

Fitoremediasyon ve piroliz işlemlerinin ardışık uygulamasıyla kadmiyum stabilizasyonu

Cadmium stabilization via sequential application of phytoremediation and pyrolysis

Aysun ÖZKAN^{1*}, Müfide BANAR¹, Zerrin GÜNKAYA¹, Alev KULAÇ¹, Gülser YALÇIN², Kadriye TAŞPINAR², Abdullah ALTAY²

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
aysunozkan@anadolu.edu.tr, mbanar@anadolu.edu.tr, zcokaygil@anadolu.edu.tr, alev.kulac@yahoo.com

²Geçit Kuşağı Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
gulseryalcin@hotmail.com, eskadris@yahoo.com, kimyager42@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 23.07.2015, Kabul Tarihi/Accepted: 26.11.2015
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2015.93546
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmanın amacı, toprakta kirletici olarak bulunan kadmiyumun (Cd) stabilizasyonunu sağlamak için, ardışık olarak fitoremediasyon ve piroliz işlemlerinin uygulanmasıdır. Çalışmanın ilk aşamasında, kadmiyumla kirlenmiş topraklara farklı bitkilerle (ayçiçeği, mısır ve kanola) ve farklı EDTA derişimleriyle (0-5-10 mmol/kg) fitoremediasyon uygulanmıştır. Fitoremediasyon çalışmaları sonucunda, %89.6-93.5 aralığında giderim verimleri elde edilmiştir. Hasat işleminden sonra kadmiyumla kirlenmiş bitkiler, 240 cm³lük paslanmaz çelik (380 S) sabit yatak bir reaktörde 500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında piroliz edilmiştir. Pirolizden sonra, katı ve sıvı ürünlerin metal içeriği ve özellikleri belirlenmiş ve ayrıca katı üründe eluat analizleri yapılmıştır. Piroliz sonucunda kirlenmiş bitkilerdeki kadmiyumun katı üründe stabilize edildiği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Fitoremediasyon, Kadmiyum, Piroliz, Tehlikeli atık, Toprak kirliliği

Abstract

The objective of this study is the treatment of cadmium (Cd) contaminated soil and stabilization of cadmium (Cd) in a solid product. For this aim, phytoremediation and pyrolysis were sequentially applied. Phytoremediation was first applied to cadmium contaminated soil via different plants (sunflower, corn and rape). After harvesting, contaminated plants were pyrolyzed. Phytoremediation was realized with different chelate (EDTA) concentrations (0-5-10 mmol/kg). The phytoremediation results indicated that high phytoremediation efficiencies (89.6-93.5%) were observed. Then, contaminated plants were pyrolyzed at 500°C with the heating rate of 35 °C/min in a fixed bed 240 m³ stainless steel reactor (380 S). Beside the main property analyses, Cd content and eluate analysis were performed on the pyrolysis solid and liquid products. According to pyrolysis results, Cd content of the contaminated biomass species is fixed into the ash/char fraction.

Keywords: Cadmium, Hazardous waste, Phytoremediation, Pyrolysis, Soil pollution

1 Giriş

Bu çalışmanın konusu olan kadmiyum, çok düşük derişimlerde bile tüm canlılarda toksik etki gösterebilen bir elementtir. Kadmiyumla kirlenmiş sahalaların temizlenmesi için fiziksel, kimyasal, biyolojik ve termal pek çok yöntem kullanılmakta olup, en yaygın olan yöntemler kimyasal yükseltgeme/indirgeme, toprak yıkama, vitrifikasyon ve aerobik/anaerobik arıtım şeklindedir [1],[2].

Fitoremediasyon, ortamdaki kirleticilerin alınmasında ya da onların zararsız hale getirilmesinde yeşil bitkilerin kullanımı olarak tanımlanır ve ekonomik ve çevre dostu bir yöntem olarak görülür [3]. Birçok şirket, farklı sahalarda fitoremediasyon yöntemini uygulamıştır [4]. Ayrıca literatürde, farklı kirleticilerle kirlenmiş toprakların farklı bitkilerle fitoremediasyonuyla ilgili çalışmalar mevcuttur. Chen ve diğ. [5] tarafından on farklı bitkiyle ağır metal giderimi, Huang ve diğ. [6] tarafından DDT ve Cd ile kirlenmiş toprakların enerji bitkileriyle fitoremediasyon potansiyeli, Zhang ve diğ. [7] tarafından Cd ve Zn ile kirlenmiş toprakların dört farklı yemlik bitkiyle arıtımı, McGrath ve diğ. [8] tarafından Cd ve Zn fitoekstraksiyonu, Chang ve diğ. [3] tarafından Cd'un fitoremediasyonunda azot gübrelerinin etkisi, Marques ve diğ. [9] tarafından Cd ve Zn ile kirlenmiş toprakların fitoremediasyonunda bakteri aşılamanın etkisi ve Sun ve diğ.

[10] tarafından ise Cd ve benzopirenle eş anlı kirlenmiş sahalarda Tagetes patula bitkisinin fitoremediasyon potansiyeli araştırılmıştır.

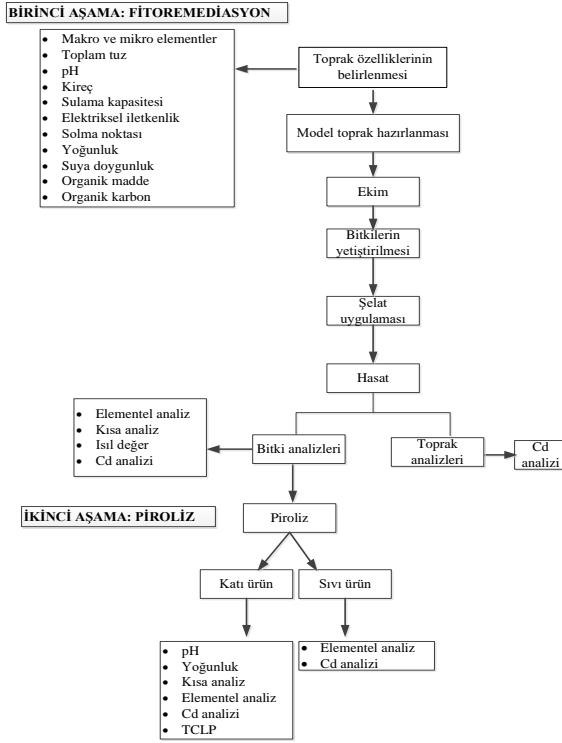
Fitoremediasyon çalışmaları çok yaygın olmasına karşın, en önemli problemlerden birisi bir yandan toprak temizlenirken öte yandan kirlenmiş bitkilerin üretilmesidir [11]. Bu noktada fitoremediasyondan sonra, kirlenmiş bitkilerin de değerlendirilmesi hedeflenmelidir. Bu bitkiler için fiziksel (kurutma, filtrasyon vb.), biyokimyasal (anaerobik bozunma vb.) ve termokimyasal (yakma, gazlaştırma, piroliz vb.) prosesler kullanılabilir [12],[13]. Termokimyasal prosesler arasında biyokütleyi enerji ve ürünlere dönüştüren piroliz yöntemi iyi bir alternatiftir. Stals ve diğ. [11],[14], Koppolu ve Clements [15],[16] ve Lievens ve diğ. [17],[18], fitoremediasyon sonrasında kirlenmiş ayçiçeği, huş ağacı, sentetik bitkiler ve meşe gibi bitkilerin pirolizle değerlendirilmesini çalışmışlardır.

Bu çalışmada, öncelikle kadmiyumla kirlenmiş topraklarda farklı bitkilerle (ayçiçeği, mısır, ve kanola) fitoremediasyon çalışması yapılmış olup, bitki türleri metal alım kapasitesi yüksek ve piroliz için değerli olabilecek yağ içeriği yüksek türlerden seçilmiştir. Fitoremediasyon aşamasında, EDTA'sız ve iki farklı EDTA derişimiyle EDTA'nın bitkinin topraktan metal alımı ve metalin bitki kökünden gövdeye taşınımına etkisi araştırılmıştır. İkinci aşamada, fitoremediasyon sonucu

Cd kirlenmiş bitkiler piroliz edilmiş ve piroliz ürünlerindeki Cd miktarları belirlenerek Cd'un katı üründe stabilizasyonu araştırılmıştır.

2 Materyal ve yöntem

Bu çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında, model toprakların hazırlanması, bitkilerin ekimi, şelat uygulaması ve bitki ve toprak analizleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise, hasat edilen bitkiler piroliz edilmiş ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Çalışmanın akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1: Çalışmanın akış şeması.

2.1 Toprak özelliklerinin belirlenmesi

Çalışmada kullanılan toprak, Eskişehir'deki bir tarım alanından 20 cm derinliğindeki yüzeyden alınmış ve 5 mm'lik elekten geçirilmiştir. Toprağın fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Yapılan analizlerde, toprağın killi tınlı (CL) sınıfında olduğu, bitkilerin yetişmesi için özellikle organik madde, kireç, toplam tuz ve besin maddesi açısından uygun olduğu belirlenmiştir.

2.2 Fitoremediasyon

Toprakların başlangıç analizi yapıldıktan sonra, 3 L'lik saksılara 3.5 kg toprak konulmuştur. Evsel ve Kentsel Arıtma Çamurlarının Toprakta Kullanılmasına Dair Yönetmelik (3.8.2010 tarih ve 27661 sayılı) Ek I-A'da verilen sınır değeri (1.5 mg/kg) sekiz katı alınarak 12 mg/kg Cd içerecek şekilde CdCl₂ ile model topraklar hazırlanmıştır. Bitkiler ekilmeden

önce beş gün toprağın kuruması ve ekime hazır hale gelmesi için beklenmiştir. Saksılar paletlerin üzerine rastgele yerleştirilmiş ve daha sonra topraklara, her bir bitki türü için on beş adet olmak üzere, ayçiçeği (*Helianthus annuus*), mısır (*Zea mays*) ve kanola (*Brassica napus*) ekilmiştir. Ayçiçeği (Sirena), mısır (TTM 815) ve kanola (Bristol) tohumları Eskişehir yöresinde yetişebilen yağlık bitki türlerinden seçilmiştir. Bitkilere verilecek su miktarı, sulama kapasitesi deneyi sonuçlarına göre belirlenmiş olup, 3.5 kg toprağın %25'i kadar tartım yapılarak sulama gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla, saksılardan herhangi bir su çıkışı söz konusu olmamıştır. Yedinci haftanın sonunda, her bir bitki türü için beş adet saksıya ayrı ayrı 5 mmol/kg (EDTA 5) ve 10 mmol/kg EDTA (EDTA 10) ilave edilmiş, geri kalan beş adet saksıya ise EDTA uygulanmamıştır (EDTA 0). EDTA, literatürde birçok çalışmada en az çevresel etkiye sebep olması, metalin topraktan bitkiye ve hatta bitkinin hasat edilebilen kısımlarına da (gövde ve yapraklar) taşınabilmesine katkı sağlamak için fitoremediasyonu desteklemek amacıyla ağır metal şelatlayıcısı olarak kullanılmıştır. Bu nedenle bu çalışmada da, EDTA'sız ve orta ve yüksek seviyelerde EDTA uygulamasının artırım verimine etkisinin araştırılması hedeflenmiştir. EDTA ilavesinden bir hafta sonra (8. hafta) saksılardaki bitkiler hasat edilmiş, gövde ve kökler ayrılmış ve laboratuvar ortamında kurutulmuştur. Kökler, topraktan gelebilecek kontaminasyonu uzaklaştırmak amacıyla saf suyla yıkanmıştır.

2.2.1 Toprak ve bitki analizleri

Saksıların üç farklı noktasından (bir seri için 45 örnek) alınan toprak örnekleri önce kurutulmuş, daha sonra EPA 3051'e göre, asit ortamında ekstrakte edilmiştir. Toprak analizi için, 0.5 gram toprak tartılmış ve mikrodalga cihazında (CEM Mars 5) bulunan PTFE tüplere konularak üzerlerine 10 ml HNO₃ (Merck, %65) ilave edilmiştir. Cihazın sıcaklığı, oda sıcaklığından 5.5 dakikada 175±5 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 4.5 dakika tutulduktan sonra cihaz soğumaya bırakılmıştır. Bitki örneklerinin ön işlemi, yine aynı mikrodalga cihazı kullanılarak, Kaçar ve İnal [19] ve Kalra [20]'da verilen yönteme göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 0.1 g örnek tartılarak PTFE tüplere konulmuş ve üzerine 9 ml HNO₃ (Merck, %65) ve 3 ml HClO₄ eklenmiştir. Cihazın sıcaklığı 15 dakikada 200±5 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 15 dakika tutulduktan sonra soğumaya bırakılmıştır. Aynı zamanda, metod validasyonu için sertifikalı referans malzemeler (topraklar için CRM033 ve bitkiler için NCS DC73350) kullanılmış ve toprak için %98, bitki için %99 geri kazanım elde edilmiştir. Süzülen numuneler saf su (18 MΩ) ile 100 ml'ye tamamlanarak EPA 200.7 standardına göre Varian marka ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

2.2.2 Veri analizi

Elde edilen sonuçlar, Cd giderimi üzerinde EDTA ve bitki türlerinin etkisinin anlamlılığını belirlemek için lisanslı Minitab 16 yazılımı kullanılarak varyans analiziyle (ANOVA) değerlendirilmiştir. ANOVA sonucu elde edilen F değerleri %95 güvenilirlik düzeyinde irdelenmiştir.

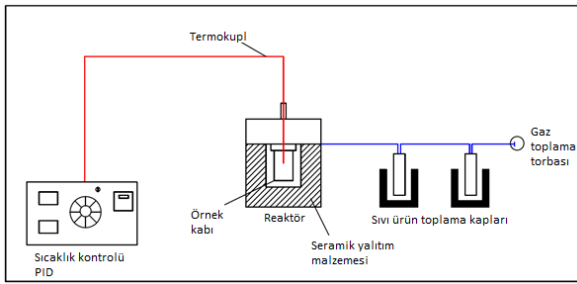
Tablo 1: Toprağın özellikleri.

Mikro ve makro elementler (mg/kg)					Diğer fiziksel ve kimyasal özellikler				
Al	1540	Fe	769	Ni	27	Toplam tuz %	0,04	Solma noktası %	21
Ca	4264	K	976	P	364	pH	8,09	Yoğunluk g/cm ³	1,38
Cd	0,19	Mg	6569	Pb	7,50	Kireç, %	7,1	Suya doygunluk %	62
Cr	7,97	Mn	305	S	260	Sulama kapasitesi, %	31	Organik madde, %	3
Cu	10,05	Na	182	Zn	22,30	Elektriksel iletkenlik	0,63	Organik karbon %	2

2.3 Piroliz

Piroliz öncesinde türlerine göre karıştırılmış ve kurutulmuş bitkilerde elementel analiz ve kısa analizler (nem, kül, uçucu madde, sabit karbon) yapılmıştır. Elementel bileşim (C, H, N, S) Leco TruSpec CHN ve S cihazında yapılmış olup, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri sırasıyla, ASTM D 2016-74, ASTM D1102-84, ASTM E-897-82 ve ASTM E-897-82 metotlarına göre gerçekleştirilmiştir.

Fitoremediasyon sonrası kadmiyumla kirlenmiş bitkilerin piroliz deneyleri, 380 S paslanmaz çelikten yapılmış, 240 cm³ hacminde sabit yataklı Heinze tipi reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu reaktörü 4000 Watt gücünde, rezistanslı, izolasyonu yapılmış bir fırın çevrelemektedir (Şekil 2).



Şekil 2: Piroliz reaktörü.

Piroliz deneylerinde kadmiyumla kirlenmiş bitkiler reaktöre yerleştirilmiş, reaktörün buz banyosunda bulunan sıvı toplama kaplarına bağlantısı sağlanmış ve 35 °C/dak ısıtma hızında 500 °C'de 1 saat süre ile piroliz edilmiştir. Piroliz deneylerinden önce tüm sistem azot gazı ile süpürülmüş ve piroliz işlemi atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Piroliz işlemi tamamlandıktan sonra bir saat beklenerek gaz çıkışının sona ermesi sağlanmıştır. Sıvı toplama kapları içinde biriken katran+su karışımı diklorometan (DCM) çözücüsü ile yıkanarak alınmış ve ayırma hunisi yardımı ile katran ve su birbirinden ayrılmıştır. Sıvı ürün (katran), susuz Na₂SO₄'tan süzülmesi ve daha sonra çözücüsü (DCM) uzaklaştırılarak kalan miktar belirlenmiştir. Katı ürün miktarı, reaktörde kalan miktar tartılarak bulunmuştur. Gaz ürün ise, farktan hesaplanmıştır.

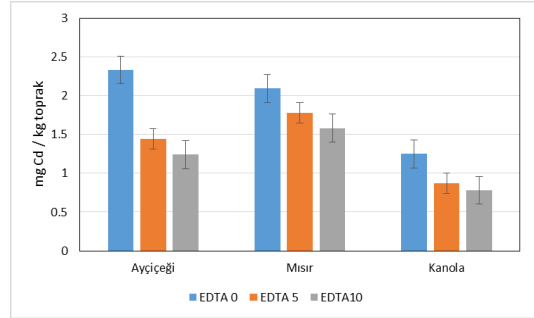
Pirolizden sonra, katı ürünün özelliklerini belirlemek için, bitkilerde kullanılan metotlarla nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz ve ASTM D-1512'ye göre pH ve ASTM D-1513'e göre yoğunluk analizleri yapılmıştır. Ayrıca, sıvı üründe Stals ve diğ. [11], ve EPA 200.7'ye göre HNO₃ ve H₂O₂ ile ve katı üründe Liu ve diğ. (2014) [21]ve EPA 200.7'ye göre HCl, HNO₃ ve HF ile mikrodalga kullanılarak katı ve sıvı ürünlerde Cd analizleri, sıvı üründe elementel analiz ve katı ürünün stabilizasyon özelliklerini belirlemek için eluat analizleri de gerçekleştirilmiştir.

3 Sonuçlar

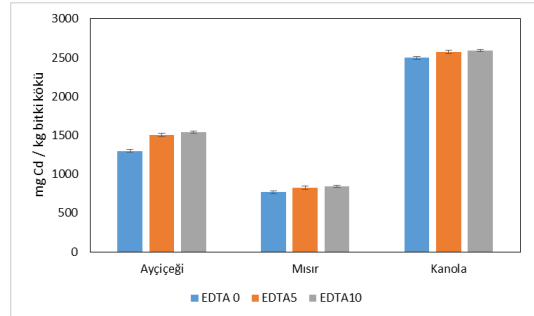
3.1 Fitoremediasyon

Toprakların ve kullanılan bitkilerin fitoremediasyon sonrası Cd içerikleri üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sapmalarla birlikte Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 3'e göre, başlangıçta toprakta 12 mg/kg olan Cd derişimi fitoremediasyondan sonra önemli ölçüde azalmış olmakla birlikte, EDTA ilavesinin bitkilerin topraktan Cd alımına etkisinin oldukça düşük olduğu da görülmektedir. Literatürde, pek çok çalışmada EDTA'nın fitoremediasyonu desteklediği belirtilmekle birlikte, EDTA'nın

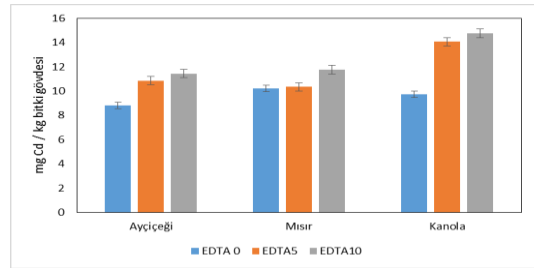
metallerin bitkiler tarafından alınımında hiç/düşük etkilere sahip olduğunu belirten çalışmalar bu çalışmanın sonuçlarını desteklemiştir [22]-[24]. Ayrıca, topraktan en fazla metal alan bitki türünün kanola olduğu belirlenmiştir. Tablo 2'de bir saksı için kütle denkliliği yapılmıştır. Model toprağın Cd içeriği kütle denkliliğinin giriş değeri olarak alınırken, fitoremediasyon sonrası toprak ve bitkilerdeki derişimler çıkış değerleri olarak alınmıştır. Kütle denkliliğinin kontrolü, bitki kökleri üzerinden yapılmış ve analiz sonuçları ile kütle denkliliğinin tutarlılığı kanıtlanmıştır. Bu sonuçlara göre, bitki köklerindeki Cd derişiminin gövdelerdeki derişimlere göre oldukça yüksek olduğu ve Cd'un bitki kökünde biriktiği görülmektedir. Mısırla yapılan çalışmalarda bitki kökünde diğerlerine oranla daha düşük derişimler görülse de EDTA'nın köklerden gövdeye Cd taşınımı üzerinde de bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3: Fitoremediasyon sonrası Cd derişimleri, (a): Toprak, (b): Bitki kökü, (c): Bitki gövdesi.

Tablo 3'te fitoremediasyon işleminin topraktan Cd giderimi ve bitkiler tarafından topraktan Cd alımı olarak ANOVA analizi sonuçları görülmektedir. Tabloya göre, %95 güvenilirlik düzeyinde bitki türünün sonuçlar üzerinde etkin olduğu belirlenmiştir (F(0.05; 2; 90)=3.1 için). Ancak, toprakta ve bitkilerde Cd birikiminin EDTA ilavesinden önemli derecede etkilenmediği tespit edilmiştir (F(0.05; 2; 18)=3.55 için). Ayrıca, bitki türü ve EDTA derişimi arasında bir etkileşim söz konusu değildir.

Tablo 2: Bir saksı için Cd kütle denklığı (mg).

		Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Model toprağın başlangıç Cd içeriği: 29,4 mg*				
Toprak	EDTA 0	5,71	5,12	3,06
	EDTA 5	3,53	4,36	2,13
	EDTA 10	3,04	3,87	1,91
	EDTA 0	22,73	19,18	29,96
Bitki kökü**	EDTA 5	26,36	20,55	30,90
	EDTA 10	25,33	24,21	26,84
	EDTA 0	26,90	21,03	31,09
	EDTA 10	25,79	24,59	27,05
Bitki gövdesi	EDTA 0	0,44	0,82	0,29
	EDTA 5	0,54	0,83	0,42
	EDTA 10	0,57	0,94	0,44

* : Bir saksıdaki toprak ağırlığı ile başlangıç kadmiyum derişimi çarpılarak bulunmuştur.

** : İlk değerler analiz sonucu olup, ikinci değerler toprak ve bitki gövdesindeki sonuçlar kullanılarak farktan hesaplanmıştır.

Tablo 3: ANOVA sonuçları.

	SD*	Kareler toplamı	F faktörü	Anlamlılık düzeyi
Toprakdan Cd giderimi				
Faktörler				
Bitki türü	2	13,6907	12,18	0,000
EDTA derişimi	2	8,5729	7,63	0,001
Etkileşimler	4	1,7066	0,76	0,555
Diğer	90	50,5808		
Toplam	98	74,5510		
Bitkiler tarafından Cd alımı				
Faktörler				
Bitki türü	2	383,582	34,69	0,000
EDTA derişimi	2	67,301	6,09	0,010
Etkileşimler	4	5,981	0,27	0,893
Diğer	18	99,529		
Toplam	26	556,392		

*: Serbestlik derecesi.

3.2 Piroliz

Fitoremediasyondan sonrası piroliz için hammadde olarak kullanılan bitkilerin üçtekrarlı elementel analiz, kısa analiz ve ısıl değer ve Cd içeriği sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. Buna göre, en yüksek C miktarına mısırın sahip olduğu, dolayısıyla en yüksek ısıl değer de mısıra ait olduğu ve piroliz sonucu en yüksek ısıl değerli ürünlerin mısırdan elde edilebileceği öngörülmektedir. Ayrıca, H/C oranlarına bakıldığında da bitkilerin literatürle benzerlik gösterdiği görülmektedir [25].

500 °C sıcaklık ve 35 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen ürün verimleri, ürünlerin Cd

icerikleri ve kütle denklığı Tablo 5'te verilmiştir. En yüksek katı, sıvı ve gaz ürün verimleri sırasıyla ayçiçeği (%40.95; %8.24) ve mısırdan (%60.15) elde edilmiştir. Kadmiyumun ürünler arasındaki dağılımına bakıldığında %92-96 katı üründe, %3.6-8 gaz üründe olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, katı ürünün Cd içeriğinin fazla olduğunu ve bu da kadmiyumun katı üründe tutulduğunu göstermektedir. Ayrıca, en iyi bitki türü olarak belirlenen kanoladaki dağılıma bakıldığında, gaz üründeki Cd derişiminin en düşük değere sahip olduğu dikkat çekmektedir.

Piroliz ürünlerinin özellikleri en az 3 tekrarlı olarak yapılmış ve Tablo 6'da verilmiştir. Tabloya göre, sıvı ürünlerin karbon içeriği katı ürünlerden daha fazla olup, en fazla karbon içeriği mısırdan elde edilmiştir. Dulong eşitliğine göre sıvı ürünün ısıl değeri 31.2-36.5 MJ/kg aralığında belirlenmiştir.

Tablo 4: Fitoremediasyon sonrası bitkilerin analiz sonuçları.

	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (ağırlıkça %)			
C	27,88	35,28	27,59
H	3,30	4,82	3,63
N	3,59	2,67	4,41
S	0,42	0,23	0,43
H/C	1,42	1,64	1,57
Kısa analiz (ağırlıkça %)			
Nem	0,12	0,14	0,13
Kül	13,48	6,30	10,93
Uçucu madde	80,16	83,10	80,32
Sabit karbon	6,24	10,46	8,62
Isıl değer (MJ/kg)			
(kuru ve külsüz)	5,4	10,5	5,2
Cd (mg/kg)	141	83,4	244

Tablo 5: Piroliz verimleri ve piroliz ürünlerinin Cd içerikleri.

Piroliz ürünleri	Ayçiçeği			Mısır			Kanola		
	Verim %	Cd içeriği (mg/kg ürün)	(mg)	Verim %	Cd içeriği (mg/kg ürün)	(mg)	Verim %	Cd içeriği (mg/kg ürün)	(mg)
Katı	40,95	328	1,34	36,50	210	0,76	39,68	592	2,35
Sıvı	8,24	0,88	7,3 x 10 ⁻⁴	3,35	0,78	2,6 x 10 ⁻⁴	4,46	0,37	1,6 x 10 ⁻⁴
Gaz ^a	50,82		0,066	60,15		0,067	55,86		0,089

^a: Başlangıç Cd içeriğine göre farktan hesaplanmıştır.

Bu sonuç, Özçimen ve Karaosmanoğlu [26] tarafından gerçekleştirilen kanola pirolizinden (36.4 MJ/kg), Gerçel [27] tarafından gerçekleştirilen ayçiçeği pirolizinden (32.15 MJ/kg) ve Capunitan ve Capareda [28] tarafından gerçekleştirilen mısır pirolizinden (33.8 MJ/kg) elde edilen sonuçlarla benzerdir. Ayrıca sıvı ürünün H/C oranı (1.58-1.84), geleneksel yakıtlarla da (1.55-1.84) benzerlik göstermektedir [25].

Piroliz katı ürününde Cd stabilizasyonu, eluat testiyle belirlenmiş ve Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik'te (26.03.2010 tarih ve 27533 sayılı) verilen değerlerle karşılaştırılmıştır. Eluat testlerinde her üç bitki türü için de dedeksiyon limitlerinin (0.0008 mg/L) altında sonuç bulunmuş olup, katı ürünlerin ilgili yönetmelikte III. Sınıf (inert atık) düzenli depolama tesisleri için verilen 0.004 mg Cd/L değerinden düşük değerlere sahip olduğu, dolayısıyla da inert atık olarak depolanabileceği ve hedeflenen stabilizasyonun başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 6: Piroliz ürünlerinin özellikleri.

Katı Ürün	Ayçiçeği	Mısır	Kanola
Elementel analiz (ağırlıkça %)			
C	25,06	41,02	21,58
H	0,57	0,60	0,16
N	<0,01	<0,01	<0,01
S	0,47	0,43	0,46
Kısa analiz (ağırlıkça %)			
Nem	0,11	0,13	0,12
Kül	51,05	35,40	48,61
Uçucu madde	41,05	42,71	46,48
Sabit karbon	7,79	21,76	4,79
pH	9,79	9,45	10,30
Yoğunluk (g/cm ³)	0,15	0,11	0,13
Sıvı Ürün			
Elementel analiz (ağırlıkça %)			
C	67,71	69,15	65,72
H	9,92	10,63	8,67
N	5,11	6,30	5,01
S	1,32	1,49	1,88
Isıl değer (MJ/kg)	34,9	36,5	31,2
H/C molar oran	1,76	1,84	1,58

4 Bulgular ve değerlendirme

Toksik Maddeler ve Hastalıklar Kayıt Ajansı'nın (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR) 2013 tehlikeli maddeler öncelik listesinde 275 bileşik arasında bu çalışmada arıtımı hedeflenen kadmiyum (Cd) 7. sırada yer almaktadır. Bu nedenle, kadmiyumla kirlenmiş toprakların etkin bir şekilde arıtımı önemlidir. Bu makaleyi diğer çalışmalardan ayırt eden en önemli özellik fitoremediasyon ve pirolizin ardışık olarak uygulanmasıdır. Zira, kadmiyumu topraktan bitki bünyesine aldıktan sonra yeni bir kirlenmiş materyal oluşmakta bunun da arıtılması/stabilize edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, piroliz fitoremediasyonu tamamlayıcı nitelik taşımış ve bitkilerdeki kirliliği stabilize ederken faydalı ürünler de elde edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmanın ilk aşamasında, Cd ile kirlenmiş topraklara ayçiçeği, mısır ve kanola ile fitoremediasyon işlemi uygulanmış ve en yüksek giderim verimi (%93.5) kanolayla elde edilmiştir. Ayrıca, EDTA'nın bitkilerde Cd alımı ve taşınımı üzerinde çok düşük etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, fitoremediasyonda en etkin bitki türü olan kanolanın pirolizi sonucunda %39.68 katı ve %4.46 sıvı ürün verimleri elde edilmiştir. Tüm sıvı ürünlerde Cd miktarları çok düşük olduğundan, Cd'un katı üründen stabilize edildiği görülmüştür. Katı üründen yapılan eluat testlerinden elde edilen sonuçlara göre, katı ürünün inert atık olarak

muamele görebilecek özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışmada Cd ile kirlenmiş topraklarda, toprağı herhangi bir yere taşımadan yerinde kanolayla yapılacak fitoremediasyon çalışmasının oldukça etkin olacağı ortaya konmuştur. Model çözeltilerle hazırlanan toprakta gerçekleştirilen çalışmaların uygulanabilirliğini araştırmak üzere aynı bitkilerle gerçekleştirilen çalışmada da yine kanolanın arıtım için en uygun bitki olduğu belirlenmiştir [29]. Ülkemizde, ağır metallerle kirlenmiş sahaların temizlenmesinde bu çalışmadaki yöntem benzer bir yolun izlenmesi hem maliyet hem de atıktan faydalı ürünler elde edilmesi açısından çok önemli katkılar sağlayacaktır.

5 Teşekkür

Bu çalışma, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 1102F025 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

6 Kaynaklar

- [1] Liu W, Zhou Q, Zhang Z, Hua T, Cai Z. "Evaluation of cadmium phytoremediation potential in chinese cabbage cultivars". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(15), 8324-8330, 2001.
- [2] Banar M, Özkan A, Kulaç A. "Application of ANP and electre for the assessment of different site remediation technologies". *Proceedings of the World Congress on New Technologies (NewTech 2015)*, Barcelona, Spain, 15-17 July 2015.
- [3] Chang Y, Chang Y, Lin C, Lee M, Wu C, Lai Y. "Nitrogen fertilization promotes the phytoremediation of cadmium in *Pentas lanceolata*". *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 709-714, 2013.
- [4] EPA. US Environmental Protection Agency. "Technologies for Cleaning Up Contaminated Sites". <http://www2.epa.gov/remedytech>, 2015.
- [5] Goswami S, Das S. "A study on cadmium phytoremediation potential of indian mustard, *Brassica juncea*". *International Journal of Phytoremediation*, 17(1-6), 583-588, 2015.
- [6] Huang H, Yua N, Wang L, Gupta DK, He Z, Wang K, Zhu Z, Yan X, Li T, Yang X. "The phytoremediation potential of bioenergy crop *Ricinus communis* for DDTs and cadmium co-contaminated soil". *Bioresource Technology*, 102(23), 11034-11038, 2011.
- [7] Sangthong C, Setkit K, Prapagdee B. "Improvement of cadmium phytoremediation after soil inoculation with a cadmium-resistant *Micrococcus* sp.". *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 756-764, 2015.
- [8] Stingua A, Volfa I, Popaa VI, Gostin I. "New approaches concerning the utilization of natural amendments in cadmium phytoremediation". *Industrial Crops and Products*, 35(1), 53-60, 2012.
- [9] Marques APGC, Moreira H, Franco AR, Rangel AOSS, Castro PML. "Inoculating *Helianthus annuus* (sunflower) grown in zinc and cadmium contaminated soils with plant growth promoting bacteria-Effects on phytoremediation strategies". *Chemosphere*, 92(1), 74-83, 2013.
- [10] Sun Y, Xu Y, Zhou Q, Wang L, Lin D, Liang X. "The potential of gibberellic acid 3 (GA3) and Tween-80 induced phytoremediation of co-contamination of Cd and Benzo[a]pyrene (B[a]P) using *Tagetes patula*". *Journal of Environmental Management*, 114, 202-208, 2013.

- [11] Stals M, Thijssen E, Vangronsveld J, Carleer R, Schreurs S, Yperman J. "Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87(1), 1-7, 2010.
- [12] Bay B. Farklı Biyokütle Türlerinin Termal Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 2009.
- [13] Şimşek YE. C3 Enerji Bitkisi olan Enginar (Cynara-Cardunculus L. Saplarının Pirolyzi ve Biyoyakıt Üretimini İncelenmesi. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, 2006.
- [14] Stals M, Carleer R, Reggers G, Schreurs S, Yperman J. "Flash pyrolysis of heavy metal contaminated hardwoods from phytoremediation: Characterisation of biomass, pyrolysis Oil and char/ash Fraction". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1), 22-29, 2010.
- [15] Koppolu L, Clements D. "Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part I: Preparation of synthetic hyperaccumulator biomass". *Biomass and Bioenergy*, 24(1), 69-79, 2003.
- [16] Koppolu L, Clements D. "Pyrolysis as a technique for separating heavy metals from hyperaccumulators. Part II: Lab-scale pyrolysis of synthetic hyperaccumulator biomass". *Biomass and Bioenergy*, 25(6), 651-663, 2003.
- [17] Lievens C, Yperman J, Vangronsveld J, Carleer R. "Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part I. Influence of temperature, biomass species and solid heat carrier on the behaviour of heavy metals". *Fuel*, 87(10-11), 1894-1905, 2008.
- [18] Lievens C, Yperman J, Cornelissen T, Carleer R. "Study of the potential valorisation of heavy metal contaminated biomass via phytoremediation by fast pyrolysis: Part II: Characterisation of the liquid and gaseous fraction as a function of the temperature". *Fuel*, 87(10-11), 1906-1916, 2008.
- [19] Kaçar B, İnal A. *Bitki Analizleri*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, Türkiye, 2008.
- [20] Kalra Y. (Ed.) Reference Methods for Plant Analysis, Soil and Plant Analysis Council, CRC Press, 69-73, 1998.
- [21] Liu T, Liu B, Zhang W. "Nutrients and heavy metals in biochar produced by sewage sludge pyrolysis: Its application in soil amendment". *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(1), 271-275, 2014.
- [22] Tomé VF, Blanco RP, Lozano JC. "The ability of *Helianthus annuus* L. and *Brassica juncea* to uptake and translocate natural uranium and ²²⁶Ra under different milieu conditions". *Chemosphere*, 74(2), 293-300, 2009.
- [23] Evangelou M, Ebel M, Schaeffer A. "Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents". *Chemosphere*, 68(6), 989-1003, 2007.
- [24] Meers E, Tack FMG, Van Slycken S, Ruttens A, Du Laing G, Vangronsveld J, Verloo MG. "Chemically assisted phytoextraction: A review of potential soil amendments for increasing plant uptake of heavy metals". *International Journal of Phytoremediation*, 10(5), 390-414, 2008.
- [25] Onay O. "Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor". *Fuel Processing Technology*, 88(5), 523-531, 2007.
- [26] Özçimen D, Karaosmanoğlu F. "Production and characterisation of bio-oil and bio-char from rapeseed cake". *Renewable Energy*, 29(5), 779-787, 2004.
- [27] Gerçel HF. "The production and evaluation of bio-oils from the pyrolysis of sunflower-oil cake". *Biomass and Bioenergy*, 23(4), 307-314, 2002.
- [28] Capunitan JA, Capareda SC. "Assessing the potential for biofuel production of corn stover pyrolysis using a pressurized batch reactor". *Fuel*, 95, 563-572, 2012.
- [29] Özkan A, Çokaygil Z, Banar M. "Stabilization of metal processing plant sludge via sequential application of phytoremediation and pyrolysis". *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(8), 989-1002, 2015.