitkiler rizosferi oksijenlendirir, kirleticileri biriktirir, kolay ve uygulanabilir	Zararı yok	Güvenilir, temiz alan bırakır, başı ve sonu tam olarak bellidir, dışarıda uygulanan yöntemler diğer remediasyon yöntemlerinden daha hızlıdır, etkisi onaylanmıştır, pompalama taban suyunun derinliği ile sınırlı değildir.	Yerinde uygulama ile sınırlı zarar, etkisi kanıtlanmıştır
Dolaylı yararları	Toprak kalitesini artırır, erozyonu önler, bitkiler sera gazlarını da içeren ikincil su ve hava kaynaklı atıkları yok ederler, ağaçlar sanayi bölgelerindeki gürültüyü azaltırlar, dayanıklı bitkiler kirli alanlarda daha az dayanıklı olanların gelişmesine yardım ederler.	Dayanıklı bitkiler kirli alanlarda daha az dayanıklı olanların gelişmesine yardım ederler, erozyonu önler, bitkiler sera gazlarını da içeren ikincil su ve hava kaynaklı atıkları yok ederler		
Sınırlamalar 1	Kirlenme az olmalıdır, çok kirlenmiş alanlarda bitki gelişmeyebilir, dışarıda uygulanan yöntemlerden daha yavaştır, kirleticilerden tekrar yararlanılamayabilir, çevresel koşullar uygun olmalıdır, fitoremediasyon öncesi sızma ve buharlaşma oluşabilir.	Diğer fitoremediasyon yöntemlerinden yavaştır, insan ve ekosistem için zaman ne kadar uzarsa riskler de o denli artar, bitkiler, mikroorganizmalar ya da çevresel koşullar doğal olarak bulunmayabilir.	Yüksek oranda tahrip edicidir, özellikle kazma ve doldurma sadece kirleticileri bir yerden diğerine taşır, yakılınca uçan küller çevreye dağılır, pompalama-temizleme sistemleri toprağı doğrudan temizlemez ve çok yavaştır.	Dışarıdaki kazılarda yüksek oranda tahrip edicidir, Yerinde kapsamlı toplama sistemlerine ihtiyaç duyar, temizleme mühendislik yönteminden daha uzundur ancak Doğal arındırma kadar zaman gerektirmez, kirletici mikroorganizmalar için toksikse uygulanamaz, yoğun kontrol gerektirir.
Maliyet	17-100 \$/m ³ , 3\$/m ³ her yıl, hasat sistemi= yıl başına 0.002-1\$/m ³	İşletme maliyeti yok, kontrolle ilgili maliyet gerektirebilir	Genellikle 10\$/m ³ den 1000\$/m ³ üzerine kadar çıkabilir, Yerinde uygulama dışarıdan ucuzdur	In situ için 50-133\$/m ³ , Dışarıda için 133-400 \$/m ³

Bitkiler toprak özelliklerini, yeraltına taşıma sürecini ve sonuçta toprağın özelliklerini çeşitli yollarla etkilemektedirler (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8: Bitkilerin toprak özelliklerine etkileri (Karthiyekean ve Kulakow, 2003).

Fitoremediasyon, bitkileri ve onlarla ilişkili olan mikroorganizmaları kullanarak yapılan çevre temizliğidir (Salt ve diğ., 1998). Bu teknoloji doğal olarak, organik ve inorganik kirlenicileri ayrıştırmak ya da toplamak için bitkileri ve onların rizosferlerini kullanır. Fitoremediasyon, birçok organik ve inorganik kirleniciler için etkin bir temizleme yöntemidir. Çevredeki birçok organik kirlenicinin kaynağı genellikle insanlar ya da ksenobiyotik organizmalardır. Bunların çoğu toksik bir kısmı da kanserojendir. Organik kirleniciler çevreye; yakıtların, çözücülerin dökülmesi, ordu aktivitelerinde kullanılan patlayıcı ve kimyasal silahlar, tarım faaliyetlerinde salınan pestisitler, herbisitler ve endüstriyel aktiviteler (kimyasal, petrokimyasal, odun işleme) ile salınabilir. Özelliklerine bağlı olarak, organikler bitkinin kök çevresinde ayrıştırılırlar ya da bitki tarafından; ayrıştırma, biriktirme ya da uçurma yollarıyla alınırlar (Pilon-Smits, 2005).

Bitkiler tarafından başarılı bir şekilde fitoremediasyona uğramış organik kirleticiler TCE gibi organik çözücüler (yer altı sularında sıklıkla bulunan bir çözücü) (Newman ve diğ., 1997); atrazine gibi herbisitler; TNT gibi patlayıcılar; petrol, benzin, benzen, toluen gibi aromatik hidrokarbonlar (Schnoor ve diğ., 1995), MTBE gibi yakıt katkıları ve poliklorinebifeniller (PCBs) gibi petrol hidrokarbonlarıdır (Pilon-Smits, 2005). Fitoremediasyon katı, sıvı ve gaz gibi substratlar için kullanılabilir. Kirlenmiş topraklar ve sedimentler askeri bölgelerde (TNT, metaller, organikler), tarım alanlarında (herbisitler, pestisitler, metaller, selenyum), endüstriyel alanlarda (organikler, metaller, arsenik), maden döküntülerinde (metaller) ve odun işleme alanlarında (PAHlar) fitoremediasyona uğrayabilmektedir. Kanalizasyonlar, belediye atık suları (nutrientler, metaller), tarımsal atık ve drenaj suları (gübre, metaller, arsenik, selenyum, bor, organik pestisitler ve herbisitler), endüstriyel atık sular (metaller, selenyum), kömür döküntüsü sızıntıları (metaller), çöplük sızıntıları, maden atık suları (metaller) ve yer altı suyu sızıntıları (organikler, metaller) ile kirlenmiş sularda fitoremediasyona uğrayabilirler. Bitkiler gerek açık alanlarda ve gerekse kapalı mekanlarda havayı filtre etmek için de kullanılabilirler (Pilon-Smits, 2005).

Fitoremediasyon, çevredeki kirleticilerin iyileştirilmesi amacı ile su ve topraktaki kirleticilerin çeşitli bitkiler kullanılarak ekstrakte edilmesi, bitki bünyesinde tutulması, sabitlenmesi ya da degradasyonunu içeren bir teknolojidir. Bu temizleme süreci, bitki rizosferini oluşturan bitkiler ya da diğer organizmalar tarafından kirleticilerin metabolize edilmesi, degradasyonu, ayrılması ve birikimini sağlayan bitki ile ilgili tüm biyolojik, fiziksel ve kimyasal süreçleri içermektedir (Cunningham ve diğ., 1995; Macek ve diğ., 2000). Fitoremediasyon hava, toprak, sediment ve suda yerinde uygulama için kullanılabilir.

Fitoremediasyon doğrudan ya da dolaylı olmak üzere iki şekilde meydana gelebilir. Doğrudan fitoremediasyonda, bitkiler, suda çözünen kirleticilerin önemli bir kısmının işlenmesi ve biriktirilmesi, sonrada terleme aracılığı ile taşınması fonksiyonları ile detoksifikasyon sağlarlar. Kök büyümesi sırasında, büyük kimyasal gradiente karşı elementler ve bileşikler değişebilir, karşılaşılabılır ve yer değiştirebilir. Büyüme ve terleme sonucunda, toprak manipulasyonu veya alan destabilizasyonunun maliyetleri olmadan, bitkiler ve köklerle ilişkili mikroorganizmalar temizleme yeteneği kazanır

(Stomp ve diğ., 1994). Diğer taraftan dolaylı fitoremediasyonda detoksifikasyonu gerçekleştirmek için köklerle ilişkili mikroorganizmalar kullanılır. Bitkilerin kök yüzeyi, rizosferdeki mantar uzantılarını ve aktif bakteriyal biyofilmi destekler. Bitki kökleri sadece salgıları aracılığı ile organik besin ve enerji sağlamaz, aynı zamanda topraktaki oksidasyon-redüksiyon potansiyelini, oksijenin kökler aracılığı ile doğrudan ya da zamanla değişen toprak gözenekleri ile dolaylı olarak taşınmasını ve böylece toprak mikroorganizmalarının büyümesi için optimal oksidasyon-redüksiyon mikroçevresinin oluşturulmasında oldukça etkilidir. Bitki örtüsü, toprak, erozyonun önlenmesi ve kirletici maddelerin hareketini hemen hemen dengeler. Karşılık olarak mikroorganizmalar kirletici tutma kapasitesi ve kök yüzey alanını oldukça genişletirler. Onlar kısmen, artan bitki büyümesinde toprağın fiziksel ve kimyasal parametrelerle en ölçülebilir değişimini ve kök metabolik kapasitesini düzenlerler (Curl ve Truelove, 1986).

Fitoremediasyon, kamu kurumlarında ve endüstride son on yıl içinde popülerlik kazanmıştır. Bu popülaritenin temelinde fitoremediasyonun çevresel atıkların temizlenmesinde ucuz bir yöntem oluşu ve çevresel fonların azlığı yatar. Fitoremediasyon toprak taşınması, yakılması, yıkanması ya da pompalama-temizleme gibi mühendislik temelli remediasyondan on kat daha ucuzdur. Çünkü biyolojik süreç eninde sonunda güneş enerjisi ile çalışır. Fitoremediasyonun ucuz olmasının temel nedeni yerinde uygulanmasıdır ve insanların, yaban hayatının ve çevrenin kirlenmiş substrata maruz kalma riskini önemli ölçüde azaltır. Aynı zamanda fitoremediasyon insanlar içinde “yeşil temizlik” olması nedeniyle kimyasal temizlik ve buldozerle kıyaslanınca oldukça hoş karşılanan bir alternatiftir. Böylece, devlet daireleri çevre temizlik stratejilerine hazırda bulunan kısıtlı kaynakları kullanmak için fitoremediasyonu koymayı tercih ederler. Şirketlerse (elektrik santralleri, petrol ve kimya endüstrisi) bu çevre dostu teknolojiyi kullanarak reklam yapmayı sever. Çevre danışmanlık şirketleri fitoremediasyonu artan bir şekilde müşterilerine sundukları tekliflere koymaktadırlar (Pilon-Smits, 2005). Fitoremediasyon teknolojilerinin çeşitli avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır (Tablo 2.3).

Tablo 2. 3: Fitoremediasyonun avantajları ve dezavantajları (ITRC, 2004, EPA 2001;Green ve Hoffnagle, 2004)

Avantajlar	Dezavantajlar
• Geleneksel metotlardan daha uygun maliyetli • Düşük ikincil atık hacmi • Estetik görünüm • Habitat oluşturma – Biyoçeşitlilik • Yeşil teknoloji • Daha genel kabul • Erozyon kontrolü sağlar • Toprağın kirleticiciye maruz kalma riskini azaltır • Toz emisyonunu azaltır • Akışı önler • Etkileri daha az yıkıcı	• Remediasyon için uzun zaman gerekli • Etkili derinlik bitki kökleri ile sınırlı • Fitotoksisite sınırlamaları • Kirleticilerin kaderi çoğunlukla belirsiz • İklimle bağlı, İklimle değişebilen • Mevsime bağlı uygulama • Kirleticilerin taşınma ihtimali (ör; hayvanlar ya da hava ile) • Sıklıkla karşılaşılan bir durum olmamakla birlikte, biyokütle içindeki metallerin bertaraf edilmesi gerekebilir

ABD fitoremediasyon pazarı yılda ortalama 100-150 milyon dolardır ve toplam remediasyon pazarının % 0.5 ini teşkil eder. Karşılaştırma için, biyoremediasyon % 2 sini oluşturur. Ticari fitoremediasyonun % 80 i organik, % 20 si ise inorganik kirleticiler kökenlidir. ABD fitoremediasyon pazarı son beş yılda 2-3 kat artmıştır. Avrupada belirgin bir fitoremediasyon pazarı yoktur ancak yakın gelecekte bu oran yükselebilir, çünkü fitoremediasyona olan ilgi ve bu tip araştırmalara ayrılan fonlar hızla artmaktadır ve birçok Avrupa Birliği ülkesinde (özellikle Doğu Avrupa) artmakta olan kirlilik, fitoremediasyonu kaçınılmaz kılacaktır. Fitoremediasyon ucuz olması ve kolay hayata geçirilebilmesi nedeniyle, gelişmekte olan ülkelerin de seçebileceği bir teknolojidir (Pilon-Smits, 2005).

Bitkiler belirgin yükleme ve degradasyon kapasitelerine sahip, filtreleyen ve pompalayan güneş odaklı sistemlerdir. Diğer alternatif kazı ve uygulamalara nazaran toprağın doğal yapısını ve dokusunu koruyan bitkiler daha çok çevre dostudurlar. Bitkiler büyük miktarlardaki biyokütle ile hızlı temizleme potansiyeline sahiptir. Fitoremediasyon diğer fiziksel temizleme yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha ucuzdur (Saleh ve diğ., 2004).

Fitoremediasyonun avantajlarıyla beraber sınırları da bulunmaktadır (Tablo 2.3). Ortamı temizlemekte kullanılan bitkiler, o ortamda bulunmalı ve kirliliği yaratan madde

üzerinde etkili olmalıdır. Ayrıca toprak özellikleri, toksisite düzeyi ve iklim de bitki gelişimi için elverişli olmalıdır. Fitoremediasyon aynı zamanda kök derinliğine bağlıdır çünkü bitkilerin kirliliğin bulunduğu tabakaya erişmeleri gereklidir. Otsu bitkiler için kök derinliği 50 cm, ağaçlar içinse 3 m civarındadır bununla birlikte bazı su kenarı bitkileri, özellikle kurak bölgelerde taban suyuna erişmek için 15 m kadar su köklenebilirler. Kök derinliği engeli ağaçların sondaj delikleri içine dikilmesiyle aşılabılır (12 m ye kadar) ya da taban suyu sulama için yukarı pompalanabilir. Kullanılan biyolojik metoda bağlı olarak fitoremediasyon, kazıp çıkarma, yakma ya da pompalama-temizleme gibi kimi yaygın metotlara kıyasla daha yavaş çalışabilir. Akışkan fitoremediasyon sistemleri ve kirleticileri ayrıştıran bitkiler (günler ya da aylar), kirletici biriktiren (yıllar) bitkilerle kıyaslandığında daha hızlı çalışırlar. Fitoremediasyon aynı zamanda kirleticilerin biyoyararlanımı ile de sınırlıdır. Eğer bir kirleticinin sadece bir fraksiyonu bitki tarafından alınabiliyorsa ve dengeleyici temizleme standardı tüm kirleticinin ortadan kaldırılmasını gerektiriyorsa fitoremediasyon tek başına uygulanabilir değildir. Kirletici biyoyararlanırlığı toprağın kimi maddeler eklenerek ıslahıyla artırılabilir. Biyolojik olmayan remediasyon teknolojileri ve biyoremediasyon/fitoremediasyon karşılıklı olarak eşsiz değildir. Çünkü kirletici dağılımı ve konsantrasyonu birçok alan için heterojendir, etkili ve ucuz remediasyon çözümü birden fazla teknolojinin ortak kullanımıyla elde edilebilir, örneğin aşırı kirlenen topraklar önce kazılarak alınabilir ve daha sonra bitkilerle iş tamamlanır. Böyle bir entegre remediasyon çalışması, konusunda uzman bilim adamlarından oluşan uzman bir takım gerektirir (Pilon-Smits, 2005).

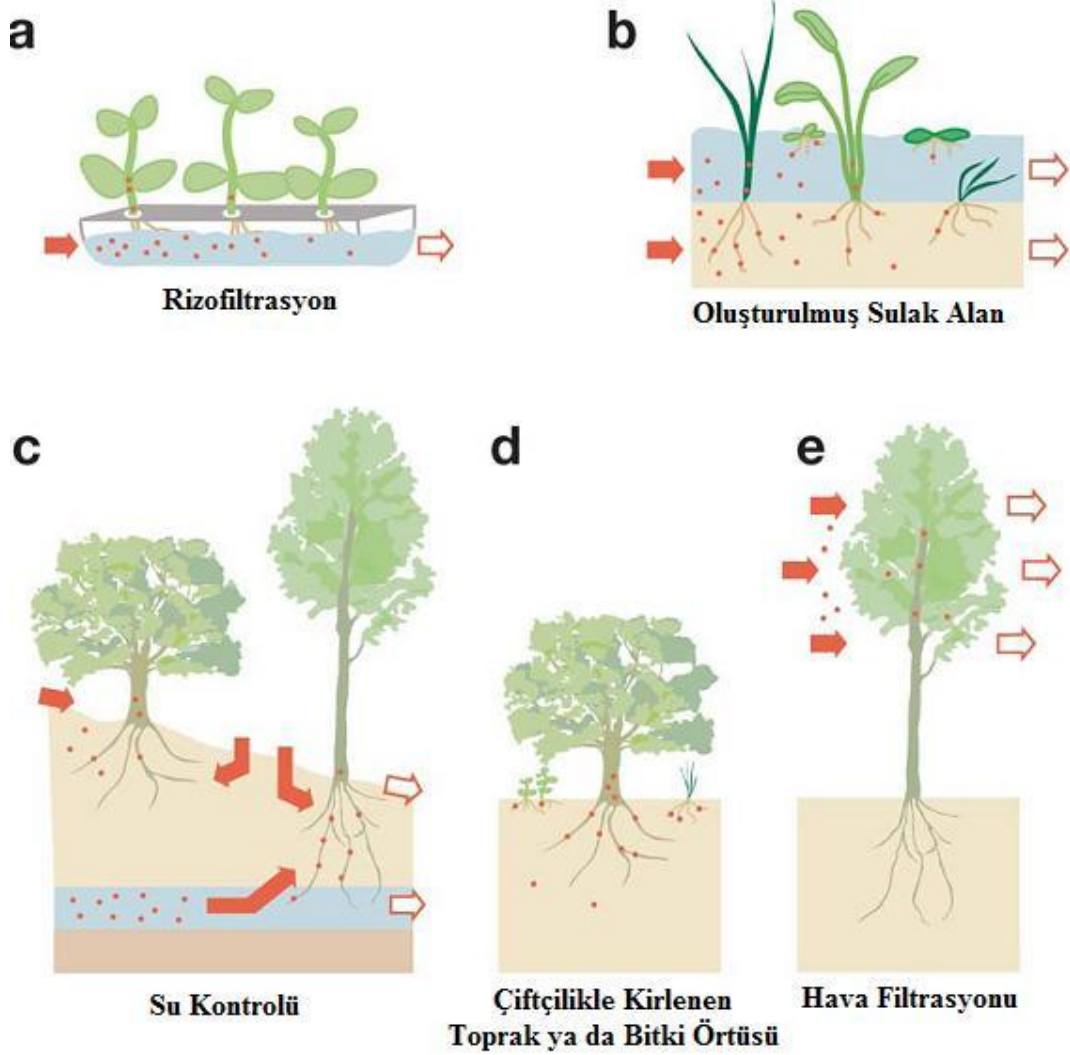
2.6. FİTOREMEDIASYON TEKNOLOJİLERİ

Fitoremediasyon, organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yararlanılan göreceli olarak yeni bir teknolojidir. Ucuz ve etkili olmasından dolayı son yıllarda araştırmacılar bu remediasyon teknolojisi üzerinde çalışmalarını yoğunlaştırmaktadır (McPherson, 2007).

Bitki, ortam, kirletici ve mikroorganizmalarla ilişkisine göre fitoremediasyon çeşitleri aşağıdaki gibi özetlenebilir (Pletsch ve diğ., 1999; Pilon-Smits, 2005; Margaretich, 2007):

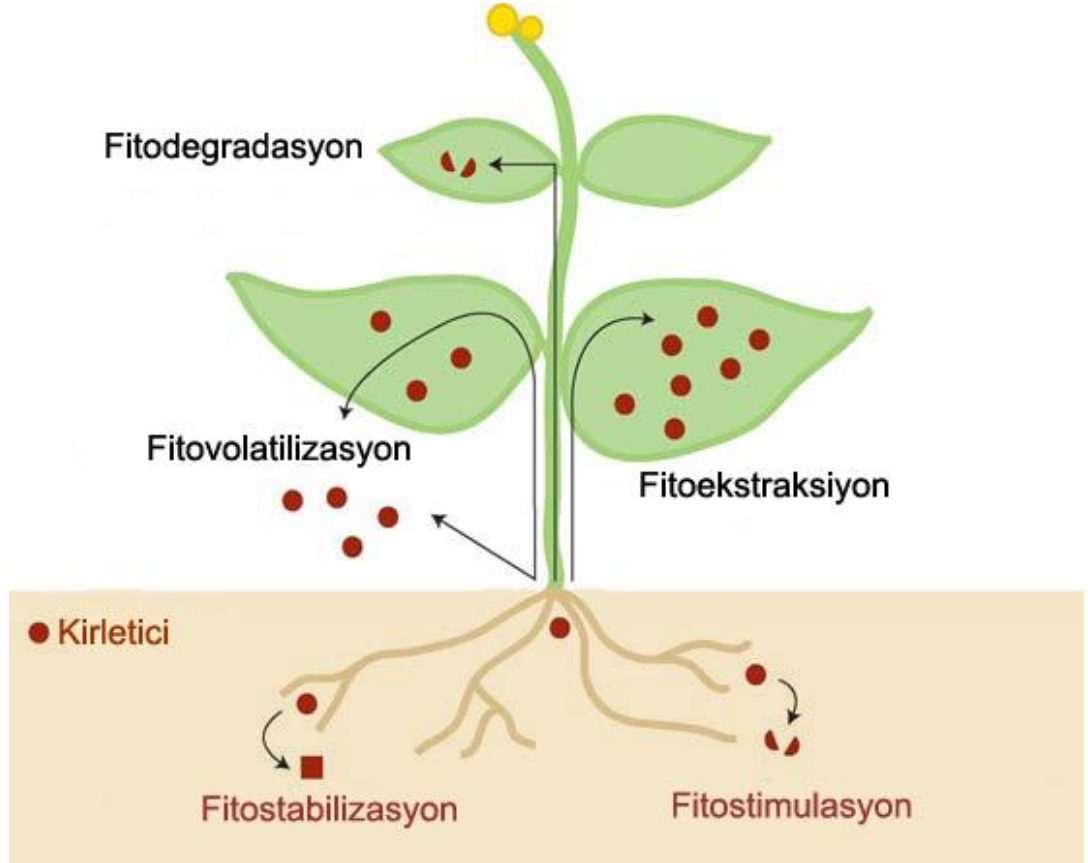
- 1- Fitoekstraksiyon (Phytoextraction): Ortamdaki kirleticinin bitki tarafından alınıp değiştirilmeden biriktirilmesidir.
- 2- Fitotransformasyon (Phytotransformation=Phytodegradation): Çevredeki kimyasal kirleticilerin kökler aracılığı ile alınıp bitki metabolizması aracılığı ile daha az toksik bir hale dönüştürülmesidir.
- 3- Fitovolatilizasyon (Phytovolatilization): Ortamdaki kirleticinin bitki tarafından alınıp uçucu bileşikler haline dönüştürülerek atmosfere salınmasıdır.
- 4- Fitostimulasyon (Phytostimulation=Rhizosphere Bioremediation): Bitki ve bitki kök ve çevresinde bulunan bakteriler aracılığı ile bileşiklerin daha az toksik veya toksik olmayan bileşiklere döndüğü degradasyon işlemidir.
- 5- Fitostabilizasyon (Phytostabilization): Ortamdaki kirleticinin, dağılmasının bitkiler aracılığı ile sınırlandırılmasıdır.
- 6- Rizofiltrasyon (Rhizofiltration): Bitki bir filtre gibi görev yaparak besinleri ortamdaki kirleticinin kök yüzeyinde sabitlenmesini sağlamaktadır.

Bitkiler ve rizosferlerindeki organizmalar fitoremediasyon için değişik yollarla kullanılabilirler (Şekil 2.9). İnşa edilmiş sulak alanlarda ya da hidroponik düzeneklerde filtre olarak kullanılabilirler (rizofiltrasyon). Ağaçlar, kökten yukarıya su akışı sağlamak, kirleticilerin aşağı akışını önlemek ya da kirlenmiş yer altı suyunun yatay olarak yayılmasını önlemek için hidrolik bir bariyer olarak kullanılabilir. Fitostabilizasyon terimi topraktaki kirleticilerin yayılmasını bitkileri kullanarak engellemek için kullanılır. Basitçe erozyonu, sızıntıları, selleri ya da kirleticilerin daha az biyoyararlılık gösteren bileşiklere dönüşmesini önler. Bitkiler, kirleticileri ekstrakte etmekte ve dokularında biriktirmekte de kullanılabilirler. Daha sonra hasat yoluyla bu maddeler uzaklaştırılır. Bu teknoloji fitoekstraksiyon adını alır. Sonuç olarak bu bitkiler gıda dışı amaçlarla kullanılabilir (örneğin odun ya da kağıt olarak) ya da yakılarak depolanır. Değerli metalleri içermeleri halinde ise biriken elementlerin geri dönüşümü yapılır. Bu sonuncu yöntem fitomining (bitki madenciliği) adını alır (Pilon-Smits, 2005).



Şekil 2. 9: Kirlenmiş suları, toprağı ve havayı remediye etmek için kullanılan fitoremediasyon teknolojileri- Kırmızı oklar kirleticileri göstermektedir- (Pilon-Smits, 2005).

Bitkiler, rizosferlerinde mikroorganizmalarla biyoayrıştırmayı (biodegradation) kolaylaştırabilirler (Şekil 2.10). Bu fitouyarım (phytostimulation) ya da rizoayrıştırma (rhizodegradation) olarak adlandırılır. Bitkiler organik kirleticileri kendi enzimatik aktiviteleriyle ayrıştırabilirler, buna fitoayrıştırma denir (phytodegradation). Bitki dokusuna alındıktan sonra bazı kirleticiler uçucu formda bitkiden ayrılabilir, buna da fitobuharlaştırma (phytovolatilization). Tüm bu fitoremediasyon çeşitleri birbirinden bağımsız olarak çalışmaz, örneğin inşa edilmiş bir sulak alanda; biriktirme, stabilizasyon ve buharlaştırma eşzamanlı olarak görülebilir. Çünkü bitkilendirilmiş kirli sahalarda fitoremediasyon insan etkileşimi olmadan doğal yollarla gerçekleşir. Bu genellikle doğal azalma adıyla anılır ve fitoremediasyonun en basit yoludur, sadece izlemekle yetinilir (Pilon-Smits, 2005).



Şekil 2. 10: Fitoremediasyon sırasında kirlotcilerin olası sonları (kırmızıyla belirtilmiş): kirlotciler rizosfer de ya stabilize edilirler ya da ayrıştırılırlar, bitki dokularında ise ya biriktirilir ya ayrıştırılır ya da buharlaşırlar (Pilon-Smits, 2005).

Yukarıda tanımlanan farklı fitoremediasyon teknolojileri farklı sınıflardan kirlotciler için uygundur. İnşa edilmiş sulak alanlarda çok çeşitli inorganikler örneğin, metaller, selenyum, perklorat, siyanid, nitrat, fosfat ve bazı organik kirlotciler için (kimî patlayıcılar ve herbisitler) kullanılmaktadırlar. Kapalı mekanlardaki bir rizofiltrasyon, pahalı bir altyapıyı gerektirir ve görece küçük miktarlarda kirlenmiş suları, radyonüklidler gibi tehlikeli kirlotcilerden temizlemek için kullanılır. Fitostabilizasyonun prensibi organik ve inorganik kirlotciler tarafından kirlotilen alanların üzerinde bir bitki örtüsü oluşturmaktır ya da ağaçlar kullanılarak kirlotcilerin yer altı sularına karışmasını ve taşınmasını engelleyen bariyerler inşa etmektir. Ağaçlar aynı zamanda tampon şeritler olarak da adlandırılırlar, suyun yatay ilerlemesini ve kirlenmiş suların yayılmasını engellerler. Suyu yeniden yukarı doğru yönlendirirler. Fitoekstraksiyon metaller ve diğer toksik inorganikler (Se, As, radyonüklidler) için kullanılır. Fitostimulasyon hidrofobik, bitki tarafından alınamayan fakat mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılabilen organik kirlotciler için kullanılmaktadır.

Örnekler PCBs, PAHlar ve diğer petrol hidrokarbonlarıdır. Fitodegradasyon bitkilerde hareketli organiklerde iyi çalışmaktadır. Örneğin TNT, MTBE ve TCE. Fitovolatilizasyon VOC lar için kullanılır, örneğin TCE ve MTBE ayrıca birkaç buharlaşabilen inorganik madde için de uygundur (Se ve Hg) (Pilon-Smits, 2005).

Fitoekstraksiyon

Fitoekstraksiyon ağır metaller, metaloidler, radyonüklidler ve tuzlar gibi ortamda bulunan inorganik kirleticilerin toprak yüzeyinden alınarak bitkiye taşınmasıdır. Halofitlerin ve hiperakümülatör bitkilerin geniş alandaki inorganik mineralleri bitki bünyesine alma kapasiteleri araştırılmaktadır. Halofit ya da hiperakümülatör olarak bilinen bitki cinsleri arasında *Atriplex*, *Brassica*, *Helianthus*, *Kochia*, *Pelargonium*, *Pinus*, *Salicornia* ve *Thlaspi* yer almaktadır (Tsao, 2003).

Fitodegradasyon/Dönüşüm

Metabolik süreç içinde zehirli maddelerin içsel yıkımı ya da bitkisel enzimlerin toprağa salınmasıyla dışarıda yıkımı olarak tanımlanan fitodegradasyon iki bileşene ayrılabilir (McPherson, 2007):

1- Absorpsiyon, Yer Değiştirme ve Kirleticilerin Bitki Tarafından Metabolize Edilmesi

Bitki-kirletici ilişkileri ile ilgili testler, melez kavak ağaçlarının kirleticileri absorplama, yer değiştirme ve hidroponik çözeltilerdeki çok sayıda uçucu organik bileşikler (VOCs) parçalama özelliği olduğunu göstermiştir (Burken ve Schnoor, 1998; McPherson, 2007). Diğer çalışmalar da vejetasyonun kirleticileri absorbladığını göstermiştir (Briggs ve diğ. 1982; Orchard ve diğ., 2000; Ramaswami and Rubin, 2001; Ma ve diğ., 2004; McPherson, 2007).

Bir bitkinin absorplama, taşıma ve metabolize etme yeteneği genellikle kirleticinin çözünübilirliğine bağlıdır ve kirleticinin Oktanol-Su parçalanma katsayısı (K_{ow} :etkin maddenin çözücü ve su arasında nasıl bir dağılım gösterdiğinin ifadesidir) ile ölçülür (Cunningham ve Berti, 1993; Alkorta ve Garbisu, 2001; McPherson, 2007). Bununla birlikte diğer kirletici özellikleri ve bitkinin tipi de, kirleticileri absorplama yeteneğini etkiler (Schnoor ve diğ., 1995; McPherson, 2007). Cunningham ve Berti (1993)'e göre,

K_{ow} değerleri (logaritmik olarak), bitkinin bir kirleticiyi absorplama, taşıma ve metabolize etme yeteneğini tanımlayan üç gruba ayrılır (McPherson, 2007):

- a- $K_{ow} \leq 1$ olan, hidrofilik kirleticileri absorplayan, taşıyan ve metabolize eden bitkiler. Bu kirleticiler suda çözünür, absorpsiyonları su akışı ile kontrol edilir ve taban sularının kirlenmesinde ek bir çevresel tehdit oluştururlar.
- b- K_{ow} değeri 1 ile 4 arasında değişen kirleticileri absorplama, taşıma ve metabolize etme yeteneğinde olan bitkiler. Briggs ve diğ. (1982) tarafından yapılan bir çalışma log K_{ow} değeri 1.8 olan organik bileşikler bitkiler tarafından en yüksek düzeyde alınıp taşındığını göstermiştir, bunun altı ve üzerindeki değerlerde taşıma düşer (McPherson, 2007).
- c- Bitkiler genellikle K_{ow} değeri 4 den büyük olan kirleticileri absorplayıp, taşıyıp, metabolize edemezler. Çünkü oldukça hidrofobik ve lipofilik olan bu kirleticiler kökteki lipidlerin üzerine yapışır (Cunningham ve Berti, 1993; Schnoor ve diğ., 1995; Alkorta ve Garbisu, 2001; McPherson, 2007).

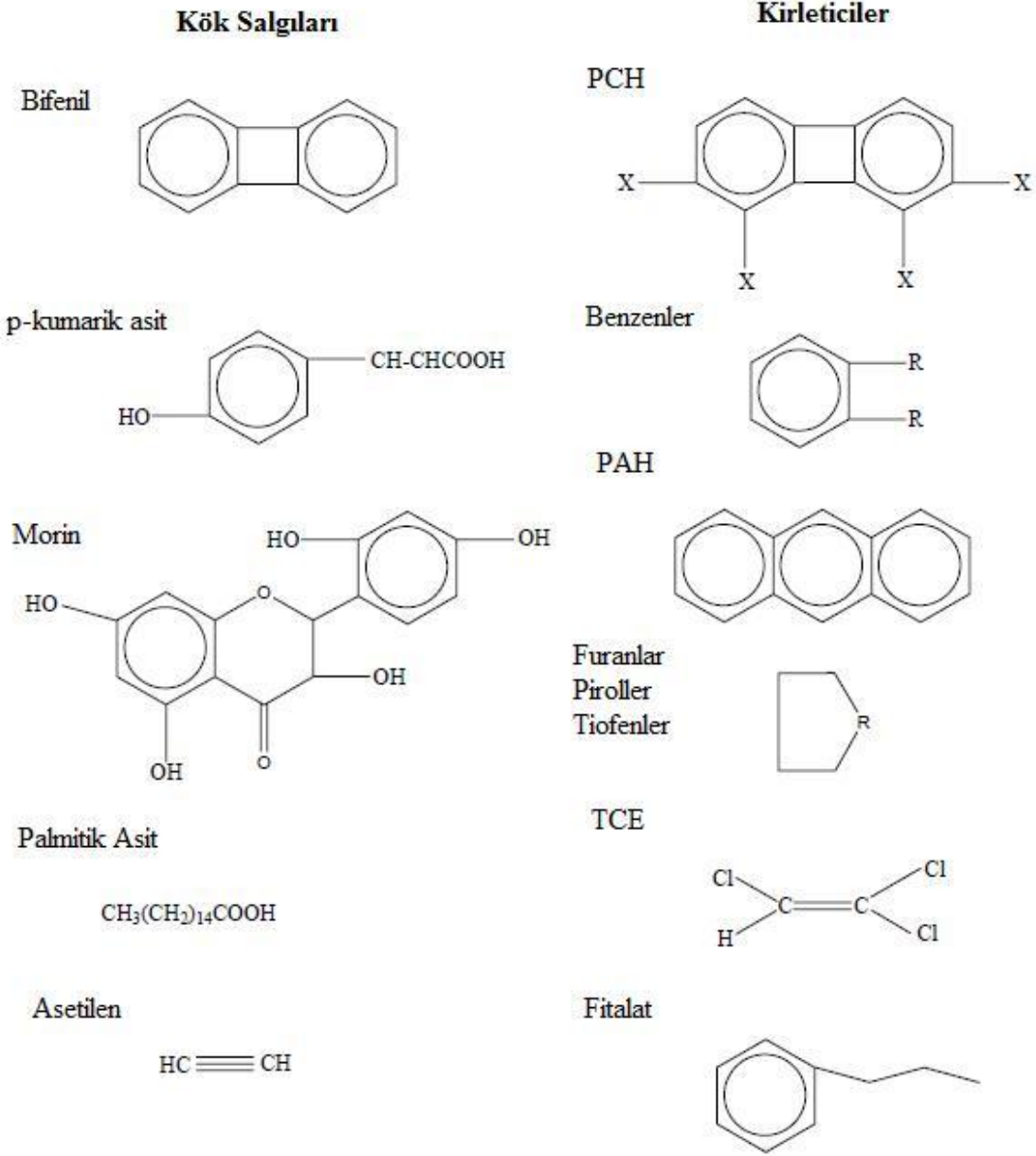
2- Kök Salgılarının Rolü

Fitodegradasyonun tanımı sadece kök tarafından salgılanan maddelerle kirleticinin parçalanması şeklindeyse de, kök salgıları remediasyona başka birçok yolla yardımcı olabilir (McPherson, 2007).

Araştırmalar kök salgılarının bazı kirleticileri parçaladığını göstermiştir (Salt ve diğ., 1998; Alkorta ve Garbisu, 2001; McPherson, 2007) ve Schnoor ve diğ. (1995) tarafından yapılan çalışmalar özel bitki kaynaklı enzimlerin 2,4,6-trinitrotoluen ve trikloretileni parçaladığını göstermiştir.

Kök salgılarının remediasyona yardımcı olabilecek diğer yolları kirletici biyoyararlılığını artırmak, toprağı kayganlaştırmak ve kometabolit olarak görev yapmaktır. Kök salgılarındaki organik asitler toprağın emici kısımlarıyla rekabet ederek kirleticilerin emilimini azaltır. Köklerden salınan lipidler ve steroller organik madde miktarını artırarak kirleticileri mikroorganizmaların etkisine maruz bırakırlar. Lipidler ve steroller aynı zamanda köklerin topraktan geçişini kolaylaştırırlar. Son olarak, kök salgıları, bazı petrol hidrokarbonları ile benzerliğinden dolayı kometabolitler olarak iş

görebilirler. Bazı kök salgıları ve kirleticilerin kimyasal benzerliği Şekil 2.11 de verilmiştir (McPherson, 2007).



Şekil 2. 11: Kök salgıları ve kirleticiler arasındaki kimyasal benzerlik (Siciliano and Germida, 1998' den değiştirilmiştir; McPherson, 2007).

Özet olarak fitodegradasyon organik kirleticilerin degradasyonu için gerekli olan kofaktör ya da enzimlerin bitkiler tarafından üretilmesi olarak tanımlanmaktadır (Tsao, 2003).

Fitovolatilizasyon

Çözünmüş formdaki organik ya da inorganik kirleticilerin transpirasyonel sistem aracılığı ile ortamdan alınarak buharlaşma ile atmosfere verilmesi fitovolatilizasyon olarak bilinmektedir (Tsao, 2003). Bir kirleticinin topraktan ya da taban suyundan alınarak bitkiden atmosfere atılması şeklinde özetlenebilir (McPherson, 2007).

Fitostimulasyon

Bitki ve kök çevresinde bulunan bakteriler aracılığı ile bileşiklerin daha az toksik veya toksik olmayan bileşiklere dönüştüğü degradasyon işlemi olan fitostimulasyon (geliştirilmiş) rizosfer biyoremediasyonu (parçalanması) olarak da isimlendirilmektedir.

Geliştirilmiş rizosfer parçalanması, rizosfer varlığında geliştirilen mikrobiyal aktivitenin sonucu olarak kirleticilerin parçalanmasıdır (Farrell ve diğ., 2000), topraktan kirleticilerin uzaklaştırılabilmesi için bir başka fitoremediasyon sürecini de içerir (McPherson, 2007).

Mikrobiyal parçalanma ve topraktaki kirleticilerin uzaklaştırılması iki farklı fakat birbiriyle ilişkili süreçte gerçekleşir; biyoparçalanma ve mikrobiyal alım. Biyoparçalanma organik bileşiklerin mikrobik kimyasallarla birleşip taşınmasıdır, mikrobiyal alım ise kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından zar aracılığıyla doğrudan alınmasıdır. Bu iki süreç birbiriyle ilişkilidir kirletici ya biyobaşkalaşım geçirmiş haliyle ya da orijinal şekliyle alınır. Geliştirilmiş mikrobiyal aktivite bazı durumlarda bitkinin daha sağlıklı olmasını sağlar bu da rizosferin sağlığını ve tüm fitoremediasyon sistemini etkiler (McPherson, 2007).

- 1- Petrol Hidrokarbonlarının Biyoparçalanması ve Mikrobiyal Alımı: Mikroorganizmaların kirleticileri parçalama ve alma yetenekleri iyi çalışılmıştır ve hava püskürtme, çiftçilik, organik gübre hazırlama, biyoreaktörler, gerçek remediasyon gibi diğer remediasyon tekniklerinin temelinde yatar (Riser-Roberts, 1998; McPherson, 2007).
- 2- Rizosferdeki Mikrobik Etki: Mikroorganizmaların kirleticileri tek başlarına tümüyle parçalama yetenekleri olsa da rizosferin sağlığı ve mikroorganizma topluluğuyla ortaklığı vejetasyonun gelişmesine ve yaşamını sürdürmesine bağlıdır. Mikroorganizmaların bazı kirleticilerin fitotoksitesini azaltarak bitki

sağlığına yardımcı oldukları saptanmıştır. Kirleticilerin fitotoksitesi ve besin maddelerinin sınırlı oluşu bitki gelişimini yavaşlatarak ya da önleyerek toprak remediasyonunu geciktirir. Mikroorganizmaların kirleticileri daha az fitotoksik ya da toksik olmayan ara ürünlere parçalayarak fitotoksiteyi azalttığı bulunmuştur (Siciliano ve Germida, 1998) ve azot fikse eden bakteriler gibi bazı bakteriler bitkilere besin sağlama yeteneğindedir (McPherson, 2007).

Fitostabilizasyon

Farrell ve diğ. (2000) de tanımlandığı gibi fitostabilizasyon topraktaki ya da tabansuyundaki kirleticileri hareketsiz bırakmak ya da biriktirmek için bitkilerin kullanımıdır ve üç kısma ayrılır: köklerle emilim ve biriktirme, kök yüzeyine yapışma, rizosferde humik materyallerle birleşme. Bu üç mekanizma, kirleticilerin emilim, taşınma ve metabolize edilmelerinde olduğu gibi her bir kirletici türü için K_{ow} değerine bağlıdır (McPherson, 2007).

- 1- Kökler Tarafından Emilim ve Biriktirme: Emilim ve biriktirme bitkinin köklerinde kalır. Kirleticiler başka bir bitki kısmına taşınmaz ve böylece yıkılmadan ya da buharlaşmadan birikirler. Bu, $\log K_{ow}$ değerleri 1-4 arasındaki kirleticilerde gerçekleşir (Cunningham and Berti, 1993; McPherson, 2007).
- 2- Köklere Yapışma: Bu mekanizmada kirleticiler kök yüzeyindeki lipidlere yapışarak orada kalırlar, Bu durum $\log K_{ow}$ değerleri 4 den büyük kirleticilerde meydana gelir (Cunningham and Berti, 1993; Schnoor ve diğ., 1995; Alkorta ve Garbisu, 2001; McPherson, 2007).
- 3- Petrol Hidrokarbonlarının Topraktaki Organik Bileşenlerle Kaynaşması: Bu mekanizmada kirleticiler topraktaki organik maddelerle birleşirler (McPherson, 2007).

Rizofiltrasyon

Rizofiltrasyon kök çevresinde çözünmüş halde bulunan kirleticilerin, kökler tarafından absorbe edilmesi, bitki köklerinin üzerinde çökmesi ya da adsorbsiyonudur. Sonuçta kirleticiler bitkinin içinde ya da üzerinde biriktirilir ya da taşınması engellenir. Kirletici daha sonra bitkinin fiziksel olarak çıkarılması ile uzaklaştırılır. Bu teknoloji metallerle ya da radyonüklidlerle kirlenmiş atık sular, yüzey suları ve yeraltı sularının temizlenmesi için öncelikli olarak kullanılmaktadır (Saleh ve diğ., 2004).

2.7. TOPRAĞIN VE KİRLETİCİLERİN FİTOREMEDİASYON ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Biyoremediasyon sürecinde petrol hidrokarbonları, karbondioksit, su, bakteriyel hücreler (biyokütle) ve humus materyali ile doğal olarak bulunan ya da yerli toprak mikroorganizmaları tarafından dönüştürülür. Kirilenmiş topraktaki hidrokarbon biyodegradasyonunun, kapsamını ve hızını etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunlar nem içeriği, havalandırma, besin miktarı, yaş, pH ve sıcaklık gibi toprakla ilgili özellikler olduğu kadar, hidrokarbon bileşiğinin moleküler yapısı, sınıfı, konsantrasyonu, ortamda inhibitörlerin ve kometabolitlerin varlığı, kirleticinin ayrılma derecesi (sıklıkla ciddi biyoyararlanım kısıtlarına yol açar) gibi etmenlerdir (Huesemann, 2004).

2.7.1. Toprağın Etkisi

Toprak tek başına, gerek fiziksel ve gerekse kimyasal olarak, mikrobiyal popülasyonun kompozisyonu, vejetasyon tipi, taşınma ve kirleticinin alınmasına etkisi nedeniyle fitoremediasyon üzerinde büyük etkiye sahiptir. Toprağın pH, besin konsantrasyonu, katyon değişim kapasitesi, fiziksel yapısı, geçirgenlik, kütle yoğunluğu, ısı, nem içeriği ve organik madde miktarı gibi faktörleri fitoremediasyonu etkiler (Donahue ve diğ., 1983; Rendig ve Taylor, 1989; Tan, 1994; Tumeo ve Guinn, 1997; Eweis ve diğ., 1998; Riser-Roberts, 1998; Siciliano ve Germida, 1998; Margesin, 2000; Gibb ve diğ., 2001; Huang ve diğ., 2003; Delille ve diğ., 2004; McPherson, 2007) Bir yerinde (In-situ) remediasyon teknolojisi olarak arazide bu faktörlerin çoğu değiştirilemez ve remediasyon koşulları çoğunlukla olduğu gibi bırakılır ya da küçük eklemeler yapılır. Bu faktörlerin birçoğu birbiriyle ilişki halindedir ve eklemeler çok dikkatli planlanmalıdır (McPherson, 2007).

pH

pH toleransı, nutrientlerin alımı ve kirleticiler nedeniyle, topraktaki suyun pH'ı vejetasyonun ve mikrobiyal topluluğun tipini belirler. Mikroorganizmaların optimum pH'ı 7'dir. Daha asidik topraklarda bakteriler besin maddeleri için mantarlarla rekabet edemezler. Besin çözünürlüğü, özellikle fosfor pH değişimlerine duyarlıdır, optimum pH 6,5 dir. Toprak pH'ı aynı zamanda katyon ve anyon adsorpsiyonunu da etkiler ve bu

da bazı besin maddelerinin ve kirleticilerin kil yüzeyine yapışmalarını etkiler (Riser-Roberts, 1998; McPherson, 2007). pH azaldıkça H^+ iyonu konsantrasyonu artar, iyonlar toprak partiküllerine eklenerek pozitif yüklü alanlar yaratır. Anyonik formdaki besin maddeleri, örneğin NO_3^- olarak azot ve $H_2PO_4^-$ ve HPO_4^{2-} olarak fosfor H^+ iyonlarıyla bağ yaparlar böylece daha az alınabilir hale gelirler. Bu etkilenmeleri dikkate alarak hidrokarbonların remediasyonu için optimum pH aralığı 5-7.8 olarak tanımlanmıştır (Dibble ve Bartha, 1979; McPherson, 2007).

Besin Konsantrasyonu

Makro (azot, fosfor, organik karbon ve potasyum) ve mikro (çinko, kalsiyum, mangan, magnezyum, demir, sodyum ve sülfür) besin maddelerinin uygun konsantrasyonları mikrobiyal popülasyonun ve vejetasyonun sağlığı için mevcut olmalıdır. Petrol hidrokarbonları ile kirlenen topraklarda organik karbon miktarının fazla oluşu diğer besin maddelerinin hızla azalmasına neden olur, genellikle azalan besin maddeleri azot ve fosfordur. Azalan besin maddelerinin (azot ve fosfor) ilavesinin remediasyonu arttırdığı bulunmuştur (Riser-Roberts, 1998; McPherson, 2007). Vejetasyon ve mikroorganizmalar arasındaki besin rekabeti tümüyle anlaşılamamıştır ve bu alanda daha çok araştırmaya ihtiyaç vardır (Siciliano ve Germida, 1998; McPherson, 2007).

Kasyon Değişim Kapasitesi

Kasyon değişim kapasitesi, kationik besin maddelerinin alınabilirliği demektir, özellikle potasyum, kalsiyum, magnezyum ve amonyum. Kasyon değişim kapasitesi pHa, topraktaki organik madde miktarına ve topraktaki kil miktarına bağlıdır (Donahue ve diğ., 1983; Tan, 1994; McPherson, 2007).

Toprak Dokusu, Geçirgenliği ve Kütle Yoğunluğu

Toprak dokusu, geçirgenliği ve kütle yoğunluğu, su, gaz ve kirleticilerin topraktan geçişini ve kök gelişimini etkiler. Bu üç faktör por büyüklüğü etkisinin bir yansımasıdır. İnce dokulu topraklarda küçük por büyüklüğü, daha az geçirgenlik sağlar ve yoğun toprakta suyun, gazların, kirleticilerin ilerleme oranı daha düşük olur ve kök gelişimine sekte vurur. Geniş porlar ise su, gaz ve kirleticilerin geçişini artırır. Yüzey topraklarının geçirgenliği ve kütle yoğunluğu toprağın sürülmesiyle artırılabilir ya da azaltılabilir (McPherson, 2007).

Sıcaklık

Toprak ve atmosfer sıcaklığının vejetasyon tipi, mikrobiyal populasyon ve kirletici alımı üzerinde büyük bir etkisi vardır. 10-40 °C arasında her 10 °C de bir mikrobiyal aktivite ikiye katlanır (Dellile ve diğ., 2004; Riser-Roberts, 1998; Bossert ve Bartha, 1984; McPherson, 2007). Ancak Gibb ve diğ. (2001) tarafından yapılan çalışmalar bunun her zaman böyle olmadığını göstermiştir (McPherson, 2007). Soğuk iklimlerdeki biyoremediasyon çalışmaları soğuğa adapte yerli mikroorganizmaların düşük sıcaklıklarda topraktaki petrol hidrokarbonlarını parçalayabildiğini göstermiştir (Tumeo ve Guinn, 1997; Margesin, 2000; Delille ve diğ., 2004; McPherson, 2007). Genel olarak diğer ortam koşulları eşitken mikroorganizma metabolizması yavaşladığından dolayı düşük sıcaklıklarda parçalanmanın daha az olduğu söylenebilir, soğuğa adapte olmuş mikroorganizmalar ise düşük sıcaklıklarda bile petrol hidrokarbonlarını parçalayabilirler (McPherson, 2007).

Kirletici alınabilirliği, ısı arttıkça azalan yapışma ve artan çözünürlük nedeniyle artmaktadır. Bununla birlikte sıcaklıktaki artma uçucu hidrokarbonlardan ötürü mikroorganizmalar üzerinde toksik etki yapabilmektedir. Hidrokarbon degrade edebilen bakterilerin tolere edebildiği en yüksek toprak sıcaklığının ne olduğu bilinmemektedir. Termofilik bakterilerin yükseltilmiş sıcaklıklarda (Ör: 60 °C) hidrokarbonları degrade etme yeteneğinde oldukları görülmüştür (Klug ve Markovetz, 1967; Mateles ve diğ., 1967; Kvasnikov ve diğ., 1974; Castaldi ve diğ., 1995; Huesemann ve diğ., 2002b; McPherson, 2007). Bununla beraber mikrobiyal parçalanma -2 ve 70 °C ler arasında meydana gelebilmektedir (McPherson, 2007).

Toprak sıcaklığı, toprak dokusu, nem miktarı, atmosferik sıcaklık ve derinlikle birlikte değişebilmektedir. Üst toprak özellikleri sebebiyle, derinlere gittikçe toprağın atmosfer sıcaklığında etkilenme oranı azalır. Günlük sıcaklık dalgalanmaları 30-40 cm'nin altındaki derinlikleri etkilemez. Mevsimsel dalgalanmalar ise 4m'den sonrasını etkileyemez (McPherson, 2007).

Nem Miktarı

Toprak mikroorganizmaları, sadece toprak neminin sınırlı bir aralığında petrol hidrokarbonlarını biyodegrade edebilirler. Eğer toprak çok kuru olursa, bakteri

büyümesi ve metabolizması önemli ölçüde azalır, hatta durur. Eğer toprak çok ıslak ya da sular altında olursa toprak havalandırması büyük ölçüde bozulabilir, sonuçta yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonların biyodegradasyonu için elverişli olmayan anaerobik koşullar oluşur. Petrol hidrokarbonlarının biyodegradasyonunu teşvik eden en uygun nem içeriği % 50-80 arasındadır (Bossert ve Bartha, 1984; McPherson, 2007).

Nem miktarı mikrobiyal aktiviteyi belirgin bir biçimde etkiler. Yeterli miktarda nem bakteri protoplasmasının ana unsurunun su olduğu düşünülürse faaliyeti sürdürebilmek için elzemdir bununla beraber besinlerin ve kirleticilerin taşınması için de gereklidir. Aksine çok fazla su gaz değişimini engeller ve toprakta anaerobik koşulların oluşmasını sağlar (Eweis ve diğ., 1998; McPherson, 2007). Aerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilen optimal biyoparçalanma, toprak kapasitesinin %50-%75 arasındaki nem içeriğinde olmaktadır (McPherson, 2007).

Oksijen

Alifatik, siklik ve aromatik petrol hidrokarbonların bozulmasındaki ilk adım, fonksiyonları için moleküler oksijene ihtiyaç duyan oksijenazlar tarafından bu bileşiklerin enzimatik oksidasyonunu içerir (Leahy ve Colwell, 1990; McPherson, 2007), kirlenmiş toprağın biyolojik temizleme sürecinin başından sonuna kadar aerobik koşulların devam etmesi gereklidir. Topraktaki oksijen konsantrasyonu %2-5 (v/v) oranının altına düştüğü zaman hidrokarbon biyodegradasyonunun yavaşladığı gözlenmiştir (Huesemann ve Truex, 1996; Hurst ve diğ., 1997; Leeson ve Hinchee, 1997; Hupe ve diğ., 1999; McPherson, 2007). Buna ek olarak çoğu petrollü hidrokarbonlar oksijen yokluğunda belirli bir derecede biyodegrade edilemezler.

Organik Madde

Topraktaki organik madde miktarı ve tipi, mikroorganizma popülasyonunu, besin maddelerinin alınımını, nem miktarını, katyon değişim kapasitesini ve kirleticilerin alınımını belirgin bir biçimde etkilemektedir (McPherson, 2007).

Topraktaki organik madde, humus, kerojen ve siyah karbondan oluşur, humus en belirgin organik bileşendir ve topraktaki organik karbonun %60-70' ini oluşturur (Donahue ve diğ., 1983; McPherson, 2007). Humus, bitki ve hayvan atıklarının,

mikrobiyal hücrelerin ve mikrobiyal atık ürünlerinin başkalaşıma maruz kalmış bir kombinasyonudur ve bunların kökenleri tanınmaz durumdadır (Eweis ve diğ., 1998; Riser-Roberts, 1998; McPherson, 2007). Kerojen tortul kayaların bir bileşenidir, hava ile aşınmaya dirençlidir ve toprağa ya tortul kayaların aşınması ile ya madencilikle, ya da kömürün yanması ile karışmıştır. Siyah karbon, kömür, akaryakıt, ya da orman yangınlarının sonucu toprağa katılan bir bileşendir (Huang ve diğ., 2003; McPherson, 2007). Humusu oluşturan bitki ve hayvan atıklarının parçalanması mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir, bu parçalanma sırasında açığa çıkan besin maddelerini kendileri absorbladıkları gibi bitkiler için de besin kaynağı oluştururlar. Bu bozunma sırasında salınan maddelerin büyük bir kısmı karbon, az miktarda oksijen, hidrojen ve daha az miktarlarda azot, fosfor, sülfür, bor ve molibdendir (Donahue ve diğ., 1983; McPherson, 2007). Humus aynı zamanda nem oranı ve toprak geçirgenliği için de önemlidir. Humus çok miktarda suyu depolama kapasitendedir (kendi ağırlığının 2-3 katı kadar). Mikrobiyal aktiviteden dolayı toprak kümelenmesine katkı sağlar, toprak porlarını genişletir ve daha iyi drenaj sağlar. Humus miktarı iyon değişimi için geniş negatif yüzeyli alanlar sağladığından katyon değişim kapasitesini de belirgin bir biçimde etkiler (Donahue ve diğ., 1983; McPherson, 2007). Bu faktörler biyoremediasyon için önemli olmakla birlikte belki de en önemlisi organik madde miktarının kirleticilerin alınımına olan etkisidir.

2.7.2. Kirleticilerin Etkisi

Hidrokarbonlar ile kirlenmiş toprakta, petrolün bulunuşu, üretimi, rafine edilmesi, taşınması veya depolanması sırasında dökülen ham petrol veya türevleri bulunmaktadır. Ham petrol, alkanlar, izo ya da dallanmış alkanlar, sikloalkanlar, monoaromatikler, poliaromatikler veya polinükleer aromatik hidrokarbonlar, heterosiklikler veya azot, sülfür ve oksijen içeren polarlar olmak üzere basitçe 6 başlık altında toplanabilen onbinlerce farklı hidrokarbon içermektedir (Huesemann, 2004; McPherson, 2007). Kirleticilerin fitoremediasyon üzerinde oldukça fazla etkisi vardır. Petrolle kirlenmiş bir toprağın geniş kapsamlı biyodegradasyonu büyük ölçüde ham petrolün ya da yakıtın tipine yani karakterine bağlıdır. Örneğin yüksek moleküler ağırlıklı kompleks bir hidrokarbon bileşiği ile kirlenmiş bir toprağın biyoremediasyonu, düşük moleküler ağırlıklı kolay degrade olabilir dizel yakıtla etkilenmiş bir toprağa göre daha zordur (Yaron ve diğ., 1996; McPherson, 2007). Tüm bu ilişkiler önemli olmasına karşın, eğer

kirletici alınamıyor ya da parçalanamıyorsa bir anlamı yoktur. Biyoyararlanım kirletici alımını ve bitkiler ile mikroorganizmalar tarafından parçalanmasını yönetir (McPherson, 2007).

Kirleticilerin Toprağa Soğurulması

Kirletici biyoyararlılığı, kirleticinin K_{ow} değerinden ve topraktaki organik madde miktarından oldukça etkilenir. Hidrofobik ($\log K_{ow} > 1$) organik bileşikler, topraktaki katı toprak partikülleri etrafında ince tabakalar halinde bulunan ya da toprak partiküllerinin içindeki organik maddeleri tutacaktır (Lyman ve diğ., 1992; Domenico ve Schwartz, 1997; McPherson, 2007). Kirleticilerin organik maddeler tarafından tutulması mikroorganizmaların kirleticileri akışkan haldeyken daha kolay almaları nedeniyle fitoremediasyonu etkileyecektir (McPherson, 2007).

Yaşlanma

Bir dizi çalışma toprağa emilim ve topraktan çıkarılmanın kinetik bir süreç olduğunu göstermiştir, baştaki hızlı emilim ve salınım fazının daha yavaş bir emilim ve salınım fazıyla takip edildiğini ortaya çıkarmıştır. Emilim ve salınımın baştaki hızlı kısmı dakikalar ya da saatler içinde gerçekleşirken yavaş faz haftaları ya da ayları bulabilir (Alexander, 1995; McPherson, 2007). Sulu ıslak topraklardaki zengin emilim bölgelerinde kirletici sıvı kütlesi boyunca yatay olarak hareket eder ve diffüze olur, toprak partiküllerini saran ince su filmi içinde çözünür ve partikülün yüzeyi tarafından tutulur (Lyman ve diğ., 1992; McPherson, 2007). Bunlar yüzey emilim alanı olarak adlandırılırlar ve hızlı emilim/salınım alanları olduğu düşünülür. Yüzey emilim alanlarından, suyun partiküllerin üzerinde porlarda işgal ettiği alanlara taşınan kirleticiler burada partikül tarafından tutulurlar. Partikülün porlar içindeki emilim alanları ve katı partikül alanlarının yavaş emilim/salınım alanları olduğu düşünülür (Alexander, 1995; Pignatello ve Xing, 1996; McPherson, 2007).

Toprağın ve kirleticilerin etkisine ilave olarak, yüksek hidrokarbon konsantrasyonları, ortamda inhibitör varlığı (aşırı azot gübrelemesi gibi), tuzlar, ağır metaller, yetersiz miktarda hidrokarbon degrade eden mikroorganizma bulunması, kometabolizma eksikliği, doğal direnç ve sınırlı biyoyararlanım da ham petrol biyodegradasyonunu kısıtlayabilmektedir (Huesemann, 2004).

2.8. FİTOREMEDİASYON İÇİN BİTKİ SEÇİMİ

Farklı fitoteknolojiler çeşitli bitki özelliklerinden yararlanır ve her biri için farklı bitki türleri kullanılır. Fitoremediasyon için uygun olan bitkilerin genel özellikleri şöyle sıralanabilir; hızlı gelişim, yüksek biyokütle oranı, rekabetçi, dayanıklı ve kirliliğe toleranslı. Ek olarak, bitki tarafından alınma, taşınma ve hasat edilebilir dokularda biriktirilme inorganiklerin fitoekstraksiyonu için önemli unsurlardır. Fitodegradasyon için uygun bitkiler ise geniş ve yoğun kök sistemleri taşımali ve ayrıştırma enzimleri bol olmalıdır. Geniş bir kök yüzey alanı aynı zamanda fotostimulasyon için de uygundur, mikrobiyal gelişimi destekler; daha da önemlisi özel salgıların üretimi özellikli bitki-mikroorganizma ilişkileri yoluyla rizodegradasyonu destekler (Pilon-Smits, 2005).

Hidrokarbon Kirleticilerinin Bitkide Parçalanması

Kirlenmiş topraktaki bitki örtüsü, hidrokarbonların parçalanmasında bir dizi rol oynar, bunların arasında topraktaki bakteri popülasyonunu artırmak da vardır, bazı durumlarda kirleticileri aktif olarak kendileri de metabolize ederler (Olsen ve diğ., 2003; Fernet, 2008). Hidrokarbonlar bitki örtüsüne değişik yollarla girmektedirler; topraktan kökler aracılığıyla ya da atmosferden yapraklarla alınırlar.

Bitkiler ve tohumlar değişik mikroorganizmalarla çevrilmişlerdir. Tohum, patojenlerle, toprak mikroorganizmalarıyla ve kirleticilerle bitkinin ilk karşılaşma noktasıdır. Tohumlar toprağın değişiminde, mikroorganizmalarla birlikte rol oynarlar. Spermosfer çimlenen tohumu kuşatan toprağın kısa ömürlü, hızlı değişim gösteren dinamik bir bölgesidir ve rizosferin eşdeğeridir (Nelson, 2004; Fernet, 2008). Tohum şişme sırasında çevresine salgıladığı salgılarla bu bölgedeki mikrobiyal popülasyonu uyarır. Bu ilişkinin, bitkinin tüm yaşamı boyunca süren uzun vadeli etkileri vardır.

Yaprak yüzeyleri stomada gerçekleşen gaz değişimindeki absorpsiyon sürecinde geniş bir alan sağlar ve kuru ve ıslak dönemlerde adsorpsiyon için alan oluşturur (Tinsley, 2004; Fernet, 2008). Yapraktaki mumlu kütikula tabakası bitkiyi su kaybından ve hastalık etmenlerinden korur. Lipofilik tabiatla olan bazı hidrokarbonlar, kütikulanın lipofilik tabiatından dolayı yaprak yüzeyinden kolayca adsorblanır. Bitkiler, kütikula

tabakaları aracılığıyla atmosferden hidrokarbonları adsorblayarak remediasyon yaparlar (Olsen ve diğ., 2003; Fernet, 2008).

Sıvı fazdaki hidrokarbonlar kökler aracılığıyla bitkiye alınırlar. Suda çözünme yeteneğine sahip hidrokarbonlar ve oktanol-su dağılım kat sayısı ($\log K_{OW}$) 0.5-3.0 arasında olanlar potansiyel olarak bitki tarafından alınabilir. Bununla birlikte bileşik arzu edilmeyen karakterdeyse yani suda çözünürlüğü azsa ve yüksek $\log K_{OW}$ değerine sahipse bitkiye alımı mümkün olmayacaktır. Molekül ağırlığı küçük olan hidrokarbonlar ve molekül ağırlığı büyük olmakla birlikte bitki dışında hidroksillenme kabiliyetinde olanlar bitki tarafından daha kolay alınabilmektedirler (Fernet, 2008).

Toprağın katı parçalarındaki yüzeylere yapışmaya meyilli olan büyük moleküllü ve daha kalıcı PAH molekülleri, lipofilik tabiatları nedeniyle kök yüzeyine yapışarak parçalanmak için ilk adımı gerçekleştirirler. Schwab ve diğ. (1998) yonca (*Medicago sativa* L.) ve uzun bir çim türü olan (*Schedonorus phoenix* (Scop.) Holub) kökleri tarafından naftalenin adsorblandığını bulmuştur. Bitki yaşı arttıkça adsorblanan hidrokarbon miktarı da artmaktadır. Bitki kökleri ve toprağın karşılıklı karmaşık ilişkileri bitkinin genel durumunu belirler ve bu ilişkiler bitkinin besin gereksiniminin giderilmesinde ve topraktaki bitki örtüsünün potansiyel remediasyonun gerçekleşmesinde rol oynar (Fernet, 2008).

Kirletici bitkiye girdiğinde okside olur ya da parçalanır ya da bitkide birleşir ve izole olur. Tüm durumlarda bitki monoksijenazları ya da peroksidazları kirleticiyi hidroksilleyerek polar olmayan organiklere dönüştürür ve kirleticinin daha kolay taşınabilmesine olanak verir (Olsen ve diğ., 2003; Fernet, 2008). Bileşiğin fizikokimyasal karakterine bağlı olarak, bu bitki enzimleri, bileşiği en sonunda, çeşitli yollarla, karbondiosit ve suya kadar parçalarlar. Kirleticiler aynı zamanda şekerler, amino asitler, küçük peptidlerle birleşebilir ve vakuollerde ya da başka bir hücresel yapıda depolanabilir (Fernet, 2008).

Bitkiler, çok çeşitli yollarla kirlenmiş toprağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişiminde rol oynarlar. Kök salgıları ve tohumlar aracılığı ile topraktaki organik madde miktarını artırır, toprağın üst tabakalarındaki gözenekleri arttırırlar, serbest

oksijen aracılığı ile toprağı havalandırırlar, hidrolik gradienti tersine çevirerek su ile kimyasalların hareketini yavaşlatırlar (Susarla ve diğ., 2002; Fernet, 2008). pH değişimi, gelişim esnasında kök şapkasına proton akışına yanıt olarak rizosferde meydana gelir (Pearce ve diğ., 1995; Fernet, 2008). Liste ve Alexander (2000) çeşitli tahıl ve bahçe bitkilerinin topraktaki piren parçalanmasını artırdığını gözlemlemişlerdir (Fernet, 2008). Derin kök sistemine sahip bitkiler, temasta bulundukları toprak hacmi nedeniyle muhtemelen remediasyonu daha da fazla artıracaklardır (Sung ve diğ., 2003; Fernet, 2008).

Birçok çim türü ve geniş yapraklı otsu bitki üzerinde hidrokarbonları parçalama yeteneğı ya da topraktaki kirliliğe karşı dayanıklılıkları çalışılmıştır. Bazı bitki türleri kirlenmiş alanlarda yapılan botanik araştırmalarıyla potansiyel fitoremediasyon bitkileri olarak tanımlanmışlardır (Robson ve diğ., 2004; Fernet, 2008). Örneğın mavi Amerikan çimi (*Bouteloua gracilis* (Willd. Ex Kunth) Lag. Ex Griffiths), Kanada eşekdikeni (*Cirsium arvense* (L.) Scop.), tuzotu (*Didtichlis spicata* (L.) Greene), narin buğday çimi (*Elymus trachycaulus* (Link) Gould ex Shinners), batı buğday çimi (*Pascopyrum smithii* (Rydb.) A. Löve), batı inciçiçeğı (*Symphoricarpos occidentalis* Hook.) ve çok çiçekli yıldız (*Symphotrichum ericoides* (L.) G.L. Nesom var. *pansum* (S.F. Blake) G.L. Nesom), kirlenmiş alanlarda saptanmıştır. Yonca (*Medicago sativa* L.), uzun buğday çimi (*Thinopyrum ponticum* (Podp.) Z.W. Liu & R.C. Wang) ve kırmızı üçgül (*Trifolium pratense* L.) ise hidrokarbonlarla kirlenmiş alanlarda saptanmıştır (Frick ve diğ., 1999; Fernet, 2008). Mavi Amerikan çimi, sürünücü kırmızı çim (*Festuca rubra* L.), çok yıllık çavdarotu (*Lolium perenne* L.), yonca ve batı buğday otu remediatör olarak kanıtlanmış türlerdir (Aprill ve Sims, 1990; Frick ve diğ., 1999; Fernet, 2008).

Çalışmalar göstermiştir ki kök salgıları ve bitkisel hücre atıkları rizosfer mikroflorasının substrat olarak faydalanabileceğı dikkate değer karbon ve besin kaynaklarıdır (Biondini ve diğ., 1988; Miya ve Firestone, 2001; Fernet, 2008). Substratlardaki bu artış mikroorganizma yoğunluğunun artmasına neden olur (Liste ve Alexander, 2000; Fernet, 2008). Toprak sistemlerindeki yüksek oranda bulunan mikroorganizma topluluğı yüksek oranda parçalanma demektir. Buna ek olarak bitkilerde gerçekleşen transpirasyon suda çözünmüş kirleticilerin uzak alanlardan köke doğru hareket edip, toplanmasına neden olur (Liste ve Alexander, 2000; Fernet, 2008). Hidrokarbonların

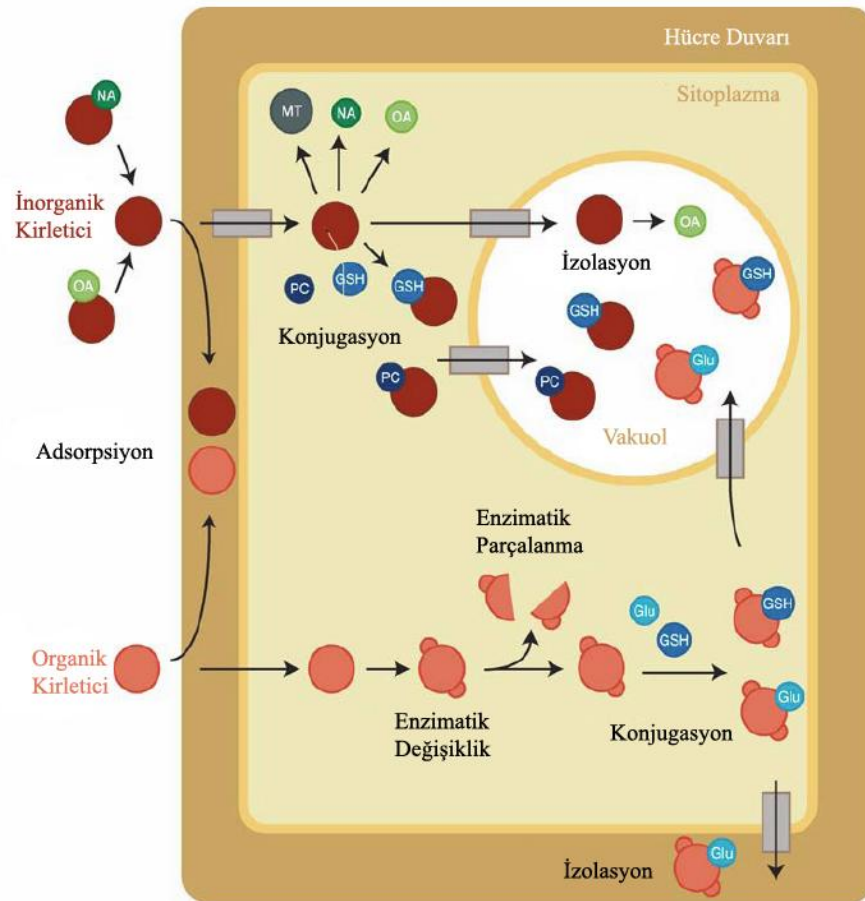
lipofilik tabiatları nedeniyle, köklere adsorbe olmaları topraktaki hidrokarbonlar için önemli bir azalma nedenidir (Schwab ve diğ., 1998; Fernet, 2008). Bu süreçleri zenginleştirmek ve hızlandırmak için besin maddesi ekleme, pH ve nem kontrolü, mikroorganizma eklemek gibi yollar da izlenebilir (Brodkorb ve Legge, 1992; Fernet, 2008).

Bitki kökleri mikroorganizma eklemek için ideal bölgelerdir ve kök salgıları aminoasitler, organik asitler, şekerler, enzimler, kompleks karbonhidratlar içerirler (Tesar ve diğ., 2002; Fernet, 2008). Bitkiler mikroorganizmalar için uygun bir ortam yaratırlarken, mikroorganizmalarda kirlenmiş topraklarda bitki yaşamına destek olur. Sağlıklı bir kök sistemi mikroorganizmaların varlığından olumlu yönde etkilenir ve bitkiler rizosfer ortamındaki değişiklikleri tetiklerler (Pearce ve diğ., 1995; Fernet, 2008).

Bitkilerin eklenmesi, özellikle çayır bitkileri, topraktaki mantar miktarını artırır. Mikorizal mantarlar fosfor gibi besin maddelerinin alımını hızlandırırlar ve kök sisteminde tutulan toprak miktarını artırır (Pearce ve diğ., 1995; Fernet, 2008). Endofit enjeksiyonu kök sürgünlerinin sayısını artırarak çoğalmayı teşvik eder ve tohum üretimi, özellikle suyun kısıtlı olduğu bölgelerde, köklerden su ve besin alım miktarını artırır (Morse ve diğ., 2002; Hesse ve diğ., 2003; Fernet, 2008). Mantar ve kök sistemi tarafından tutulan toprak, remediasyona uğrayan toprak hacmindeki artış anlamına gelir. Mantarlar PAHlar gibi bir çok bileşiği okside etme kabiliyetindedir ki bu okside olan bileşiklerin suda çözünürlükleri de biyoyararlanılabilirlikleri artırmaktadır (Meulenberg ve diğ., 1997; Fernet, 2008).

Mantarlar ve diğer bir çok mikroorganizma bir çok çim (Poaceae) türünün köklerinde mutualistik olarak yaşar ve bitki-mantar-mikroorganizma gelişimine destek verir (Pearce ve diğ., 1995; Fernet, 2008). Bitki, mantar ve bakterilerde (endofitik ve kök-koloni) peroksidazlar, dioksigenazlar, P450 monooksigenazlar, laktazlar, fosfatazlar, dehalojenazlar, nitrilazlar ve nitroredüktazları içeren enzimlerin kirleticilerin degradasyonunda rol oynadıkları tespit edilmiştir (Gerhardt ve diğ., 2009).

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi kökler kirleticilerin çözünürlüğünü artıran çeşitli salgılar salabilirler ve böylece kirleticiler bitki tarafından alınabilir. Bitki içinde ise bazı kıskacılayıcı (kelatlayıcı) bileşikler inorganik ve organik kirleticilere dayanıklılıkta, ayrılmasında ve taşınmalarında rol oynarlar. Fitosiderofotlar, Fe ve diğer bazı metallerin otsu bitkiler tarafından alımında iş gören kıskacılayıcılardır, nikotinamidden sentez edilirler, aralarında peptid bağı olmayan üç metionin bileşiğinden oluşmuştur. Nikotinamin de metalleri kıskacılar ve taşınmasında rol oynar. Organik asitler (sitrata, malat, histidin v.b.) sadece köklerden metallerin alınmasında görev yapmakla kalmayıp aynı zamanda taşınmasında, ayrıştırılmasında ve metallere karşı dirençte de rol oynarlar. Köklerde kıskacılanan metaller vakuolde saklanabilir ya da ksilem boyunca gövdeye taşınabilir (Pilon-Smits, 2005).



Şekil 2. 12: Bitki hücrelerinde organik ve inorganik kirleticilere tolerans mekanizması. Detoksifikasyon genellikle konjugasyon ve ardından kirleticilerin daha az zarar verebildiği vakuol ve apoplastta izolasyonla gerçekleşir. Kıskacılayıcılar şöyle gösterilmiştir; GSH: Glutasyon, Glu: Glukoz, MT:Metallotiyoninler, NA:Nikotinamin, OA:Organik Asitler, PC:Fitokelatınler. Aktif taşıyıcılar oklu kutularla gösterilmiştir (Pilon-Smits, 2005).

Şekil 2. 12' de görüldüğü gibi organikler konjuge edilebilir, depolanabilir ya da enzimatik olarak parçalanabilirler. Köklerde gerçekleşen kıskaçlama köklerde tecrit edilme, taşınma ve dayanıklılığı artırma yoluyla fitoremediasyon sürecini etkiler. Köklerde kıskaçlama fitostabilizasyon için arzu edilen bir durumdur (yaban hayatın kirleticiye maruz kalmasını engeller) ksileme taşınması ise fitoekstraksiyon için önemlidir. Eğer kıskaçlama bu denli yararlıysa bitki seçimi ya da mühendislikle daha fazla kıskaçlayıcı elde etmek için araştırma yapılması kaçınılmazdır. Köklerde tecrit edilme ve ksileme taşınma süreçlerine gen anlatımının artırılmasıyla (overexpression) ya da sıralı membran taşıyıcılarının yıkımıyla müdahale edilebilir (Pilon-Smits, 2005).

Kökten gövdeye taşınma, ilk olarak ksilem apoplastından geçerek kök simplastından membranlara ulaşmayı gerektirir. Kök endodermisindeki geçirgen olmayan suberin tabakası (Kaspari şeridi) çözeltilerin topraktan ya da kök apoplastından ksileme doğru akışını engeller. Organik kirleticiler membranı kök simplastından ya da ksilem apoplastından difüzyonla geçer. TSCF (transpirational stream concentration factors: Transpirasyonel buharlaşma konsantrasyon faktörü) bir bileşiğin ksilem sıvısındaki konsantrasyonunun dışarıdaki çözeltiye oranıdır ve gövdeye alımının ölçüsüdür. Böylece organikler için TSCF, RCF (Root concentration factor: Kök konsantrasyon faktörü) nin hidrofobikliğiyle benzer bir bağlantı gösterir. Log K_{ow} değeri 0,5 ile 3 arasında olan bileşikler ksilemde kolaylıkla taşınır ve gövdeye iletilirler (Pilon-Smits, 2005).

Organikler yaprak sitoplazmasına basit difüzyonla girer, giriş oranı yukarıda belirtildiği gibi kirleticinin kimyasal yapısına bağlıdır. Kirletici içeri girdiğinde bazı dokulara ya da hücre içinde bazı bölgelere alınır. Kirleticiler genellikle hücre işleyişine en az zarar verecekleri bölgelerde toplanır. Hücresel düzeyde bu bölgeler vakuoller ya da hücre duvarıdır. Doku düzeyinde ise epidermis ve trikomlarda birikebilirler. Kirleticiler dokuya alındıklarında ya kıskaçlayıcılar tarafından bağlanırlar ya da konjuge olurlar (Pilon-Smits, 2005).

GSH ile konjugasyon izolasyonda ve organik kirleticiye dayanıklılık da rol oynamaktadır. Organikler için alternatif bir konjugasyon-izolasyon mekanizması da glukoz ya da bir malonil grubuna bağlanmaktır bunu vakuole ya da apoplasta taşınma

izler. Bu konjugasyon basamaklarına glukoziltransferazlar, maloniltransferazlar ATP-bağımlı pompalar aracılık eder (Pilon-Smits, 2005).

Organik kirleticilerin birikimi tipik olarak üç evre içerir: kimyasal modifikasyon, konjugasyon ve izolasyon (Şekil 2.12) Bu süreçlerin dizilimi memelilerdeki detoksifikasyon mekanizmalarına benzerliğinden dolayı “yeşil ciğer modeli” olarak adlandırılır. Enzimlerin ve taşıyıcıların bazı doğal fonksiyonları, flavanoidler gibi doğal bileşiklerin, alkaloidlerin biyosentezini ve taşınmasını kapsar ve biyotik strese karşı bitkiyi savunur (Pilon-Smits, 2005).

Bitki kökleri tarafından organik bileşiklerin absorpsiyonu ve kirleticilerin göreceli lipofilisiteleri arasında doğrudan bir ilişki vardır. Absorblanan kirleticiler bitki dokularına bağlanır ve sonra biyolojik olarak daha az bulunurlar ve daha sonra kimyasal ekstraksiyonla ortadan kaldırılabilirler. Bitkiler kökleri tarafından biriktirilen topraktaki organik kirleticileri doğrudan ekstrakte edip kullanabilir, ksilem ile taşıyarak daha sonra buharlaşma ile yaprak yüzeyinden verebilirler (Saleh ve diğ., 2004).

İnorganik kirletici maddelerin aksine, organik kirletici maddeler bitkiler ya da onlarla ilişkili mikroorganizmalar tarafında degrade edilebilir hatta mineralleştirilebilirler. Organik kirleticilerin yukarılara hareket etmesi rizosfer mikroorganizmalarının yetenekleri ile desteklenebilen bitkilerin kök ve gövdesindeki birçok metabolik aktivite ile gerçekleşir. Araştırmalar birçok organik kirleticinin temizlenmesinde en iyi stratejinin bitki ve mikroorganizmaların beraber kombine edilmesi olduğunu göstermiştir. Buna alternatif olarak biyodegradasyonla ilgili mikrobiyal genlerin ifade edilmesi ile oluşturulabilecek transgenik bitkiler düşünülebilir (Cunningham ve Ow, 1996).

Fitoremediasyon için Transgenik Bitki Çalışmaları

Tarihsel olarak bakıldığında fitoremediasyon için üretilen ilk bitki mayadan kadmiyuma yüksek tolerans gösteren metallothionein geni aktarılan tütün (*Nicotiana tabacum*) ya da civaya yüksek tolerans için civa iyon redüktaz geni aktarılan *Arabidopsis thaliana* bitkileridir (Misra ve Gedamu, 1989; Rugh ve diğ., 1996; Aken, 2008). Tütün bitkisinde patlayıcıların ve halojenli organik bileşiklerin fitoremediasyonu için bitki değişim

alışmaları yapılmıştır (French ve diğ., 1999; Doty ve diğ., 2000; Aken, 2008). Tütün ve *A. thalina* iyi birer laboratuvar modeli olmasına karşın küçük yapıları yüzünden arazi çalışmaları için uygun değildir. Bu sebeple hızlı gelişen, yüksek biyokütleyle sahip ve fitoremediasyon için ideal özelliklerinden dolayı kavak ağaçlarının (*Populus sp.*) genetik transformasyonuna özel bir ilgi oluşmuştur. Fitoremediasyon için ilk transgenik kavağı Gullner ve diğ. (2001) geliştirmişlerdir (Aken, 2008).

Doty ve diğ. (2000) insan sitokrom P450 genini tütün bitkisinde eksprese ederek TCE metabolize etme yeteneğı yabancı çeşidinden 640 kat daha hızlı olan bir transgenik bitki üretmişlerdir. Aynı grup daha sonra tavşan sitokrom P450 geni eklenmiş *Atropa belladonna* bitkisinin transgenik saçak kök kültürlerinde daha hızlı TCE metabolizması görülmüştür. Transgenik bitkilerin kirli havadan uçucu bileşikleri transgenik olmayanlara oranla daha yüksek oranda uzaklaştırdığı gösterilmiştir: % 79 TCE (kontrole göre), % 49 Vinil klorid (% 29 luk kontrolle karşılaştırıldığında) ve yaklaşık % 40 Benzen (% 13 lük kontrolle karşılaştırıldığında) (Aken, 2008).

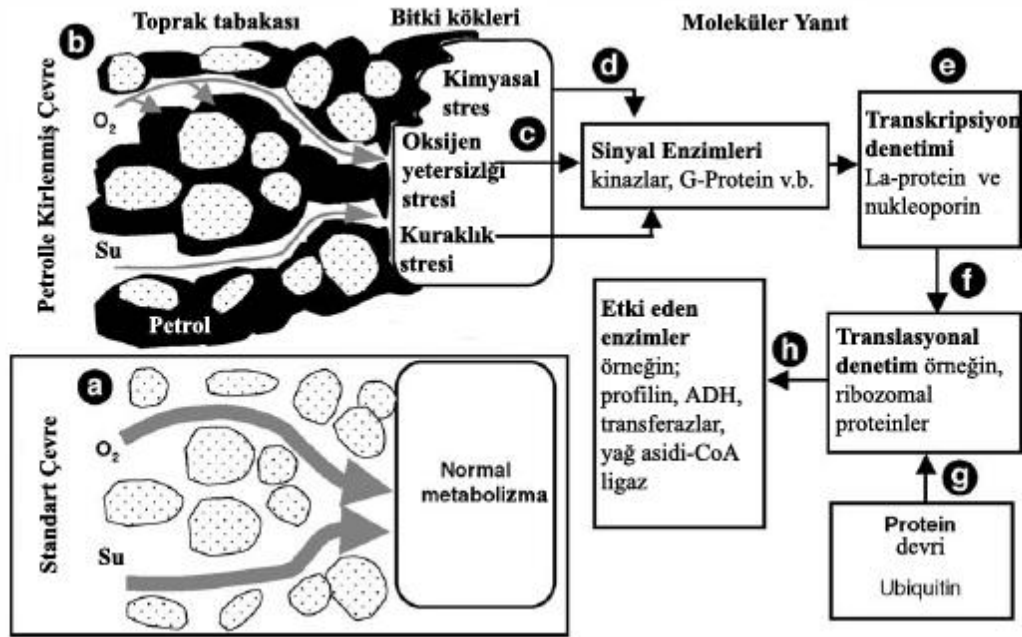
Federal kanunlar transgenik orman ağaçlarının kullanılmasını sınırlamaktadır. Fitoremediasyonda daha ileri düzeydeki gelişmeler transgenlerin çevreye dağılmasını kontrol eden genetik kullanım sınırlaması teknolojilerini kapsamaktadır. Buna GURTs (Genetic Use Restriction Technologies: Genetik kullanım sınırlaması teknolojileri) denmektedir. Transgenik tarım bitkileri için riskler genetik olarak değişmiş organizmalarla aynıdır. Dengeli ve minimize durumda tutulmalıdır (Aken, 2008).

Transgenik bitkiler arazide test edilmektedir ve riskleri belirlenmiştir. Kullanımları kabul görmekle birlikte transgenik tarım bitkileri gibi henüz yeterli yasal düzenlemeye sahip değildir. Aynı zamanda ekosistemdeki kirleticilerin hareketi ve bunların riskleri ile ilgili daha fazla bilgi elde edilebilmektedir. Temizleme hedeflerinin kuralları kirli alanların gelecekteki kullanımlarıyla, kirleticinin biyoyararlanırlılığıyla ve kirleticinin yapısıyla ilgili olarak düzenlenebilir. Çünkü fitoremediasyon sadece kirleticinin biyoyararlanırlılık fraksiyonunu düzenler, temizleme hedefleri bu teknolojinin güçlükleriyle sınırlıdır. Hedefler kirletici fraksiyonunun biyoyararlanırlılığına göre ayarlanırsa fitoremediasyon daha geniş oranda uygulanabilir olur. Bu temizleme maliyetlerini düşürecek ve sınırlı fonlarla daha fazla alanın temizlenmesini

sağlayacaktır. Araştırmalardan elde edilen yeni bilgiler ve bitki materyali arazide fitoremediasyon için denenmiştir. Transgenik bitkilerle ilgili arazi deneyleri umut verici sonuçlar göstermektedir. Fitoremediasyonun etkinliğini kanıtlayan daha fazla sonuç kullanımını artıracaktır ve daha az maliyete daha fazla alanın temizlenmesi sağlanabilecektir (Pilon-Smits, 2005).

Petrolün Bitkide Yarattığı Stres

Peña-Castro ve diğ. (2006), petrol hidrokarbonlarının yarattığı stres ortamında yetişen Bermuda çiminin (*Cynodon dactylon* L.) köklerinde up-regüle genlerin izolasyonu ve tanımlanması konulu araştırmalarında bu bitkinin petrol stresine verdiği moleküler yanıtı Şekil 2.13’ de görüldüğü gibi şematize etmişlerdir.



Şekil 2. 13: Bermuda çiminin petrol stresine verdiği moleküler yanıtın teorik modeli (Peña-Castro ve diğ., 2006).

Normal koşullarda yetişen, toprak matriksi ile arasında yeterli ilişki olan ve kök yapısı oksijen ve su geçişine izin veren Bermuda çimi Şekil 2.13a’ da görülmektedir. Ancak kökler petrol ile kirlenmiş bir çevrede yetişirse, toprak partikülleri hidrofobik bir tabaka ile kaplanır, ki bu da su alınabilirliğini azaltır ve toprak mikroorganizmalarının oksijene ihtiyacını artırır (Şekil 2. 13b). Bu durum oksijensizlik ve kuraklık stresine neden olur. Ek olarak kirleticinin hidrofobik tabiatı kimyasal strese neden olmaktadır (Şekil 2. 13c).

Sinyal enzimleri uyarılır ve sinyal enzimlerini teşvik eden bir dizi enzimle iletişime geçer (Şekil 2. 13d). Trankripsiyonal (Şekil 2. 13e) ve tranlasyonel kontrol (Şekil 2. 13f), sentezi teşvik eden protein devri (Şekil 2. 13g) ve etki eden enzimler petrol tarafından uyarılan zararlı etkilere karşı yatıştırıcı rol oynamaktadır (Şekil 2. 13h).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. HAM PETROL

Rafinerilerimizde, temin edilen ve işlenen yerli ham petrol miktarı gün geçtikçe artmasına karşın ihtiyacın büyük bir kısmı ithal ham petrolerin işlenmesi ile sağlanmaktadır (Tablo 3.1).

Tablo 3. 1: Türkiye’de kullanılan ham petrol çeşitleri (Tüpraş, 2010).

Hammadde Temini (1000 Ton)	2007	2008	2009	Hammadde İşleme (1000 Ton)	2007	2008	2009
İthal Ham petrol	23.446	21.743	14.193	İthal Ham petrol	23.529	21.902	14.336
Yerli Ham petrol	2.091	2.166	2.237	Yerli Ham petrol	2.060	2.306	2.639
Toplam	25.537	23.910	16.430	Toplam	25.590	24.208	16.975

Türkiye Petrol Rafinerileri Anonim Şirketi (TÜPRAŞ) ile yapılan görüşmeler sonucunda ithal ham petroler içerisinde ülkemizde en çok kullanılan Rus kökenli bir petrol olan Siberian Light (SBL) ham petrolü TÜPRAŞ – İzmit rafinerisinden temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan SBL ham petrolün özellikleri Tablo 3.2 de verilmiştir.

Tablo 3. 2: Siberian Light Ham Petrol Özellikleri

API Gravitesi	37.8
Sülfür (% Ağırlık)	0.42
Yoğunluk (g/ml)	0.8358
Pour Noktası (°C)	-17
Ham Petroldeki Kullanılabilir Ürünler (% Ağırlık)	
(°C)	
C1-C4	1
Gaz (62-180)	22
Kerosene (120-240)	25
Diesel (180-350)	32
Kalıntı (>350)	44

3.2. TOPRAK

Bu denemelerde ticari olarak satın alınan bahçe toprağı ve dere mili, 2:1 (toprak-kum) oranında karıştırılarak kullanılmıştır. Sadece yonca bitkisi ile yapılan denemelerde bakterinin fitoremediasyona etkisini incelemek amacı ile kullanılan toprak otoklavlanarak sterilize edilmiştir. Toprak numunesinin pH, tuz, bünye (kum-kil-silt oranı), organik madde, nitrat azotu, alınabilir fosfor (P), alınabilir potasyum (K) ve kation değişim kapasitesi analizleri Laben Laboratuvar Endüstrisi Kimya Sanayi ve Ticaret Limited Şirketi tarafından yapılmıştır.

3.3. BİTKİ

Bu tez çalışmasında ham petrol fitoremediasyonunda kullanılacak bitkinin seçimi için farklı SBL ham petrol konsantrasyonlarına, tohumları Türkiye Tarımsal Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen Yonca (*Medicago sativa* Savaş, 1313, 1312), Kırmızı Üçgül (*Trifolium pratens* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881), Ak Üçgül (*Trifolium repens* 361, 453, 455) çeşitleri, Pakistan'dan alınan Hardal (*Brassica juncea* P78), Samsun 19 Mayıs Üniversitesi'nden sağlanan Tütün (*Nicotiana tabacum* Esendal, Kızılırmak) çeşitleri ve MAY Tohumculuk şirketinden temin edilen Soya (*Glycine max* Nova), Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2) ve Ayçiçeğı (*Helianthus annuus* Sirena, Vanko) çeşitlerinin tohumları ekilerek, çimlenme ve büyümeye bakılmıştır.

Ülkemizde Marmara bölgesinde yoğun olmak üzere İç Anadolu, Karadeniz, Ege, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde ayçiçeğı tarımı yapılması, kuraklığa direnç göstermesi, fitoremediasyon çalışmalarında kullanılması ve tezin ön çalışmalarında deney materyali olarak denenen türler içerisinde fizyolojik olarak en iyi yetişen bitki olması sebebi ile bu tez çalışmasında Compositae (Asteraceae) familyasına ait tek yıllık otsu bir bitki olan *H. annuus* Vanko tohumları kullanılmıştır. Tohumlar ticari olarak MAY Tohumculuk A.Ş.-Bursa'dan temin edilmiştir.

Günümüzün en önemli yağ bitkilerinden biri olan ayçiçeğı, yemeklik kalitesi yönünden bitkisel yağlar arasında ilk sırayı almaktadır. Dolayısıyla Dünya' nın birçok ülkesinde ekonomik öneme sahiptir. Yurdumuzda da yıllara göre değişmekle beraber yaklaşık

600.000 hektar alanda ayçiçeği tarımı yapılmaktadır. Türkiye’ deki ayçiçeği ekiliş alanlarının %73’ ü Trakya-Marmara, %13’ ü İç Anadolu, %19’ u Karadeniz, %3’ ü Ege ve %1’ i Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerindedir (Süzer, 2002).

Son zamanlarda ayçiçeği yağından hidrojen elde eden uzmanlar tarafından çevre dostu ve ucuz yakıt pilleri üretme yolunda alternatif enerji kaynağı olarak ayçiçeği bitkisi kullanılmaktadır (Antolin ve diğ., 2002).

3.4. DENEYİN YÜRÜTÜLMESİ

3.4.1. Tohumların Hazırlanması

Ön denemelerde kullanılan tüm tohumlar ve *H. annuus* Vanko tohumları, olası mantar enfeksiyonunun çimlenmeye ket vurmasını engellemek için % 2,5 ticari çamaşır suyu ile yüzey sterilizasyonuna tabii tutulmuştur. Bu işlemi takiben, tohumlar 1 gece boyunca akan musluk suyu altında bırakılmıştır. Şişen tohumlardan eşit büyüklükte olanları seçilerek deney materyali olarak kullanılmıştır.

Ancak yonca bitkisinin üç çeşidine ait *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 tohumlarının bir grubu yonca ile simbiyoz yaşayan *Rhizobium meliloti* bakterisi ile muamele edilmiştir. Bakterinin fitoremediasyona etkisini incelemek için yonca tohumlarının bir grubuna bakteri uygulanmış, diğer gruba ise uygulanmamıştır.

3.4.2. Toprağın Ham Petrol ile Muamele Edilmesi

Deneyde kullanılan kumlu toprak karışımı saksı sayısına göre % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında ham petrol (SBL) – kumlu toprak (v/v) iyice karıştırılarak saksılara dağıtılmıştır. Saksılar ekimden önce 1 gece boyunca havalandırmaya bırakılmıştır.

3.4.3. Tohumların Ekilmesi ve Yetiştirilmesi

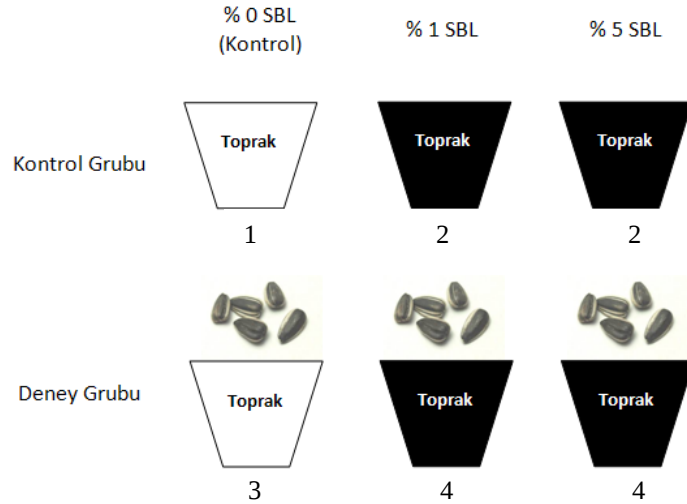
Ön denemelerde Şekil 3.1 de yer alan deney grubu (3 ve 4) kısmı düzenek olarak kurulmuş ve tohumlar bu düzene göre ekilmiştir. Deney bitkisi olarak seçilen *H. annuus*

Vanko çeşidinde petrolün fizyolojik etkilerini gözlemlemek ve bitkinin petrol hidrokarbonlarını degradasyon kapasitesini belirlemek için iki farklı deney kurulmuştur.

Fizyolojik analizler için, tohumlar % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü uygulanan toprağa ekilmiştir. Altı tekrar olarak ekim yapılan ayçiçeği tohumları çimlenmeden itibaren 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. 15 gün sonra tüm saksılara haftada bir kez eşit miktarda $\frac{1}{4}$ Hoagland uygulanmıştır. 15. ve 30. günlerde bitki ve toprak örnekleri hasat edilerek çimlenme oranı, kök-gövde uzunlukları, taze-kuru ağırlık değişimi, oransal su içeriği, membran permeabilitesindeki değişiklikler, klorofil ve karotenoid miktarları uygun metodlar kullanılarak belirlenmiştir.

Hidrokarbon analizleri için, ayçiçeği tohumları % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol (SBL) uygulanan toprak (v/v) karışımında 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Deneyler 3 paralelli olarak yürütülmüştür. Kontrol amacı ile deney serilerinin (% 0, 1 ve 5) bitkisiz toprak örnekleri de deney grupları ile aynı koşullarda bırakılmıştır. Ayrıca bitkilerin petrol degradasyonundaki rolünü gözlemlemek amacı ile bitkisiz toprak örnekleri de kontrol grubu olarak hazırlanmıştır. Deneyler kontrol grupları ile beraber 4 grupta gerçekleştirilmiştir:

1. Toprak (Kontrol Grubu)
2. Toprak ve SBL ham petrol (Kontrol Grubu)
3. Tohum ve toprak (Deney Grubu - Kontrol)
4. Tohum, toprak ve SBL ham petrol (Deney Grubu) (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1: Deney gruplarının şematize edilerek gösterilmesi.

Deney süresince tüm saksılar eşit miktarda çeşme suyu ile sulanmıştır. Çimlenmeden 15 gün sonra tüm saksılara haftada bir kez eşit miktarda $\frac{1}{4}$ Hoagland uygulanmıştır. 10. ve 30. günlerde bitki ve toprak örnekleri hasat edilerek Soxhlet ekstraksiyon yöntemi ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bu numunelerin ekstrakte organik madde miktarları, toplam petrol hidrokarbon miktarları, alifatik ve aromatik hidrokarbon durumları belirlenmiştir.

Hoagland Hazırlanışı

Tablo 3.3 deki maddelerden belirtilen miktarlarda alınarak distile su ile 1 lt ye tamamlanmıştır.

Tablo 3. 3: Tam Hoagland besin çözeltisi hazırlanışı (Hoagland ve Arnon, 1950).

Madde	Alınacak Miktar
1 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5 ml
1 M KNO_3	5 ml
1 M $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2 ml
1 M KH_2PO_4	1 ml
*FeEDTA	2 ml
**Mikroelementler	1 ml

*: FeEDTA çözeltisi 5 mg/ml Fe olacak şekilde hazırlanmıştır.

** : Mikro element çözeltisi 1 litrede 2.86 g H_3BO_3 , 1.81 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.1 g ZnCl_2 , 0.025 g Na_2MoO_4 içermektedir.

3.4.4. Sera Koşulları

Deney saksıları tohum ekiminden 1 gün önce ve tohumların çimlenmesinden itibaren 30 gün boyunca gün ışığı ve 25 ± 2 °C sıcaklık koşullarına sahip serada bırakılmıştır.

3.4.5. Hasat

Fizyolojik analizler için, 15. ve 30. günlerde bakılacak deney parametrelerine göre kök, gövde ve/veya yaprak örnekleri alınmıştır.

Hidrokarbon analizleri için, 10. ve 30. günlerde tüm saksılardan toprak ve/veya bitki (kök, gövde) örnekleri alınarak, tartılmıştır. Örnekler, nemini almak için susuz sodyum

sülfat eklenerek alüminyum folyolara sarılıp ekstraksiyona kadar soğuk odada (+4 °C) saklanmıştır. Petrolün sıcaklık ve ışık ile bozunmasını önlemek için, örnekler hidrokarbon analiz aşamasına kadar soğuk odada karanlık bir ortamda saklanmıştır.

3.5. FİZYOLOJİK ANALİZLER

3.6.1. Çimlenme Yüzdesinin Ölçülmesi

Kontrol, % 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilen tohumlar çimlenmeleri sabit kalana kadar günlük olarak takip edilmiştir. Çimlenen tohum sayısı ekilen tohum sayısına bölünüp 100 ile çarpılarak çimlenme oranı yüzde olarak ifade edilmiştir.

3.6.2. Kök ve Gövde Uzunluğunun Ölçülmesi

Sera koşullarında yetiştirilen farklı konsantrasyonlarda SBL ham petrolü uygulanan bitkilerin kök ve gövde uzunlukları hasat dönemlerinde milimetrik cetvel kullanılarak ölçülmüştür.

3.6.3. Taze ve Kuru Ağırlık Miktarının Ölçülmesi

Kontrol ve petrol serilerindeki 30 günlük fideler, darası önceden belirlenmiş alüminyum folyo ile tartılarak taze ağırlıkları alındıktan sonra 80 °C etüvde ağırlık sabit kalıncaya kadar (3-4 gün) bekletilerek tartılmış ve kuru ağırlıkları tespit edilmiştir (Okatan ve diğ., 1981).

3.6.4. Oransal Su İçeriğinin Belirlenmesi

Ayçiçeği fidelerinin yapraklarındaki oransal su içeriği (OSİ) Barr ve Weatherley (1962) tarafından belirtilen yönteme göre tayin edilmiştir. 15. ve 30. gün hasat edilen yapraklardan diskler çıkarılıp taze ağırlıkları (T.A.) alındıktan sonra turgorlu hale getirmek için distile su bulunan petri kaplarında 4 saat bekletilmiştir. Turgorlu (TR.A.) yaprak disklerinin ağırlıkları alınarak 80 °C lik etüvde 4 gün bırakılmıştır. Süre sonunda disklerin kuru ağırlıkları tekrar tartılmış, elde edilen sonuçlar aşağıdaki formüle (3.1)

göre yüzde cinsinden hesaplanarak oransal su içeriği grafik üzerinde gösterilmiştir. Tüm deney gruplarında 15 ve 30 günlük bitkilerde ayrı ayrı 3 tekrar yapılmış ve her bir tekrarda 10 disk kullanılmıştır.

$$\text{Oransal Su İçeriği (\%)} = [(T.A - K.A.) / (TR.A - K.A.)] \times 100 \quad (3.1)$$

T.A. = Taze ağırlık

K.A. = Kuru ağırlık

TR.A. = Turgorlu ağırlık

3.6.5. Membran Permeabilitesindeki Değişikliklerin Ölçülmesi

Kontrol ve ham petrol içeren serilerde, 15 ve 30 günlük ayçiçeği fidelerinin köklerinde, membran permeabilitesindeki değişikliklerin ölçülmesi için Poovaiah ve Leopold (1976) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. Her bir deney grubu, uç kısmından itibaren 5 cm kesilen 10 ar tane kök ucunun (3 tekrarlı olacak şekilde), 30 ml distile su içeren, 14 cm çapındaki petrilere yerleştirilmesinden oluşmuştur. 25 °C lik etüvde inkübe edilen deney serilerinden 24. ve 48. saatlerde örnekler alınarak spektrofotometrede 280 nm dalga boyunda ölçülmüş ve hücre içinden dış ortama sızan madde miktarları yüzde cinsinden hesaplanmıştır.

3.6.6. Klorofil ve Karotenoid İçeriğinin Ölçülmesi

Kontrol, % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol konsantrasyonlarında yetiştirilen fidelerin ilk yapraklarındaki klorofil ve karotenoid içerikleri Parsons ve Strickland (1963) yöntemine göre tespit edilmiştir. 15. ve 30. gün hasat edilen yaprakların taze ağırlıkları alınarak, kaşık ucu kadar CaCO₃ içeren havanda 6 ml % 90 aseton içinde homojenize edilmiştir. Ekstreler 24 saat boyunca +4 °C de bekletildikten sonra 3000 g' de 10 dakika santrifüj edilmiştir. Daha sonra üst sıvının absorpsiyon değerleri UV-1601 Shimadzu spektrofotometrede 480, 630, 645, 665 ve 750 nm dalga boylarında ölçülerek her bir örneğin klorofil a, b, c ve karotenoid içeriği µg/g T.A. cinsinden tayin edilmiştir.

3.6. HİDROKARBON ANALİZLERİ

3.5.1. Ekstraksiyon

Hasat edilen bitki, toprak ve bitkisiz toprak numuneleri ekstraksiyon aşamasına kadar soğuk odada susuz sodyum sülfat içeren alüminyum folyo içerisinde karanlıkta saklanmıştır. Ekstraksiyon öncesinde alüminyum folyo içerisindeki numuneler susuz sodyum sülfat ile beraber cam pamuğuna sarılıp ekstraksiyon kartuşuna yerleştirilmiştir. Aşağıda belirtilen analiz koşullarında Otomatik Soxhlet 6 lı yağ ekstraksiyon cihazı (SER 6 VELP marka – Şekil 3.2) ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur (EPA, METOD 3541).



Şekil 3. 2: Otomatik Soxhlet 6 lı yağ ekstraksiyon cihazı (SER 6 VELP marka).

Cihazın, analiz için hazırlanan çalışma programı aşağıdaki gibidir:

Sıcaklık: 110 °C

Daldırma (İmmersiyon): 30 dakika

Yıkama (Washing) : 60 dakika

Geri Kazanım (Recover): 45 dakika

Çözücü: 80-100 ml Diklorometan (DCM)

Ekstraksiyondan önce ve sonra çözücünün konacağı cam kap tartılarak ekstraksiyon bakiyesi; ekstrakte organik madde miktarı (EOM) hesaplanmıştır. DCM ile ekstrakte edilen bakiye, UVF ve GC-MS analizleri için n-hekzan fazına geçirilmiştir.

3.5.2. UVF (Ultraviole fluorospektrofotometre) Analizi

Numunelerin toplam petrol hidrokarbon miktarları, referans olarak kullanılan Siberian Light ham petrolü, n-hekzan içinde 0.25, 0.50, 1.00 ve 1.50 µg/ml konsantrasyonlarında hazırlanarak, UVF cihazı (Shimadzu RF-5301) ile 310/360 nm (ex/em) deki floresans intensiteleri ölçülerek çizilen standart eğri ile hesaplanmıştır.

Ekstraksiyon bakiyeleri n-hekzan ile dilüe edilerek UVF okumasına hazırlanmıştır. Çizilmiş olan standart eğri baz alınarak oluşturulan denklem ile numunelerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları hesaplanmıştır (3.2).

Referans ham petrol kullanılarak çizilen standart eğri denklemi

$$\text{Siberian Light Ham petrolü} \quad F1 = 396.55 \times c + 25.546 \quad r^2 = 0.99 \quad (3.2)$$

F1= Absorbans (ax+b)

c: Konsantrasyon

3.5.3. SUVF (Senkronize Ultraviole Fluorospektrofotometre) Analizi

Referans olarak kullanılan Siberian Light ham petrolü ve örneklerin total hacim üzerinden spektrumları Shimadzu Jasco 6300 ile 310/360 nm (ex/em) deki floresans spektrumları alınmıştır. 220 – 700 nm arası sabit ve 23 nm dalga boyu aralığı ile taranmıştır. Ölçüm için 1 cm kalınlığında ince kuvarz küvet kullanılmıştır (Lloyd, 1971).

3.5.4. Kolon Kromatografisi ile Temizleme İşlemi (Clean-up)

UVF ile miktar tayini yapıldıktan sonra, ölçümden kalan bakiyeler, EPA 3620C'ye göre, kolon kromatografisi ile alifatik ve aromatik gruplar olmak üzere 2 fraksiyona ayrılmıştır.

GC-MS Total İyon Kromatografi (TIC) analizi yapılan ekstraktlardan alifatik ve aromatik hidrokarbonların ayrıştırılması amacı ile florisil kolonda ikili solvan sistemi (Hekzan-DCM) ile adsorbsiyon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır.

Clean-up işleminden önce, Pasteur pipetinin ucuna az miktarda cam pamuğu yerleştirilmiştir. Üzerine 1 g florisil kolonda hava boşluğu kalmayacak şekilde yerleştirilip en üst kısma (varsa) örnekteki nemi alması için az miktarda susuz sodyum sülfat ilave edilerek kolonlar hazırlanmıştır. Kullanımdan önce kolonlar 180°C sıcaklıkta 12 saat süre ile bekletilerek aktive edilmiştir. Şartlandırılan kolonun üst kısmından kolon hacmi kadar (2ml) hekzan verilerek kolon doyurulmuştur. Kolonun alt tarafından çözücü damlamaya başladığı zaman kullanılan çözücü hacmi kaydedilmiş ve kromatografinin ileriki aşamalarında ölçü birimi olarak kullanılmıştır. Kolondan solvanın akış hızı dakikada 60-70 damla olacak şekilde ayarlanmıştır.

İlk aşamada kolon, iki kolon hacmi hekzan çözücüsü ile yıkanmıştır. Bu şekilde dolgu maddesinde çatlak veya hava kabarcığı oluşturulmadan kolon şartlandırılmış ve kromatografiye hazır hale getirilmiştir. % 5 petrol içeren örneklerden 10 µL, % 1 petrol içeren örneklerden 50 µL fraksiyonlamak üzere kolona uygulanmıştır. Belirtilen miktarlardaki örnek kolona verildikten sonra 2 kolon hacmi hekzan geçirilmiş ve alt kısımdan alifatik hidrokarbonlara (Fraksiyon 1) ait eluat alınmıştır. Aromatik fraksiyon (Fraksiyon 2) için yeni örnek kabı konularak kolondan 2 kolon hacmi kadar DCM:Hekzan (1:1) çözücü ile aromatik faz ayrılmıştır. Kromatografi sonrasında alınan ilk eluat 1 ml'ye kadar azot akımında uçurularak GC-MS analizine hazırlanmıştır. Fraksiyonun ikinci eluatı azot akımı ile uçurulup, son hacim hekzan ile 1 ml'ye tamamlanıp GC-MS analizine hazırlanmıştır.

3.5.5. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Petrol uygulaması yapılmış ve toplam petrol hidrokarbon miktarı belirlenmiş bitki kök, gövde, toprak numunelerinin analizleri, Pelkin Elmer marka Autosystem XL GC model GC-MS'te Tablo 3.4'te verilen parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).

Tablo 3. 4: Kullanılan GC-MS parametreleri ve çalışma metodu

Enjektör Parametreleri		
Enjeksiyon modu	Splitless	
Enjeksiyon hacmi	1µL	Autosampler kullanılmıştır
Enjektör yıkaması	Ön yıkama: 2kez	Son yıkama: 10 kez
Enjektör sıcaklığı	Sabit, 280°C	
GC Parametreleri		
Kolon	HP-5MS	30m; 0,20 mm iç çap; 0,25µm film
Taşıyıcı gaz-akış hızı	Helyum	1 mL/dk
Turbo MS Parametreleri		
MS interfaz	220°C	
Scan modu	50-650 m/z	
Çalışma Metodu		
Başlangıç sıcaklığı	50°C	1 dk. Bekleme
Sıcaklık artışı	10°C/dk	
Bitiş sıcaklığı	320°C	5 dk. Bekleme



Şekil 3. 3: Pelkin Elmer marka Autosystem XL GC model GC-MS cihazı

3.5.5.1. GC-MS Analizlerinde Kullanılan Standartlar

Bu çalışmada Dr. Ehrenstorfer marka standart maddeler ticari olarak satın alınmıştır. Alkan standartı olarak “Alkanes Mix-10 (nC₁₀-nC₃₅ Toluen içinde)”, poliaromatik hidrokarbon standartı olarak ise “PAH Mix-9 (Sikloheksan içinde)” kullanılmıştır. Analizde kullanılan standartlara ilişkin standart eğriler Ek 1 de verilmiştir.

3.7. İSTATİSTİKSEL HESAPLAMALAR

Standart sapma ve grafikler üzerinde barlar ile ifade edilen standart hata aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Standart Hata} = \sigma / \sqrt{n} \quad \sigma = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / n} \quad (3.3)$$

σ : Standart sapma.

x_i : Birinciden n e kadar olan değişken değerleri.

$\bar{x}$: Birinciden n e kadar olan değişkenlerin ortalaması.

$\sum (x_i - \bar{x})^2$: Birinciden n e kadar olan değerlerin ortalamadan farkının karelerinin toplamı.

n : Örnek sayısı.

4. BULGULAR

4.1. TOPRAK ANALİZİ

Kullanılan toprak numunesinin pH, tuz, bünye (kum-kil-silt oranı), organik madde, nitrat azotu, alınabilir P, alınabilir K ve katyon değişim kapasitesi analizlerine ait sonuçlar ve uygulanan yöntemler Tablo 4.1 de gösterilmiştir.

Tablo 4. 1: Deneylerde kullanılan toprağın özellikleri.

Toprak Özellikleri		Analiz Sonucu (0-30 cm)	Kullanılan Metot
pH	--	7,6	1 : 2,5
Tuz	(%)	0,042	1 : 2,5
Bünye	Hidrometre (%)	71,04	KUM (%)
		14,76	SİLT (%)
		7,08	KİL (%)
Organik Madde	(%)	2,1	Kuru Yakma
NO ₃ -N	(ppm)	40	Kjeldahl
Alınabilir P	(kg P ₂ O ₅ /da)	11,5	Olsen-ICP
Alınabilir K	(kg K ₂ O/da)	26,0	A.Asetat-ICP
Katyon Değişim Kapasitesi (KDK)	(me/100 gr)	9,15	Na ile Saturasyon-ICP

Kumlu tın olarak nitelendirilen tuzsuz toprakta, hafif alkali pH ve orta düzeyde organik madde bulunmaktadır.

4.2. BİTKİ SEÇİMİ

4.2.1. Yonca (*Medicago sativa*) Çeşitleri

Yonca bitkisinin üç çeşidine ait *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 tohumları % 0, 1, 2.5, 5 ve 7 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilerek 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Yonca ile simbiyoz yaşayan *Rhizobium meliloti* bakterisinin fitoremediasyona etkisini incelemek için bir deney grubuna bakteri uygulanmış ve *Rhizobium* (+) olarak belirtilmiştir (Şekil 4.1, 4.3, 4.5, 4.7, 4.9). Diğer gruba ise bakteri uygulanmamış, şekil ve grafiklerde *Rhizobium* (-) olarak gösterilmiştir (Şekil 4.2, 4.4, 4.6, 4.8, 4.10).

Kullanılan çeşitlerin fizyolojik olarak gözlenmesi, çimlenme oranları ve gövde uzunlukları göz önüne alındığında SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için *Helianthus annuus* Vanko çeşidi kadar uygun olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 1: *Rhizobium* (+) bakterisi ile muamele edilen *Medicago sativa* Savaş bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 2: *Rhizobium* (-) bakterisi ile muamele edilmeyen *Medicago sativa* Savaş bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 3: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen *Medicago sativa* 1313 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



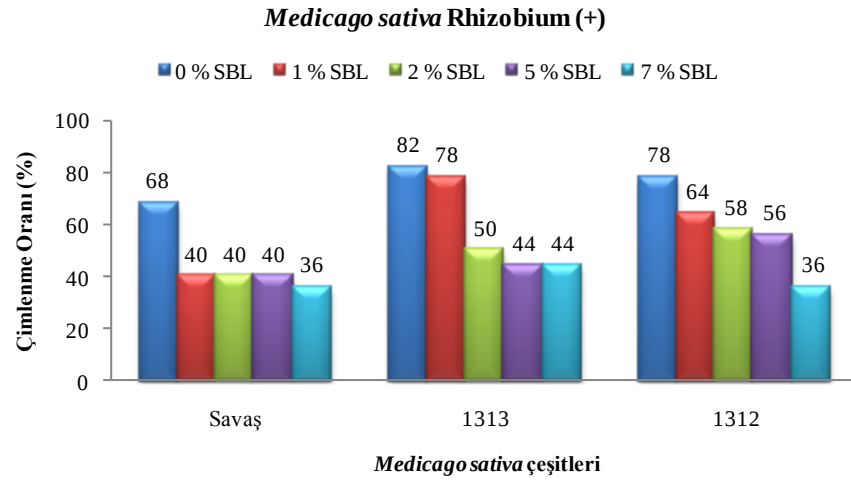
Şekil 4. 4: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen *Medicago sativa* 1313 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



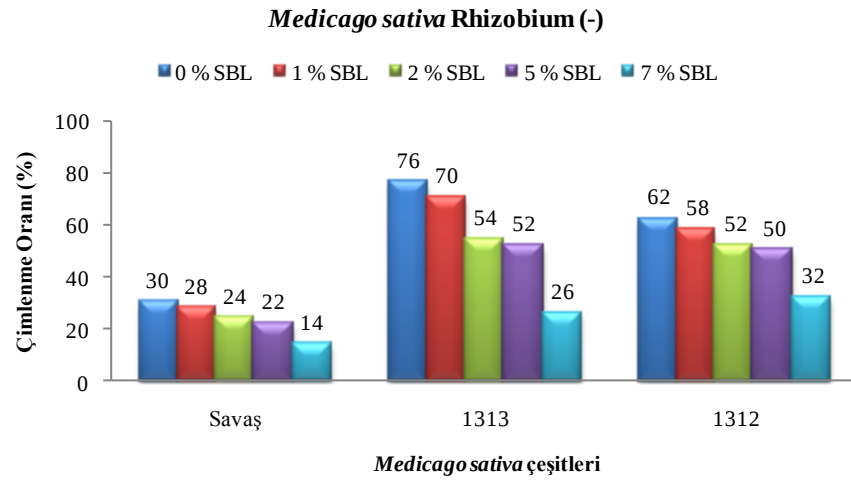
Şekil 4. 5: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen *Medicago sativa* 1312 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



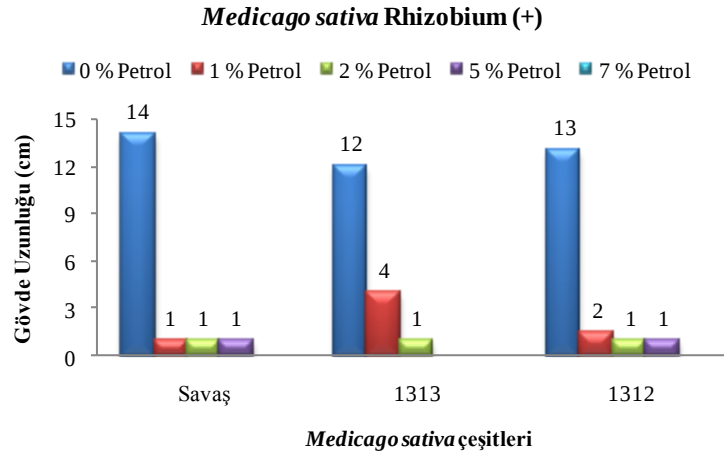
Şekil 4. 6: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen *Medicago sativa* 1312 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



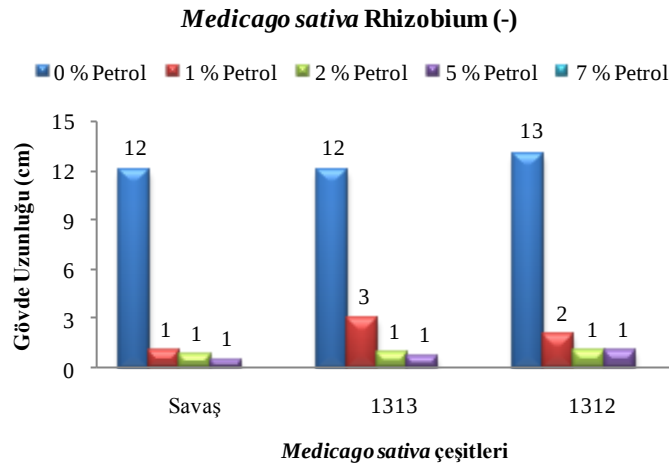
Şekil 4. 7: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 tohumlarının çimlenme oranı (%).



Şekil 4. 8: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 tohumlarının çimlenme oranı (%).



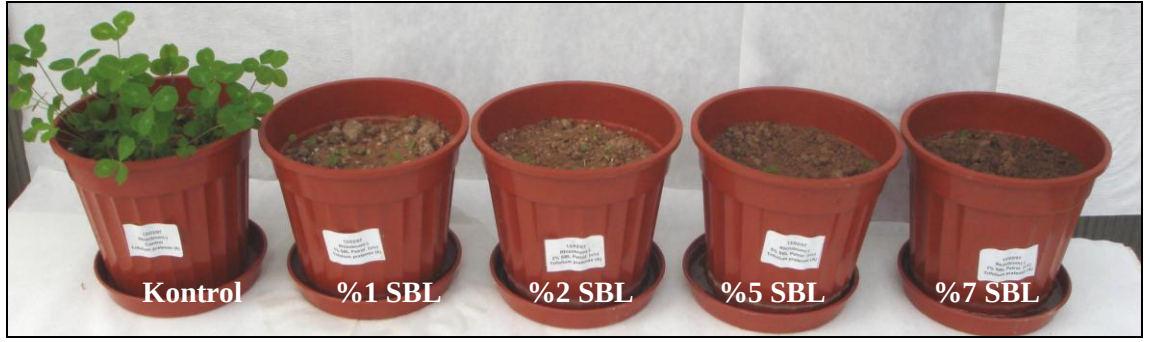
Şekil 4. 9: Rhizobium (+) bakterisi ile muamele edilen *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).



Şekil 4. 10: Rhizobium (-) bakterisi ile muamele edilmeyen *Medicago sativa* Savaş, 1313 ve 1312 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).

4.2.2. Kırmızı Üçgül (*Trifolium pratense*) Çeşitleri

Kırmızı Üçgül bitkisinin beş çeşidine ait *Trifolium pratense* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881 tohumları % 0, 1, 2, 5 ve 7 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilerek 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Kullanılan çeşitlerin fizyolojik olarak gözlenmesi (Şekil 4.11-15), çimlenme oranları (Şekil 4.16) ve gövde uzunlukları (Şekil 4.17) göz önüne alındığında SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için *H. annuus* Vanko çeşidi kadar uygun olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4. 11: *Trifolium pratense* Namuq bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



Şekil 4. 12: *Trifolium pratense* 79 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



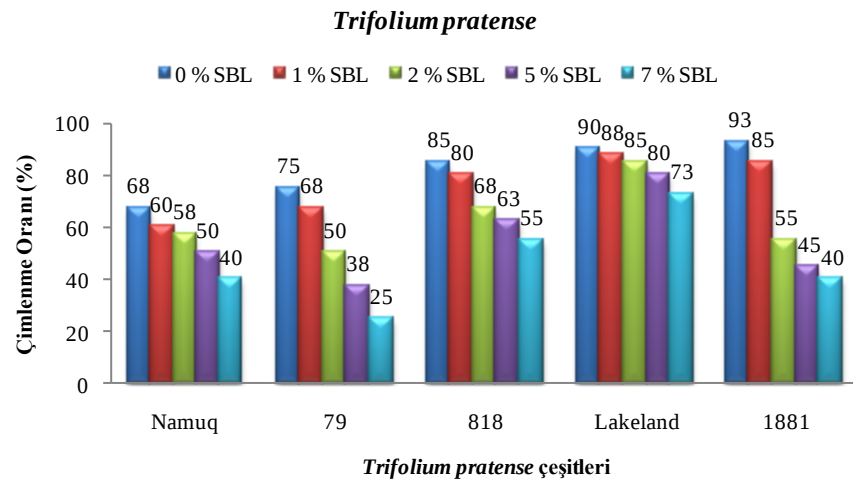
Şekil 4. 13: *Trifolium pratense* 818 bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



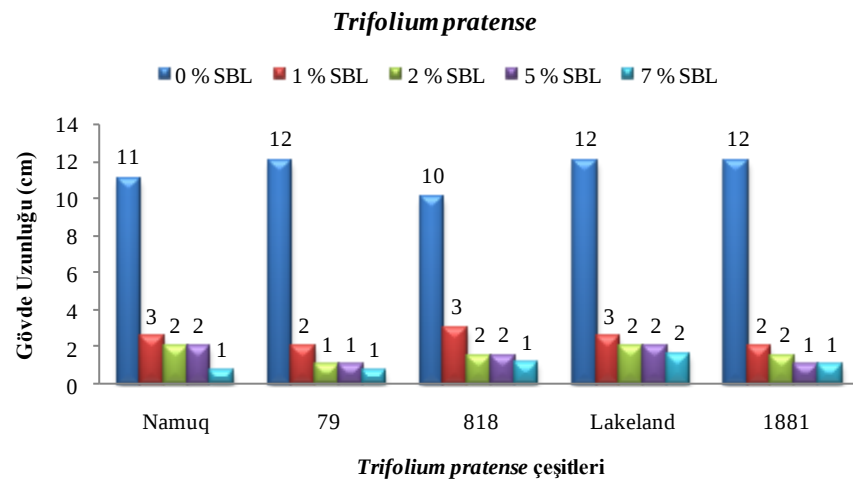
Şekil 4. 14 *Trifolium pratense* Lakeland bitkilerinin 30. günde fizyolojik durumu.



Şekil 4. 15: *Trifolium pratense* 1881 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 16: *Trifolium pratense* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881 tohumlarının çimlenme oranı (%).



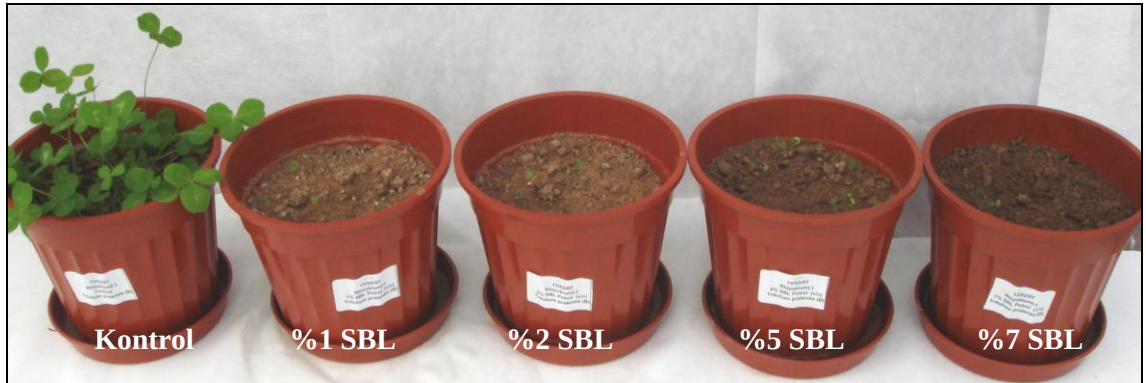
Şekil 4. 17: *Trifolium pratense* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).

4.2.3. Ak Üçgül (*Trifolium repens*) Çeşitleri

Ak Üçgül bitkisinin üç çeşidine ait *Trifolium repens* 361, 453 ve 455 tohumları % 0, 1, 2, 5 ve 7 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilerek 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Kullanılan çeşitlerin fizyolojik olarak gözlenmesi (Şekil 4.18-20), çimlenme oranları (Şekil 4.21) ve gövde uzunlukları (Şekil 4.22) göz önüne alındığında SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için uygun olmadıkları tespit edilmiştir.



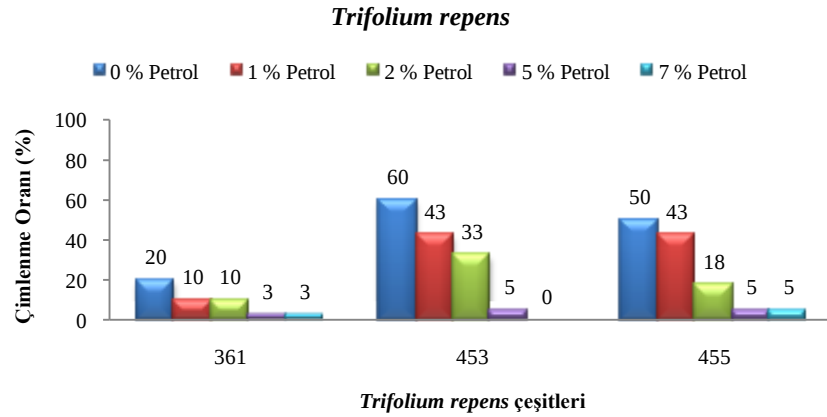
Şekil 4. 18: *Trifolium repens* 361 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



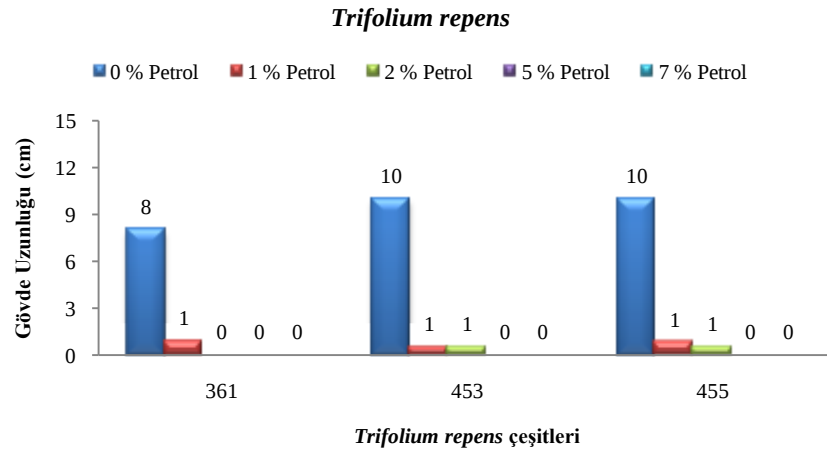
Şekil 4. 19: *Trifolium repens* 453 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 20: *Trifolium repens* 455 bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



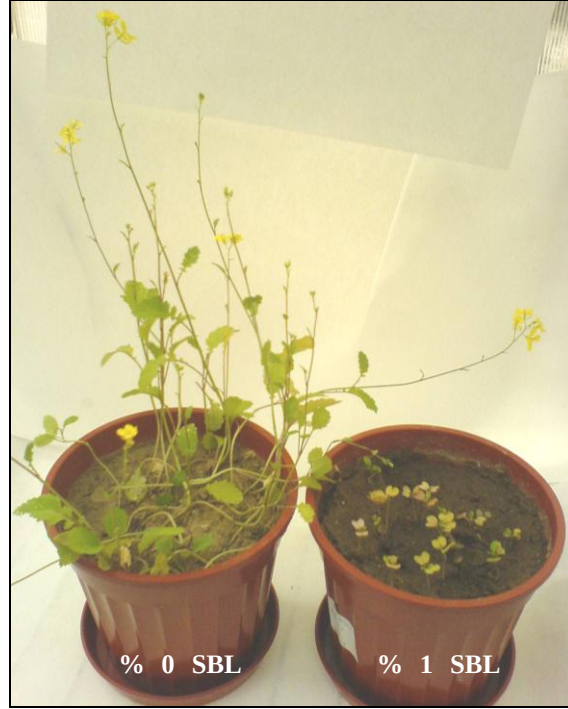
Şekil 4. 21: *Trifolium repens* 361, 453 ve 455 tohumlarının çimlenme oranı (%).



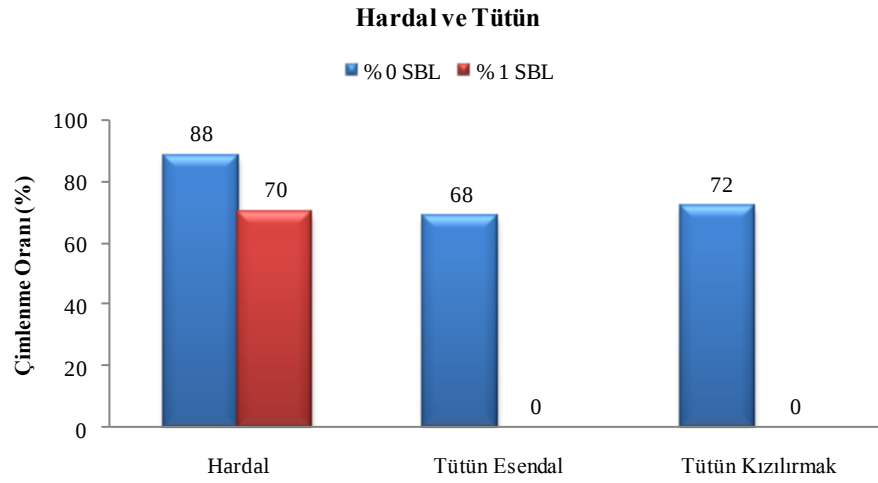
Şekil 4. 22: *Trifolium repens* 361, 453 ve 455 bitkilerinin gövde uzunlukları (cm).

4.2.4. Hardal (*Brassica juncea* P78) ve Tütün (*Nicotiana tabacum*) Çeşitleri

Hardal (*Brassica juncea* P78) ve Tütün (*Nicotiana tabacum* Esendal, Kızılırmak) tohumları % 0 ve 1 SBL ham petrolü içeren toprağa ekilerek 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Petrol içeren ortamda tütün tohumları çimlenmezken, hardal tohumları çimlenmiştir, ancak bitki gelişimi gözlenmemiştir (Şekil 4.23-24). Bu sebeple hardal ve tütün bitkilerinin deney materyali olarak kullanılamayacağına karar verilmiştir.



Şekil 4. 23: % 0 ve 1 SBL ham petrolü uygulanan Hardal (*Brassica juncea* P78) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 24: Hardal (*Brassica juncea* P78) ve Tütün (*Nicotiana tabacum*) Esendal, Kızılırmak tohumlarının çimlenme oranı (%).

4.2.5. Soya (*Glycine max*), Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanensis*) ve Ayçiçeği (*Helianthus annuus*) Çeşitleri

Glycine max Nova, *Sorghum bicolor* x *S. sudanensis* Grazer N2, *Helianthus annuus* Sirena ve Vanko bitkilerinin tohumları % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilerek 30 gün boyunca yetiştirilmiştir. Kullanılan çeşitlerin

fizyolojik olarak gözlenmesi (Şekil 4.25-28), çimlenme oranları (Şekil 4.29) ve gövde uzunlukları (Şekil 4.30) göz önüne alındığında SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için *H. annuus* Vanko çeşidinin deney bitkisi olarak seçilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4. 25: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Soya (*Glycine max* Nova) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.



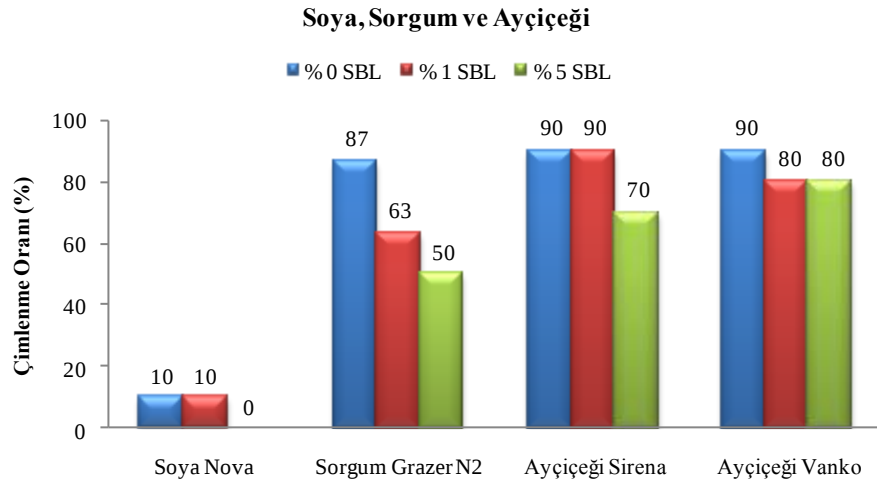
Şekil 4. 26: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.



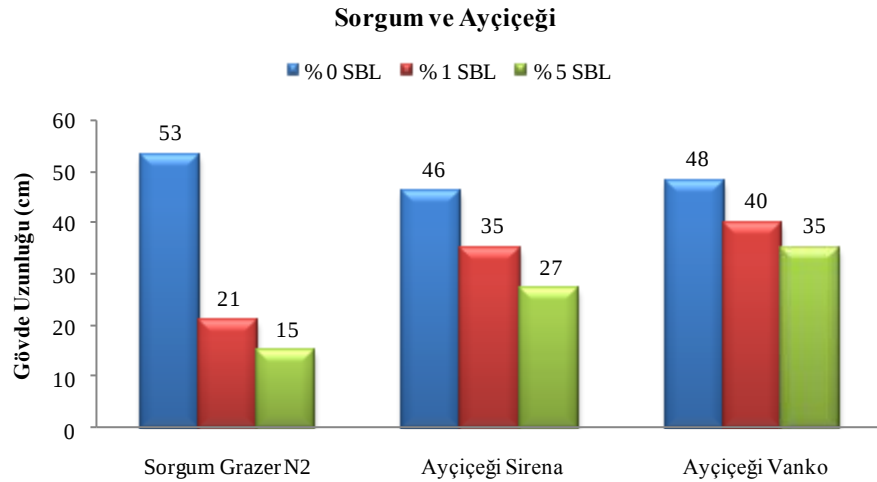
Şekil 4. 27: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Sirena) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 28: % 0, 1 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Vanko) bitkilerinin 10. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 29: *Glycine max* Nova, *Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2, *H. annuus* Sirena ve *H. annuus* Vanko tohumlarının çimlenme oranı (%).



Şekil 4. 30: *Glycine max* Nova, *Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2, *H. annuus* Sirena ve *H. annuus* Vanko bitkilerinin gövde uzunluğu (cm).

4.3. FİZYOLOJİK ANALİZLER

4.3.1. Ham Petrolün Ayçiçeği Bitkisindeki Genel Fizyolojik Etkileri

SBL ham petrolünün *H. annuus* Vanko bitkisindeki fizyolojik etkilerini incelemek amacı ile % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü uygulanan toprağa tohumlar 6 paralel olacak şekilde ekilmiştir. 15. gün yapılan ara hasatta % 7.5 ve 10 SBL ham petrol uygulamalarında tohum çimlenmesinin sadece 1 saksıda 1 tohum olduğu ve bitki gelişimi gözlenmediği tespit edilmiştir. Ekilen tohum sayısı ile

kıyaslandığında ihmal edilebilir bir değer olarak görülmektedir. Genel olarak % 7.5 ve 10 SBL ham petrol uygulamalarında tohumların çimlenemediği ve fide gelişimi olmadığı söylenebilir. % 1, 2.5 ve 5 uygulamalarında ise kontrole göre gerilemekle beraber üç seride de benzer bir gelişme gözlenmiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4. 31: % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Vanko) bitkilerinin 15. gündeki fizyolojik durumu.

30. gün alınan son hasatta ise 15. gündeki tabloya benzer bir tablo ile karşılaşılmıştır; % 1, 2.5 ve 5 uygulamalarında kontrole göre gerilemekle beraber üç seride de benzer bir gövde gelişimi gözlenmiştir. Ancak kotiledonlar incelendiğinde senesens derecelerinin artan petrol konsantrasyonuna paralel bir şekilde arttığı Şekil 4. 32 ve 33 de görülmektedir.



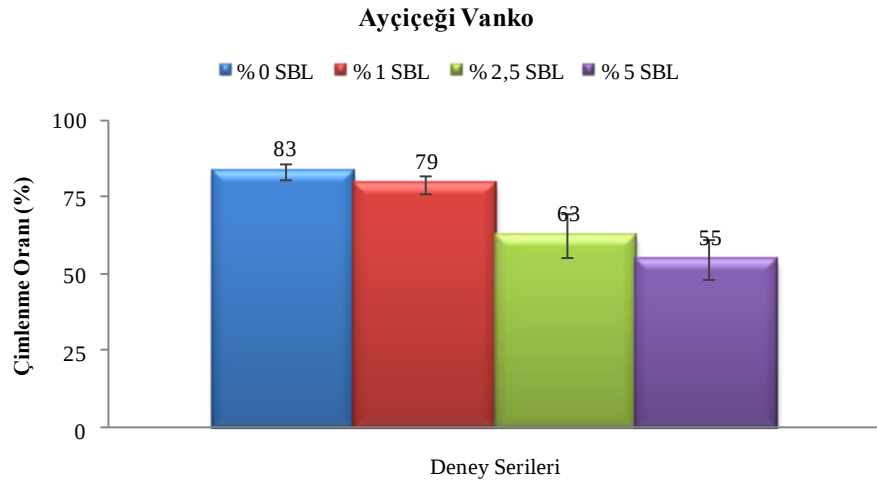
Şekil 4. 32: % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Vanko) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.



Şekil 4. 33: Farklı konsantrasyonlarda SBL ham petrolü uygulanan Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Vanko) bitkilerinin 30. gündeki fizyolojik durumu.

4.3.2. Çimlenme Oranı

Deneme yapılan türler arasında SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için fizyolojik gözlemler sonucu en uygun tür olarak seçilen *H. annuus* Vanko çeşidinin çimlenme oranı Şekil 4.34' de verilmiştir. Çimlenme oranının belirlenmesi için bitki tohumları % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 konsantrasyonlarında SBL ham petrolü içeren toprağa ekilmiştir. % 7.5 ve 10 SBL ham petrolü bulunan ortamda bitki gelişimi gözlenmediği için bu gruplar deney serisinden çıkarılmıştır.

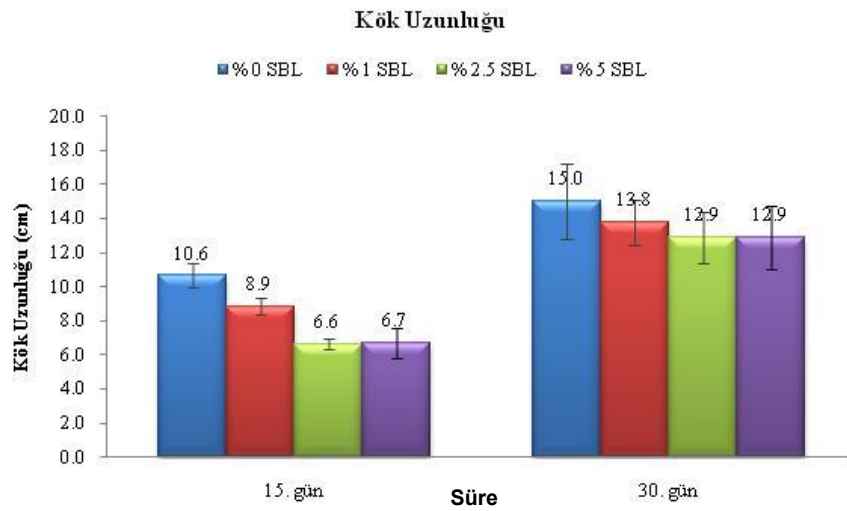


Şekil 4. 34: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait tohumların çimlenme oranı (%).

Şekil 4.34' de görüldüğü gibi çimlenme oranları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 5.1, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 25.1 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 34.3 konsantrasyonlarında azalma tespit edilmiştir.

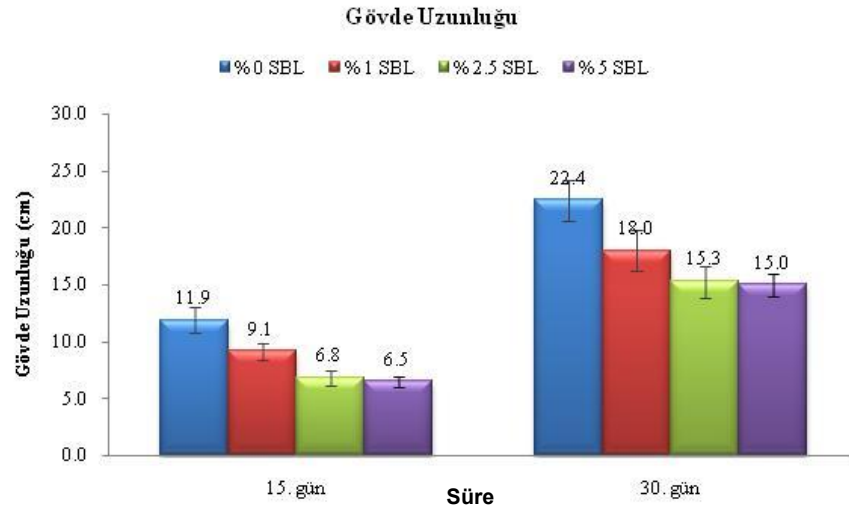
4.3.3. Kök, Gövde, Bitki Uzunlukları ve Kök/Gövde Oranı

% 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında SBL ham petrol içeren ortamda yetişen *H. annuus* Vanko fidelerinin 15. ve 30. günlerdeki kök, gövde, tüm bitki uzunlukları ve kök/gövde oranları Şekil 4.35-38 arasında gösterilmiştir.



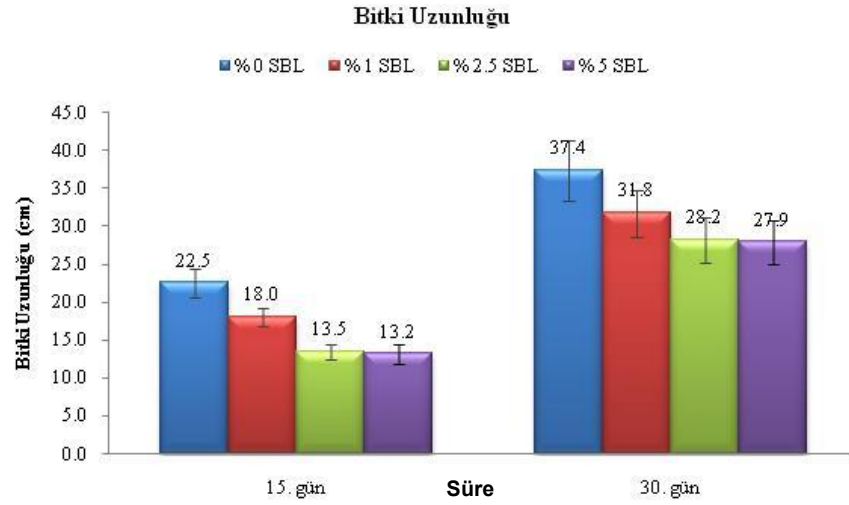
Şekil 4. 35: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki kök uzunlukları (cm).

Bitkilerin kök gelişimi 15. gün ile karşılaştırıldığında; 30. gün kontrol grubundaki bitkilerde % 41, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 55, % 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 94 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4.35).



Şekil 4. 36: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki gövde uzunlukları (cm).

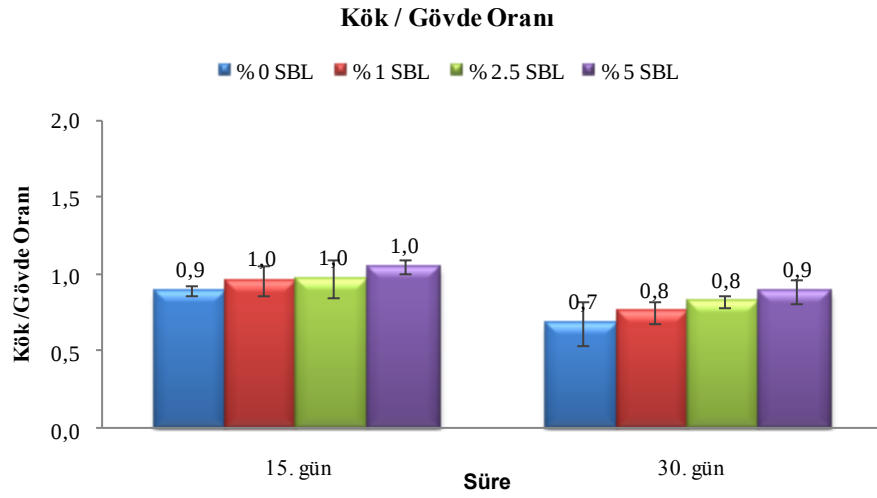
Bitkilerin gövde uzunlukları 15. gün ile karşılaştırıldığında; 30. gün kontrol grubundaki bitkilerde % 88, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 97, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 124 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 131 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4.36). Gövde uzunlukları 15. ve 30. günlerde artan petrol konsantrasyonlarına paralel olarak azalma göstermektedir.



Şekil 4. 37: 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki tüm bitki (kök + gövde) uzunlukları (cm).

Ayçiçeği bitkisinin kök ve gövde uzunlukları toplanarak oluşturulan bitki uzunluğu grafiği incelendiğinde 15. ve 30. günlerde ortamda SBL ham petrolünün miktarı arttıkça bitki uzunluğunun azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.37). Bitkilerin uzunlukları 15. gün ile karşılaştırıldığında; 30. gün kontrol grubundaki bitkilerde % 66, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 76, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 110 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 112 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4.37).

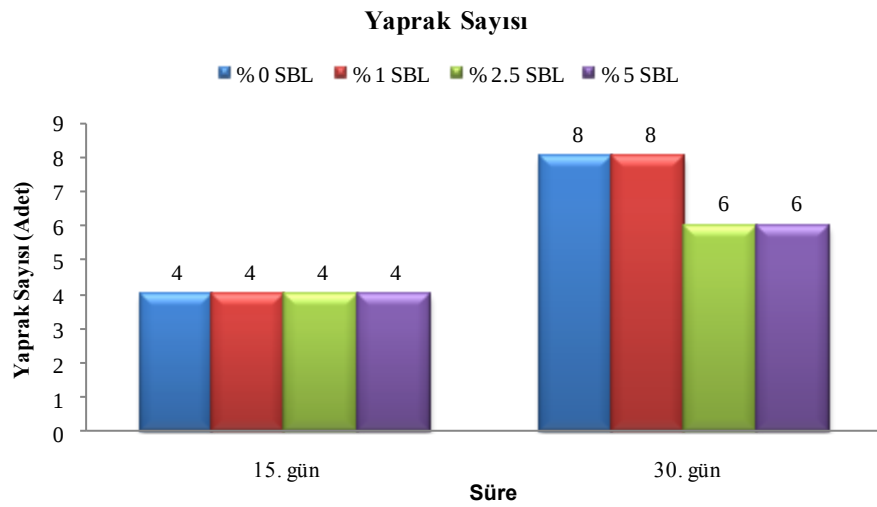
Kök, gövde ve bitki uzunluklarını gösteren grafikler incelendiğinde; artan petrol konsantrasyonlarına paralel olarak kök, gövde ve bitki büyüme hızının da arttığı görölmektedir.



Şekil 4. 38: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki kök/ gövde oranı.

Bitkilerin kök/gövde oranları 15. gün ile karşılaştırıldığında; 30. gün kontrol grubundaki bitkilerde % 23, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 21, % 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 15 oranında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.38). Kök /gövde oranlarına 15. ve 30. günlerde ayrı ayrı bakıldığında benzer bir desen olduğu görülmektedir; konsantrasyon artışı ile beraber kök/gövde oranları da artmaktadır.

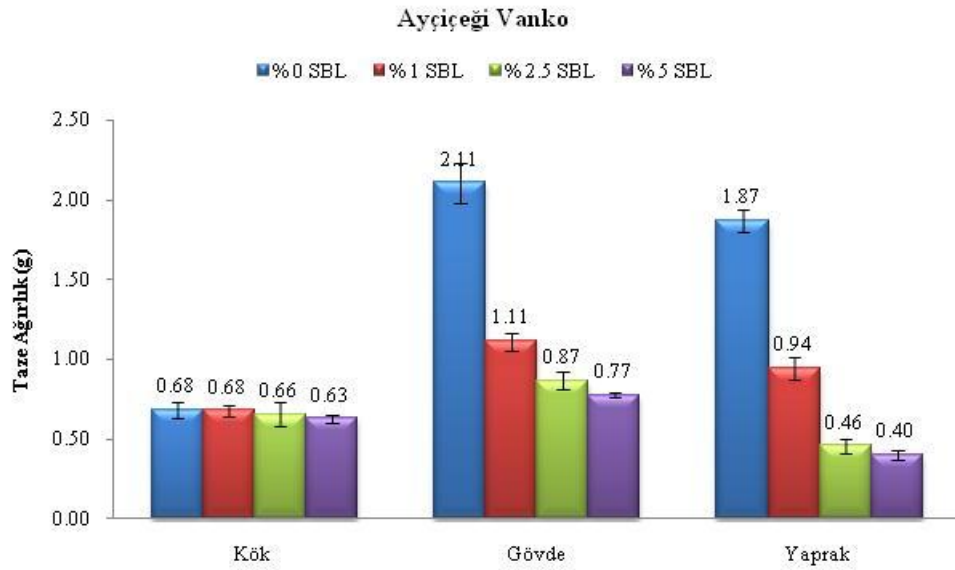
4.3.4. Yaprak Sayısı



Şekil 4. 39 : % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait fidelerin 15. ve 30. günlerdeki yaprak sayıları (adet).

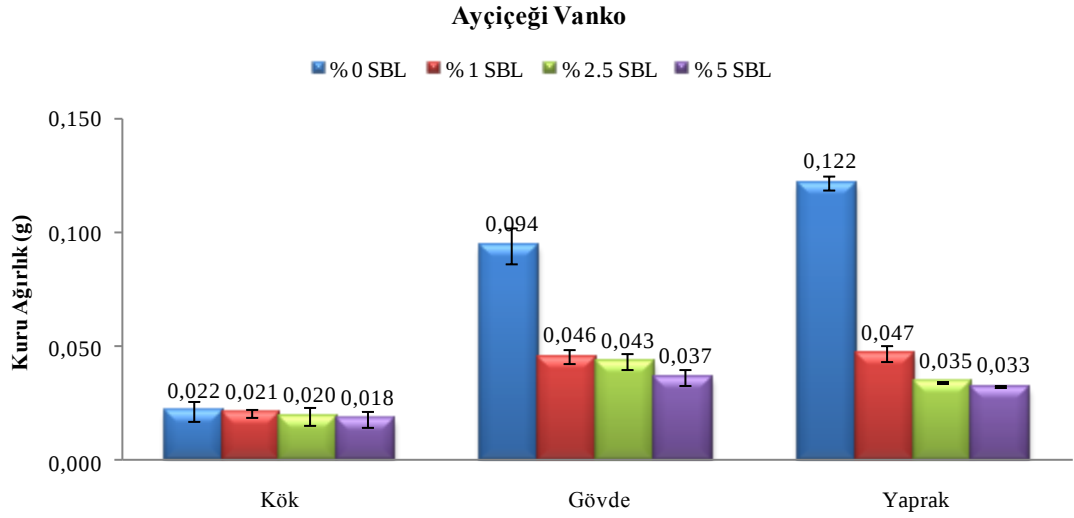
Ayçiçeği bitkisinin yaprak sayısı 15. gün tüm konsantrasyonlarda aynı olmasına rağmen 30. gün % 2.5 ve 5 SBL ham petrol uygulamalarında gerileme göstermiştir. 15. gün ile kıyaslandığında kontrol ve % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 100 oranında, % 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 50 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4. 39).

4.3.5. Taze ve Kuru Ağırlık Miktarları



Şekil 4. 40: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait kök, gövde ve yaprakların 30. gündeki taze ağırlıkları (g).

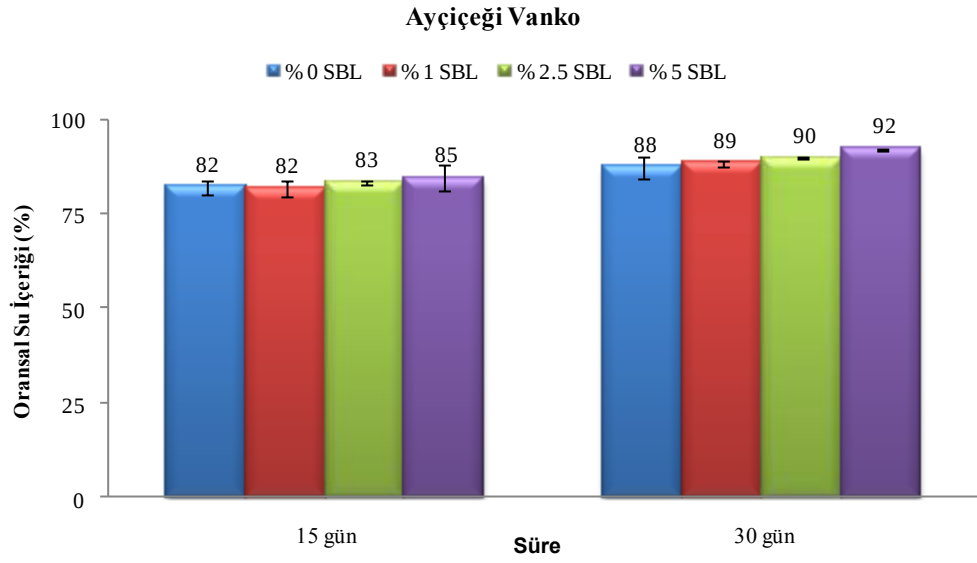
Ayçiçeği bitkisinin kök, gövde ve yapraklarının 30. gündeki taze ağırlıkları uygulanan SBL ham petrolünün miktarı arttıkça azalmaktadır. Bitki kökleri kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında bir değişiklik olmamasına karşın, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 4 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 8 oranında azalma meydana gelmiştir. Bitki gövdesi kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 47, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 59 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 63 oranında azalma meydana gelmiştir. Bitki yaprakları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 50, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 76 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 79 oranında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4. 40).



Şekil 4. 41: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait kök, gövde ve yaprakların 30. gündeki kuru ağırlıkları (g).

Ayçiçeği bitkisinin kök, gövde ve yapraklarının 30. gündeki kuru ağırlıkları uygulanan SBL ham petrolünün miktarı arttıkça azalmaktadır. Bitki kökleri kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 3, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 10 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 15 oranında azalma meydana gelmiştir. Bitki gövdesi kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 52, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 54 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 61 oranında azalma meydana gelmiştir. Bitki yaprakları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 61, % 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 72 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında % 73 oranında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4. 41).

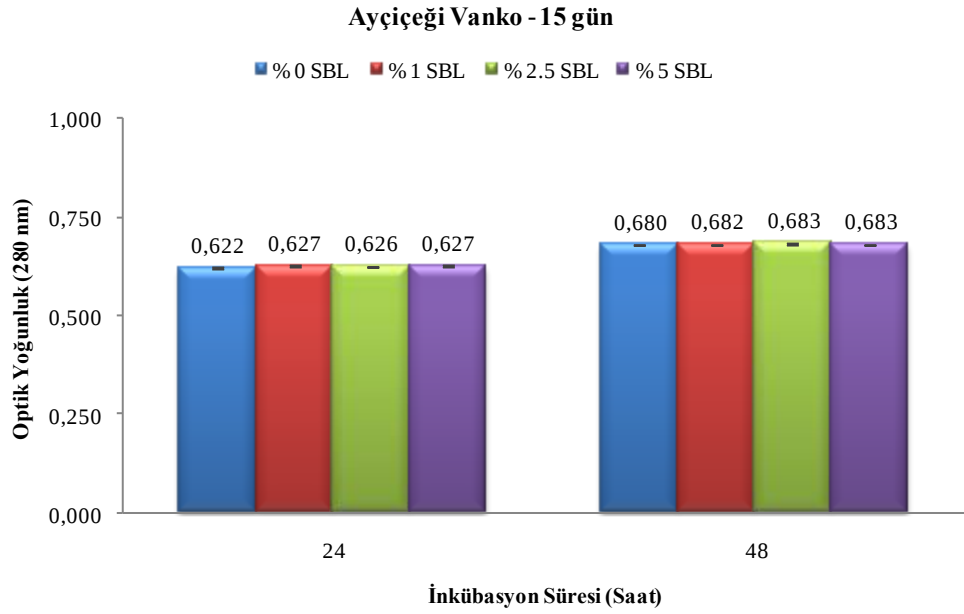
4.3.6. Oransal Su İçeriği



Şekil 4. 42: % 0, 1, 2,5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait yaprakların 15. ve 30. günlerdeki oransal su içeriği (%).

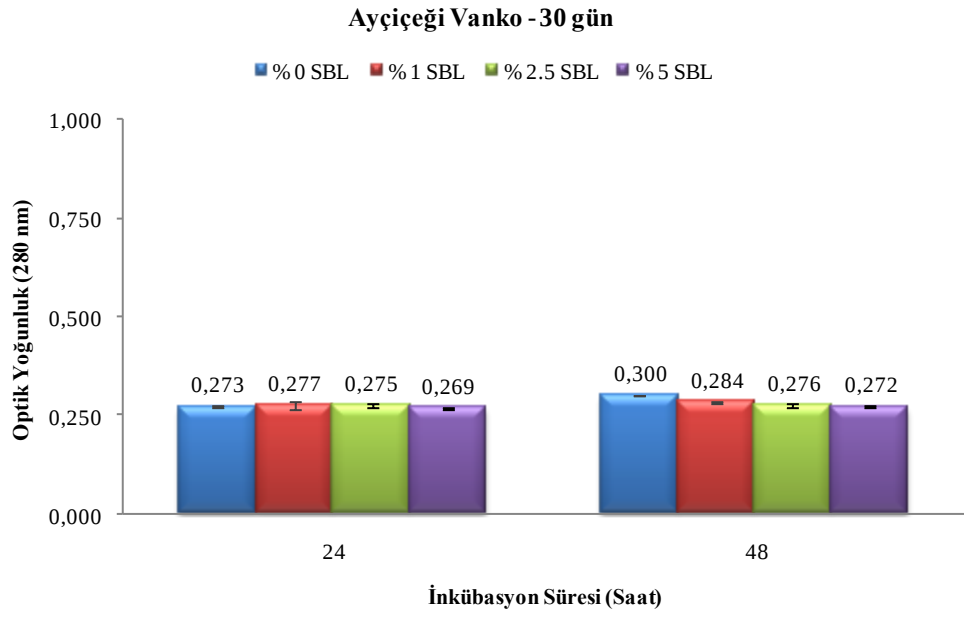
Ayçiçeği bitkisinin yapraklarındaki oransal su içeriği 15. ve 30. hemen hemen aynı deseni göstermektedir; kontrol grubuna yakın olmakla beraber uygulanan ham petrol konsantrasyonu arttıkça oransal su içeriği de yüzde olarak artmaktadır. 30. gündeki oransal su içeriği 15. gün ile kıyaslandığında; kontrol grubunda % 6, % 1 ve 2.5 SBL ham petrol uygulamasında % 8, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 9 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4. 42).

4.3.7. Membran Permeabilitesindeki Değişiklikler



Şekil 4. 43: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait 15 günlük numunelerin 24. ve 48. saatlerde dış ortama sızan madde miktarı.

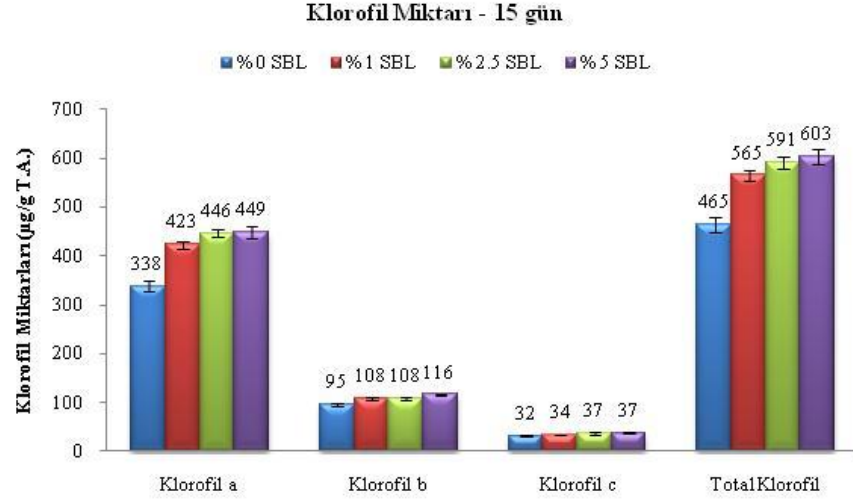
% 0, 1, 2.5 ve 5 oranında SBL ham petrolü içeren ortamda yetişen bitkilerden 15. gün alınan kök örneklerinde, *H. annuus* Vanko bitkisinin membran permeabilitesi 48. saatte 24. saate nazaran % 9 artmış olmasına rağmen 24. ve 48. saatlerde petrol uygulamasının önemli bir değişikliğe yol açmadığı Şekil 4. 43' de görülmektedir.



Şekil 4. 44: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait 30 günlük numunelerin 24. ve 48. saatlerde dış ortama sızan madde miktarı.

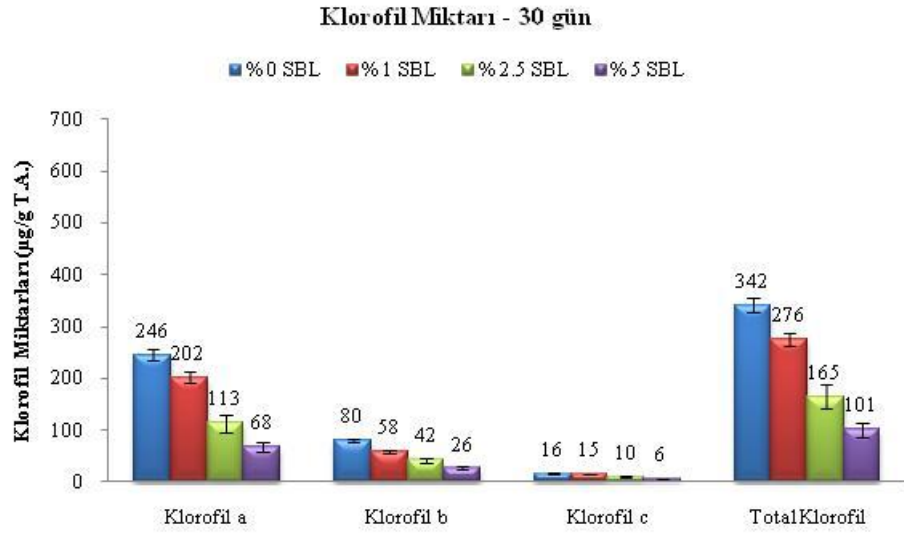
% 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrolü içeren ortamda yetişen bitkilerden 30. gün alınan kök örneklerinde, *H. annuus* Vanko bitkisinin membran permeabilitesi 48. saatte 24. saate nazaran sırası ile % 10, 3, 0 ve 1 oranında artmış olmasına rağmen 24. ve 48. saatlerde petrol uygulamasının önemli bir değişikliğe yol açmadığı, ancak 48. saatte petrol konsantrasyonlarına zıt bir şekilde azalma gösterdiği Şekil 4. 44' de görülmektedir.

4.3.8. Klorofil Miktarı



Şekil 4. 45: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait 15 günlük numunelerin klorofil a, klorofil b, klorofil c ve total klorofil miktarları (µg/g T.A.)

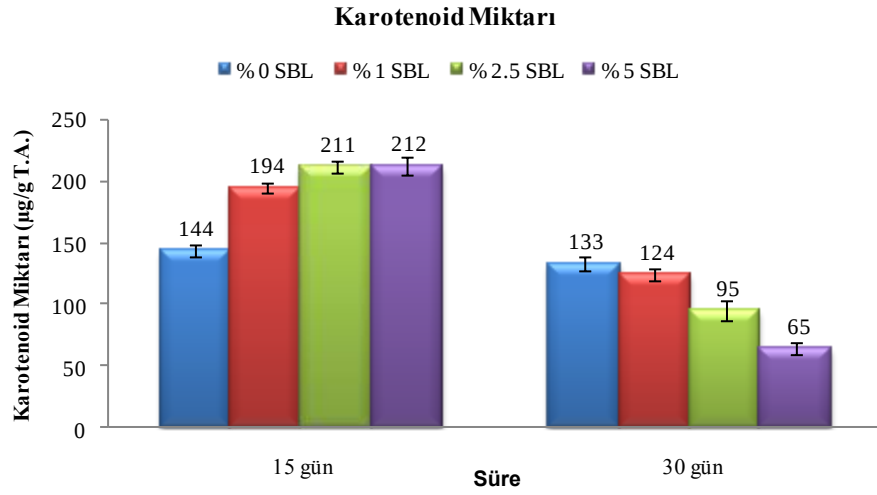
% 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisinin klorofil miktarları incelendiğinde; 15. gün konsantrasyona paralel olarak artış olduğu Şekil 4. 45’ de görülmektedir. Klorofil a miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, 15. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 25, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 32 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 33 oranında artış gözlenmiştir. Klorofil b miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, 15. gün % 1 ve 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 13, % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 22 oranında artış gözlenmiştir. Klorofil c miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, 15. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 7, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 16 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 18 oranında artış gözlenmiştir. 15. gün total klorofil miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 22, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 27 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 30 oranında artış gözlenmiştir (Şekil 4. 45).



Şekil 4. 46: % 0, 1, 2,5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait 30 günlük numunelerin klorofil a, klorofil b, klorofil c ve total klorofil miktarları (µg/g T.A.)

% 0, 1, 2,5 ve 5 SBL ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisinin klorofil miktarları incelendiğinde; 30. gün, 15. günün aksine konsantrasyona paralel olarak azalma göstermektedir (Şekil 4. 46). Klorofil a miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; 30. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 18, % 2,5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 54 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 72 oranında azalma gözlenmiştir. Klorofil b miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; 30. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 27, % 2,5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 47 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 67 oranında azalma gözlenmiştir. Klorofil c miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; 30. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 4, % 2,5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 40 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 60 oranında azalma gözlenmiştir. Total klorofil miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında; 30. gün % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 19, % 2,5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 52 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 71 oranında azalma gözlenmiştir (Şekil 4. 46).

4.3.9. Karotenoid Miktarı



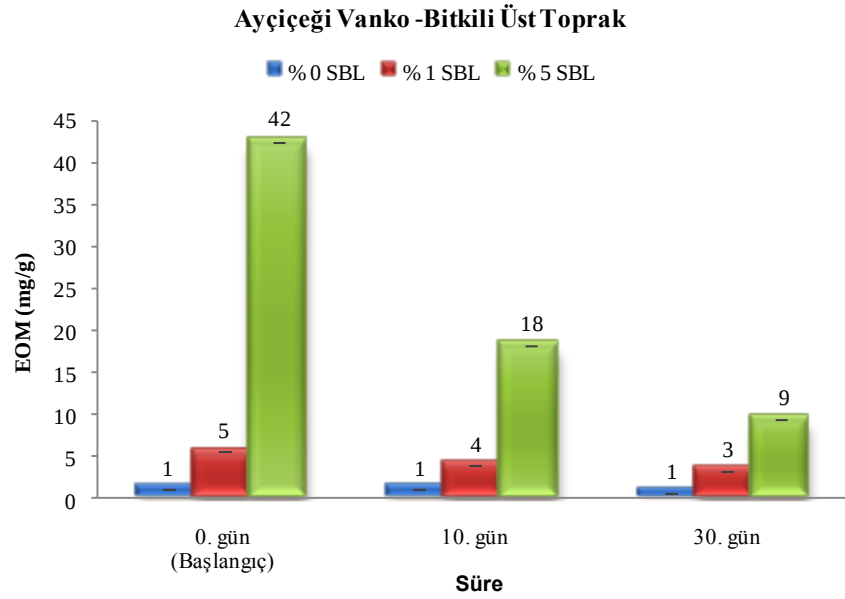
Şekil 4. 47: % 0, 1, 2.5 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait 15 ve 30 günlük numunelerin karotenoid miktarları (µg/g T.A.)

% 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisinin karotenoid miktarları incelendiğinde; 15. gün, uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel olarak arttığı, 30. gün ise zıt bir şekilde azaldığı Şekil 4. 47' de görülmektedir. Karotenoid miktarları 15. gün ile karşılaştırıldığında; 30. gün, kontrol grubunda % 8, % 1 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 36, % 2.5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde % 55 ve % 5 SBL ham petrol ortamında yetişen bitkilerde ise % 69 oranında azalma gözlenmiştir (Şekil 4. 47).

4.4. HİDROKARBON ANALİZLERİ

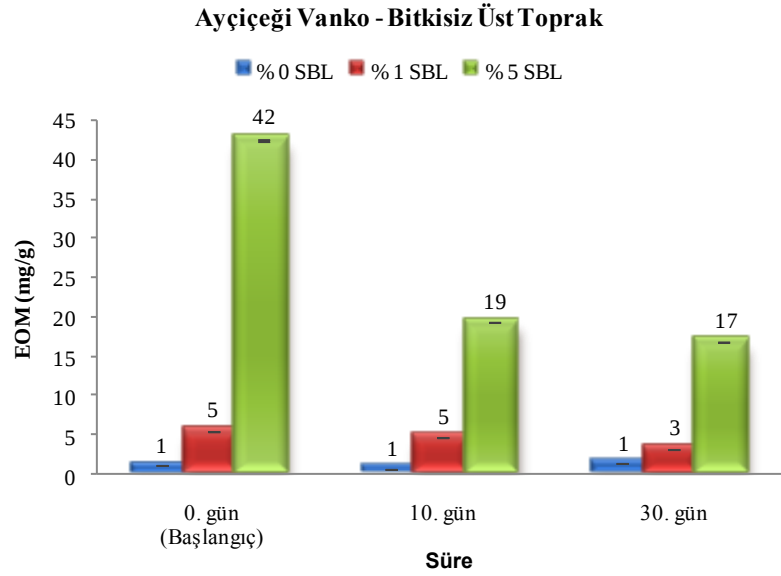
4.4.1. Ekstrakte Organik Madde Miktarı (EOM)

Ekstraksiyon işlemlerinin başlangıcında ve sonunda alınan ağırlıklarla hesaplanan *H. annuus* Vanko bitkisine ve deneydeki toprak örneklerine ait 1 g numunedeki ekstrakte organik madde miktarları mg cinsinden Şekil 4. 48- 53 arasında gösterilmiştir.



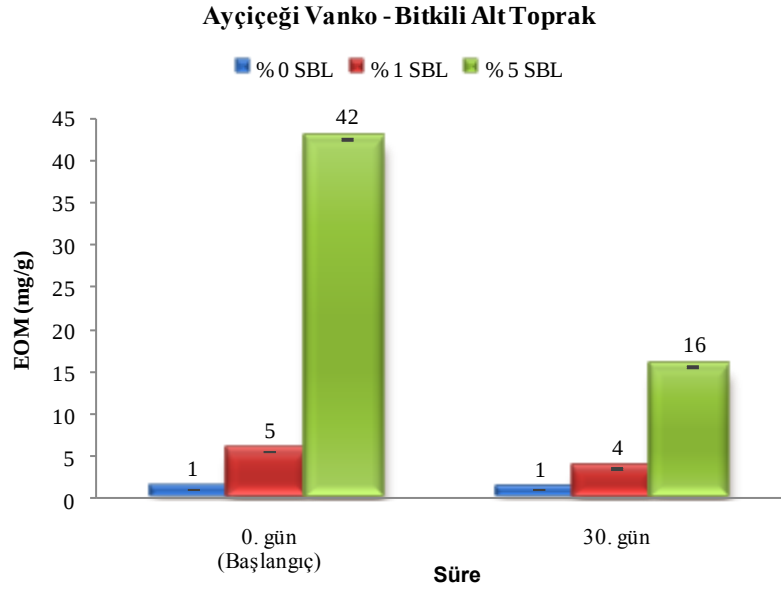
Şekil 4. 48: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkili üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği saksının üst kısımlarından deneyin başlangıcında, 10. ve 30. gün alınan üst toprak örneklerinde, ekstrakte organik madde miktarlarının uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 48’ de görülmektedir. Kontrol grubunda zamanla bir değişiklik gözlenmezken, başlangıç ile karşılaştırıldıklarında % 1 SBL ham petrol uygulamasında 10. gün % 29, 30. gün % 41 oranında ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise 10. gün % 57, 30. gün % 78 oranında azalma tespit edilmiştir.



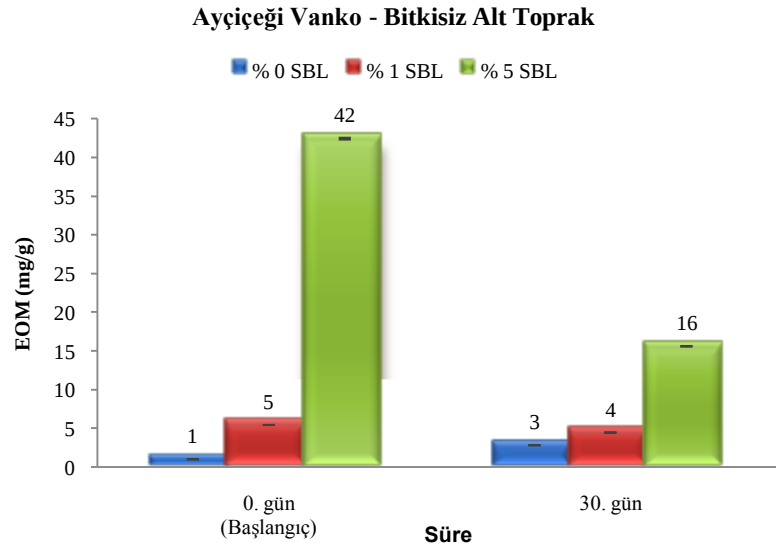
Şekil 4. 49: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkisiz üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Kontrol grubu olarak tohum ekilmeyen ancak diğer koşulları aynı olan saksıların üst kısımlarından, deneyin başlangıcında, 10. ve 30. gün alınan bitkisiz üst toprak örneklerinde ekstrakte organik madde miktarlarının üst toprak örneklerinde olduğu gibi uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 49’ da görülmektedir. Kontrol grubunda zamanla bir değişiklik gözlenmezken, başlangıç ile karşılaştırıldıklarında % 1 SBL ham petrol uygulamasında 10. gün bir değişiklik olmamış, 30. gün % 40 oranında azalma gözlenmiştir. % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise 10. gün % 55, 30. gün % 60 oranında azalma tespit edilmiştir.



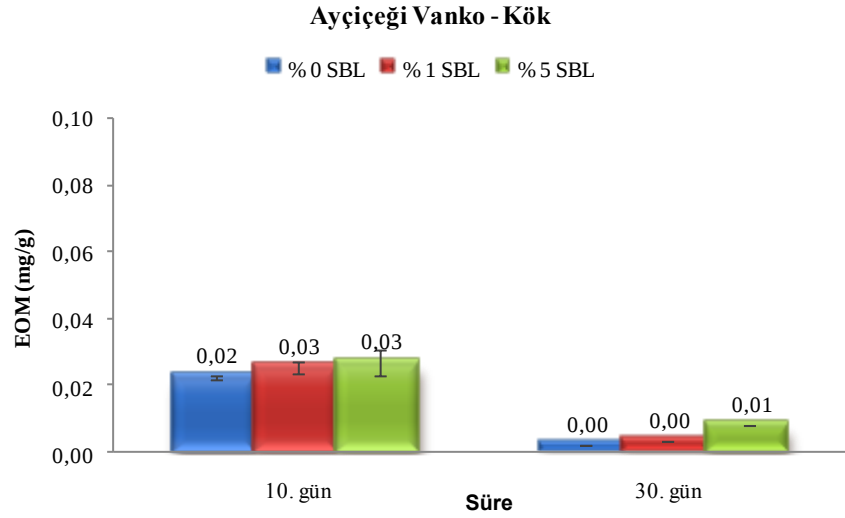
Şekil 4. 50: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkili alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği saksının alt kısımlarından deneyin başlangıcında ve 30. gün alınan alt toprak örneklerinde ekstrakte organik madde miktarlarının uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış göstermekle beraber zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 50’ de görülmektedir. Kontrol grubunda zamanla bir değişiklik gözlenmezken, başlangıç ile karşılaştırıldığında; 30. gün, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 10, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 62 oranında azalma tespit edilmiştir.



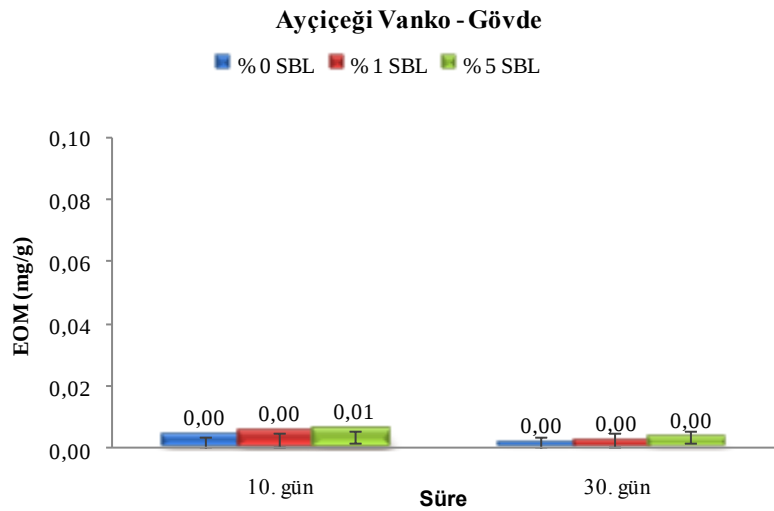
Şekil 4. 51: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkisiz alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Kontrol grubu olarak tohum ekilmeyen ancak diğer koşulları aynı olan saksıların alt kısımlarından deneyin başlangıcında ve 30. gün alınan bitkisiz alt toprak örneklerinde ekstrakte organik madde miktarlarının diğer toprak örneklerinde olduğu gibi uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 51’ de görülmektedir. Başlangıç toprak ile karşılaştırıldığında; 30. gün, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 20, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 62 oranında azalma tespit edilmiştir.



Şekil 4. 52: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait kök numunelerinin 10 ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Farklı konsantrasyonlarda (% 0, 1 ve 5) SBL ham petrolü uygulanan ayçiçeği bitkisinin köklerinden 10. ve 30. gün alınan örneklerde ekstrakte organik madde miktarları 10. ve 30. gün petrol uygulamasına paralel bir artış göstermektedir (Şekil 4. 52). 30. günde ekstrakte organik madde miktarları 10. günle karşılaştırıldıklarında; kontrol grubunda % 90, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 87 ve % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 69 oranında azalmıştır.



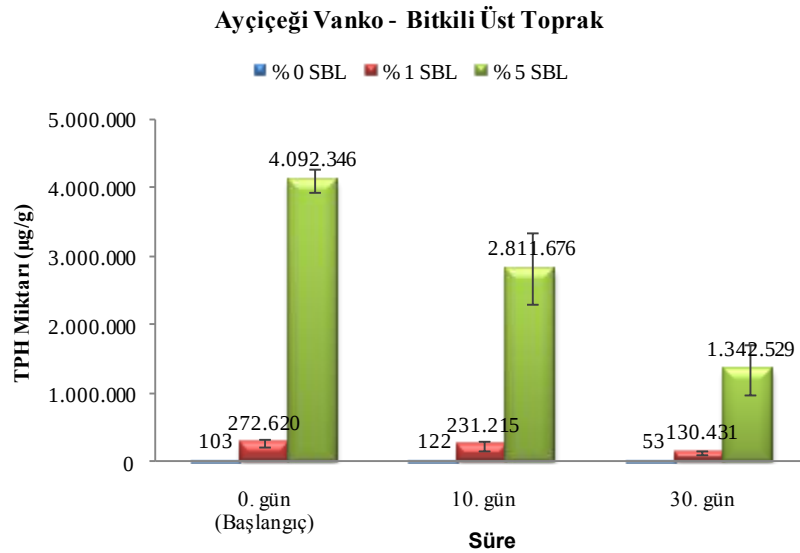
Şekil 4. 53: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait gövde numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki ekstrakte organik madde miktarları (mg/g).

Farklı konsantrasyonlarda (% 0, 1 ve 5) SBL ham petrolü uygulanan ayçiçeği bitkisinin gövdesinden 10. ve 30. gün alınan örneklerde ekstrakte organik madde miktarları artan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış göstermektedir (Şekil 4. 52). Gövdedeki ekstrakte organik madde miktarlarının zamana bağlı olarak önemli bir değişim göstermediği Şekil 4. 53’de görülmektedir.

Kök ve gövdedeki ekstrakte organik madde miktarları özellikle % 1 ve % 5 SBL ham petrolü uygulamalarında toprak örnekleri ile kıyaslanamayacak derecede azdır (Şekil 4. 48-53).

4.4.2. UVF (Ultraviole Fluorospektrofotometre) Analizi

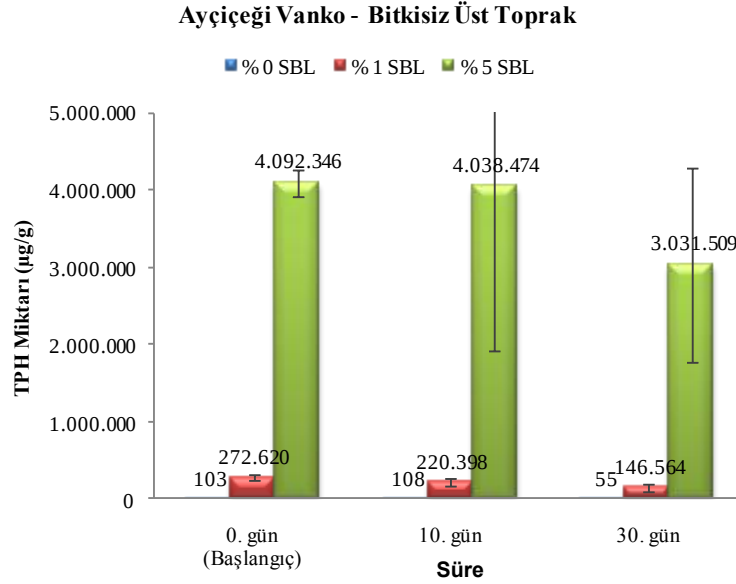
Ayçiçeği bitkisi ve deneydeki toprak örneklerine ait ekstraksiyon bakiyeleri hekzan ile dilüe edilerek UVF cihazında 310/360 nm (ex/em) dalga boylarında okutulmuştur. SBL ham petrolü ile çizilen standart eğri ve denklemleri ile (3.2) numunelerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları ($\mu\text{g/g}$) hesaplanarak Şekil 4.54-59 arasında verilmiştir.



Şekil 4. 54: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkili üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları ($\mu\text{g/g}$).

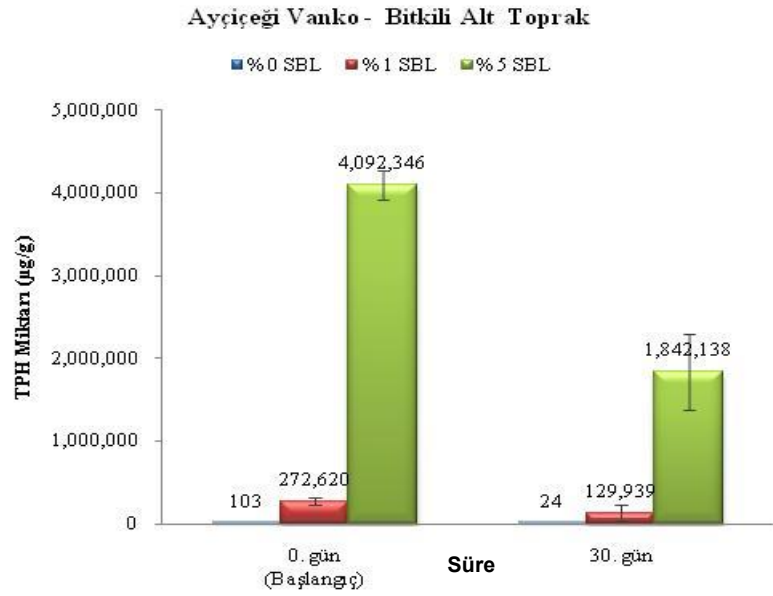
Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği saksının üst kısımlarından, deneyin başlangıcında, 10. ve 30. gün alınan üst toprak örneklerinde TPH miktarlarının uygulanan petrol

konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak özellikle % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunda belirgin bir azalma olduğu Şekil 4. 54' te görülmektedir. Başlangıç toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında 10. gün % 15, 30. gün % 52, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise 10. gün % 31, 30. gün % 67 oranında azalma tespit edilmiştir.



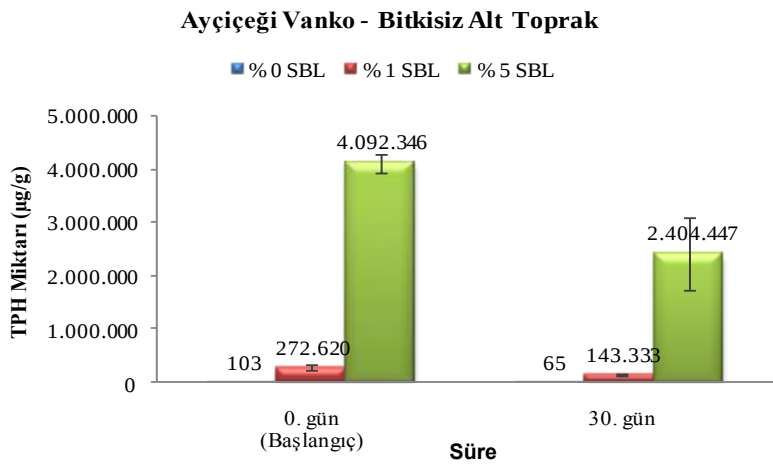
Şekil 4. 55: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkisiz üst toprak numunelerinin başlangıç, 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları (µg/g).

Kontrol grubu olarak tohum ekilmeyen ancak diğer koşulları aynı olan saksıların üst kısımlarından deneyin başlangıcında, 10. ve 30. gün alınan bitkisiz üst toprak örneklerinde TPH miktarları, uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış göstermekle beraber, zamana bağlı olarak azalmıştır (Şekil 4. 55). Başlangıç toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında 10. gün % 19, 30. gün % 46, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise 10. gün % 1, 30. gün % 26 oranında azalma tespit edilmiştir.



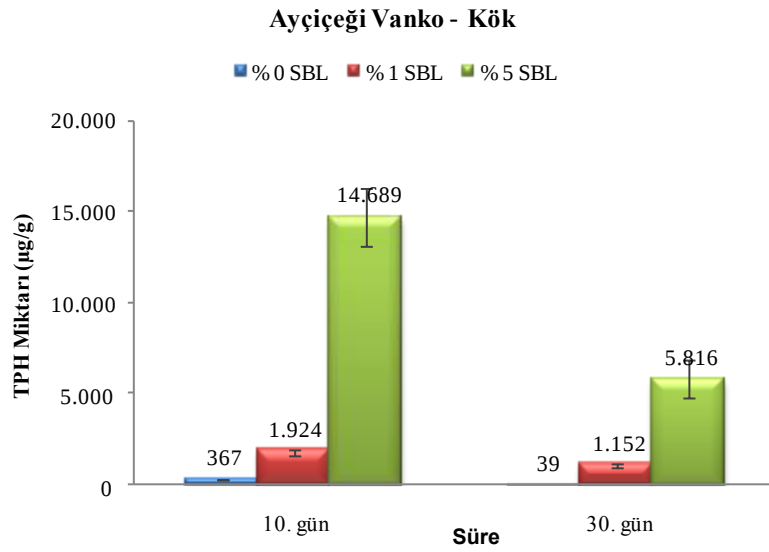
Şekil 4. 56: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkili alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları (µg/g).

Ayçiçeği bitkisinin yetiştiği saksının alt kısımlarından deneyin başlangıcında ve 30. gün alınan alt toprak örneklerinde TPH miktarlarının uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 56' da gösterilmiştir. Başlangıç toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; 30. gün, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 52, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 55 oranında azalma tespit edilmiştir.



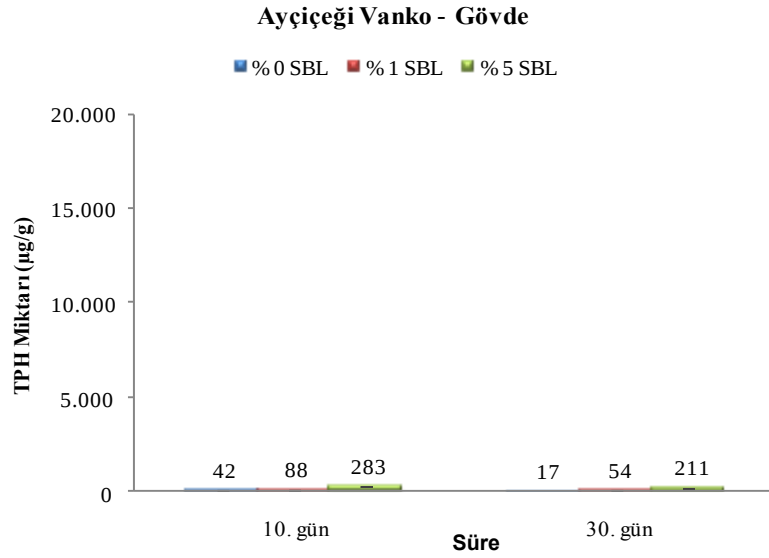
Şekil 4. 57: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait bitkisiz alt toprak numunelerinin başlangıç ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları (µg/g).

Kontrol grubu olarak tohum ekilmeyen ancak diğer koşulları aynı olan saksıların alt kısımlarından deneyin başlangıcında ve 30. gün alınan bitkisiz alt toprak örneklerinde TPH miktarlarının uygulanan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış gösterdiği ve zamana bağlı olarak azaldığı Şekil 4. 57’ de görülmektedir. Başlangıç toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; 30. gün, % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 47, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 41 oranında azalma tespit edilmiştir.



Şekil 4. 58: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vankı bitkisine ait kök numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları (µg/g).

Farklı konsantrasyonlarda (% 0, 1 ve 5) SBL ham petrolü uygulanan ayçiçeği bitkisinin köklerinden 10. ve 30. gün alınan örneklerde TPH miktarları, petrol uygulamasına paralel bir artış gösterirken zaman bağılı olarak tüm serilerde azalmıştır (Şekil 4. 58). 30. gündeki kök örnekleri 10. gün ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 40, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 60 oranında azalma tespit edilmiştir.



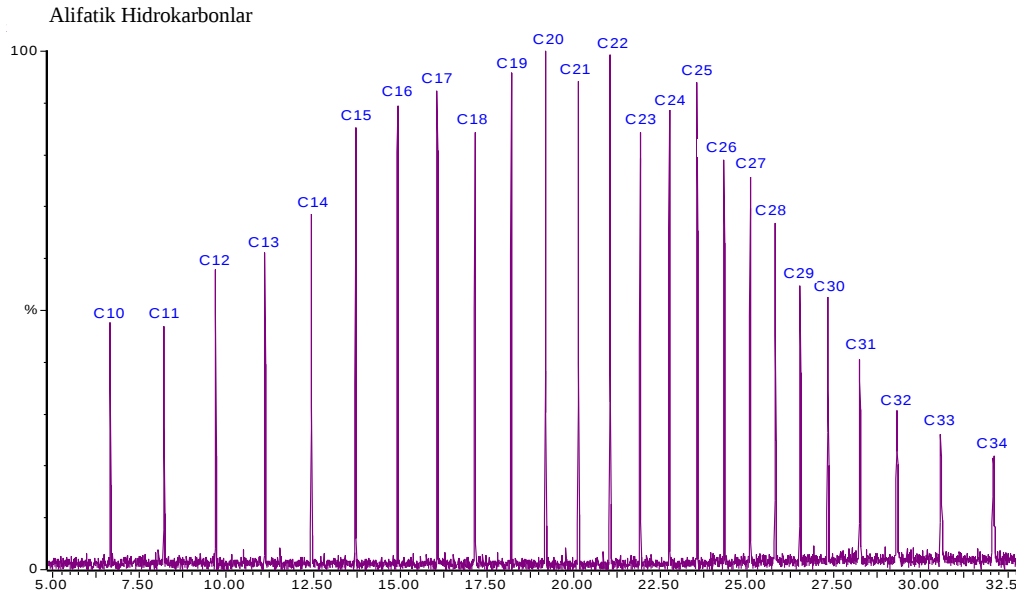
Şekil 4. 59: % 0, 1 ve 5 konsantrasyonlarında ham petrol uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisine ait gövde numunelerinin 10. ve 30. günlerdeki toplam petrol hidrokarbon miktarları (µg/g).

Farklı konsantrasyonlarda (% 0, 1 ve 5) SBL ham petrolü uygulanan ayçiçeği bitkisinin gövdesinden 10. ve 30. gün alınan örneklerde TPH miktarları çok daha az olmakla beraber köklerdeki gibi artan petrol konsantrasyonlarına paralel bir artış göstermektedir (Şekil 4. 59). 30. gündeki gövde örnekleri 10. gün ile karşılaştırıldığında; % 1 SBL ham petrol uygulamasında % 38, % 5 SBL ham petrol uygulamasında ise % 26 oranında azalma tespit edilmiştir.

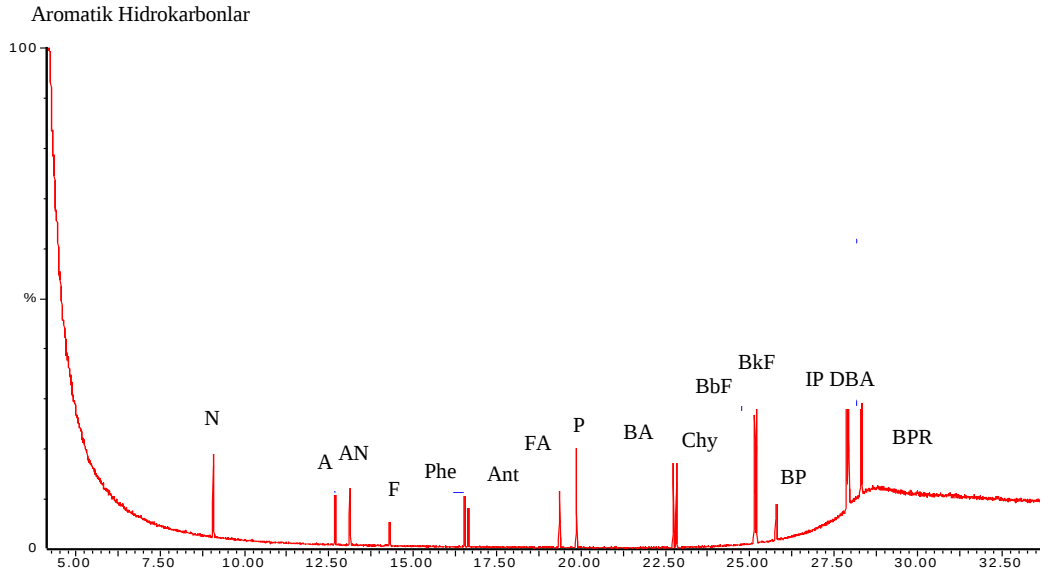
Toprak örneklerindeki TPH miktarları bitki örneklerinden oldukça fazla miktarda bulunmuştur (Şekil 4.54-59). Köklerde ise gövdeye göre daha yüksek seviyede belirlenen TPH miktarının kök yüzeyine tutunan ve su ile çıkarılması mümkün olmayan petrol bileşenlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.4.3. Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi (GC-MS)

Bitki ve toprak numunelerindeki alifatik ve aromatik hidrokarbonların davranışlarını belirlemek için GC-MS analizleri yapılmıştır. Numunelerin Total İyon Kromatogram (TIC) analizleri yapılmış, 57 (m/z) iyonuna göre kromatogramlar incelenerek isoprenoid oranları hesaplanmıştır. Genel olarak alifatik zincirin tanımlanmasında kullanılan yaygın iyonlar 57 ve 85 (m/z)' dir (Wang ve Fingas, 2003; Ünlü, 2007). Alkan ve PAH standartları hazırlanarak (Şekil 4.60-61), fraksiyonlarına ayrılan örneklerdeki, alifatik ve aromatik hidrokarbon miktarları tespit edilmiştir.



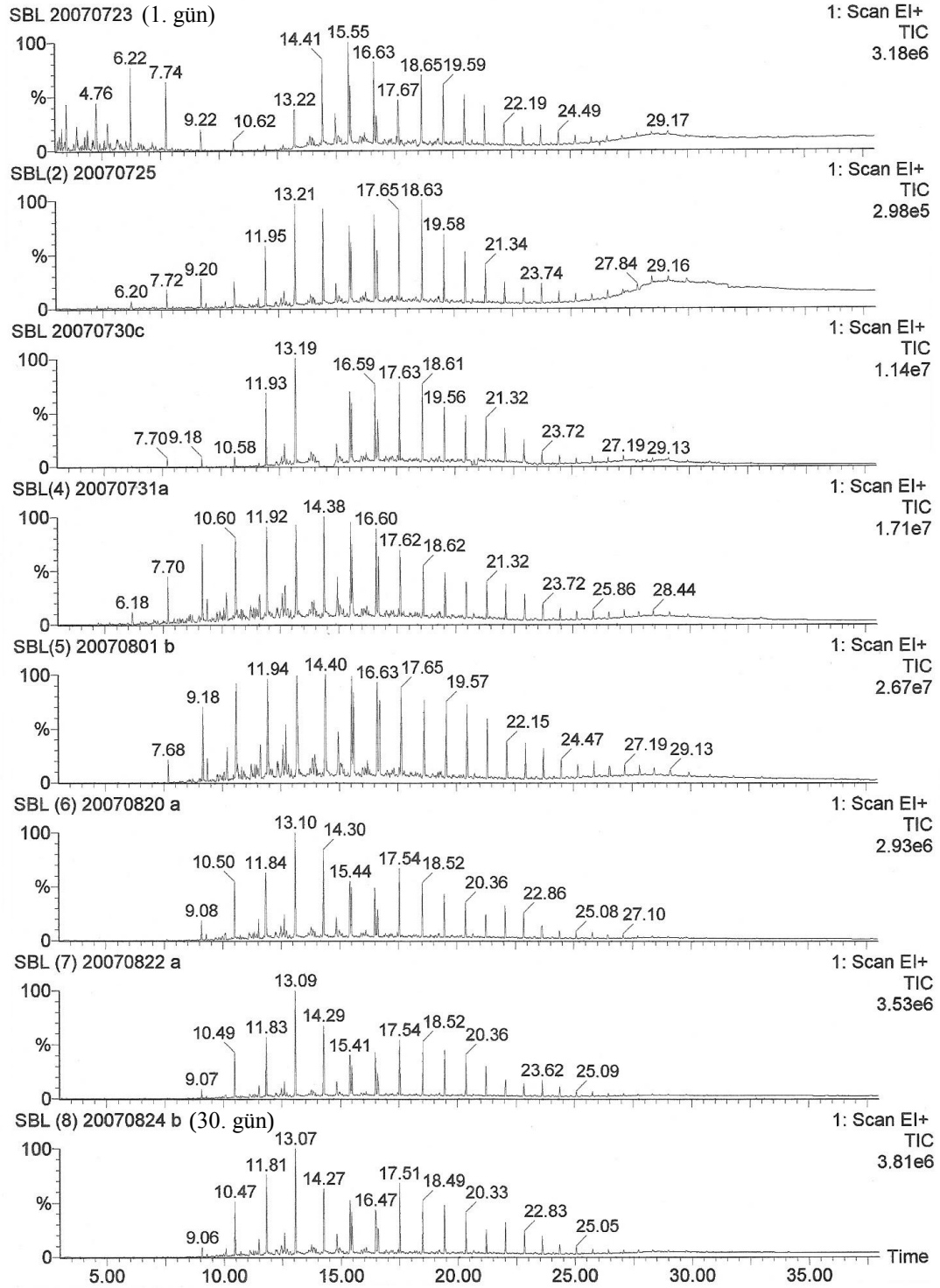
Şekil 4. 60: GC-MS analizlerinde numunelerde n-alkan gruplarının miktar tayini için kullanılan n-alkan karışımı standartı (n-C₁₀-n-C₃₅).



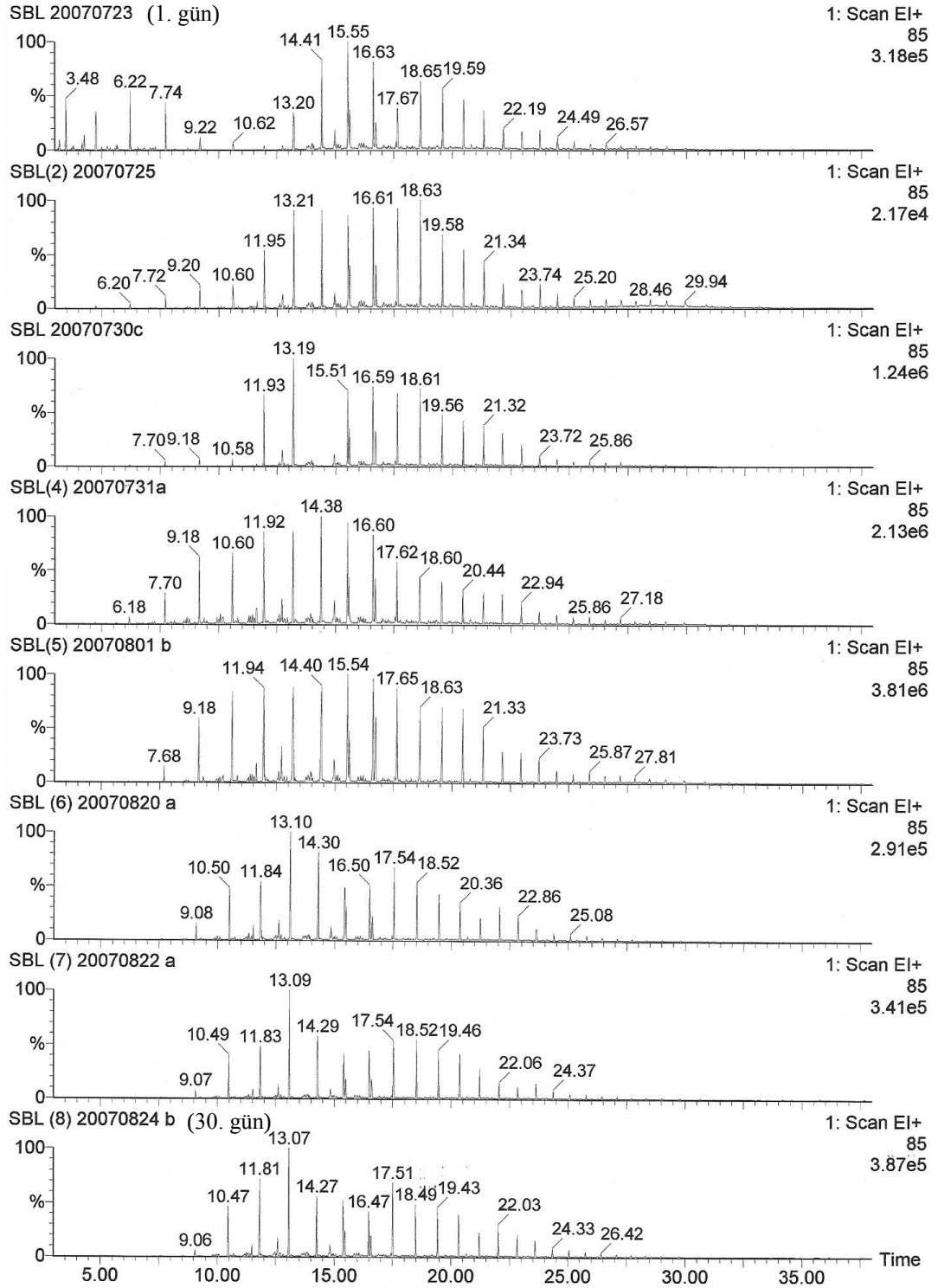
Şekil 4. 61: GC-MS analizlerinde numunelerde poliaromatik hidrokarbon bileşenlerinin miktar tayini için kullanılan PAH karışım standartı (N: Naftalen, A: Asenaftalen, AN: Asenaften, F: Fluoren, Phe: Fenantren, Ant: Antrasen, FA: Fluoranten, P: Piren, BA: Benzo(a)antrasen, Chy: Krizen, BbF: Benzo(b)fluoranten, BkF: Benzo(k)fluoranten, BP: Benzo(a)piren, IP: İndenopiren, DBA: Dibenzoantrasen, BPR: Benzoperilen)

4.4.3.1. SBL Ham Petrolüne Ait Kromatogramlar

SBL ham petrolüne ait TIC Şekil 4.62’ de, 85 (m/z) iyonu ile tespit edilen sature olmuş hidrokarbonların zamana bağlı dağılımı ise Şekil 4.63’ de verilmiştir.



Şekil 4. 62: Siberian Light ham petrolüne ait bir aylık GC-MS total iyon kromatogramı (TIC).



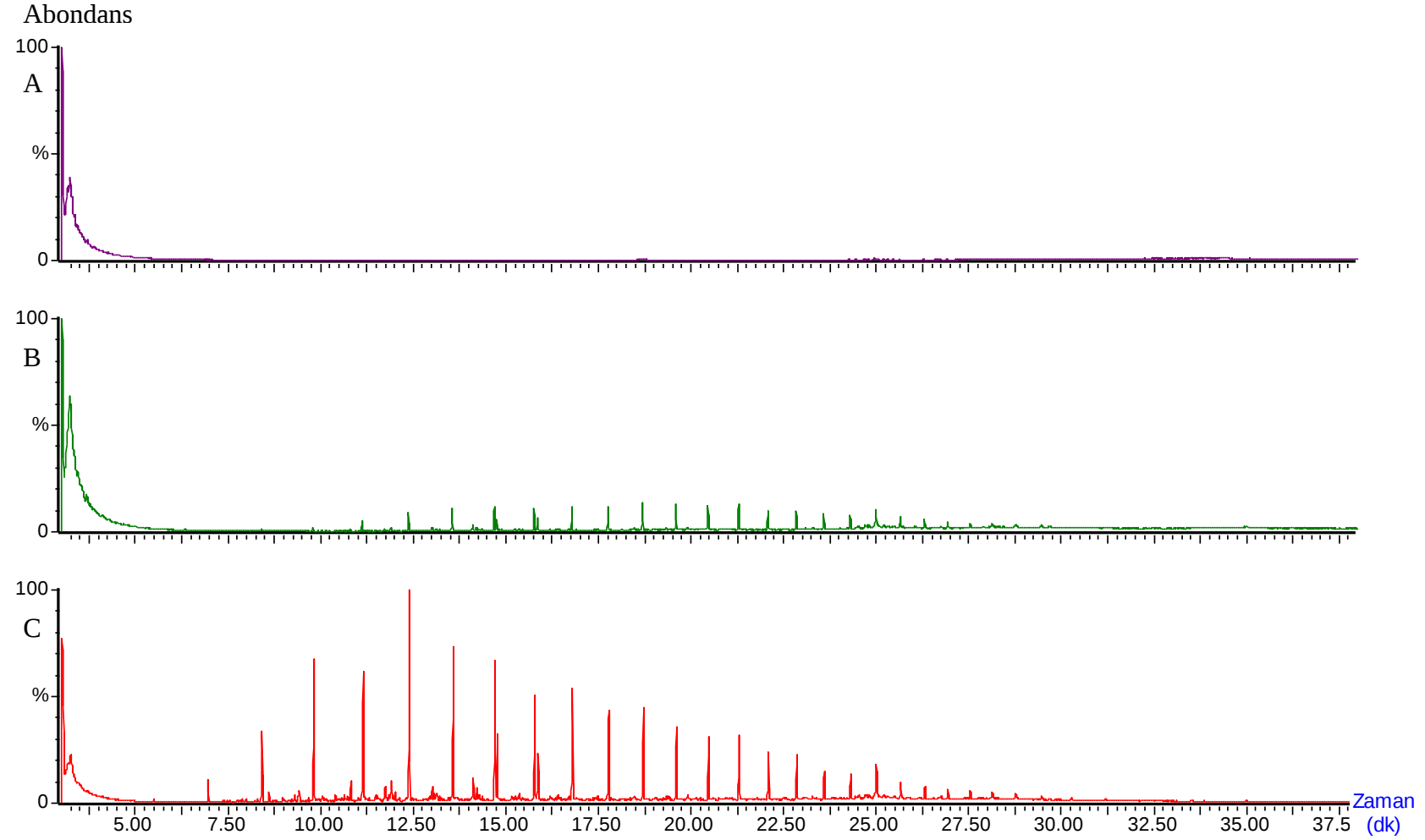
Şekil 4. 63: Siberian Light ham petrolüne ait 85 (m/z) iyonu ile tespit edilen satire olmuş hidrokarbonların zamana bağlı (bir aylık) dağılımı.

4.4.3.2. Sature Olmuş Hidrokarbon Davranışları

GC-MS TIC ve 57 (m/z) İyon Kromatogramları

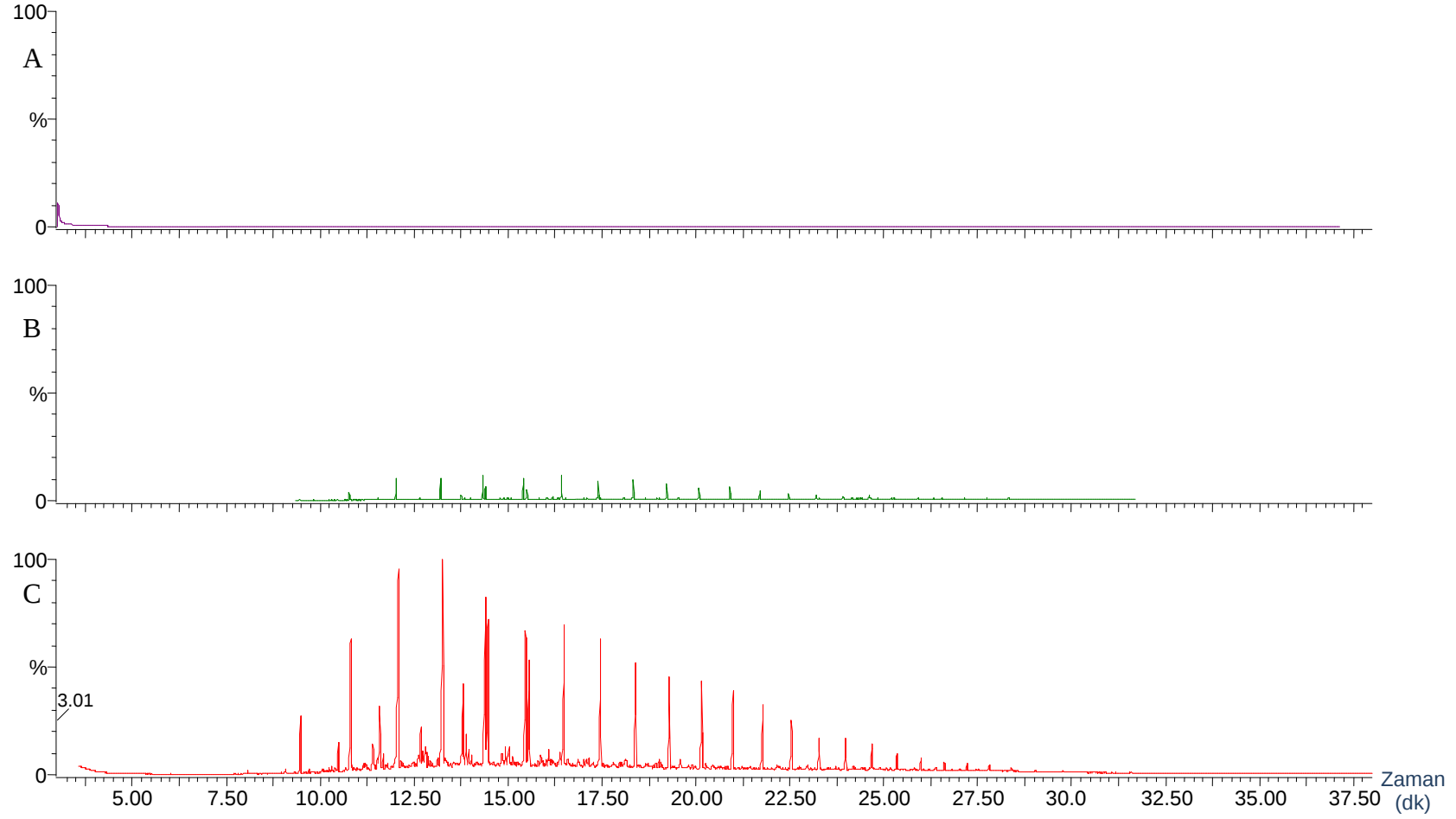
Farklı konsantrasyonlarda (% 0, 1 ve 5) SBL ham petrolü uygulanan *H. annuus* Vanko bitkisinin, başlangıç toprak örnekleri ile 10. ve 30. gün toprak ve bitki örneklerine ait GC-MS TIC kromatogramları Şekil 4. 64 –74 arasında, 57 (m/z) iyon kromatogramları Şekil 4. 75- 88 arasında verilmiştir.

Başlangıç petrol bileşiklerinin konsantrasyonları toplam hidrokarbon fraksiyonlarının küçük bir bölümünü oluşturmaktadır. GC-MS'e ait sonuçlar başlangıç bileşik konsantrasyonlarının, toplam komponentlerin (toplam n-alkanlar) veya gravimetrik tayinleri yapılan çözünmüş kompleks karışımın çözünmemiş kompleks karışım (UCM) eğrisine olan oranlarının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Farrington ve Meyers, 1975). UCM eğrileri bazı yeni dökülmüş olan petrol hidrokarbon girdilerini ve çoğunlukla da uçucu olan yağ gruplarının genel karakteristiklerini ve davranışlarını tanımlamak amacıyla da kullanılmaktadır. Çözünmüş komponentlerin konsantrasyonlarındaki azalış ve evaporasyon işleminden dolayı UCM eğrilerinin değerlendirilmesi öncelik kazanmaktadır. İlaveten petrol hidrokarbon döküntüsü ile doğrudan ilişkisi olmayan çoğu çevresel girdilerin antropojenik tayininde (Reed ve Kaplan, 1977, Farrington ve diğ., 1980, Wakeham ve Farrington, 1980) ve birçok jeokimyasal örnekte (Thomson ve Eglinton, 1978a,b) toplam hidrokarbon ağırlığının %80-90' nı UCM materyali oluşturmaktadır. Çoğunlukla naftenik ve naftenoaromatik ve diğer yoğunlaşmış halkalı yapıları içeren UCM eğrileri kolayca tüketilememektedir. Bunların tayini için yeterli kapiler kolonların kullanılması analizin hassasiyetini arttırmaktadır. Bu amaçla çeşitli ayırma teknikleri geliştirilmiştir. UCM eğrisinin tepe kısmı ve onu oluşturan moleküler yapının ağırlığı ve UCM eğrisine ait değişik örneklerde oluşan ikili tepe noktaları, kirletici ham petrolün doğası hakkında ve ham petrolün dökülmesinden önceki diyajenik ve metabolik süreçler hakkında yeterli bilgi edinmemizi sağlayabilir. GC-MS kromatogramlarında UCM eğrisini gösteren bölgelerin, hedef pikler aracılığıyla miktar tayini yapılabilir. UCM eğrileri kromatogramda ve çalışılan herhangi bir örnekte her zaman biyodegradasyona en dirençli bölgeler olarak tanımlanmaktadır (Farrington ve Tripp, 1977).

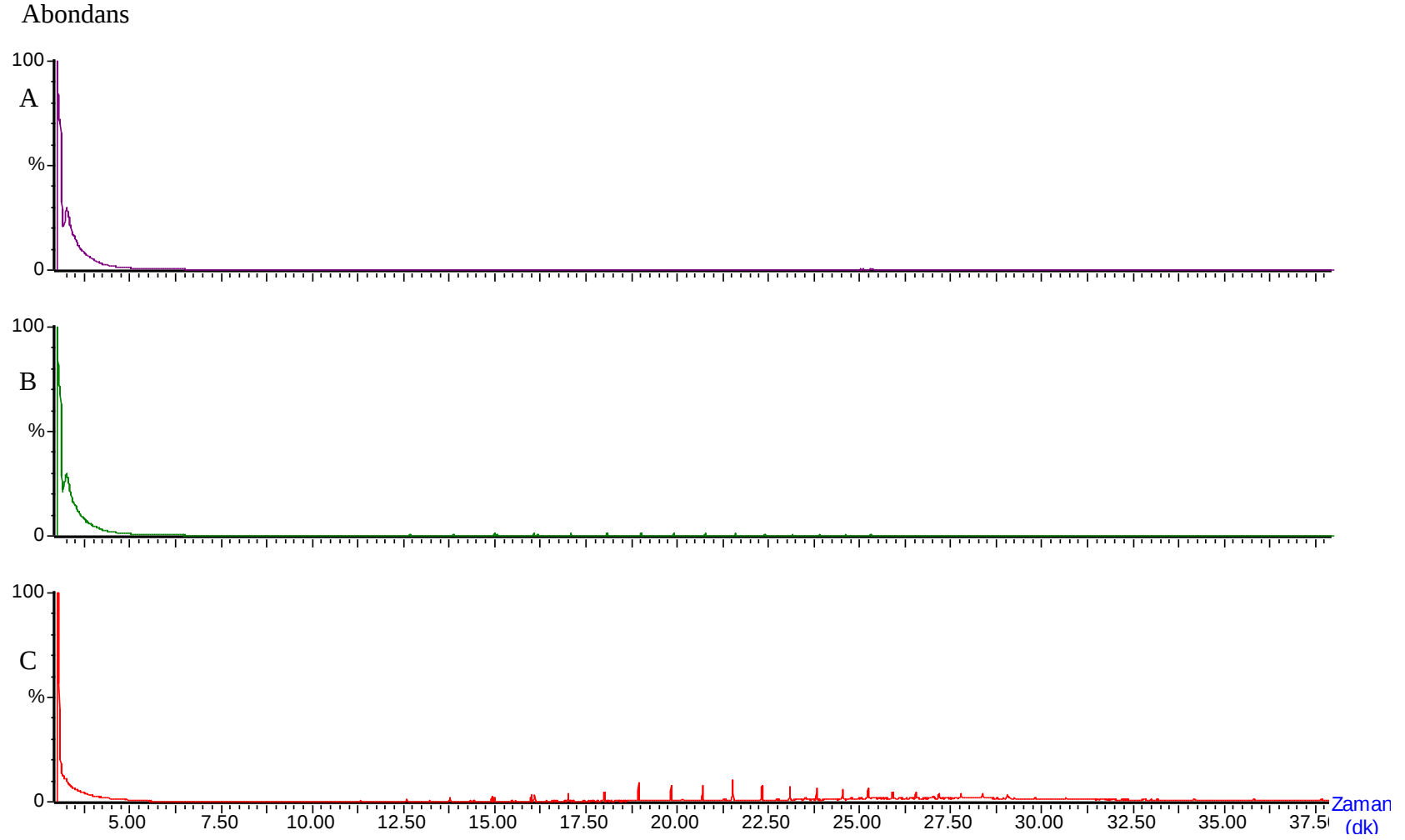


Şekil 4. 64: *H. annuus* Vanko çeşidine ait % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans

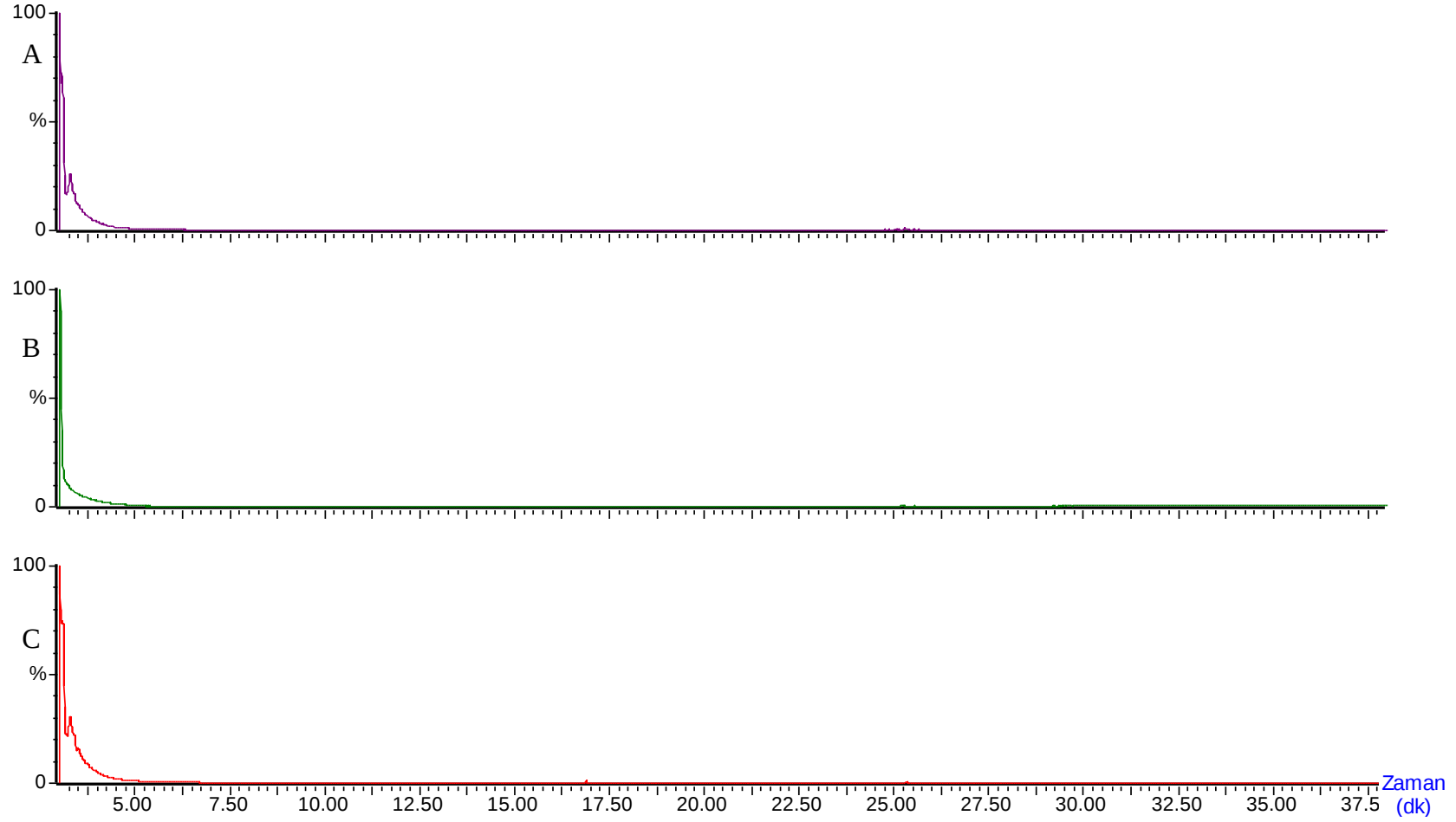


Şekil 4. 65: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.



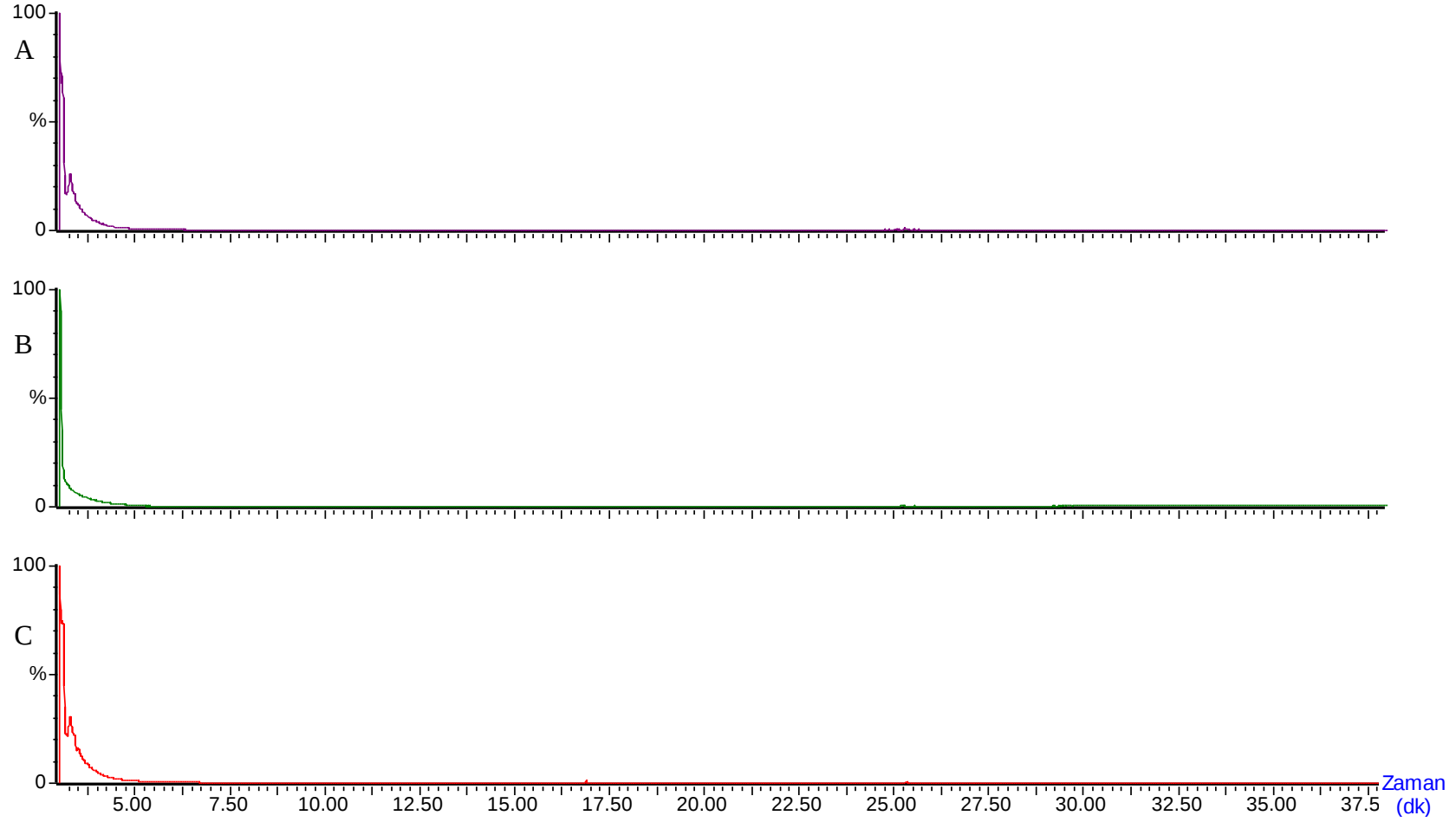
Şekil 4. 66: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans



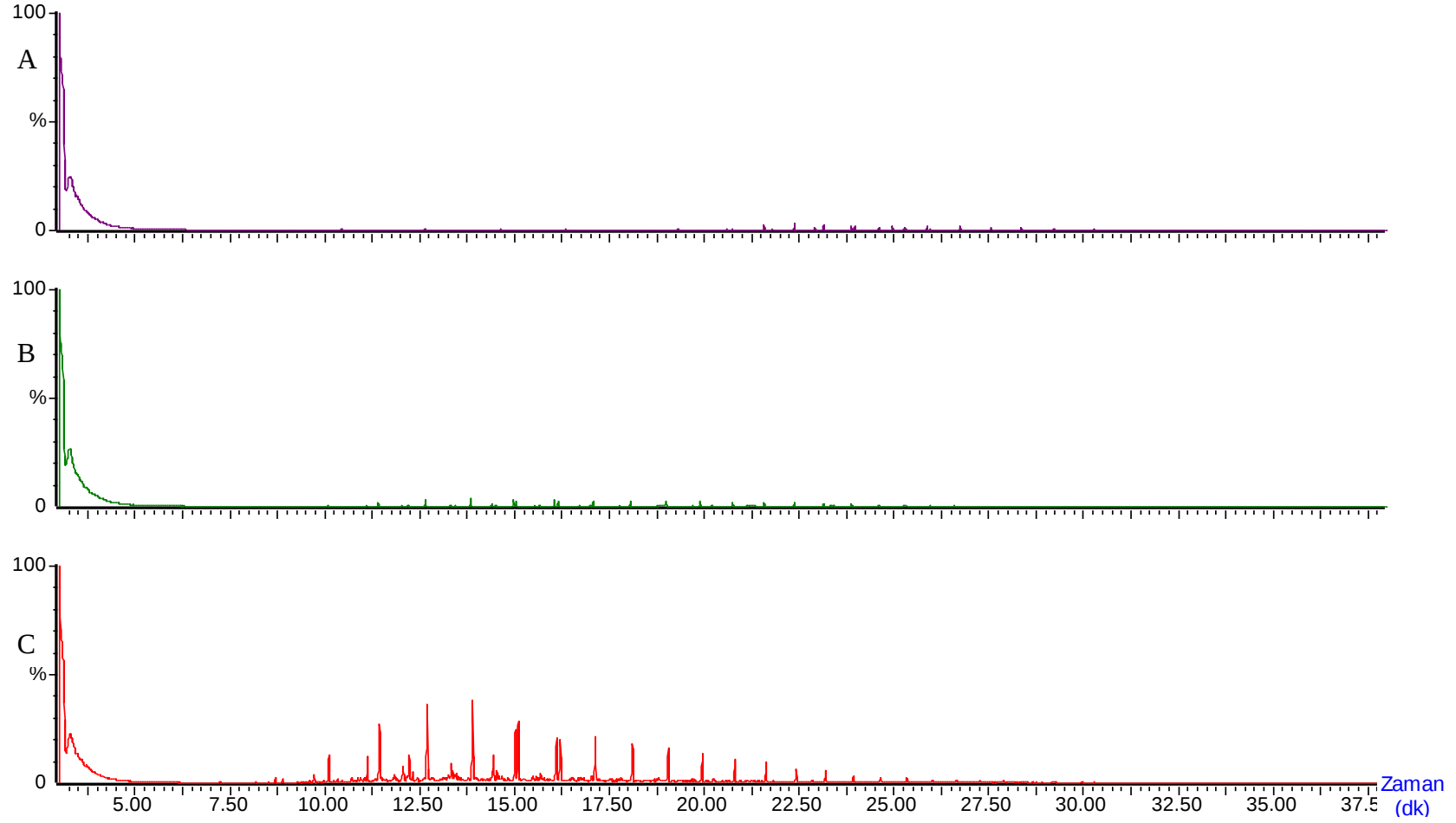
Şekil 4. 67: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında kök numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans



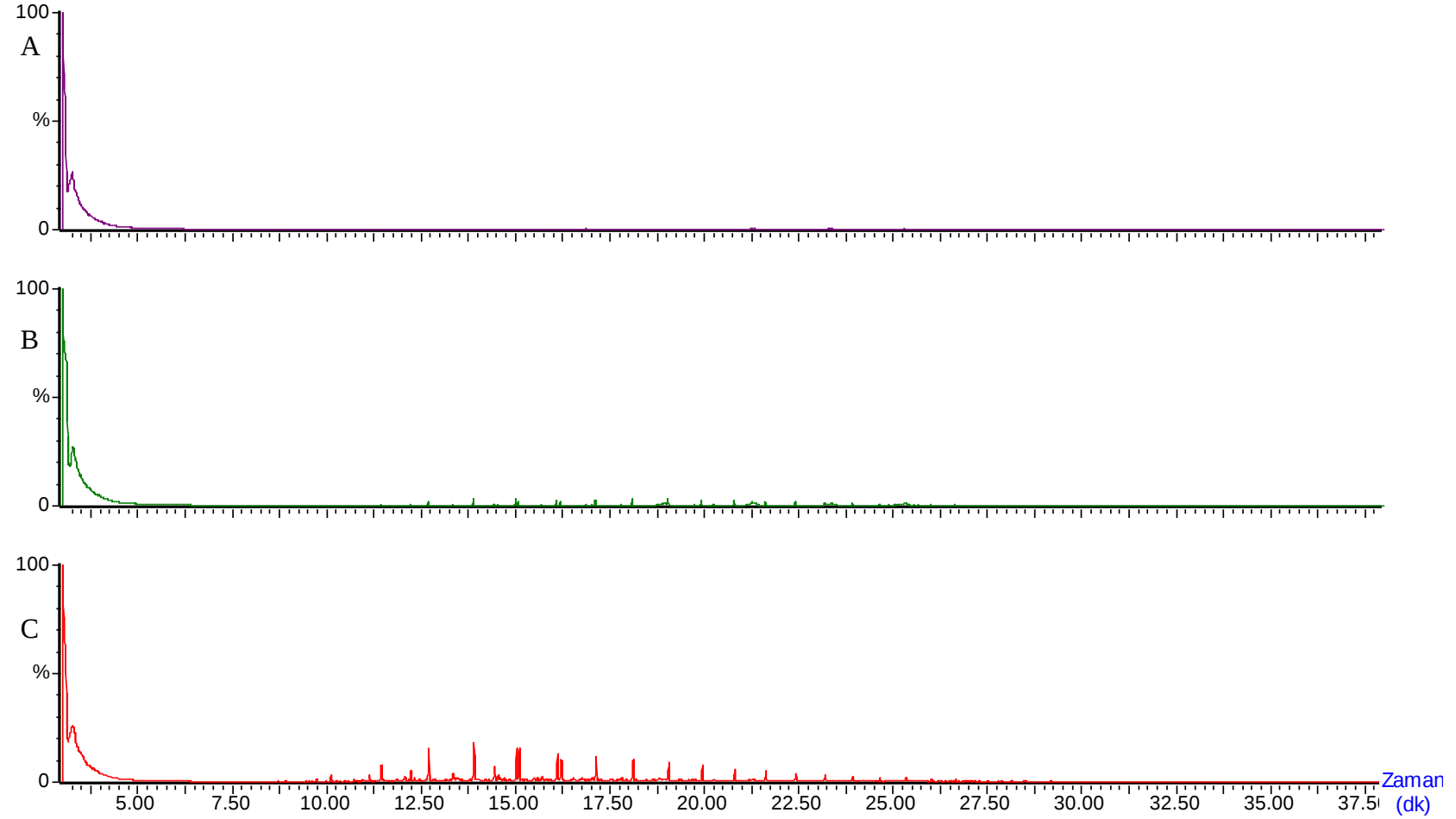
Şekil 4. 68: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 10 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında gövde numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans



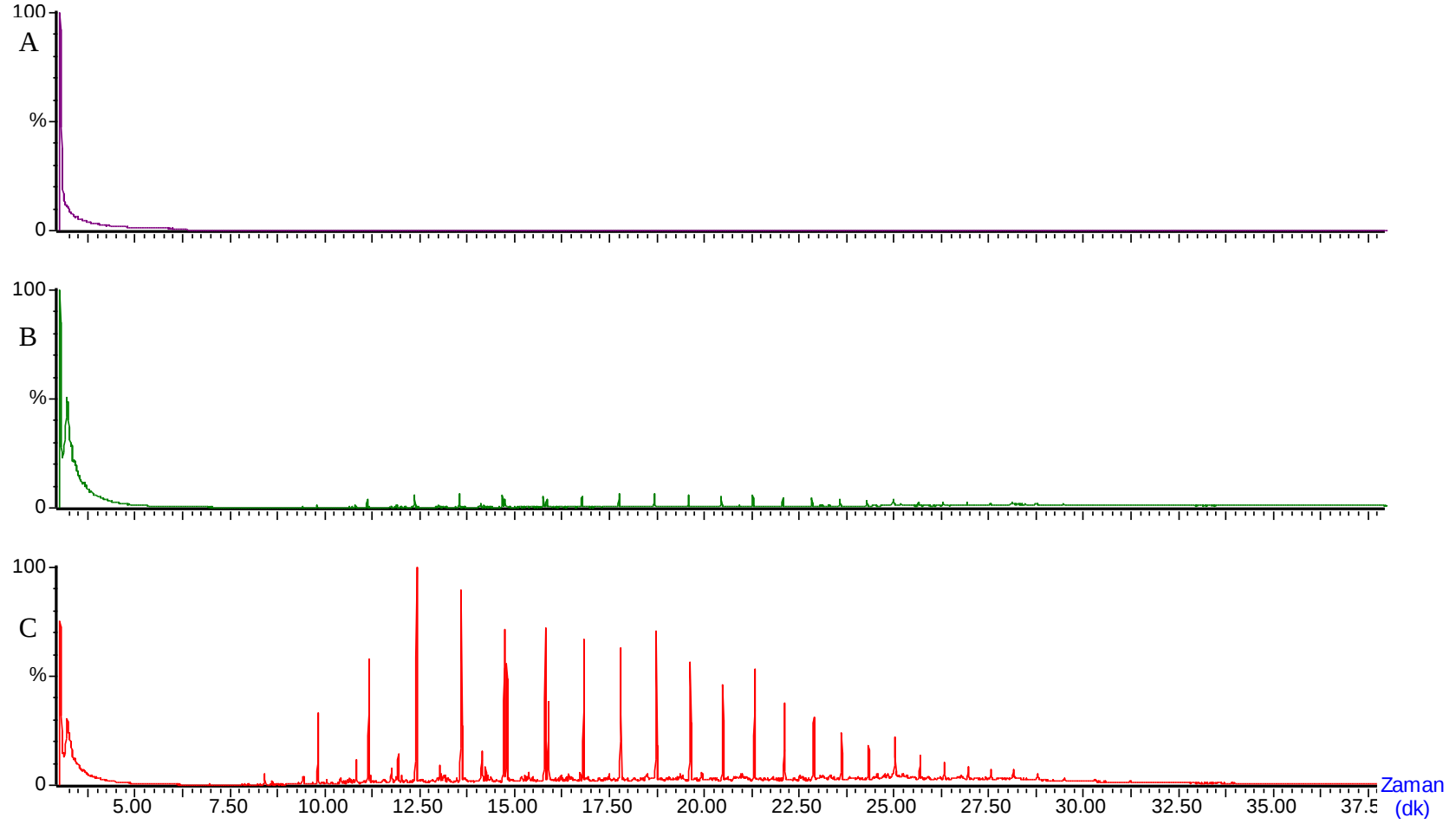
Şekil 4. 69: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans



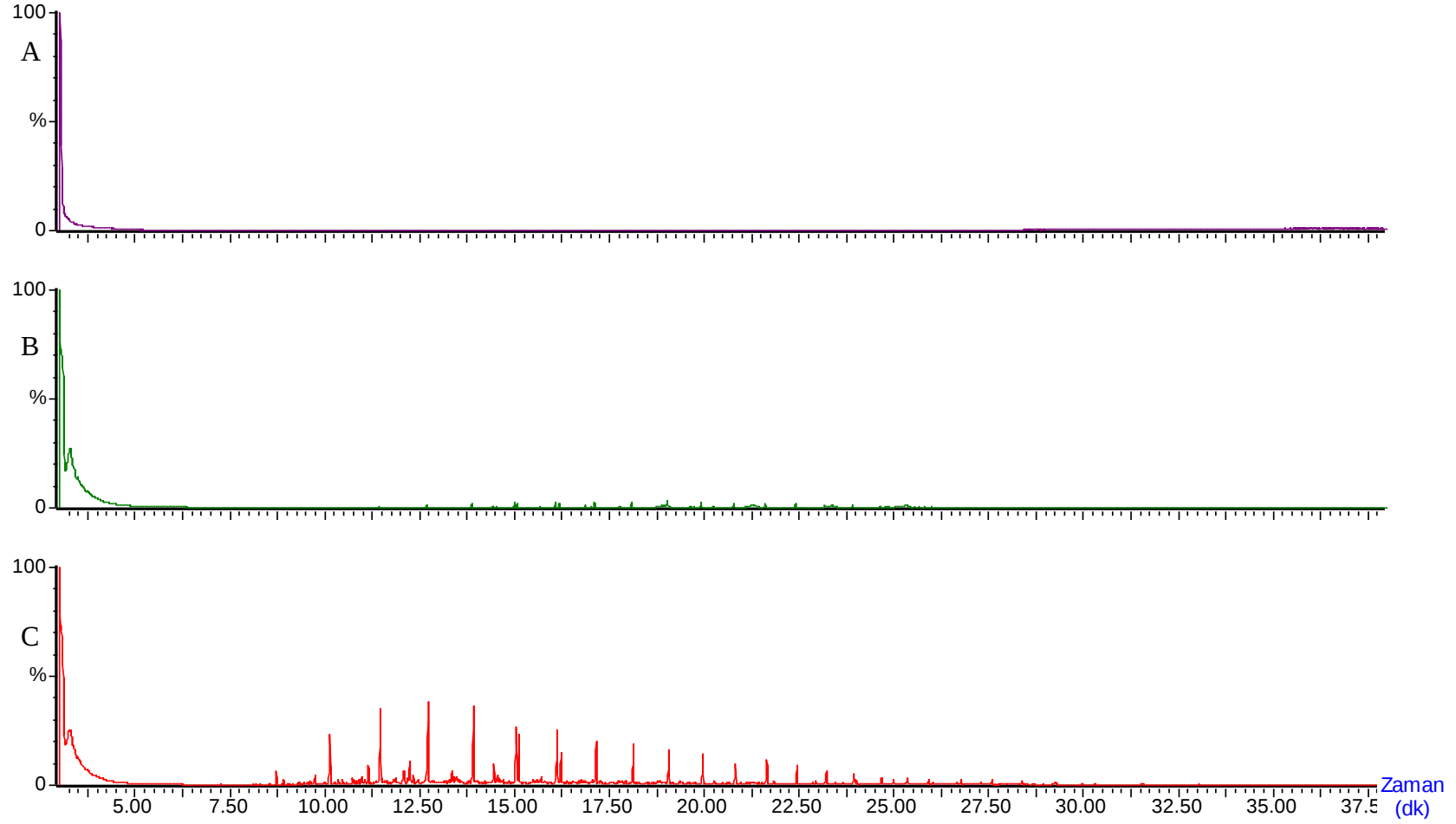
Şekil 4. 70: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

Abondans

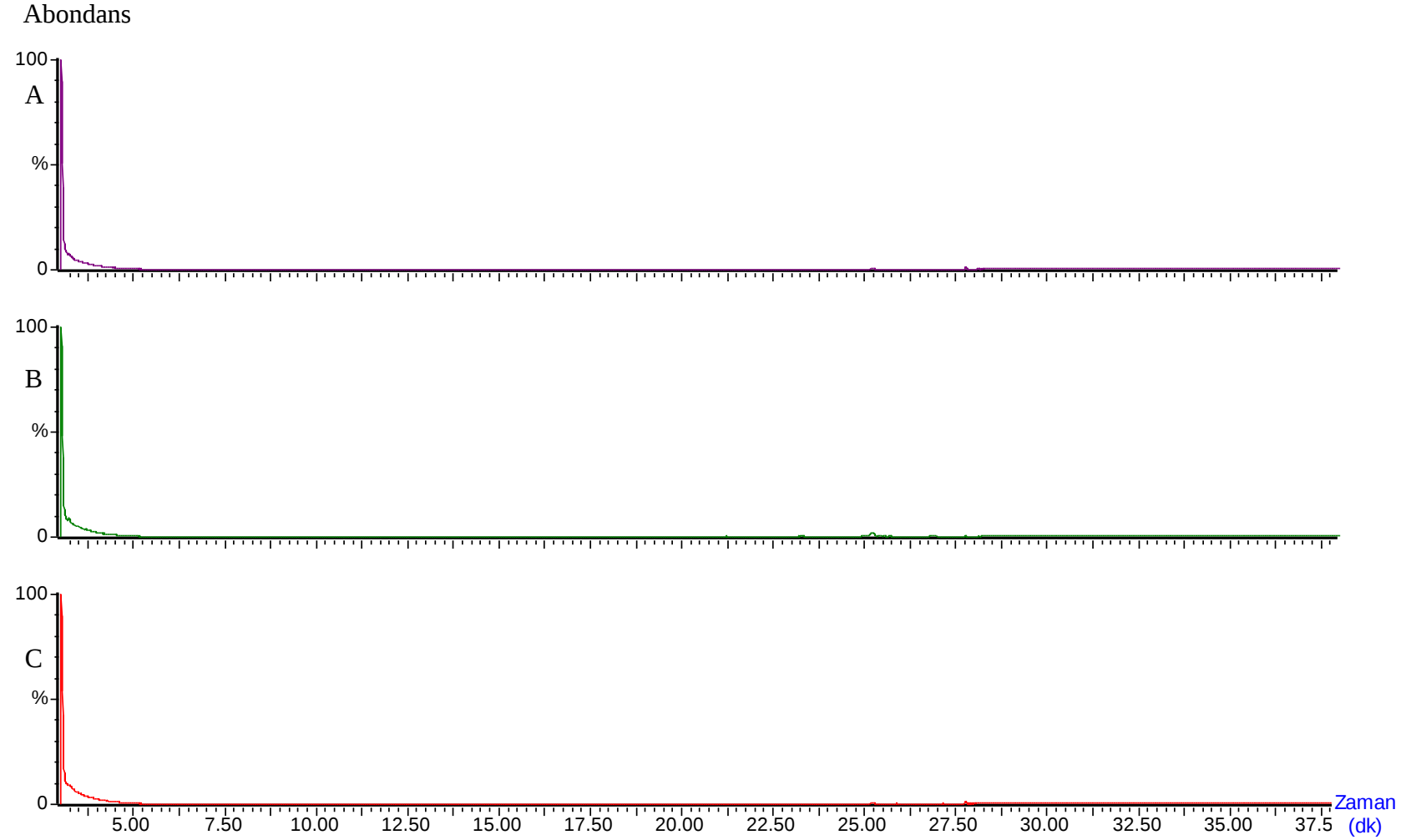


Şekil 4. 71: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.

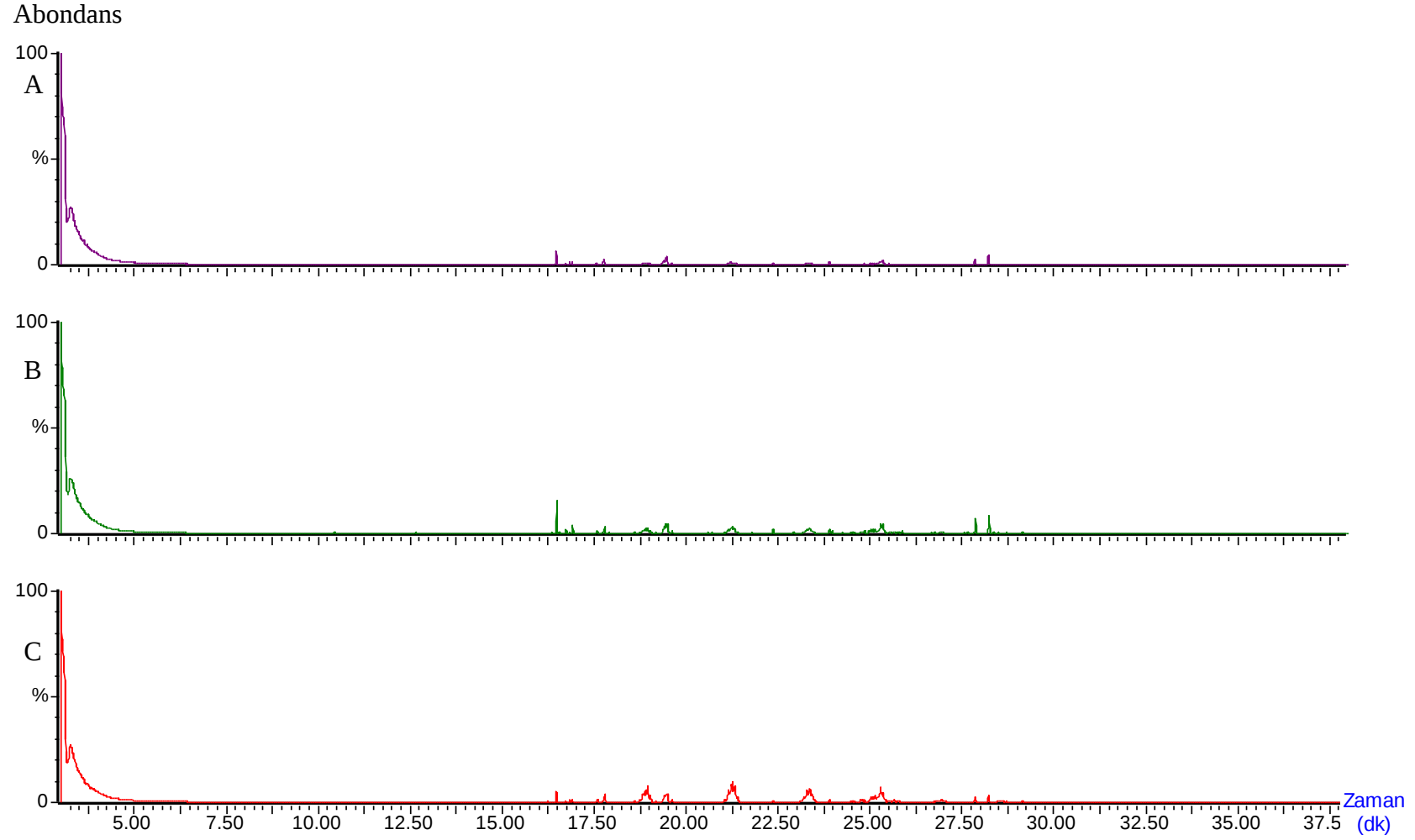
Abondans



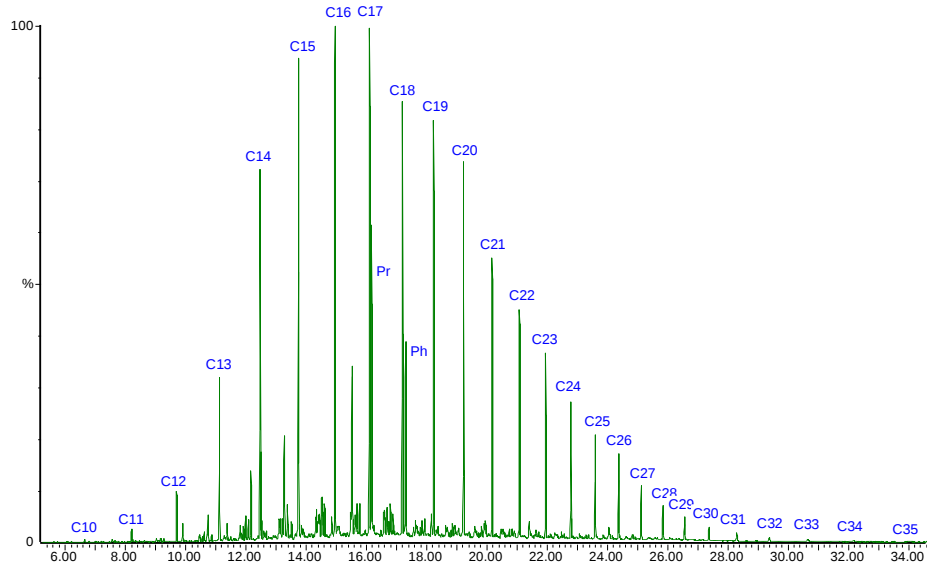
Şekil 4. 72: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.



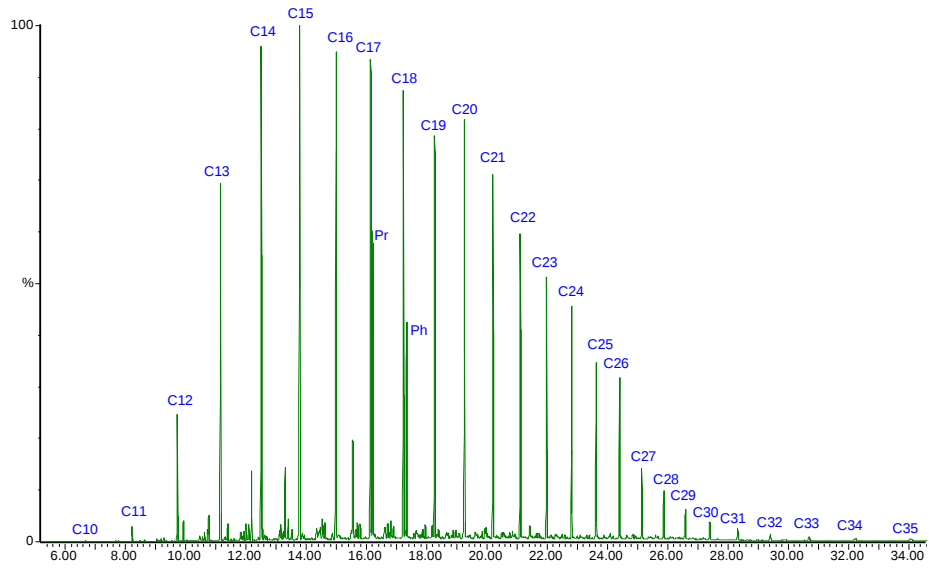
Şekil 4. 73: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında kök numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.



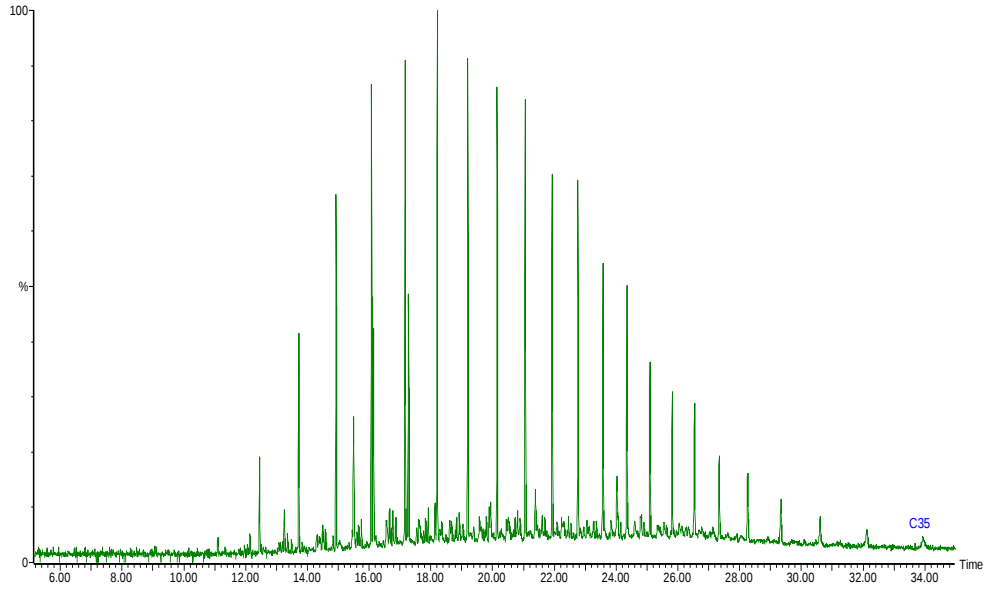
Şekil 4. 74: *H. annuus* Vanko çeşidine ait 30 günlük % 0 (A), 1 (B) ve 5 (C) petrol uygulamasında gövde numunelerinin GC-MS (TIC) kromatogramı.



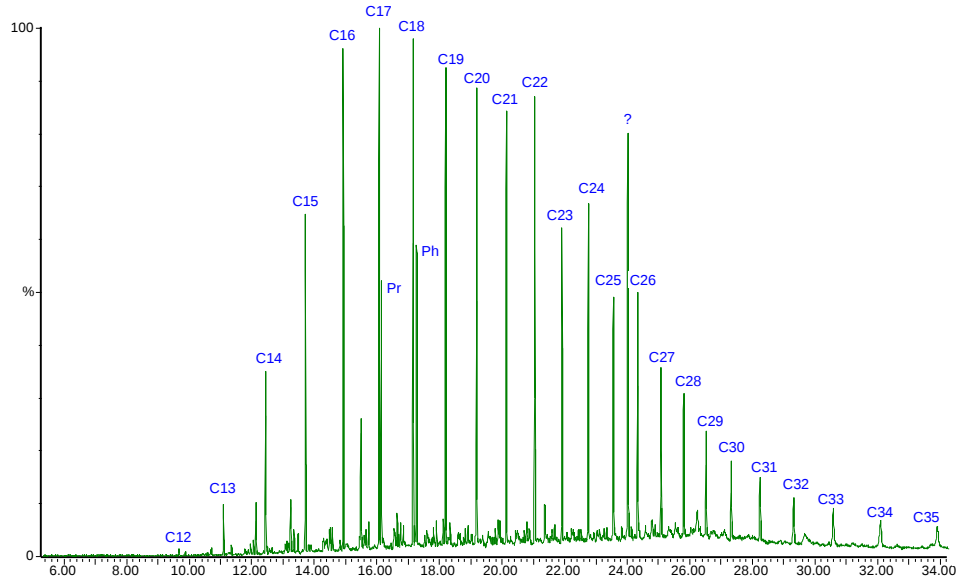
Şekil 4. 75: Ayçiçeği bitkisine ait % 1 SBL ham petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



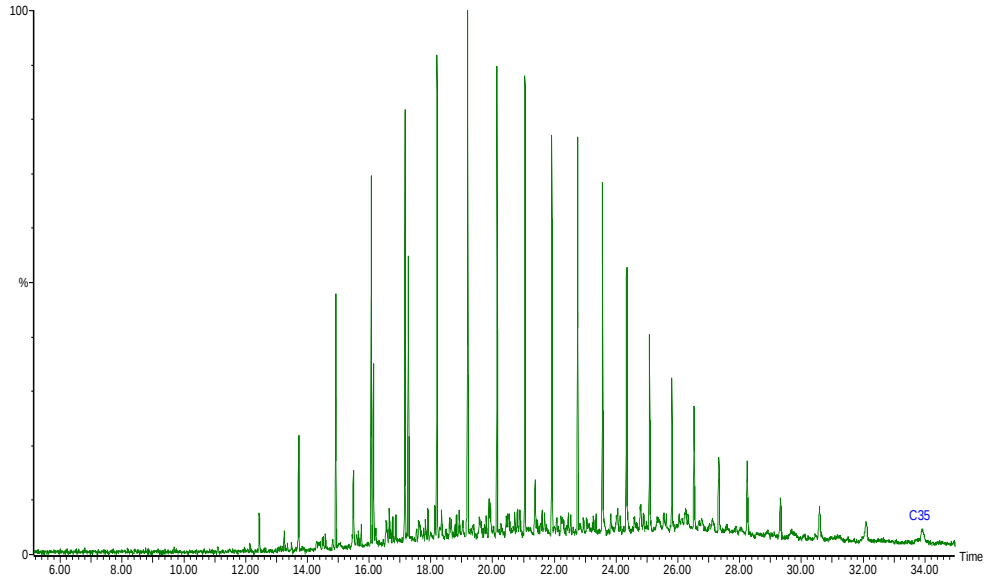
Şekil 4. 76: Ayçiçeği bitkisine ait % 5 SBL ham petrol uygulamasında başlangıç toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



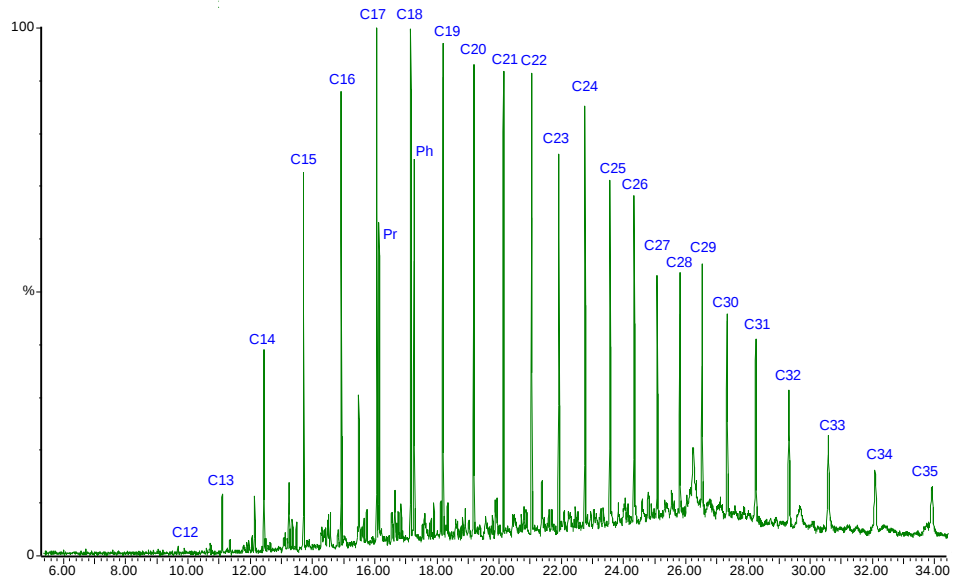
Şekil 4. 77: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



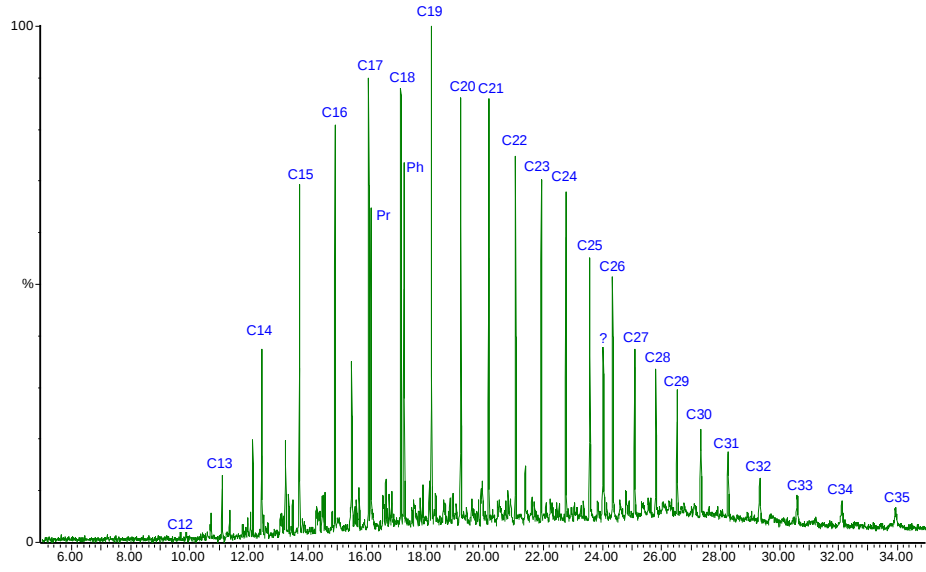
Şekil 4. 78: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı (? : Phthalate %86; doğruluk yüzdesi).



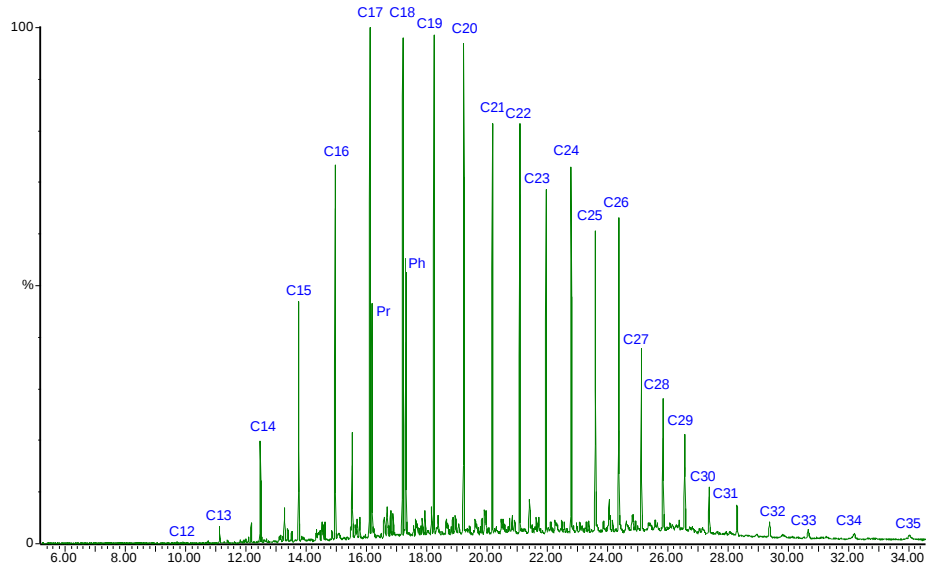
Şekil 4. 79: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



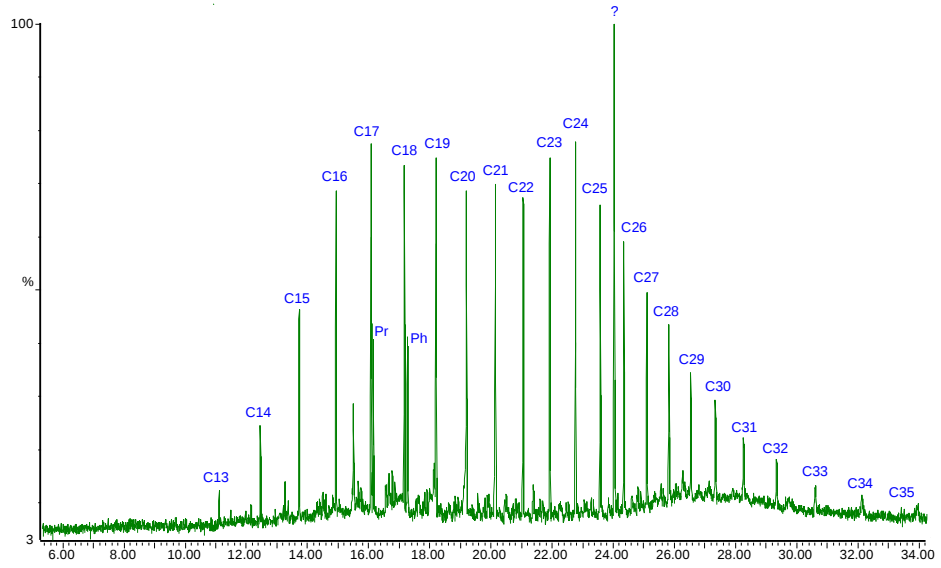
Şekil 4. 80: Ayçiçeği bitkisine ait 10 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



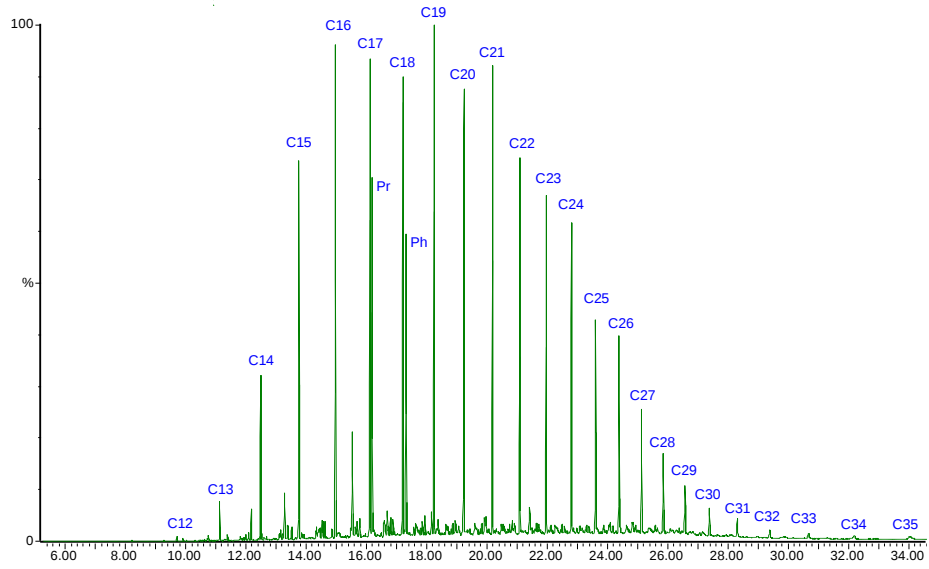
Şekil 4. 81: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı



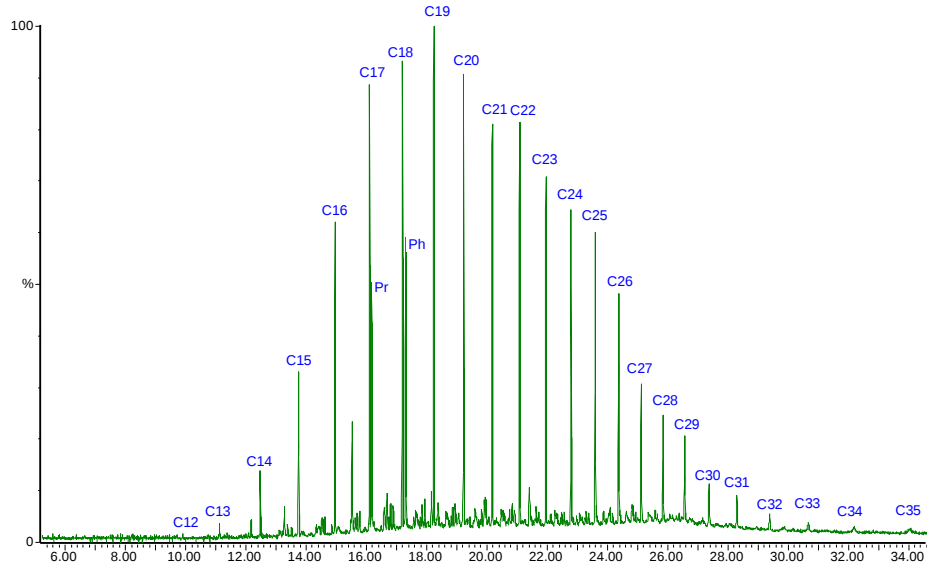
Şekil 4. 82: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisz üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı



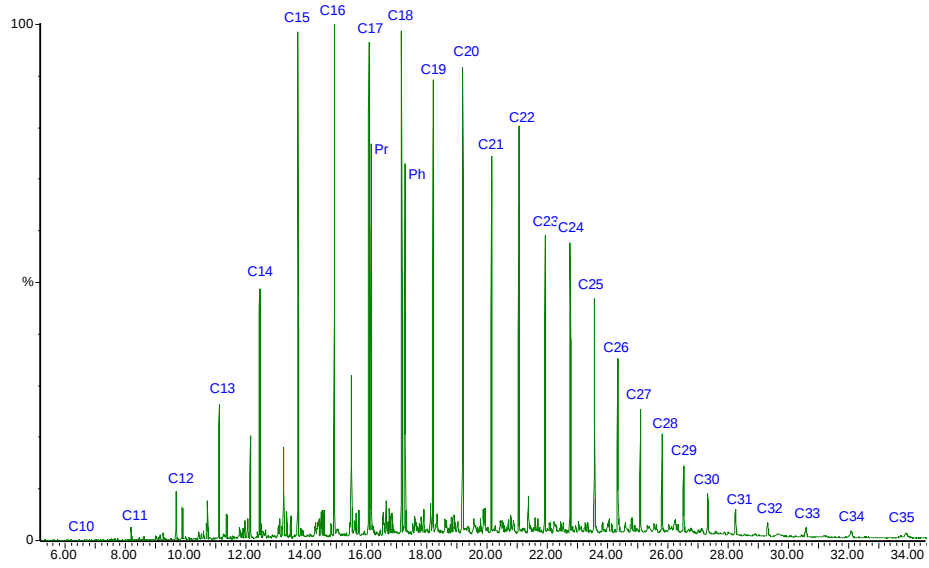
Şekil 4. 83: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı (? : Phthalate %87; doğruluk yüzdesi).



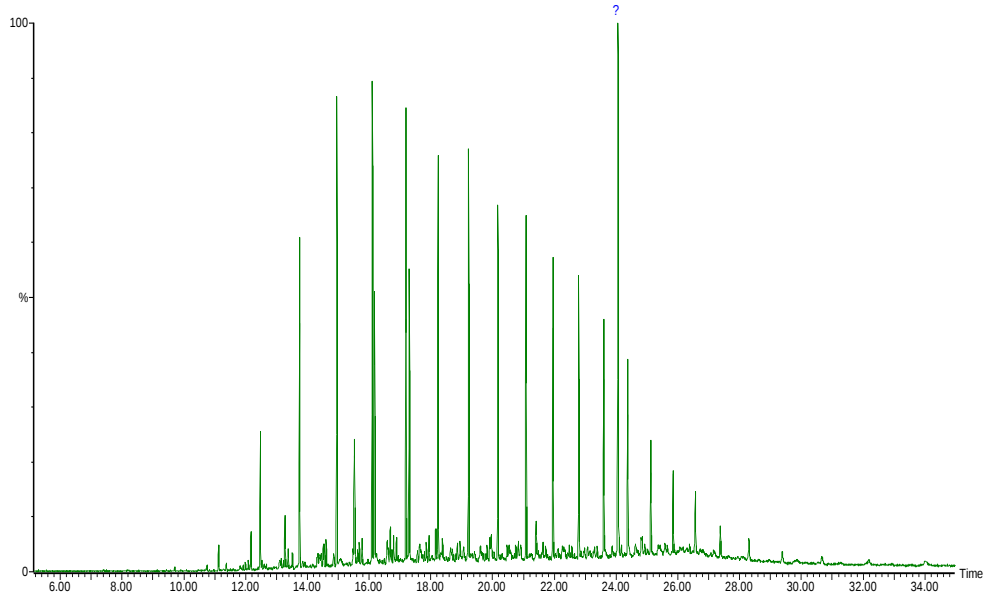
Şekil 4. 84: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili üst toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



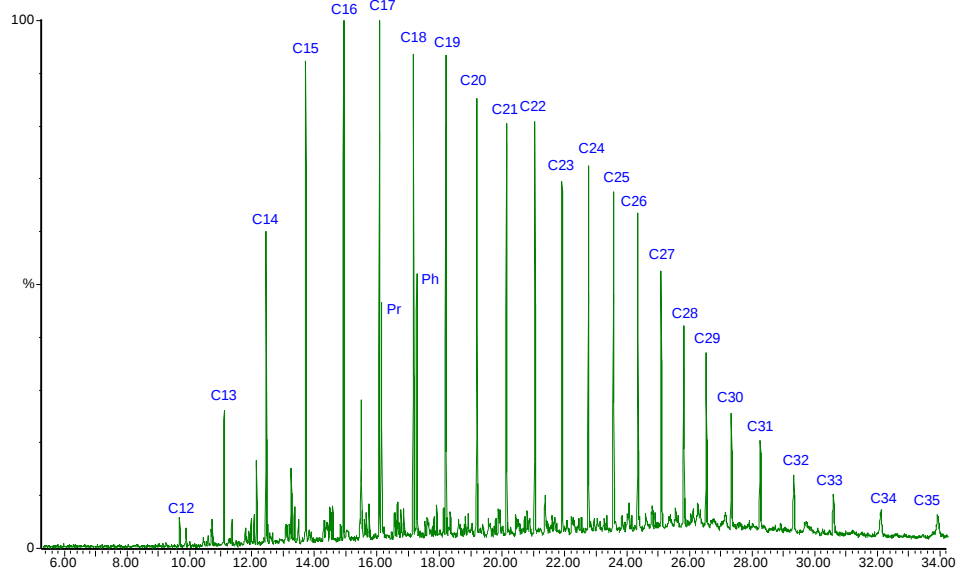
Şekil 4. 85: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı.



Şekil 4. 86: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkisiz alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı

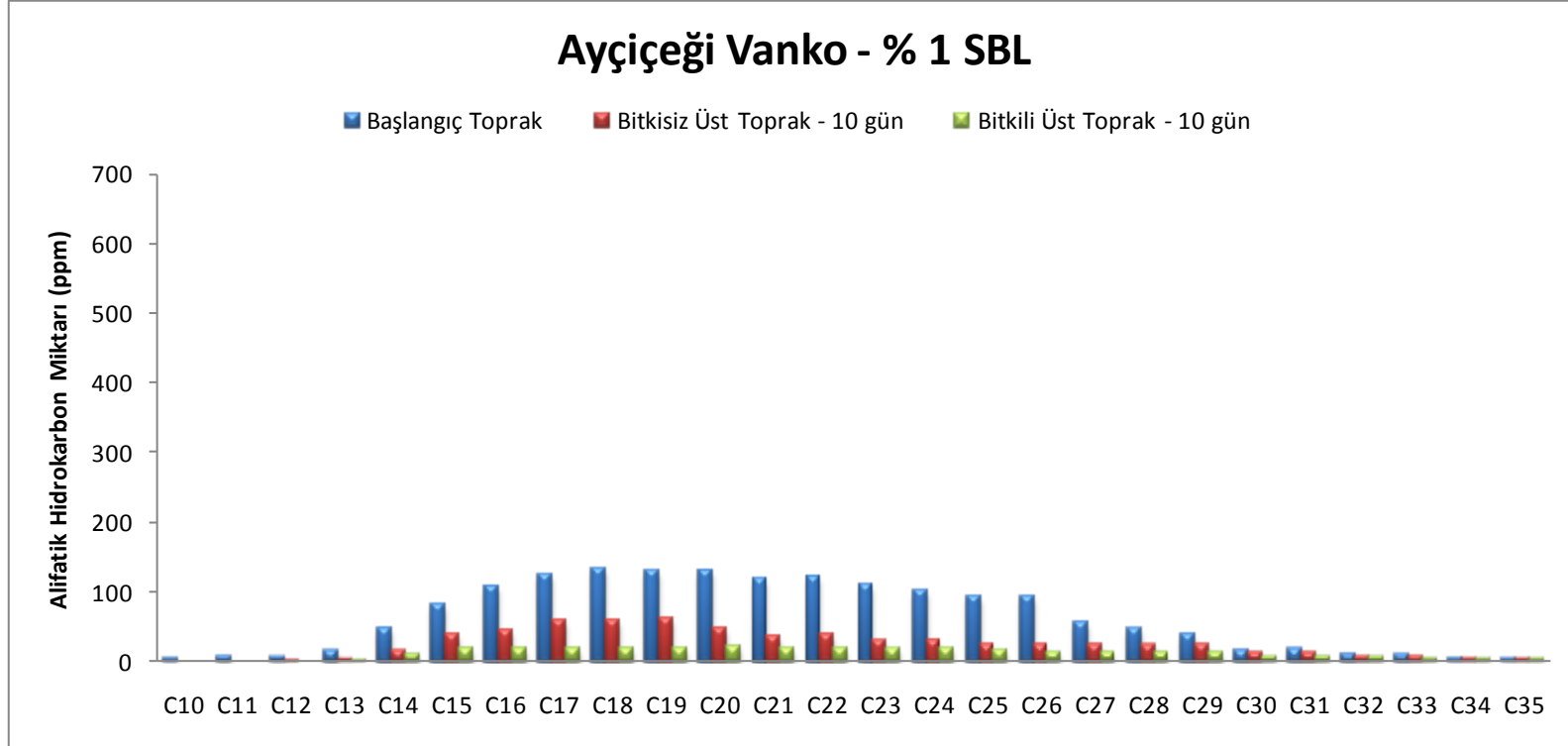


Şekil 4. 87: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 1 SBL ham petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı (? : Phthalate %93; doğruluk yüzdesi).



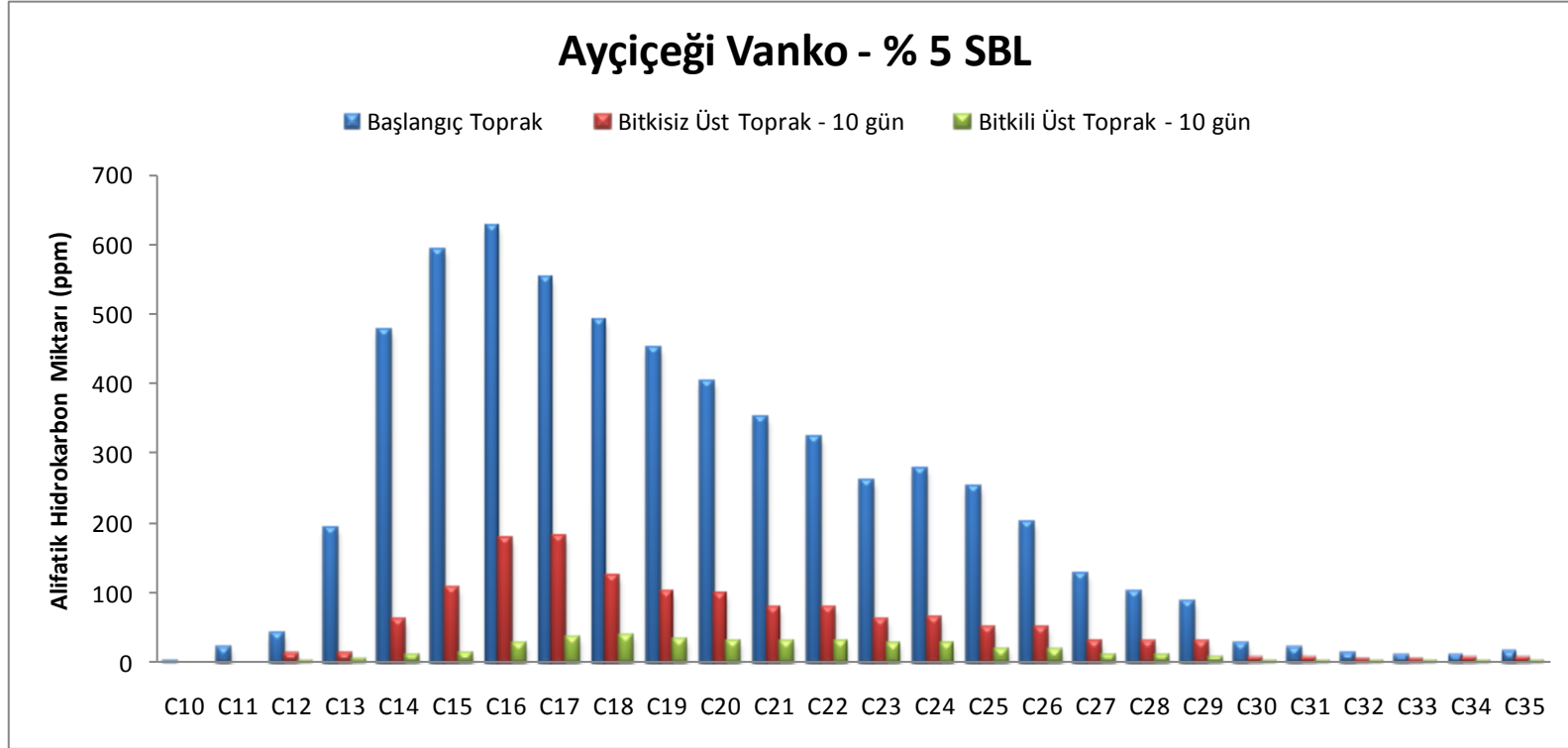
Şekil 4. 88: Ayçiçeği bitkisine ait 30 günlük % 5 SBL ham petrol uygulamasında bitkili alt toprak numunelerinin GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramı

n-alkan Hidrokarbon Miktarları



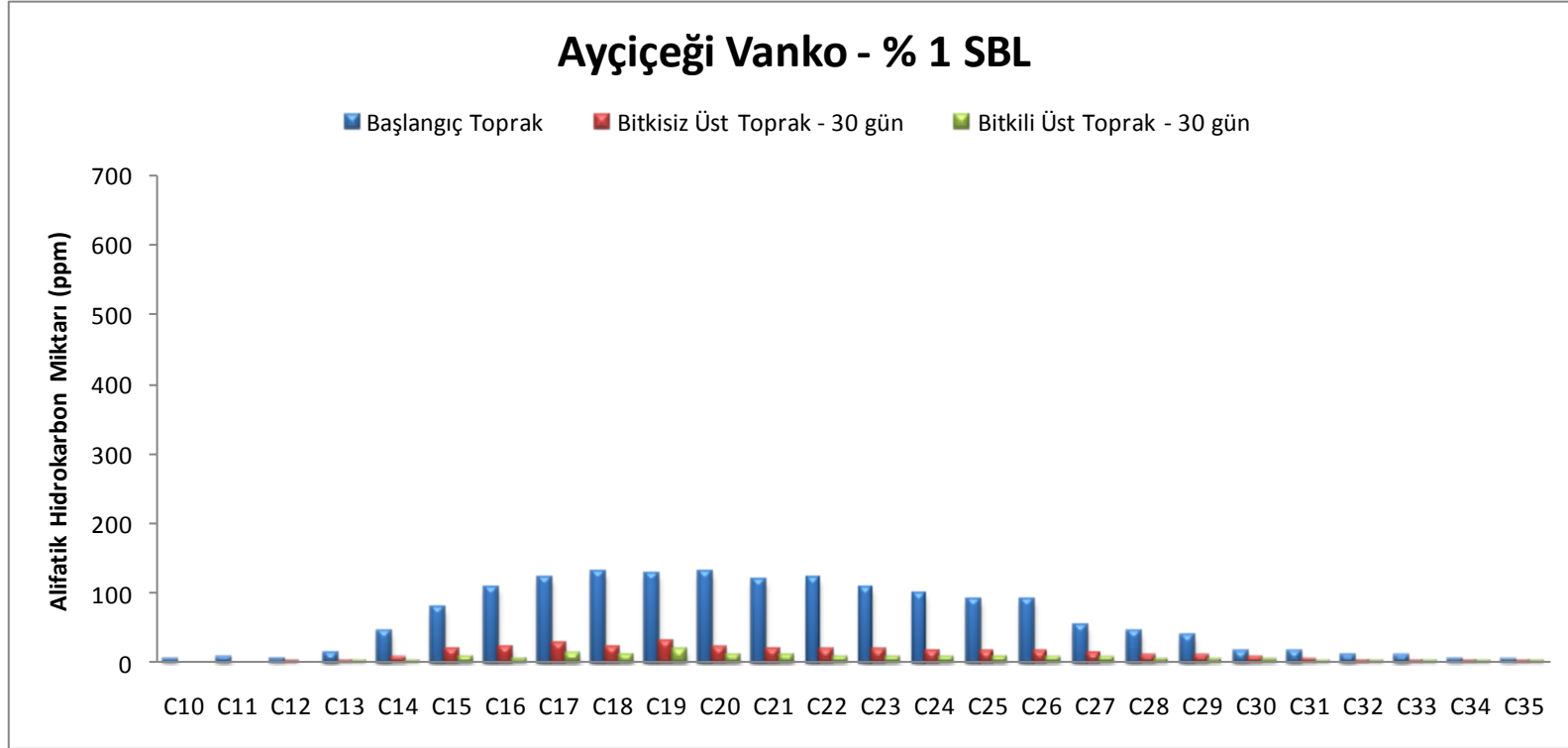
Şekil 4. 89: Başlangıç, 10 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 1 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 10 günlük uygulama sonunda bitkisiz üst toprak örneklerinde C12-35 arası ve bitkili üst toprak örneklerinde C13-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir (Şekil 4.89).



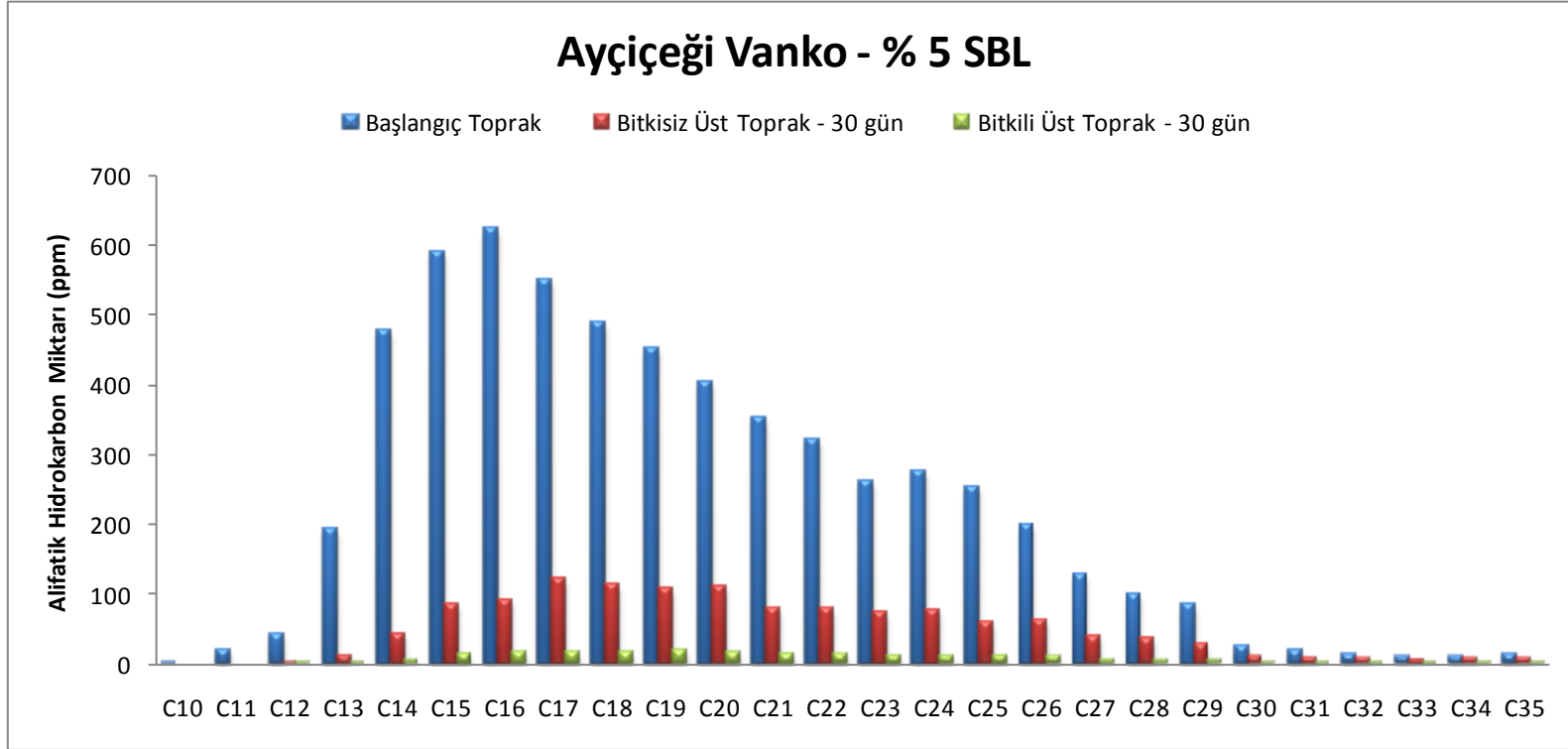
Şekil 4. 90: Başlangıç, 10 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 5 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 10 günlük uygulama sonunda bitkisiz üst toprak örneklerinde C12-35 arası ve bitkili üst toprak örneklerinde C12-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir(Şekil 4.90).



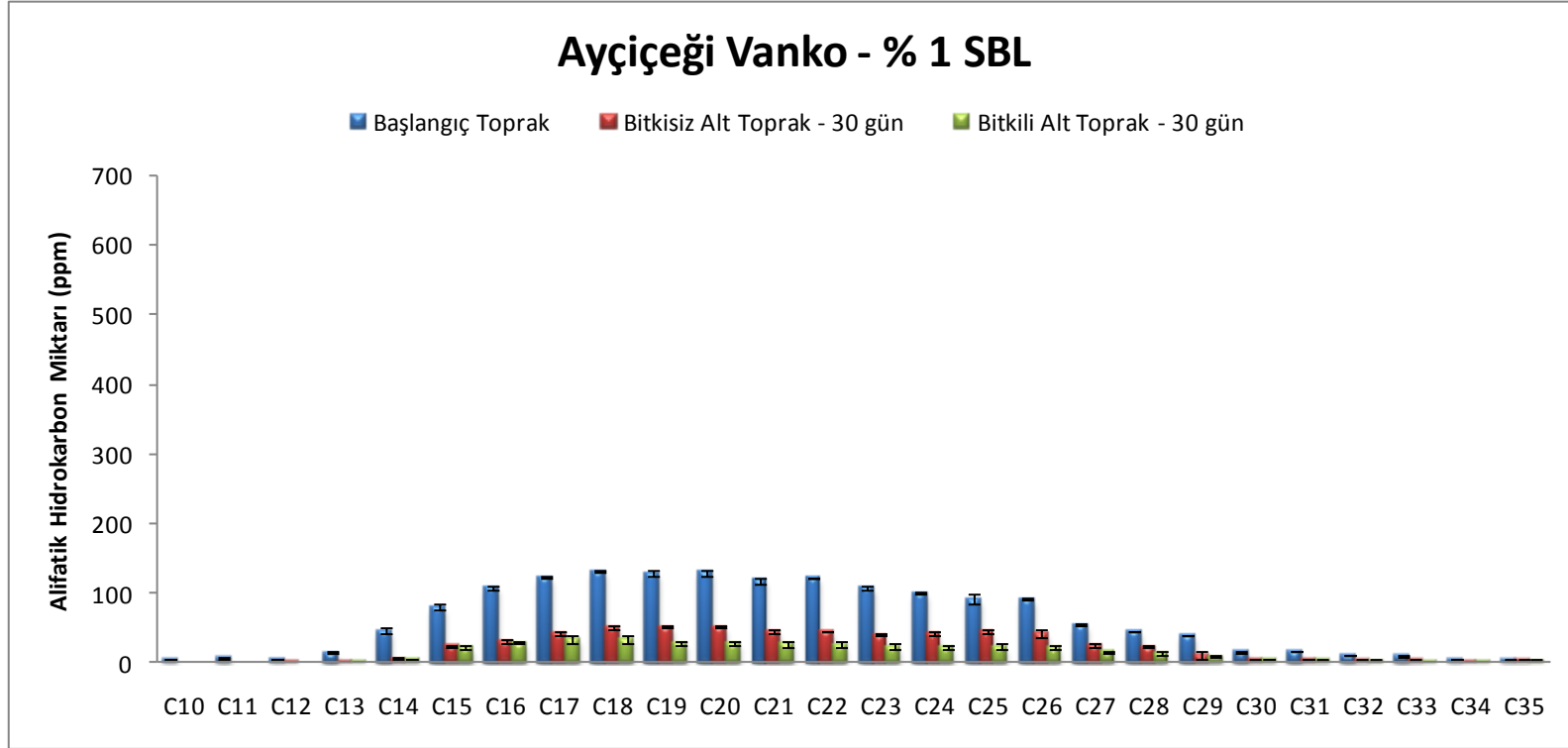
Şekil 4. 91: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 1 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 30 günlük uygulama sonunda bitkisiz üst toprak örneklerinde C12-35 arası ve bitkili üst toprak örneklerinde C13-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir (Şekil 4.91).



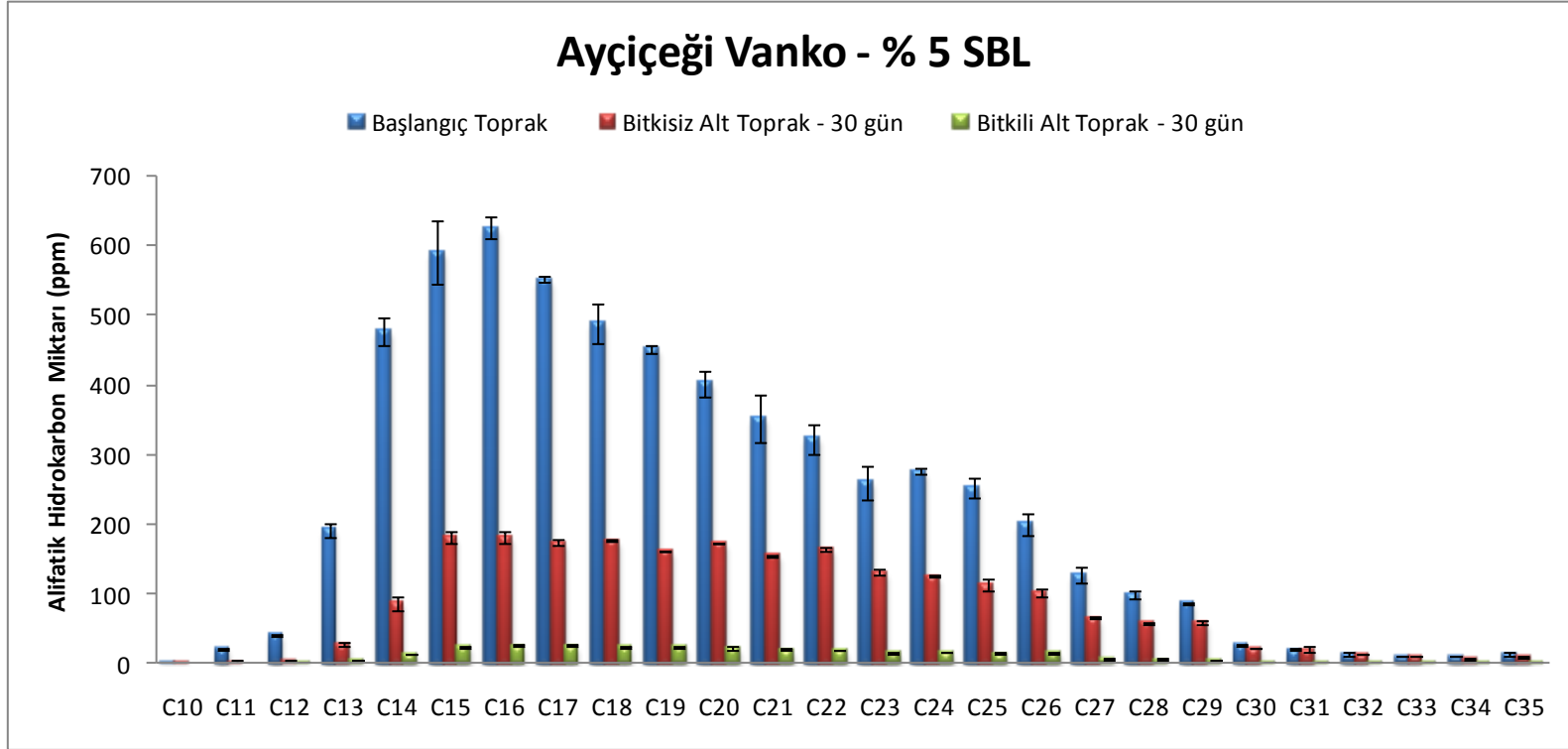
Şekil 4. 92: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 5 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 30 günlük uygulama sonunda bitkisiz üst toprak örneklerinde C12-35 arası ve bitkili üst toprak örneklerinde C12-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir (Şekil 4.92).



Şekil 4. 93: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 1 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 30 günlük uygulama sonunda bitkisiz alt toprak örneklerinde C12-35 arası ve bitkili alt toprak örneklerinde C13-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir (Şekil 4.93).



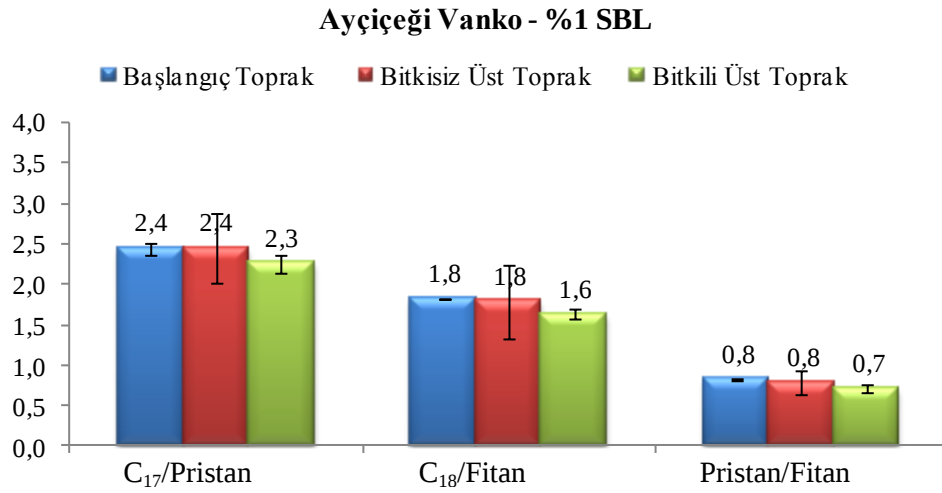
Şekil 4. 94: Başlangıç, 30 günlük bitkisiz ve bitkili alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen alifatik zincire ait n-alkan miktarlarını gösteren GC-MS kromatogramı.

H. annuus Vanko bitkisine ait % 5 SBL ham petrolü uygulanan başlangıç toprak örneklerinde C10-35 arası, 30 günlük uygulama sonunda bitkisiz alt toprak örneklerinde C10-35 arası ve bitkili alt toprak örneklerinde C12-35 arası n-alkan hidrokarbon dizilişi tespit edilmiştir (Şekil 4.94).

İsoprenoid Oranları

Uygulamalar 30 güne kadar sürdürülmüş ve ayçiçeği bitkisinin kısa vadeli degradasyon kapasitesi incelenmiştir. Onuncu günde üst topraktan, 30. günde ise üst ve alt topraklardan numuneler alınmıştır.

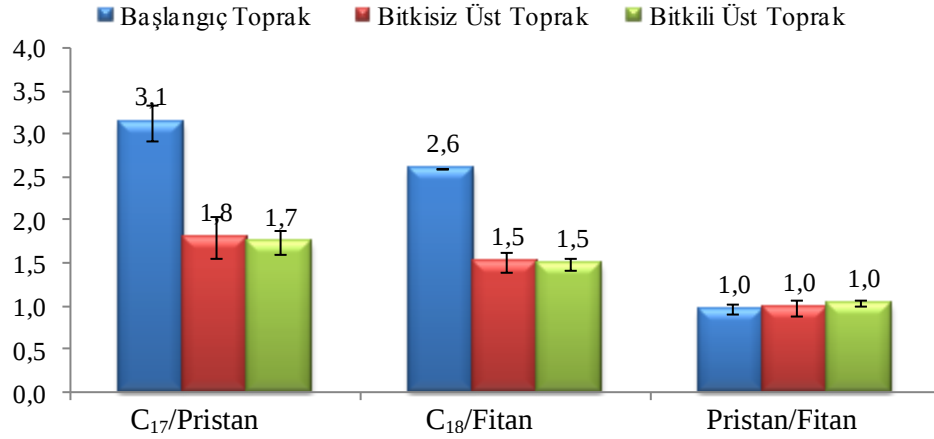
Degradasyon belirteçleri olarak benzer kaynama noktasına sahip n-alkan isoprenoid oranı (C_{17}/Pr), (C_{18}/Ph) ve isoprenoidlerin birbirine oranları (Pr/Ph) kullanılmış ve kontrol grupları ile karşılaştırılmalı olarak Şekil 4. 95– 100 arasında verilmiştir.



Şekil 4. 95: 10 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

H. annuus Vanko bitkisinin 10 günlük deney setindeki % 1 petrol uygulamasına ait üst toprak numunesindeki isoprenoid degradasyon durumu Şekil 4. 95’ de gösterilmiştir. $C_{17}/Pristan$, $C_{18}/Fitan$ ve $Pristan/Fitan$ degradasyon oranları bitkisiz üst toprak numunesinde belirgin bir değişiklik göstermemekle beraber bitkili üst toprak numunesinde başlangıç toprağı ile karşılaştırıldığında, $C_{17}/Pristan$ % 8, $C_{18}/Fitan$ % 11 ve $Pristan/Fitan$ ise % 13 oranında azalma tespit edilmiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında ise, $C_{17}/Pristan$ % 8, $C_{18}/Fitan$ ve $Pristan/Fitan$ isoprenoidlerinde % 9 oranında azalma belirlenmiştir.

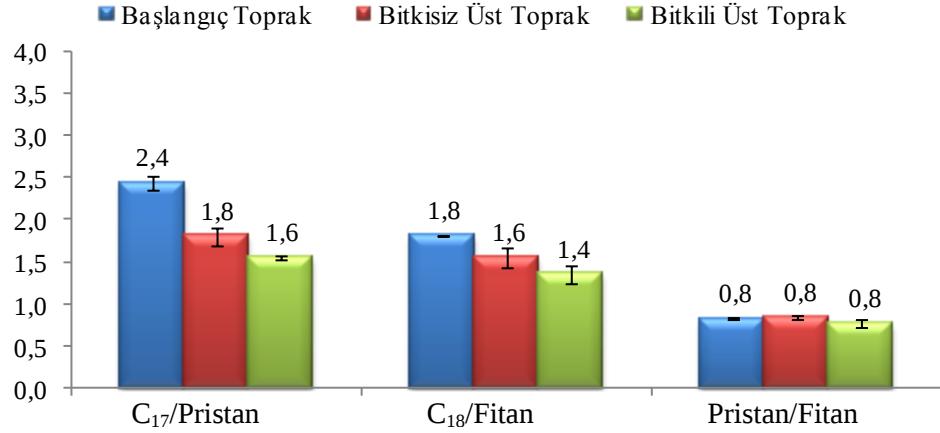
Ayçiçeği Vanko - %5 SBL



Şekil 4. 96: 10 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

H. annuus Vanko bitkisinin 10 günlük deney setindeki % 5 petrol uygulamasına ait üst toprak numunesindeki isoprenoid degradasyon durumu Şekil 4. 96' da gösterilmiştir. C₁₇/Pristan oranları bitkisiz toprak numunelerinde % 43, bitkili toprak numunelerinde % 44 oranında azalma göstermektedir. C₁₈/Fitan oranları bitkili ve bitkisiz üst toprak numunelerinde aynı olmakla beraber başlangıç toprağı ile kıyaslandığında; % 42 oranında azalma tespit edilmiştir. Pristan/Fitan degradasyon oranları ise başlangıç toprak örneklerine kıyasla belirgin bir değişiklik göstermemiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; C₁₇/Pristan % 3 oranında azalma gösterirken, C₁₈/Fitan ve Pristan/Fitan isoprenoidlerinde belirgin bir değişiklik tespit edilmemiştir.

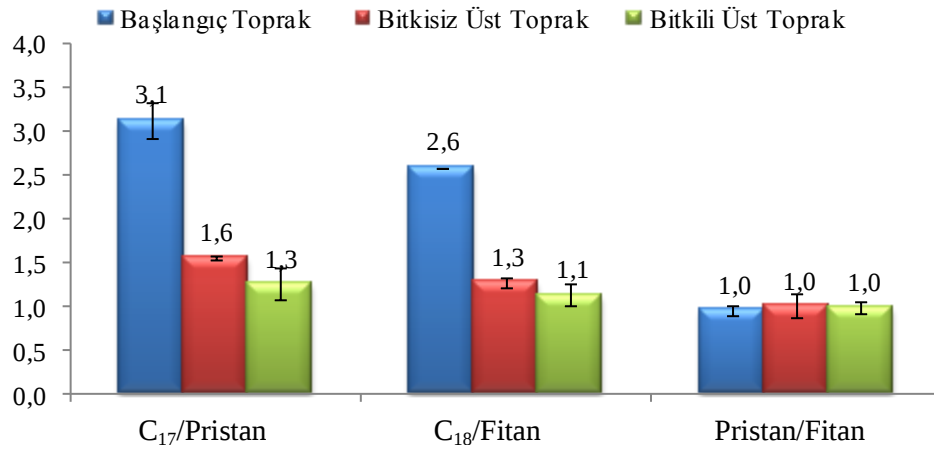
Ayçiçeği Vanko - % 1 SBL



Şekil 4. 97: 30 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

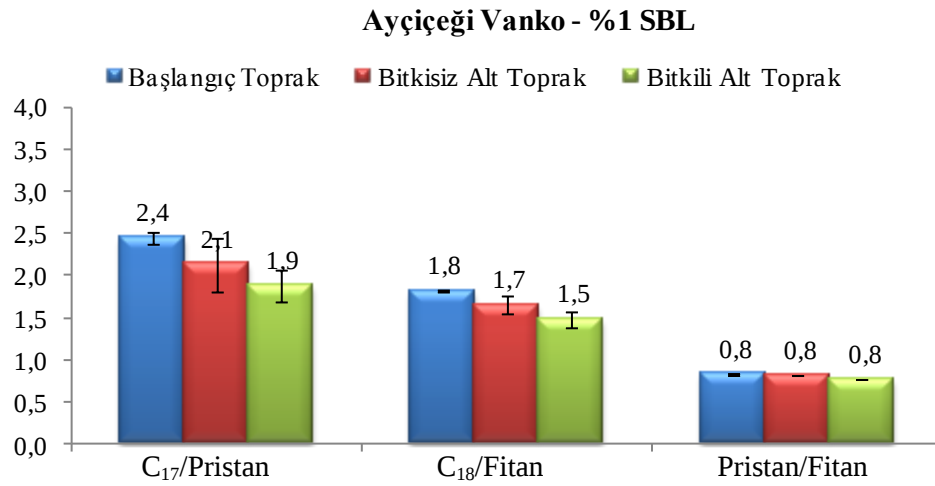
H. annuus Vanko bitkisinin 30 günlük deney setindeki % 1 petrol uygulamasına ait bitkisiz üst toprak numunesi başlangıç toprak ile kıyaslandığında; C₁₇/Pristan oranında % 26, C₁₈/Fitan oranında % 15 azalma belirlenirken, bitkili üst toprak numunelerinde ise başlangıca göre C₁₇/Pristan oranında % 36, C₁₈/Fitan oranında ise % 25 azalma tespit edilmiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; C₁₇/Pristan oranında % 14 ve C₁₈/Fitan oranında % 12 azalma belirlenmiştir. Bitkili ve bitkisiz toprak numunelerinde Pristan/Fitan oranında belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 4.97).

Ayçiçeği Vanko - %5 SBL



Şekil 4. 98: 30 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış üst toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

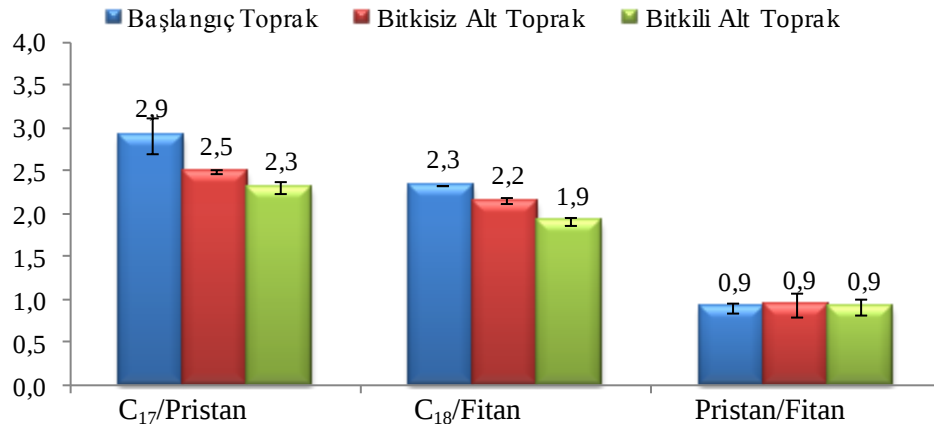
H. annuus Vanko bitkisinin 30 günlük deney setindeki % 5 petrol uygulamasına ait üst toprak numuneleri başlangıç toprak ile karşılaştırıldığında; C_{17} /Pristan oranı bitkisiz üst toprak numunelerinde % 50, bitkili üst toprak numunelerinde ise % 60, C_{18} /Fitan oranı bitkisiz üst toprak numunelerinde % 51, bitkili üst toprak numunelerinde ise % 56 oranında azalma tespit edilmiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; C_{17} /Pristan oranında % 19 ve C_{18} /Fitan oranında % 11 azalma belirlenmiştir. Bitkili ve bitkisiz toprak numunelerinde Pristan/Fitan oranında belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 4.98).



Şekil 4. 99: 30 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 1 SBL ham petrolü uygulanmış alt toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

H. annuus Vanko bitkisinin 30 günlük deney setindeki % 1 petrol uygulamasına ait alt toprak numuneleri başlangıç toprak ile karşılaştırıldığında; C_{17} /Pristan oranı bitkisiz alt toprak numunelerinde % 13, bitkili alt toprak numunelerinde ise % 23, C_{18} /Fitan oranı bitkisiz alt toprak numunelerinde % 9, bitkili alt toprak numunelerinde ise % 18 oranında azalma tespit edilmiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; C_{17} /Pristan oranında % 12 ve C_{18} /Fitan oranında % 10 azalma belirlenmiştir. Bitkili ve bitkisiz toprak numunelerinde Pristan/Fitan oranında belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 4.99).

Ayçiçeği Vanko - %5 SBL



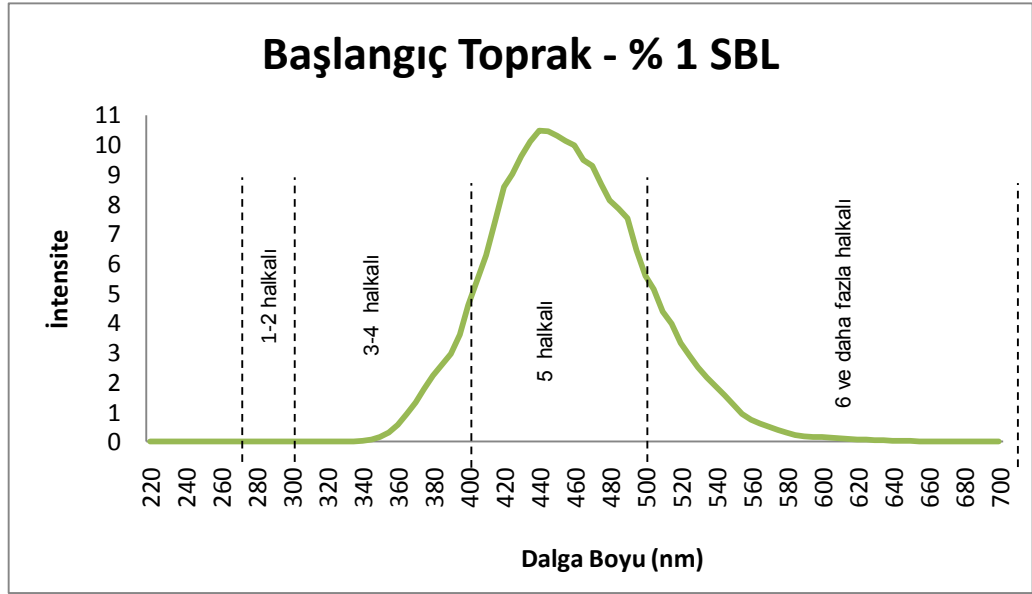
Şekil 4. 100: 30 günlük *H. annuus* Vanko bitkisinin % 5 SBL ham petrolü uygulanmış alt toprak örneklerine ait isoprenoidlerin degradasyon durumu.

H. annuus Vanko bitkisinin 30 günlük deney setindeki % 5 petrol uygulamasına ait alt toprak örnekleri başlangıç toprak ile karşılaştırıldığında; C₁₇/Pristan oranı bitkisiz alt toprak numunelerinde % 15, bitkili alt toprak numunelerinde ise % 21, C₁₈/Fitan oranı bitkisiz alt toprak numunelerinde % 8, bitkili alt toprak numunelerinde ise % 18 oranında azalma tespit edilmiştir. Bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında; C₁₇/Pristan oranında % 7, C₁₈/Fitan oranında % 12 azalma belirlenmiştir. Bitkili ve bitkisiz toprak numunelerinde Pristan/Fitan oranında belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 4.100).

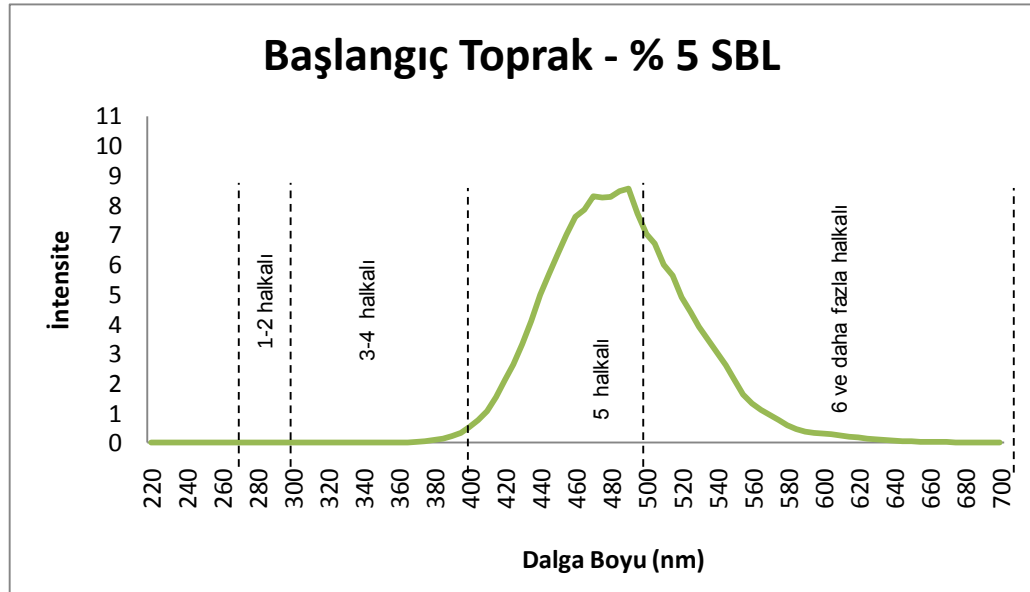
4.4.3.3. Aromatik Hidrokarbonların Davranışları

Senkronize Ultraviole Fluorospektrofotometre (S-UVF) Metodu ile

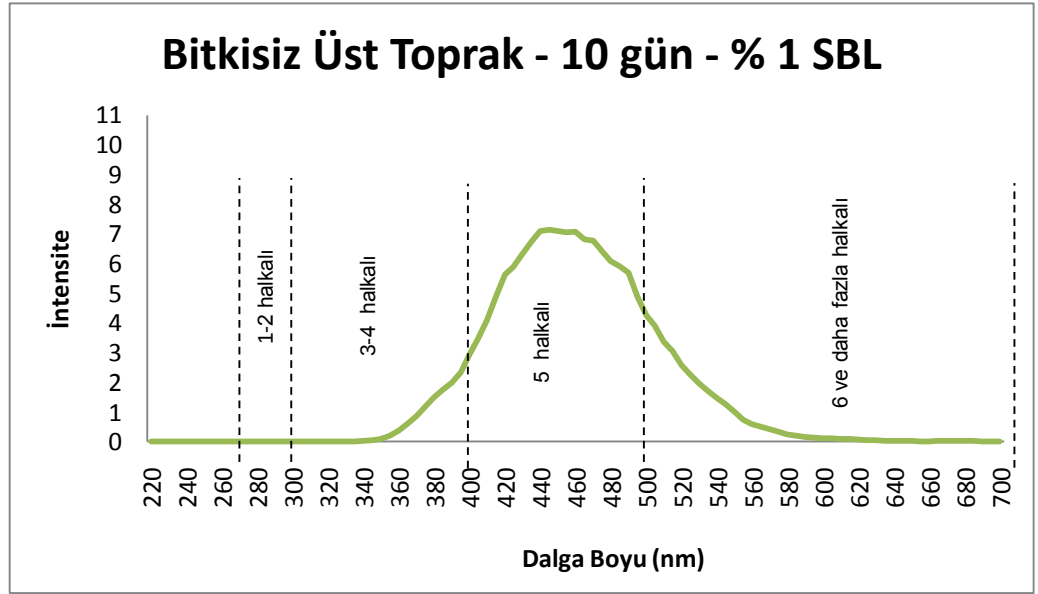
Örneklerde rastlanan ve spektrumlarında belirlenen PAH halka sayıları değişik poliaromatik bileşenlerin köken ve konsantrasyonlarının saptanmasında kullanılabilmektedir. Birleşik aromatik halkaların farklı sayılı bileşenleri kendilerinin özel dalga boylarında en fazla sayıdaki emisyonlarını senkronize spektrumlarında göstermektedirler (Şekil 4.101-114).



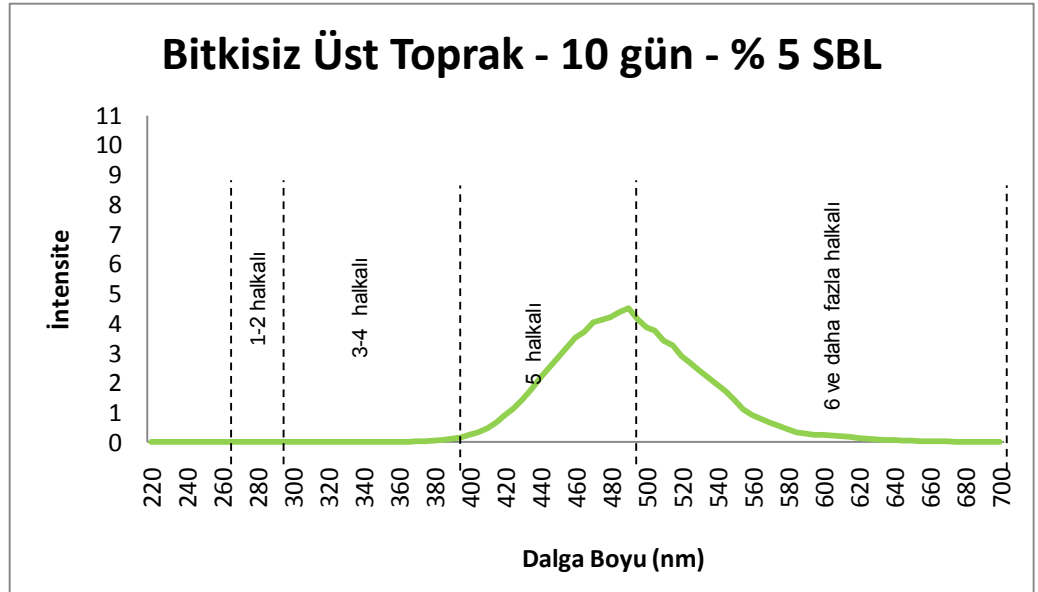
Şekil 4. 101: Başlangıç toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



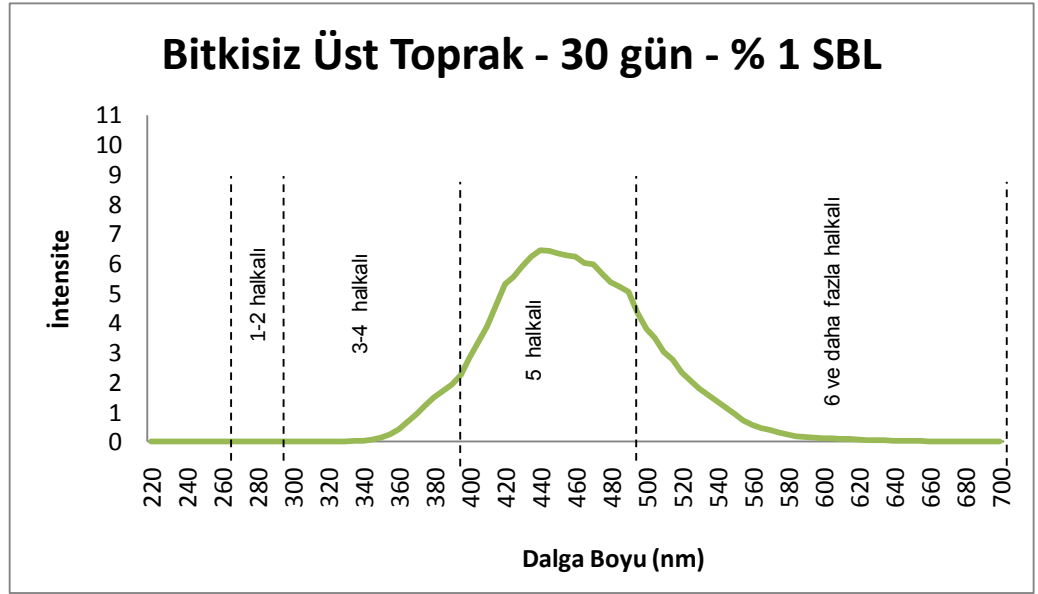
Şekil 4. 102: Başlangıç toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



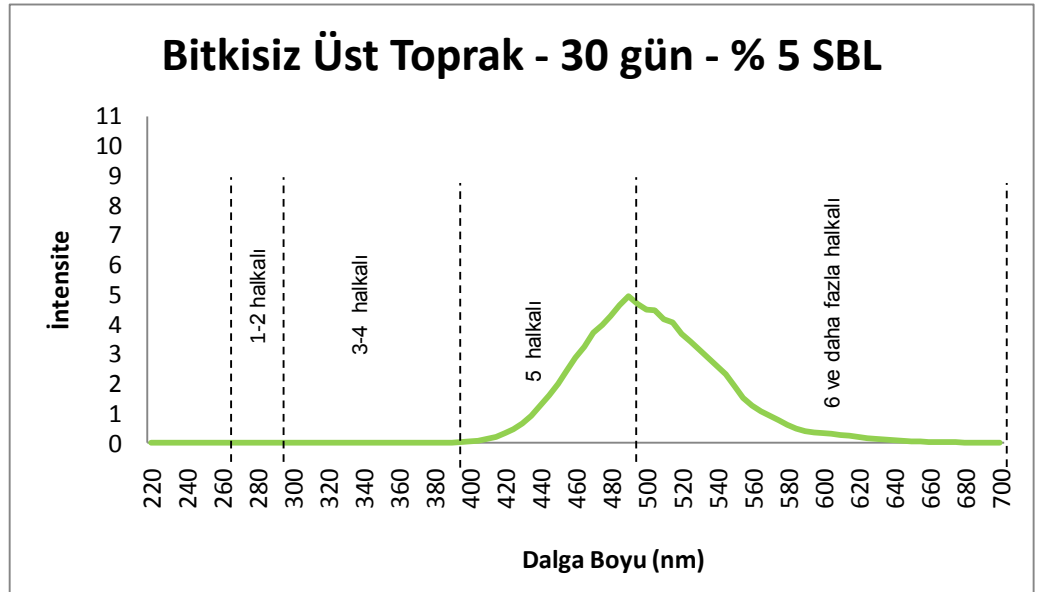
Şekil 4. 103: 10 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



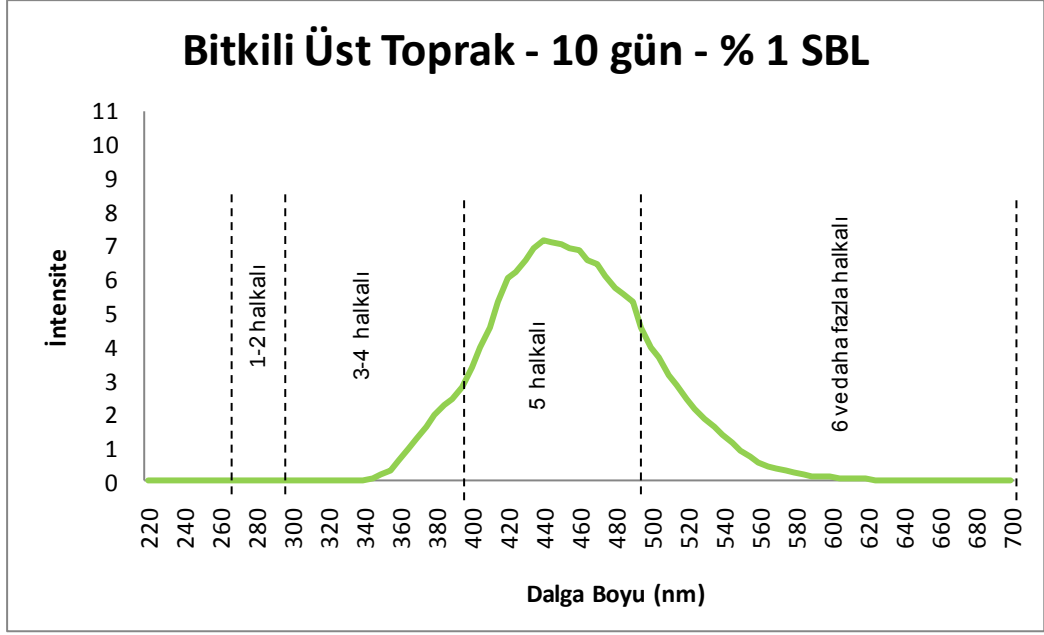
Şekil 4. 104: 10 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



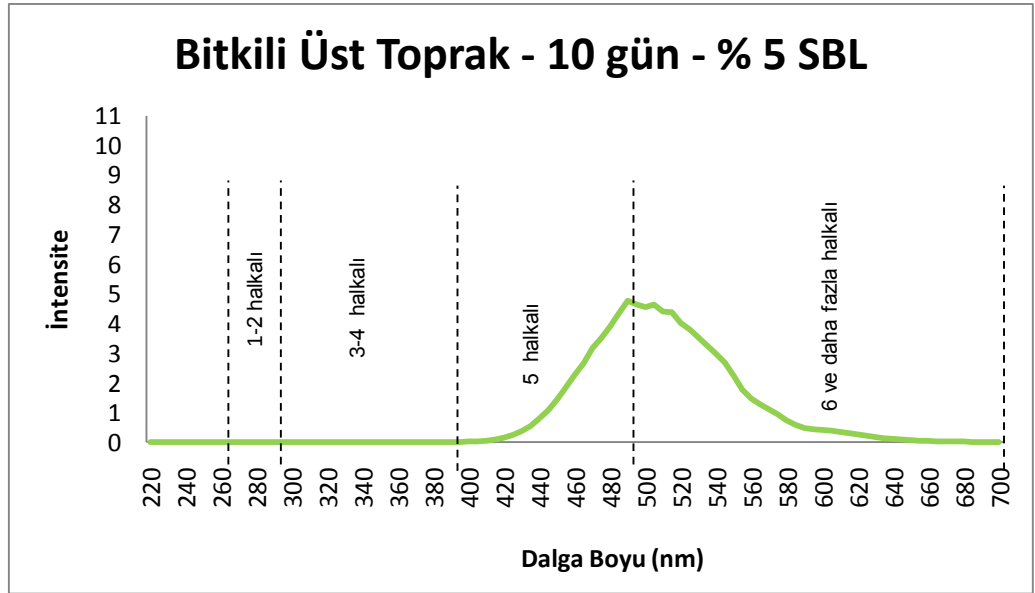
Şekil 4. 105: 30 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



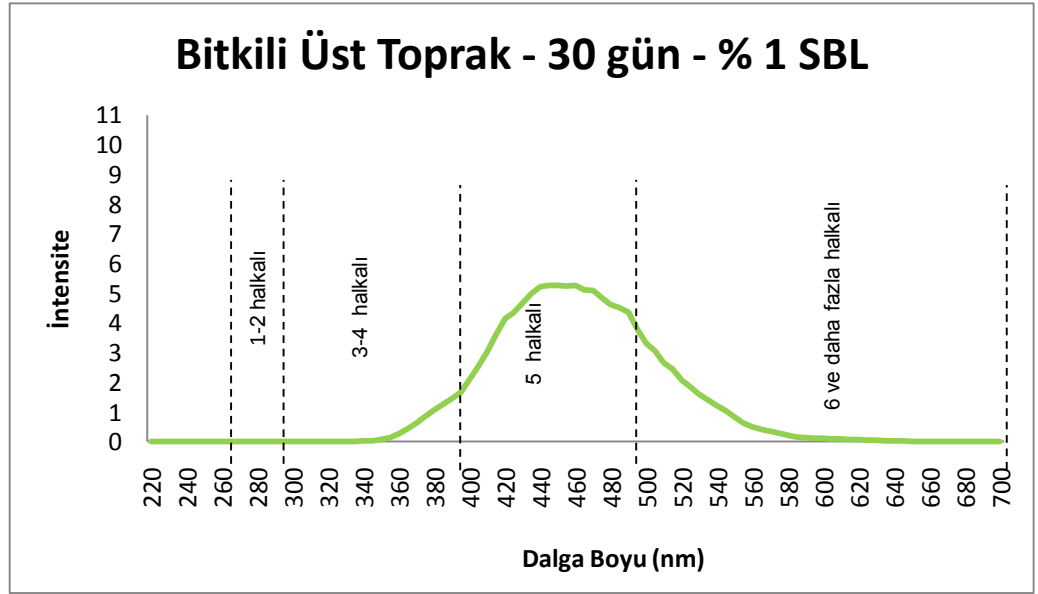
Şekil 4. 106: 30 günlük bitkisiz üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



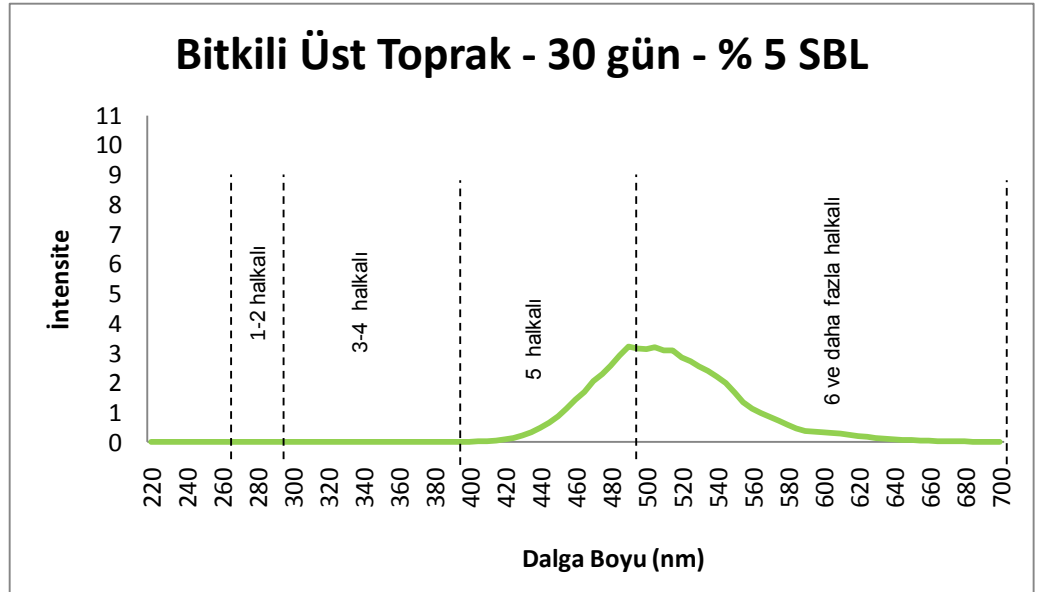
Şekil 4. 107: 10 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



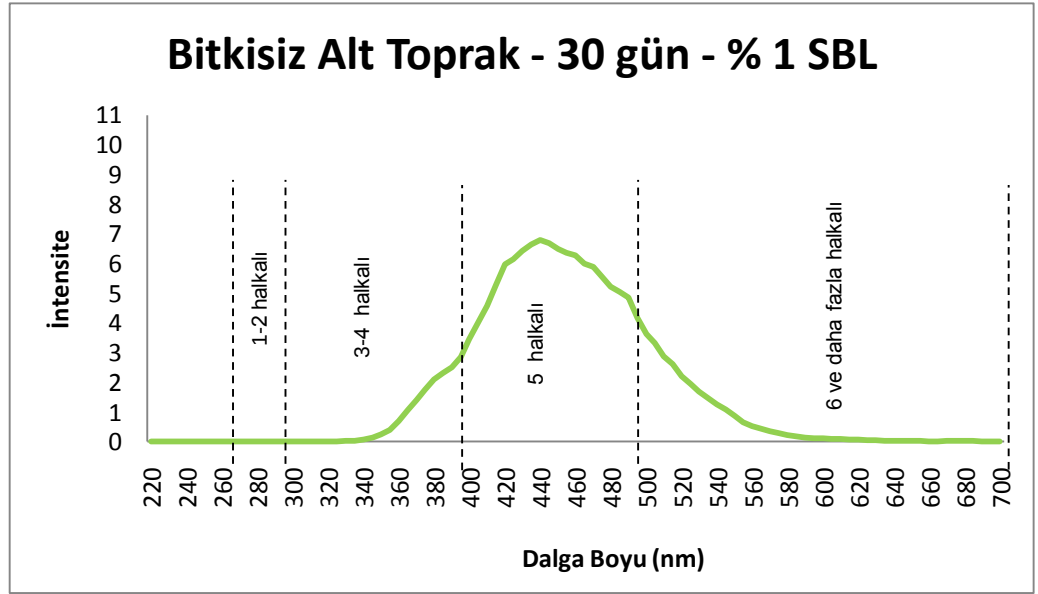
Şekil 4. 108: 10 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



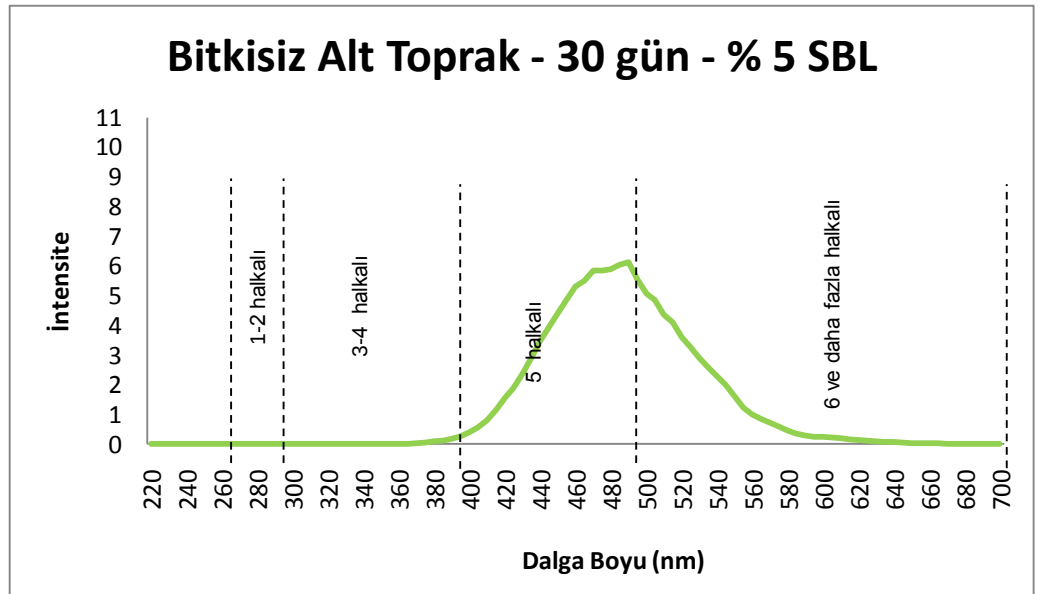
Şekil 4. 109: 30 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



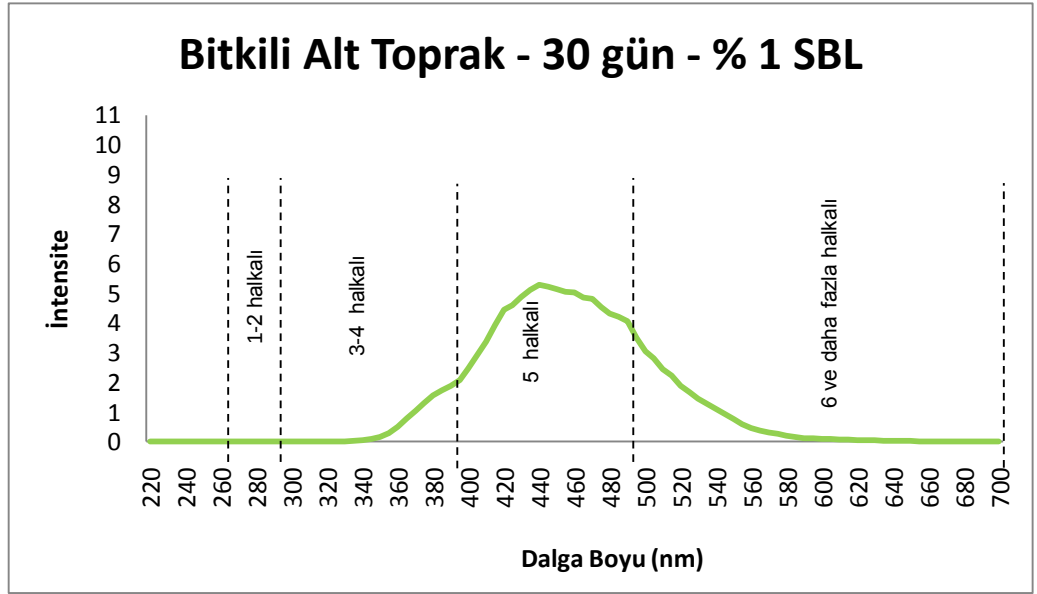
Şekil 4. 110: 30 günlük bitkili üst toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



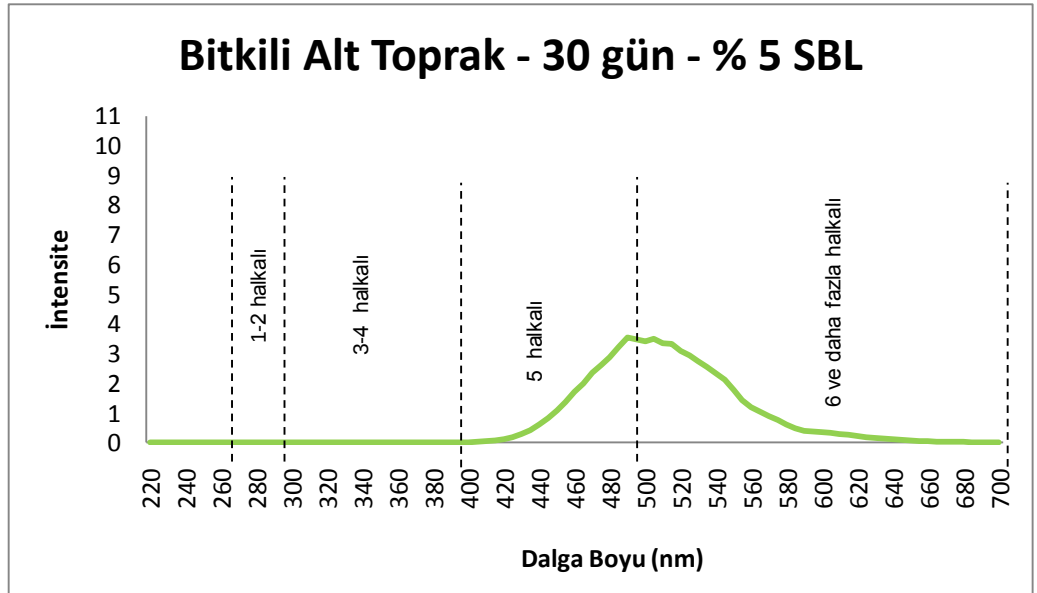
Şekil 4. 111: 30 günlük bitkisiz alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



Şekil 4. 112: 30 günlük bitkisiz alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



Şekil 4. 113: 30 günlük bitkili alt toprak numunelerinin % 1 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.



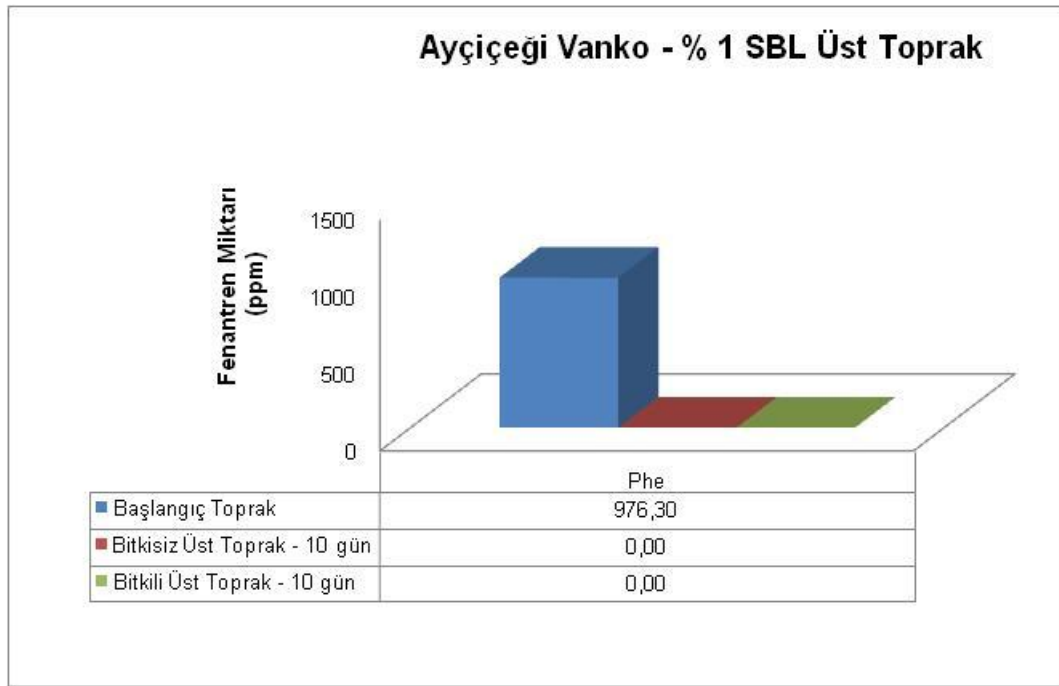
Şekil 4. 114: 30 günlük bitkili alt toprak numunelerinin % 5 SBL ham petrol uygulanan örneklerinde tespit edilen aromatik halka sayıları.

Fluoresans yoğunluğu (intensity) kontrol ve deney gruplarına ait örneklerdeki aromatik bileşenlerin kalitesi ile ilişkilendirmiştir. Kontrol ile deney grupları arasında artan pozitif bir ilişki vardır ($r^2:0.93-1.00$). Ancak % 5 SBL uygulaması yapılan örnekte başlangıç toprak numunesi ile bitkili üst toprak (10 ve 30 gün) ve bitkili alt toprak (30 gün) örneklerine ait intensiteleri arasında yavaş artan pozitif bir ilişki tespit edilmiştir.

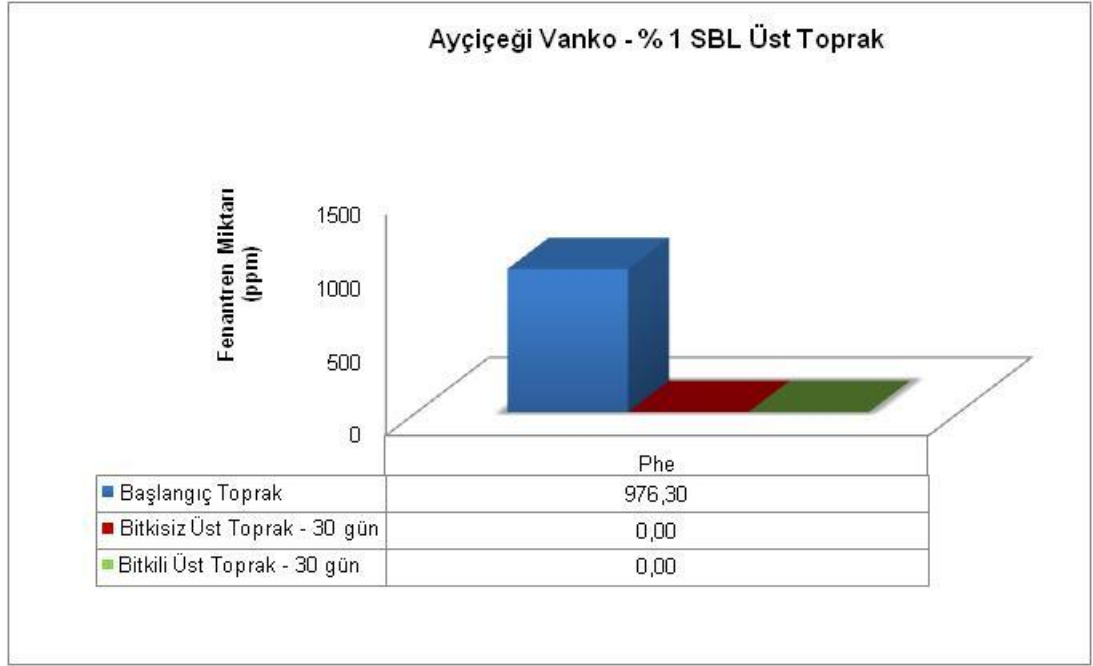
(r^2 :0.84-0.87). Düşük halkalı PAH'lerden yüksek halkalıya doğru tedrici bir geçiş gözlenmektedir. Bu durum bize daha uçucu olan düşük halkalı PAH'ların ortam içinde bulunmadığını veya çok azaldığını göstermektedir. Bu durum çevre şartlarının (buharlaşma, ışık, vb.) yanında bitki faktörünün de düşük halkalı PAHların kaybolmasında ve hatta yeni metabolitler meydana getirmesinde etkisi olabileceğini düşündürmektedir.

GC-MS Metodu ile

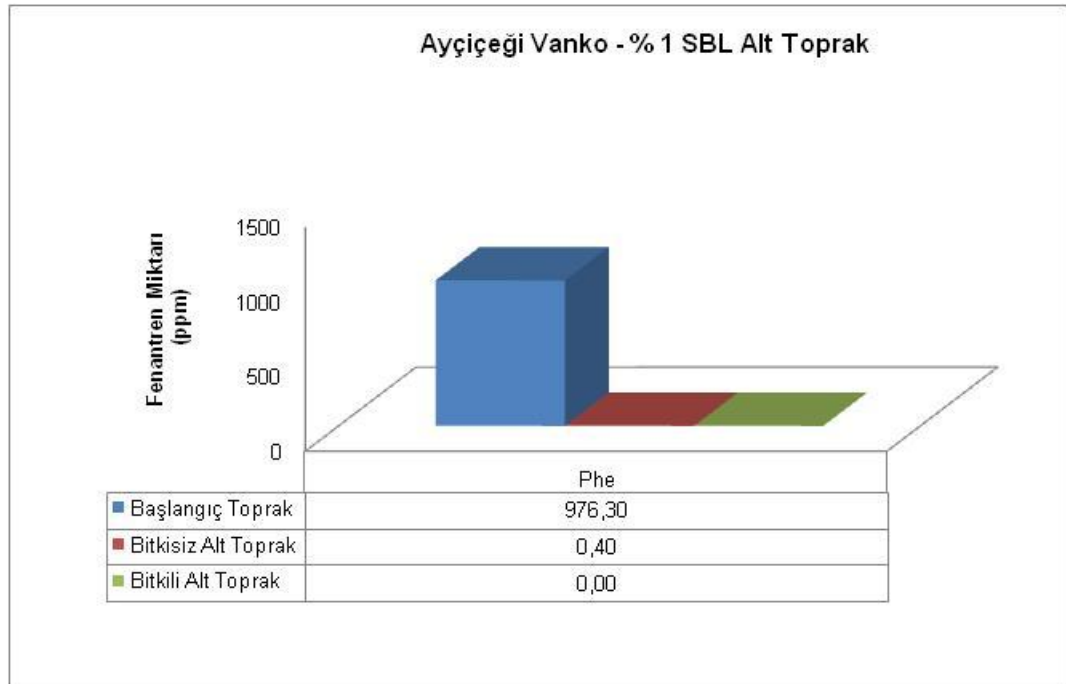
H. annuus Vanko bitkisinin kök ve gövdesinde PAH bileşenlerine rastlanmadığı için sadece yetiştirme ortamı olan 3 tekrarlı toprak numunelerine ait SBL ham petrolünün bitkili ve bitkisiz üst ve alt toprak örneklerinde tespit edilen poliaromatik hidrokarbon (fenantren) miktarları Şekil 4. 115- 120 arasında verilmiştir.



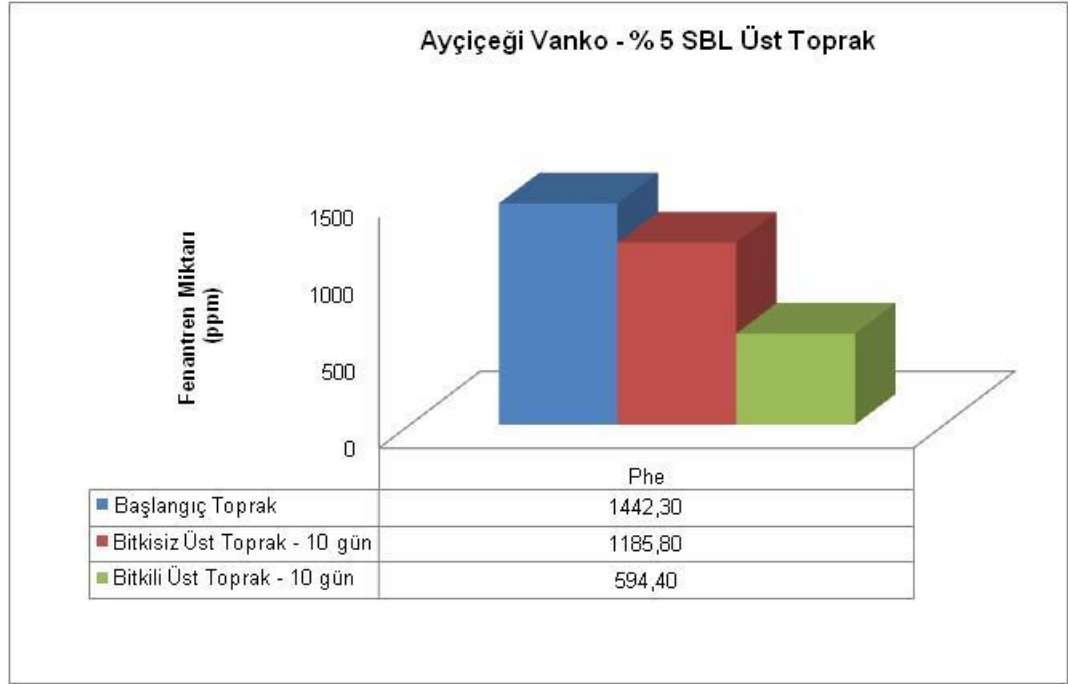
Şekil 4. 115: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 10 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.



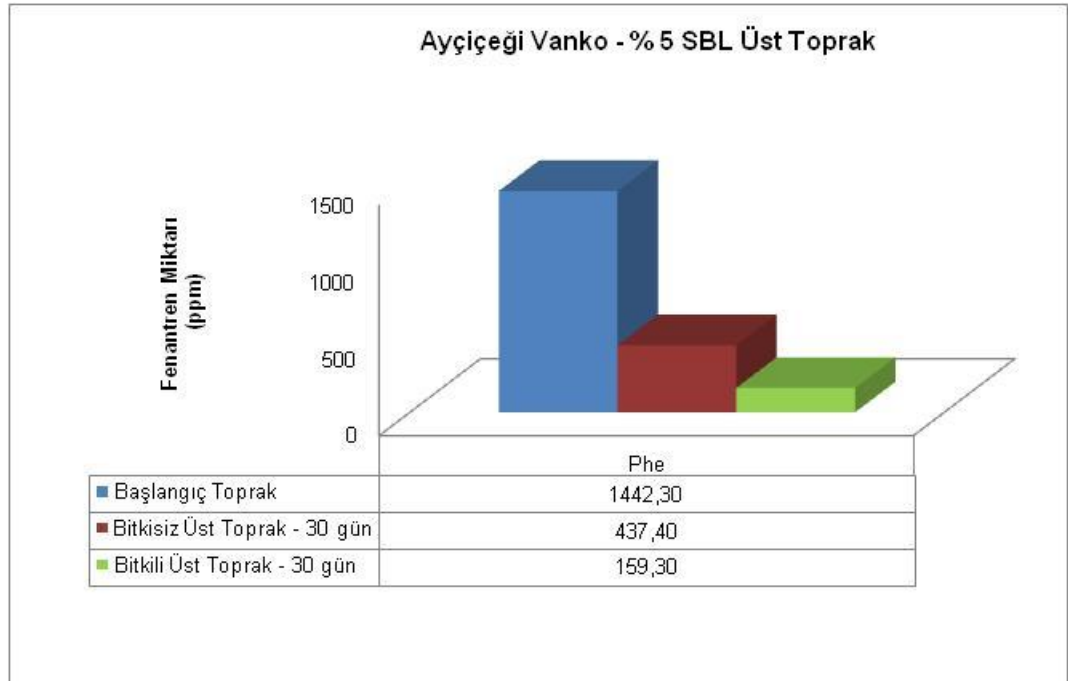
Şekil 4. 116: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.



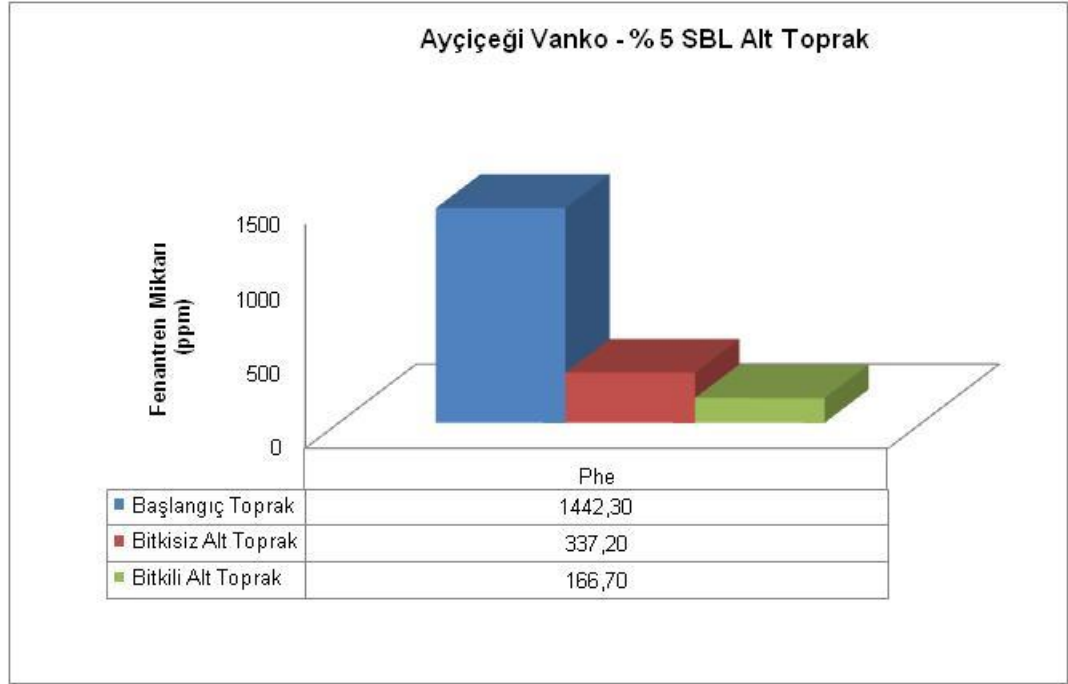
Şekil 4. 117: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz alt toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.



Şekil 4. 118: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 10 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.



Şekil 4. 119: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.



Şekil 4. 120: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 30 günlük bitkili ve bitkisiz alt toprak örneklerinde tespit edilen fenantren (Phe) miktarları.

GC-MS cihazında fenantren haricindeki aromatik bileşikler, cihazın dedeksiyon sınırları dışında kaldığından sağlıklı olarak belirlenememiş, bu nedenle sadece fenantren miktarları değerlendirilmiştir. Naftalen başlangıçta (0. zaman) belirlenebilmişken, 10 gün ve 30 günlük hiçbir numunede bu bileşiğe rastlanamamıştır. Zamana bağlı olarak oldukça hızlı degrade olabilen bu bileşiğin numunelerde görülmemesi beklenen bir durumdur. Bu durumda numunelerde degradasyon ürünlerinden olan alkil türevlerinin taraması yapılarak sürecin takibi gerçekleştirilmiştir (Tablo 4. 2 – 4.3).

Bitkili, bitkisiz, üst ve alt toprak örneklerinin, başlangıç, 10 ve 30 günlük numuneleri incelendiğinde, fenantren bileşiğinin zamana bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bunlara ilave olarak bitkili örnekler bitkisiz örneklerle kıyaslandığında belirgin bir azalma söz konusudur.

Poliaromatik Hidrokarbonlar ve Alkil Türevleri

Tablo 4. 2: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, bitkili ve bitkisiz 10 ve 30 günlük üst ve alt toprak örneklerinde tespit edilen poliaromatik hidrokarbonlar ve alkil türevleri (C1: Bir metil grubuna sahip, C2: İki metil grubuna sahip, C3: Üç metil grubuna sahip, C4: Dört metil grubuna sahip, +: Mevcut, -: Cihazın hassasiyet sınırının altında kaldığı için tespit edilemedi).

%1 SBL	Başlangıç Toprak	Bitkisiz Üst Toprak - 10 gün	Bitkili Üst Toprak - 10 gün	Bitkisiz Üst Toprak - 30 gün	Bitkili Üst Toprak - 30 gün	Bitkisiz Alt Toprak - 30 gün	Bitkili Alt Toprak - 30 gün
NAFTALEN	-	-	-	-	-	-	-
C1-Naftalen	+	-	-	-	-	-	-
C2-Naftalen	+	-	-	-	-	-	-
C3-Naftalen	+	-	-	-	-	-	-
C4-Naftalen	+	-	-	-	-	-	-
ASENAFTALEN	-	-	-	-	-	-	-
ASENAFTEN	-	-	-	-	-	-	-
FLUOREN	-	-	-	-	-	-	-
C1-Fluoren	-	-	-	-	-	-	-
FENANTREN	+	-	-	-	-	+	-
C1-Fenantren	+	-	-	-	-	-	-
C2-Fenantren	+	-	-	-	-	-	-
C3-Fenantren	+	-	-	-	-	-	-
C4-Fenantren	-	-	-	-	-	-	-
PİREN	-	-	-	-	-	-	-
FLUORANTEN	-	-	-	-	-	-	-
C1-Flouranthene/Piren	-	-	-	-	-	-	-
KRİZEN	-	-	-	-	-	-	-
BENZO(a)ANTRASEN	-	-	-	-	-	-	-

Tablo 4. 3: *H. annuus* Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, bitkili ve bitkisiz 10 ve 30 günlük üst ve alt toprak örneklerinde tespit edilen poliaromatik hidrokarbonlar ve alkil türevleri (C1: Bir metil grubuna sahip, C2: İki metil grubuna sahip, C3: Üç metil grubuna sahip, C4: Dört metil grubuna sahip, +: Mevcut, -: Cihazın hassasiyet sınırının altında kaldığı için tespit edilemedi).

%5 SBL	Başlangıç Toprak	Bitkisiz Üst Toprak - 10 gün	Bitkili Üst Toprak - 10 gün	Bitkisiz Üst Toprak - 30 gün	Bitkili Üst Toprak - 30 gün	Bitkisiz ALT Toprak - 30 gün	Bitkili ALT Toprak - 30 gün
NAFTALEN	+	-	-	-	-	-	-
C1-Naftalen	+	+	+	+	-	+	-
C2-Naftalen	+	+	+	+	+	+	+
C3-Naftalen	+	+	+	+	+	+	+
C4-Naftalen	+	+	+	+	+	+	+
ASENAFTALEN	-	-	-	-	-	-	-
ASENAFTEN	-	-	-	-	-	-	-
FLUOREN	+	+	-	+	-	+	-
C1-Fluoren	+	+	+	+	+	+	+
FENANTREN	+	+	+	+	+	+	+
C1-Fenantren	+	+	+	+	+	+	+
C2-Fenantren	+	+	+	+	+	+	+
C3-Fenantren	+	+	+	+	+	+	+
C4-Fenantren	-	-	-	-	-	-	-
PİREN	-	-	-	-	-	-	-
FLUORANTEN	-	-	-	-	-	-	-
C1-Flouranthene/Piren	+	-	-	-	-	-	-
KRİZEN	-	-	-	-	-	-	-
BENZO(a)ANTRASEN	-	-	-	-	-	-	-

H. annuus Vanko bitkisine uygulanan % 1 SBL ham petrol konsantrasyonunun 10 ve 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst ve alt toprak örneklerinde naftalen ve metil türevleri, asenaftalen, asenaften, fluoren ve metil türevi, fenantren ve metil türevleri, piren, fluoranten ve metil türevi, krizen ve benzo(a)antrasen bileşikleri tespit edilememiştir. Başlangıç toprak örneklerinde naftalen metil türevleri, fenantren ve metil türevleri, 30 günlük bitkisiz alt toprak örneklerinde ise sadece fenantren tespit edilmiştir. Bu durum başlangıçta görülen bileşik miktarlarının cihazın hassasiyet sınırının altında kaldığı için belirlenemediğini düşündürmektedir.

H. annuus Vanko bitkisine uygulanan % 5 SBL ham petrol konsantrasyonunun başlangıç, 10 ve 30 günlük bitkili ve bitkisiz üst ve alt toprak örneklerinde asenaftalen, asenaften, piren, fluoranten, krizen ve benzo(a)antrasen bileşikleri tespit edilememiştir. Uçucu bir bileşik olan naftalen başlangıç örneklerinde belirlenirken, 10 ve 30 günlük örneklerde tespit edilememiştir. Naftalenin alkil ve alkil türevlerine dönüştüğü düşünülmüş ve naftalen bir metilli türevi, başlangıç ve 10 günlük numunelerde tespit edilmiş, 30 günlük numunelerde sadece bitkisiz toprak örneklerinde rastlanmıştır. Fluoren bileşiği başlangıç toprak örnekleri ile 10 ve 30 günlük bitkisiz toprak örneklerinde saptanmış, bitkili numunelerde tespit edilememiştir. Bu durum çevre faktörlerinin yanı sıra bitkinin rolünü de ortaya koymaktadır. Fenantren ve türevleri ise tüm numunelerde tespit edilmiştir. PAHlar, yapıları, kütle spektrumları ve türevleri Ek 2' de verilmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bitkiler ve ilişkide oldukları mikroorganizmalar, kirleticileri; stabilizasyon, rizosferde ve bitkide degradasyon, hasat edilebilir dokularda biriktirme ya da buharlaştırma yöntemleriyle fitoremediasyona uğratabilirler. Fitoremediasyon, uygun maliyetli, çevre dostu bir alternatif sunar ve yakma, toprak kazma, pompalama-temizleme gibi geleneksel yöntemler için tamamlayıcı bir yöntemdir. Fitoremediasyon birçok organik ve inorganik kirletici için etkili bir biçimde çalışsa da altında yatan biyolojik süreç hala tam olarak anlaşılamamıştır. Bitki-mikroorganizma ilişkileri, organikler için parçalanma mekanizmaları çalışılması gereken alanlardır (Pilon-Smits, 2005).

Organik bileşiklerin fitoremediasyonu konusu, günümüzde üzerinde yapılan çalışmalar açısından gelişen bir teknolojinin uygulama alanıdır. Hem laboratuvar hem de saha çalışmalarında kazanılan bilginin paylaşılması ve kaynak havuzunun düzenlenmesi için araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Newman ve diğ., 1998).

Petrol hidrokarbonları birçok mekanizma ile toprakta bitki gelişimini engeller. Ham petrol bir çok hidrofobik bileşik içerir ($\log K_{ow} > 3.5$) örneğin benzen, toluen, etil benzen, ksilen ve bunun yanında kısa zincirli n-alkan bileşenler de bulunur. Bu bileşikler kökün çevresine bağlanır ve suyun alınmasını engelleyen hidrofobik bir alan oluşturur (Schnoor ve Dee, 1997). Ham petrol toksisitesi aynı zamanda hücre solunumunu da durdurur (Cunningham ve diğ., 1995). Ham petrol, doğrudan toksisite ya da anaerobik ve hidrofobik bir toprak ortamının ortaya çıkışı embriyo gelişimini de etkileyebilir. Kök üzerindeki ham petrol rolünü mitokondriyal solunumu ya da dolaylı yoldan hücre gelişim ve bölünmesini etkilemek yollarıyla oynayabilir. Fide ortaya çıkışı ve gelişimi, ham petrol ile kirlenmiş topraklarda fitoremediasyonu erkenden tanımlamak için kullanılır. Fide gelişimi ve boyutu genellikle yaşama ve üreme ile bağlantılıdır ve kirlenmiş topraklarda kullanılabilme potansiyelinin belirlenmesinde yararlanır (Spires ve diğ., 2001a,b; Issoufi ve diğ., 2006). Bitkinin varlığını sürdürmesi, fidenin belirmesi, bitki boyu, kök ve gövde biyokütlesi ile tahmin edilir.

Ham petrol ile kirlenen toprakta, tüm bu parametrelerin arasında en önemlisi kök biyokütlesinin ölçülmesidir çünkü kök biyokütlesi arttıkça zenginleştirilmiş rizosfer biyoremediasyonu da artmaktadır. Rizosferdeki mikroorganizmaların popülasyonu, rizosferi olmayan topraktaki popülasyondan genellikle 10-100 kat daha fazladır (Pierzynski ve diğ., 2005; Issoufi ve diğ., 2006). Jordahl ve diğ. (1997) benzen, toluen ve ksilen parçalayan mikroorganizmaların kavak ağaçlarının kök rizosferinde, rizosfersiz toprağa oranla 5 kat fazla bulunduğunu belirtmiştir. Ham petrol ile kirlenmiş toprakta, artan aktivite ham petrolün daha az zararlı olan bileşiklere parçalanmasını ve sonuç olarak da CO₂, H₂O, hücre biyokütlesi ve enerjiye dönüşümünü uyarır (Sims ve Overcash, 1983; Aprill ve Sims, 1990; McFarlane ve diğ., 1990; Nair ve diğ., 1993; Issoufi ve diğ., 2006). Petrol %85 oranında karbondan oluşmuştur (Kinghorn, 1983; Issoufi ve diğ., 2006), toprağa döküldüğünde temel besin maddelerinin, özellikle N ve P'un, hareket yeteneğini kısıtlar ve bitkilerle mikroorganizmalar arasında antogonistik bir ilişkiye neden olur. Chang ve diğ. (1996), C:N oranı 60:1 ve C:P oranı 800:1 olacak şekilde yapılan gübre takviyesinin, petrol ile kirlenmiş toprakta fitoremediasyonu optimize ettiğini göstermiştir. Petrol hidrokarbonlarıyla kirlenmiş alanların pasif remediasyonu ucuz bir yöntemdir. Ancak ham petrol ile kirlenmiş alanlarda bitki gelişiminin azalması erozyonu ve dolayısıyla kirleticilerin daha da yayılması sonucunu doğuracaktır. Bitki örtüsünün hızla alanı örtmesini sağlayacak ve kök biyokütlesini artıracak, tarıma dayalı tohumlama faaliyetleri üzerinde daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir (Issoufi ve diğ., 2006).

Tarımsal performans ve fitoremediasyon potansiyeli arasında henüz bir ilişki belirlenememiş olmasına rağmen, tarımsal performansı daha iyi olan bitkiler ile fitoremediasyon geliştirilebilir. Kirli topraklardaki bileşikler tarafından daha az etkilenen bitkiler, daha sağlıklı ve dirençli olurlar, daha sağlıklı kök sistemi ve daha gelişmiş toprak üstü organlarını üretebilirler (Wiltse ve diğ., 1998; Alkorta ve Garbisu, 2001).

Fitoremediasyon için bitki türlerinin seçimi oldukça kritik bir karardır. Toprakta stabilize olan ve kök-toprak bağlantı bölgesinde geniş bir yüzey yaratan kök sistemleri ile çimenlerin bu tür deneylerde mükemmel bir aday oldukları düşünülebilir (Kulakow ve diğ., 2000).

Bu çalışmada SBL ham petrolü ile kirlenmiş toprağın fitoremediasyonu incelenmiştir. Fitoremediasyon için uygun bitki çeşidini tespit edebilmek amacı ile Yonca (*Medicago sativa* Savaş, 1313, 1312), Kırmızı Üçgül (*Trifolium pratens* Namuq, 79, 818, Lakeland ve 1881), Ak Üçgül (*Trifolium repens* 361, 453, 455) çeşitleri, Hardal (*Brassica juncea* P78), Tütün (*Nicotiana tabacum* Esendal, Kızılırmak) çeşitleri, Soya (*Glycine max* Nova), Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2) ve Ayçiçeği (*Helianthus annuus* Sirena, Vanko) çeşitleri ile ön denemeler yapılmıştır. Sonuçta fizyolojik olarak en iyi yetişen bitki olması sebebi ile *Helianthus annuus* Vanko bitkisi ile SBL ham petrolü tarafından kirlenmiş toprakların fitoremediasyonu araştırılmıştır.

SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için yonca (*Medicago sativa*) bitkisinin Savaş, 1313 ve 1312 çeşitleri denenmiş ve *Helianthus annuus* Vanko kadar iyi yetişmediği tespit edilmiştir (Şekil 4.1-10). Bakteri içermeyen ortamda çimlenme ve gelişim nispeten daha az olsa da bakteri içeren ortamdaki çimlenme ve bitki gelişimi de ayçiçeği bitkisi kadar iyi değildir. (Şekil 4.1-10).

Hidrokarbonlarla kirlenmiş topraklarda karbon kaynakları yüksek olduğu zaman, bitki için uygun formda olan azot taşınmamaya ve sınırlanmaya başlar (Landi ve diğ., 2006; Fernet, 2008). Bitkileri, bitki gelişimini teşvik eden bakterilerle yetiştirmek, bitkilerin daha iyi gelişmelerine ve hızla biyokütlelerini artırmalarına neden olmaktadır (Glick, 2003). Bitkinin canlılığı için önemli olan bu ilişki sayesinde bakteri azotu bitkinin alabileceği forma dönüştürerek bitki büyümesine yardımcı olmaktadır (Fernet, 2008).

Birçok araştırmacı petrol ile kirlenmiş toprakların *Festuca arundinacea*, *Sorghum bicolor* *sudanese*, *Vigna sinensis*, *Medicago sativa* ve *Juncus roemerianus* bitkileri ile muamele edildiğinde bitkilendirilmemiş toprakla karşılaştırıldığında yüksek degradasyonunu rapor etmişlerdir (Lin ve Mendelssohn, 1998; Wiltse ve diğ., 1998; Schwab ve Banks, 1999; Hutchinson ve diğ., 2001; Merkl ve diğ., 2004). Kirk ve diğ. (2002) petrol ile kirlenmiş topraklarda *Lolium perenne* var. “Affinity” ve *Medicago sativa* L. tohumlarının çimlenme ve kök uzunluklarının *Schizachyrum scoparium* ve *Coronilla varia* bitkilerinden çok daha başarılı olduklarını ve *Lolium perenne* var. “Affinity” ve *Medicago sativa* L. bitkilerinin petrol ile kirlenmiş toprakların fitoremediasyonu için iyi birer aday olduklarını rapor etmişlerdir.

Bununla birlikte, Issoufi ve diğ. (2006) *Zea mays*, *Medicago sativa*, *Lolium perenne*, *Triticum aestivum*, *Glycine max* ve *Vicia villosa* tohumlarını ham petrol ile kirlenmiş (0, 10, 50, 100 g ham petrol /1 kg) toprağa ekip 28 gün boyunca haftada bir çimlenme ve fide uzunluklarını takip etmişlerdir. Araştırma sonucunda *Glycine max* ve *Zea mays* fidelerinin en iyi gelişimi gösterdiğini ve sadece bu iki bitkinin ham petrolün genişletilmiş remediasyonu için kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir. Chekol ve Vough (2001) *Medicago sativa* bitkisine TNT, piren ve PCB uygulamaları sonucunda organik kirleticilerin remediasyonunda *Medicago sativa* kullanımının yüksek oranda spesifik bitki-toprak-kirletici ilişkisine bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Bu tez çalışmasında elde edilen veriler bu bilgi ile örtüşmektedir.

Kırmızı Üçgülün (*Trifolium pratens*) Namuq, 79, 818, Lakeland, 1881 ve Ak Üçgülün (*Trifolium repens*) 361, 453, 455 çeşitlerinin tohum çimlenme oranı ve bitki gelişimi incelendiğinde, SBL ham petrolünün fitoremediasyonu için ayçiçeği kadar uygun adaylar olmadıkları belirlenmiştir (Şekil 4.11-22).

Benzer şekilde Smith ve diğ. (2006) *Dactylis glomerata*, *Festuca arundinacea*, *Festuca rubra*, *Lolium perenne* çimleri ve *Lotus corniculatus*, *Trifolium pratense* ve *Trifolium repens* bitkilerinde PAH'ların çimlenme ve büyümeye etkisini çalışmışlardır. Türler arasındaki çimlenme oranlarının çeşitliliğine rağmen, tohum çimlenme yüzdesinde 10. günden sonra PAHların neden olduğu bir azalma tespit etmemişlerdir.

Hardal (*Brassica juncea* P78) ve tütün (*Nicotiana tabacum*) bitkisinin Esendal, Kızıllırmak çeşitleri % 0 ve 1 SBL ham petrol ortamına ekildiğinde, tütün tohumlarının iki çeşidi de çimlenmezken hardal çimlenmiş, ancak bitki gelişimi gözlenememiştir (Şekil 4.23-24). Benzer sonuçlar Batty ve Anslow (2008) tarafından yapılan çalışmada da bildirilmiştir. Ortamda piren olması nedeni ile *B. juncea* büyümesi inhibe edilmiştir.

Ön denemelerimizde % 0, 1 ve 5 SBL ham petrol ile kirlenmiş toprağa soya (*Glycine max* Nova) tohumları ekildiğinde, petrol içeren ortamda tohum çimlenmesi gözlenmemiştir (Şekil 4.25). Bu bulguya zıt bir şekilde Issoufi ve diğ. (2006) *Zea mays*, *Medicago sativa*, *Lolium perenne*, *Triticum aestivum*, *Glycine max* ve *Vicia villosa* ile bitkileri arasında *Glycine max* ve *Zea mays* fidelerinin en iyi gelişimi gösterdiğini ve

ham petrolün genişletilmiş remediasyonu için kullanılabileceklerini rapor etmişlerdir. Literatür ile uyum göstermeyen bu bulgunun nedeni kullanılan ham petrol çeşidi, tohum ırkı, toprak özellikleri, yaşam ortamının sıcaklığı, nemi ve pHı gibi birçok faktör olabilir.

Sorgum (*Sorghum bicolor* x *S. sudanense* Grazer N2) bitkisi ile devam eden ön denemelerde, % 0, 1 ve 5 SBL ham petrol konsantrasyonlarında tohum çimlenmesi ve fide gelişimi gözlenmiştir (Şekil 4.26, 29, 30). Ancak deney materyali olarak seçilen *H. annuus* Vanko bitkisi kadar olumlu sonuçlar tespit edilmemiştir (Şekil 4.26- 30). Kaimi ve diğ. (2007b) petrol hidrokarbonları ile kirlenmiş toprakların fitoremediasyonu için 12 bitki türü ile yaptıkları çalışma neticesinde sorgum bitkisinin, bitkisiz toprak ile karşılaştırıldığında topraktaki TPH konsantrasyonunun belirgin bir şekilde azaldığını ve dizel ile kirlenilmiş toprakta gayet iyi büyüdüğünü belirtmişlerdir. Bu literatüre zıt olarak *Sorghum halapense*, *Elymus canadensis* ve *Elymus canadensis* subsp. *glaucofolius* ile yapılan bir çalışmada topraktan hidrokarbon karışımının uzaklaşmadığı görülmüştür (Sung diğ., 2002, 2003, Sung ve diğ., 2004; Issoufi ve diğ., 2006).

Bu tez çalışmasında deney materyali olarak seçilen Ayçiçeği bitkisinin (*Helianthus annuus*) Sirena ve Vanko çeşitlerinin, denenen türler içerisinde, SBL ham petrolü ile kirlenmiş toprakta, çimlenme ve fide gelişimlerinin en iyi olduğu belirlenmiştir. Buna rağmen yüksek konsantrasyonda çimlenme oranı daha fazla ve gövde uzunlukları kontrol grubuna daha yakın olduğu için tez çalışmasına *H. annuus* Vanko çeşidi ile devam edilmiştir.

Petrol hidrokarbonlarının fitoremediasyonunda bitkilerin rolünü belirlemek için, Saskatchewan Üniversitesi, Toprak Bilimi Bölümü'ndeki araştırmacılar tarafından *PhytoPet*© bitki veritabanı geliştirilmiştir. Bu veritabanından tez konusunu oluşturan ayçiçeği bitkisi seçildiği zaman 2 adet sonuca ulaşılmıştır. İlk sonuç Bailey ve McGill (1999) tarafından yapılan çalışmalarda kreozot ve yağa karşı bu bitkinin hidrokarbon toleransı gösterdiğini, ikinci sonuç ise karışık organik kirleticilere karşı ayçiçeğinin hidrokarbon toleransı gösterdiğini belirtmektedir (Olson ve Fletcher; 2000).

Ayrıca ayçiçeği bitkisinin metalleri (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu) fitoekstraksiyon (Dietz ve Schnoor, 2001; Pilon-Smits, 2005) ve rizofiltrasyon (Dushenkov ve diğ., 1995; Raskin, 1996; Schoonor ve Dee, 1997; Dushenkov ve Kapulnik, 2000; Pilon-Smits, 2005) yöntemleri ile uzaklaştırdığı ve hidrokarbonlar için toleranslı olduğu (Olson ve Fletcher, 2000) söylenmektedir.

Bilindiği gibi toprak ham petrol ile kirletildiğinde toprak matriksi içine dolan ham petrol hidrofobik yapısından ötürü suyun ve topraktaki mikroorganizmaların ihtiyacı olan oksijenin geçişini sınırlamaktadır. Sonuçta bitki köklerinde kuraklık stresi ile beraber anoksik ve kimyasal stres oluşmaktadır (Peña-Castro ve diğ., 2006). Kuraklığa dirençli olduğu için (Rachidi ve diğ., 1993; Zhang ve Kirkham, 1996) ham petrolün yaratacağı kuraklık stresini tolere edebilecek bir tür olması nedeni ile de ayçiçeği bitkisi ile çalışmalara devam edilmiştir.

Bu tez çalışmasında petrolün ayçiçeği bitkisi üzerindeki fizyolojik etkilerini incelemek amacı ile *H. annuus* Vanko tohumları % 0, 1, 2.5, 5, 7.5 ve 10 SBL ham petrolü ile kirletilmiş toprağa ekilmiş, çimlenme oranları ve 30 gün boyunca gelişimleri takip edilmiştir. % 7.5 ve 10 SBL ham petrol uygulamasında bitki gelişimi gözlenmediğinden diğer serilerden 15. ve/veya 30. gün hasatlar alınarak taze-kuru ağırlık değişimi, oransal su içeriği, membran permeabilitesindeki değişiklikler, klorofil ve karotenoid miktarları uygun metodlar kullanılarak belirlenmiştir.

H. annuus Vanko tohumlarının SBL ham petrol ortamındaki çimlenme yüzdesine bakıldığında, petrol oranı arttıkça çimlenme yüzdesi azalmaktadır (Şekil 4.34). Ham petrol tarafından topraktaki kirlenme seviyeleri büyüme depresyonu olarak gözükmektedir. Büyüme yavaşlığı ve çimlenme azalması gibi benzer gözlemler ilk yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Anoliefo, 1991; Smith ve diğ., 1989; Peretiemo-Clarke ve Achuba, 2007). Petrol hidrokarbonlarının yarattığı büyüme depresyonu, hücre boyutu ve bölünmesinin azalması olarak nitelendirilmiştir (Achuba, 2006; Peretiemo-Clarke ve Achuba, 2007). Çimlenme oranları ile elde edilen deney bulguları literatür bilgisi ile örtüşmektedir (Chaineau, ve diğ., 1997; Henner ve diğ., 1999; Batty ve Anslow, 2008).

% 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen ayçiçeği fidelerinin 15. ve 30. günlerdeki, kök, gövde ve dolayısı ile bitki uzunlukları benzer deseni göstermektedir; çimlenme yüzdesinde olduğu gibi ham petrol oranı arttıkça bitki uzunlukları kontrol grubunun altına inmektedir (Şekil 4.35-37). Ancak 30. günde bitkiler 15. günde durumları ile kıyaslandıklarında hem kök hem de gövde uzunluklarının büyüme oranı kontrol grubunun üzerinde olmakla beraber petrol miktarı arttıkça artmaktadır (Şekil 4.35-37). Benzer bir şekilde Issoufi ve diğ. (2006) *Zea mays*, *Medicago sativa*, *Lolium perenne*, *Triticum aestivum*, *Glycine max* ve *Vicia villosa* tohumlarını ham petrol ile kirlenmiş (0, 10, 50, 100 g ham petrol /1 kg) toprağa ekip 28 gün boyunca haftada bir çimlenme ve fide uzunluklarını takip etmişlerdir. Sonuçta fide uzunlukları yonca hariç hemen hemen tüm bitkilerde kontrol grubu ile kıyaslandığında belirgin bir şekilde azalma göstermiştir. Tropik bitkilerin büyümesinde ham petrolün etkisini araştıran Merkl ve diğ. (2004) uygulama yaptıkları çoğu türde ham petrol varlığında gövde uzunluğunun belirgin bir şekilde azaldığını belirtmişlerdir. PAHların bitki ve kök gelişimini engellediği bir çok çalışmayla da kanıtlanmıştır (Xu ve Johnson, 1995; Liste ve Felgentreu, 2005; Merkl ve diğ., 2005a; b; Alvarez-Bernal ve diğ., 2007).

H. annuus Vanko bitkisinin kök/gövde oranına bakıldığında 15. ve 30. gün benzer olmakla beraber % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında petrol miktarı arttıkça kök/gövde oranı artmaktadır (Şekil 4.38). Zamana bağlı olarak bakıldığında ise 30. gün kök/gövde oranı 15. güne göre azalmakla beraber yine kontrol grubunun üzerindedir ve 15. günde deseni oluşturmaktadır (Şekil 4.38). Yetersiz besin koşullarında kök/gövde oranının arttığı bilinmektedir. Çünkü bitkiler fotosentez yapabilmek için besin maddelerini almak zorundadırlar ve bu nedenle köklere daha fazla yatırım yaparlar (Yamauchi ve diğ., 1987; Kaimi ve diğ., 2007a). Hidrokarbonların bitki gelişimini engellediği bilinmektedir. Birincil engelleme faktörü düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin toksisitesinden kaynaklanmaktadır ve hidrofobik tabiatları nedeniyle bitkilerin su ve besin maddesi alımını engellerler (Kirk ve diğ., 2005). Deney sonuçları literatürdeki bu bilgilerle uyum göstermektedir.

Ayçiçeği bitkisinin 30 günlük kök, gövde ve yapraklarındaki taze ve kuru ağırlık miktarları kontrol grubu ile karşılaştırıldığında uygulanan SBL ham petrol miktarı arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.40-41). Bu sonuç Liste ve Felgentreu (2006) petrol

hidrokarbonları ile kirlenmiş toprakta karaçayır ve burçak bitkilerinin kuru ağırlığının azaldığını bilgisi ile örtüşmektedir. Gao ve Zhu (2004) 133 mg fenantren kg⁻¹ ve 172 mg piren kg⁻¹ ile muamele edilmiş toprakta 10 günlük *Lolium* fidelerinin gövde ve kök biyokütlesinin olumsuz yönde etkilendiğini saptamıştır. Binet ve diğ. (2000) önceden çimlendirilmiş *Lolium perenne* L. fidelerine 200 mg fenantren kg⁻¹, 200 mg antrasen kg⁻¹, ve 50 mg benzo(a)antrasen kg⁻¹ uygulandıktan 40 gün sonra kök ve gövde gelişiminin % 40 azaldığını bulmuştur. Kirlenmiş toprakta yetişen bitkilerde kök kuru ağırlığının, kirlenmemişe oranla 2.7 kat daha az olduğu ve bu oranın gövdede 3.9 kat olduğu saptanmıştır (Alvarez-Bernal ve diğ., 2007). Kök ve gövde biyokütlesinin, kirlenmiş toprakta kirlenmemişe oranla önemli ölçüde azaldığı bu tez çalışmasında da saptanmıştır. Ham petrol ile kirlenen toprakta, kök biyokütlesinin artması zenginleştirilmiş rizosfer biyoremediasyonu da artmaktadır (Pierzynski ve diğ., 2005; Issoufi ve diğ., 2006).

Ayçiçeği bitkisinin yapraklarındaki oransal su içeriği 15. ve 30. günlerde hemen hemen aynı deseni göstermektedir; % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrolü uygulamalarında hemen hemen kontrol grubu ile aynı olmakla beraber uygulanan ham petrol konsantrasyonu arttıkça oransal su içeriği de yüzde olarak artmaktadır.

H. annuus Vanko bitkisinin köklerindeki membran permeabilitesi incelendiğinde ham petrol uygulamasının pek fazla etkili olmadığı görülmektedir. 15 ve 30 günlük fidelelerde 24. ve 48. saatlerde hücre içinden dış ortama sızan madde miktarları hemen hemen kontrol grubu ile aynı seviyededir. Petrol hidrokarbonlarındaki toksik bileşikler tarafından bitki büyümesi inhibe edilebilmektedir (Bossert ve Bartha, 1985; Merkl ve diğ., 2004), aromatikler gibi küçük moleküller girdiğinde ve hücre membranlarına ulaştığında membran geçirgenliği azalmakta ve/veya hücre ölümü gerçekleşmektedir (Baker, 1970; Reis, 1996; Merkl ve diğ., 2004).

% 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen *H. annuus* Vanko bitkilerinin kotiledonlarında 15. gün klorofil miktarları incelendiğinde klorofil a, b, c ve toplam klorofil miktarlarının kontrol grubunun üzerinde ve petrol miktarına paralel olarak arttığı görülmektedir (Şekil 4.45). 30. gün ise tam tersi bir tablo ile karşılaşılmakta ve klorofil miktarları kontrol grubunun da altına düşerek SBL ham petrolünün miktarı

arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.46). Klorofil miktarındaki azalma çevre kirliliğinin belirteçidir (Agrawal, 1992; Peretiemo-Clarke ve Achuba, 2007). Topraktaki ham petrol kontaminasyonunun artması bitkilerde klorofil seviyesinin azalması ile açıklanabilir (Peretiemo-Clarke ve Achuba, 2007). İlk 15 gün ortamdaki kirleticiye karşı bitkinin savunma gösterdiği, klorofil içeriğini ve bununla beraber fotosentez hızını arttırdığı düşünülmektedir. Bu sayede daha fazla besin üretilip ihtiyaç duyan organlara özellikle kök ve diğer yapraklara taşınmış olabilir. 30. gün ise ortamdaki kirletici klorofil miktarının azalmasına neden olmuştur. Bu sayede kotiledonlar daha erken senesens sürecine girmektedir.

Karotenoid miktarları incelendiğinde; % 0, 1, 2.5 ve 5 SBL ham petrol ortamında yetişen ayçiçeği bitkilerinin kotiledonlarında 15. ve 30. günlerdeki grafikler klorofil miktarları ile benzer bir desen çizmektedir. 15. gün karotenoid miktarları kontrol grubunun üzerinde ve petrol miktarına paralel olarak artmaktadır. 30. gün ise tam ters bir şekilde kontrol grubunun da altına düşerek SBL ham petrolünün miktarı arttıkça azalmaktadır (Şekil 4.47). Kotiledonlarda ham petrol konsantrasyonu arttıkça klorofilin azaldığı ve senesens sürecine girildiği gözlenmektedir. Fotosentezde aksesuar pigment olarak görev alan karotenoid miktarları da klorofil miktarları gibi benzer sonuçları vererek bu gözlemi desteklemektedir.

Bu tez çalışmasında ekstrakte organik madde miktarları (EOM) SBL ham petrolünün miktarı arttıkça artış göstermekle beraber zamana bağlı olarak azalmaktadır. Kök ve gövdedeki ekstrakte organik madde miktarları ise özellikle % 1 ve % 5 SBL ham petrol uygulamalarında toprak örnekleri ile kıyaslanmayacak derecede azdır (Şekil 4.48-53).

Toplam petrol hidrokarbon miktarları (TPH), ekstrakte organik madde miktarları ile benzer bir görüntüyü sergilemektedir; SBL ham petrolünün miktarı arttıkça artış göstermekle beraber zamana bağlı olarak azalmaktadır. TPH miktarı ayçiçeği bitkisinin olduğu toprak örneklerinde bitkisiz örneklere göre azalma göstermektedir. Bu bulgu Betts (1997) tarafından rapor edilen bermuda çimi, karaçayır, ak üçgül ve çayırotu ekili alanlarda TPH miktarının azaldığı bilgisi ile uyum göstermektedir (Macek ve diğ., 2000). Kök ve gövde örneklerine ait TPH miktarları toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir derecede az miktarda olduğu görülmektedir. Bu

durum ayçiçeği bitkisinin gövdesinde petrol hidrokarbonu olmadığını düşündürmektedir. Köklerde gövdeye göre daha yüksek seviyede belirlenen TPH miktarının kök yüzeyine tutunan ve su ile çıkarılması pek mümkün olmayan petrol bileşenlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

SBL ham petrolünün GC-MS TIC iyon kromatogramları zamana bağlı olarak UCM nin 30 günlük bitki ve toprak örneklerinde azaldığı, büyük bir kısmının çözünmüş olduğu görülmektedir (Şekil 4.64-74). Benzer bir şekilde 30 günlük toprak örneklerinde GC-MS 57 (m/z) iyon kromatogramlarında aynı durum görülmektedir (Şekil 4.75-88).

Castro ve diğ. (2003) benzotriazollerin hidroponik çözeltide yetiştirilen ayçiçeği tarafından aktif olarak alındığını ve dokularında biriktirildiğini tespit etmişlerdir (Newman ve Reynolds, 2004). Bu tez çalışmasında ise GC-MS analizlerinde topraktan bitki kök veya gövdesine alınan petrol veya ilgili bileşiklere rastlanmamıştır (Şekil 4.67, 68, 73, 74).

% 1 ve 5 oranında SBL ham petrolü uygulanan bitkili ve bitkisiz toprak örneklerinin 10 günlük üst kısımları, 30 günlük üst ve alt kısımları ile başlangıç toprak örneklerinin C_{17}/Pr , C_{18}/Ph ve Pr/Ph oranları grafik olarak verilmiştir (Şekil 95-100). Kontrol grupları ile kök ve gövde örneklerinde Pristan ya da Fitana rastlanmadığı için bunlara ait grafikler oluşturulmamıştır. C_{17}/Pr ve C_{18}/Ph oranları, bitkili ve bitkisiz üst (10. ve 30. gün) ve alt toprak (30. gün) örneklerinde, kontrole göre (başlangıç toprak), bitkili toprak örneklerinde ise bitkisiz toprak örneklerine göre azalmaktadır. Bu da biyodegradasyonun bir göstergesidir. Pr/Ph oranları % 1 ve 5 SBL konsantrasyonlarında tüm örneklerde benzer bir orandadır. Pristan ve Fitana oldukça dirençli bileşiklerdir ve kolay kolay degrade olmazlar. Sonuç olarak düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin degradasyonu *Helianthus annuus* Vanko varlığında hızlanmıştır. Kısa vadeli izlenen degradasyon sürecinde henüz Pristan ve Fitana gibi daha dirençli moleküllerin degradasyonu görülmemiştir. Ham petrol konsantrasyonu arttıkça degradasyon süreci daha yavaş ilerlemektedir.

Petrolün biyodegradasyonunun izlenmesi amacıyla işaretçi moleküller olarak sıklıkla isoprenoidlerden Pristan ve Fitana; steranlar ve hopanoidler gibi pentasiklik triterpenler

kullanılmaktadır. n-alkanlar ve benzer kaynama noktasına sahip (C_{17} ve C_{18} gibi) alkanlar mikroorganizmalar ile çok iyi degrade olabildikleri halde, Pristan (Pr) ve Fitan (Ph) gibi isoprenoidler biyodegradasyona çok fazla direnç göstermektedirler. Ham petrol örneğinin tipi ne olursa olsun yapıdaki hidrokarbonların alifatik fraksiyonların biyodegradasyon derecesi C_{17}/Pr ve C_{18}/Ph oranları ile ölçülmesi bu tür çalışmalara temel oluşturmaktadır. İsooprenoidler Pristan ve Fitan, benzer kaynama noktalarına sahip n-alkanlardan (C_{17} , C_{18}) daha dirençli olmakla birlikte, uzun vadede doğal koşullarda da degrade olabildiklerinden biyodegradasyonun erken evrelerinin takip edilmesi için kullanılmaktadırlar (Venosa and Zhu, 2003; Memon ve diğ, 2008a).

Alifatik ve aromatik (fenantren) hidrokarbon miktarları incelendiğinde zamana bağlı olarak azalma gözlenmiştir (Şekil 4.89-94,115-120). Buna ilave olarak bitkili toprak örnekleri bitkisiz toprak örnekleri ile karşılaştırıldığında, tüm uygulamalarda bitki varlığında alifatik hidrokarbon miktarı önemli ölçüde azalmaktadır. Fenantren miktarı ise özellikle % 5 SBL konsantrasyonunda bitkili toprak örneklerinde bitkisiz toprak örneklerine kıyasla daha az miktardadır. Sonuç olarak *Helianthus annuus* Vanko varlığında alifatik ve aromatik (fenantren) hidrokarbonları daha hızlı degrade olmuştur.

Son dönemlerde tüm dünyada yapılan çalışmalarda fitoremediatör olarak adlandırılan bitkilerin ve/veya bakterilerin bunu hangi gen/genler aracılığı ile gerçekleştirdiği üzerinde durulmaktadır. Bu genlerin tespitinden sonra transgenik bitkiler oluşturularak petrol ile kirlenmiş alanların daha ucuz ve kısa sürede temizlenmesi sağlanacaktır. Ancak transgenik bitkilerin tarım alanlarına ekimi günümüzde hala daha etik bir tartışma konusudur. Oldukça heyecan verici bir fikir olsa da tarımsal alanların fitoremediasyonunda mevcut politikalardan dolayı uzun bir süre transgenik bitkilerin kullanılamayacağı ortadadır.

Her ne kadar toksisitesi değişken olsa da sonuç olarak ham petrol bitkiler için toksiktir. Bu yüzden ham petrolün hangi konsantrasyonlarının ve hangi bileşenlerinin daha toksik olduğu ile ilgili araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Peretiemo-Clarke ve Achuba, 2007).

Sonuç olarak sıklıkla tarımı yapılan *H.annuus* Vanko bitkisinin ülkemizde en çok kullanılan ithal ham petrol çeşitlerinden biri olan SBL ham petrol ile kirlenmiş toprağın temizlenmesi için uygun bir aday olduğu söylenebilir. % 1 ve % 5 SBL ham petrol uygulamalarında, alifatik ve aromatik (fenantren) hidrokarbon miktarlarının bitki içeren ortamda bitki içermeyen ortama göre daha az olduğu tespit edilmiştir. C_{17}/Pr ve C_{18}/Ph oranları incelendiğinde, bitki içeren ortamda bitki içermeyen ortama göre degradasyonun daha hızlı ilerlediği görülmektedir. *Helianthus annuus* Vanko bitkisinin petrol ile kirlenmiş toprakta oldukça iyi yetişmesi, kirliliğe toleranslı ve dayanıklı olması, SBL ortamında degradasyon sürecine ivme kazandırdığının belirlenmesi, kök ve gövdesinde petrol hidrokarbonlarına rastlanmaması nedeni ile SBL ham petrol tarafından kirlenmiş topraklara ekiminin yapılması önerilebilir. Bu sayede kontamine topraklarda ayçiçeği tarımı yapılarak ekonomik katkı sağlanabilir. Özellikle biyoyakıt olarak petrol ile kirlenmiş toprakta tarımı yapılan *H. annuus* Vanko bitkisi kullanılabilir. Aynı zamanda iki kirletici (organik- inorganik) grubunun da bir arada olduğu alanlarda saha çalışmalarında denenebilecek aday bir bitki olduğu düşünülmektedir.

Ülkemizde yaygın olarak kullanılan SBL ham petrolü ile kirlenmiş alanların bitkilerle temizlenmesi ile ilgili bir araştırmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle tez çalışmasında elde edilen bulguların özgünlüğü, konuya ilgi duyan araştırmacılara bir yol haritası oluşturabilir.

KAYNAKLAR

ACHUBA, F.I., 2006, "The Effect of Sublethal Concentration of Crude Oil on The Growth and Metabolism of Cowpea (*Vigna unguiculata* L.) Walp Seedlings", *The Environmentalist*, 26: 17-20.

AGRAWAL, S.B., 1992, "Effect of Supplemental UV-B Radiation on Photosynthetic Pigment, Protein and Glutathione Contents in Green Algae", *Environ. Exp. Bot.*, 32: 137-143.

AKEN, B. V., 2008, "Transgenic Plants For Phytoremediation: Helping Nature To Clean Up Environmental Pollution", *Trends in Biotechnology*, 26 (5): 225-227.

ALEXANDER, M., 1994, "Biodegradation and Bioremediation", Academic Press, San Diego.

ALEXANDER, M., 1995, "How Toxic are Toxic Chemicals in Soil?", *Environmental Science and Technology*, 29(11): 2713-2717.

ALKORTA I, GARBISU C., 2001, "Phytoremediation of Organic Contaminants in Soils" *Bioresour Technol.*, 79:273–276.

ALVAREZ-BERNAL, D., CONTRERAS-RAMOS, S., MARSCH, R., DENDOOVEN, L., 2007, "Influence of Catclaw *Mimosa monancistra* on the Dissipation of Soil PAHs", *International Journal of Phytoremediation*, 9: 79-90.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, 1986, "The role of chemical dispersants on oil spill control".

ANOLIEFO, G.O., 1991, "Forcados Blend Oil Effect on Respiratory Metabolism Mineral Element Composition and Growth of *Citrus vulgarize* (Schrad)", PhD Thesis, Benin, 6-30.

ANTOLIN, G., TINAUT, F.V., BRICENO, Y., CASTANO, V., PEREZ, C., RAMIREZ, A.I., 2002, "Optimisation of Biodisel Procution by Sunflower Oil Transesterification", *Bioresour Technol.*, 83(2): 111-114.

APRILL, W., SIMS, R.C., 1990, "Evaluation of The Use of Prairie Grasses for Stimulating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Treatment in Soil", *Chemosphere*, 20: 253-265.

ARTÜZ M. L, 1991, "Petrol Kirlenmesi Açısından Denizlerimizde Durum", *M.B.B. Natural Resources*, 12:1.

ATLAS, R. M., 1991, "Microbial Hydrocarbon Degradation- Bioremediation of Oil Spills", *Chem. Technol – Biotechnol*, 52: 149 – 156.

ATLAS R.M., 1981, "Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbons: An Environmental Perspective", *Microbiol Rev.*, 45: 180-209.

AWOBAJO, A.O., 1981, "An Analysis of Oil Spill Incidents in Nigeria", *Proceedings of National Seminar on Petroleum Industries and Nigerian Environment*. Warri 57-63. API publication #4424. Washington DC.

BAILEY, V.L., MCGILL, W.B., 1999, "Assessment of The Role of Plants in The Bioremediation of Two Hydrocarbon-Contaminated soils" *Proceedings of The Phytoremediation Technical Seminar*, May 31-June 1, 1999, Calgary, AB. Environment Canada, Ottawa, ON. Pp. 87-97.

BAKER, J. M., 1970, "The effect of oils on plants", *Environ. Pollut.*, 1: 27–44.

BAKER, K. H., HERRESON, D.S., 1994, "Bioremediation", McGraw-Hill, New York.

BARR, H.D., WEATHERLEY, P.E., 1962, A re-examination of the relative turgidity technique for estimating water deficit in leaves, *Aust. J. Biol. Sci.*, 15: 413-428.

BATTY, L.C., ANSLOW, M., 2008, "Effect of a Polycyclic Aromatic Hydrocarbon on the Phytoremediation of Zinc by Two Plant Species (*Brassica juncea* and *Festuca arundinacea*)", *International Journal of Phytoremediation*, 10: 236–251.

BETTS, K.S., 1997, "TPH soil cleanup aided by ground cover", *Environ. Sci. Technol.* 31: 214A.

BINET, P., PORTAL, J.M., LEYVAL, C., 2000, "Dissipation of 3–6 ring polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere of ryegrass", *Soil Biol. Biochem.*, 32: 2011–2017.

BIONDINI, M., KLEIN, D.A., REDENTE, E.F., 1988, "Carbon and nitrogen losses through root exudation by *Agropyron cristatum*, *A. smithii*, and *Bouteloua gracilis*", *Soil Biol. Biochem.*, 20: 477-482.

BOSSERT, I., BARTHA, R., 1984, "The Rate of Petroleum in Soil Ecosystems" In: Atlas R. (ed) *Petroleum Microbiology*. Macmillan, New York, 435-473.

BOSSERT, I., BARTHA, R., 1985, "Plant growth on soils with a history of oily sludge disposal", *Soil Sci.*, 140 (1): 75–77.

BRIGGS, G.G., BROMILOW, R.H., EVANS, A.A., 1982, "Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionized chemicals by barley", *Pesticide Science*, 13: 495-504.

BRODKORB, T.S., LEGGE, R.L., 1992, "Enhanced biodegradation of phenanthrene in oil tar-contaminated soils supplemented with *Phanerochaete chrysosporium*", *Appl. Environ. Microbiol.*, 58: 3117-3121.

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, J., PIERARD, C., GARRIGUES, P., 1997. "Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary". *Mar. Chem.* 58: 85-97.

BURKEN, J.G., SCHNOOR, J.L., 1998, "Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees", *Environmental Science and Technology*, 32: 3379-3385.

CASTALDI, F.C., BOMBAUGH, K.J., MCTARLAND, B., 1995, "Thermophilic Slurry – Phase Treatment Of Petroleum Hydrocarbon Waste Sludges", In: Hincsee RE, Brockman FJ, Vogel CM (eds) *Microbial processes for bioremediation*. Battelle Press, Columbus, OH, 231 – 250.

CASTRO, S., DAVIS, L.C., ERICKSON, L.E., 2003, "Phytotransformation of benzotriazoles", *Int J Phytoremed* 5: 245-266.

CERNIGLIA, C.E., 1984, "Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons", *Advances in Applied Microbiology* 30: 31-71.

CHANEAU, C.H., MOREL, J.L., OUDOT, J., 1997, "Phytotoxicity and plant uptake of fuel oil hydrocarbons", *J. Environ. Qual.*, 26: 1478-1483.

CHANEAU, C. H., MOREL, J.L., OUDOT, J., 1995, "Microbial degradation in soil microcasms of fuel oil hydrocarbons from drilling cuttings", *Environmental Science and Technology* 29: 1615-1621.

CHANEAU, C.H., ROUGEUX, C., YÉPRÉMIAN, J., OUDOT, 2005, "Effects of nutrient concentration on the biodegradation of crude oil and associated microbial populations in the soil", *Soil Biology & Biochemistry*, 37: 1490-1497.

CHANG, Z. Z., WEAVER, R. W., RHYKERD, R. L., 1996, "Effect of fertilization on bioremediation of crude oil", *J. Soil Contam.*, 5: 215-224.

CHAUDHRY Q, BLOM-ZANDSTRA M, GUPTA S, JONER EJ, 2005, "Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment", *Environ Sci Pollut Res.*, 12: 34-48.

CHÁVEZ-GÓMEZ, B., QUINTERO, R., ESPARZA-GARCIA, F., MESTA-HOWARD, A.M., ZAVALA DÍAZ DE LA SERNA, F.J., HERNÁNDEZ-RODRIGUEZ, C.H., GILLÉN, T., POGGI-VARALDO, H.M., BARRERA-CORTÉS, J., RODRÍGUEZ-VÁZQUEZ, R, 2003, "Removal of phenanthrene from soil by co-cultures of bacteria and fungi pregrown on sugarcane bagasse pith", *Bioresour. Technol.*, 89: 177-183.

CHEKOL, T., VOUGH, L. R., 2001, "A Study of The Use of Alfalfa (*Medicago sativa* L.) for the Phytoremediation of Organik Contaminants in Soil", *Remediation*, 89-101.

COOKSON, J.T., 1995, "Bioremediation engineering: design and applications", McGraw-Hill, New York.

CORGÍÉ, S.C., BEGUIRISTAIN, T., LEYVAL, C., 2004, "Spatial distribution of bacterial communities and phenanthrene degradation in the rhizosphere of *Lolium perenne* L.", *Appl. Environ. Microbiol.*, 70: 3552-3557.

CUNNINGHAM, S.D., BERTI, W.R., 1993, "Remediation of contaminated soil with green plants: an overview", *In Vitro Cellular and Developmental Biology*, 29: 207- 212.

CUNNINGHAM, S.D., BERTI, W.R., HUANG, J.W., 1995, "Phytoremediation of contaminated soils", *Trends Biotechnol.* 13: 393-397.

CUNNINGHAM, S.D., OW, D.W., 1996, "Promises and Prospects of Phytoremediation", *Plant Physiol.*, 110: 715-719.

CURL, E.A, TRUELOVE, B., 1986, "Rhizosphere in Relation to Plant Nutrition and Growth", In: Bommer DRF, Safey BR, Thomas GW, Vaadia Y, Van Vleck LD (eds) *The Rhizosphere*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 167-190.

DAGHER, F., DÉZIEL, E., LIRETTE, P., PAQUETTE, G., BISAILLON, J-G., VILLEMUR, R., 1997, "Comparative study of five polycyclic aromatic hydrocarbon degrading bacterial strains isolated from contaminated soils", *Can. J. Microbiol.*, 43: 368-377.

DELILLE, D., COULON, F., PELLETIER, E., 2004, "Effects of temperature warming during a bioremediation study of natural and nutrient-amended hydrocarbon-contaminated sub-Antarctic soil", *Cold Regions Science and Technology*, 40: 61-70.

DEMİR, İ., DEMİRBAĞ, Z., 1999, "Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Biyolojik Olarak Parçalanması", *Derleme, Tr. J. of Biology*, 23: 293-302.

DIBBLE, J.T., BARTHA, R., 1979, "Effect of environmental parameters on the biodegradation of oil sludge", *Applied Environmental Microbiology*, 37: 729-739.

DIETZ A. C., SCHNOOR, J. L., 2001, "Advances in Phytoremediation", *Environmental Health Perspectives*, 109 (1): 163-168.

DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, W., 1997, "Physical and chemical hydrogeology, 2nd edition", John Wiley and Sons, Inc. 506.

DONAHUE, R., MILLER, R, SHICKLUNA, J., 1983, "Soils: an introduction to soils and plant growth", Prentice-Hall, Inc. 667.

DOTY, S.L., SHANG T.Q., WILSON, A.M., TANGEN, J., WESTERGREEN, A.D., NEWMAN, L. A., STRAND, S.E., GORDON, M.P., 2000, "Enhanced metabolism of

halogenated hydrocarbons in transgenic plants containing mammalian cytochrome P450 2E1”, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 97: 6287–6291.

DUSHENKOV, S., KAPULNIK, Y., 2000, “Phytofiltration of metals. In *Phytoremediation of Toxic Metals*”, Using Plants to Clean up the Environment, ed. I Raskin, BD Ensley, 89–106. New York: Wiley.

DUSHENKOV, V., KUMAR, P.B.A.N., MOTTO, H., RASKIN, I., 1995, “Rhizofiltration: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Aqueous Streams”, *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1239-1245.

EDWARDS, N.T., 1983, “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment - a review”, *J. Environ. Qual.*, 12: 427-441.

EPA, 2001, “Phytoremediation of Contaminated Soil and Groundwater at Hazardous Waste Sites”. EPA Groundwater Issue. Pivetz, B.E. Feb 2001. EPA/540/S-01/500.

EPA 3620C, 2007, Florisil Cleanup Method, <http://www.caslab.com/EPA-Method-3620C/> [Ziyaret Tarihi: 11.05.2010].

EPA 3541, 1994, "Automated Soxhlet Extraction", <http://www.caslab.com/EPA-Method-3541/> [Ziyaret Tarihi: 11.05.2010].

ERAKIN, S., 2005, “*Deniz Alglerinde Petrol Kirliliği*”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Deniz Bilimleri ve İşletmeciliği Enstitüsü.

EWEIS, J.B., ERGAS, S.J., CHANG, D.P.Y., SCHROEDER, E.D., 1998, “Bioremediation principles”, McGraw-Hill, Inc. 296.

FARRINGTON, J.W., ALBAIGES, J., BURNS, K.A., DUNN, B.P., EATON, P., LASETER, J.L., PARKER, P.L., WISE, W., 1980, “Fossil Fuels”, In *The International Mussel Watch. National Academy of Science Washington DC*, 7-77.

FARRINGTON, J.W., MEYERS, P.A., 1975, “Hydrocarbons in The Marine Enviroment”, *Enviromental Chemistry*, 1: 109-136.

FARRINGTON, J.W., TRIPP, B. W., 1977, “Hydrocarbons in Western North Atlantic Surface Sediments”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41: 1627-1641.

FARRELL, R.E., FRICK, C.M., GERMIDA, J.J., 2000, “PhytoPet — A Database of Plants that Play a Role in the Phytoremediation of Petroleum Hydrocarbons”, <http://www.phytopet.usask.ca/mainpg.php> , July 13, 2006.

FERNET, J.L., 2008, “Plant Bacterial Inoculants To Remediate Hydrocarbon Polluted Soil”, A Thesis Degree of Masters of Science, in the Department of Soil Science, University of Saskatchewan, Saskatoon.

FRENCH, C.E., ROSSER, S.J., DAVIES, G.J., NICKLIN, S., BRUCE, N.C., 1999, "Biodegradation of explosives by transgenic plants expressing pentaerythritol tetranitrate reductase", *Nat. Biotechnol.*, 17: 491–494.

FRICK, C.M., FARRELL, R.E., GERMIDA, J.J., 1999, "Assessment of Phytoremediation as an In-Situ Technique for Cleaning Oil-Contaminated Sites", *Petroleum Technology Alliance of Canada (PTAC)*.

GAO, Y., ZHU, L., 2004, "Plant uptake, accumulation and translocation of phenanthrene and pyrene in soils", *Chemosph.*, 55: 1169–1178.

GERHARDT, K. E., HUANG, X.D., GLICK, B.R., GREENBERG, B.M., 2009, "Phytoremediation and rhizoremediation of organik soil contaminants: Potential and challenges", Review, *Plant Science*, 176: 20-30.

GIBB, A., CHU, A., WONG, R.C.K., GOODMAN, R.H., 2001, "Bioremediation kinetics of crude oil at 5°C", *Journal of Environmental Engineering*, 127(9): 818-824.

GLICK, B.R., 2003, "Phytoremediation: synergistic use of plants and bacteria to clean up the environment", *Biotechnology Advances*. 21: 383-393.

GREEN, C., HOFFNAGLE, A., 2004, "Phytoremediation Field Studies Database for Chlorinated Solvents, Pesticides, Explosives, and Metals", <http://www.cluin.org/download/studentpapers/hoffnagle-phytoremediation.pdf> [Ziyaret Tarihi: 14.06.2010]

GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z., 1997, "Toprak Kirliliği", Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No:40. <http://www.tusak.saglik.gov.tr/pdf/kitaplar/css40.pdf> [Ziyaret Tarihi: 4.12.2008]

GÜLER, Ç., ÇOBANOĞLU, Z., 1994, "Kentleşme ve Çevre Sağlığı", Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, No: 26. <http://www.tusak.saglik.gov.tr/pdf/kitaplar/css26.pdf> [Ziyaret Tarihi: 4.12.2008]

GULLNER, G., KOMIVES, T., RENNENBERG, H., 2001, "Enhanced tolerance of transgenic poplar plants overexpressing gamma-glutamylcysteine synthetase towards chloroacetanilide herbicides" *J. Exp. Bot.*, 52: 971–979.

HENNER, P., SCHIAVON, M., DRUELLE, V., LICHTFOUSE, E., 1999, "Phytotoxicity of ancient gaswork soils. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on plant germination", *Org. Geochem.*, 30: 963–969.

HESSE U., SCHÖBERLEIN, W., WITTENMAYER, L., FÖRSTER, K., WARNSTORFF, K., DIEPENBROCK, W., MERBACH, W., 2003, "Effects of Neotyphodium endophytes on growth, reproduction and drought-stress tolerance of three *Lolium perenne* L. genotypes", *Grass Forage Sci.*, 58: 407–415.

HO, Y., JACKSON, M., YANG, Y., MUELLER, J.G., PRITCHARD, P.H. 2000, "Characterization of flouranthene- and pyrene-degrading bacteria isolated from PAH-

contaminated soils and sediments”, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 24: 100-112.

HOAGLAND, D. R., ARNON, D. I., 1950, “The water-culture method for growing plants without soil”, *Calif. Agric. Exp. Station Circ.*, 347: 1-32.

HUANG, W., PENG, P., YU, Z., FU, J., 2003, “Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments”, *Applied Geochemistry*, 18: 955-972.

HUESEMANN, M.H., 2004, “Biodegradation and Bioremediation of Petroleum Pollutants in Soil”, In: Singh, A., Ward, O., “*Applied Bioremediation and Phytoremediation*”, Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-21020-2.

HUESEMANN, M.H., TRUEX, M.J., 1996, “The Role of Oxygen Diffusion in Passive Bioremediation of Petroleum Contaminated Soils”, *J. Hazard Mater*, 51: 93-113.

HUESEMANN, M.H., HAUSMANN, T.S., FORTMAN, T.J., TRUEX, M.J., 2002b, “Evidence of Thermophilic Biodegradation for PAHs and Diesel in Soil”. In: Gavaskar AR, Chen ASC (eds) Remediation of chlorinated and recalcitrant compounds. Battelle Press, Columbus, OH, paper 2G – 09.

HUPE, K., HEERENKLAGE, J., STEGMANN, R., 1999, “Influence Of Oxygen On The Degradation of TPH Contaminated Soils”, In: Allemann BC, Leeson A (eds) Bioreactor and ex situ biological treatment technologies. Battelle Press, Columbus, OH, 31 – 36.

HURST, C.J., SIMS, R.C., SIMS, J.L., SORENSEN, D.L., MCLEON, J.E., HULING, S., 1997, “Soil gas oxygen tension and pentachlorophenol biodegradation”, *J. Environ Eng.*, 364- 370.

HUTCHINSON, S.L., BANKS, M.K., SCHWAB, A.P., 2001, “Phytoremediation of aged petroleum sludge: Effect of inorganic fertilizer”, *J. Environ. Qual.*, 30, 395–403.

ISSOUFI, I., RHYKERD, R.L., SMICIKLAS, K.D., 2006, “Seedling Growth of Agronomic Crops in Crude Oil Contaminated Soil”, *J. Agronomy & Crop Science*, 192, 310—317.

ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council), 2004, Phytotechnologies Workshop. Harrisburg, PA. June 9-10, 2004.

JORDAHL, J. L., FOSTER, L., SCHNOOR, J. L., ALVAREZ, P. J. J., 1997, “Effect of hybrid poplar trees on microbial population important to hazardous waste bioremediation”, *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 1318—1321.

JUSSILA, M. M., 2006, “Molecular Biomonitoring during Rhizoremediation of Oil-Contaminated Soil”, Department of Applied Chemistry and Microbiology Division of Microbiology Viikki Biocenter, University of Helsinki, Finland.

KAIMI, E., MUKAIDANI, T., TAMAKI, M., 2007a, "Effect of Rhizodegradation in Diesel-contaminated Soil under Different Soil Conditions", *Plant Prod. Sci.*, 10 (1): 105-111.

KAIMI, E., MUKAIDANI, T., TAMAKI, M., 2007b, "Screening of Twelve Plant Species for Phytoremediation of petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soil", *Plant Prod. Sci.*, 10 (2): 211-218.

KANALY, R.A., HARAYAMA, S., 2000, "Biodegradation of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by bacteria", *J. Bacteriol.*, 182: 2059-2067.

KARADAĞ, A., 2007, "Çevre-Ekoloji Kavramları Çevre Sorunları ve Türkiye", Ders Notu, http://www.gedizspildogaegitimi.com/2007_dersnotu.pdf [Ziyaret Tarihi: 6.12.2008].

KARTHIYEKAN, R., KULAKOW, P.A., 2003, "Soil Plant Microbe Interactions in Phytoremediation", In: Scheper, T., Tsao D.T., *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology:78, Phytoremediation*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISSN 0724-6145, ISBN 3-540-43385-6.

KÄSTNER, M., BREUER-JAMMALI, M., MAHRO, B., 1998, "Impact of inoculation protocols, salinity, and pH on the degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and survival of PAH-degrading bacteria introduced into soil", *Appl. Environ. Microbiol.*, 64: 359-362.

KERR, R., KINTISCH, E., STOKSTAD, E., 2010, "Will Deepwater Horizon Set a New Standard for Catastrophe?", *Science*, 328 (5979): 674 – 675, Abstract.

KINGHORN, R.R.F., 1983, "An Introduction to the Physics and Chemistry of Petroleum". *John Wiley and Sons*, NY, 34.

KIRK, J.L., KLIRONOMOS, J.N., LEE, H., TREVORS, J.T., 2005, "The effects of perennial ryegrass and alfalfa on microbial abundance and diversity in petroleum contaminated soil", *Environmental Pollution*, 133: 455–465.

KIRK, J.L., KLIRONOMOS, J.N., LEE, H., TREVORS, J.T., 2002, "Phytotoxicity Assay to Assess Plant Species for petroleum contaminated soil", *Environmental Pollution*, 133: 455–465.

KLUG, M.J., MARKOVETZ, A.J., 1967, "Thermophilic Bacteria Isolated on n – tetradecane", *Nature*, 215: 1082 – 1083.

KULAKOW, P.A., SCHWAB, A.P., BANKS, M.K., 2000, "Screening Plant Species for Growth on Weathered, Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Sediments," *Int. J. Phytoremed.*, 2 (4): 297-317 (Abstract).

KVASNIKOV, E.I., ZHURAVEL, A.M., KLYUSHNIKOVA, T.M., 1974, "Thermophilic Aerobic Sporeforming, Hydrocarbon Assimilating Oligantrophilic Bacteria and Their Distinctive Physiological Features", *Microbiology*, 40: 443 – 449.

LANDI, L., VALORI, F., ASCHER, J., RENELLA, G., FALCHINI, L., NANNIPIERI, P., 2006, "Root exudate effects on the bacterial communities, CO₂ evolution, nitrogen transformations and ATP content of rhizosphere and bulk soils", *Soil Biol. Biochem.*, 38: 509-516.

LEAHY, J. G., COLWELL, R.R., 1990, "Microbial degradation of hydrocarbons in the environment", *Microbiol. Rev.*, 54: 305-315.

LEBLOND, J.D., SCHULTZ, T.W., SAYLER, G.S., 2001, "Observations on the preferential biodegradation of selected components of polyaromatic hydrocarbon mixtures", *Chemosphere* 42: 343-349.

LEESON, A., HINCHEE, R.E., 1997, "Soil Bioventing: Principles and Practice", Lewis publishers, Boca Raton.

LIN, Q., MENDELSSOHN, I. A., 1998, "The combined effects of phytoremediation and biostimulation in enhancing habitat restoration and oil degradation of petroleum contaminated wetlands", *Ecol. Eng.*, 10(3): 263-274.

LIPIATOU, E., SALIOT, A., 1991, "Fluxes and transport of anthropogenic and natural polycyclic aromatic hydrocarbons in the western Mediterranean Sea", *Mar. Chem.* 32: 51-75.

LISTE, H. H., FELGENTREU, D., 2006, "Crop growth, culturable bacteria, and degradation of petrol hydrocarbons (PHCs) in a long-term contaminated field soil", *Applied Soil Ecology*, 31: 43-52.

LISTE, H. H., FELGENTREU, D., 2005, "Crop growth bacteria, and degradation of petrol hydrocarbons (PHCs) in a long-term contaminated field soil", *Appl. Soil Ecol.*

LISTE, H. H., ALEXANDER, M., 2000, "Plant-promoted pyrene degradation in soil", *Chemosphere*, 40: 7-10.

LLOYD, J. B. F., 1971, "The nature and evidential value of the luminescence of automobile engine oils and related materials. I. Synchronous excitation of fluorescence emission", *J. Forensic Sci. Soc.*, 11: 83-94.

LYMAN, W.J., REIDY, P.J., LEVY, B., 1992, "Mobility and degradation of organic contaminants in subsurface environments", C.K. Smoley, Inc. 395.

MA, W., ZALEC, K., GLICK, B.R., 2001, "Biological activity and colonization pattern of the bioluminescence-labelled plant growth-promoting bacterium *Kluyvera ascorbata* SUD165/26", *FEMS Microbiol. Ecol.*, 35: 137-144.

MA, X., RICHTER, A.R., ALBERS, S., BURKEN, J.G., 2004, "Phytoremediation of MTBE with hybrid poplar trees", *International Journal of Phytoremediation*, 6(2): 157-167.

MACEK, T., MACKOVA, M., KAS, J., 2000, "Exploitation of Plants for the Removal of Organics in Enviromental Remediation", *Biotechnology Advances*, 18: 23-34.

MACKAY, D., CALLCOTT, D., 1998, "Partitioning and physical chemical properties of PAHs", In *The Handbook of Environmental Chemistry*. Edited by A.H. Neilson. Springer-Verlag. Berlin. 325-346.

MARGARETICH, M., 2007, "Phytoremediation", *Illumin*, Volume 8, issue ii, <http://illumin.usc.edu/article.php?articleID=79&page=2> [Ziyaret Tarihi=01.09.2007].

MARGESIN, R., 2000, "Potential of cold-adapted microorganisms for bioremediation of oilpolluted Alpine soils", *International Biodeterioration and Biodegradation*, 46: 3-10.

MARIN, M., PEDREGOSA, A., RIOS, S., ORTIZ, M.L., LABORDA F., 1995, "Biodegradation of diesel and heating oil by *Acinetobacter calcoaceticus* MM5: its possible applications on bioremediation", *Int. Biodeter. Biodegr.*, 35: 269-285.

MATELES, R.I., BORUCH, J.N., TANNEBAUM, S.R., 1967, "Growth of a Thermophilic Bacterium on Hydrocarbons: A New Source of Single Cell Protein", *Science*, 157: 1322 – 1323.

MCFARLANE, C., PFLEEGER, T., FLETCHER, J., 1990, "Effect of uptake and disposition of nitro-benzene in several terrestrial plants", *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 513-520.

McPHERSON, A., 2007, "*Monitoring Phytoremediation of petroleum Hydrocarbon Contaminated Soils in a Closed and Controlled Environment*", A thesis Degree of Masters of Science In the Department of Civil and Geological Engineering University of Saskatchewan, Saskatoon.

MEMON, AR, ALTUĞ, G, ÜNLÜ S, ERTEKİN, E. YILDIZHAN Y., ONARICI, S., EROL, Ç., KÖSESAKAL T., GÜRÜN, S., PELİTLİ, V., KURTOĞLU, H., 2008a, "Bitki, Alg ve Mikroorganizmalar Kullanılarak Hidrokarbonlarla Kirlenmiş Alanların İyileştirilmesinin Araştırılması" TÜBİTAK Kamu Kurumları Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı (1007) 105G079 (5063302-MAM No) numaralı projenin 4. dönem ara raporu.

MEMON, AR, ALTUĞ, G, ÜNLÜ S, ERTEKİN, E., YILDIZHAN Y., EROL, Ç., KÖSESAKAL T., GÜRÜN, S., ERAKIN S., 2006, "Bitki, Alg ve Mikroorganizmalar Kullanılarak Hidrokarbonlarla Kirlenmiş Alanların İyileştirilmesinin Araştırılması" TÜBİTAK Kamu Kurumları Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı (1007) 105G079 (5063302-MAM No) numaralı projenin 1. dönem ara raporu.

MERKL, N., SCHULTZE-KRAFT, R., ARIAS, M., 2005a, "Effect of the tropical grass *Brachiaria brizantha* (Hochst. ex A. Rich.) Stapf on microbial population and activity in petroleum-contaminated soil", *Microbial. Res.*

MERKL, N., SCHULTZE-KRAFT, R., INFANTE, C., 2005b, “Phytoremediation in the tropics—Influence of heavy crude oil on root morphological characteristics of graminoids”, *Environ. Pollut.* 1: 86–91.

MERKL, N., SCHULTZE-KRAFT, R., INFANTE, C., 2004, “Phytoremediation in the Tropics – The Effect of Crude Oil on the Growth of Tropical plants”, *Bioremediation Journal*, 8 (3): 177-184.

MEULENBERG, R., RIJNAARTS, H.H.M., DODDEMA, H.J., FIELD, J.A., 1997, “Partially oxidized polycyclic aromatic hydrocarbons show an increased bioavailability and biodegradability”, *FEMS Microbiol. Lett.*, 152: 45-49.

MISRA, S., GEDAMU, L., 1989, “Heavy-metal tolerant transgenic *Brassica napus* L. and *Nicotiana tabacum* L. plants”, *Theor. Appl. Genet.*, 78: 161–168.

MIYA, R.K., FIRESTONE, M.K., 2001, “Enhanced phenanthrene biodegradation in soil by slender oat root exudates and root debris”, *J. Environ. Qual.*, 30: 1911-1918.

MORGAN, P., WATKINSON, R.J., 1989, “Hydrocarbon degradation in soils and methods for soils biotreatment”, *CRC Critical Reviews in Biotechnology*, 8: 308-310.

MORSE, L.J., DAY, T.A., FAETH, S.H., 2002, “Effect of Neotyphodium endophyte infection on growth and leaf gas exchange of Arizona fescue under contrasting water availability regimes”, *Environ. Exp. Bot.*, 48: 257-268.

NAIR, D. R., BURKEN, J. G., LICHT, L. A., SCHNOOR, J. L., 1993, “Mineralization and uptake of triazine pesticide in soil-plant systems”, *J. Environ. Eng.*, 119: 842-854.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1985, “Oil in The Sea: Inputs, Fates and Effects”, The National Academy Press, Washington, DC, ISBN 0-309-03479-5, http://www.nap.edu/openbook.php?record_id=314&page=1 [Ziyaret Tarihi: 2 Ağustos 2010]

NELSON, E.B., 2004, “Microbial dynamics and interactions in the spermosphere”, *Annu. Rev. Phytopathol.*, 42: 271-309.

NEWMAN L.A., STRAND, S.E., CHOE, N., DUFFY, J., EKUAN, G., 1997, “Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars”, *Environ. Sci. Technol.* 31: 1062–67.

NEWMAN, L. A., DOTY, S. L., GERY, K. L., HEILMAN, P. E., MUIZIEKS, I., SHANG, T. Q., SIEMIENIEC, S. T., STRAND, S. E., WANG, X., WILSON, A. M., GORDON, M. P., 1998, “Phytoremediation of organic contaminants: a review of phytoremediation research at the Univeristy of Washington”, *Journal of Soil Contamination*, 7(4): 531-542.

NEWMAN, L. A., REYNOLDS, C.M., 2004, “Phytodegradation of organic compounds”, *Current Opinion in Biotechnology*, 15: 225–230.

ODU, C. T. I., 1977, "Pollution and the Environment", *Bull. Sci. Assoc. Nig.*, 3(2): 284 - 285.

OKATAN, Y., KAHANAK, GM, NOODÉN, LD., 1981, "Characterization and kinetics of soybean maturation and monocarpic senescence", *Physiologia Plantarum*, 52 (2): 330 – 338.

OLSEN, P.E., REARDON, K.F., PILON-SMITS, E.A.H., 2003, "Ecology of rhizosphere bioremediation", 317-353. In S. McCutcheon and J.L. Schnoor (ed). *Phytoremediation: transformation and control of contaminants*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ.

OLSON, P.E., FLETCHER, J.S., 2000, "Ecological Recovery of vegetation at a former industrial sludge basin and its implication to phytoremediation", *Environmental Science and Pollution Research*, 7(4) 195-204.

ORCHARD, B.J., DOUCETTE, W.J., CHARD, J.K., BUGBEE, B., 2000, "Uptake of trichloroethylene by hybrid poplar trees grown hydroponically in flow through plant growth chambers", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 19(4): 895- 903.

PANNO, M.T.D., MORELLI, I.S., ENGELEN, B., BERTHE-CORTI, L., 2005, "Effect of petrochemical sludge concentrations on microbial communities during soil bioremediation", *FEMS Microbiol. Ecol.*, 53: 305-316.

PARSONS, T.R., STRICKLAND, J.D.H., 1963, "Discussion of spectrophotometric determination of marine-plant pigments, with revised equations for ascertaining chlorophylls and carotenoids", *J. Marine Res.*, 21: 155-163.

PEARCE, D., BAZIN, M. J., LYNCH, J. M., 1995, "Chapter 12: the rhizosphere as a biofilm", 207-220. in H.M. Lappin-Scott and J.W. Costerton (ed). *Microbial Biofilms*. Cambridge University Press, Great Britain.

PEÑA-CASTROA, JM, BARRERA-FIGUEROA, BE, FERNÁNDEZ-LINARES, L, RUIZ-MEDRANO, R, XOCONOSTLE-CÁZARESA, B, 2006, "Isolation and identification of up-regulated genes in bermudagrass roots (*Cynodon dactylon* L.) grown under petroleum hydrocarbon stress", *Plant Science*, 170 (4): 724-731.

PERETIEMO-CLARKE, B.O., ACHUBA, F.I., 2007, "Phytochemical Effect of petroleum on Peanut (*Arachis hypogea*) Seedlings", *Plant Pathology Journal*, 6 (2): 179-182.

PETERSON, C.H., RICE, S.D., SHORT, J.W., ESLER, D., BODKIN, J.L., BALLACHEY, B.E., IRONS, D.B., 2003, "Long-Term Ecosystem Response to the Exxon Valdez Oil Spill", *Science*, 302: 2082- 2086.

PHFC (Public Health Fact Sheet), 2009, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Health Effects", <http://www.health.sa.gov.au/pehs/PDF-files/ph-factsheet-PAHs-health.pdf> [Ziyaret Tarihi: 22.06.2010].

PHYTOPET© – A Database of Plants that Play a Role in the Phytoremediation of petroleum Hydrocarbons, <http://www.phytopet.usask.ca/mainpg.php> [Ziyaret Tarihi: 10.12.2008].

PIERZYNSKI, G. M., SIMS, J. T., VANCE, G. F., 2005, "Soils and Environmental Quality", 3rd edn. CRC Press, Boca Raton, Florida.

PIGNATELLO, J.J., XING, B., 1996, "Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles", *Environmental Science and Technology*, 30 (1): 1-11.

PILON-SMITS, E, 2005, "Phytoremediation", *Annu. Rev. Plant Biol.*, 56:15-39.

PIZZUL, L., 2006, "Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Actinomycetes", Doctoral thesis Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.

PLETSCH, M., ARAUJOA, B.S., CHARLWOODA, B.V., 1999, "Novel biotechnological approaches in environmental remediation research", *Biotechnology Advances*, 17 (8): 679-687.

POOVAIAH, B.W., LEOPOLD, A.C., 1976, Effects of inorganik salts on tissue permeability, *Plant Physiol.*, 58: 182-185.

POTTER, T. L., SIMMONS, K.E., 1998, Composition of Petroleum Mixtures, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, Volume 2. <http://www.aehs.com/publications/catalog/contents/Volume2.pdf> [Ziyaret Tarihi: 10.11.2008].

PRABHU, Y., PHALE, P.S., 2003, "Biodegradation of phenanthrene by *Pseudomonas* sp. strain PP2: novel metabolic pathway, role of biosurfactant and cell surface hydrophobicity in hydrocarbon assimilation", *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61:342-351.

RACHIDI, F., KIRKHAM, M.B., KANEMASU, E.T., STONE, L.R., 1993, "Energy balance comparison of sorghum and sunflower", *Theoretical and Applied Climatology*, 48: 29-39.

RAMASWAMI, A., RUBIN, E., 2001, "Measuring phytoremediation parameters for volatile organic compounds: focus on MTBE", *Practical Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 5(3): 123-129.

RASKIN, I., 1996, "Making Phytoremediation Work. Presented at Conference on Phytoremediation - Cost-Effective Clean-Up", International Business Communications, Arlington, Virginia, May 8-10, 1996.

REED, W. E., KAPLAN, I. R., 1977, "The Chemistry of Marine Petroleum Seeps", *J. Geochem. Explor.*, 7: 255-293.

REIS, J. C., 1996, "Environmental Control in Petroleum Engineering", Gulf Publ.: Houston, TX.

RENDIG, V.V., TAYLOR, H.M., 1989, "Principals of plant-soil interrelationships.", McGraw- Hill, Inc. 275.

RHYKERD, R.L., CREWS, B., MCINNES, R., WEAVER. W., 1998, " Impact of bulking agents, forced aeration, and tillage on remediation of oil-contaminated soil, *Bioresource Technology*, 67: 279-285.

RISER-ROBERTS, E., 1998, "Remediation of petroleum contaminated soils: biological, physical and chemical processes", *Boca Raton, FL.*, Lewis Publishers, 542.

ROBSON, D.B., KNIGHT, J.D., FARRELL, R.E., GERMIDA, J.J., 2004, "Natural revegetation of hydrocarbon contaminated soil in semi-arid grasslands", *Can. J. Bot.*, 82: 22-30.

RUGH, C.L., WILDE, H. D., STACK, N. M., THOMPSON, D. M., SUMMERSII, A. O., MEAGHER, R. B., 1996, "Mercuric ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial *merA* gene", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, U.S.A. 93: 3182–3187.

SALANITRO, J.P., 2001, "Bioremediation of petroleum hydrocarbons in soil. *Adv. Agron*, 72: 53-105.

SALEH, S., HUANG, X., GREENBERG, B. M., GLICK, B. R., 2004, "Phytoremediation of Persistent Organic Contaminants in the Enviroment", In: Singh, A., Ward, O., "*Applied Bioremediation and Phytoremediation*", Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-21020-2.

SALT, D.E., SMITH, R.D., RASKIN, I., 1998, "Phytoremediation", *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol*, 49: 643–668.

SAMANTA, S. K., SINGH, O. V., JAIN, R. K., 2002, "Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation", *Trends Biotechnol.* 20: 243-248.

SCHNOOR J.L., LICHT L.A., MCCUTCHEON S.C., WOLFE N.L., CARREIRA L.H., 1995, "Phytoremediation of organic and nutrient contaminants". *Environ. Sci. Technol.*, 29:318A–23A.

SCHNOOR, J.L., DEE, P. E., 1997, "Phytoremediation: Technology Evaluation Report", GWRTAC Series, TE-98-0 1.

SCHWAB, A.P., AL-ASSI, A.A., BANKS, M.K., 1998, "Adsorption of naphthalene onto plant roots", *J. Environ. Qual.*, 27: 220-224.

SCHWAB, P., BANKS, K., 1999, "Phytoremediation of Petroleum-Contaminated Soils", In: D. C. Adraino (ed.) *Bioremediation of Contaminated Soils*, 783—795. American Society of Agronomy, Madison, WI.

SCHWARTZ, E., SCOW, K.M., 2001, "Repeated inoculation as a strategy for the remediation of low concentrations of phenanthrene in soil", *Biodegradation*, 12: 201-207.

SHIARIS, M.P., 1989, "Seasonal biotransformation of naphthlene, phenanthrene, and benzo[a]pyrene in surficial estuarine sediments", *Appl. and Environ.*, 55: 1391-1899.

SICILIANO, S. D., GERMIDA, J. J., 1998, "Mechanisms of phytoremediation: biochemical and ecological interactions between plants and bacteria", *Environmental Review*, 6: 65-79.

SICRE, M.A., MARTY, J.C., SALIOT, A., APARICIO, X., GRIMALT, J., ALBAIGES, J., 1987, "Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin", *Atmos. Environ.*, 21: 2247-2259.

SIMS, R. C., OVERCASH, M. R., 1983, "Fate of polynuclear aromatic compounds in soil-plant systems", *Residue Rev.*, 88: 1-68.

SMITH, B., STACHOWISK, VOLKEGBURG, E., 1989, "Cellular process limiting leaf growth in plants under hypoxic root stress", *J. Exp. Bot.*, 40: 89-94.

SMITH, M.R., 1990, "The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria", *Biodegradation*, 1: 191-206.

SMITH, M.J., FLOWERS, T.H., DUNCAN, H.J., ALDER, J., 2006, "Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on germination and subsequent growth of grasses and legumes in freshly contaminated soil and soil with aged PAHs residues", *Environmental Pollution*, 141: 519-525.

SOCLO, H.H., GARRIGUES, P.H., EWALD, M., 2000, "Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas", *Mar. Pollut. Bull.* 40: 387-396.

SPIARES, J. D., KENWORTHY, K. E., RHYKERD, R. L., 2001a, "Emergence and height of plants seeded in crude oil contaminated soil", *Tex. J. Agric. Nat. Resour.* 14: 37-46.

SPIARES, J. D., KENWORTHY, K. E., RHYKERD, R. L., 2001b, "Root and shoot biomass of plants seeded in crude oil contaminated soil", *Tex. J. Agric. Nat. Resour.* 14: 117-124.

STEGMANN, R., BRUNNER, G., CALMANO, W., MATZ, G., 2001, "Treatment of Contaminated Soil: Fundamentals, Analysis, Applications", Springer, Berlin, Heidelberg New York.

STOMP, A.M., HAN, K.H., WILBERT, S., GORDON, M.P., CUNNINGHAM, S.D., 1994, "Genetic strategies for enhancing phytoremediation", *Ann NY Acad Sci.*, 721: 481-491.

- SUNG, K, MUNSTER, C. L., RHYKERD, R., DREW, M. C., CORAPCIOGLU, M. Y., 2002, "The use Of box lysimeters with freshly contaminated soil to study the phytoremediation of recalcitrant organic contaminants", *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2249-2255.
- SUNG, K, MUNSTER, C. L., RHYKERD, R., DREW, M. C., CORAPCIOGLU, M. Y., 2003, "The use of vegetation to remediate soil freshly contaminated by recalcitrant contaminates", *Water Res.*, 37: 2408—2418.
- SUNG, K., MUNSTER, C. L., CORAPCIOGLU, M. Y., DREW, M. C., PARK, S., RHYKERD, R., 2004, "Phytoremediation and modeling of contaminated soil using eastern gamagrass and annual ryegrass", *Water Air Soil Pollut.* 159: 175-195.
- SUSARLA, S., MEDINA, V. F., MCCUTCHEON, S. C., 2002, "Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination", *Ecol. Eng.*, 18: 647-658.
- SÜZER, S., 2002, *Ayçiçeği Tarımı*, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, <http://www.ttae.gov.tr/makaleler/ayctarimisamisuzer.htm> [Ziyaret Tarihi: 20.03.2005].
- SVERDRUP, L.E., KROGH, P.H., NIELSEN, T., KJÆR, C., STENERSEN, J., 2003, "Toxicity of eight polycyclic aromatic compounds to red clover (*Trifolium pratense*), ryegrass (*Lolium perenne*), and mustard (*Sinapsis alba*)", *Chemosphere*, 53: 993-1003.
- TAN, K.H., 1994, "Environmental Soil Science", Marcel Dekker, Inc. 225.
- TEMELTAŞ, S. , 2006, "*Ham Petrol Bulaşmasının Toprağın Mikrobiyal Biyokütlesi Üzerine Etkisi*", Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- TESAR, M., REICHENAUER, T.G., SESSITSCH, A., 2002, "Bacterial rhizosphere populations of black poplar and herbal plants to be used for phytoremediation of diesel fuel", *Soil Biol. Biochem.*, 34: 1883-1892.
- THE MARINER GROUP, 2004, "Oil Spill History", <http://www.marinergroup.com/oil-spill-history.htm>, [Ziyaret Tarihi= 11.01.2010].
- THOMSON, S., EGLINTON, G., 1978a, "Composition and Sources of Pollutant Hydrocarbons in the Severn Estuary", *Mar. Pollut. Bull.*, 9: 133-136.
- THOMSON, S., EGLINTON, G., 1978b, " The Fractionation of a Recent Sediment for Organic Geochemical Analysis", *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 199-207.
- TINSLEY, I.A., 2004, "Chemical Concepts in Pollutant Behaviour", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
- TISSOT, B. P., WELTE, D. H., 1972, " Petroleum Formation and Occurrence", Solvay-Verlag, Berlin Heidelberg, Newyork, 110-113.
- TORSTENSSON, L., PELL, M., STENBERG, B.O., 1998, "Need of a Strategy for Evaluation of Arable Soil Quality", *AMBIO*, 27 (1): 4-7.

TSAO, D.T, 2003, "Overview of Phytotechnologies", In: Scheper, T., Tsao D.T., *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology:78, Phytoremediation*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISSN 0724-6145, ISBN 3-540-43385-6.

TUMEO, M.A., GUINN, D.A., 1997, "Evaluation Of Bioremediation In Cold Regions", *Journal of Cold Regions Engineering*. 11(3): 221-231.

TÜRKÖĞLU, B, 2006, "*Toprak Kirlenmesi ve Kirlenmiş Toprakların Islahı*", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

TÜPRAŞ, 2010, "Ham Petrol Temin, İşleme ve Üretim", <http://www.tupras.com.tr/detailpage.tr.php?redirect=production.tr.php&lRedirectPageID=212>, [Ziyaret Tarihi: 02.07.2010].

TÜYSÜZ, O., 1998, "Petrol Jeolojisi" Ders Notu, İTÜ, Avrasya Yerbilimleri Enstitüsü, www.eies.itu.edu.tr/dersnotlari/notlar/Lisans/petrol/petrol_ders_notu.doc, [Ziyaret Tarihi: 01.03.2007].

USEPA, 2008, Priority Chemicals, Washington, DC. <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/wastemin/priority.htm> [Ziyaret Tarihi: 10.12.2008].

UYSAL, A., 2006, "*Ham Petrol Fraksiyonlarının Biyolojik Bozunma Sonrası Fizikokimyasal Özelliklerinin Değişimi*", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÜNLÜ, S., ALPAR, B., 2004, "Hydrocarbon balance of Surface Sediments in İzmit Bay (Marmara Sea, Turkey)", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 73: 85-92.

ÜNLÜ, S., ALPAR, B., 2006, "Distribution and Sources of Hydrocarbons in Surface Sediments of Gemlik Bay (Marmara Sea, Turkey)", *Chemosphere*, 64: 764-777.

ÜNLÜ, S., 2007, "Comparative Analytical Data in the Source Determination of Unknown Spilled Oil in the Haydarpaşa Port (Marmara Sea), Turkey", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 78: 363-367.

VENOSA, A., ZHU, X., 2003, "Biodegradation of crude oil Contaminating Marine Shorelines and Freshwater Wetlands", *Spill Science and Technology Bulletin* 8: 163-178.

VERSTRAETE, W., VANLOOKE, R., DEBORGER, R., VERLINDE, A., 1976, "Modelling of the breakdown and the mobilization of hydrocarbons in unsaturated soil layers", In: Sharpley, J.M. and Kaplan, A.M. (ed.), *Proceeding of the 3rd International Biodegradation Symposium*, Applied Science Publishers Ltd., London, 99-112.

VİKİPEDİ, 2008, "Petrol", Özgür ansiklopedi Wikipedia. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Petrol> [Ziyaret Tarihi: 7.11.2008].

WAKEHAM, S. G., FARRINGTON, J. W., 1980, “*Hydrocarbons in Contemporary Aquatic Sediments*”, 3-32. In R. A. Baker, ed. *Contaminants and Sediments*, Vol. 1. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan.

WANG, Z.D., FINGAS M.F., 2003, “Development of Oil Hydrocarbon Fingerprinting and Identification Techniques”, *Mar. Pollut. Bull.*, 47:423–452.

WARD, O., SINGH, A., 2004, “Soil Bioremediation and Phytoremediation- An Overview”, In: Singh, A., Ward, O., *Applied Bioremediation and Phytoremediation*, Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-21020-2.

WEST, J., 1996, “International Petroleum Encyclopedia”, PennWell Publishing, Tulsa, 1-15.

WILTSE, C. C., ROONEY, W. L., CHEN, Z., SCHWAB, A. P., BANKS, M. K., 1998, “Greenhouse evaluation of agronomic and crude oil-phytoremediation potential among alfalfa genotypes”, *J. Environ. Qual.*, 27(1): 169–173.

XU, J.G., JOHNSON, R.L., 1995, “Root-growth, microbial activity and phosphatase-activity in oilcontaminated, remediated and uncontaminated soils planted to barley and field pea”, *Plant Soil*, 173: 3–10.

YAMAUCHI, A., KONO Y., TATSUMI J., 1987, “Comparison of root system structures of 13 species of cereals”. *Jpn. J. Crop Sci.*, 56 : 618-631.

YARON, B., CALVET, R., PROST, R., 1996, “Soil Pollution, Processes and Dynamics”, Springer, Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN: 3-540-60927-X.

YUNKER, M.B., SNOWDON, L.R., MACDONALD, R.W., SMITH, J.N., FOWLER, M.G., SKIBO, D.N., MCLAUGHLIN, F.A., DANYUSHEVSKAYA, A.I., PETROVA, V.I., IVANOV, G.I., 1996, “Polycyclic aromatic hydrocarbon composition and potential sources for sediment samples from Beauport and Barents seas”, *Environ. Sci. Technol.* 30: 1310–1320.

ZHANG, J., KIRKHAM, M.B., 1996, “Antioxidant responses to drought in sunflower and sorghum seedlings”, *New Phytol.*, 132: 361-373.

EKLER

Ek 1 - Petrol Hidrokarbon Standart Eğrileri

A. Alifatik (n-Alkan) Hidrokarbonlar

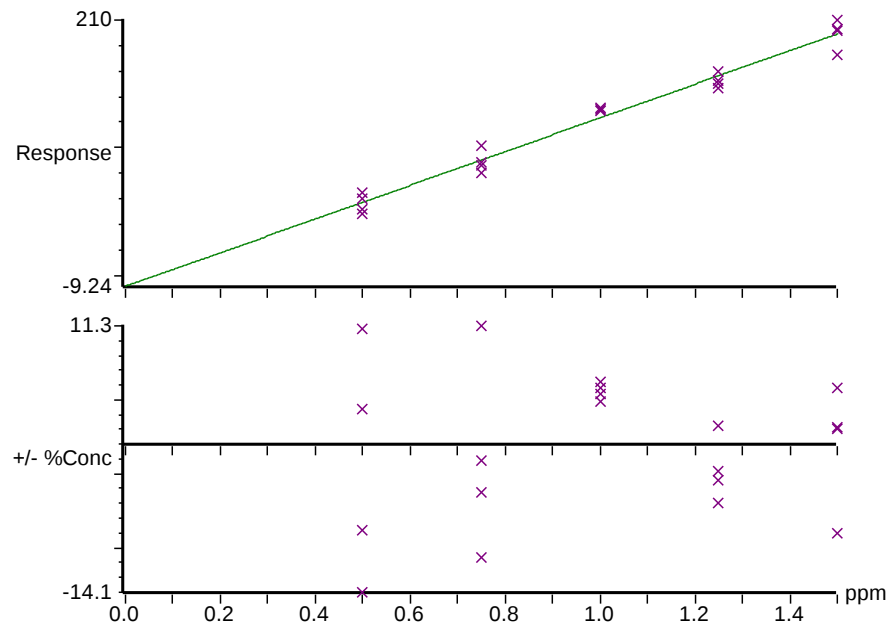
Compound 1 name: n-decane

Correlation coefficient: $r = 0.986721$, $r^2 = 0.973619$

Calibration curve: $138.593 * x + -9.23620$

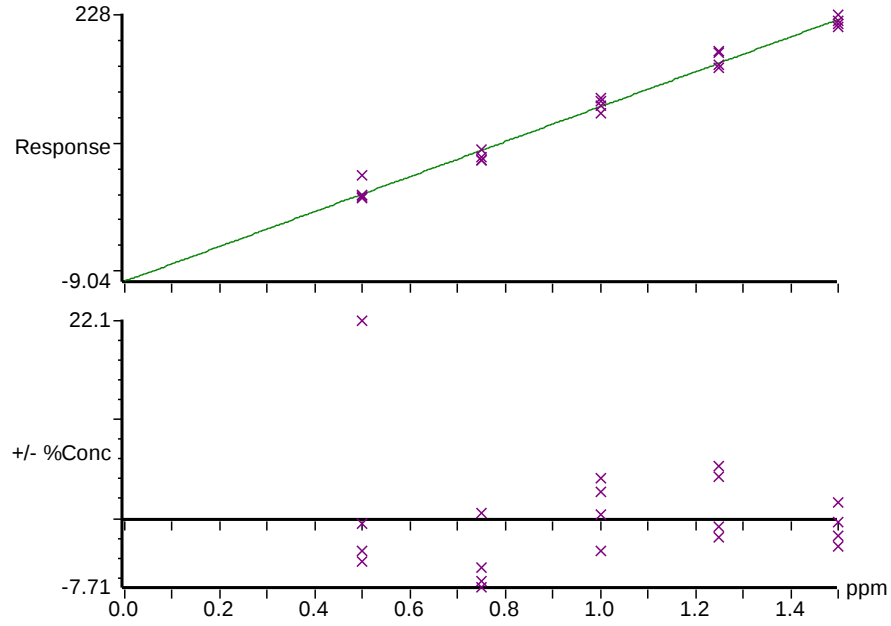
Response type: External Std, Area

Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



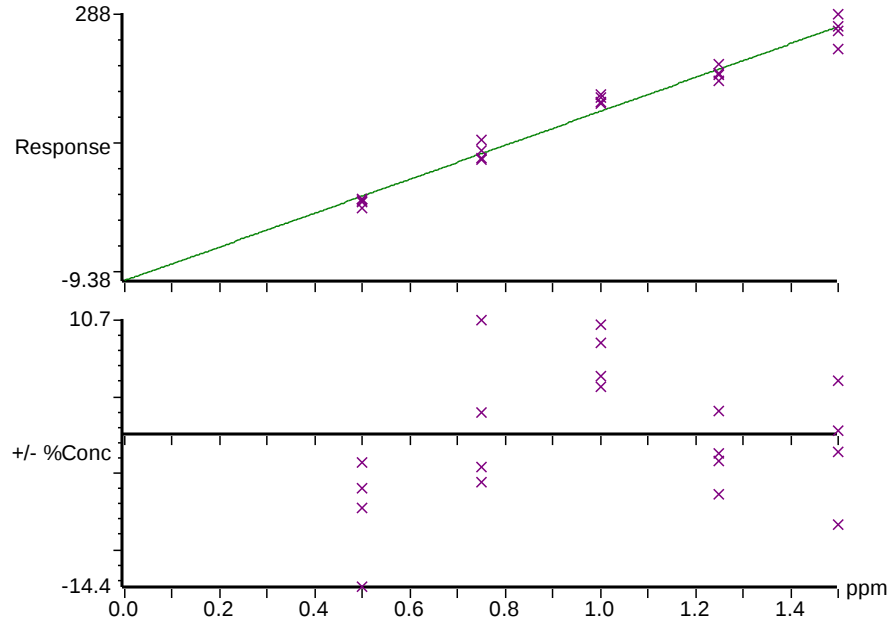
Şekil A- 1 n-Dekan standart eğri ve denklemi

Compound 2 name: n-undecane
 Correlation coefficient: $r = 0.992410$, $r^2 = 0.984877$
 Calibration curve: $155.401 * x + -9.04430$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



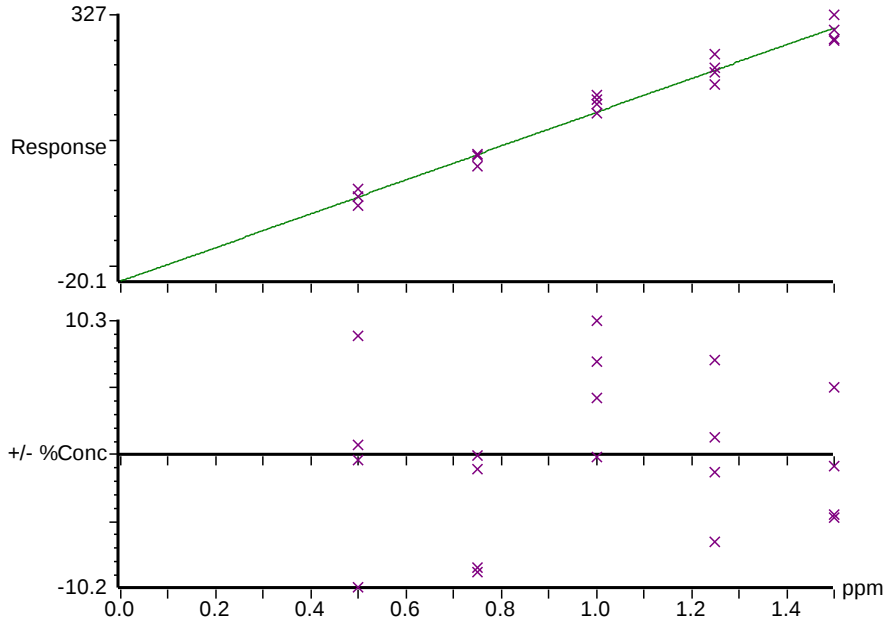
Şekil A- 2 n-Undekan standart eğri ve denklemi

Compound 3 name: n-dodecane
 Correlation coefficient: $r = 0.986526$, $r^2 = 0.973234$
 Calibration curve: $188.686 * x + -9.38410$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



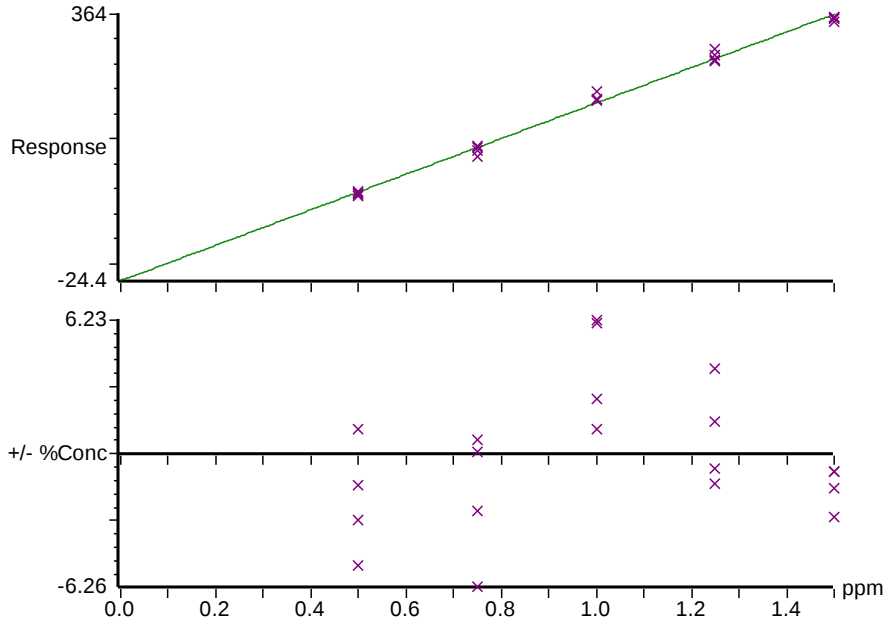
Şekil A- 3 n-Dodekan standart eğri ve denklemi

Compound 4 name: n-tridecane
 Correlation coefficient: $r = 0.987523$, $r^2 = 0.975201$
 Calibration curve: $220.338 * x + -20.1291$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



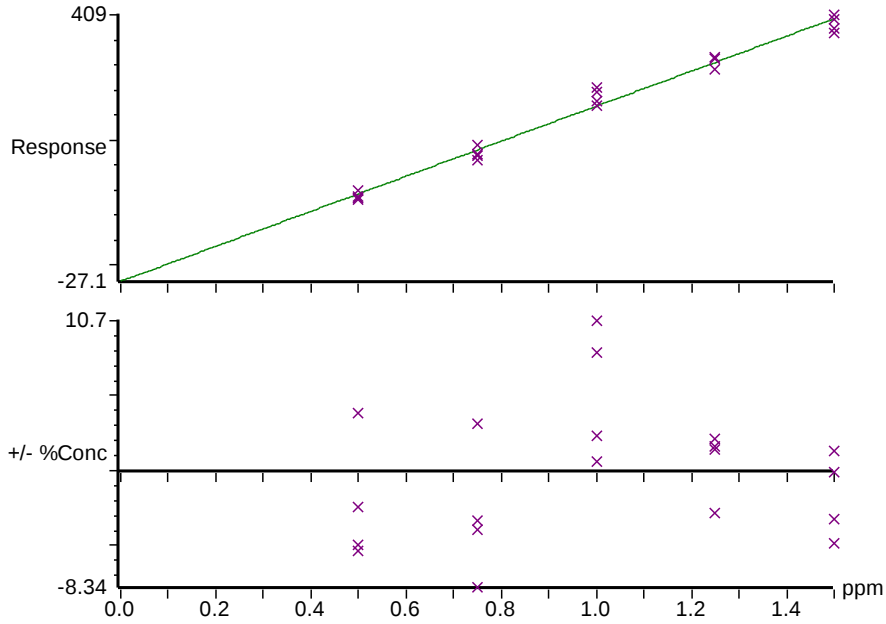
Şekil A- 4 n-Tridekan standart eğri ve denklemi

Compound 5 name: n-tetradecane
 Correlation coefficient: $r = 0.996378$, $r^2 = 0.992770$
 Calibration curve: $258.642 * x + -24.3845$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



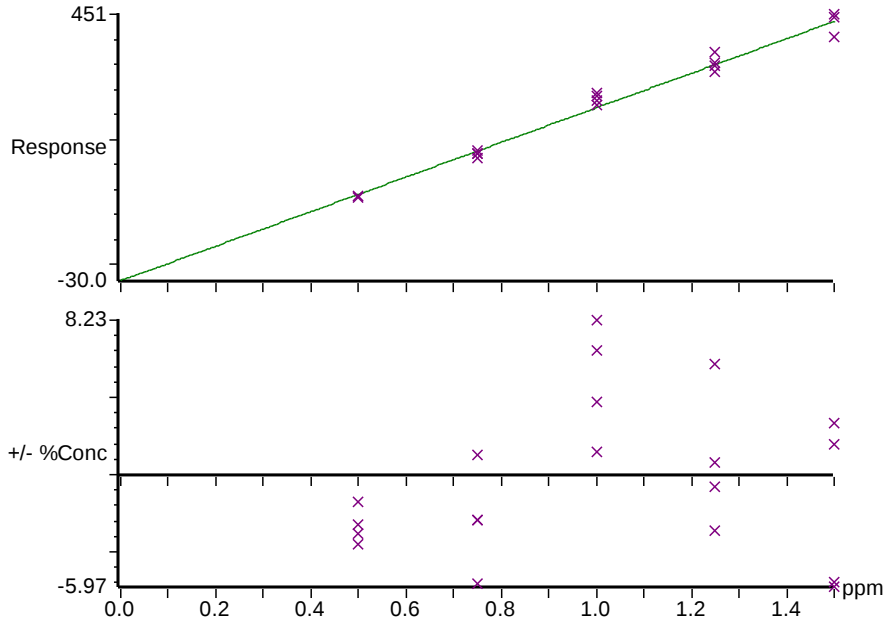
Şekil A- 5 n-Tetradekan standart eğri ve denklemi

Compound 6 name: n-pentadecane
 Correlation coefficient: $r = 0.992059$, $r^2 = 0.984181$
 Calibration curve: $286.569 * x + -27.1040$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



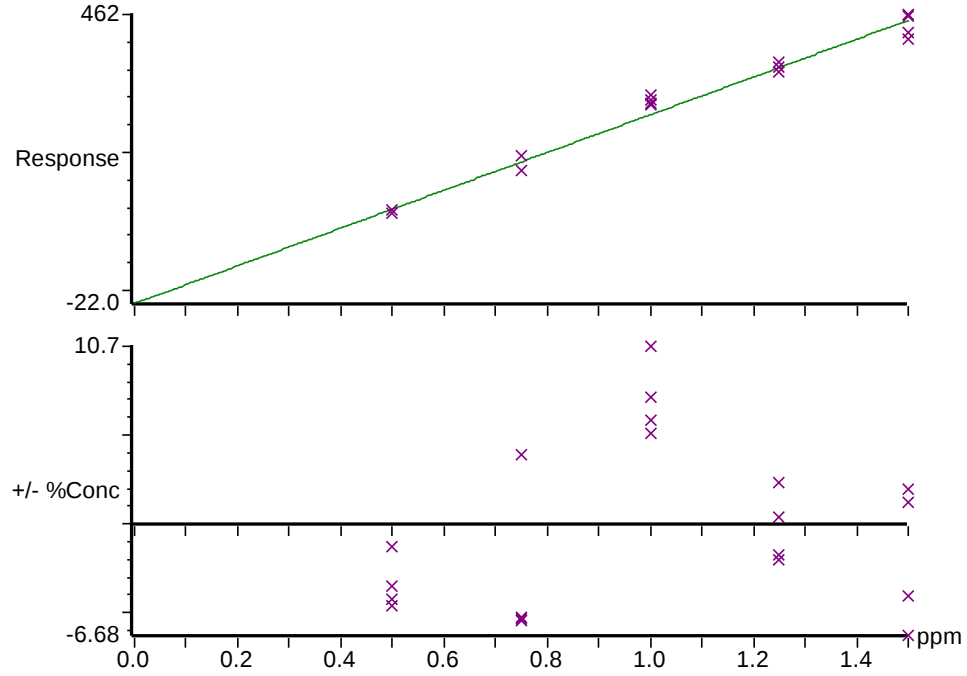
Şekil A- 6 n-Pentadekan standart eğri ve denklemi

Compound 7 name: n-hexadecane
 Correlation coefficient: $r = 0.991933$, $r^2 = 0.983930$
 Calibration curve: $312.236 * x + -29.9523$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



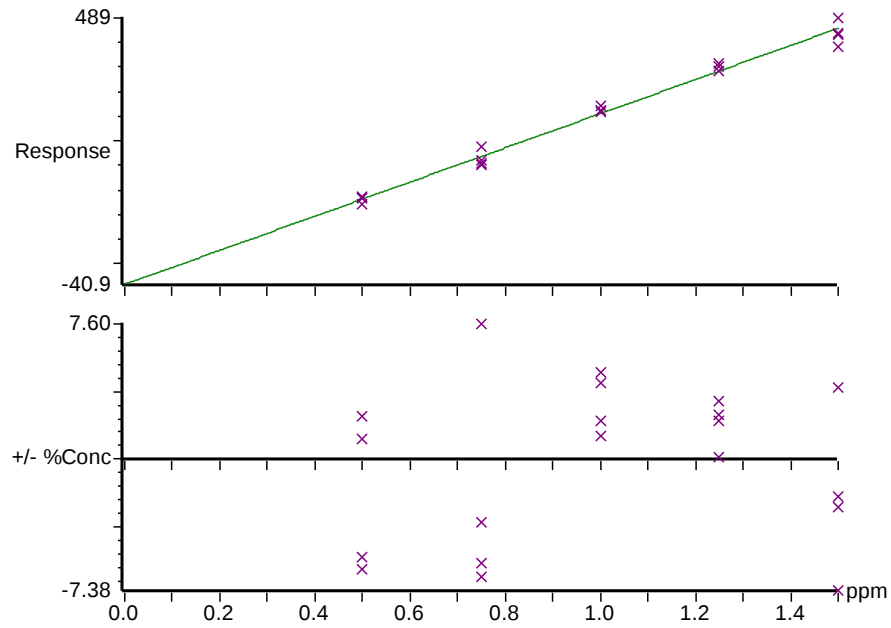
Şekil A- 7 n-Hexadekan standart eğri ve denklemi

Compound 8 name: n-heptadecane
 Correlation coefficient: $r = 0.990197$, $r^2 = 0.980490$
 Calibration curve: $316.220 * x + -21.9589$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



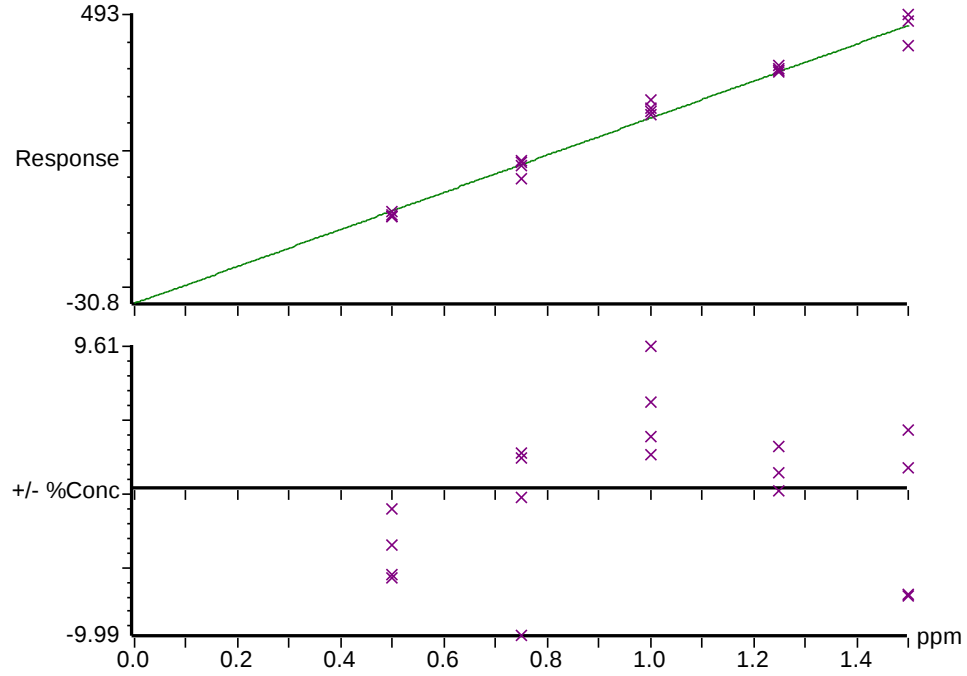
Şekil A- 8 n-Heptadekan standart eğri ve denklemi

Compound 9 name: n-octadecane
 Correlation coefficient: $r = 0.992704$, $r^2 = 0.985461$
 Calibration curve: $339.421 * x + -40.8535$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



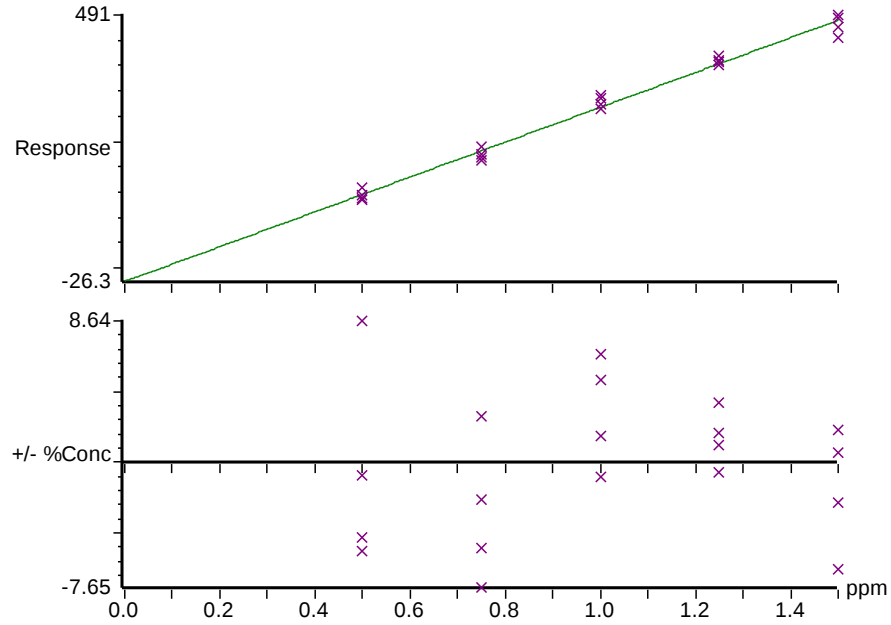
Şekil A- 9 n-Octadekan standart eğri ve denklemi

Compound 10 name: n-nonadecane
 Correlation coefficient: $r = 0.989760$, $r^2 = 0.979626$
 Calibration curve: $336.003 * x + -30.8205$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



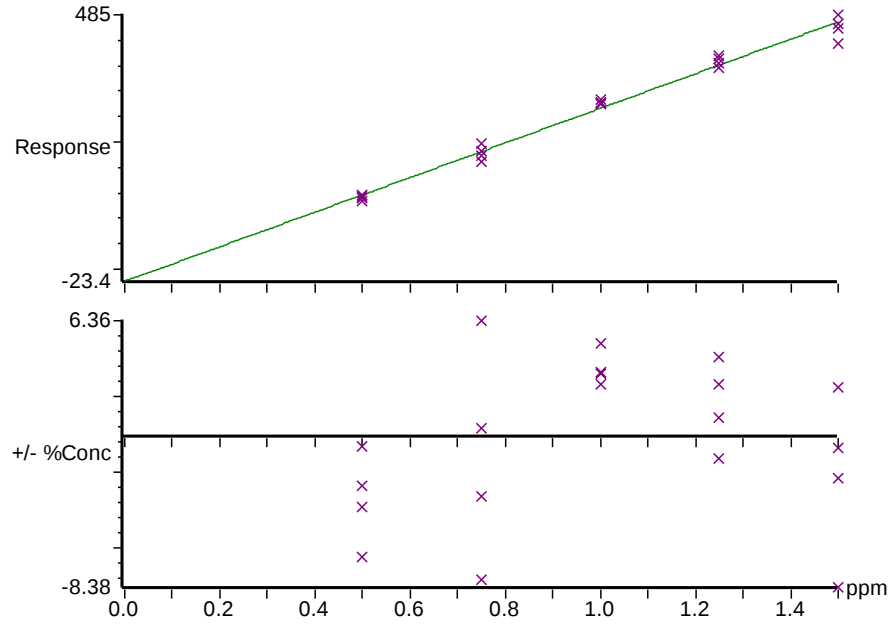
Şekil A- 10 n-Nonadekan standart eğri ve denklemi

Compound 11 name: n-eicosane
 Correlation coefficient: $r = 0.993942$, $r^2 = 0.987921$
 Calibration curve: $338.130 * x + -26.3277$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



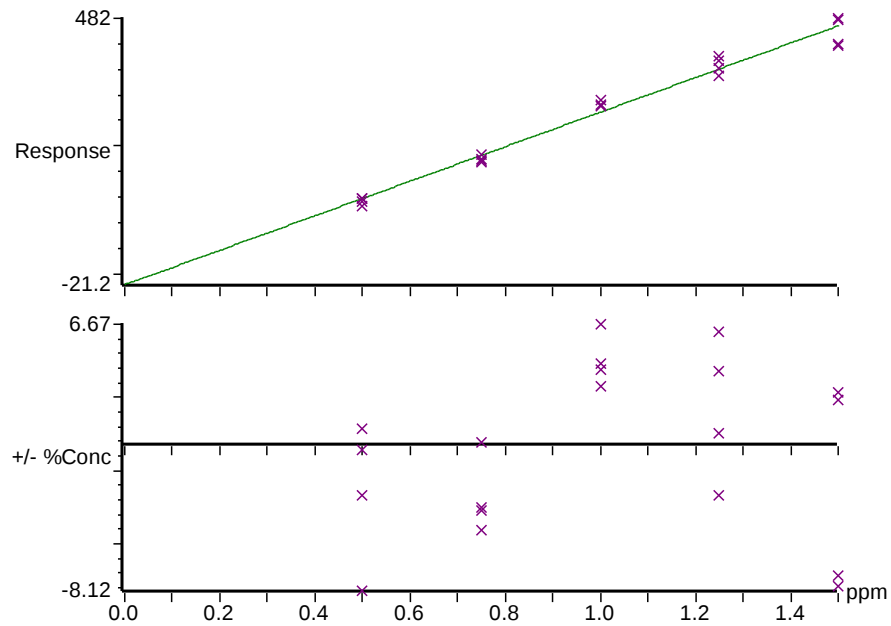
Şekil A- 11 n-Eikozan standart eğri ve denklemi

Compound 12 name: n-heneicosane
 Correlation coefficient: $r = 0.992571$, $r^2 = 0.985198$
 Calibration curve: $330.308 * x + -23.4211$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



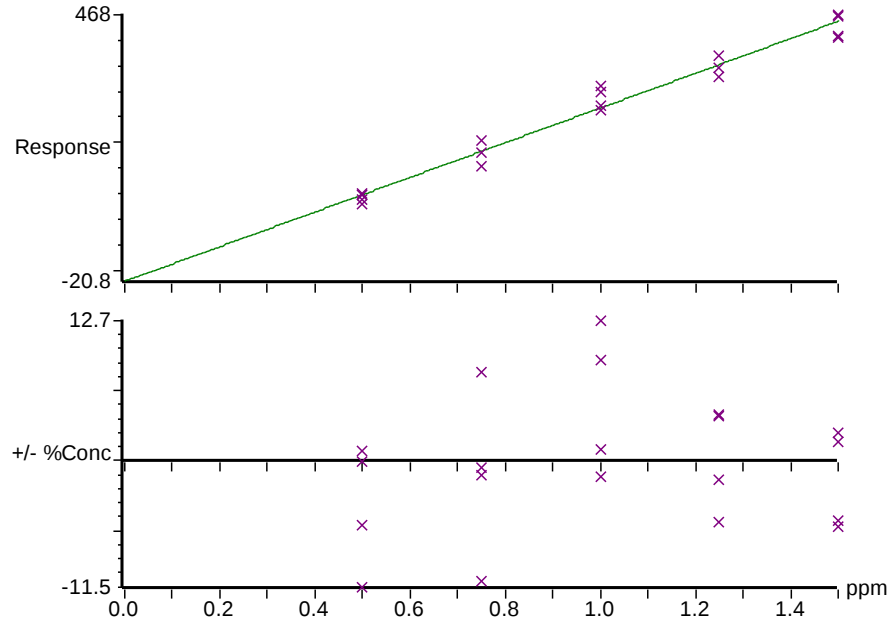
Şekil A- 12 n-Heneikozan standart eğri ve denklemleri

Compound 13 name: n-docosane
 Correlation coefficient: $r = 0.989555$, $r^2 = 0.979219$
 Calibration curve: $325.766 * x + -21.2406$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



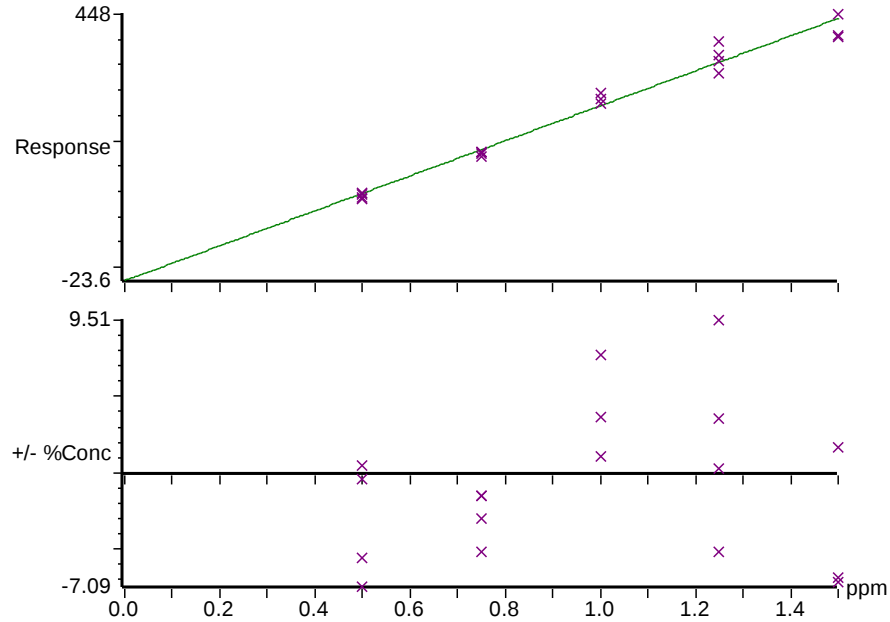
Şekil A- 13 n-Dokozan standart eğri ve denklemleri

Compound 14 name: n-tricosane
 Correlation coefficient: $r = 0.986894$, $r^2 = 0.973960$
 Calibration curve: $317.566 * x + -20.7656$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



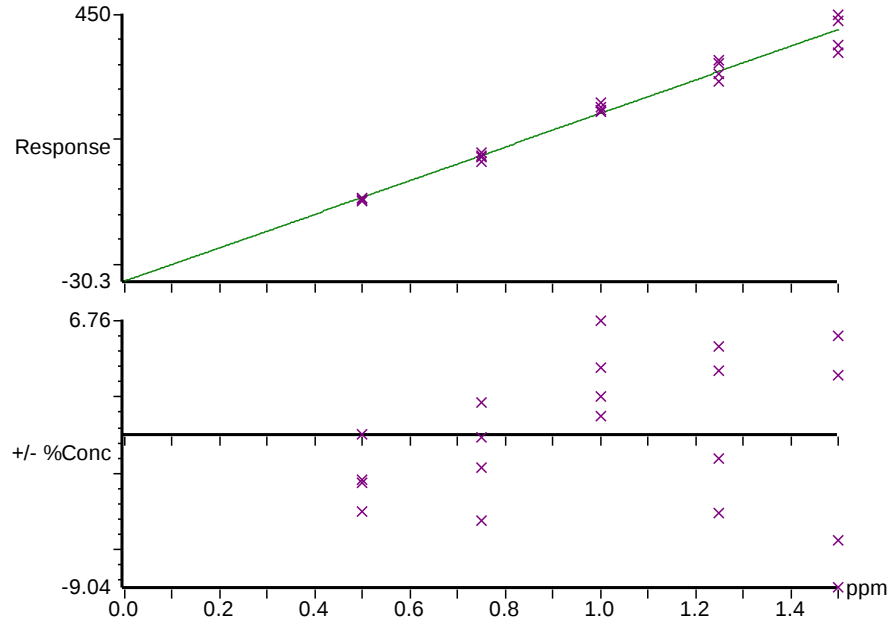
Şekil A- 14 n-Trikozan standart eğri ve denklemleri

Compound 15 name: n-tetracosane
 Correlation coefficient: $r = 0.988752$, $r^2 = 0.977631$
 Calibration curve: $309.193 * x + -23.6124$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



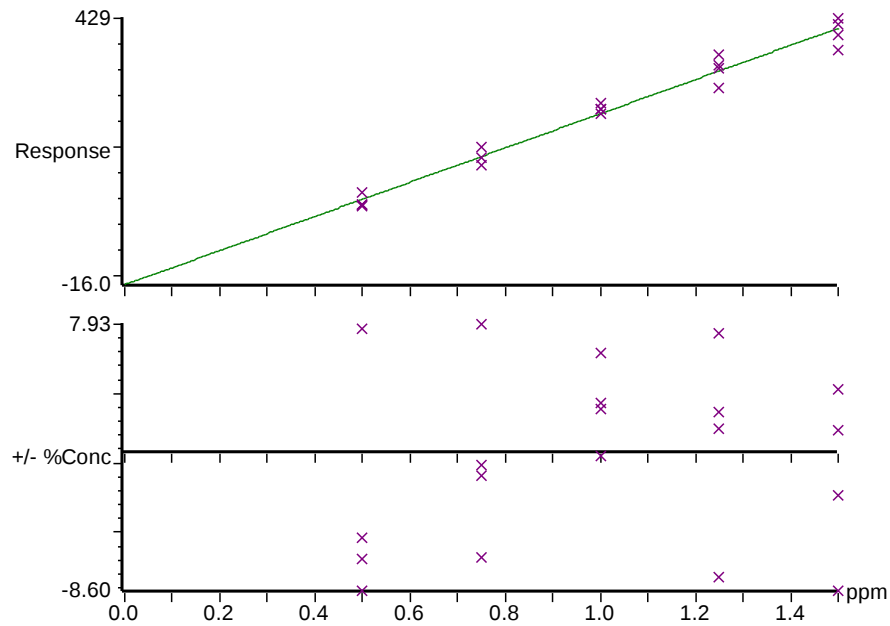
Şekil A- 15 n-Tetrakozan standart eğri ve denklemleri

Compound 16 name: n-pentacosane
 Correlation coefficient: $r = 0.988723$, $r^2 = 0.977572$
 Calibration curve: $302.724 * x + -30.3124$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



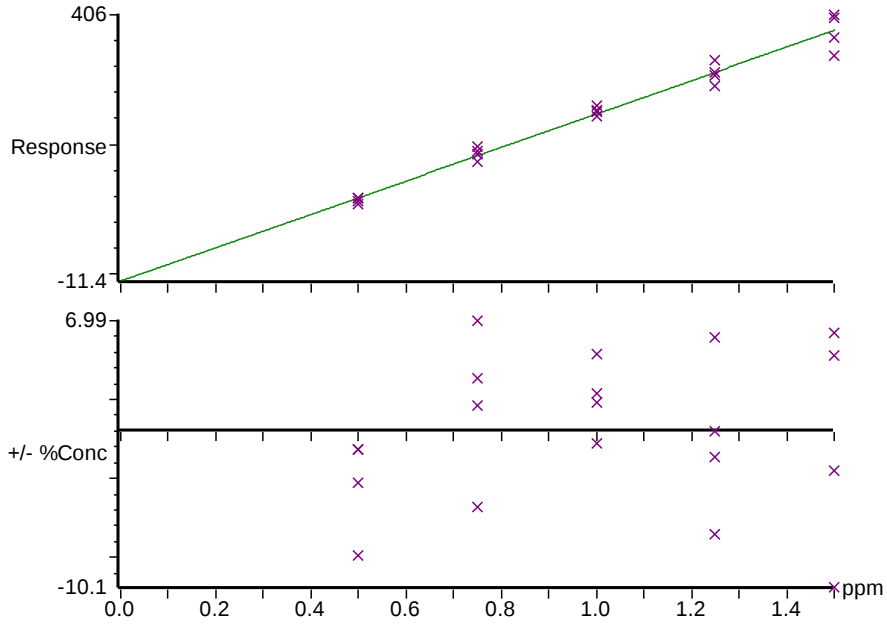
Şekil A- 16 n-Pentakozan standart eğri ve denklemi

Compound 17 name: n-hexacosane
 Correlation coefficient: $r = 0.988640$, $r^2 = 0.977410$
 Calibration curve: $285.837 * x + -15.9946$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



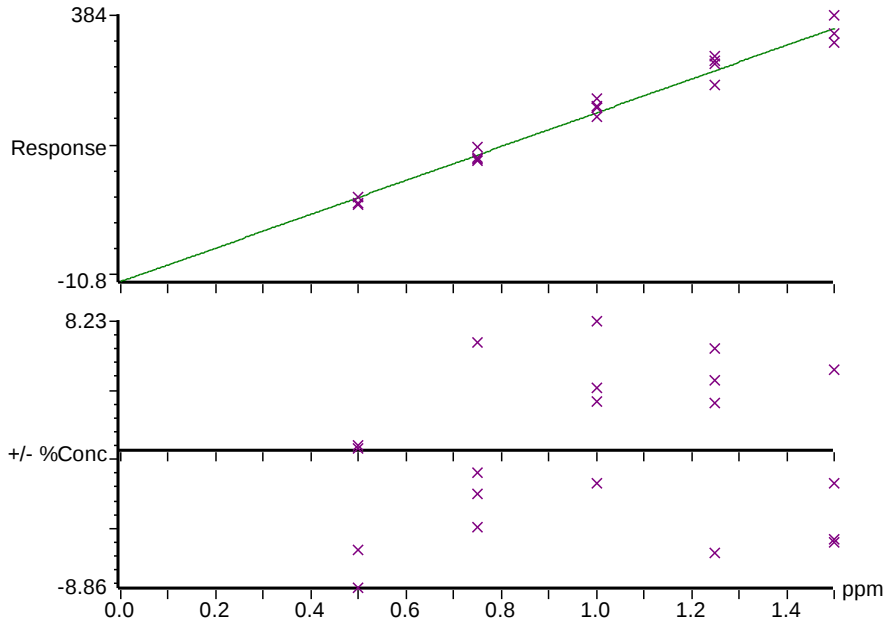
Şekil A- 17 n-Hexakozan standart eğri ve denklemi

Compound 18 name: n-heptacosane
 Correlation coefficient: $r = 0.987874$, $r^2 = 0.975894$
 Calibration curve: $262.143 * x + -11.3560$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



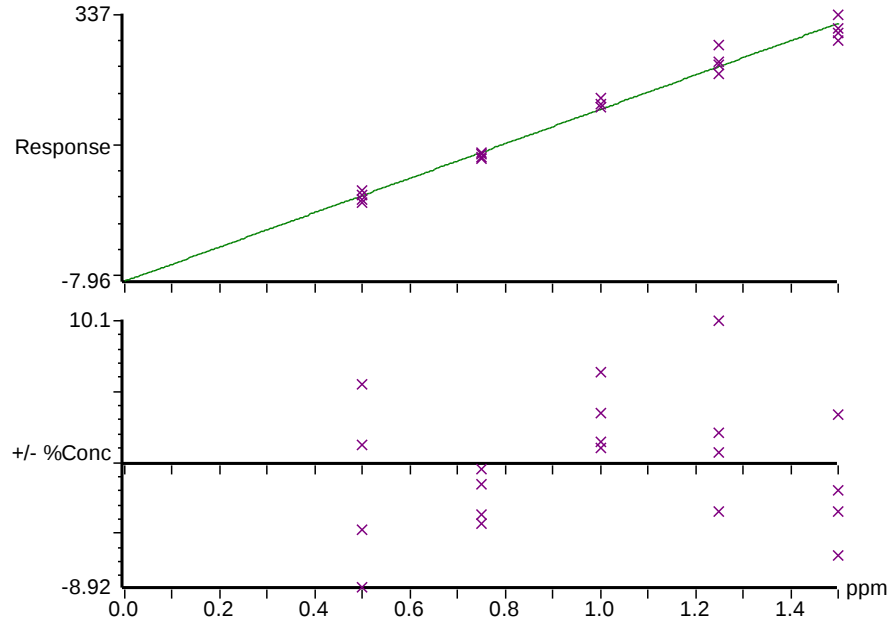
Şekil A- 18 n-Heptakozan standart eğri ve denklemi

Compound 19 name: n-octacosane
 Correlation coefficient: $r = 0.988674$, $r^2 = 0.977476$
 Calibration curve: $250.070 * x + -10.8149$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



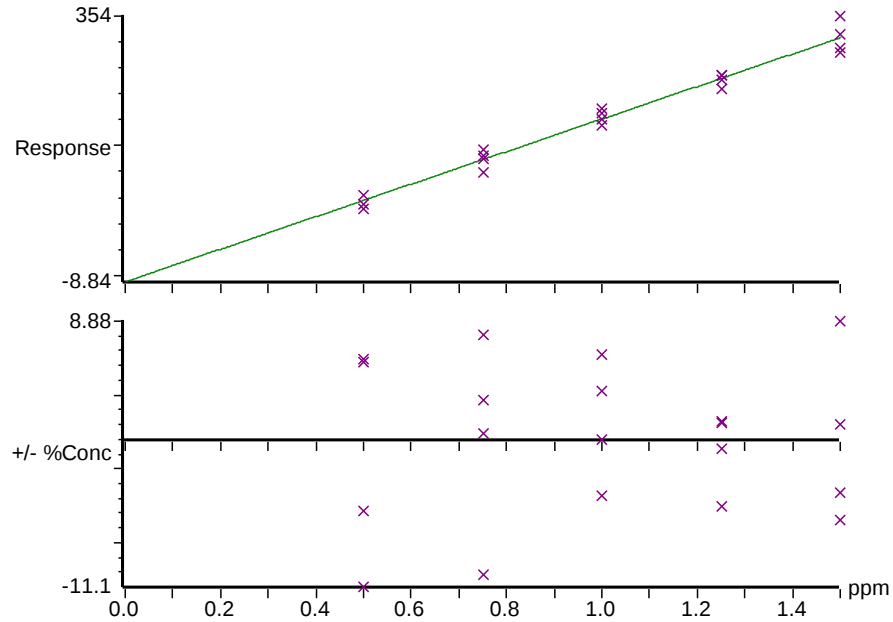
Şekil A- 19 n-Octakozan standart eğri ve denklemi

Compound 20 name: n-nonacosane
 Correlation coefficient: $r = 0.990943$, $r^2 = 0.981969$
 Calibration curve: $222.251 * x + -7.96140$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



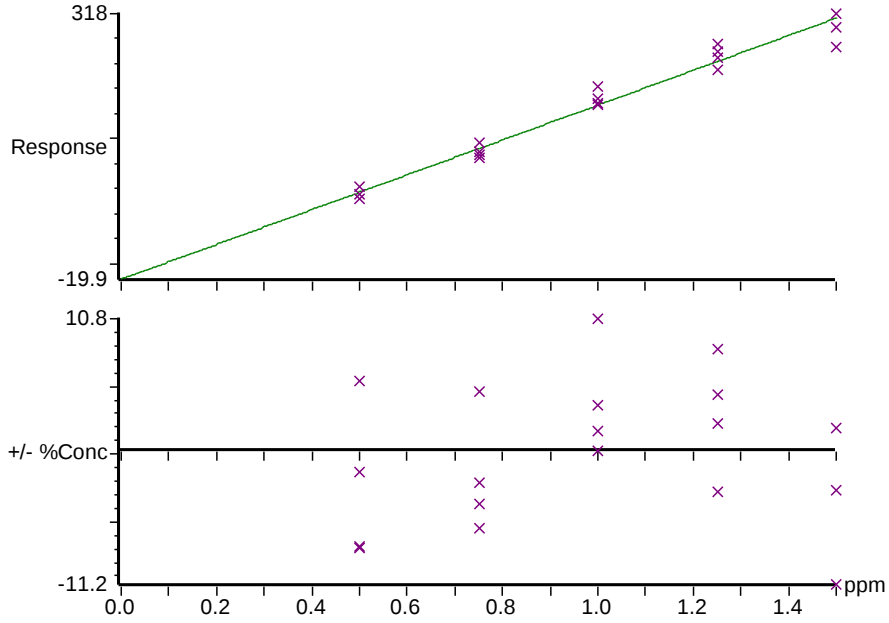
Şekil A- 20 n-Nonakozan standart eğri ve denklemleri

Compound 1 name: n-triacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.988815$, $r^2 = 0.977755$
 Calibration curve: $221.987 * x + -8.83875$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



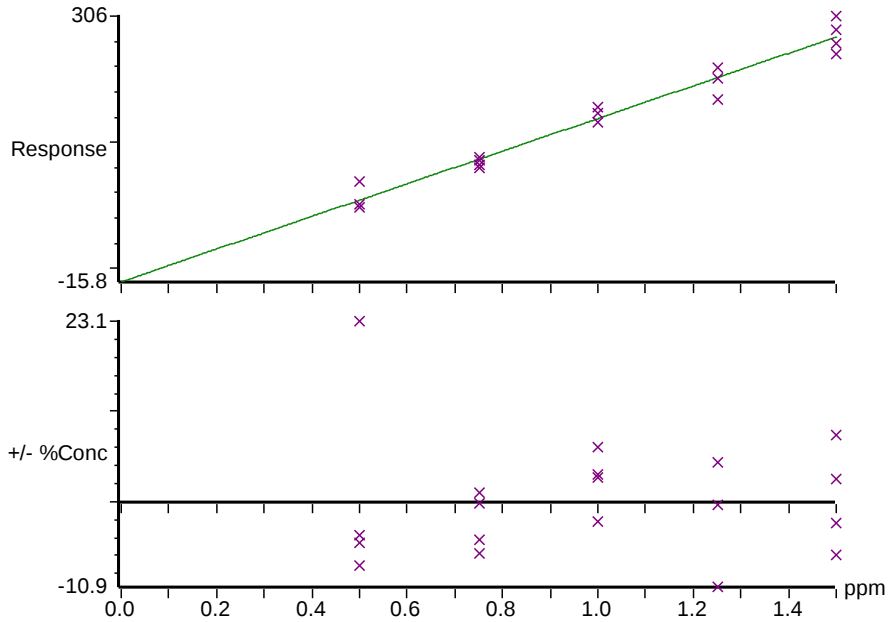
Şekil A- 21 n-Triakontan standart eğri ve denklemleri

Compound 2 name: n-hentriacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.986072$, $r^2 = 0.972337$
 Calibration curve: $221.741 * x + -19.8970$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



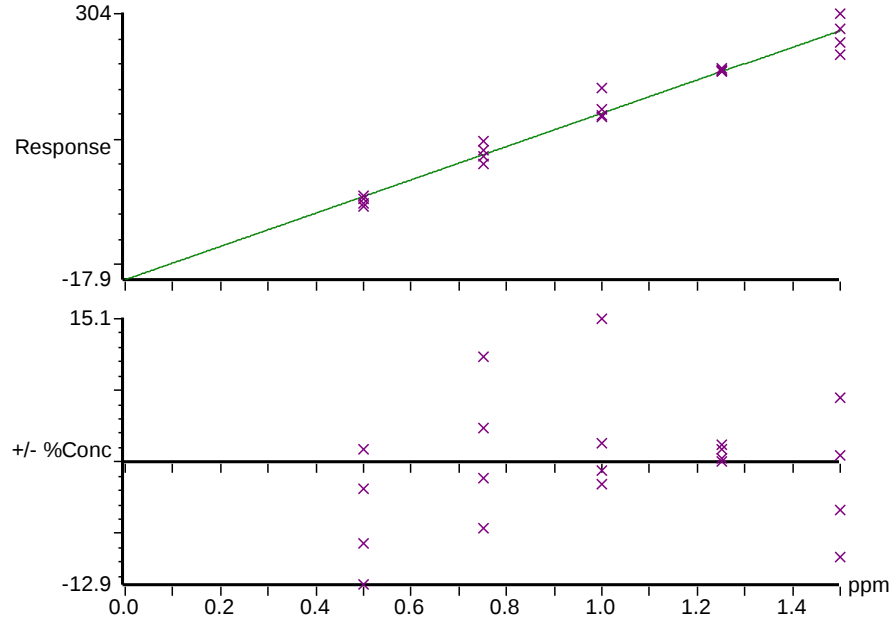
Şekil A- 22 n-Hentriakontan standart eğri ve denklemi

Compound 3 name: n-dotriacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.984305$, $r^2 = 0.968857$
 Calibration curve: $197.625 * x + -15.7689$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



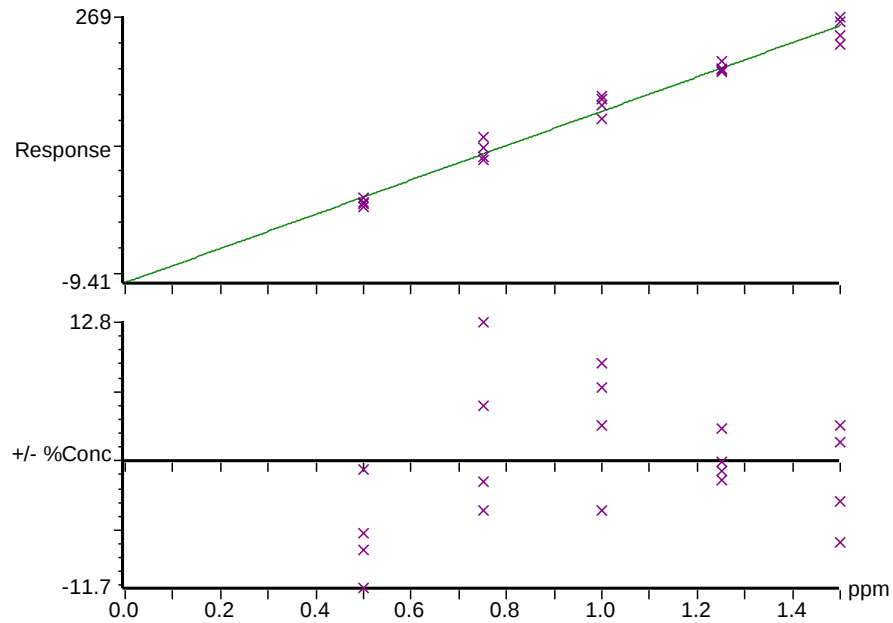
Şekil A- 23 n-Dotriakontan standart eğri ve denklemi

Compound 4 name: n-tritriacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.984407$, $r^2 = 0.969057$
 Calibration curve: $200.751 * x + -17.9461$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



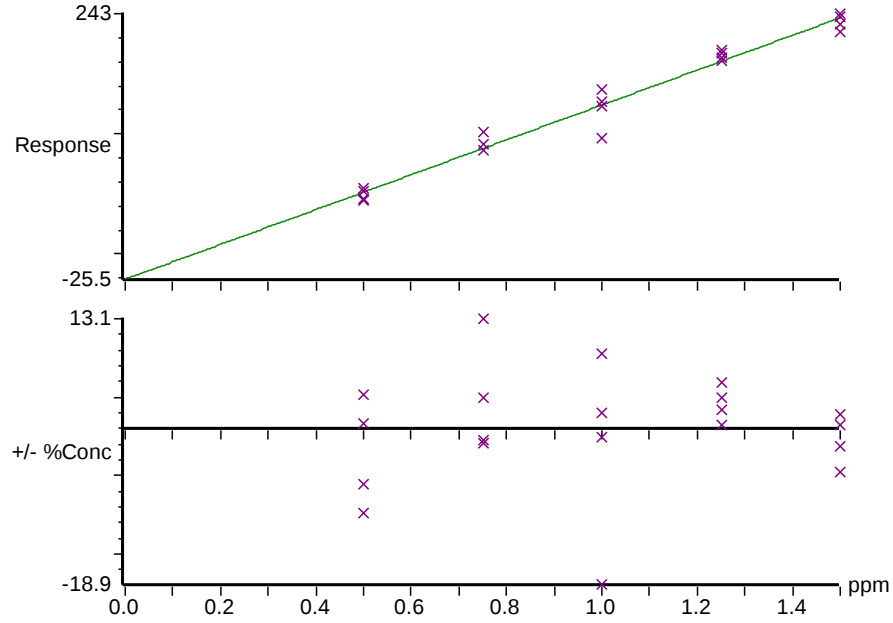
Şekil A- 24 n-Tritriakontan standart eğri ve denklemi

Compound 5 name: n-tetratriacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.989211$, $r^2 = 0.978538$
 Calibration curve: $179.738 * x + -9.40940$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Şekil A- 25 n-Tetratriakontan standart eğri ve denklemi

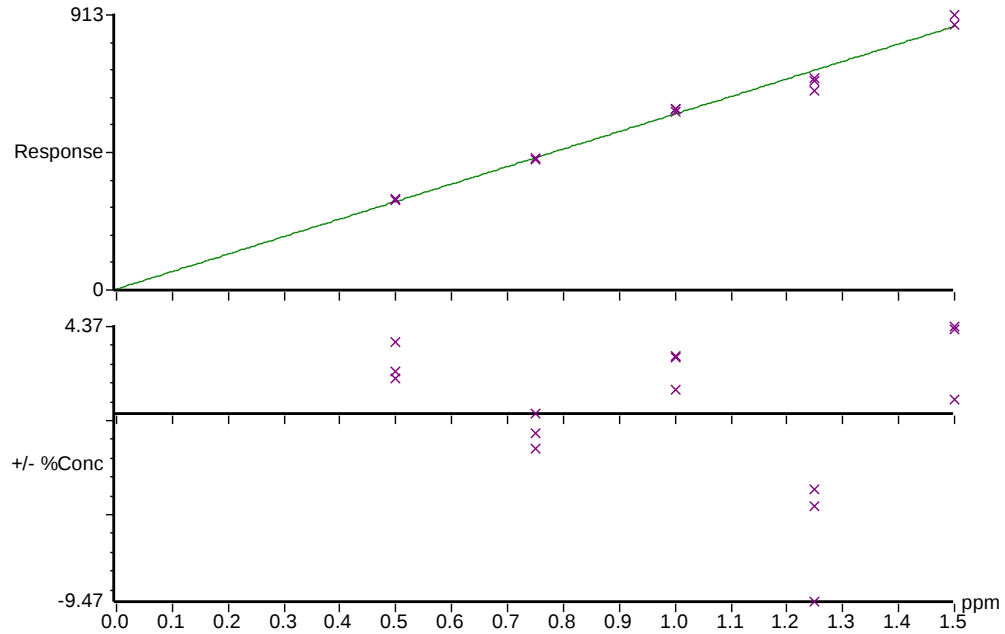
Compound 6 name: n-pentatriacontane
 Correlation coefficient: $r = 0.985399$, $r^2 = 0.971012$
 Calibration curve: $176.366 * x + -25.5474$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



Şekil A- 26 n-Pentatriakontan standart eğri ve denklemi

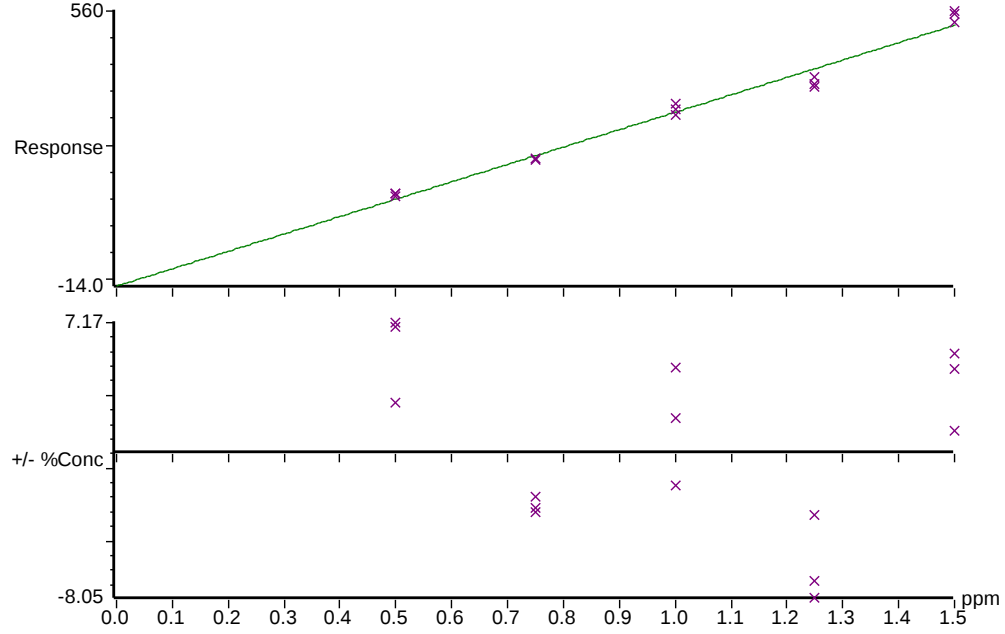
B. Aromatik Hidrokarbonlar (PAH)

Compound 16 name: Naphthalene
 Correlation coefficient: $r = 0.991923$, $r^2 = 0.983910$
 Calibration curve: $580.822 * x + 3.32800$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



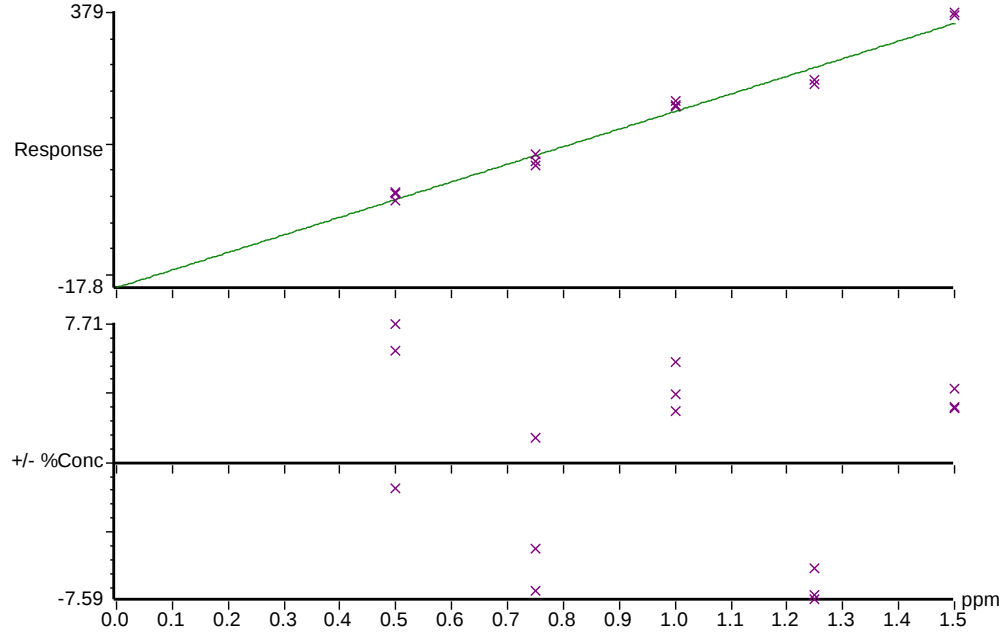
Şekil B- 1 Naftalen standart eğri ve denklemi

Compound 1 name: Acenaphthylene
 Correlation coefficient: $r = 0.989803$, $r^2 = 0.979709$
 Calibration curve: $362.853 * x + -13.9521$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



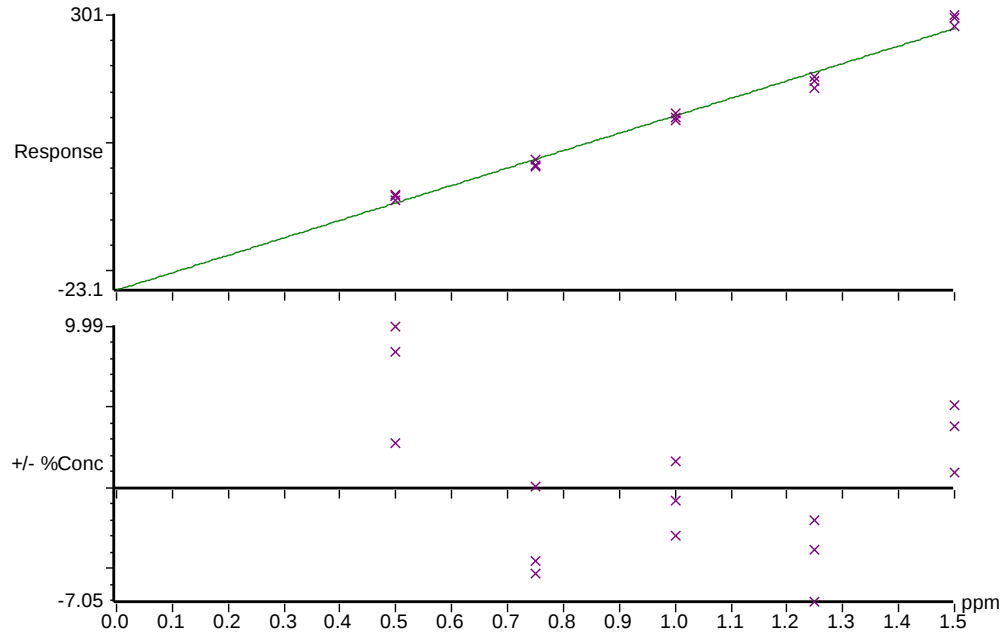
Şekil B- 2 Asenaftalen standart eğri ve denklemi

Compound 2 name: Acenaphthene
 Correlation coefficient: $r = 0.988698$, $r^2 = 0.977523$
 Calibration curve: $253.899 * x + -17.7853$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



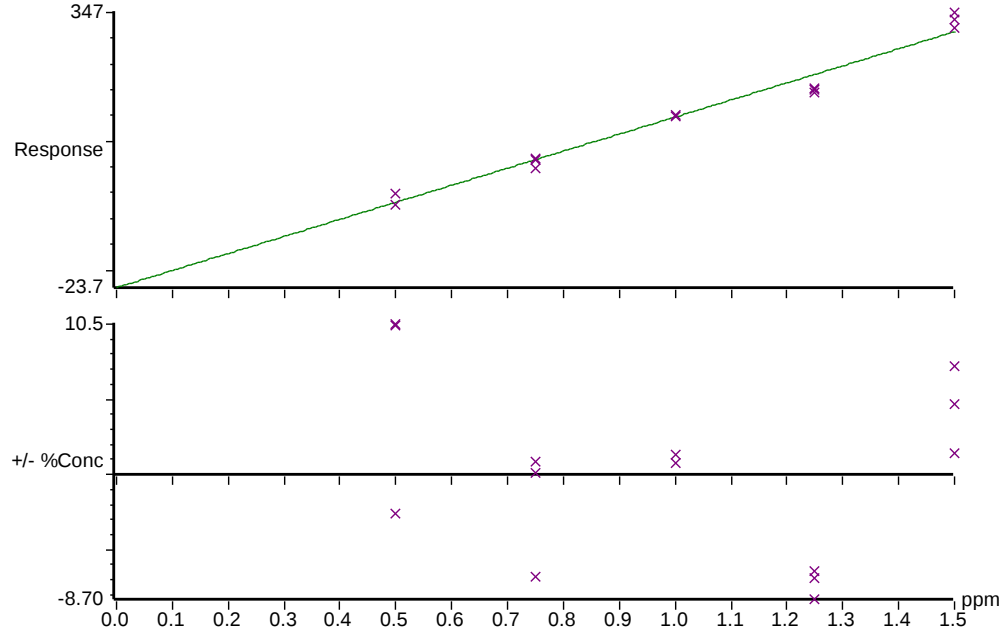
Şekil B- 3 Asenaften standart eğri ve denklemi

Compound 3 name: Fluorene
 Correlation coefficient: $r = 0.992445$, $r^2 = 0.984948$
 Calibration curve: $205.600 * x + -23.1447$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



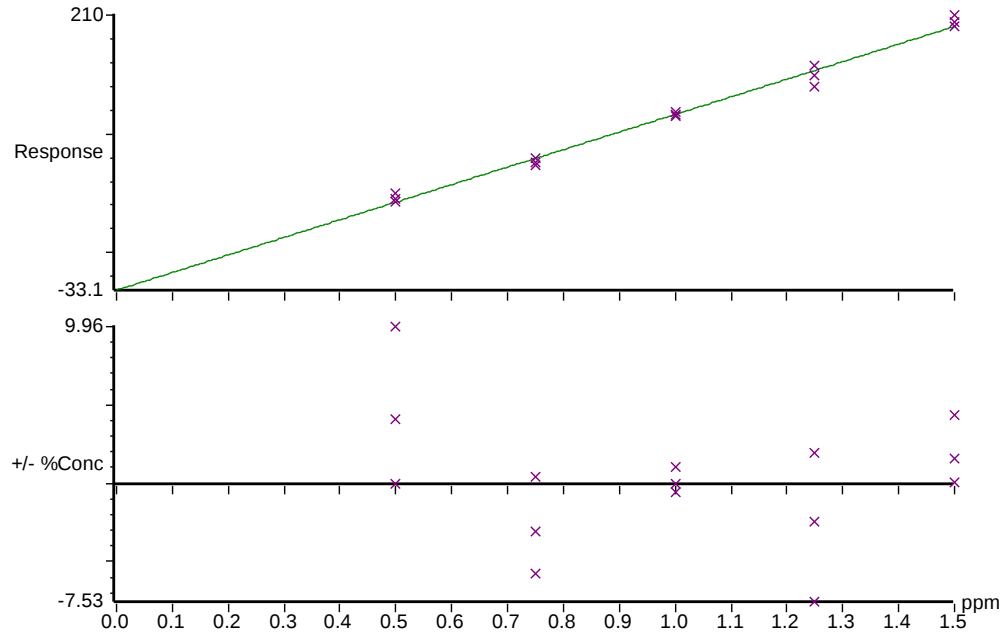
Şekil B- 4 Fluoren standart eğri ve denklemi

Compound 4 name: Phenanthrene
 Correlation coefficient: $r = 0.985729$, $r^2 = 0.971661$
 Calibration curve: $230.021 * x + -23.6515$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



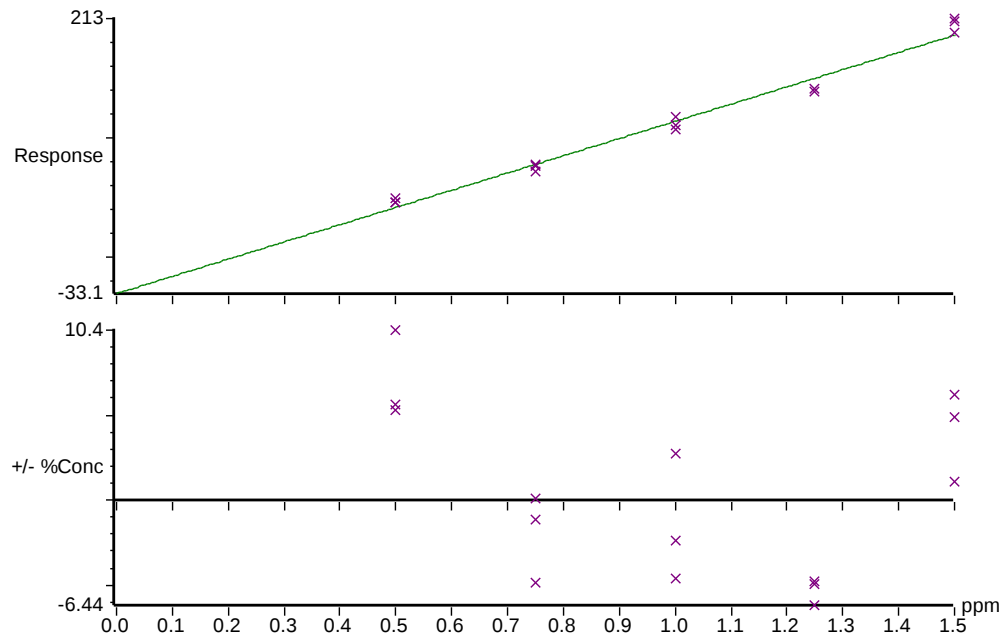
Şekil B- 5 Fenantren standart eğri ve denklemi

Compound 7 name: Pyrene
 Correlation coefficient: $r = 0.994555$, $r^2 = 0.989139$
 Calibration curve: $155.517 * x + -33.1473$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



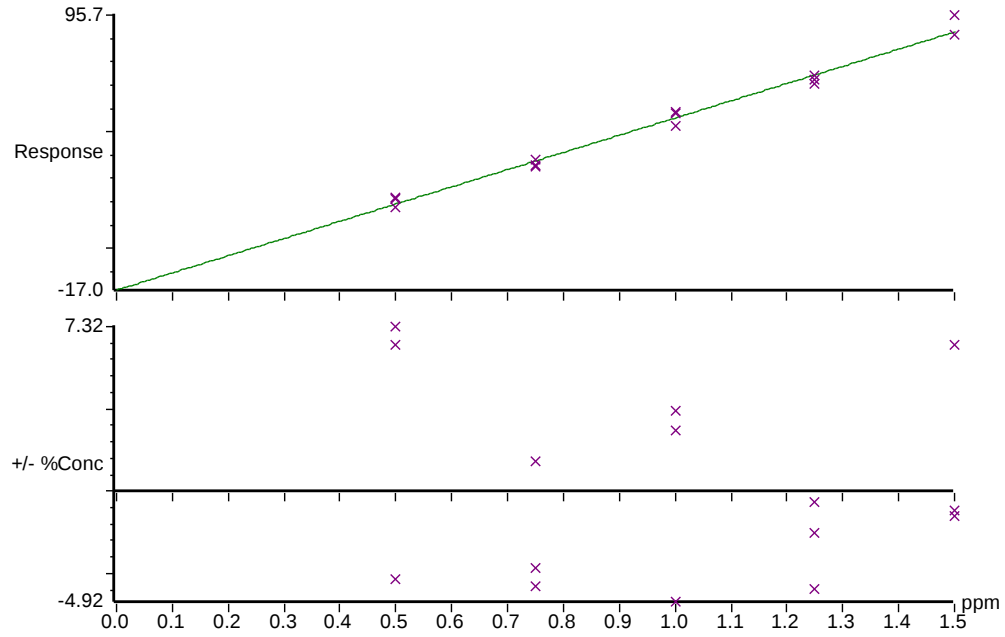
Şekil B- 6 Piren standart eğri ve denklemi

Compound 6 name: Fluoranthene
 Correlation coefficient: $r = 0.989600$, $r^2 = 0.979309$
 Calibration curve: $154.486 * x + -33.1365$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



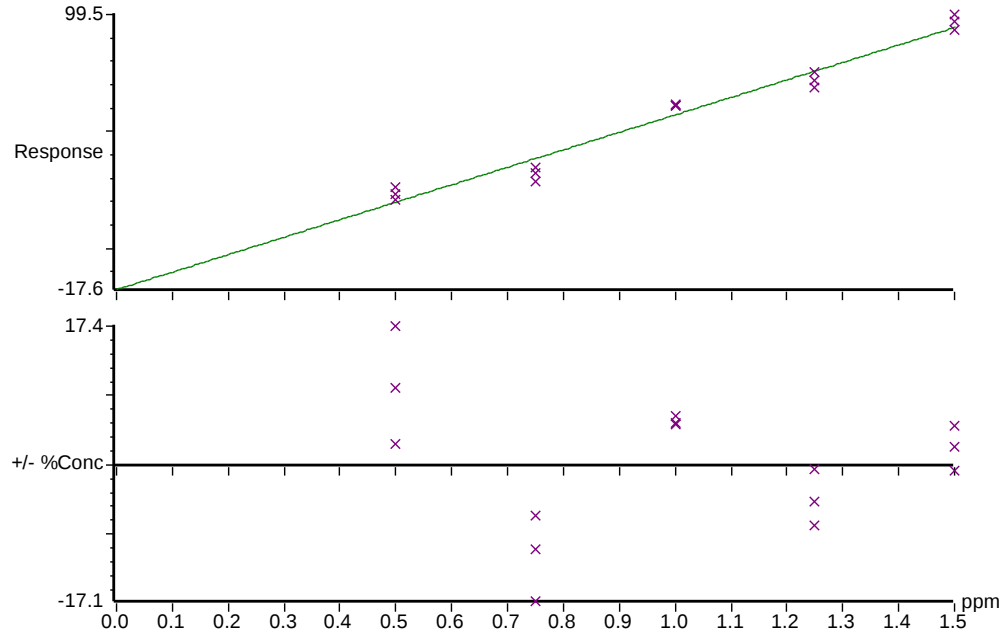
Şekil B- 6 Fluoranten standart eğri ve denklemi

Compound 9 name: Chrysene
 Correlation coefficient: $r = 0.994029$, $r^2 = 0.988095$
 Calibration curve: $70.5081 * x + -17.0259$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None



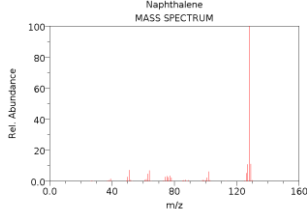
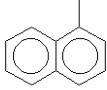
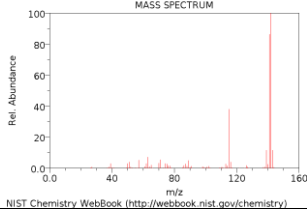
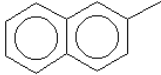
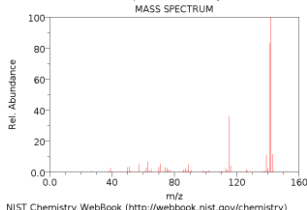
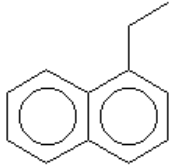
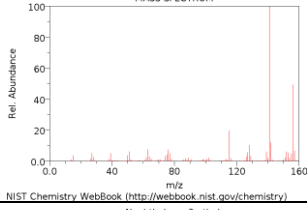
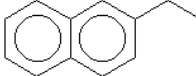
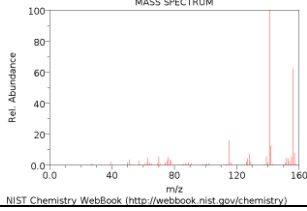
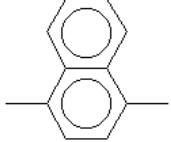
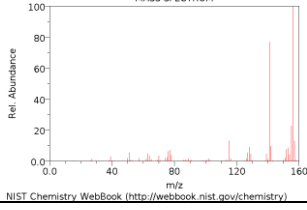
Şekil B- 8 Krizen standart eğri ve denklemi

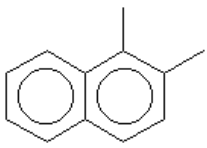
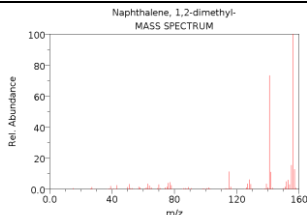
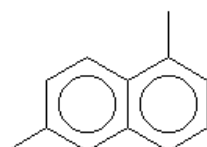
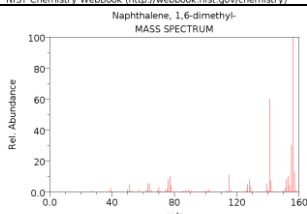
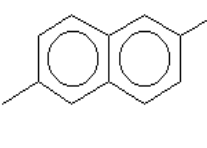
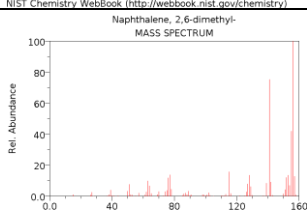
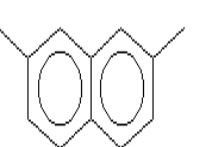
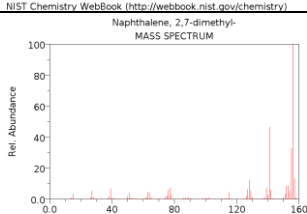
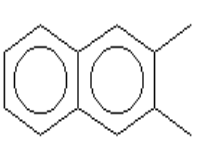
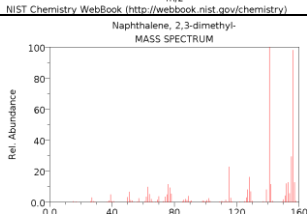
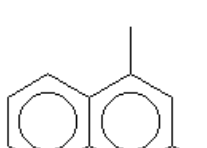
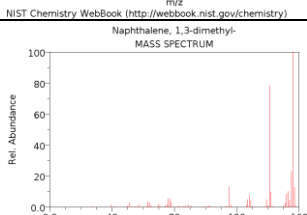
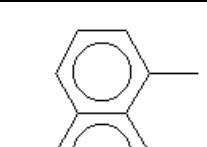
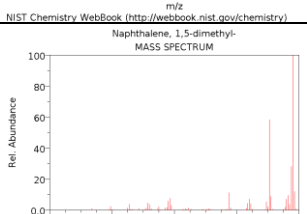
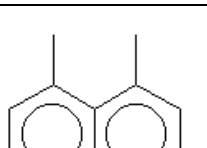
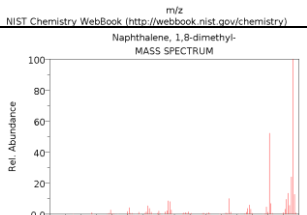
Compound 8 name: Benzo(a)anthracene
 Correlation coefficient: $r = 0.983522$, $r^2 = 0.967315$
 Calibration curve: $74.3223 * x + -17.5763$
 Response type: External Std, Area
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: Null, Axis trans: None

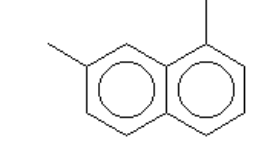
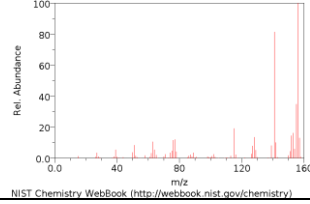
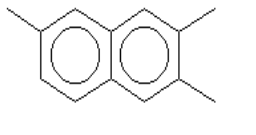
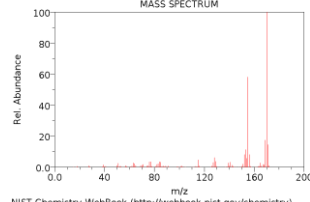
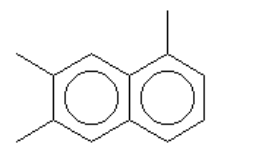
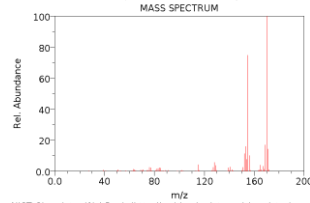
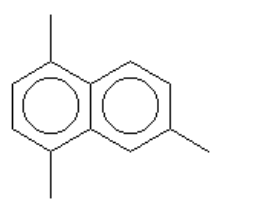
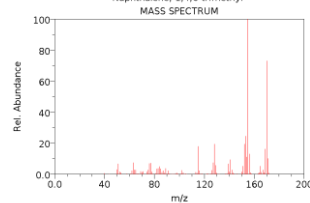
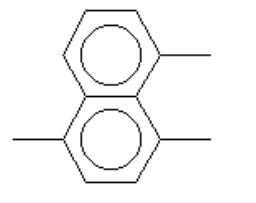
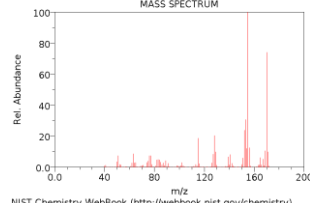
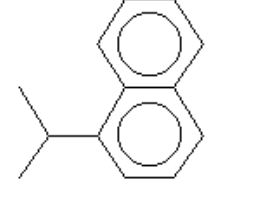
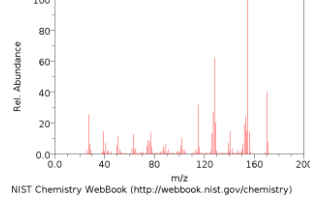
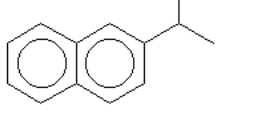
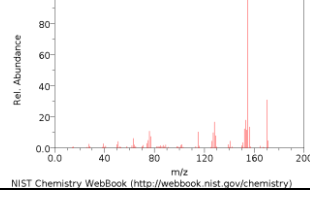


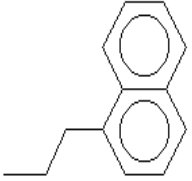
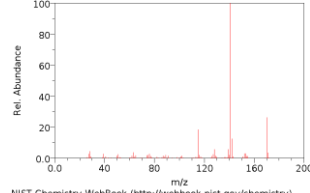
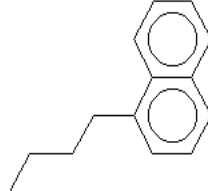
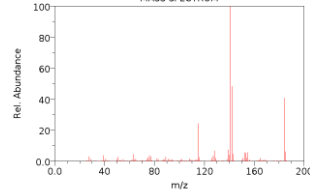
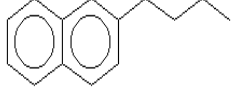
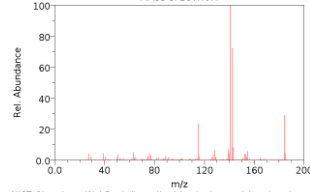
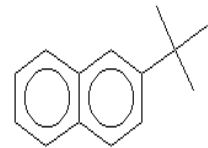
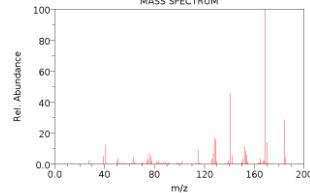
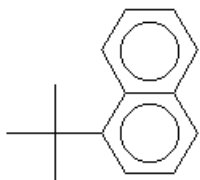
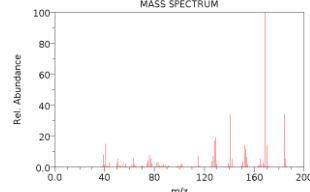
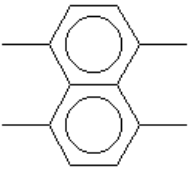
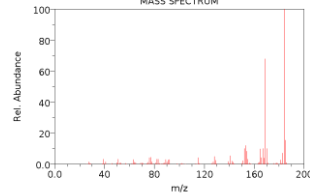
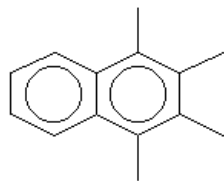
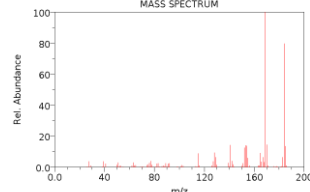
Şekil B- 7 Benzo(a)antrasen standart eğri ve denklemi

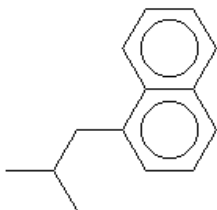
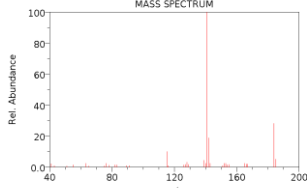
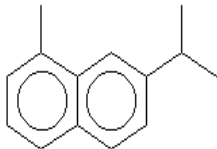
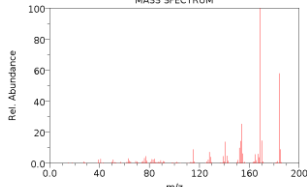
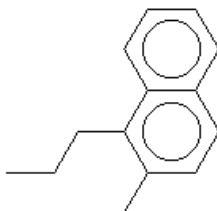
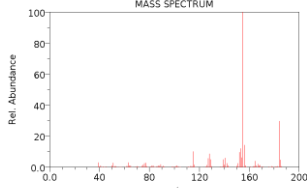
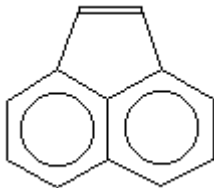
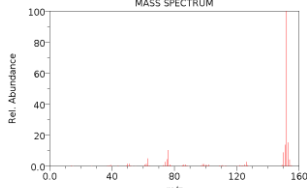
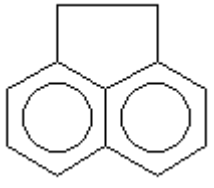
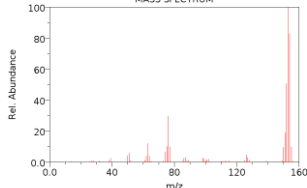
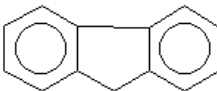
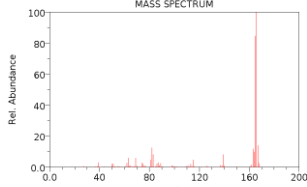
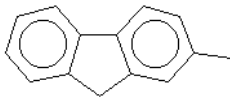
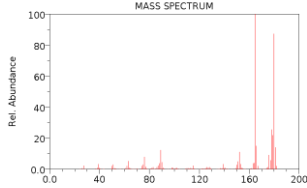
EK 2- PAHlar, Yapıları, Kütle Spektrumları ve Türevleri
[\(http://webbook.nist.gov/chemistry/](http://webbook.nist.gov/chemistry/) web sitesinden Özlem Ertekin ve Çiğdem Erol tarafından derlenmiştir).

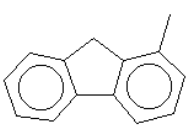
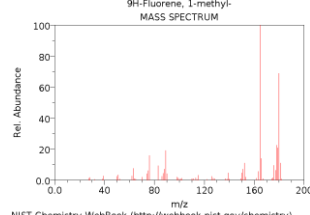
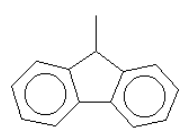
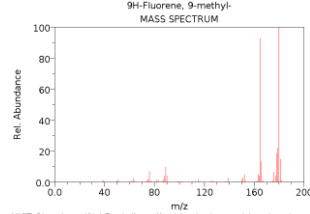
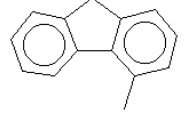
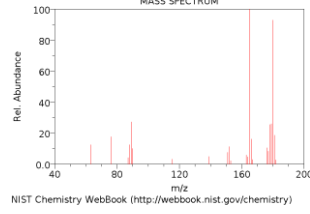
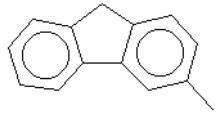
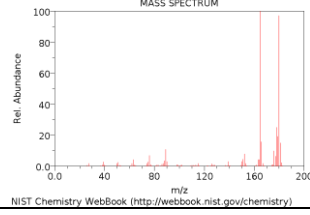
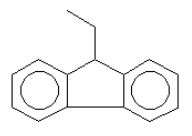
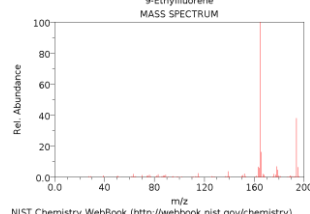
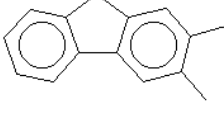
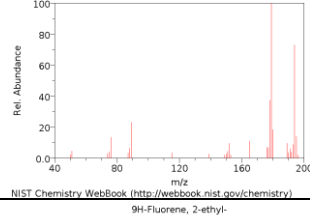
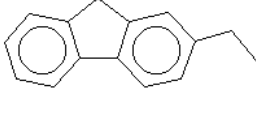
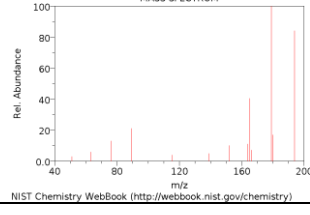
PAHlar ve Alkil Türevleri	Baskın Pik İyonları	Moleküler Yapısı	Kütle Spektrumu
NAFTALEN (C₁₀H₈) MW: 128			
Naftalen	128		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C1 Naftalen (C₁₁H₁₀) MW: 142			
Naftalen, 1-metil	142 141 115		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-metil	142 141 115		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C2 Naftalen (C₁₂H₁₂) MW: 156			
Naftalen, 1-etil	141 156 115		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-etil	141 156 115		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,4-dimetil	156 141 155 115 158 153-128		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

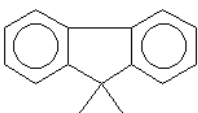
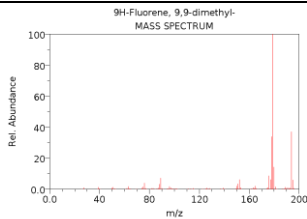
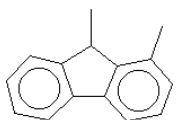
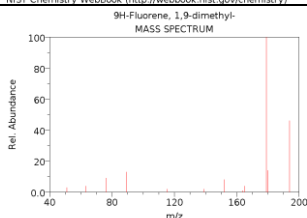
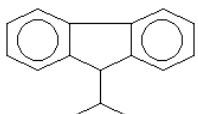
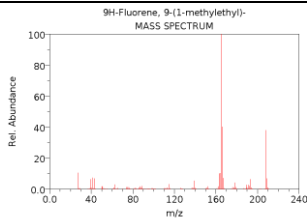
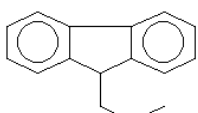
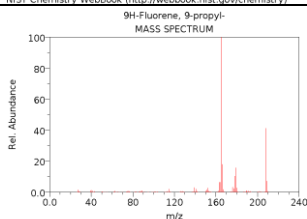
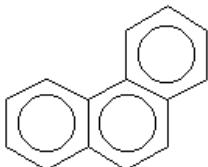
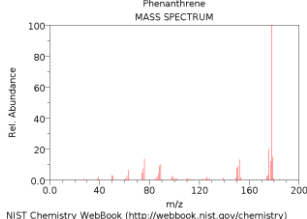
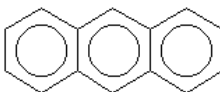
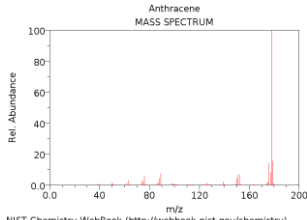
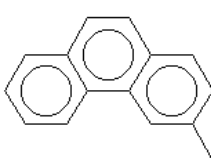
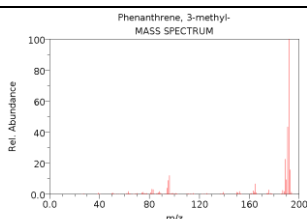
Naftalen, 1,2-dimetil	156 141 155 158 142-115		 Naphthalene, 1,2-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,6-dimetil	156 141 155 158 115		 Naphthalene, 1,6-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2,6-dimetil	156 141 155 115 128-153-157		 Naphthalene, 2,6-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2,7-dimetil	156 141 155 157-128		 Naphthalene, 2,7-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2,3-dimetil	141 156 155 115 128		 Naphthalene, 2,3-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,3-dimetil	156 141 155 115 157		 Naphthalene, 1,3-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,5-dimetil	156 141 155 115-158		 Naphthalene, 1,5-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,8-dimetil	156 141 155 153 158 115		 Naphthalene, 1,8-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

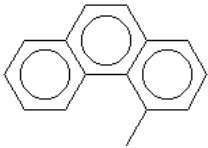
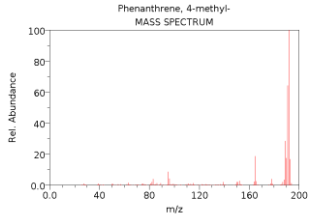
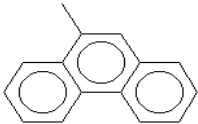
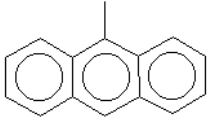
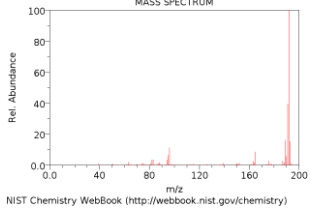
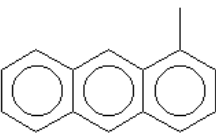
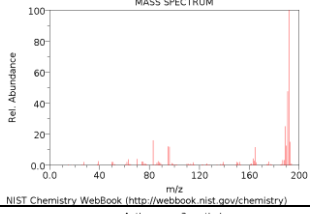
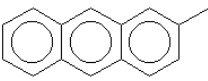
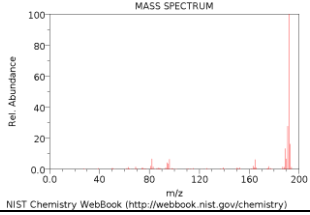
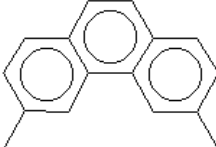
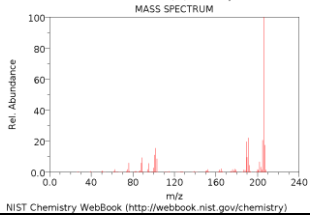
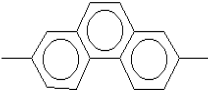
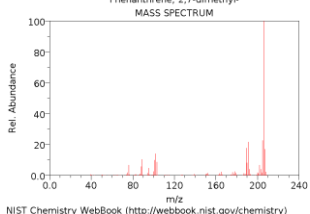
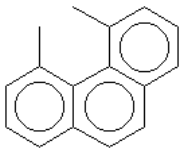
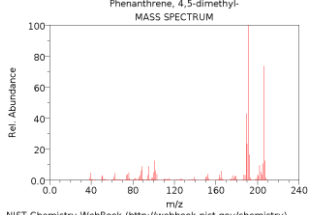
Naftalen, 1,7-dimetil	156 141 155 153 152 157-128		Naphthalene, 1,7-dimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C3 naftalen (C13H14) MW: 170			
Naftalen, 2,3,6-trimetil	170 155 169 171 153		Naphthalene, 2,3,6-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,6,7-trimetil	170 155 169 171		Naphthalene, 1,6,7-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,4,6-trimetil	155 170 153 128 152		Naphthalene, 1,4,6-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,4,5-trimetil	155 170 153 152 128 115		Naphthalene, 1,4,5-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1-(1-metiletil)	155 128 170 115 27 127 154		Naphthalene, 1-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-(1-metiletil)	155 170 129 156		Naphthalene, 2-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

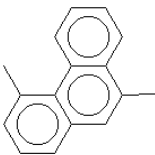
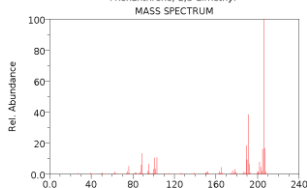
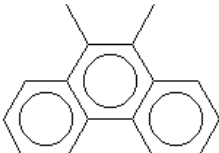
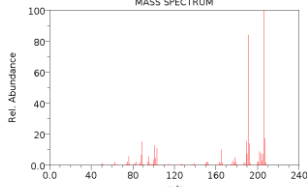
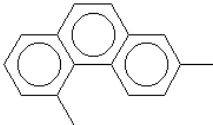
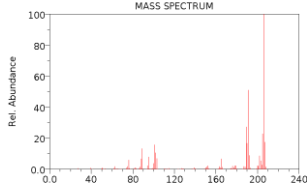
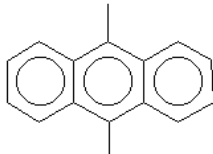
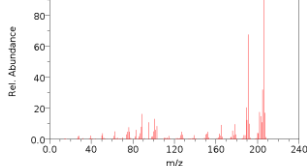
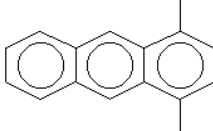
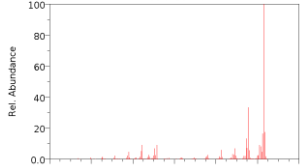
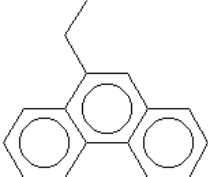
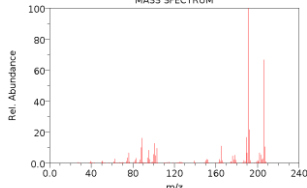
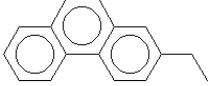
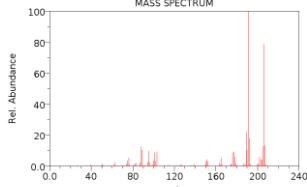
Naftalen, 1-propil-	141 170 116 142		Naphthalene, 1-propyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C4 Naftalen (C14H16) MW: 184			
Naftalen, 1-butyl	141 142 184 115		Naphthalene, 1-butyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-butyl	141 142 184 115		Naphthalene, 2-butyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-(1,1-dimetiletil)	169 141 184 128 129 170		Naphthalene, 2-(1,1-dimethylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1-(1,1-dimetiletil)	169 141-185 129 128		Naphthalene, 1-(1,1-dimethylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,4,5,8-tetrametil	184 169		1,4,5,8-Tetramethylnaphthalene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1,2,3,4-tetrametil	169 185		Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

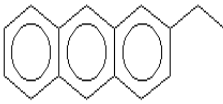
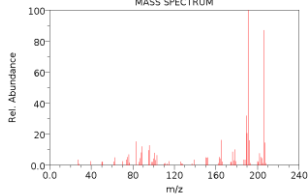
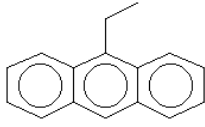
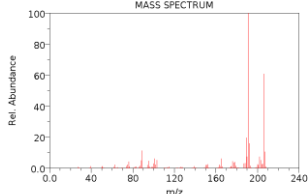
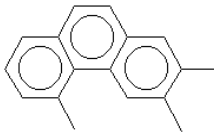
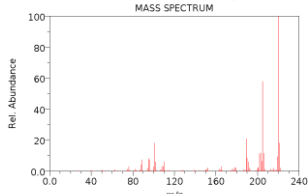
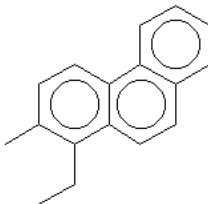
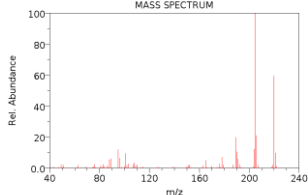
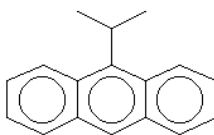
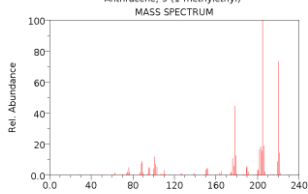
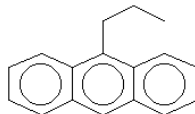
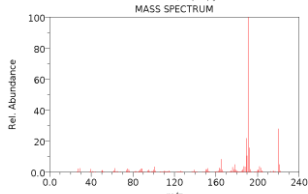
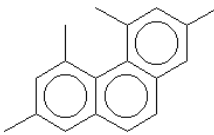
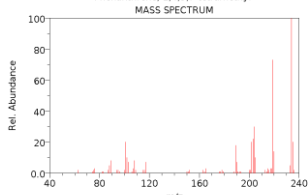
Naftalen, 1-(2-metilpropil)	141 184 142 115		Naphthalene, 1-(2-methylpropyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 1-metil-7-(1-metiletil)	169 185 154 141		Naphthalene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Naftalen, 2-metil-1-propil	155 184		Naphthalene, 2-methyl-1-propyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
ASENAFTALEN (C12H8) MW: 152			
Ase-naftalen (C12H8)	152 153 151 76		Acenaphthylene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
ASENAFTEN (C12H10) MW: 154			
Ase-naften (C12H10)	153 154 152 76 151 63		Acenaphthene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
FLUOREN (C13H10) MW: 166			
Fluoren	166 165 167 82 163		Fluorene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C1 Fluoren (C14H12) MW: 180			
Fluoren, 2-metil	165 180 178 179 166 181 89 152		9H-Fluorene, 2-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

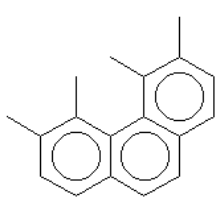
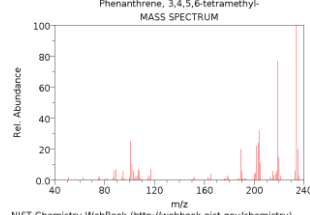
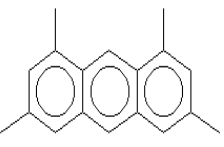
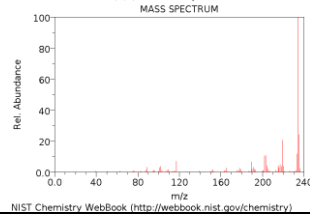
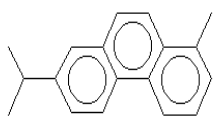
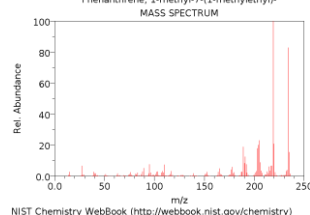
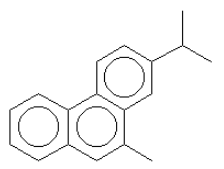
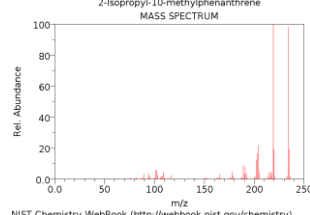
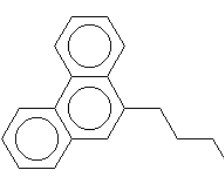
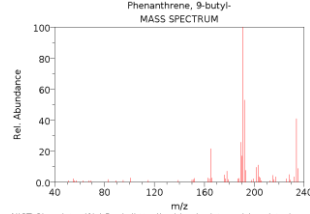
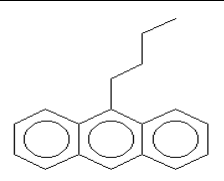
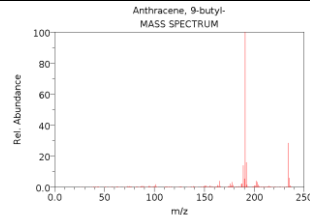
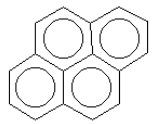
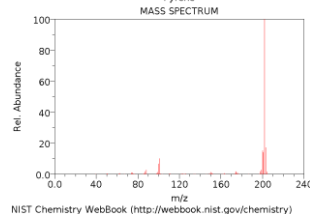
Fluoren, 1-metil-	165 180 178 179 89 76 166 152-181		9H-Fluorene, 1-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoren, 9-metil	180 165 179 178 181 166 89		9H-Fluorene, 9-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoren, 4-metil	165 180 89 179 178 181 176 166 63		9H-Fluorene, 4-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
9H-fluoren, 3-metil-	165 180 178 179 166 181 89		9H-Fluorene, 3-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C2 fluoren (C15H14) MW: 194			
9-Etilfluoren	165 194 166		9-Ethylfluorene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoren, 2,3-dimetil	179 194 178 89 180 195 76 165		9H-Fluorene, 2,3-dimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoren, 2-etil	179 194 165 89 180 76 164		9H-Fluorene, 2-ethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

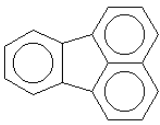
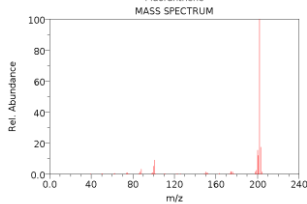
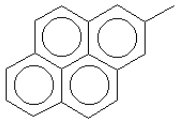
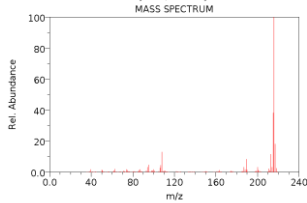
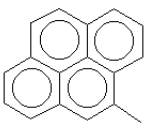
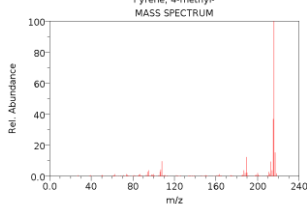
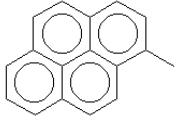
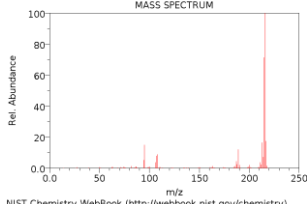
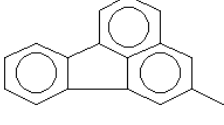
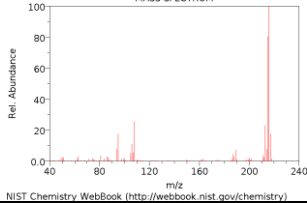
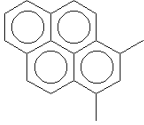
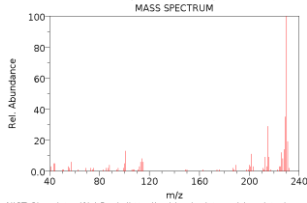
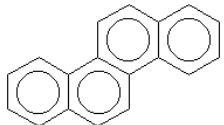
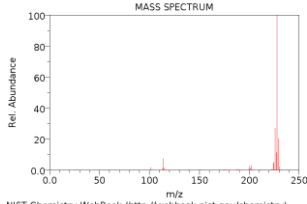
9H-Fluoren, 9,9-dimetil-	179 194 178 180		 9H-Fluorene, 9,9-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoren, 1,9-dimetil	179 194 180 89		 9H-Fluorene, 1,9-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C3 Fluoren (C16H16) MW: 208			
9H-fluoren, 9-(1-metiletil)-	165 166 208 27 164 163		 9H-Fluorene, 9-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
9H-fluoren, 9-propil-	165 208 166 179 178		 9H-Fluorene, 9-propyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
FENANTREN/ANTRASEN (C14H10) MW: 178			
Fenantren	178 176 179		 Phenanthrene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen	178 179 176		 Anthracene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C1 Fenantren/Antrasen (C15H12) MW: 192			
Fenantren, 3-metil Fenantren, 2-metil	192 191 189 193 96		 Phenanthrene, 3-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

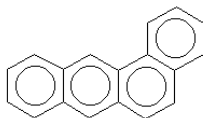
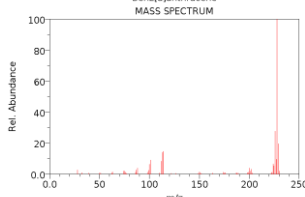
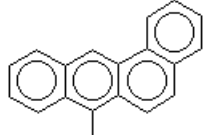
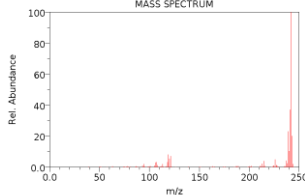
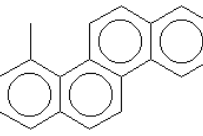
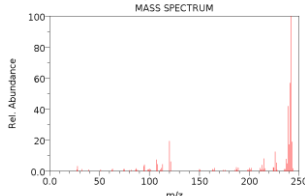
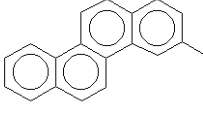
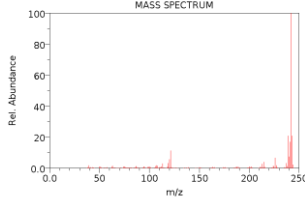
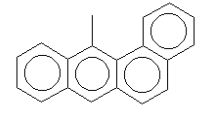
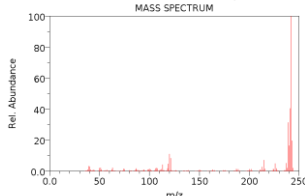
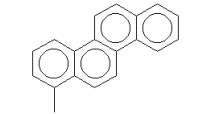
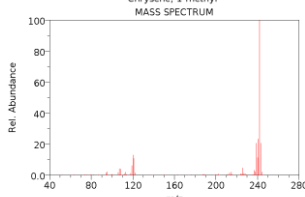
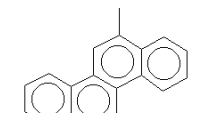
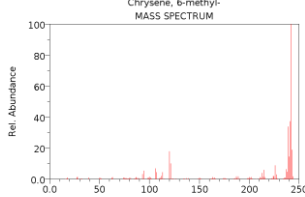
Fenantren, 4-metil Fenantren, 1-metil	192 191 189 193 165		 Phenanthrene, 4-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 9-metil Antrasen, 9-metil	192 191 189 193 165 96	 	 Phenanthrene, 9-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 1-metil	192 191 189 83 193		 Anthracene, 1-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 2-metil	192 191 193 189		 Anthracene, 2-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C2 Fenantren/Antrasen (C16H14) MW: 206			
Fenantren, 3,6-dimetil	206 191 189-205		 Phenanthrene, 3,6-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 2,7-dimetil Fenantren, 1,7-dimetil	206 191-205 189-207		 Phenanthrene, 2,7-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 4,5-dimetil	191 206 189 190 192		 Phenanthrene, 4,5-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

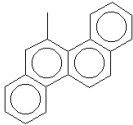
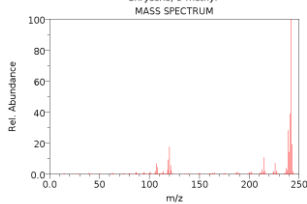
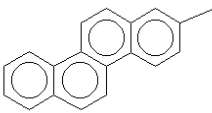
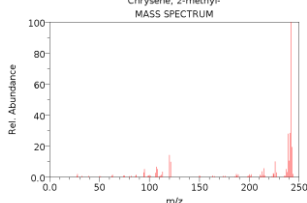
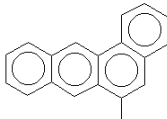
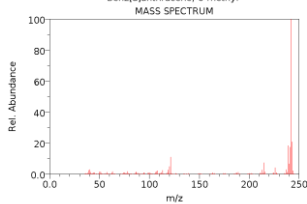
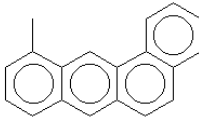
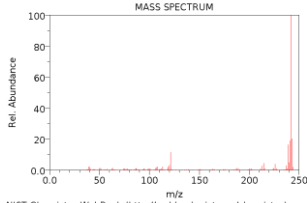
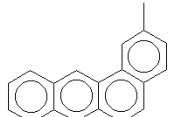
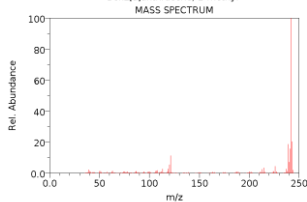
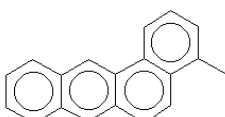
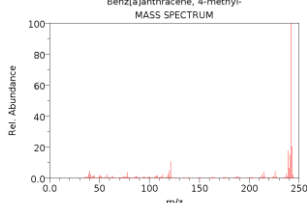
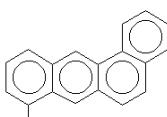
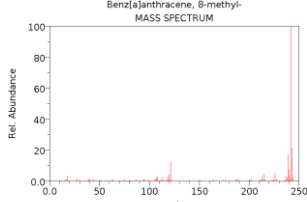
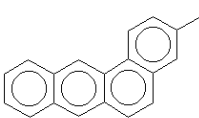
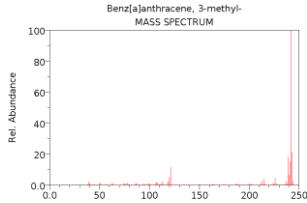
Fenantren, 2,3-dimetil	206 191 189 205-207 89		 Phenanthrene, 2,3-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 9,10-dimetil	206 191 207 189-89		 Phenanthrene, 9,10-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 2,5-dimetil	206 191 189 205 207-190 101		 Phenanthrene, 2,5-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 9,10-dimetil	206 191 205 189		 9,10-Dimethylanthracene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 1,4-dimetil	206 191 207 205 189		 Anthracene, 1,4-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 9-etil	191 206 192 189-89 207-88		 Phenanthrene, 9-ethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 2-etil	191 206 189 192 207-205- 88		 Phenanthrene, 2-ethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

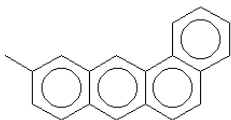
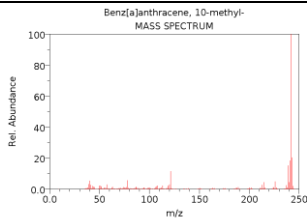
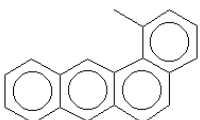
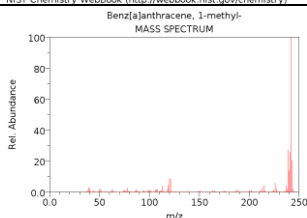
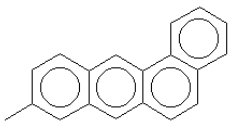
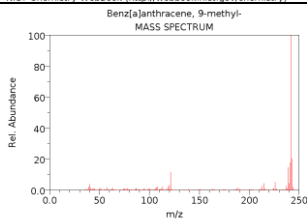
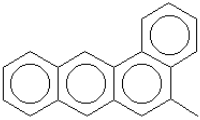
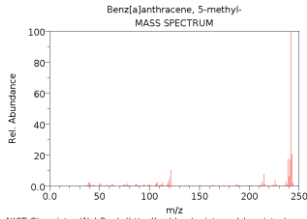
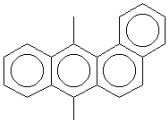
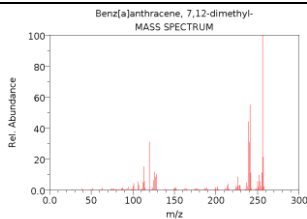
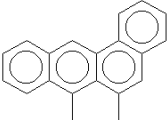
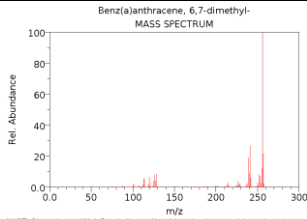
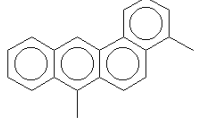
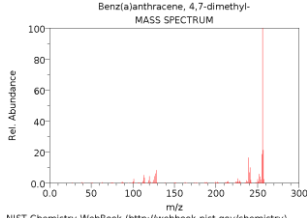
Antrasen, 2-etil	191 206 189 190 165-83		Anthracene, 2-ethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 9-etil	191 206 189 192 89-207		Anthracene, 9-ethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C3 Fenantren (C17H16) MW: 220			
Fenantren, 2,3,5-Trimetil-	220 205 189 221-101		Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
1-Etil-2-metilfenantren	205 220 206 189 204 190-221		1-Ethyl-2-methylphenanthrene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 9-Isopropil	205 220 178		Anthracene, 9-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 9-propil	191 220 189 192		Anthracene, 9-propyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C4 Fenantren (C18H18) MW:234			
Fenantren, 2,4,5,7-tetrametil	234 219 204 203 202-235-101		Phenanthrene, 2,4,5,7-tetramethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

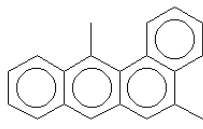
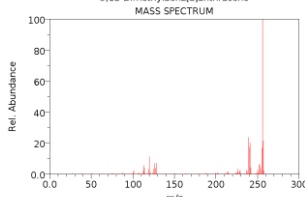
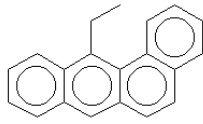
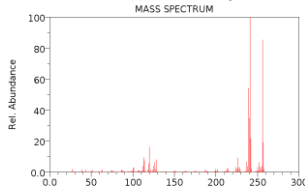
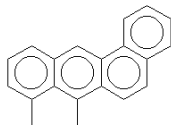
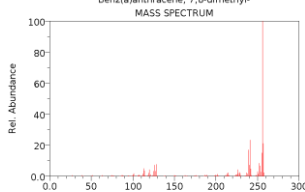
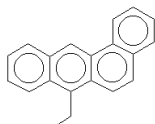
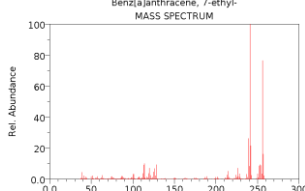
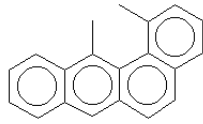
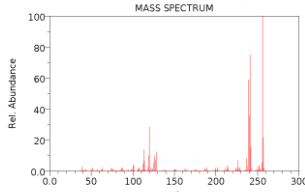
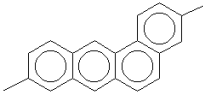
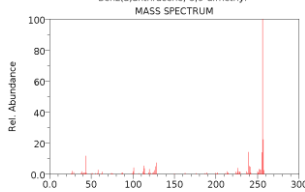
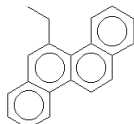
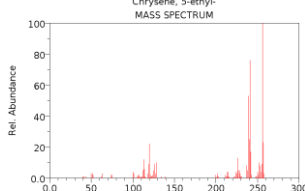
Fenantren, 3,4,5,6-tetrametil	234 219 204 101 203 202-235-189		 Phenanthrene, 3,4,5,6-tetramethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 1,3,6,8-tetrametil	234 235 219		 1,3,6,8-Tetramethylanthracene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 1-metil-7-(1-metiletil)	219 234 205		 Phenanthrene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
2-Isopropil-10-metilfenantren	219-234 204 220-235		 2-Isopropyl-10-methylphenanthrene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fenantren, 9-butil	191 192 234 189 165		 Phenanthrene, 9-butyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Antrasen, 9-butil	191 234		 Anthracene, 9-butyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
PÍREN/ FLUORANTEN (C16H10) MW: 202			
Piren (C16H10)	202 203 200 201 101		 Pyrene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

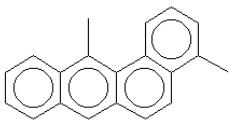
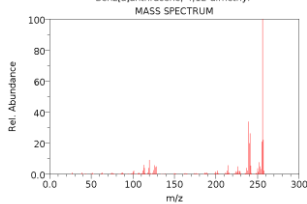
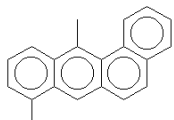
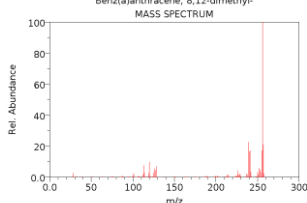
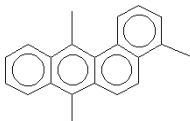
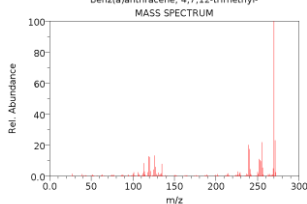
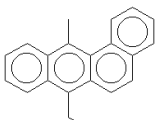
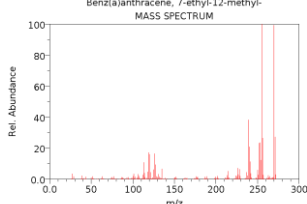
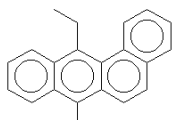
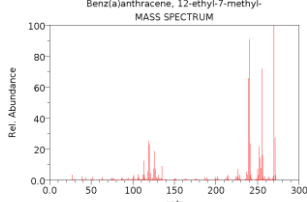
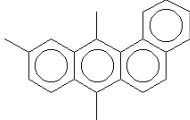
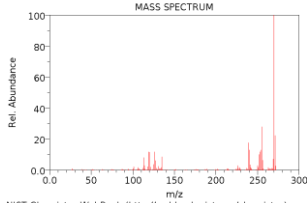
Fluoranten (C ₁₆ H ₁₀)	202 203 200 201 101		 Fluoranthene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C1 Piren/ Fluoranten (C₁₇H₁₂) MW: 216			
Piren, 2-metil-	216 215 217 108 213		 Pyrene, 2-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Piren, 4-metil-	216 215 217 189 108-213		 Pyrene, 4-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Piren, 1-metil-	216 215 217 213 95 189 108		 Pyrene, 1-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Fluoranten, 2-metil	216 215 108 213 95 217 106		 Fluoranthene, 2-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C2 Piren/ Fluoranten (C₁₈H₁₄) MW: 230			
Piren, 1,3-dimetil	230 229 215 231 202 101		 Pyrene, 1,3-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
KRİZEN/BENZ[a]ANTRASEN (C₁₈H₁₂) MW: 228			
Krizen	228 226 229		 Chrysene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

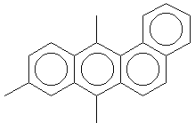
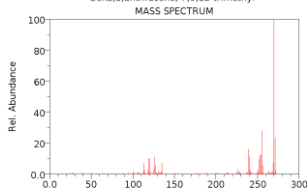
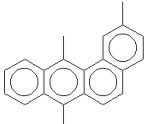
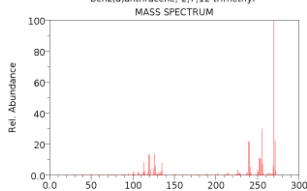
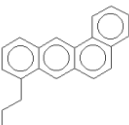
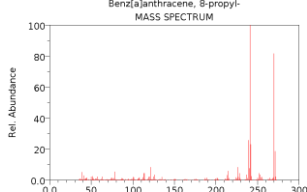
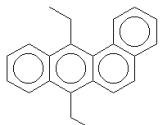
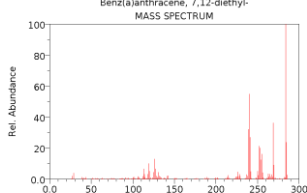
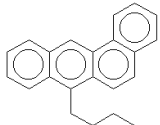
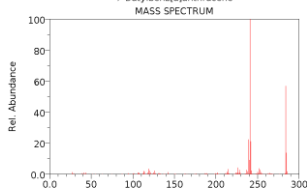
Benz[a]antrasen	228 226 229 114 113 101 112-100		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C1 Krizen/Benz[a]antrasen (C19H14) MW: 242			
Benz[a]antrasen, 7-metil	242 241 239		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 4-metil	242 241 238 120		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 3-metil	242 239-243		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 12-metil-	242 241 238 243		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 1-metil-	242 241 239-243		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 6-metil-	242 241 239 120		 NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Krizen, 5-metil-	242 241 239 243-120		Chrysene, 5-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 2-metil-	242 241 239 243-120		Chrysene, 2-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 6-metil-	242 243 239 241		Benz[a]anthracene, 6-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 11-metil-	242 243 241 239 121		Benz[a]anthracene, 11-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 2-metil-	242 243 239 241 121		Benz[a]anthracene, 2-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 4-metil-	242 243 239 241 121		Benz[a]anthracene, 4-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 8-metil-	242 243 239 121 241		Benz[a]anthracene, 8-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 3-metil-	242 243 239 241 121		Benz[a]anthracene, 3-methyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Benz[a]antrasen, 10-metil-	242 243 241 239 121 78		 Benzo[a]anthracene, 10-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 1-metil-	242 239 241 243 240 121-120		 Benzo[a]anthracene, 1-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 9-metil-	242 243 241 239 121		 Benzo[a]anthracene, 9-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 5-metil-	242 243 239 241 121 215		 Benzo[a]anthracene, 5-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C2 Krizen/Benz[a]antrasen (C20H16) MW: 256			
Benz[a]antrasen, 7,12-dimetil	256 241 239 120 240 257 112 126		 Benzo[a]anthracene, 7,12-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 6,7-dimetil-	256 241 257 239 255		 Benzo[a]anthracene, 6,7-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 4,7-dimetil-	256 257 255 239 241		 Benzo[a]anthracene, 4,7-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

5,12-Dimetilbenz[a]antrasen	256 239 241 257 240 255 120		 5,12-Dimethylbenz[a]anthracene MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 12-etil-	241 256 239 240 242 257 120		 Benz(a)anthracene, 12-ethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 7,8-dimetil-	256 241 257 239 255		 Benz(a)anthracene, 7,8-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 7-etil-	241 256 239 242 257 114		 Benz[a]anthracene, 7-ethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 1,12-dimetil-	256 241 239 240 120 257 242 113 128		 Benz[a]anthracene, 1,12-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 3,9-dimetil-	256 257 239 255 43		 Benz(a)anthracene, 3,9-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Krizen, 5-etil-	256 241 239 240 257 120 226 113 128		 Chrysene, 5-ethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Benz[a]antrasen, 4,12-dimetil-	4,12-	256 239 241 257 255 240		 Benz[a]anthracene, 4,12-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 8,12-dimetil-	8,12-	256 239 257 241 255 240		 Benz(a)anthracene, 8,12-dimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C3 Krizen/Benz[a]antrasen (C21H18) MW: 270				
Benz(a)antrasen, 4,7,12-trimetil-	4,7,12-	270 271 255 239 240 126 119 120 252		 Benz(a)anthracene, 4,7,12-trimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 7-etil-12-metil-	7-etil-12-	255 270 239 271 256 253 252 240 119 126 120		 Benz(a)anthracene, 7-ethyl-12-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 12-etil-7-metil-	12-etil-7-	270 240 255 239 271 119 241 120 252 126 253 113		 Benz(a)anthracene, 12-ethyl-7-methyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 7,10,12-trimetil-	7,10,12-	270 255 271 239 240 126 119 120		 Benz(a)anthracene, 7,10,12-trimethyl- MASS SPECTRUM Rel. Abundance m/z NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

Benz(a)antrasen, 7,9,12-trimetil-	270 255 271 239 254 253 240 126 120-119		Benz(a)anthracene, 7,9,12-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz(a)antrasen, 2,7,12-trimetil-	270 255 271 239-240 126 119 120		Benz(a)anthracene, 2,7,12-trimethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
Benz[a]antrasen, 8-propil-	241 270 239 242 271		Benz[a]anthracene, 8-propyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
C4 Krizen/Benz[a]antrasen (C22H20) MW: 284			
Benz(a)antrasen, 7,12-dietil-	284 240 269 239 241 285 252 253 255 126		Benz(a)anthracene, 7,12-diethyl- MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)
7-Butilbenz[a]antrasen	241 284 239 242 285		7-Butylbenz[a]anthracene MASS SPECTRUM  NIST Chemistry WebBook (http://webbook.nist.gov/chemistry)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi ve Yeri: 1 Eylül 1980 - İstanbul

Ünvanı: Araştırma Görevlisi

Kurumu: Enformatik Bölümü (2003- ...)

Öğrenim Durumu:

Derece	Alan	Üniversite	Fakülte/Enstitü	Yıl
Lisans	Biyoloji	İstanbul Üniversitesi	Fen Fakültesi	2001
Y. Lisans	Biyoloji	İstanbul Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	2005
Doktora	Biyoloji	İstanbul Üniversitesi	Fen Bilimleri Enstitüsü	2010

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler:

Erol Ç. Selçukcan, Öz G. Cevahir, 2008, “Investigation on The Relationship Between Senescence and Nitric Oxide in Sunflower (*Helianthus annuus* L.) Seedlings”, *Pakistan Journal of Botany*, 40 (5): 1993-2004 (Yüksek Lisans Tezi).

Cevahir, G., Aytamka, E., Erol, Ç., 2007, “The Role of Nitric Oxide in Plants”, *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 1 (21): 13-17.

Cevahir, G., Çağ, S., Yentür, S., Ünal, M., Aytamka, E., Selçukcan, Ç, 2006, “Comparison of The Effects of Different SA Concentrations on Senescence in Excised Rocket Cotyledons (*Eruca sativa* L.)”, *Pak.J.Bot.*, 38 (2): 267-274.

Cevahir, G., Yentür, S., Eryılmaz, F., Aytamka, E., Selçukcan, Ç, 2005, “Some physiological Changes at early germination phases of *Mirabilis jalapa* L.”, *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 1 (19): 80-86.

Bilimsel ve Mesleki Kuruluşlara Üyelikler:

Federation of European Societies of Plant Biology (FESPB)

Türkiye Bilişim Derneği (TBD)

Ödüller-Burslar:

Ulusal Ajans, Hayatboyu Öğrenme Erasmus Programı (Almanya-Bielefeld), 2010.

TÜBİTAK Bilimsel Yayınları Teşvik Programı, 2008.

İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği Başarılı Araştırmacı Belgesi, 2006.